

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

3
2Ej

FACULTAD DE QUIMICA

REOLOGIA DE MEZCLAS POLITEREFTALATO DE
ETILENO (PET) —POLI-NAFTALEN 2,6
DICARBOXILATO DE ETILENO (PEN).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA PROCESOS

P R E S E N T A :

ING. EDGAR GABRIEL CERVANTES SANTANA

ASESOR DEL TEMA: DR. OCTAVIO MANERO BRITO



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

270873-



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno **IQ EDGAR GABRIEL CERVANTES SANTANA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer Vocal	Dr. Dmitri Likhatchev Yuri (IIM)
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente:	M. en C. Marco A. Uresti Maldonado
Segundo Suplente:	Dr. Enrique Chávez Castellanos

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 28 de octubre de 1998.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

AGRADECIMIENTOS:

A mis padres.

Gracias por estar siempre a mi lado y apoyarme una vez más en mis estudios.

A mis hermanos.

Por su cariño y apoyo

A los compañeros de la maestría en Ingeniería de Procesos de la Facultad de Química, Generación 96

Por todos los momentos compartidos y por su valiosa amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por haberme apoyado económicamente en la realización de esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por ser la institución la más noble en la formación de la elite profesional.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Por haberme brindado la oportunidad de usar sus instalaciones.

Al Dr. Octavio Manero Brito.

Por los invaluable consejos, por su confianza en mí y por su valiosa asesoría.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín.

Por su apoyo y motivación, y por su supervisión técnica.

Al Ing. Antonio Sánchez.

Por sus consejos, y por su supervisión técnica.

A Lupita López Coronado

Por su invaluable ayuda en la realización de la tesis.

A las personas y compañeros que colaboraron en la realización de la tesis:

Ana Gómez, Javier Torres, Rosamaría Corona, Gerardo Cedillo, Diego, Félix, Alfredo Maciel, Andrés, Carolina, Verónica, y Fausto.

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados del estudio de la reología de la mezcla polimérica binaria Politereftalato de etileno (PET) con Poli-naftalen 2,6 dicarboxilato de etileno (PEN). Se hace un estudio reológico de esta mezcla como criterio de miscibilidad y se correlaciona con otros estudios de miscibilidad como son análisis térmico y análisis químico. La reología de mezclas si encuentra correlación con otros métodos de miscibilidad aunque algunas excepciones. Se encuentra que la miscibilidad esta ligada a las reacciones de transesterificación entre los dos polimeros. Mediante el estudio reológico de esta mezcla es posible establecer condiciones específicas para hacer formulaciones optimas de esta mezcla.

CAPITULO 1	2
Introducción	2
CAPÍTULO 2	7
Generalidades	7
2.1 Mezclas Poliméricas	7
2.2 Teoría de Mezclado	8
2.3 Reología	13
2.4 Modelo de ley de potencia	14
2.5 Reología de Mezclas	21
2.6 Análisis Térmico	25
2.7 Reacción de transesterificación PET/PEN.	27
CAPÍTULO 3	31
Parte Experimental	31
3.1 Materiales y Equipo	31
3.2 Procedimiento	34
CAPÍTULO 4	39
Resultados y Discusión	39
4.1 Análisis térmico	39
4.2 Reología	43
4.3 Análisis termodinámico	67
CAPÍTULO 5	77
Conclusiones	77
Apéndice A	79
Termogramas de DSC y Espectros de Resonancia Magnética Nuclear	79
Apéndice B	92
Programa de Cómputo para obtener los coeficientes del Polinomio de Klein	92
BIBLIOGRAFÍA	95

CAPITULO 1

Introducción

El desarrollo y estudio de mezclas binarias poliméricas de poliésteres representan un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido a la facilidad con la cual las propiedades pueden ser modificadas para lograr las características deseadas. Los plásticos de ingeniería constituyen una de las partes más grandes en la producción de mezclas y aleaciones de plásticos, y la tarea más difícil es desarrollar materiales con el logro completo en las propiedades deseadas. Esto se ha hecho con la selección de los componentes de la mezcla binaria, en la cual el primer polímero compensará las deficiencias del segundo y viceversa.

El politereftalato de etileno (PET), tiene muchas aplicaciones en la industria del empaque debido a sus propiedades de barrera, a su transparencia y su capacidad de ser reciclado. Aunque el PET ha sido ampliamente aceptado comercialmente, se busca obtener polímeros con mejores propiedades de barrera producir botellas que puedan ser llenadas con sustancias muy ácidas o sensibles al oxígeno. Un candidato para estas aplicaciones es el Poli-naftalen 2,6 dicarboxilato de etileno (PEN) el cual posee una permeabilidad al oxígeno de aproximadamente 25 por ciento de la del PET. El PEN presenta altos módulos elásticos, alta resistencia térmica y mejores propiedades de barrera que el PET. Además presenta una excelente estabilidad dimensional y una buena resistencia química y eléctrica. También presenta ventajas para el llenado de productos en caliente a temperaturas de 100 °C, por lo que los envases pueden ser retornables para un lavado en caliente a temperaturas de más de 85 °C. El PEN se usa también en la elaboración de envases dentífricos en los cuales su impermeabilidad se hace presente para prevenir la adsorción de los ingredientes activos de estos productos, además es resistente a la radiación UV [31]. El PEN presenta una temperatura de transición vítrea 51.17 °C más alta que el PET. Sin embargo es mucho más caro que el PET y esto ha limitado su uso.

Por lo anterior resulta atractivo combinar los aspectos económicos del PET con las propiedades del PEN mediante el mezclado por extrusión reactiva de estos polímeros.

La extrusión reactiva es el proceso en el que se utiliza al extrusor como un reactor químico. Esta forma es una alternativa de producción para el desarrollo de nuevos polímeros y procesos de fabricación que ayudan a una conveniente funcionalización, ya que al mezclar dos polímeros el copolímero que se forma se puede concentrar en la interfase entre los dos polímeros y actuar como emulsificante reduciendo la tensión interfacial. Se han encontrado una variedad de copolímeros reactivos con compuestos de bajo peso molecular que han llegado a ser mezclas efectivas de compatibilización[4]:

En cuanto a la reología de mezclas, existen muy pocos estudios en la zona de ley de potencia (rapidez de deformación de 1000 a 10000 s⁻¹) fluidos pseudoplásticos, ya que usualmente se han realizado a velocidades de deformación bajas ($\dot{\gamma}_0$) y a una temperatura constante. En la reología de mezclas se ha demostrado que existen desviaciones positivas y negativas con respecto a la regla de aditividad logarítmica tal como sucede en el equilibrio de fases en termodinámica[2][16]. Estas desviaciones se deben a la naturaleza de las cadenas poliméricas, esto es, si existen fuerzas repulsivas habrá desviaciones negativas y si existen atracciones habrá desviaciones positivas, tanto en la zona de ley de potencia como en la zona de régimen newtoniano ($\dot{\gamma}$ menos de 1000 s⁻¹).

El estudio de las propiedades reológicas es importante porque ayuda a la formulación de sistemas poliméricos que proporcionarán las propiedades deseadas del producto final.

La reología está íntimamente ligada a las condiciones de procesamiento en equipos como extrusores e inyectoras. En el caso de la reología de mezclas un pequeño cambio en las condiciones de procesamiento, por ejemplo tiempo de residencia, composición o temperatura, darán características completamente distintas al producto final.

Existen muy pocas publicaciones sobre las mezclas PET/PEN y existen propiedades importantes que no han sido evaluadas anteriormente[30].

Por lo cual en este trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

- Demostrar que las propiedades reológicas son afectadas por la naturaleza de los polímeros y por la proporción de los mismos.
- Desarrollar un criterio reológico para saber si una mezcla es miscible o no.
- Correlacionar el análisis reológico de mezclas como criterio de miscibilidad con otros análisis como el térmico y el químico.
- Mejorar las propiedades térmicas de PET haciendo mezclas con bajo contenido de PEN.
- Optimizar las variables de proceso del sistema como son: Temperatura, tiempo y composición.

Los resultados más importantes de esta tesis fueron:

Utilizar el criterio de la regla logarítmica, el cual dio una base para establecer si una mezcla es miscible o no. Tal es el caso de la mezcla PET/PEN 90/10 procesada a 290 °C y con una velocidad de deformación de 2000 s⁻¹ que tiene una mayor desviación respecto a la regla logarítmica que la mezcla PET/PEN 70/30 a 290 °C y una veloc. de deformación de 6000 s⁻¹.

Al tener conocimiento de las variables de proceso como son temperatura, tiempo y composición, se pueden fijar formulaciones de esta mezcla, tal es el caso de la mezcla PET/PEN 90/10 a 290 °C y veloc. de deformación de 2000 s⁻¹ o el caso de la mezcla PET/PEN 70/30 a 290 °C y veloc. de deformación de 2000 s⁻¹.

La reología de las mezclas como estudio de miscibilidad de este sistema fue correlacionado con otros estudios, como análisis térmico y análisis químico en donde se encontró que si existe correlación ya que por los dos estudios existe miscibilidad aunque hubo excepciones.

Se encontró que la miscibilidad está relacionada con el por ciento de transesterificación.

CAPÍTULO 2

Generalidades

2.1 Mezclas Poliméricas

La principal razón para hacer mezclas, es la economía. Si el material puede ser generado a un costo más bajo y con propiedades específicas, el fabricante debe hacer uso de esto para ser competitivo. En general las siguientes razones pueden ser listadas:

- Abatir del costo de la resina de ingeniería diluyendola con un polímero de bajo costo, pero conservando su calidad.
- Desarrollar materiales con el logro de las propiedades deseadas.
- Formar mezclas de alta calidad con polímeros que interactúan *sinérgicamente*.
- Ajustar la composición de la mezcla a las composiciones del cliente.
- Reciclaje Industrial o desechos plásticos municipales.

El desarrollo y estudio de mezclas poliméricas representan un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido a la facilidad con la cual las propiedades pueden ser modificadas para lograr las características deseadas.

Los plásticos de ingeniería constituyen una de las partes más grandes en la producción de mezclas y aleaciones de plásticos, y la tarea más difícil es desarrollar materiales con el logro completo en las propiedades deseadas.

Esto se ha hecho con la selección de los componentes de la mezcla binaria, en la cual el primer polímero compensará las deficiencias del segundo y viceversa. Por ejemplo el Policarbonato es quebradizo y con poca resistencia química, usando ABS se proporciona una simple solución.

La mayoría de las mezclas son inmiscibles, es decir, poseen dos fases. Las mezclas de este tipo son preferidas sobre las miscibles ya que combinan características importantes de los polímeros que las constituyen. La composición de la mezcla, las propiedades viscoelásticas de los componentes y la adhesión interfacial son los parámetros más conocidos para controlar el tamaño y morfología (forma física global de la estructura de un polímero) de la fase dispersa y su estabilidad.

Las mezclas heterogéneas de importancia tecnológica son llamadas "compatibles" y constituyen la mayoría de las mezclas comerciales introducidas en los últimos 20 años.

2.2 Teoría de Mezclado

En la aplicación de criterios termodinámicos para el estudio de equilibrio de fases en sistemas poliméricos, existen dos factores complejos: la necesidad de una expresión conveniente para la energía libre de Gibbs de mezclado y la naturaleza polidispersa de los especímenes.

La inmiscibilidad es más común para polímeros de alto peso molecular en términos de consideraciones termodinámicas. Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, es necesario que la energía libre de Gibbs disminuya. Para un sistema de polímeros la energía libre de Gibbs de mezclado ΔG_{mez} , se puede representar en función de la entalpía y la entropía de mezcla de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez} \quad (2.2.1)$$

La entropía de mezclado de una solución ideal (deducida por Flory) está dada por:

$$\Delta S_{\text{mez}} = -R[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (2.2.2)$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles, ϕ_1 y ϕ_2 son la fracción volumen de los dos componentes. Esta es igual cuando las moléculas son del mismo tamaño. El número de moles del componente "i" esta dado por:

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \quad (2.2.3)$$

donde w_i es su peso y M_i es su peso molecular. Para las mezclas de polímeros de peso molecular elevado el número de moles es pequeño comparado con el número de moles de una solución de pesos moleculares bajos, teniendo ambas, la mezcla polimérica y la solución el mismo peso. El significado físico de esto es que si las unidades de monómero están unidas para formar una cadena polimérica, tienen un número menor de configuraciones al mezclarse entre ellas que en el caso de no estarlo. La consecuencia de esto es que el ΔS_{mez} es menor al reducirse el número de posibles combinaciones en las moléculas. Consecuentemente, la miscibilidad de polímeros esta más controlada por la entalpía de mezclado (ecuación 2.2.1).

Las teorías de Entalpía de mezclado basados en pares de interacciones han sido propuestos por Scatchard y Hildebrand de acuerdo a la ecuación[2]:

$$\Delta H_{\text{mez}} = RTX'n_1 \ln \phi_2 \quad (2.2.4)$$

donde X' es el parámetro de interacción de Flory, el cual describe las interacciones moleculares. Esto esta relacionado con los potenciales de interacción entre segmentos de moléculas, ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12} :

$$X' = \left(\frac{zAV_1}{RT} \right) \left[\left(\frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \right) - \epsilon_{12} \right] \quad (2.2.5)$$

donde z es el número de los segmentos, A el número de Avogadro y V_1 es el volumen molar del componente 1. En una mezcla atómica, el parámetro de interacción ϵ_{12} es función de ϵ_{11} y ϵ_{22} .

$$\epsilon_{12} = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \quad (2.2.6)$$

de aquí que, X' y ΔH_{mez} son cero. En este caso el ΔG_{mez} está completamente determinado por la contribución de ΔS_{mez} .

Para Van der Waals las fuerzas de dispersión entre segmentos, ϵ_{12} es la media geométrica de ϵ_{11} y ϵ_{22} .

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} \quad (2.2.7)$$

La relación de Huggins-Flory para una mezcla de polímeros es:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = X'_{12} \phi_1 \phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \quad (2.2.8)$$

donde R,T,V, ϕ_i son respectivamente: la constante de los gases, la temperatura absoluta, el volumen molar del sistema y la fracción volumen del componente $i=1,2$. El parámetro de interacción polímero-polímero X'_{12} , contiene tanto la parte de la entropía como la de la entalpía. De acuerdo a Utracki[2] la forma más simple de este término puede expresarse como:

$$X'_{12} = \left(a_0 + \frac{a_1}{T} \right) (b_0 + b_1 \phi_2 + b_2 \phi_2^2) \quad (2.2.9)$$

donde a_0 , a_1 , b_0 , b_1 y b_2 son constantes del material.

La ecuación 2.2.9 establece que para que una mezcla sea miscible X'_{12} debe ser menor que cero ya que con esto se asegura tener energías libres de Gibbs negativas. Esta condición puede lograrse por las interacciones entre los pares de polímero o las fuerzas repulsivas entre los segmentos en cada polímero. La razón principal para conocer el grado de miscibilidad es para poder analizar la modificación de mezclas y mejorar propiedades tales como: resistencia al impacto, el módulo de Young, la temperatura de deflexión etc.

En estos sistemas la separación de fases se lleva a cabo debido al efecto que tienen sobre la mezcla variables como: temperatura, presión y concentración.

Los puntos críticos en el diagrama de composición de la energía libre cumplen la condición de la forma espinodal.

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} = 0 \quad (2.2.10)$$

Muchas pequeñas moléculas de líquidos orgánicos son mutuamente miscibles y sus mezclas no forman una interfase estable[16]. Los polímeros son, sin embargo, usualmente inmiscibles y sus mezclas forman estructuras multifásicas con interfaces estables. La dispersión, morfología y la adhesión de las fases de los componentes se ven afectadas considerablemente por la energía interfacial, la cual juega un papel importante en las propiedades mecánicas de mezclas poliméricas. La tensión interfacial disminuye linealmente con la temperatura, y aumenta con el aumento del peso molecular, mientras que la entropía superficial disminuye al incrementarse el peso molecular.

Las mezclas con dos fases pueden estar organizadas dentro de una variedad de morfologías. Muchas propiedades de las mezclas dependen críticamente de la naturaleza del arreglo de las fases. Una fase puede estar dispersa en la matriz de otra, y en este caso la dominan las propiedades de la fase matriz.

Para las propiedades mecánicas, la adhesión entre las fases es una consecuencia que es más crítica para algunas morfologías que para otras. Las mezclas de dos polímeros incompatibles resultan en la dispersión de un polímero en la matriz del otro.

La tensión interfacial puede ser reducida con aditivos para mejorar la compatibilidad y la adhesión entre las fases. Este concepto ha sido importante en la tecnología de mezclas poliméricas. Una importante clase de aditivos son los copolímeros de bloque o injertados, con segmentos que tienen la misma composición química de los polímeros que se mezclan. Un bloque o injerto de copolímero A-B tenderá a acumular y orientar la interfase entre los polímeros A y B, y así reducir la tensión interfacial y mejorar la compatibilidad y adhesión.

Las condiciones que determinan una energía libre de Gibbs negativa, durante el mezclado de polímeros de alto peso molecular pueden darse mediante el mezclado reactivo, el cual mejora la adhesión entre las fases y forma copolímeros en bloque o injertos, esto se puede lograr mediante[4]:

- Enlaces de Hidrógeno,
- Interacción Dipolo-dipolo,
- Interacción Ion-dipolo,
- Interacción Ion-ion,

- Interacción repulsiva Intramolecular,
- Cocrystalización,
- Reacciones químicas,

Reacciones entre las mezclas de polímeros vía una reacción de esterificación o por la formación de enlaces covalentes directos que aumentan la miscibilidad.

La miscibilidad se da cuando hay una interacciones fuertes entre los polímeros constituyentes y se logra generalmente por interacción entre los grupos funcionales de los polímeros. La mezclas de polímeros miscibles, presentan una sola temperatura de transición vítrea (T_g).

Cuando las mezclas son parcialmente miscibles presentan dos temperaturas de transición vítrea localizadas entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituyentes. Cuando existe inmiscibilidad se presentan también las dos temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituyentes.

2.3 Reología

Se define como Reología, a la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los cuerpos[2]. Las propiedades reológicas de un material, están fuertemente ligadas a su estructura química y morfológica. Al conocer más a fondo los materiales antes de procesarlos, se pueden mejorar las propiedades del producto final. Las propiedades reológicas están íntimamente relacionadas a las condiciones de procesamiento.

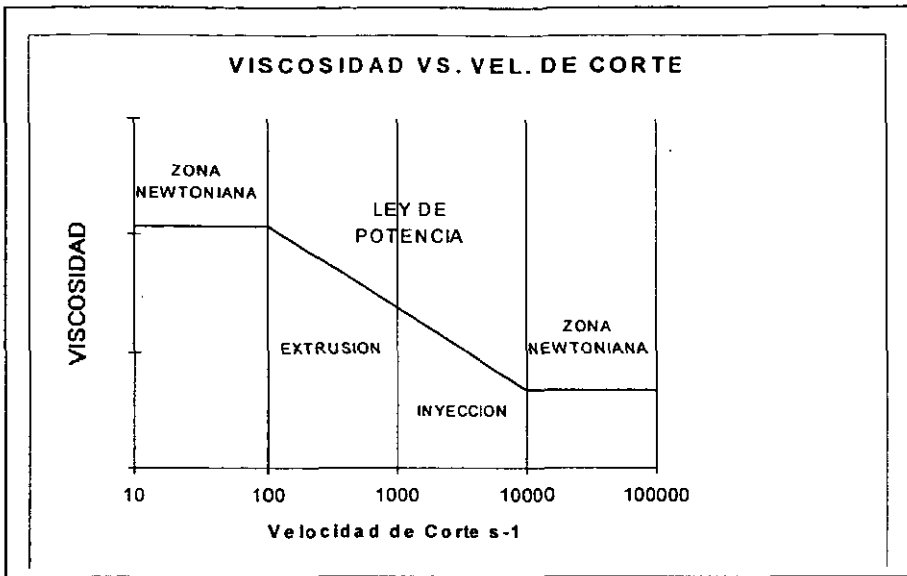


Figura 2.1.1 Gráfica de viscosidad vs. Vel. de corte

Cuando un fluido newtoniano es sometido a un esfuerzo de corte, la viscosidad obtenida es una viscosidad "real" debido a que para este tipo de fluidos el número de Deborah (relación del tiempo de relajación del fluido entre el tiempo de determinación de la deformación) es muy pequeño ya que el tiempo de relajación es muy rápido. Por el contrario, en los fluidos no-Newtonianos el número de Deborah es mayor que uno ya que el tiempo de relajación es mayor al tiempo de determinación de la deformación, el fluido no tiene tiempo para llegar a un estado de equilibrio, y el fenómeno de relajación puede dominar el proceso. Por esta razón, a la viscosidad de un fluido no-Newtoniano se le denomina viscosidad aparente.

2.4 Modelo de ley de potencia

Para obtener la viscosidad de un fluido mediante un reómetro capilar se deben de tomar en cuenta, en general, algunos parámetros como:

- La caída de presión (ΔP)
- El gasto obtenido

- El largo del capilar
- El radio del capilar

Así, el esfuerzo en la pared (τ) de acuerdo a la ecuación de un fluido incompresible a través de un tubo capilar a régimen permanente es:

$$\tau = \frac{\Delta PR}{2L} \quad (2.4.1)$$

y la velocidad de corte aparente (γ) es:

$$\gamma_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.4.2)$$

En realidad, se puede escribir la ecuación de la viscosidad de acuerdo al modelo de ley de potencia de la siguiente manera:

$$\tau = \eta \gamma^n \quad (2.4.3)$$

donde "n" es el coeficiente de la "ley de la potencia" y tiene valor "1" para fluidos Newtonianos. Si se presenta la ecuación con logaritmos, queda así:

$$\text{Log}(\tau) = \text{Log}(\eta) + n \cdot \text{Log}(\gamma) \quad (2.4.4)$$

Es la ecuación de una línea recta:

$$Y = b + m \cdot x \quad (2.4.5)$$

donde "b" es la ordenada al origen y "m" es la pendiente . Así, si coeficiente de ley de potencia tiende a "1", el fluido será más newtoniano y viceversa. Hay que recordar que el coeficiente de la ley de potencia es muy importante cuando se utilizan ecuaciones constitutivas de ley de potencia, ya que se utiliza dentro de las ecuaciones de diseño de husillos, cabezales, dados, etc.

Si la ley de potencia esta dada por la ecuación (2.4.3.) puede demostrarse que la velocidad de corte en la pared esta dada por[14]:

$$\gamma_w = \left(\frac{3n+1}{4n}\right)\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) \quad (2.4.6)$$

Otra forma de representar la ecuación de 2.4.6 es:

$$\gamma_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3+b}{4}\right) \quad (2.4.7)$$

donde b es el inverso del índice de ley de potencia ($b=1/n$) que es usualmente llamado la corrección de Rabinowitsch.

Para calcular la viscosidad se divide el esfuerzo en la pared (ec. 2.4.1) entre la velocidad de corte en la pared (ec. 2.4.7.):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma_w} \quad (2.4.8)$$

La ley de potencia puede ser extendida para considerar el efecto de la temperatura siguiendo un modelo tipo Arrhenius como sigue:

$$\eta = K e^{(-\beta T)} \gamma^{n-1} \quad (2.4.9)$$

donde K es el índice de consistencia, β coeficiente de temperatura, T temperatura de fundido y " n " índice de ley de potencia.

La influencia de la temperatura puede ser también tomada en cuenta por un factor de ajuste a_t :

Para polímeros cristalinos esto puede ser expresado como:

$$a_t = b_1 (T_0)^{b_2/T} \quad (2.4.10)$$

donde b_1 y b_2 son constantes que dependen del polímero, T la temperatura del fundido y T_0 la temperatura de referencia.

Para polímeros amorfos el factor de ajuste se deriva de la ecuación William-Landel-Ferry:

$$\text{Log} a_t = \frac{-c_1 (T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad (2.4.11)$$

donde c_1 y c_2 = constantes dependientes de la resina.

T = temperatura de fundido

T_0 = temperatura de referencia

El modelo de ley de potencia presenta ciertas desviaciones con los datos experimentales debido a que en este modelo " n " se considera constante a través del intervalo de velocidades de corte. Se ha encontrado experimentalmente que " n " varía en forma logarítmica con la velocidad de corte[37].

Existen otros modelos empíricos que proporcionan un buen ajuste para los valores de viscosidad medidos como son el polinomio de Muenstedt:

$$\log \eta = A_0 + A_1 \log \gamma + A_2 \log(\gamma)^2 + A_3 \log(\gamma)^3 + A_4 \log(\gamma)^4 \quad (2.4.12)$$

Y para obtener el índice de ley de potencia "n" (pendiente) a partir de la ecuación 2.4.6. se usa la ecuación 2.4.5 en donde "n" es la derivada del esfuerzo vs. la velocidad de corte:

$$n = \frac{d \log r}{d \log \gamma} = \frac{d \log \eta + d \log \gamma}{d \log \gamma} = \frac{d \log \eta}{d \log \gamma} + 1 \quad (2.4.13.)$$

se deriva $\log \eta$ versus $\log \gamma$ de la ecuación 2.4.12 y se le suma la unidad para obtener el índice de ley de potencia.

$$n = 1 + A_1 + 2A_2 \log \gamma + 3A_3 \log \gamma^2 + 4A_4 \log \gamma^3 \quad (2.4.14)$$

donde A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 representan constantes del material. Estas constantes pueden ser determinadas con una regresión múltiple.

Otro modelo es el de Carreau. que reproduce la forma asintótica de la gráfica viscosidad vs. velocidad de corte para altas y bajas velocidades de corte como en la figura 2.1.1.

$$\eta_a = \frac{A}{(1 + B\gamma)^c} \quad (2.4.15)$$

donde A,B,C son las constantes del material.

Otro modelo es el polinomio de Klein. Este polinomio está dado por:

$$\ln \eta_a = A_0 + A_1 \ln \gamma + A_{11} (\ln \gamma)^2 + A_2 T + A_{22} T^2 + A_{12} T \ln \gamma \quad (2.4.16)$$

Y para obtener el índice de ley de potencia "n" (pendiente) se deriva $\ln \eta$ versus $\ln \gamma$ y se le suma la unidad, tal como se hizo en la ecuación 2.4.14.

$$n = 1 + A_1 + 2A_{11} \ln \gamma + A_{12} T \quad (2.4.17)$$

donde T es la temperatura en grados fahrenheit, η_a es la viscosidad aparente, " A_0 " a " A_{22} " son constantes del material y pueden ser determinadas con la ayuda de un programa de cómputo (Ver Apéndice B). Este polinomio tiene la ventaja de que expresa la viscosidad en función de la velocidad de corte y de la temperatura.

Los modelos para calcular viscosidades como el modelo de Arrhenius, Muenstedt, Carreau necesitan el factor de ajuste a_t para poder calcular viscosidades a otras temperaturas.

$$\eta = K a_t \gamma^{n-1} \text{ (Arrhenius)} \quad (2.4.18)$$

$$\eta_a = \frac{A a_t}{(1 + B a_t)^c} \text{ (Carreau)} \quad (2.4.19)$$

$$\log \eta = A_0 a_t + A_{11} \log a_t \gamma + A_2 \log(a_t \gamma)^2 + A_3 \log(a_t \gamma)^3 + A_4 (a_t \gamma)^4 \quad (2.4.20)$$

(Muenstedt)

El problema que presenta el factor de ajuste es que sólo es constante para ciertos valores en el intervalo de velocidades de corte, por tanto presenta errores de hasta el 50 % en los cálculos de viscosidades a temperaturas muy distintas a la temperatura de referencia [37].

Una mejor opción para reproducir valores más precisos de la viscosidad en función de la temperatura y la velocidad de corte, es utilizar el polinomio de Klein (ecuaciones 2.4.16 y 2.4.17) que involucra en el cálculo de la viscosidad la dependencia tanto de la temperatura como de la velocidad de corte y se obtienen viscosidades con un error máximo de 5 % [37].

2.5 Reología de Mezclas

La reología de fluidos simples ha sido bien investigada tanto en el aspecto teórico como experimental. Sin embargo la reología de mezclas de polímeros está en las primeras etapas de desarrollo.

- Los equipos que se ocupan para medir propiedades reológicas son:

- I. Reómetro capilar (estado de corte estacionario).
- II. Reómetro de movimiento oscilatorio de pequeña amplitud (viscoelasticidad lineal dinámica de corte).
- III Reómetro de Muenstet (flujos extensionales).

El comportamiento mezclas durante el flujo es bastante complejo. Está influido por la termodinámica fuera del equilibrio, por la separación de fases, por la morfología, y aún por la geometría de flujo.

- Desde el punto de vista termodinámico las mezclas pueden ser clasificados como miscibles e inmiscibles, aunque una tercera categoría debe ser considerada también y agrupa a mezclas en donde se lleva a cabo la separación de fases, es decir, aquellas mezclas que sufren pequeñas variaciones en la composición, temperatura, presión o esfuerzo, ocasionadas por el manejo (procesamiento) del material, y que pueden cambiar su miscibilidad.

En reología es conveniente introducir tres sistemas del comportamiento de fases: 1) sistema miscible de una fase 2) región crítica cerca de la separación de fases y 3) sistema inmiscible de dos fases.

El comportamiento de la viscosidad de mezclas está dado por la regla de aditividad logarítmica[2][16]:

$$\log \eta_m = w_1 \cdot \log \eta_1 + w_2 \cdot \log \eta_2 \quad (2.5.1)$$

en donde η_m es la viscosidad de la mezcla, η_1 es la viscosidad del componente 1, η_2 es la viscosidad del componente 2, w_1 y w_2 son las fracciones masa del componente 1 y 2 respectivamente. La regla logarítmica describirá una línea recta si se gráfica $\log \eta$ versus W_1 , \log la cual se considera como un comportamiento ideal de la viscosidad de la mezcla con respecto a la composición de la misma.

Se ha demostrado experimentalmente que existen desviaciones positivas y negativas con respecto a la regla de mezclado, como sucede con las propiedades de mezclas en el estudio de equilibrio de fases en termodinámica. Estas desviaciones se deben principalmente a la naturaleza de las cadenas poliméricas[2][16], esto es, si existen fuerzas repulsivas habrá desviaciones negativas de la regla de aditividad logarítmica y si existen atracciones habrá desviaciones positivas. La adición de un compatibilizante implica algunas veces una disminución de las desviaciones positivas y negativas [16].

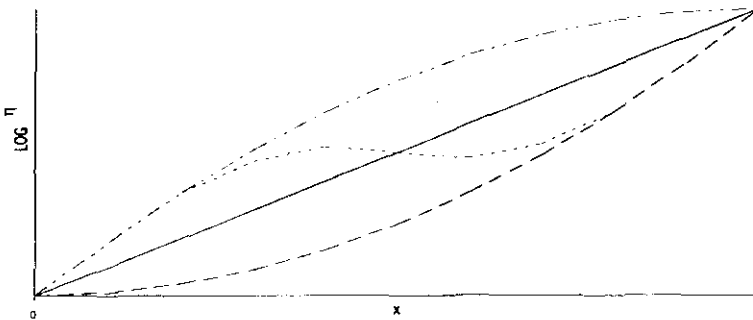


Figura 2.1.2 Gráfica de log de viscosidad vs. composición.

Cuando existen desviaciones positivas a la regla de aditividad logarítmica, se dice que la mezcla es miscible mientras que si las desviaciones son negativas se dice que la mezcla es inmiscible, aunque una mezcla puede presentar desviaciones tanto positivas como negativas (mezcla parcialmente miscible) esto es, que es miscible sólo en determinados proporciones. [27][2][16].

Por ejemplo, en el sistema LLDPE/LDPE (Polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad) se presentan desviaciones positivas [6] para la viscosidad (a velocidad de corte cero, γ_0) con respecto al porcentaje en peso de uno de los componentes. Con lo anterior se encontró que para polímeros semejantes o afines, se tendrán desviaciones positivas.

Otro ejemplo es el sistema LCP-PEN (polímero de cristal líquido y polinaftalen 2,6 dicarboxilato de etileno) en donde se encuentra que este sistema es inmiscible y manifiesta desviaciones negativas a la regla logarítmica [27].

Otros factores que influyen en el comportamiento de la viscosidad de las mezclas es la morfología de éstas, y la forma en que la morfología afecta el patrón de flujo. Cuando la fase dispersa se encuentra en forma de gotas en la matriz polimérica con fuertes interacciones, entonces se tendrán desviaciones positivas con respecto a la regla logarítmica [2][16]. Los esfuerzos aparentes en el interior de la mezcla aumentarán proporcionalmente con el tamaño o concentración de las gotas de la fase dispersa [16].

También se registrará un aumento en la viscosidad de la mezcla, cuando los componentes de la misma se encuentren íntimamente mezclados [16].

Cuando por la morfología de la mezcla las fases forman capas, se tendrán desviaciones negativas de la regla logarítmica debido a que se presenta un deslizamiento entre estas capas, y los esfuerzos dentro de la mezcla son menores comparados con los que se presentan en una mezcla con morfología de gotas dispersas. Los cambios de morfología se pueden lograr cuando se lleva a cabo el procesamiento de la mezcla, y que depende primordialmente del tiempo y condiciones de procesamiento [6].

La compatibilidad es cuando se mezclan dos materiales y se obtienen dos fases pero el que esta en menor proporción (fase dispersa) se encuentra distribuido en el de mayor proporción (fase matriz) en segmentos de polímero mezclado a escala microscópica (dominios). Por ejemplo los hules que suelen servir como modificadores de impacto en los plásticos, la miscibilidad completa no es deseada. En un sentido tecnológico algunos autores definen compatibilidad en mezclas poliméricas con base en las propiedades físicas deseadas.

La miscibilidad es definida en términos termodinámicos, es cuando al mezclarse dos polímeros forman una sola fase, y su energía libre de Gibbs es negativa.

Se ha observado que los copolímeros que contienen los mismos monómeros forman las mejores mezclas[16]. En el caso contrario es necesario agregar un compuesto o agente compatibilizante, el cual puede ser de dos tipos: a) un polímero con monómeros semejantes a uno y otro copolímero a mezclar; b) que el compatibilizante reaccione químicamente con ambos copolímeros, lo cual implica que ambos se encuentren funcionalizados, es decir, que tengan partes químicamente activas en sus cadenas.

2.6 Análisis Térmico.

El análisis térmico sirve para observar las transiciones físicas que sufre el material al irse calentando aun flujo constante de calor. El aparato en que se lleva a cabo este análisis es el calorímetro diferencial de barrido. En este aparato se pueden observar cambios de estructura cuando la muestra de un polímero se compara con otro material que está sometido a un proceso similar de calentamiento pero que no sufre ninguna reacción.

El calorímetro diferencial de barrido (CDB) usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable a la muestra y a la referencia para mantener sus temperaturas iguales. Una gráfica común que se genera en el CDB es como la que se muestra en la figura 2.6.3. En esta se gráfica la energía que se proporciona contra la temperatura media. Por este método, el área bajo un pico puede relacionarse directamente con los cambios de entalpía que ocurren, mientras que el área bajo un pico del análisis diferencial térmico ordinario es una función compleja de la capacidad calorífica y de las pérdidas de calor[3].

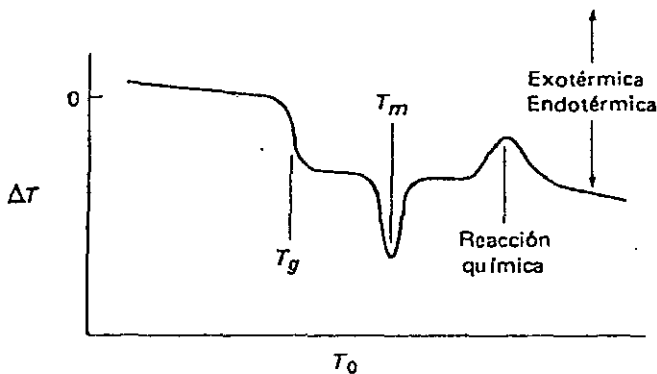


Figura 2.6.3 Gráfica típica de un CDB en donde se ilustra los tres efectos térmicos posibles.

El CDB es una técnica para la investigación del análisis térmico de materiales poliméricos. Prácticamente todos los procesos físicos y químicos involucran cambios de entalpía ó calor específico. Comercialmente estos aparatos operan en un intervalo de -200 a 750 °C. La figura 2.6.4 muestra otros tipos de eventos como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_{cryst}), temperatura de fundido (T_m), calor de cristalización (ΔH_{cryst}), calor de fundido (ΔH_{melt}), calor de descomposición (ΔH_{decomp}), calor de cristalización del fundido ($\Delta H_{melt-cryst}$) que se pueden observar en el CDB[33].

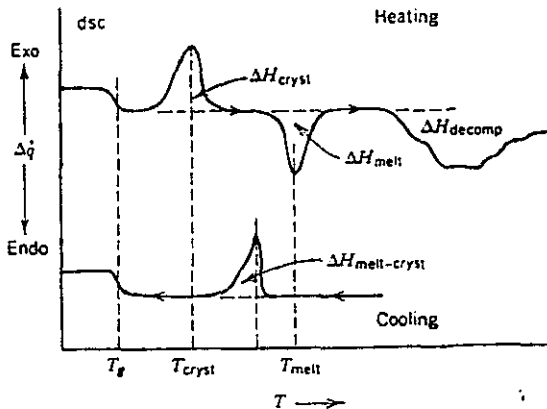
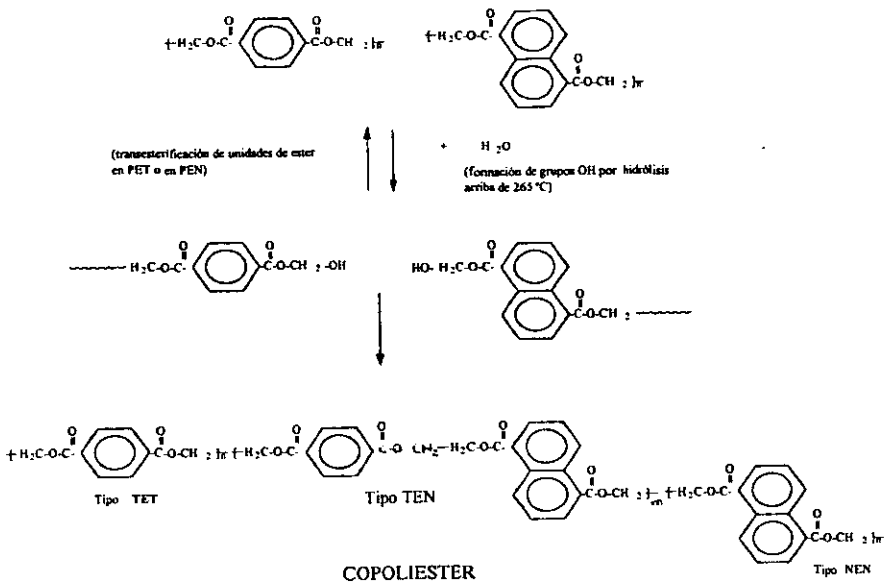


Figura 2.6.4. Gráfica de un CDB de un polímero donde se muestran los diferentes calores y temperaturas que se pueden interpretar.

2.7 Reacción de transesterificación PET/PEN.

La transesterificación es un término utilizado para describir los cambios que ocurren en una reacción que se lleva a cabo entre un éster y un alcohol o éster. Dentro del proceso de transesterificación de mezclas de polímeros primero se convierten en copolímeros en bloque y finalmente se transforman en copolímeros al azar. El proceso es complejo y competitivo, y por la variedad de condiciones experimentales se pueden obtener microestructuras diversas. La transesterificación de mezclas de poliésteres depende fuertemente de su compatibilidad inicial y de las condiciones de mezclado. Esto incluye la temperatura, el tiempo de secado, el tiempo de mezclado, método de preparación, punto de fusión, peso molecular, concentración, la presencia de catalizadores y estabilizadores[30].

Para el caso de la temperatura, la reacción de transesterificación en una mezcla de polímeros (PET/PEN) se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 270-310 °C. Conforme se aumenta la temperatura, el porcentaje de transesterificación se incrementa, favoreciendo la formación de estructuras al azar y produciendo sustancias miscibles, parcialmente miscibles o inmiscibles.



Una técnica para observar de manera cuantitativa la reacción de transesterificación en mezclas de polímeros es la resonancia magnética nuclear por protones de hidrógen (NMR H¹ por sus siglás en inglés) la cual es una herramienta muy poderosa ya que proporciona mucha información de los cambios químicos que se realizan en las mezclas de los polímeros, como también del porcentaje de transesterificación. Varios investigadores han utilizado esta técnica para determinar cómo se conforma la estructura de los nuevos copolímeros de PET/PEN vía solución, ya sea al azar o en bloque[24][26][29]. Dichos cálculos se basaron en las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de trans.} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{NEN} + I_{TEN}} \quad (2.7.1)$$

donde:

I_{TET} = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos a los tereftalatos de PET.

I_{NEN} = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos a los naftalatos de PEN.

I_{TEN} = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos al copolímero de PET/PEN.

Según las investigaciones realizadas[24][26] las intensidades se calculan evaluando las áreas bajo la curva que se obtienen a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN H¹). Para el caso del PET la intensidad aparece en 4.9 ppm y para el PEN en 4.8 ppm, en lo que respecta al copolímero obtenido, se encuentra en el intervalo de 4.85 ppm.

La probabilidad de encontrar una unidad de tereftalato seguida a una unidad de naftalato es[26]:

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN}/2}{I_{TEN}/2 + I_{NEN}} \quad (2.7.2)$$

y la probabilidad de encontrar una unidad de naftalato seguida a una unidad tereftalato se calcula similarmente:

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN}/2}{I_{TEN}/2 + I_{TET}} \quad (2.7.3)$$

El grado al azar o conformación del copolímero es definido como:

$$B = P_{NT} + P_{TN} \quad (2.7.4)$$

Si $B = 1$ El copolímero está conformado al azar

Si $B = 2$ El copolímero está conformado alternadamente

Si $B = 0$ El copolímero está conformado en bloque

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

En este capítulo se da una descripción de los equipos, materiales y las técnicas que se usaron para desarrollar la parte experimental.

3.1 Materiales y Equipo

3.1.1 Materiales.

Las materias primas utilizadas para el desarrollo de la parte experimental fueron: PET virgen que se obtuvo de Celanese Mexicana en forma de granúlos, en material amorfo y cristalino, cuya resina comercialmente recibe el nombre de Tercel; El PEN fue proporcionado por la compañía Eastman Co. de Estados Unidos. En la tabla 3.1 se muestran las características de las resinas utilizadas.

Propiedad	PEN	PET
Tg (°C)	125.9	74.8
Barrera al O ₂ (difusividad)	1	5
Módulo de Young (kg/m ²)	1800	1200
Resistencia al Impacto (J/m)	44	53
Resistencia a la Tensión (Mpa)	60	40
Encog. (%)	0.9	1.5
Elongación (%)	80	140
Radiación (MGY)	11	2
Densidad(g/ml)	1.36	1.39

Tabla 3.1 PROPIEDADES COMPARATIVAS DEL PEN Y PET

3.1.2 Equipo

Se utilizó un extrusor de doble husillo, modelo TW-100 Haake Rheocord el cual contiene dos husillos cónicos que giran en forma contrarrotatoria y tienen un intermezclado parcial. Cuyas características se muestran en la tabla 3.2.

Dimensiones de la caja del extrusor: <i>(largo X ancho X altura)</i> 737 X 254 X 406 mm	Requerimiento: Aire de enfriamiento 50/60 Psi
Husillo: Longitud 331 mm Df 19.7 mm Dr. 31.1 mm Acero electrolizado 4140	ESPECIFICACIONES FUNCIONALES:
Barril: Df 20 mm Dr. 31.7 mm Da 34.9 mm	1. Voltaje 220 VAC
Temperatura: Calentamiento eléctrico	2. Potencia por zona: 800 W
Control: Límite 500 °C por zona	3. Potencial Total: 2400
Número de zonas: 3	4. Termopares: 3

Tabla 3.2 Especificaciones del Extrusor de doble husillo TW-100 Haake Rheocord 90 (Df=Diámetro final, Dr=Diámetro inicial, Da=Diámetro exterior).

El equipo cuenta con tolva, una zona de venteo, medidores y controles de temperatura y presión en las tres zonas del equipo. Todo esto se encuentra acoplado a una computadora y cuenta con un programa de computo que permite capturar datos de torque, temperatura y presión. En el equipo se pueden fijar el perfil de temperaturas y la velocidad de giro (revoluciones por minuto).

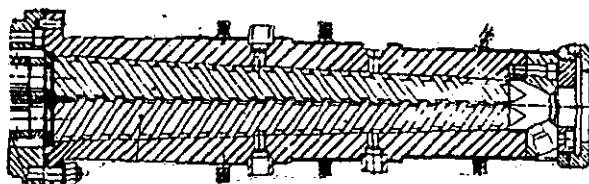


Figura 3.1. Extrusor de doble husillo.

Se utilizó una boquilla capilar o cabeza capilar adaptada al extrusor de doble husillo y un sólo capilar de 0.05 pulgadas de diámetro y 1.47 pulgadas de largo. La cabeza reológica consta de dos termopares, uno para medir la temperatura de fundido y otro para poder controlar la temperatura, la cabeza reológica también tiene adaptado un medidor de presión.

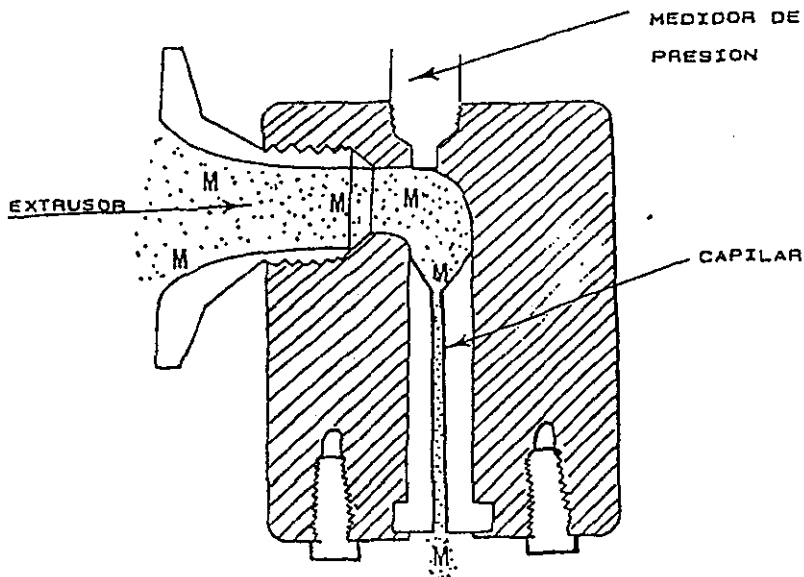


Figura 3.2 Cabeza reológica

El análisis térmico se realizó en un calorímetro diferencial de barrido (CDB) modelo Du Pont Instrument Thermal Analysis 2100, 910 para obtener la temperatura de transición vítrea, la temperatura y entalpía de fusión.

El equipo para el análisis termogravimétrico fue un aparato Du Pont Thermal Analysis 2100, Hi - Res TGA para medir temperaturas de descomposición.

El material fue secado en un deshumidificador marca *Pagani Leeson*. El PET y el PEN fueron puestos a secar a una temperatura de 120 °C durante 16 horas [1][20][30].

3.2 Procedimiento

Tanto las mezclas como los compuestos puros fueron caracterizados por análisis térmico (análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido) para obtener las propiedades térmicas más importantes como son: temperatura de descomposición, temperatura de transición vítrea, calor de fusión, % de cristalización, temperatura de fundido de las mezclas más importantes.

El estudio de la reología se hizo con una cabeza con capilar adaptada tanto a la inyectora como a un extrusor. En inyección solamente se estudió el PET a la temperatura de 270 °C porque es la temperatura más común de procesamiento de PET ya que esta aproximadamente de 10 a 20 °C por arriba del punto de fusión del PET, las velocidades que se manejaron en la inyectora fueron 1,2,3,4,5,6 y 7 cm/s a una carga de inyección constante de 60 cm³ a esta carga se pesaba, se tomaban 7 muestras se obtuvo un peso promedio y con esto se obtuvo el gasto, la presión se obtuvo de la lectura de la computadora de la inyectora, con esto se utilizaron las ecuaciones de la sección 2.4 para obtener la viscosidad y la velocidad de corte. En la inyectora se usó un capilar de 0.08 pulgadas de diámetro y 1 pulgada de largo.

Por extrusión se hizo todo el análisis, tanto para los compuestos puros como para las mezclas. Las temperaturas que se trabajaron fueron 270, 280, 290 °C para PET y 280, 290 y 300 °C para PEN y las mezclas PET-PEN.

Se trabajaron las siguientes composiciones 0, 10, 20, 30, 40 y 50 % en peso de PEN. Se hicieron mezclas físicas de aproximadamente 200 gramos en bolsas donde se pesaron los granúlos dependiendo del porcentaje de PET y PEN respectivamente, se revolvieron los granúlos en las bolsas y se agregaron al extrusor.

Las velocidad de giro que se usaron en el extrusor de doble husillo fueron 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 r.p.m. (revoluciones por minuto).

Se tomaron muestras del gasto que a la salida de la boquilla reológica a temperatura y velocidad constante durante un minuto. Las muestras se pesaron en una balanza analítica electrónica la cual tiene una precisión de 0.01 g.

Se tomaron 7 muestras para cada velocidad a una temperatura constante. Se eliminaron la de mayor y menor peso y de las demás se obtuvo su promedio y su desviación estándar. El mismo promedio y desviación estándar se hizo para la presión.

De los datos experimentales de gasto y presión se utilizaron las ecuaciones para obtener la velocidad de corte y el esfuerzo a partir de las ecuaciones de flujo capilar (sección 2.4).

La densidad que se usó para convertir el gasto másico a gasto volumétrico, tanto para PET como para PEN, fue la densidad de fundido que es una función lineal que depende de la temperatura [21][22]:

$$\text{Para PET } \rho(T) = 1.356 - 0.0005 \cdot T \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

$$\text{Para PEN } \rho(T) = 1.33 - 0.0005 \cdot T \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

Por ejemplo para obtener la viscosidad de la mezcla PET/PEN 90/10 a 280 °C y procesada a una velocidad de giro de 40 r.p.m. (revoluciones por minuto) se obtienen los siguientes resultados:

Gasto másico promedio = 22 g/min

Presión promedio = 466 PSI

La densidad de la mezcla se calcula evaluando las densidades a 280 °C de PET y PEN que es:

$$\rho_{PET}(280^{\circ}\text{C}) = 1.216 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PEN}(280^{\circ}\text{C}) = 1.191 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{mez} = \rho_{PET} W_{PET} + \rho_{PEN} W_{PEN}$$

$$\rho_{MEZ}(280^{\circ}\text{C}) = 1.213 \text{ g/cm}^3$$

Con esto se divide el gasto másico entre la densidad de mezcla y se obtiene:

$$Q = 18.803 \text{ cm}^3/\text{min} = 0.3134 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Teniendo el gasto y la presión se utilizan las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2 para calcular el esfuerzo y la velocidad de corte aparente, con radio de 0.05 pulgadas y longitud de 1.47 pulgadas y se obtiene:

$$\tau = 11.3 \text{ PSI} = 77846.07 \text{ Pa}$$

$$\dot{\gamma} = 1309.6 \text{ s}^{-1}$$

Se calcula una viscosidad aparente:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_a}$$

Esto se hace para todos los datos de la mezcla PET/PEN 90/10. Con esto se obtienen los coeficientes de Klein usando el programa de cómputo del Apéndice B que sirven para ajustar las viscosidades a distintas temperaturas y velocidades de corte y para obtener el valor de índice de ley de potencia mediante la ecuación 2.4.16. Los coeficientes necesarios para calcular el índice de ley de potencia a partir de la ecuación 2.4.16. son:

$$A_1 = -2.6637, A_{11} = -0.0724, A_{12} = 0.00615$$

$$n = 1 + 2*(-2.6637)*\ln 1309.6 + 0.00615$$

$$n = 0.593$$

con esto se calcula la velocidad de corte en la pared con la ecuación 2.4.7.

$$\gamma_w = (3 + 1/0.593)/4$$

$$\gamma_w = 1558.4 \text{ s}^{-1}$$

para obtener la viscosidad se usa la ecuación 2.4.15.

$$\eta = 70.106 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

A partir de esto se construyeron las gráficas de viscosidad vs. velocidad de corte a tres distintas temperaturas. Esto se hizo tanto para los compuestos puros como para las mezclas.

A las mezclas más representativas se les midió el % de transesterificación por resonancia magnética nuclear.

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

4.1 Análisis térmico

Se obtuvieron los termogramas por análisis termogravimétrico para conocer las temperaturas de descomposición de los polímeros utilizados (PET y PEN) y para saber el intervalo de temperaturas del CDB.

Las muestras tanto de PET como de PEN se corrieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 600 °C. Para el PET se encontró que la temperatura de descomposición es de 423.2 °C y para el PEN de 431.25 °C, lo cual indica que el PEN tiene una mayor resistencia a la degradación que el PET.

Sample: PET CRISTALINO. 20°C/MIN.
Size: 26.1570 mg
Method: L.ALEXANDROVA
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 20°C/MIN

TGA

File: C:\PETAMOR.451
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 30-May-97 15:53

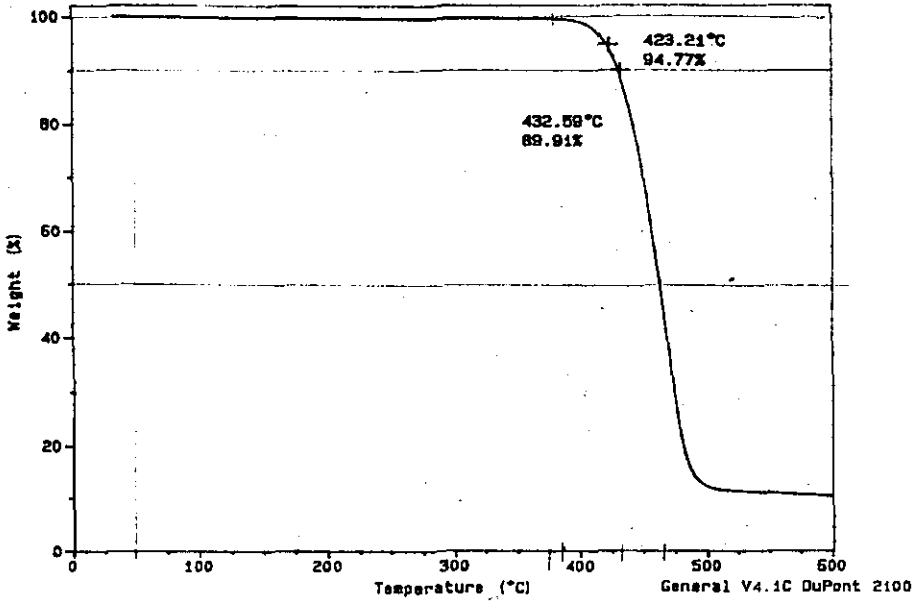


Figura 4.1.1 termograma de TGA para PET

Sample: PEN 18109. 20°C/MIN.
Size: 24.2450 mg
Method: L.ALEXANDROVA
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 20°C/MIN

TGA

File: C:\PETAMOR.453
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 2-Jun-97 05:11

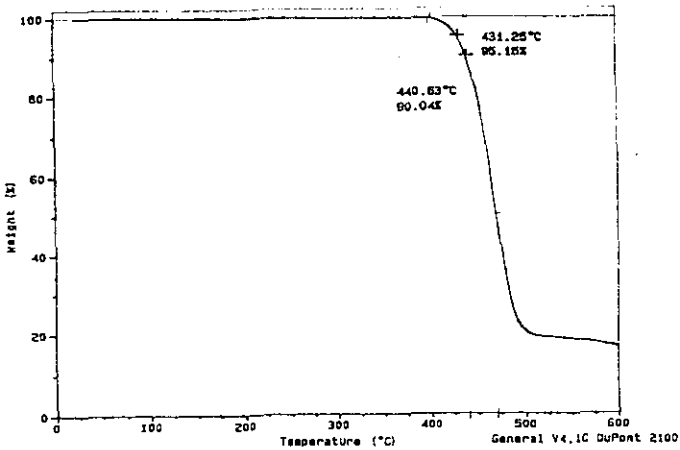


Figura 4.1.2 Termograma de TGA para PEN

Una vez que se conocen los intervalos de descomposición de ambos polímeros se corrieron los compuestos puros en CDB desde 0 a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

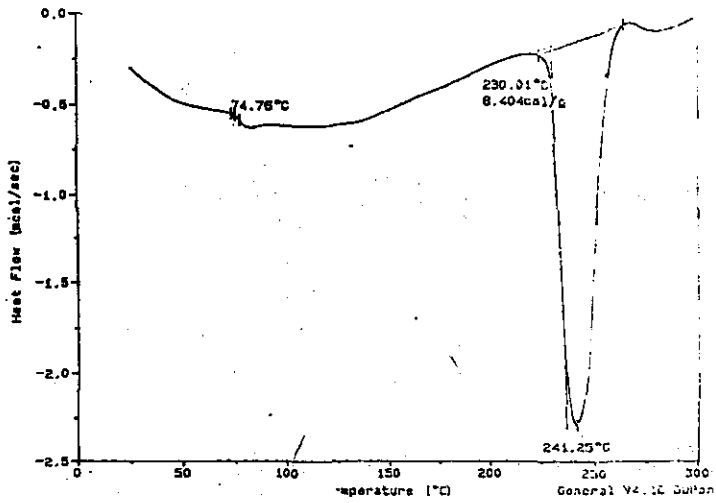


Figura 4.1.3 Termograma de DSC para PET

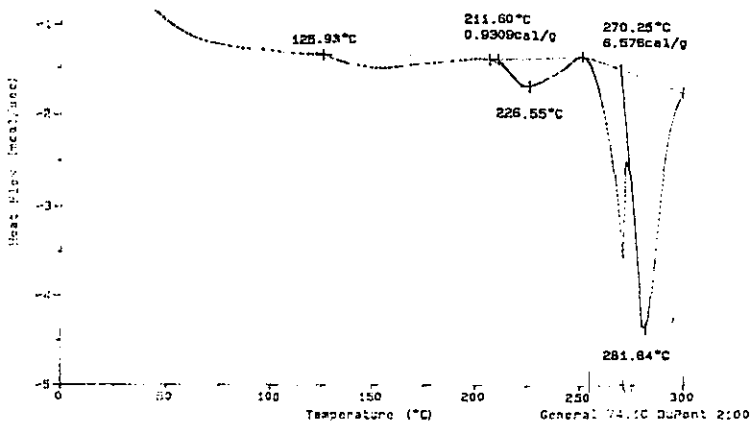


Figura 4.1.4 Termograma de DSC para PEN

En los termogramas de CDB podemos observar que tanto para el PET como para el PEN se observa la temperatura de transición vítrea, pero no se presenta la región de cristalización debido a que son polímeros parcialmente cristalinos. Para observar la región de cristalización es necesario repetir un barrido tres veces. Primero, un calentamiento seguido de un enfriamiento rápido y por último otro calentamiento.

En el termograma de CDB para PET (figura 4.1.3) se observa que la temperatura de transición vítrea, T_g es de 74.75 °C y la temperatura de fusión es T_m es de 241.25 °C, la entalpía de fusión obtenida ΔH_m es 47.44 J/g. Para obtener el % de cristalización se puede utilizar la ecuación:

$$\% \text{ de crist} = \frac{\Delta H^*}{\Delta H^\circ} \quad (4.1)$$

donde ΔH^* representa el calor de fusión obtenido en forma experimental y ΔH° representa el calor de fusión obtenido en forma teórica, considerando la formación completa de un cristal de PET el cual ya se conoce su valor 117.6 J/g (Mahta y otros[11]).

Para el caso del PEN (figura 4.1.4) se presenta una T_g de 125.93 °C, es decir, 51.18 °C mayor que el PET, muy similar a la reportada por la literatura. En el caso del PEN la temperatura de fusión fue de 281.84 °C y se encontró que presenta dos picos de fusión. Esto es debido a que la cristalización del PEN forma dos tipos de cristales, cristales tipo α y cristales tipo β [22].

Polimero	T_g °C	ΔH_c J/g	T_c °C	ΔH_f J/g	T_f °C	% crist	T_d °C
PET	74.7	24.2	133	47.34	241.2	27.3	423.2
PEN	126	18.3	204	30.5	281.8	30.5	431.2

Tabla 4.1.1 Datos obtenidos a partir de DSC y TGA para PET y PEN.

4.2 Reología

En la sección 3.2 se muestran los cálculos para obtener la viscosidad y la velocidad de corte de un fluido pseudoplástico.

La figura 4.2.1 muestra la viscosidad contra velocidad de corte para PET a diferentes temperaturas (260, 270 y 280 °C). En esta gráfica se muestra que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. Las viscosidades obtenidas son menores a las publicadas por otros artículos pero el PET que utilizan esos artículos es un polimero sintetizado en laboratorio con peso molecular de aproximadamente de 50000 g/mol, mientras que el utilizado en esta tesis tiene un peso molecular de 35281 g/mol, el cual tiene un peso molecular más bajo. El índice de ley de potencia "n" para PET es de 0.732 y el de la literatura es de 0.76 que es similar al reportado por la literatura[20].

En la figura de viscosidad vs. velocidad de corte (figura 4.2.1.) el letrero "exp" significa las viscosidades experimentales, mientras que "Kln" significa el ajuste que se le da a la viscosidad como función de la temperatura y de la velocidad de corte de los datos experimentales usando el polinomio de Klein (ecuaciones 2.4.16 y 2.4.17).

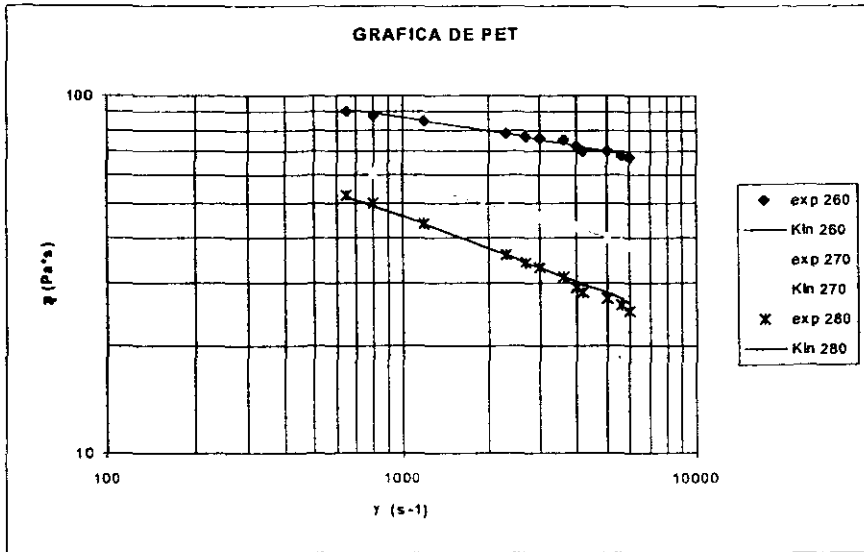


Figura 4.2.1. Gráfica de η vs. γ para PET a tres distintas temperaturas (270, 280 y 290 °C).

La figura 4.2.2 muestra la viscosidad contra rapidez de corte para PEN. Se observa que tiene un comportamiento similar al PET en cuanto a pendiente (índice de ley de potencia) pero sus viscosidades son más bajas debido a que se trabajó con PEN de peso molecular intermedio (12000 g/mol).

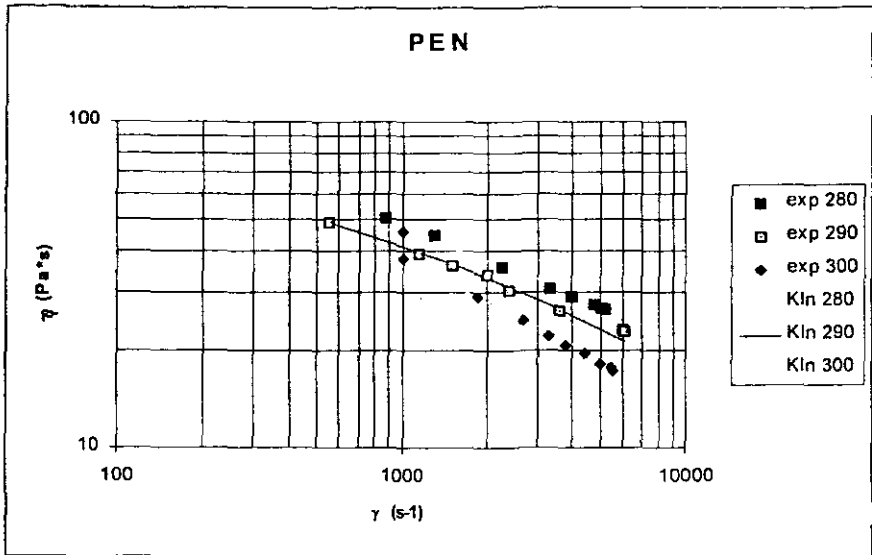


Figura 4.2.2. Gráfica de η vs. γ para PEN a tres distintas temperaturas (280, 290 y 300 °C).

En la figura 4.2.3 se muestra la viscosidad contra velocidad de corte para PET con los datos obtenidos usando una cabeza reológica adaptada a una inyectora.

Para obtener las pérdidas de presión en la inyectora fue necesario medir la presión con el capilar y restar la pérdida de presión sin capilar, ya que como las presiones que se manejan son tan altas (aproximadamente 15000 PSI), las pérdidas que se generan por el puro movimiento del barril en la inyectora debe tomarse en cuenta para que no altere los resultados reales al calcular los esfuerzos cortantes.

Estos datos muestran que las velocidades de corte que se obtienen son mucho más altas que las que se obtienen por extrusión.

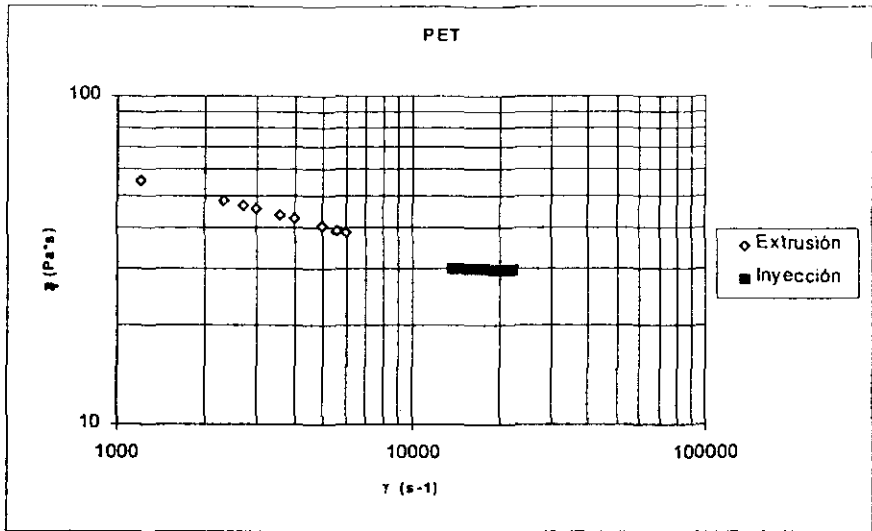


Figura 4.2.3. Gráfica de η vs. γ para PET a 270 °C en inyección.

Esta forma de medir la viscosidad ofrece la ventaja de evaluarla a las condiciones de procesamiento cuando un material va a ser moldeado por inyección. Consume menos tiempo experimental, aunque tiene la gran desventaja de que para caracterizar un polímero y obtener su curva reológica se requiere de mucho más material que en extrusión (entre 5 y 7 veces más que en extrusión).

En la tabla 4.2.1 se muestran los coeficientes del polinomio de Klein de los compuestos puros.

Polímero	A_0	A_1	A_{11}	A_2	A_{22}	A_{12}
PET	64.727	2.5426	-0.0130	0.2821	0.00028	-0.00049
PEN	-28.171	1.8944	-0.0366	0.07137	0.00005	-0.00316

Tabla 4.2.1 Coeficientes de Klein de los compuestos puros

De la figura 4.2.4 a la figura 4.2.8 se muestran las gráficas de viscosidad contra velocidad de corte para las mezclas PET/PEN 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 en peso. El letrero "exp" significa las viscosidades experimentales, mientras que "Kln" significa el ajuste que se le da a la viscosidad como función de la temperatura y de la velocidad de corte de los datos experimentales usando el polinomio de Klein (ecuaciones 2.4.16 y 2.4.17).

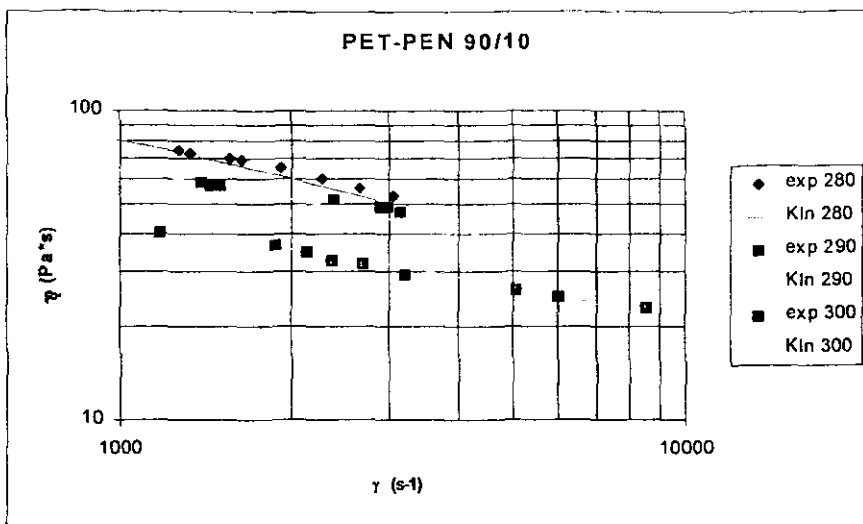


Figura 4.2.4. Gráfica de η vs. γ para la mezcla PET-PEN 90/10 a tres distintas temperaturas (280, 290 y 300 °C).

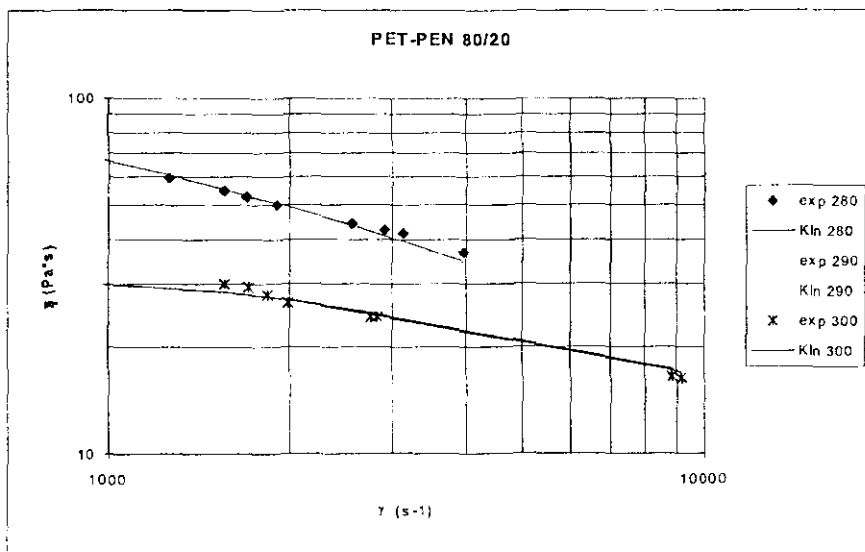


Figura 4.2.5. Gráfica de η vs. γ para la mezcla PET-PEN 80/20 a tres distintas temperaturas (280, 290 y 300 °C).

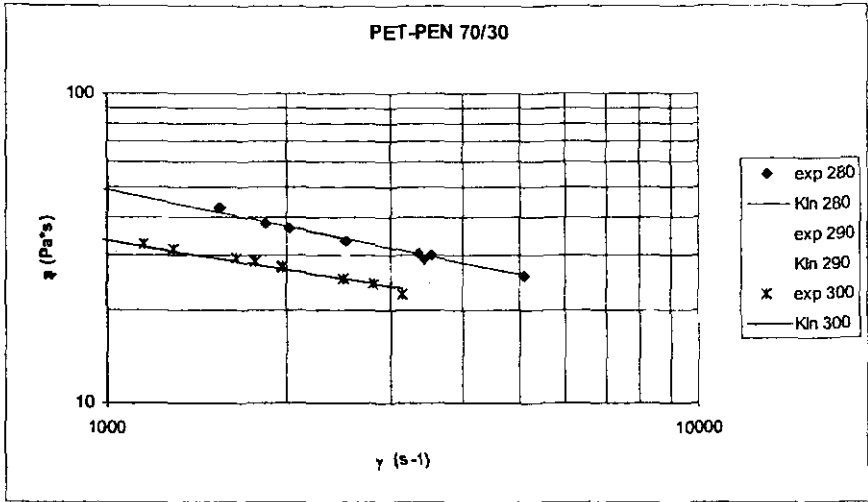


Figura 4.2.6. Gráfica de η vs. γ para la mezcla PET-PEN 70/30 a tres distintas temps. (280, 290 y 300 °C).

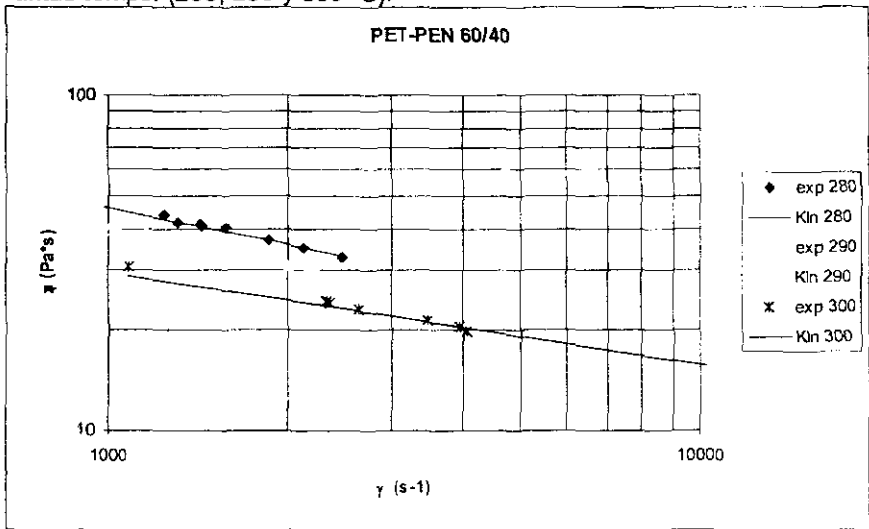


Figura 4.2.7. Gráfica de η vs. γ para la mezcla PET-PEN 60/40 a tres distintas temps (280, 290 y 300 °C).

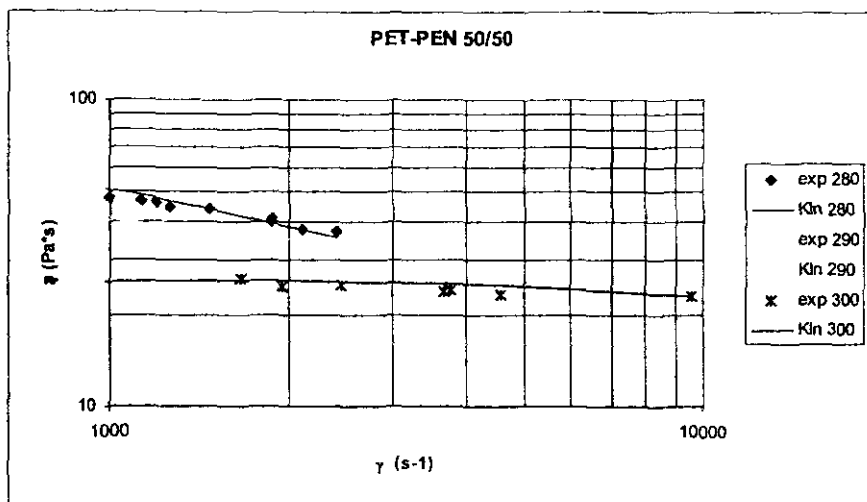


Figura 4.2.8. Gráfica de η vs. γ para la mezcla PET-PEN 50/50 a tres distintas temps (280, 290 y 300 °C).

A partir de estas gráficas experimentales se obtienen los coeficientes de los polinomios de Klein los cuales se muestran en la tabla 4.2.2. mediante el programa de cómputo del apéndice B.

% PEN	A_0	A_1	A_{11}	A_2	A_{22}	A_{12}
0	64.727	2.5426	-0.0130	0.282	0.000288	-0.0049
10	-87.413	-2.6637	-0.0724	0.354	-0.00037	0.00615
20	-167.317	-3.3680	-0.0483	0.653	-0.00065	0.00676
30	-9.496	-1.6596	0.00394	0.051	-0.00007	0.00226
40	-22.973	-1.7778	-0.0051	0.103	-0.00012	0.00277
50	-240.321	-6.0938	-0.0388	0.949	-0.00094	0.01166
100	-28.171	1.8944	-0.0366	0.071	-0.00005	-0.0031

Tabla 4.2.2 Coeficientes de Klein de las mezclas.

Para poder hacer la gráfica de la regla de aditividad logarítmica se requiere graficar la viscosidad sólo en función de la composición, pero la viscosidad es función de la velocidad de corte y la temperatura. Por lo tanto, es necesario un modelo que pueda predecir adecuadamente las viscosidades a distintas velocidades de corte y temperatura para poder fijar estas variables. El polinomio de Klein ajusta adecuadamente las viscosidades en función de la temperatura y la velocidad de corte teniendo errores máximos de 5 % en la viscosidad y en muchos casos es menor.

Los Polinomios de Klein sólo ajustan adecuadamente las viscosidades en función de la velocidad de corte y la temperatura y no se puede obtener información de estos coeficientes ya que todos los coeficientes están acoplados para hacer el ajuste de una mezcla y ningún coeficiente tiene una secuencia que se pueda interpretar como aumento ó disminución de un parámetro.

A partir de la figura 4.2.9 se muestran las gráficas de la regla de aditividad logarítmica.

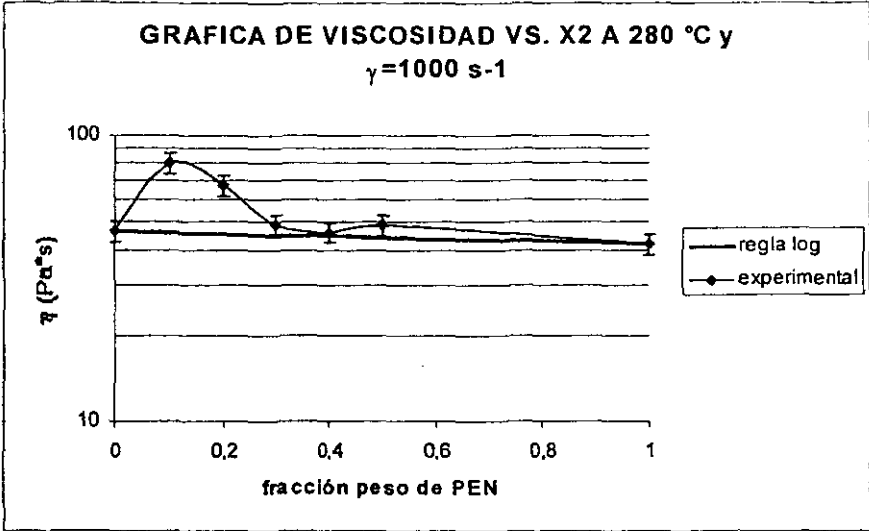


Figura 4.2.9. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $1000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

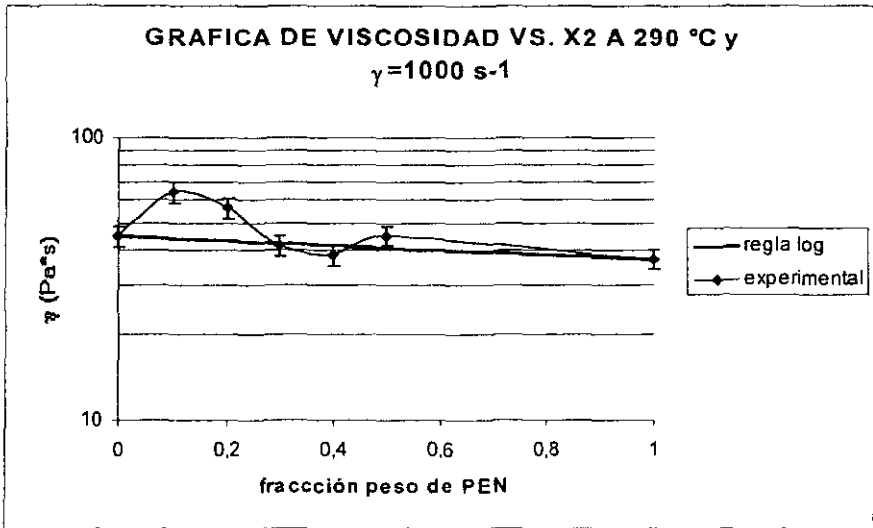


Figura 4.2.10. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $1000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

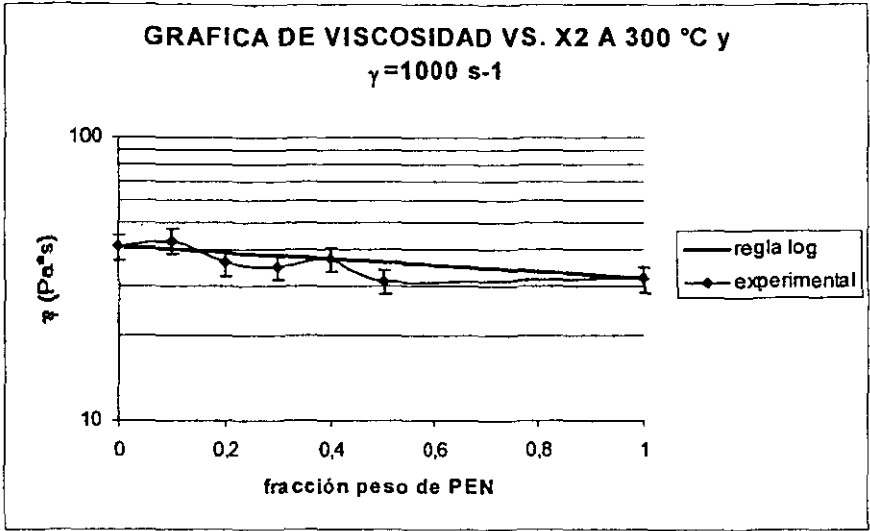


Figura 4.2.11. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $1000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

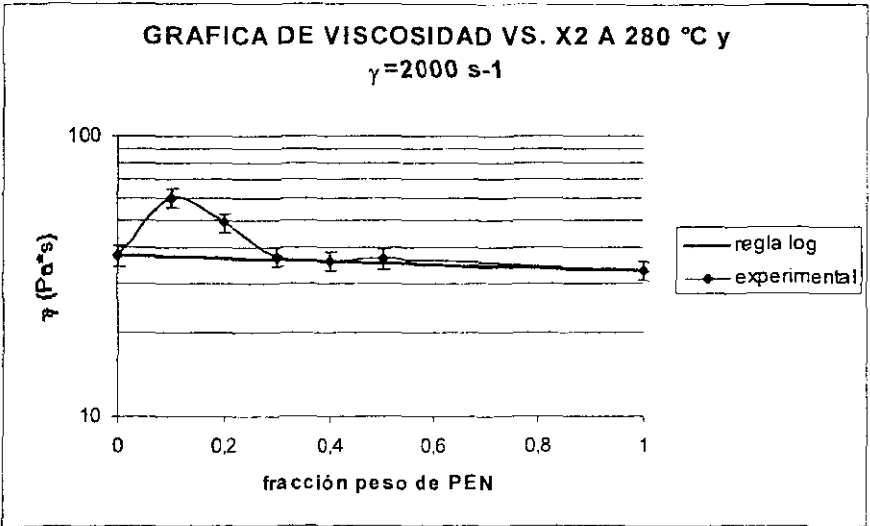


Figura 4.2.12. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $2000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

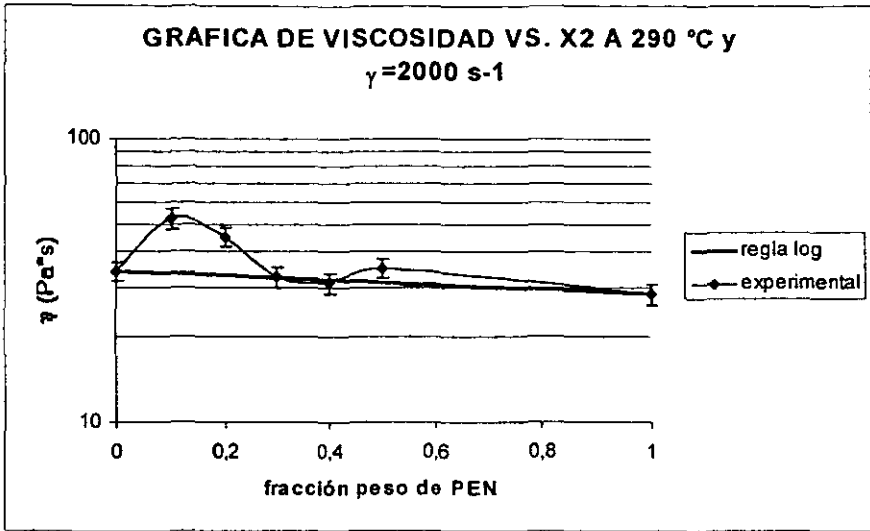


Figura 4.2.13. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de 2000 (s^{-1}) y una temperatura de 290 °C.

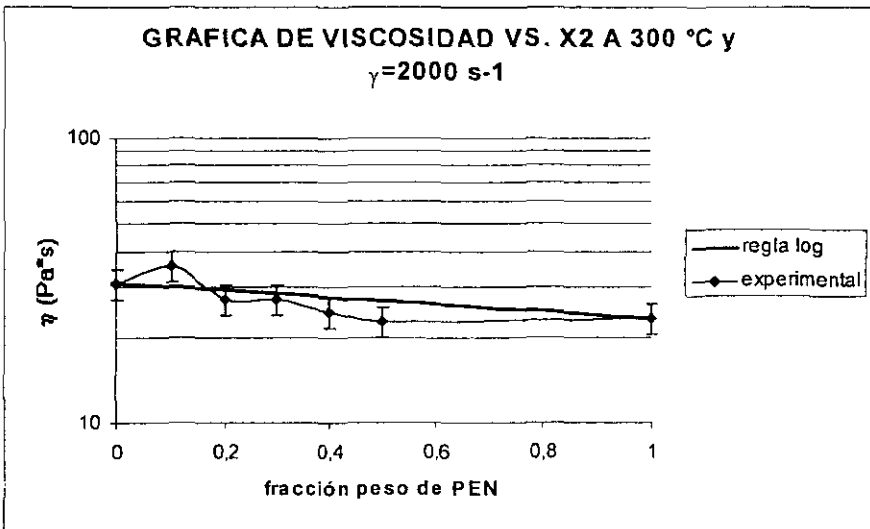


Figura 4.2.14. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de 2000 (s^{-1}) y una temperatura de 300 °C.

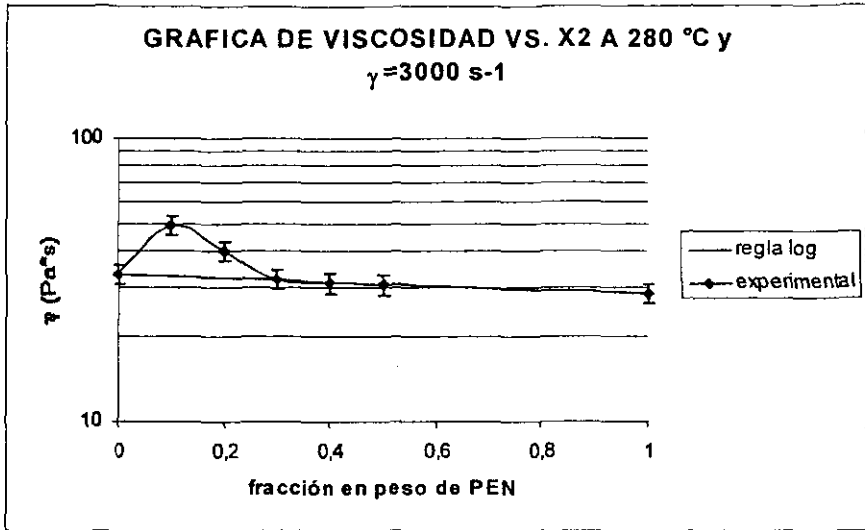


Figura 4.2.15. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una $\dot{\gamma}$ cte. de 3000 (s^{-1}) y una temperatura de 280 °C.

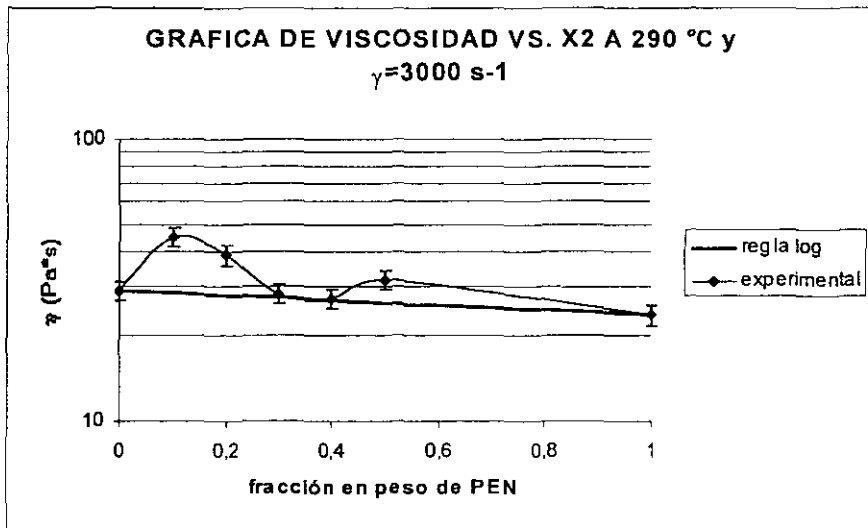


Figura 4.2.16. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una $\dot{\gamma}$ cte. de 3000 (s^{-1}) y una temperatura de 290 °C.

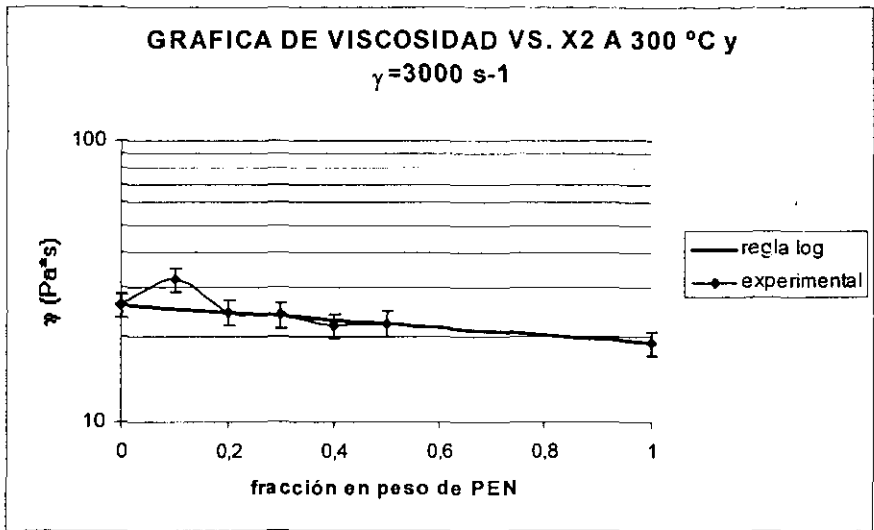


Figura 4.2.17. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $3000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

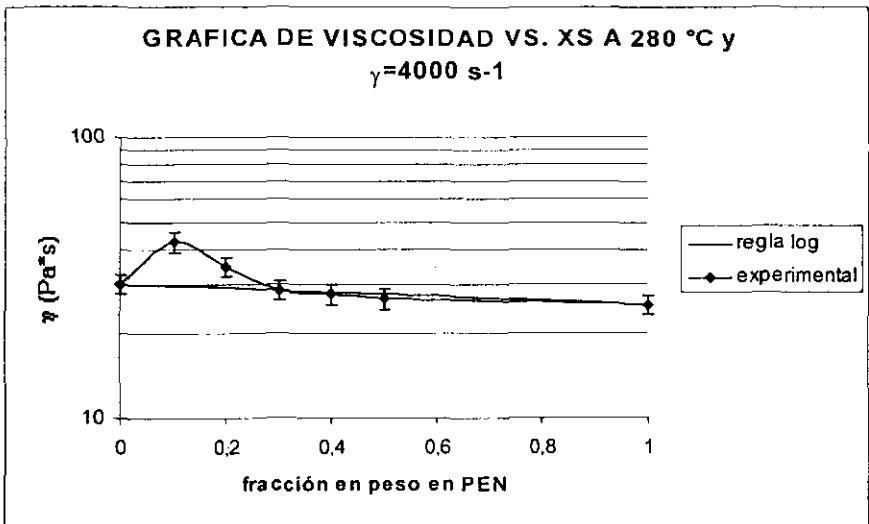


Figura 4.2.18. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $4000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$

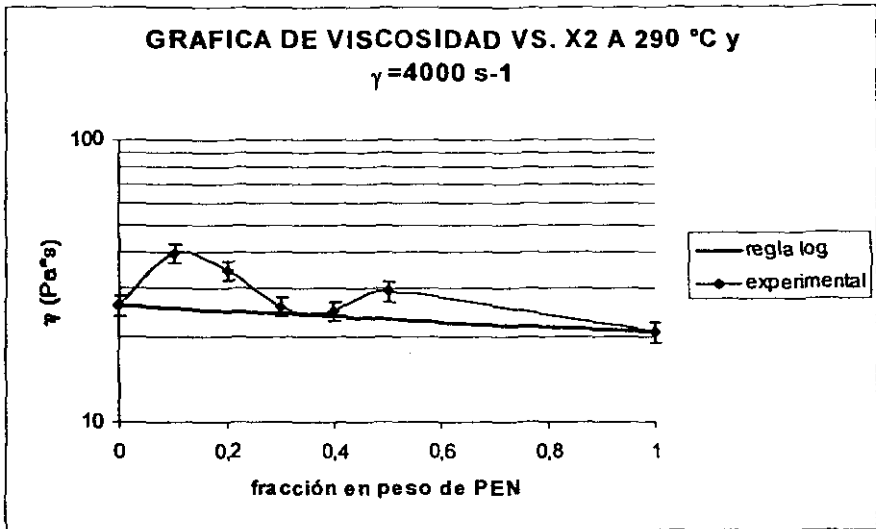


Figura 4.2.19. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una $\dot{\gamma}$ cte. de 4000 (s^{-1}) y una temperatura de 290 °C.

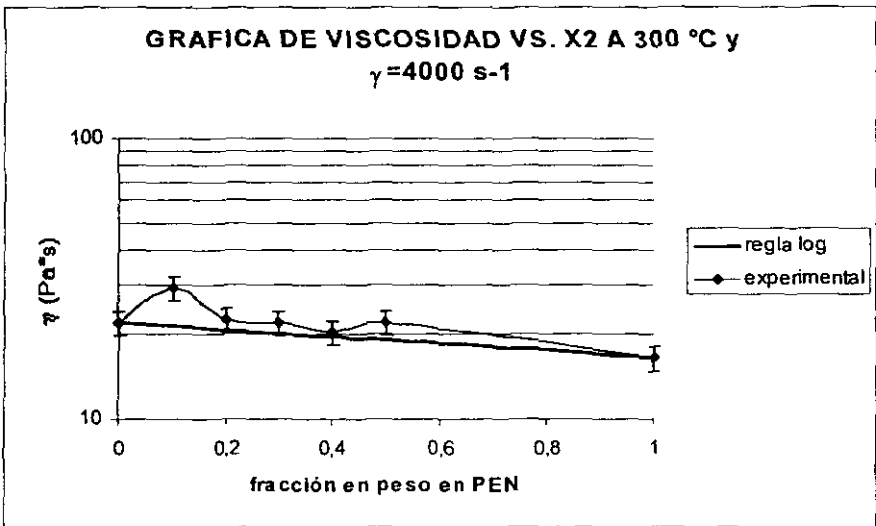


Figura 4.2.20. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una $\dot{\gamma}$ cte. de 4000 (s^{-1}) y una temperatura de 300 °C.

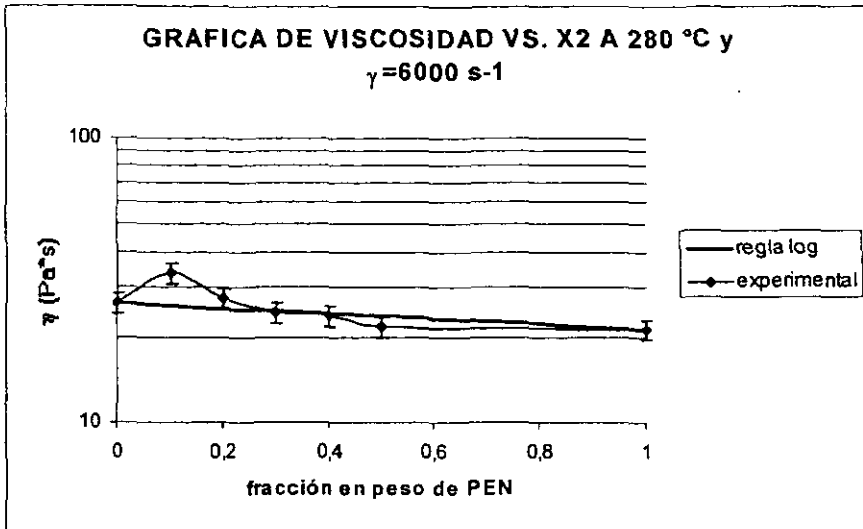


Figura 4.2.21. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $6000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

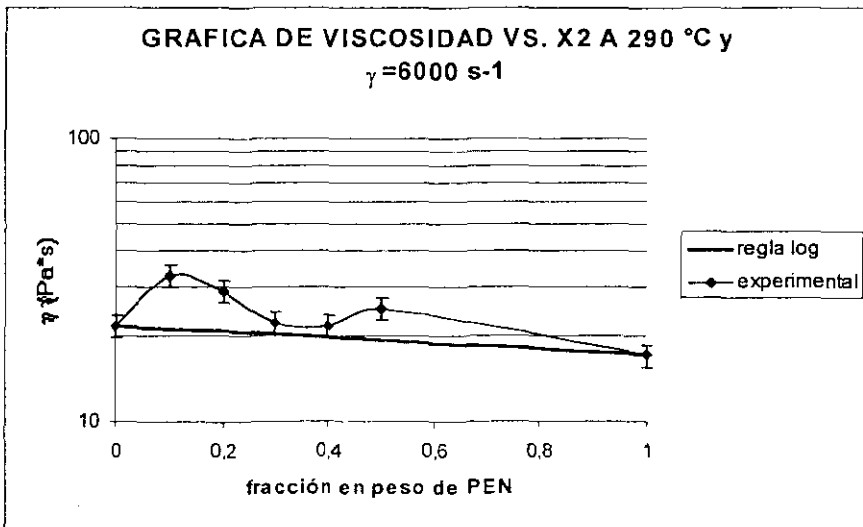


Figura 4.2.22. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $6000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

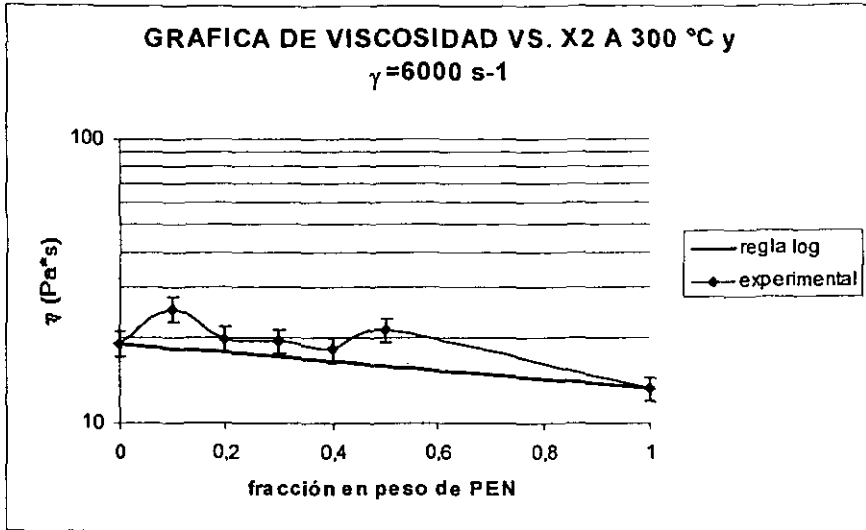


Figura 4.2.23. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de 6000 (s^{-1}) y una temperatura de 300 °C.

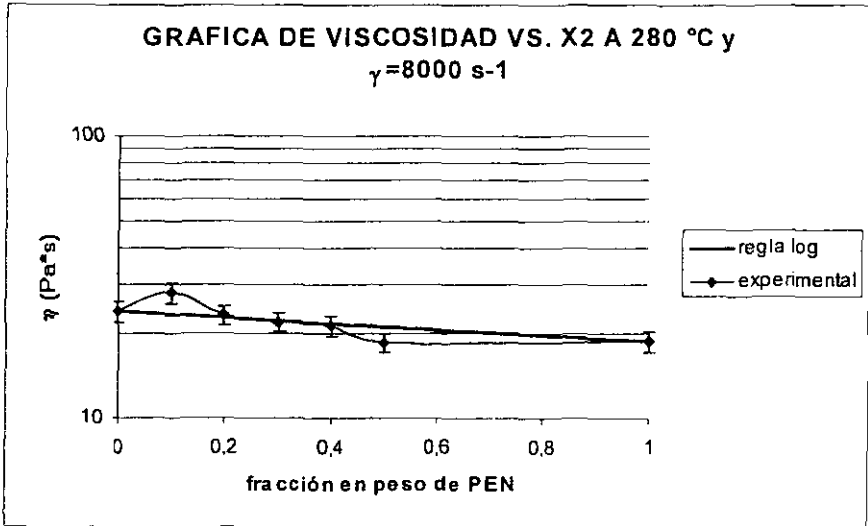


Figura 4.2.24. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de 8000 (s^{-1}) y una temperatura de 280 °C.

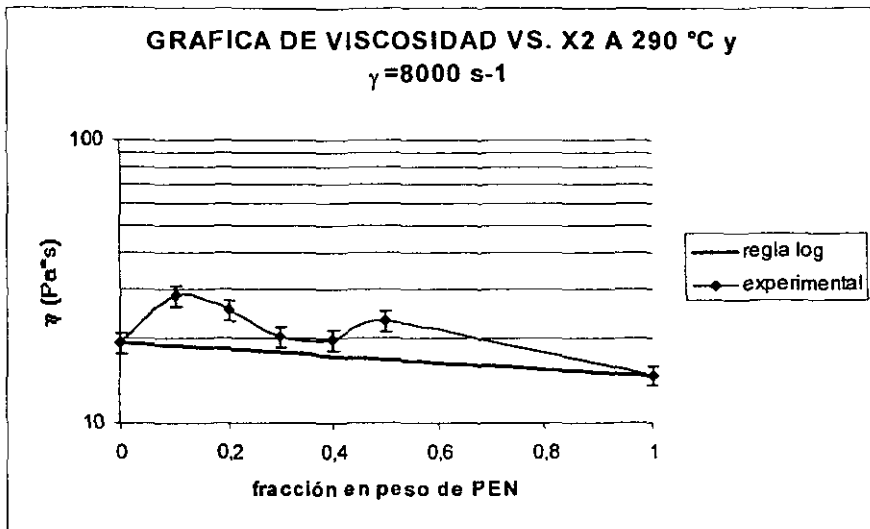


Figura 4.2.25. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $8000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

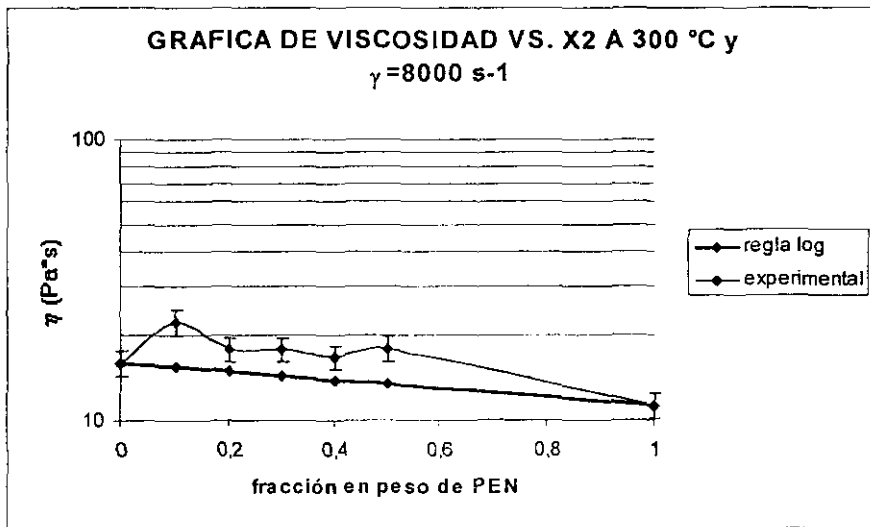


Figura 4.2.26. Gráfica de viscosidad vs. Composición de PEN de la mezcla PET-PEN a una γ cte. de $8000 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa que a velocidades de corte (y más bajas 1000 s^{-1}) hay una mayor miscibilidad ya que presentan desviaciones positivas a la regla de aditividad logarítmica [2][16], esto se observa en las mezclas de PET-PEN 90/10 y a la temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que como ejemplo la mezcla a una velocidad de corte de 3000 s^{-1} tiene desviaciones con respecto a la regla de aditividad logarítmica de aproximadamente 52 % (ver figura 4.2.15) mientras que la misma mezcla a 4000 s^{-1} tiene desviaciones de aproximadamente 42 % (ver figura 4.2.18).

Cuando se incrementa la temperatura las mezclas tienden a presentar mayores desviaciones respecto a la regla de aditividad logarítmica, tal es el caso de la mezcla PET-PEN 90/10 a una velocidad de corte de 4000 s^{-1} , en donde la desviación de la mezcla a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ es de aproximadamente 44 % y para $290 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 57 %.

A medida que aumenta la velocidad de corte las mezclas procesadas a más bajas temperaturas ($280 \text{ }^\circ\text{C}$) tienden a tener una separación de fases y después presentan inmiscibilidad. Tal es el caso de la figura 4.2.24 en donde a una γ de 4000 s^{-1} se llega a una miscibilidad crítica en la mezcla 70/30 y partir de ahí se presenta la inmiscibilidad (desviaciones negativas).

Las desviaciones positivas se deben a la generación de gotas que generan mayores esfuerzos, estas gotas se generan al aumentar la fase dispersa y tener una mejor distribución dentro de la fase matriz, lo que hace que el fluido se comporte como si fuera de una sola fase que opone mayor resistencia a fluir.

Por otro lado a medida que se incrementa la velocidad de corte, las mezclas procesadas a 300 °C presentan más miscibilidad, esto es debido a que al aumentar la velocidad de corte disminuye el tiempo de residencia en el extrusor y, a esta temperatura, la degradación se hace más patente. Al estar más tiempo en el extrusor los polímeros se mezclan mejor y existe mayor interacción entre ellos, pero a su vez la degradación es mayor por estar más tiempo en el extrusor a esa temperatura. Al estar las mezclas menos tiempo en el extrusor, el mezclado no se favorece y la degradación es mucho menor lo que hace que su viscosidad no disminuya tan drásticamente, por permanecer poco tiempo a esa temperatura, es decir, la degradación le afecta más que el poco mezclado que se tenga.

Otro fenómeno que se observa en las gráficas de aditividad logarítmica es que a medida que se aumentan las velocidades de corte y la temperatura, las mezclas de PET-PEN de mayor concentración (60/40 y 50/50 en peso) presentan miscibilidad, lo cual es posible debido que a altas temperaturas, pero a tiempos de residencia cortos (velocidades de corte altas), el PEN reacciona mejor con el PET y existe una menor degradación.

Otra razón por la cual se lleva a cabo la miscibilidad es que los componentes están íntimamente mezclados, debido al uso del extrusor de doble husillo que presenta un buen mezclado, tanto dispersivo como distributivo. Este mezclado es resultado del corte y de los esfuerzos elongacionales en la zona de intermezclado (zona donde se empalman los husillos). Los materiales son llevados a los huecos o espacios libres en los husillos y son expuestos a altos esfuerzos.

El análisis de las mezclas que se hizo por CDB fue a las mismas condiciones que para los compuestos puros.

Para las mezclas se hicieron las pruebas a una constante de 2000 s⁻¹ y tres distintas temperaturas.

Con el uso de la ecuación de Fox [16] se obtiene la T_g teórica de una mezcla, la cual está dada por:

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (4.2)$$

donde W₁ y W₂ son las fracciones en peso de los compuestos puros y T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de los compuestos puros, T_{gm} es la temperatura de transición vítrea de la mezcla.

Mezcla PET/PEN (%)	Temperatura de proc.	T _g (°C)	T _{cris} (°C)	T _m (°C)
100/0	280	74.7	133	241
90/10	280	80	145	250
	290	80	142	248
	300	72	173	240
70/30	280	88	172	244 y 263
	290	88	172	244
	300	-	-	233
50/50	280	94	184	237
	290	94	200	264
	300	93	-	235
0/100	280	125.9	204	281

Tabla 4.2.3 Resultados de análisis térmico de mezclas PET/PEN preparadas a una γ constante de 2000 s⁻¹.

En esta tabla se ven los resultados de toda la información que se obtiene del análisis térmico por CDB (calorimetría diferencial de barrido). Estos resultados se obtuvieron sobre muestras preparadas a una $\dot{\gamma}$ constante de 2000 s^{-1} . Se observa que la mezcla 90/10 es miscible ya que sólo presenta una sola T_g y un sólo valor de la temperatura de fundido (T_m) a las tres temperaturas, lo que concuerda satisfactoriamente con los resultados obtenidos por reología de mezclas y presentados anteriormente.

Para la mezcla 70/30 a la temperatura de 280 °C se observan dos puntos de fusión, lo cual hace que la mezcla sea parcialmente miscible aunque sí se presenta una sola T_g . El análisis por reología muestra que a estas mismas condiciones las mezclas 70/30 son miscibles. Los puntos de fusión pueden ser debidos a distintas formas de los cristales.

Para la mezcla 50/50 se observa que la mezcla a 280 y 290 °C son miscibles tanto por el criterio reológico como por análisis térmico, aunque en la mezcla de 300 °C ambos criterios se contradicen, ya que por reología es inmisible pero por análisis térmico sólo presenta una T_g . Esto puede ser atribuible a la degradación que sufre en el extrusor que hace que baje su viscosidad drásticamente, aunque por la alta temperatura y mayor tiempo de residencia o menor velocidad de deformación se genera una mayor interacción entre los polímeros, lo que hace que reaccionen y se forme el copolímero induciendo miscibilidad, al mismo tiempo se genera degradación de la mezcla y del copolímero disminuyendo drásticamente su viscosidad lo cual la hace parecer inmisible por el criterio reológico. Otra causa puede atribuirse al error experimental (7 a 10 %) ya que a la temperatura de 300 °C se presenta más error experimental para el cálculo de las viscosidades debido a que existen más fluctuaciones en gasto y presión, que son los parámetros necesarios para hacer el cálculo de viscosidades.

En la figura 4.2.27 se muestra la relación de la T_g contra el % en peso de PEN y se comparan los datos experimentales con la ecuación de Fox (ecuación 4.2). Las condiciones que se usaron fueron 290 °C y una γ de 2000 s⁻¹. Se hicieron las mezclas que tienen sólo una T_g , por eso se eligieron las condiciones de 290 °C y γ de 2000 s⁻¹ porque en este intervalo las mezclas son miscibles también por el criterio reológico.

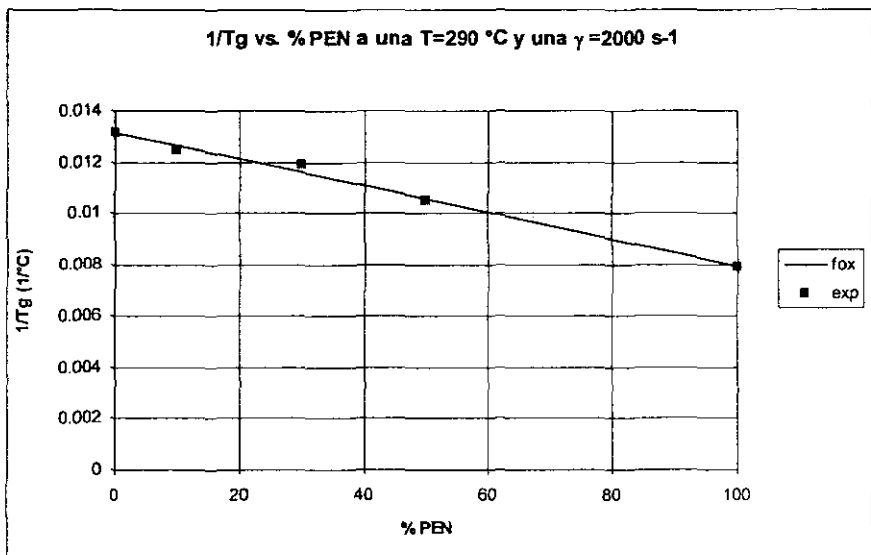


Figura 4.2.27 Gráfica de T_g vs. % en peso de PEN a una T de 290 °C y una γ de 2000 s⁻¹.

4.3 Análisis termodinámico

Para obtener el parámetro de interacción binario $\chi_{\text{PET-PEN}}$ se utiliza la ecuación modificada para dos polímeros cristalinos de Flory-Huggins [2][35]:

$$\frac{1}{T_m R \phi_A} + \frac{1}{\chi_{AB}} = \frac{\phi_B}{\phi_A \Delta H_A + \phi_B \Delta H_B} - \frac{\phi_B}{T_m \phi_A \left(\frac{R \ln \phi_A}{X_A} + \frac{\Delta H_A}{T_m^{\circ A}} \right)} - \frac{\phi_B}{T_m \phi_B \left(\frac{R \ln \phi_B}{X_B} + \frac{\Delta H_B}{T_m^{\circ B}} \right)} \quad (4.3)$$

donde T_m es la temperatura de fusión de la mezcla, ϕ_A y ϕ_B son la fracción volumen de los compuestos A y B respectivamente, ΔH_A y ΔH_B son las entalpías de fusión de los polímeros totalmente cristalinos, X_A y X_B son el grado de polimerización de A y B, $T_m^{\circ A}$ y $T_m^{\circ B}$ son las temperaturas de fusión de los polímeros totalmente cristalinos de A y B. R es el valor de la constante de los gases en J/molK.

Los valores de T_m se obtienen a partir de los termogramas a diferentes temperaturas, concentraciones y velocidades de corte.

Las fracciones volumen se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\phi_A = \frac{n_A X_A}{n_0} \quad \phi_B = \frac{n_B X_B}{n_0}$$

$$n_0 = n_A X_A + n_B X_B$$

$$n_A = \frac{W_A}{PM_A} \quad n_B = \frac{W_B}{PM_B}$$

$$X_A = \frac{PM_A}{PM_{0A}} \quad X_B = \frac{PM_B}{PM_{0B}}$$

donde W_A y W_B son las fracciones peso de los compuestos A y B, PM_A y PM_B son los pesos moleculares de A y B, PM_{0A} y PM_{0B} son los pesos moleculares de los monómeros A y B.

El compuesto A es el PET y el compuesto B es el PEN. Los pesos moleculares de PET y PEN son obtenidos a partir de viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca se obtiene mediante el siguiente procedimiento:

1. Se siguió la norma ASTM No. D4603-91[38] para la determinación de la viscosidad inherente del PET y poliésteres afines.
2. Se prepararon soluciones de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano en una proporción 60/40 % por peso a concentraciones de polímero de 0.5 g/dl.
3. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro Ubbelohde 1B, Temp. 30 °C (para garantizar temperatura de operación constante se empleó un termostato marca Gecne modelo TW-16D).
4. Se efectuaron 5 mediciones para cada muestra y se promediaron los tiempos de flujo. Con la siguiente fórmula se calculó la viscosidad inherente:

$$\eta_{inh} (30 \text{ }^\circ\text{C}) = \ln \eta_r / C$$

η_{inh} = viscosidad inherente

$\eta_r = t/t_0$ = viscosidad relativa

t = tiempo de flujo de la solución polimérica, seg.

t₀ = tiempo de flujo del disolvente, seg.

C = concentración de la solución, g/dl.

Algunos investigadores han propuesto ecuaciones para determinar la viscosidad intrínseca de una solución polimérica a partir de una sola medición de la viscosidad relativa (η_r) o específica (η_{sp}), lo que evita pérdida de tiempo y principalmente de material.

Una relación de este tipo es la conocida como de Billmeyer[38]:

$$[\eta] = 0.25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C$$

$[\eta]$ = viscosidad intrínseca

η_r = viscosidad relativa

C = concentración, g/dl.

5. El valor de la viscosidad intrínseca obtenido para cada uno de los polímeros fue sustituido en la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_n^a$$

donde K y a son las constantes de Mark-Houwink y para PET son $K=0.000761$ y $a=0.67$, para PEN $K=0.000475$ y $a=0.747$ [39][40]. Los valores obtenidos de las viscosidades intrínsecas son 0.85 dl/g para PET y 0.53 dl/g para PEN. El peso molecular que se obtiene para PET (compuesto A) es de 35281 g/mol y para PEN (compuesto B) de 12115 g/mol.

Los pesos moleculares de los monómeros se obtienen a partir de la estructura de cada polímero. Para PET es 192 g/mol y para PEN 242 g/mol. Conociendo los pesos moleculares de los polímeros y los monómeros los valores de X_A y X_B son 183 y 50 respectivamente.

Los ΔH_A y ΔH_B obtenidos de la literatura[11][33] son 22579 y 25008 J/mol respectivamente y los valores de $T_{m\ A}^{\circ}$ y $T_{m\ B}^{\circ}$ son 553 y 573 K respectivamente.

Teniendo todos los parámetros se varía la composición; a cada composición le corresponde una temperatura de fusión de la mezcla. Considerando "Y" el lado derecho de la ecuación 4.3 y "X" el lado izquierdo de la misma ecuación y ajustando a una línea recta se obtiene el valor de la pendiente que es $1/\chi_{AB}$; se calcula el valor inverso de la pendiente y se obtiene el parámetro de interacción binario χ_{AB} . Los cálculos se hacen con tres diferentes composiciones, a una temperatura y velocidad de corte constantes. Las composiciones son 10 , 30 , 50 % en peso de PEN. A cada composición le corresponde una temperatura de fusión de mezclado y a partir de esto se hace el análisis mencionado anteriormente.

Un ejemplo del cálculo del parámetro de interacción es el que se muestra en la siguiente tabla para el sistema PET-PEN a 280 °C y una velocidad de corte de 2000 s⁻¹ (tabla 4.2.4).

% PEN	ϕ_{PEN}	T_M (°C)	X(mol/J)	Y(mol/J)	Pend.	χ_{AB}
10	0.0811	250	0.00022	$4.48 \cdot 10^{-5}$		
30	0.2531	244	0.00025	$4.65 \cdot 10^{-5}$	-0.2008	-4.977
50	0.4424	245	0.00028	$4.97 \cdot 10^{-5}$		

Tabla 4.2.4. Tabla para el cálculo del parámetro de interacción del sistema PET-PEN a 290 °C y veloc. de corte de 2000 s⁻¹.

T proceso °C	Vel. de corte s ⁻¹	χ_{AB}
280	2000	-4.97771
290	2000	-5.04954
300	2000	-5.32432
280	4000	-4.82100
290	4000	-4.89058

Tabla 4.2.5. Parámetros de interacción obtenidos a distintas condiciones de procesamiento.

Los valores de los parámetros de interacción de las mezclas a diferentes condiciones de procesamiento son negativos, lo que indica que estas mezclas son miscibles. Sistemas miscibles con valores negativos en el parámetro de interacción ya han sido reportados por muchos autores, obtenidos por distintos métodos para medir el parámetro de interacción, como son: por dispersión de luz y cromatografía de gases por inversión de fases[2][35].

A partir del parámetro de interacción binario χ_{AB} se calcula la energía libre de Gibbs dada por Flory-Huggins:

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{\phi_1}{X_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{X_2} \ln \phi_2 + \chi_{AB} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.4)$$

En la gráfica 4.3.30 se muestra el diagrama de la energía libre de Gibbs contra fracción mol de PEN para el sistema PET-PEN a tres distintas temperaturas de proceso y 2 diferentes velocidades de deformación.

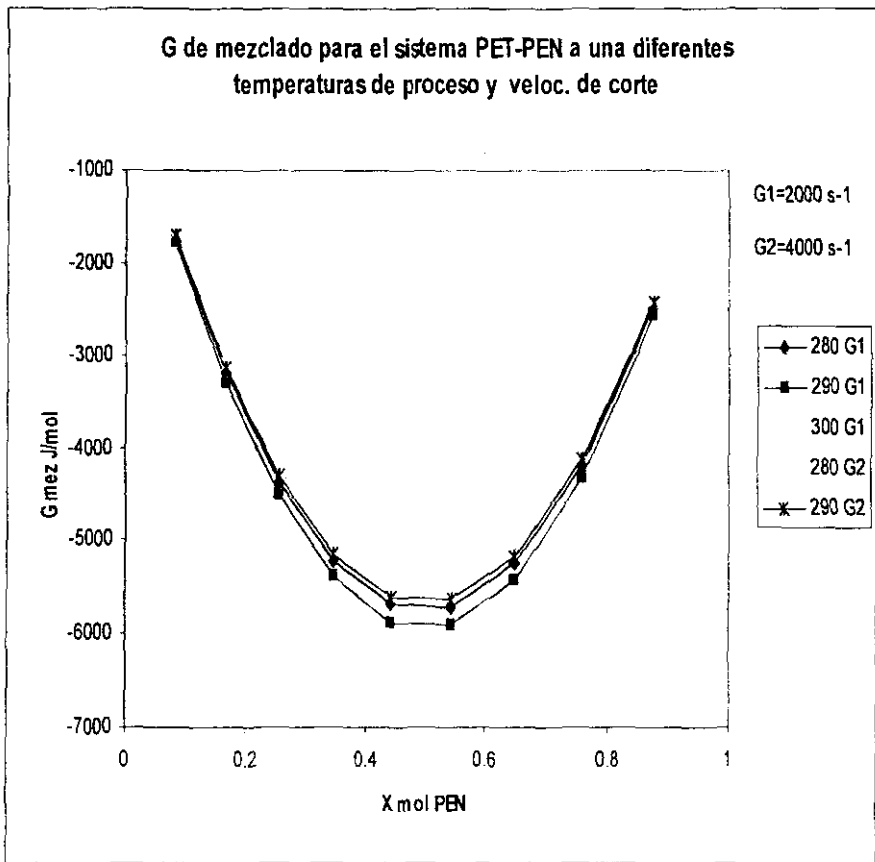


Figura 4.2.30. Gráfica de ΔG mezclado vs. X mol de PEN.

Los datos de 10, 30 y 50 % en peso de PEN son los obtenidos experimentalmente, todos los demás sirven para completar el diagrama. Por esto el diagrama de energía libre de Gibbs no es del todo confiable aunque el sistema parezca completamente miscible, debido a que se hizo el cálculo del parámetro de interacción con sólo tres datos experimentales en donde al tener pocos puntos, la ecuación 4.3 que se usa para el cálculo del parámetro de interacción si se ajusta a una línea recta, pero si se considerarán mucho más puntos, la ecuación 4.3 tal vez ya no se ajustaría a una línea recta y esta ecuación ya no aplicaría para este sistema.

Para que exista miscibilidad es necesario que la energía libre de Gibbs sea negativa. En todas las curvas obtenidas se observa que si son miscibles y que al aumentar la temperatura aumenta la miscibilidad; a velocidades de deformación más bajas y una temperatura constante, la miscibilidad es mayor. Esto concuerda con lo obtenido por criterios reológicos, en donde se obtienen resultados similares.

El parámetro que determina que disminuya o aumente la energía libre de Gibbs es el punto de fusión de la mezcla. Un ejemplo de esto es el sistema PET-PEN a 280 °C que tiene mayores puntos de fusión que el sistema PET-PEN a 290 °C (tabla 4.2.3) tiene un parámetro de interacción menos negativo que el del sistema PET-PEN 290 °C (tabla 4.2.4). Al ser menos negativo el parámetro de interacción hace que la energía libre de Gibbs aumente. Aunque los cambios no son muy significativos ya que los parámetros de interacción binarios no varían mucho de un valor a otro (ver tabla 4.2.4).

Por resonancia magnética nuclear se calculó el porcentaje de transesterificación (ecuación 2.7.1), así como el grado al azar (B ecuación 2.7.4.). Los resultados se muestran en la tabla 4.2.6.

PET/PEN % en peso	Temperatura de proc. °C	% de trans.	Grado al azar B
90/10	280	No se percibe	0.24
	290	No se percibe	
	300	12	
70/30	280	8	0.13
	290	11	0.16
	300	14	0.19
50/50	280	7	0.09
	290	14	0.15
	300	18	0.20

Tabla 4.2.6. Resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear.

En publicaciones reportadas [7][8][24][30] se ha propuesto la idea de que la miscibilidad de las mezclas puede estar determinada por las reacciones de intercambio o de transesterificación y en la formación de un copolímero en bloque o al azar.

Los resultados obtenidos por RMN contrastan con los obtenidos por reología y análisis térmico en algunas mezclas, tal es el caso de la mezcla 90/10 en donde sólo se percibe formación de copolímero en 300 °C (figura A.22). Esto puede ser atribuible a que la mezcla no sea completamente miscible y no forme copolímero, pudiendo existir dos fases (figuras A.16, y A.19). Es decir, que exista una fase dispersa bien distribuida en la matriz con dominios muy pequeños que no se alcanzan a detectar por la técnica de CDB que hace aparecer miscible por esta técnica.

En la mezcla 70/30 los resultados obtenidos por RMN guardan cierta concordancia con los obtenidos por reología y análisis térmico, ya que se observa un aumento en la transesterificación al aumentar la temperatura de 280°C a 290 °C pero ya no concuerdan para las mezclas de 300 °C en donde por reología se ve una menor miscibilidad provocada por la degradación. Es decir, al aumentar la temperatura aumenta el % de transesterificación, pero a su vez el sistema se degrada más al estar a esa temperatura.

Lo mismo sucede para la mezcla 50/50, en donde para el caso de la reología de mezclas a temperaturas altas se obtienen viscosidades por debajo de la regla de aditividad logarítmica (figura 4.2.14), lo cual hace que no se pueda encontrar una relación directa entre % de transesterificación y miscibilidad por el criterio reológico ya que aunque una mezcla muestre un alto % de transesterificación (tabla 4.2.6.), esa mezcla al mismo tiempo que se forma el copolímero sufre degradación, reduciendo el peso molecular de la mezcla, pero por el criterio reológico no es tan miscible debido a la disminución drástica de la viscosidad por la degradación.

A medida que reaccionan el PET Y el PEN primero se va formando un copolímero en bloque y

A medida que aumenta el grado de transesterificación aumenta el grado al azar del copolímero. Este copolímero contribuye a que se tenga mayor miscibilidad en la mezcla ya que con alto porcentaje de transesterificación se obtienen mezclas más miscibles aunque existen excepciones como la mezcla PET/PEN 50/50 que ya ha sido mencionada anteriormente.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

En las mezclas miscibles se obtienen mayores desviaciones positivas a la regla logarítmica, existiendo por tanto, fuerzas de atracción que hacen que la viscosidad aumente. Este sistema (PET/PEN) ya se había estudiado y se había encontrado que es parcialmente miscible por métodos Calorimétricos (CDB) y resonancia magnética nuclear [26][30] pero no por métodos reológicos.

A mayor temperatura (300 °C) se observan desviaciones negativas a la regla logarítmica, lo cual es atribuible a una inmiscibilidad [27]. Otra razón es que al procesar estos polímeros a temperaturas tan altas sufren una ruptura de cadenas, es decir, el polímero se degrada, y las fases tienden a separarse.

Las mezclas que presentan desviaciones positivas a la regla logarítmica tienen una mayor miscibilidad, existiendo por tanto, fuerzas de atracción que hacen que la viscosidad aumente. y las mezclas que presentan desviaciones negativas tienen menor miscibilidad, lo cual está de acuerdo también con los resultados de análisis térmico.

Existe la posibilidad de que la modificación de la homogeneidad y el comportamiento térmico de las mezclas sea consecuencia de las reacciones de intercambio o transesterificación que se producen en el estado fundido, aunque hubo excepciones a esta regla, tal es el caso de la mezcla 50/50 a 300 °C.

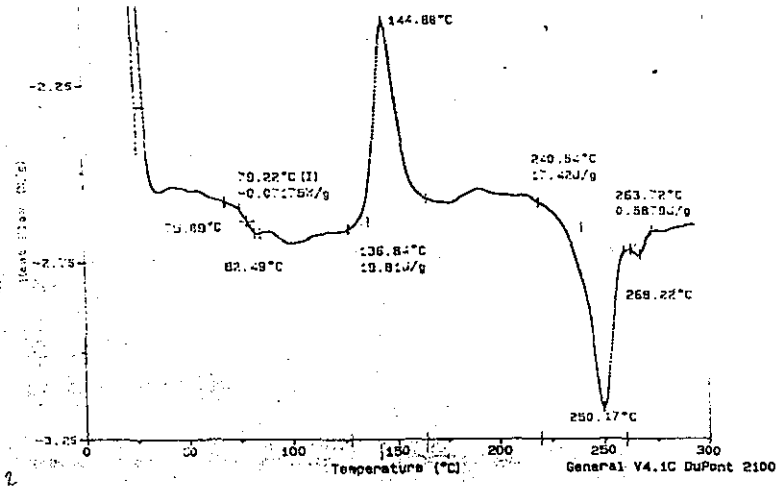
Los sistemas más interesantes fueron las mezclas 90/10, 70/30 a 290 °C y velocidades de corte moderadas (2000 s⁻¹) y mezclas de 50/50 a 300 °C a velocidades de corte altas (8000 s⁻¹). Estas mezclas mostraron ser miscibles y presentar una sola T_g. La mezcla 90/10 es la mezcla más barata pero su T_g sólo tiene un ligero aumento (aprox. 5 %) sobre la T_g del PET, lo cual todavía no la hace conveniente para aplicaciones en el llenado de botellas en caliente. La mezcla 70/30 resulta tener una T_g mayor pero su costo es mayor. Esta mezcla puede ser usada para botellas que serán llenadas en caliente ya que su T_g es de 90 °C. Las pruebas que se les aplica para poder ser llenadas en caliente usan el criterio de la temperatura Vicat que es unos 10 °C más alta que la T_g. La mezcla 50/50 tiene una T_g mayor pero su costo es bastante alto, y desde el punto de vista económico no resulta conveniente utilizar las mezclas que tienen cada vez más contenido de PEN debido a que este polímero es 5 veces más caro que el PET. Así, aunque resulte tener buena miscibilidad, es más conveniente usar la mezcla que contiene menor contenido de PEN.

En las gráficas de la regla de aditividad logarítmica se observa que existen tanto desviaciones positivas como negativas, lo cual hace a este sistema (PET-PEN) un sistema parcialmente miscible. Bajo el criterio termodinámico, se encontró que el sistema era miscible dentro de los puntos estudiados aunque no se hizo un estudio más completo para saber si existen regiones de inmiscibilidad en donde las fases tienden a separarse para formar lo que se conoce como descomposición espinodal (inestable) y binodal (metaestable).

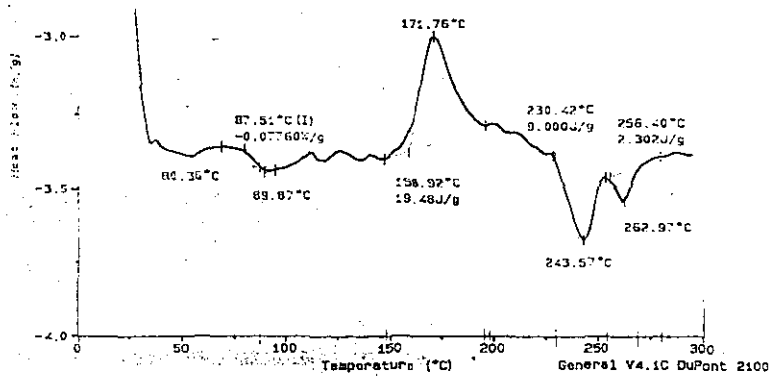
De todo lo descrito anteriormente se concluye que con la ayuda de relaciones reológicas; como es el modelo de ley de potencia para fluidos pseudoplásticos y la regla de aditividad logarítmica para reología de mezclas, y termodinámicas; como el criterio de la temperatura de transición vítrea y el parámetro de interacción binario. Del sistema estudiado pueden establecerse formulaciones, como las mezclas 90/10 y 70/30 a 290 °C y velocidad de corte de 2000 s⁻¹ que pueden ser procesadas en equipos como extrusores e inyectoras.

Apéndice A

Termogramas de DSC y Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

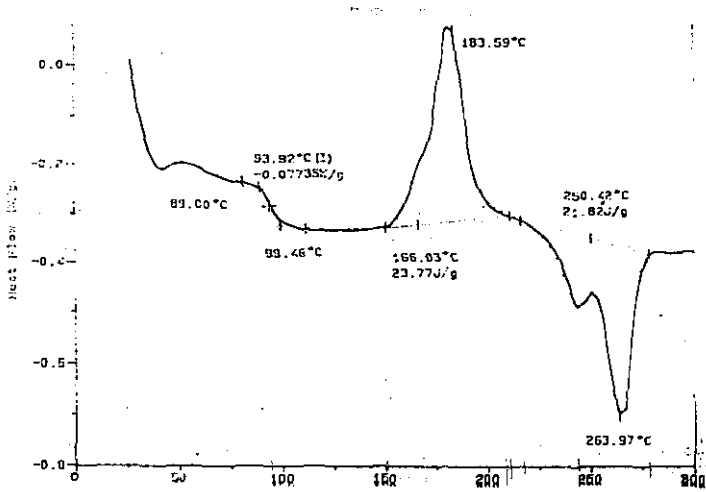


A.1 Termograma de la mezcla PET-PEN 90/10 a 280 °C y γ de 2000 s⁻¹.

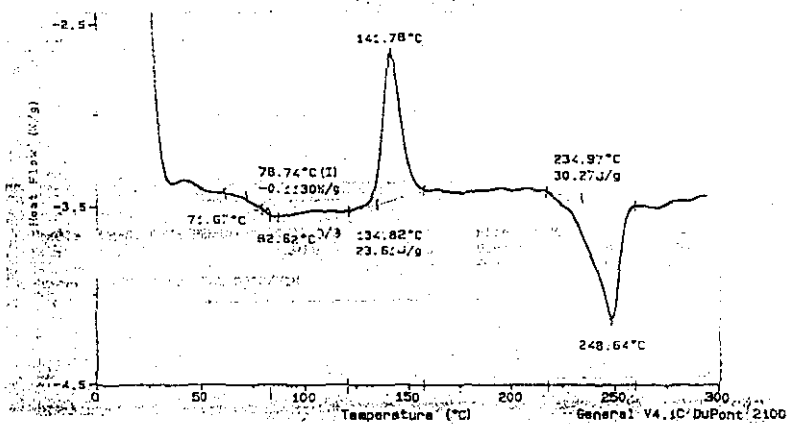


A.2 Termograma de la mezcla PET-PEN 70/30 a 280 °C y γ de 2000 s⁻¹.

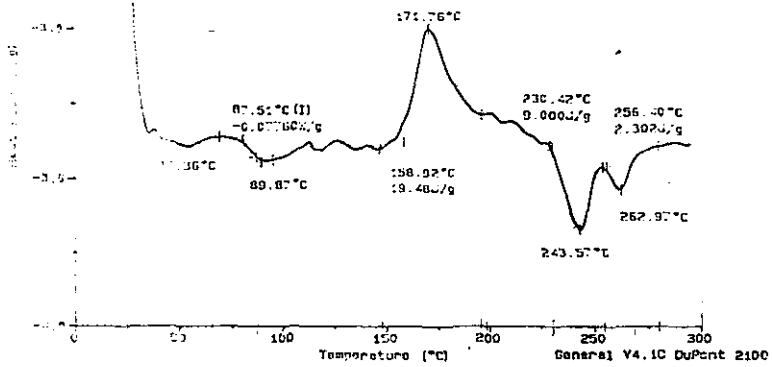
ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



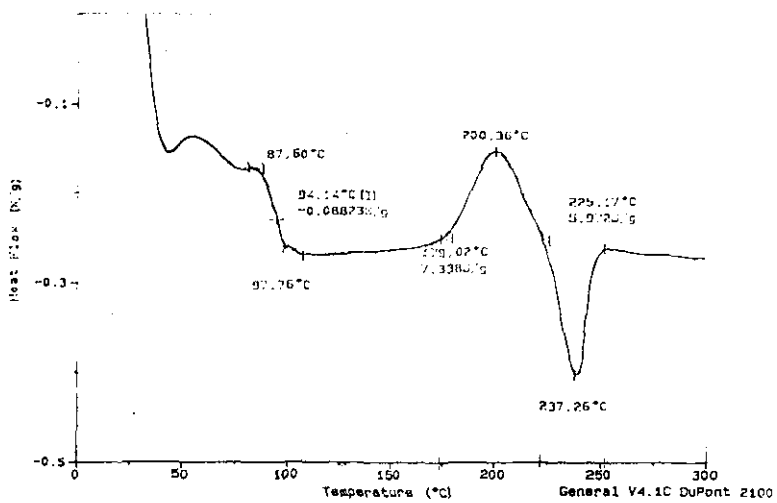
A.3 Termograma de la mezcla PET-PEN 50/50 a 280 °C y γ de 2000 s⁻¹.



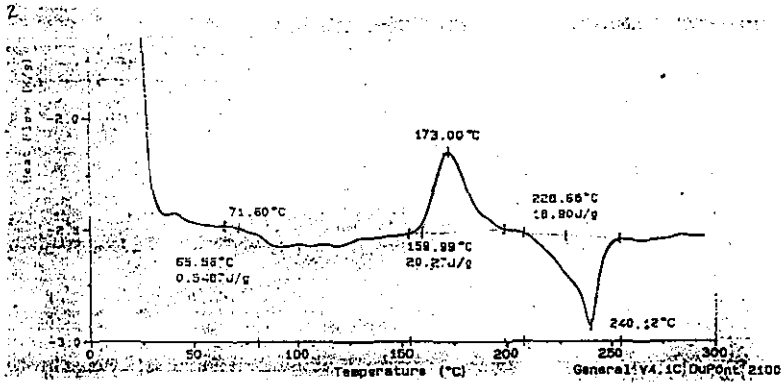
A.4 Termograma de la mezcla PET-PEN 90/10 a 290 °C y γ de 2000 s⁻¹.



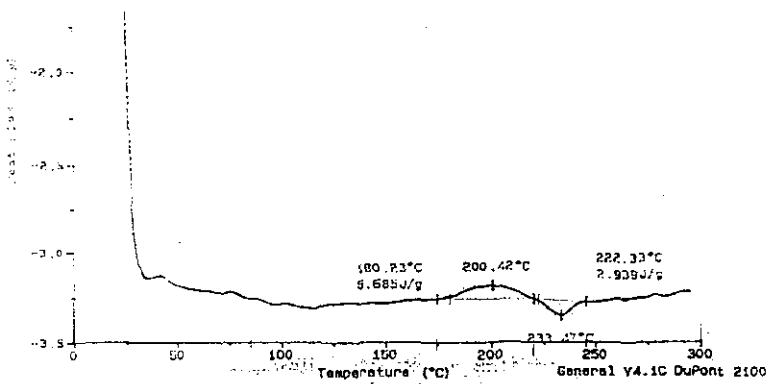
A.5 Termograma de la mezcla PET-PEN 70/30 a 290 °C y γ de 2000 s⁻¹.



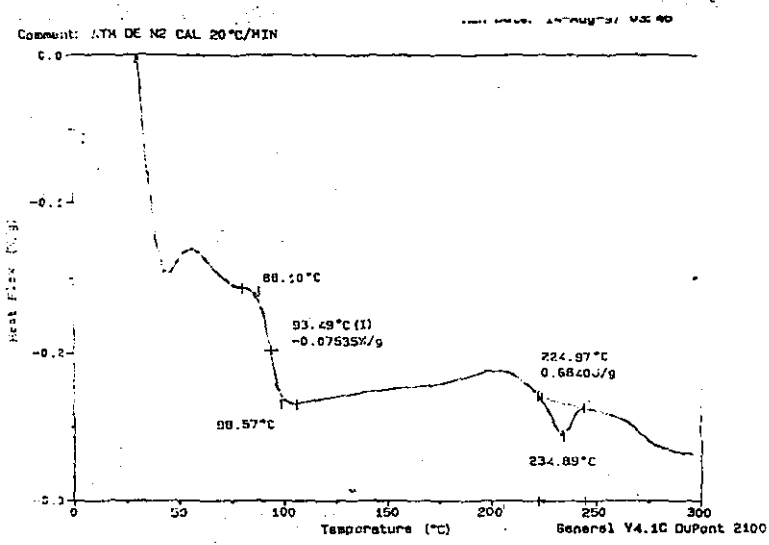
A.6 Termograma de la mezcla PET-PEN 50/50 a 290 °C y γ de 2000 s⁻¹.



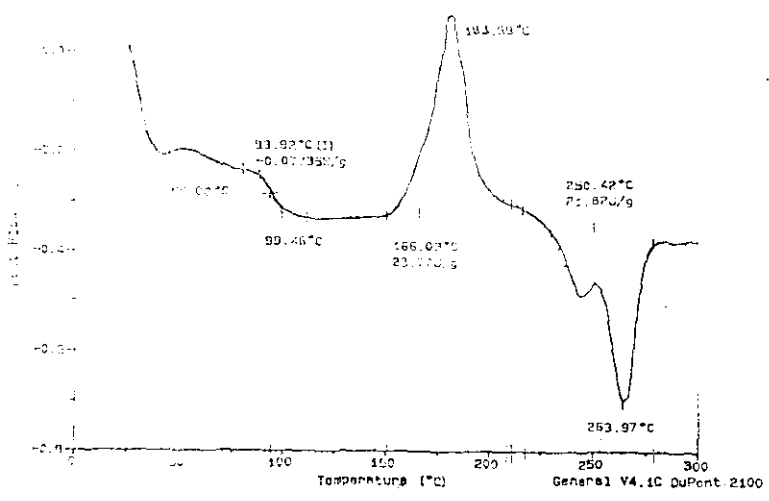
A.7 Termograma de la mezcla PET-PEN 90/10 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹.



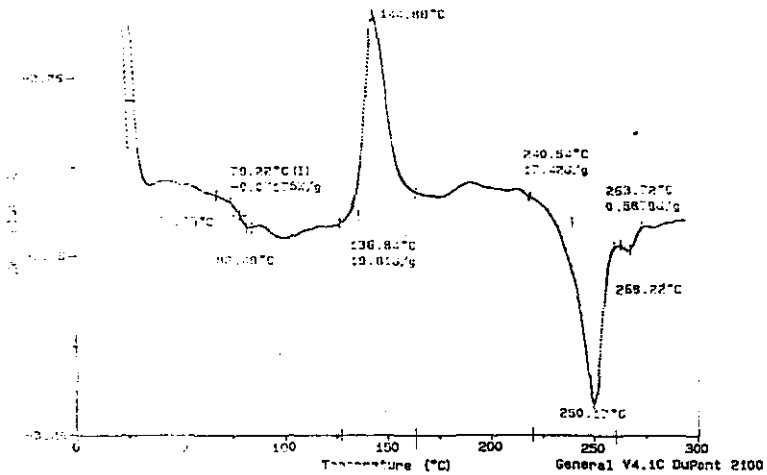
A.8 Termograma de la mezcla PET-PEN 70/30 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹.



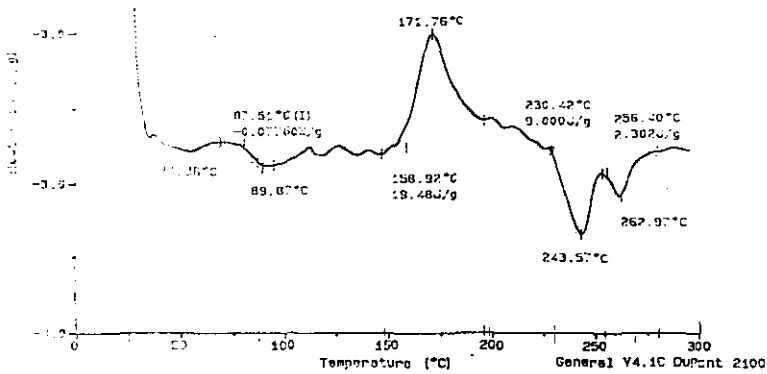
A.9 Termograma de la mezcla PET-PEN 50/50 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹.



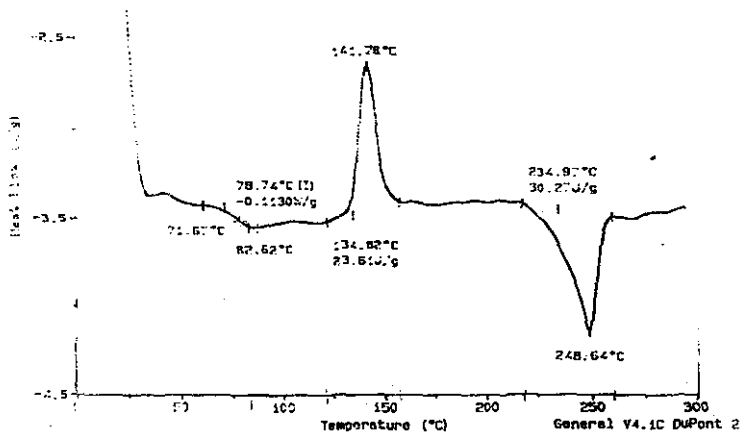
A.10 Termograma de la mezcla PET-PEN 90/10 a 280 °C y γ de 4000 s⁻¹.



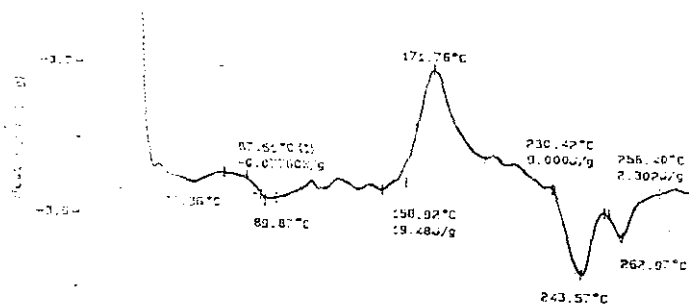
A.11 Termograma de la mezcla PET-PEN 70/30 a 280 °C y γ de 4000 s⁻¹.



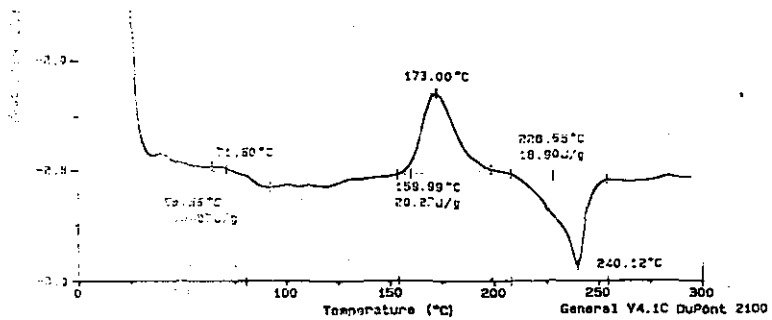
A.12 Termograma de la mezcla PET-PEN 50/50 a 280 °C y γ de 4000 s⁻¹.



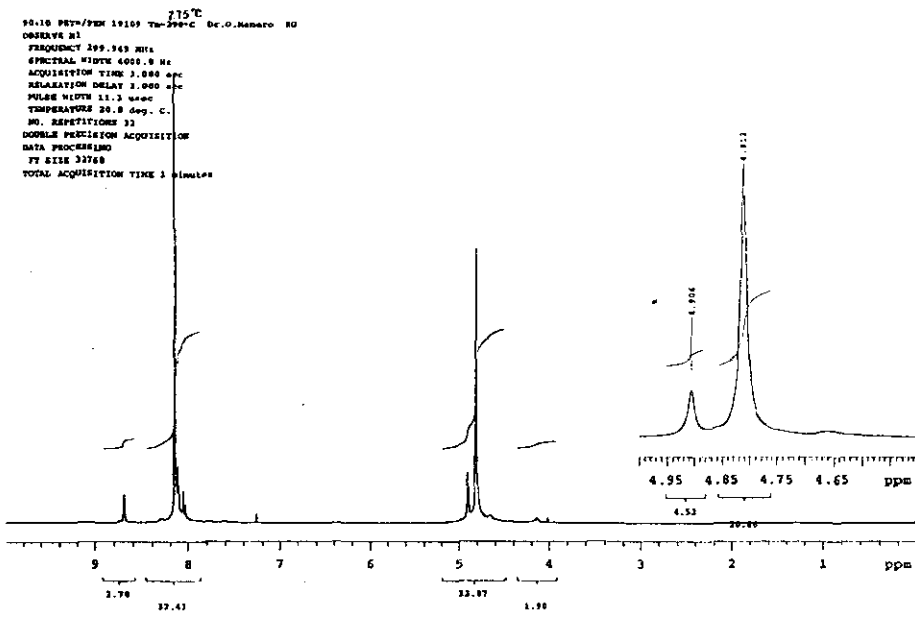
A.13 Termograma de la mezcla PET-PEN 90/10 a 290 °C y γ de 4000 s⁻¹.



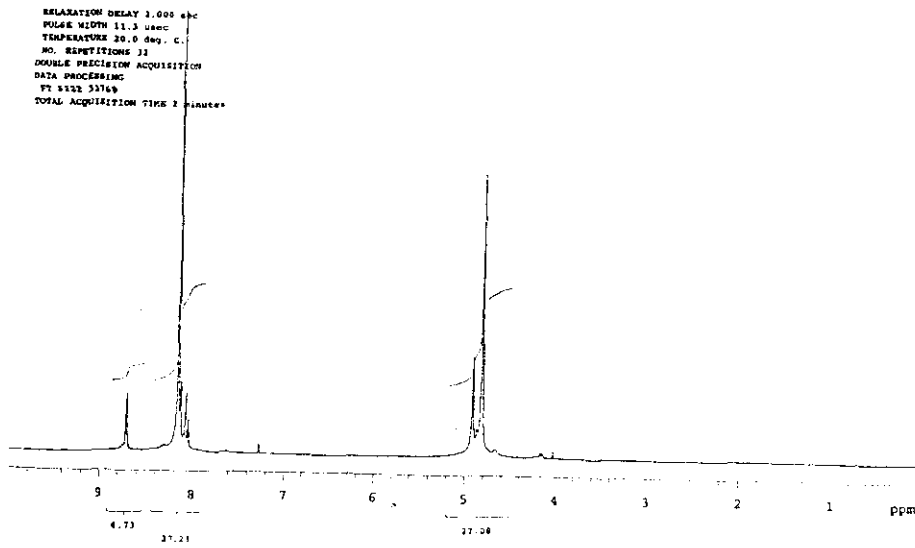
A.14 Termograma de la mezcla PET-PEN 70/30 a 290 °C y γ de 4000 s⁻¹.



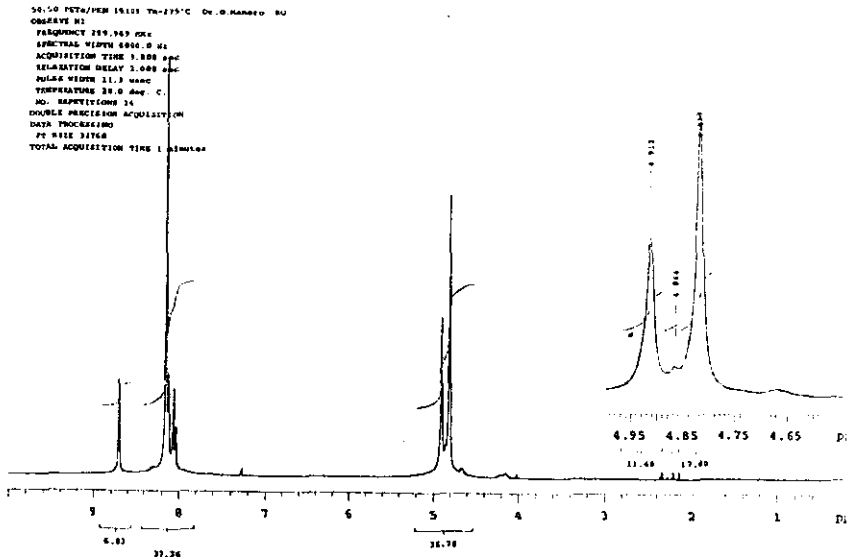
A.15 Termograma de la mezcla PET-PEN 50/50 a 290 °C y γ de 4000 s⁻¹.



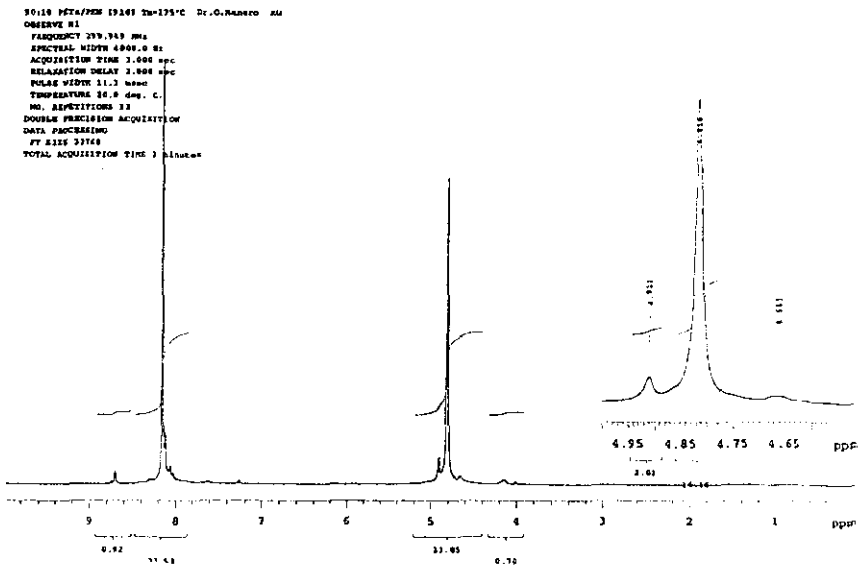
A.16 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 90/10 a 280 °C y γ de 2000 s⁻¹



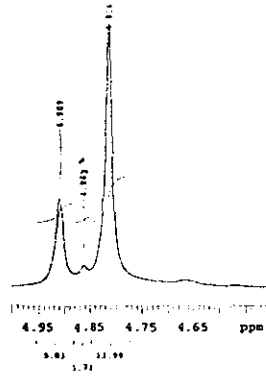
A.17 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 70/30 a 280 °C y γ de 2000 s⁻¹



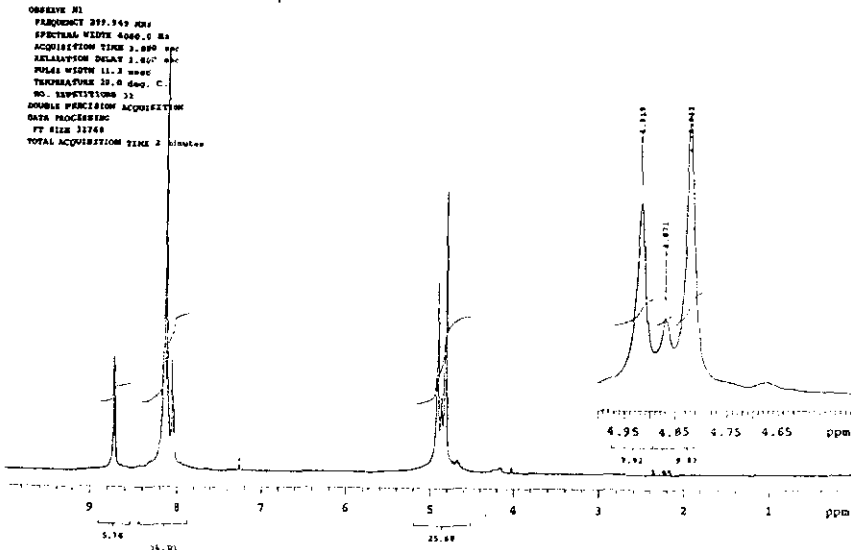
A.18 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 50/50 a 280 °C y γ de 2000 s



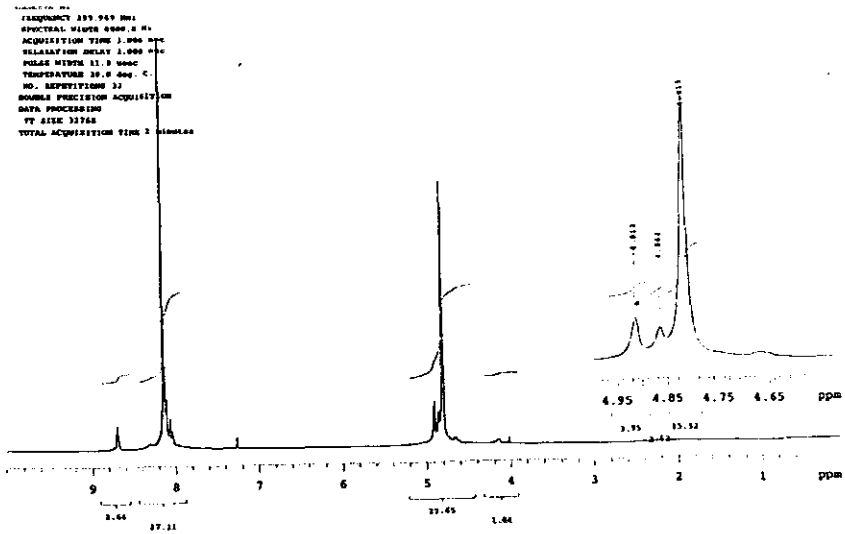
A.19 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 90/10 a 290 °C y γ de 2000 s



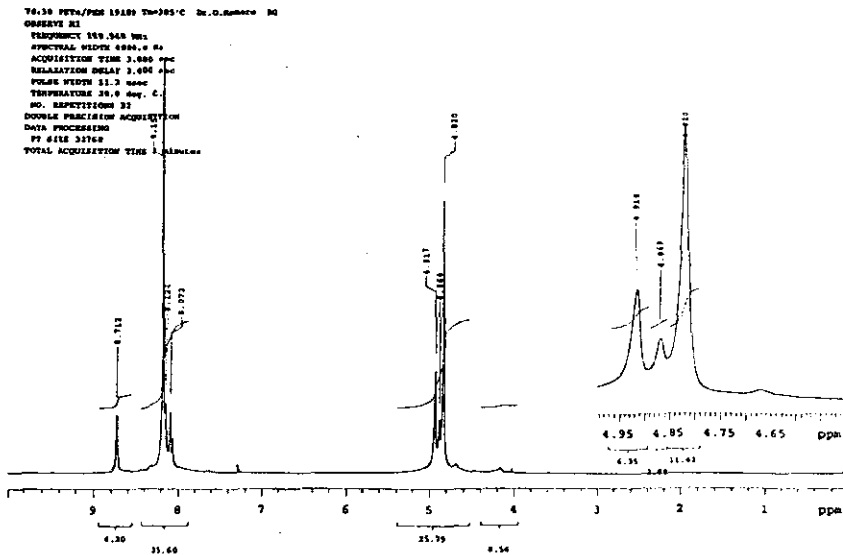
A.20 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 70/30 a 290 °C y γ de 2000 s



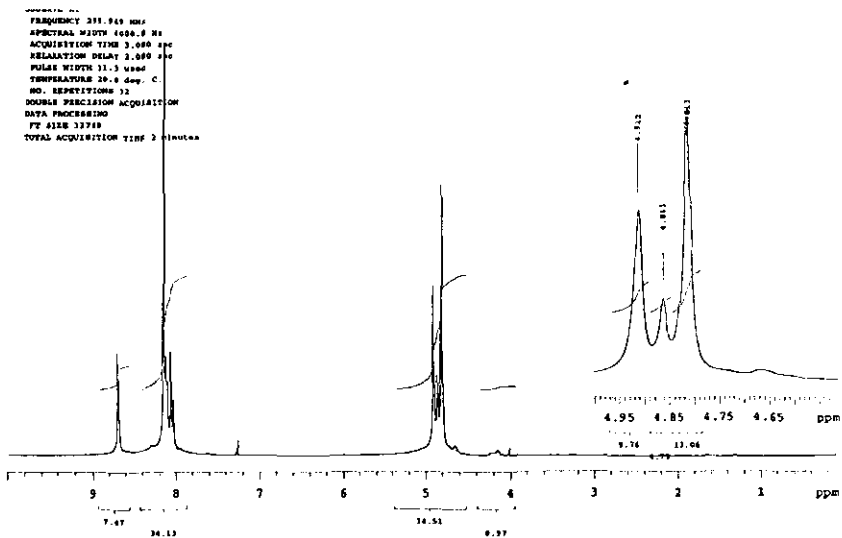
A.21 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 50/50 a 290 °C y γ de 2000 s



A.22 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 90/10 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹



A.23 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 70/30 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹



A.24 Espectro de RMN de la mezcla PET-PEN 50/50 a 300 °C y γ de 2000 s⁻¹

1.

Apéndice B

Programa de Cómputo para obtener los coeficientes del Polinomio de Klein

CLS

10 REM POLINOMIO DE KLEIN RO

20 REM

40 DIM X(100),D(7),E(6),A(6,7)

50 INPUT "CUANTOS DATOS GAMA,T,VISC= ";N

55 M=5

60 M1=6

70 M2=7

80 FOR I=1 TO M2

90 D(I)=0

100 FOR J=1 TO M1

110 A(J,I)=0

120 NEXT J

130 NEXT I

230 FOR K=1 TO N

250 INPUT "VALOR DE G,T,VISC= ";G,T,E1

260 X(M1)=LOG(.021*E1/144)

270 X(1)=LOG(G)

275 X(2)=X(1)^2

280 X(3)=1.8*T+32

```

290 X(4)=X(3)^2
300 X(5)=X(1)*X(3)
320 D(M2)=D(M2)+X(M1)^2
330 D(1)=A(1,M2)+X(M1)
340 A(1,M2)=D(1)
350 FOR I=1 TO M
360 I1=I+1
370 A(I1,1)=A(1,I1)+X(I)
380 A(1,I1)=A(I1,1)
390 D(I1)=A(I1,M2)+X(I)*X(M1)
400 A(I1,M2)=D(I1)
410 FOR J=1 TO M
420 J1=J+1
430 A(I1,J1)=A(I1,J1)+X(I)*X(J)
440 A(J1,I1)=A(I1,J1)
450 NEXT J
460 NEXT I
470 NEXT K
FOR K=1 TO N
PRINT "NUMERO";K
PRINT "GAMA";G
PRINT "T";T

```

```

PRINT "X(1)=";X(1)

PRINT "X(2)=";X(2)/X(1)

NEXT K

480 A(1,1)=N

490 FOR I=2 TO M1

500 E(I)=A(1,I)

510 NEXT I

520 FOR I=1 TO M1

530 FOR J=I TO M1

540 IF A(J,I)<>0 THEN 580

550 NEXT J

560 PRINT "KEINE EINDEUTIGE LOESUNG"

570 STOP

580 FOR K=1 TO M2

590 B=A(I,K)

600 A(I,K)=A(J,K)

610 A(J,K)=B

620 NEXT K

630 C=1/A(I,I)

640 FOR K=1 TO M2

650 A(I,K)=C*A(I,K)

660 NEXT K

```

```
670 FOR J=1 TO M1
680 IF J=I THEN 730
690 C=-A(J,I)
700 FOR K=1 TO M2
710 A(J,K)=A(J,K)+C*A(I,K)
720 NEXT K
730 NEXT J
740 NEXT I
750 REM PRINT " "
760 PRINT "A0=";TAB(8);A(1,M2)
765 PRINT "A1=";TAB(8);A(2,M2)
770 PRINT "A11=";TAB(8);A(3,M2)
775 PRINT "A2=";TAB(8);A(4,M2)
780 PRINT "A22=";TAB(8);A(5,M2)
785 PRINT "A12=";TAB(8);A(6,M2)
790 STOP
800 REM A('LL)=##.###^####
810 END
```

BIBLIOGRAFÍA

1. **TERCEL (Resina PET)**. Boletín técnico de Celanese, 1993.
2. Utracki. L. A. **Polymer Alloys and Blends**. Ed. Hanser, Germany, 1990.
3. Rodríguez. F. **Principios de Sistemas de polímeros**. Editorial Reverte, España, 1982.
4. Xanthos. M. **Polym. Eng. Sci**, vol. 31, No. 13 pp 1723-1727, 1992.
5. Tadamoto. T. **Advances in polymer technology**. vol. 11, No. 2 pp 135-139, 1992.
6. Utracki L.A. **Polym. Eng. Sci**, vol. 27, pp 1523-1530, 1987.
7. Maurizio F. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 55, pp 1157-1163, 1995.
8. Ignatov V. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 58, pp 771-777, 1995.
9. Mathews G. **Mixing of polymer technology**. Academic Press. USA, 1975.
10. Mohanty, S. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 58, pp 1947-1957, 1995.
11. Mahta A. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 59, pp 769-775, 1996.
12. White J. L. **Twin Screw Extrusion**. New York, USA, Ed. Hanser, 1991.
13. Martelli F. G. **Twin Screw Extrusion: A basic Understanding**. Van Nostrand, Reinhold Comp, New York, USA, 1983.
14. Dealy J. **Rheometers for molten plastics**. Van Nostrand Reinhold Company, USA, 1982.
15. Middleman S. **Fundamental of Polymer Processing**. McGraw-Hill, U.S.A., 1977.
16. Newman P. S. **Polymer blends**. Academic Press, U.S.A., 1978.
17. Kit K. **Morphology and Barrier Properties of Oriented Blends of PET & PEN with PEVOH**. Polymer Engineering & Science, April, vol. 35, No 8, pp 680-692, 1995.

18. Middleman S. **Some performance Aspects of the Extruder as a Reactor.** Polymer Engineering and Science. August, vol 19, No 11. 782-792, 1979.
19. Pilati F. **PET synthesis in the Presence of Lanthanide Catalysts.** Journal of applied Polymer Science. vol. 58, pp 771-777, 1995.
20. Pastorino F. **High Impact (PET) Blends.** Journal of applied Polymer Science. vol. 57, pp 329-334, 1995.
21. Chan C. **Master Curve Approach to Polymer Crystallization Kinetics.** Polymer Eng. & Sci. May 35 vol 35 no. pp 733-740, 1995.
22. Buchner J. **Kinetics of crystallization and melting behaviour of PEN.** Polymer, vol 30, march, 1989.
23. Winter L. **Miscibility and viscoelastic properties of blends of a LCP & PET.** Polymer, vol. 34, No. 22. pp 4704- 4709, 1993.
24. Lu X. **Crystallization of random copolymer of PET & PEN.** Polymer vol 36, No. 3, pp 451-459, 1995.
25. **PEN una nueva resina para botellas moldeadas por soplado.** Tecnologia del plástico, septiembre, 1996.
26. Chang D. **Miscibility of PET/PEN blends by Transesterification.** Journal of Polymer Science. vol 34 pp 2841-2850, 1996.
27. Sang H. **Rheology and thermal Properties of LCP & PEN blends.** Polymer Eng. & Sci. vol 35, No. 18, pp 1421-1431, 1995.
28. Guenther H. **An evaluation of the Doi-Ohta Theory for an immiscible polymer blends.** J. Rheol. pp 7-37, 1996.
29. Kwan H. **The change of the molecular Weight of PEN and PET blend with reaction time.** Polymer, vol.38 No. 25, 1997.

30. Stewart J. **Reactive Processing of PEN/PET blends.** *Polymer*, vol 34 No. 19. pp 4060-4069, 1993.
31. Occhiello R. **New Polymeric Materials for Containers Manufacture Based on PET/PEN copolyesters and Blends.** *Polymer for advanced technologies*, vol. 7, pp 365-373, 1996.
32. Dealy J. **Melt Rheology.** John Wesley & Sons. N.Y., U.S.A., 1994.
33. Bicerano J. **Prediction of Polymer Properties.** Ed. McGraw-Hill, 1992.
34. Chee K. **Intermolecular Interactions and Phase Transition Behavior of Miscible Polymer Blends.** *Polymer Engineering and Science*, vol 29, No. 9. pp 609-613, 1989.
35. Nishi T. **Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures.** *Macromolecules*, vol. 8, No. 6, pp 909-915, 1975.
36. Siegmann A. **Crystalline/Crystalline Polymer Blends: Some Structure-Property Relationships.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 24, pp 2333-2345, 1983.
37. Rao S. **Designing Machines and Dies for Polymers Processing with Computer Programs.** Hanser, Munich Germany, 1981.
38. ASTM D4603-91 **"Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of PET".** ASTM edition, 1992
39. Pilati F. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 30, pp 1267-1275, 1985.
40. Zhang H. **Polymer.** vol. 37, No. 7, pp 1079-1085, 1996.