

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**CINETICA DE POLIMERIZACION DE**  
**ACETATO DE VINILO EN SOLUCION**



**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**JOSE PATRICIO MIRANDA GARCIA**

**1 9 8 1**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: AMELIA CRUZ ESCARCEGA  
VOCAL; JORGE RAMIREZ SOLIS  
SECRETARIO: CARITINO MORENO PADILLA  
1er.SUPLENTE : JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ  
2do.SUPLENTE: JAIME MEDINA OROPEZA.

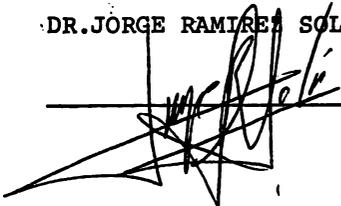
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorio de Ingeniería  
Química, División de Estudios  
de Posgrado.

SUSTENTANTE: JOSE PATRICIO MIRANDA GARCIA

  
\_\_\_\_\_

ASESOR DEL TEMA:

DR. JORGE RAMIREZ SOLIS

  
\_\_\_\_\_

A mis padres a quienes  
agradezco y debo lo que  
soy en la vida.

**Al Dr. Jorge Ramírez Solís**

**por su interés en el desarrollo  
del presente trabajo.**

· Mi agradecimiento a mis compañeros y a  
los miembros del departamento de Inge-  
niería Química.

## INDICE

	Pág.
1	2
2	3
3	4
3.1	4
3.2	7
3.3	10
4	12
4.1	15
4.2	17
4.3	21
4.4	27
4.5	34
5	36
6	39
6.1	39
6.2	46
6.3	51
6.4	62
6.5	68
6.6	78
7	83
8	85
9	152

## 1.- Introducción.

Acetato de Vinilo fué polimerizado en solución a  $57 \pm 0.5^\circ\text{C}$  para obtener un polímero de bajo peso molecular y conocer el comportamiento cinético de la reacción y los cambios que ocurren en el peso molecular del polímero, al variar la concentración de iniciador, agente de transferencia, la relación solvente-monómero. Se analiza además el efecto que sobre la conversión y generación de calor tiene el tipo y número de iniciadores múltiples. En general la cinética de la reacción mostró un comportamiento de primer orden, después de un período inicial de inducción, hasta un 60% de conversión con respecto al monómero y medio orden con respecto a la concentración del iniciador.

**2.- Objetivos:**

- 1)- Determinación de la Cinética de la reacción
- 2)- Ajuste de un mecanismo de reacción.
- 3)- Estudio de los parámetros de la reacción.

### 3.- Antecedentes.

#### 3.1)-Polimerización:

Se utiliza el término polímero para describir una molécula muy grande constituida por unidades moleculares que se repiten. Dichas unidades reciben el nombre de monómeros y la reacción en la que los monómeros se unen entre sí se denomina polimerización. Un mejor conocimiento de las reacciones de polimerización y una mayor complejidad de las técnicas empleadas han hecho posible la fabricación de polímeros con propiedades físicas de gran interés.

Inicialmente el objetivo de la química de los polímeros sintéticos consistía en la imitación de polímeros naturales de importancia Comercial, como el descubrimiento del Nylon en sustitución de la seda. La limitación de Caucho natural, particularmente durante la 2a. guerra mundial provocó enormes esfuerzos acompañados por el éxito, para preparar Caucho sintético. A partir de entonces se empezó a diseñar polímeros con características diferentes y más ventajosas que las de los productos naturales a los que debían reemplazar (I). Los polímeros sintéticos se usan en infinidad de cosas: en la fabricación de tejidos, muebles, juguetes, bases de pinturas, neumáticos y muchos otros artículos de uso diario.

Los polímeros pueden clasificarse en dos grupos: polímeros por condensación y polímeros por adición.

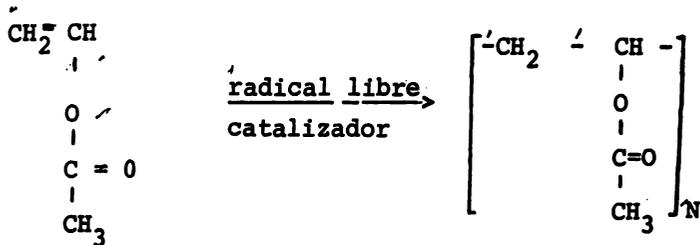
Polímeros por condensación: Este tipo de polímeros son preparados normalmente a partir de ácidos y aminas o bien condensando un ácido con un ester; este tipo de polímero también se caracteriza debido a que cuando se forma ocurre la eliminación de pequeñas moléculas tales como agua. La polimerización por condensación implica el ataque desordenado de un monómero sobre el grupo funcional más próximo de la molécula con la que colisione, que bien puede ser otro monómero o el grupo terminal de una cadena de polímero, en crecimiento. Por ello, si la reacción se parase a medio camino se encontrarían miles de oligómeros de bajo peso molecular y prácticamente ninguna molécula de monómero.

Polímeros por adición. Este tipo de polímeros son preparados normalmente a partir de monómeros que contengan uno o más dobles enlaces. Los mecanismos de estas polimerizaciones pueden ser aniónicas, catiónicas o por radicales libres, dependiendo del proceso de iniciación el cual puede ser realizado por calentamiento, exposición a luz ultra violeta o por adición de compuestos orgánicos como peróxidos y azocompuestos (iniciadores). Los cuales se descomponen rápidamente en radicales libres. Los procesos por radicales libres se llevan a cabo adicionando una pequeña cantidad de iniciador, el cual promueve el crecimiento de pocas cadenas de polímero, que alcanzan pesos moleculares de hasta un millón o más. En este caso el resto del material que todavía no ha reacciona-

do permanece en el estado de monómeros. Pero como el iniciador se genera termicamente durante el curso de reacción, aparecen nuevas cadenas hasta que se consume todo el monómero. Puede llegar un momento en el que la velocidad aumente mucho ya que la polimerización con pérdida de un doble enlace, es exotérmica. Sin embargo, la viscosidad del medio de reacción puede hacer difícil el encuentro de un monómero con el extremo radical de una cadena en crecimiento, con lo cual se provoca una disminución en la velocidad. Por esta razón en muchos casos la temperatura de reacción se eleva al final del proceso por radicales, para que la reacción se complete al disminuir la viscosidad y poder generar nuevas moléculas de iniciador (radicales libres).

### 3.2) Polimerización de Acetato de Vinilo:

La primera producción Comercial de acetato de vinilo se inició en Alemania en el año de 1920 (II).



La polimerización de Acetato de vinilo puede llevarse a cabo en: masa, suspensión, emulsión y solución.

Polimerización en masa: La polimerización en masa de acetato de vinilo puro, ofrece un proceso simple con un mínimo de contaminación del producto. Sin embargo, la polimerización en masa presenta dificultad de Control debido a la característica de la polimerización por radicales libres. Su alta naturaleza exotérmica, la alta energía de activación y la tendencia a elevar rápidamente su viscosidad se combinan para hacer difícil el control de la temperatura y por lo tanto el control de la reacción. Han sido desarrolladas algunas técnicas para controlar la polimerización en masa (III) por ejemplo usando un proceso continuo de torres (III) ó bien usando un agente de transferencia de cadena para producir polímeros de bajo peso molecular los cuales debido a su peso, tiene relativamente bajo punto de fusión, lo cual hace que se pueda fundir y descargar fácilmente el reactor (IV).

Polimerización en suspensión: La polimerización en suspensión también es conocida como polimerización en perlasó polimerización granular. A causa de la forma en la cual es obtenido el producto final. El monómero es dispersado como gotas en agua. El tamaño de las gotas de monómero fluctua entre: 0.01 y 0.5 cm. de diámetro (IV). La dispersión es mantenida por agitación mecánica y la adición de un estabilizador. El estabilizador es usado para evitar la aglomeración de las gotas de monómero. Los estabilizadores mas usados son: metil celulosa y alcohol polivinílico. Cada gota de monómero es considerada como una pequeña polimerización en masa. El control de calor en una polimerización en suspensión es más fácil que el de una polimerización en masa. Sin embargo, el producto usualmente tiene que ser lavado, secado y libre de aditivos.

Polimerización en emulsión: Según Hastchek en su obra "fundamentos de química coloidal" Una emulsión es un sistema de dos fases que consiste en una dispersión regular de un líquido en otro líquido siendo el primero completamente inmiscible en el segundo (IV).

La emulsión de acetato de vinilo, por lo general es formada por monómero, agua, emulsificantes, iniciador, solución buffer y también puede contener un regulador de peso molecular. El monómero por lo general consiste de 30-60% de la carga total. Las soluciones buffer son de gran importancia en este tipo de polimerización, cuando la velocidad de descomposición del ini

ciador es afectada por el PH. También la velocidad de hidrólisis de acetato de vinilo es sensitiva a los cambios de PH y puede producir ácido acético, el cual afecta el iniciador y acetaldehído que disminuye el peso molecular del polímero. El PH de mayor uso en este tipo de polimerización es de 4 a 6 el cual puede ser regulado con buffers de fosfatos, acetatos ó bicarbonatos (IV).

Polimerización en solución. La polimerización de un monómero en un solvente evita muchas de las desventajas de un proceso en masa. El solvente actúa como diluyente y ayuda en la transferencia del calor de polimerización. En este tipo de polimerización, el solvente puede presentar la dificultad de influir en el peso molecular del polímero y en la naturaleza de los grupos funcionales. El grado de influencia del solvente, depende del valor de su constante de transferencia. La polimerización de acetato de vinilo en metanol es industrialmente importante debido a que se obtiene un producto intermediario, para la producción de alcohol polivinílico. Este tipo de polimerización también ha sido estudiada en otros solventes (III). Los más recientes estudios de este tipo de polimerización han sido hechos en alcohol terbutílico, el cual, debido a su bajo valor en la constante de transferencia a permitido obtener polímeros de alto peso molecular (V).

## 3.3.) Propiedades y Aplicaciones de Acetato de Polivinilo.

El acetato de polivinilo es un material termoplástico, sus propiedades varían con el incremento en el valor de su peso molecular, desde líquidos viscosos, sólidos de bajo punto de fusión hasta materiales duros, es neutro, insoluble en agua, inodoro, incoloro, no tóxico, estable a la luz y al oxígeno. Los polímeros son claros y no cristalinos solubles en solventes orgánicos como ésteres, cetonas, aromáticos, hidrocarburos halogenados y ácidos carboxílicos, pero insolubles en alcoholes inferiores (excluyendo el metanol, el cual es un solvente), glicoles y los líquidos poco polares como éter, disulfuro de carbono, hidrocarburos alifáticos, aceites y grasas, alcoholes tales como etílico, propílico y butílico conteniendo de 5-10% de agua pueden disolver acetato de polivinilo; alcohol polivinílico ó xileno pueden dilatar el polímero a temperatura normal pero también pueden disolverlo cuando es calentado.

## Propiedades físicas: (III)

Densidad, $\text{g/cm}^3$ a $20^\circ\text{C}$	1.190
Índice de refracción, $n_D^{20}$	1.467
Adsorción de agua, % en 24 h.	1-3
Temperatura de transición, segundo orden, $^\circ\text{C}$	30-34
Coefficiente térmico de expansión lineal por $^\circ\text{C}$	$8,6 \times 10^{-5}$
Calor específico, cal/g	0.389

El acetato de polivinilo es usado como adhesivo, como encuarnador (protector), para tratamiento en textiles y en papel: como intermediario para la producción de Alcohol polivinílico, como bases o emulsificantes de pinturas de agua. La base de pinturas de agua preparadas por pigmentos de polímeros de acetato de vinilo y emulsiones de copolímero tienen un amplio uso a causa de los bajos costos de material, su facil aplicación y resistencia al desgaste.

Los polímeros y copolímeros son sólidos anhidros que pueden ser usados directamente en gomas de mascar y en formulaciones de adhesivos. En el presente trabajo se hace el estudio cinético y se ve la influencia, relación solvente-monomero. Se analiza además el efecto que sobre la conversión y la generación de calor tiene el uso de iniciadores múltiples.

#### 4.- Desarrollo Experimental.

El monómero de acetato de vinilo fué lavado con solución de hidróxido de sodio, con una concentración de 3% en peso y con una relación de 3 ml. de solución de hidróxido de sodio por 1 ml. de monómero, para eliminar la hidroquinona que contenía el monómero. Después de lavado fué destilado a una temperatura de 56-59°C, con el fin de eliminar la mayor cantidad de impurezas.

Los iniciadores usados fueron: hidroperóxido de terbutilo, peróxido de dterbutilo, Azobisisobutironitrilo (A.I.B.N.) y peróxido de benzoilo. Los iniciadores, hidroperóxido de terbutilo y peróxido de dterbutilo solo fueron usados una vez debido a su baja producción de radicales libres, durante el tiempo de reacción. Los iniciadores ~~que~~ usados fueron: Azobisisobutironitrilo, que tiene una constante de descomposición ( $k_d$ ) a 60°C (en solventes orgánicos) de aproximadamente  $9 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$  correspondiente a un tiempo de vida media de aproximadamente 21 h. (VI) y peróxido de benzoilo, que tiene una constante de descomposición a 57°C (en acetona) de aproximadamente  $1.066 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$  correspondiente a un tiempo de vida media de aproximadamente 4.1 h. a la temperatura de 85°C (VI).

Como agente de transferencia se usó tetracloruro de carbono, el cual posee una constante de transferencia de cadena para el acetato de vinilo de  $960 \times 10^4$  a la temperatura de 60°C (III).

Los solventes usados fueron acetona, que tiene una constante de transferencia de cadena para el acetato de vinilo de

$1.5 \times 10^{-4}$  y alcohol terbutílico que tiene una constante de transferencia de  $1.3 \times 10^{-4}$ , ambos a la temperatura de  $60^\circ\text{C}$  (III).

El procedimiento experimental se llevó a cabo de la manera siguiente: La cantidad deseada de iniciador fué disuelta en una pequeña cantidad de solvente (15 ml) y fué transferido al reactor, después se adicionó la cantidad deseada de monómero y la cantidad restante de solvente. Por último se agregó el agente de transferencia. El reactor fué sellado, los reactivos fueron mezclados perfectamente por medio del agitador mecánico y el calentamiento fué iniciado. En el caso que se hizo pasar una corriente de gas inerte dentro del reactor, durante todo el tiempo de reacción, con el fin de eliminar oxígeno, el flujo de gas ( $\text{N}_2$ ) fué lento.

El tiempo que tardó en llegar la mezcla a su temperatura de ebullición, a partir del inicio del calentamiento fué de 8-10 min. y el tiempo de inicio de reacción fué tomado a partir de la ebullición de la mezcla. El medio de calentamiento fué controlado para mantener una temperatura máxima de  $57 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Las tomas de muestra para seguir la cinética de la reacción se hicieron cada hora, durante el transcurso de la reacción y parte de la muestra se usó para determinar el peso molecular del polímero, como función del tiempo de reacción. El volúmen de cada una de las muestras varió de 1 a 10 ml. dependiendo

del tiempo de reacción. El volúmen de cada una de las muestras fué colocado en recipientes de aluminio, previamente pesados, para determinar el peso de cada una de ellas. Después de ~~pesar~~ los recipientes con muestra se colocaron dentro de una estufa de vacío, la cual permaneció a una temperatura constante de 60°C y a un vacío de 20 cm. de mercurio, durante 24 h. con el fin de evaporar y eliminar perfectamente el solvente y el monómero residual.

Al término de este período, las muestras fueron sacadas y pesadas nuevamente para determinar la conversión, la cual fué calculada por el peso de polímero obtenido y la relación inicial de solvente monómero.

#### 4.1) Descripción del Equipo.

El aparato usado para la polimerización de acetato de vinilo en solución se muestra en la figura No. 1. En general consta de un reactor de vidrio de tipo intermitente, de capacidad máxima de 1 lt. Equipado con condensador, agitador ~~indicador~~ de temperatura y conexión para toma de muestra.

El condensador usado fué condensador de vidrio de tipo serpiente, el cual fue conectado para evitar las pérdidas de reactivos por evaporación y para llevar a cabo la extracción de calor necesaria para mantener la temperatura de reacción.

Se usó un agitador de acero inoxidable de tipo aspa, movido por un motor de velocidad variable.

Como indicador de temperatura fué usado un termómetro con escala de un grado, en un rango de 0 a 150°C. La toma de muestra se hacía por medio de una pipeta de vidrio, de 10 ml. la cuál estaba conectada a una jeringa de plástico de 25 ml.

Durante todo el tiempo de reacción, el reactor se encontraba dentro de un baño circulador de agua de temperatura controlada.

Los pesos moleculares se determinaron por viscosidad intrínseca, usando un viscosímetro de Ostwald sumergido en un baño de temperatura constante.

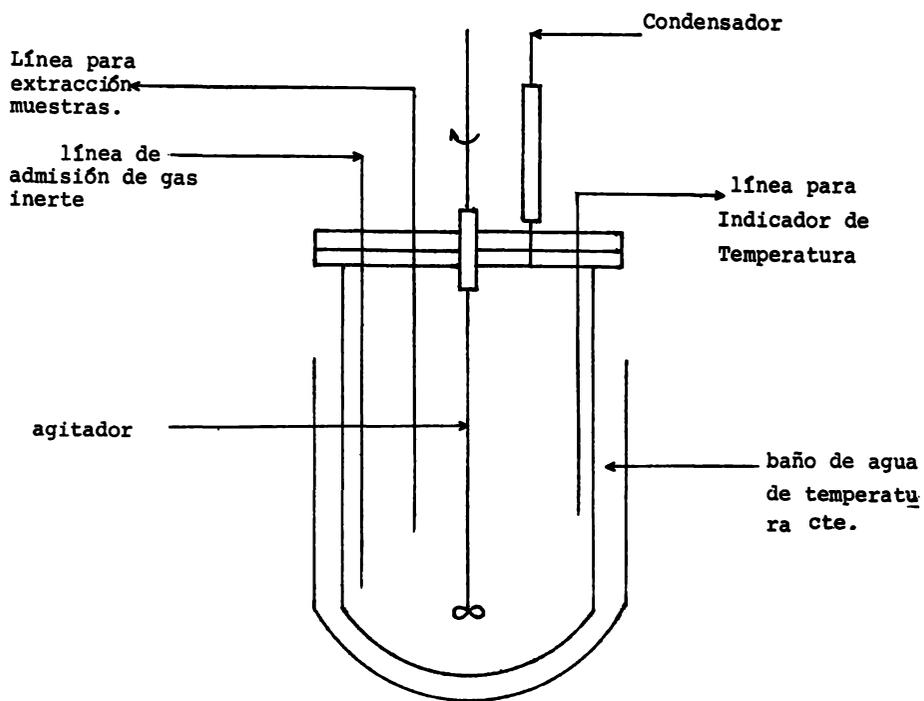


Fig. 1

Reactor de Polimerización

, 4.2) Determinación de monómero libre.

La determinación de Acetato de vinilo libre (sin reaccionar) en la muestra de monómero empleada fué realizada empleando una solución de bromo.

El reactivo principal de este método, es la solución de bromo, la cual se deja caer gota a gota sobre la muestra de monómero.

Preparación de soluciones: (IV).

Solución de tiosulfato de sodio: se pesan 24.820 g. de tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en agua destilada, recién hervida y enfriada y se diluye a 1 litro, con lo cuál se obtiene una solución 0.1 N. Esta solución es valorada con solución de dicromato de potasio.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.1 N. de la siguiente manera se secan de 8 a 12 gramos de dicromato de potasio a una temperatura de  $103^\circ\text{C}$ , por dos horas, se pesan 4.904 gramos de dicromato de potasio (seco y frío) y se diluye a 1 l. en un matraz aforado.

En un matraz Erlenmeyer de 500 ml. se disuelven en 100 ml. de agua destilada 3 g. de ioduro de potasio (libre de iodato) y 2 g. de bicarbonato de sodio, cuando las sales se han disuelto, se agregan cuidando de no agitar mucho el matraz de 5-6ml. de ácido clorhídrico concentrado y después exactamente 20ml. de la solución valorada de dicromato de potasio. Se tapa el matraz con un vidrio de reloj y se deja en reposo en la obs-

curidad durante 10 min. se titula con el tiosulfato, usando almidón como indicador.

El indicador de almidón se prepara disolviendo 1.5 gramos de almidón en 100 ml. de agua destilada hirviendo dejando hervir el conjunto por 3 min. los cálculos para la normalidad son:

$$N \text{ de tiosulfato} = \frac{(Vd) (Nd)}{Vt}$$

N = normalidad

Vd = volúmen (ml.) de dicromato de potasio

Nd = normalidad de dicromato de potasio

Vt = volúmen (ml.) de tiosulfato de sodio usado en la titulación.

Preparación de solución de bromo:

Se pesan 60 gramos de bromuro de potasio y se disuelven en 100 a 200 ml. de agua destilada, se miden 3.8 ml. de bromo líquido y se añaden a la solución de bromuro previamente preparada. Se añade agua destilada hasta completar un litro, en un matraz aforado. La solución es titulada en la siguiente forma:

Se toman 20 ml. de ella, se añaden 10 mililitros de Ioduro de potasio al 15% y se titula con la solución de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.

Los cálculos para la normalidad son:

$$N_{sBr} = \frac{Vt Nt}{VsBr}$$

$N_{SBr}$  = Normalidad de la solución de bromo.

$V_{SBr}$  = Volumen (ml) de la solución de bromo usado.

Análisis de Acetato de vinilo libre en la muestra de monómero.

Se colocan 0.5g de muestra de monómero en un matraz erlenmeyer y se añaden 50 mililitros de agua destilada. Con objeto de disolver un poco el monómero dentro del matraz para que al caer la solución de bromo de la bureta, penetre lo más íntimamente en el monómero para lograr una buena oclusión del bromo, por el monómero. La muestra se agita perfectamente y se suspende de la titulación en el momento que se presente un cambio de coloración.

El cambio de color es de incoloro o bien ligeramente blanco lechoso a un color ligeramente amarillo (color paja).

El porcentaje de acetato libre es determinado mediante la ecuación siguiente:

$$\% \text{ en peso de acetato (libre)} = \frac{(V_{SBr}) (N_{SBr}) (\text{meq. de Acetato de vinilo}) (100)}{\text{peso de muestra.}}$$

En el presente trabajo el monómero empleado (lavado y destilado)  $\rho = 0.9311 \text{ g/cm}^3$  tuvo un % de acetato libre  $\approx 96.128$  el cual fue determinado con la ecuación anterior, en la forma siguiente:

Vol. de muestra de monómero = 0.5 ml

20

Peso de muestra = 0.4655 g.

$V_{s Br} = 70.8 \text{ ml}$      $N_s B_r = 0.147$

Meq. de A. de V. = 0.043

% en peso de A. de V. (libre) =  $\frac{(70.8) (0.147) (0.043) (100)}{0.4655}$

% en peso de A. de V. (libre) = 96.128

## 4.3) Cinética Química.

La Cinética Química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio del cual uno de los componentes de una reacción es transformado en otro. La velocidad de reacción es definida como el cambio en moles de un componente con respecto al tiempo, por unidad de volumen (XI). El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada (XII).

En una reacción de polimerización por adición. La velocidad de reacción puede ser seguida fácilmente por la desaparición del doble enlace, la cual puede ser realizada por titulación con bromo y proporcionar una medición del avance de la reacción. Existen otros métodos como el de índice de refracción el cual relaciona el cambio de refractividad molar debido a la pérdida del doble enlace. El de medir el cambio de volumen como una función del tiempo, este método es más ampliamente usado en polimerización en masa. (III). En el presente trabajo usamos el método simple que consiste en tomar muestra de la mezcla reaccionante a varios intervalos de tiempo y medir la cantidad de polímero producido. (V).

Tomando en cuenta la definición de velocidad de reacción. Dicha velocidad puede ser expresada como:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{d N_i}{dt} \quad (\text{XIII}) \quad (1)$$

$$\text{Si } C_i = \frac{N_i}{V} \quad N_i = C_i V$$

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{d C_i V}{dt} \quad (2)$$

diferenciando la ec. (2)

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{VdC_i + C_i dV}{dt} \quad (3)$$

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3a)$$

Si el volúmen del sistema reaccionante es cte., de la ec.

(3a). obtenemos:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (4)$$

Si el volúmen es variable. Usando el término de conversión fraccional y prediciendo que el volúmen del sistema varia linealmente con la conversión, a medida que aumenta la conversión el volúmen disminuye, obtenemos la ecuación siguiente.

$$V = V_0 (1 + t_A X_A) \quad (5)$$

donde  $t_A$ , es el volúmen fraccional de volúmen y se expresa como:

$$t_A = \frac{V_{XA=1} - V_{XA=0}}{V_{XA=0}}$$

siendo:

$V_{XA=1}$  = el volúmen del sistema reaccionante cuando la conversión fraccional es igual a 1.

$V_{XA=0}$  = el volúmen del sistema reaccionante cuando la conversión fraccional es igual a 0.

$V_0$  = volúmen inicial.

$v$  = volúmen en un determinado tiempo.

El número de moles de un componente puede ser expresado en función de su conversión como:

$$N_A = N_{Ao} (1 - X_A) \quad (6)$$

donde:  $N_A$  = Número de moles A en un tiempo t.

$N_{Ao}$  = Número de moles iniciales de A.

$X_A$  = Conversión fraccional de A en el tiempo t

dividiendo la ecuación (6) entre la ec. (5), obtenemos la ecuación que expresa la concentración para un sistema de vo lúmen variable.

$$C_A = \frac{C_{Ao} (1 - X_A)}{(1 + t_A X_A)} \quad (7)$$

$$C_A = \frac{N_{Ao} (1 - X_A)}{V_o (1 + t_A X_A)} \quad (7a)$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{1 - X_A}{1 + t_A X_A} \quad (7b)$$

diferenciando la ec. (7) con respecto al tiempo, obtenemos:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{N_{Ao}}{V_o} d \frac{(1 - X_A)}{(1 + t_A X_A)} dt \quad (8)$$

$$\text{Si } C_A = \frac{N_A}{V}$$

$$\frac{dN_A}{V dt} = \frac{N_{Ao}}{V_o} d \frac{(1 - X_A)}{(1 + t_A X_A)} dt \quad (8a)$$

de la ec. (1) sabemos que:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$$

$$r_A = \frac{dN_A}{Vdt} = \frac{N_{A0}}{V_0(1+t_A X_A)} \frac{d(1-X_A)}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = - \frac{N_{A0}}{V_0(1+t_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} \quad (9a)$$

La ecuación (9a) nos representa la velocidad de reacción para sistemas de volumen variable.

Para una reacción de primer orden con respecto a uno de los reactivos, es expresada como  $-r_A = k C_A$ .

de la ecuación (9) sabemos que  $r_A = \frac{dN_A}{Vdt}$

Considerando que se trata de un sistema de volumen constante y relacionando las 2 ecuaciones anteriores obtenemos:

$$- \frac{dC_A}{dt} = K C_A \quad (10)*$$

Integrando la ec. (10) entre los límites :  $C_A = C_0$  en  $t=0$

$C_A = C_f$  en  $t=t$

$$- \int_{C_0}^{C_f} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t K dt \quad (10a)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_f} = Kt \quad (10b)*$$

Si el volumen del sistema es variable, tenemos:

$$- \frac{dN_A}{Vdt} = K C_A \quad (11)$$

de la ecuación (7.b) tenemos  $C_A = \frac{C_{A0} (1-X_A)}{1+t_A X_A}$

de la ecuación (9.a) tenemos  $-\frac{1}{V} \frac{dNA}{dt} = + \frac{NA_0}{V_0} \frac{dX_A}{(1+t_A X_A)} dt$

substituyendo las dos ecuaciones anteriores en la ecuación (11), obtenemos.

$$\frac{C_{A0}}{(1+t_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = K \frac{C_{A0}(1-X_A)}{1+t_A X_A} \quad (12)$$

Cancelando términos en ambos lados de la ecuación, obtenemos:

$$\frac{dX_A}{dt} = K (1-X_A)$$

Integrando: entre los límites  $t=0 \quad X_A = 0$

$$t = t \quad X_A = X_A$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = K dt$$

$$- \ln (1-X_A) = Kt \quad (12a)$$

expresando  $X_A$  en términos del volumen; de la ecuación (5) obtenemos:

$$V = V_0(1+t_A X_A)$$

$$\frac{V - V_0}{t_A V_0} = X_A \quad X_A = \frac{\Delta V}{t_A V_0}$$

Substituyendo  $X_A$  en la ecuación (12.a) obtenemos:

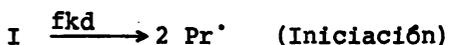
$$- \ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{t_A V_0} \right) = Kt \quad (13)*$$

Esta última expresión nos representa la ecuación de velocidad de reacción para una reacción de 1er. orden de un sistema de volúmen variable proporcional con la conversión. La cual usaremos en el presente trabajo.

#### 4.4) Mecanismo de Reacción:

El mecanismo de reacción que tratamos de ajustar en este trabajo está basado en el mecanismo propuesto por Chatterjee, Kabra y Graessley, el cual también fue propuesto para una polimerización por radicales libres. Dicho mecanismo consta de los siguientes pasos: Iniciación, propagación, transferencia y terminación.

**Iniciación:** El paso de iniciación está constituido por la disociación de una molécula de iniciador en dos átomos. La molécula de iniciador sufre homólisis, es decir la ruptura del enlace se produce simétricamente. De modo que cada átomo retiene un electrón del par que constituía el enlace. Dichos átomos que poseen un electrón no apareado se denominan radicales libres (XIV). Así el paso de iniciación es expresado como:



donde  $k_d$  es la constante de disociación del iniciador, dicha constante depende del tipo de iniciador, del tipo de solvente y de la temperatura de reacción.

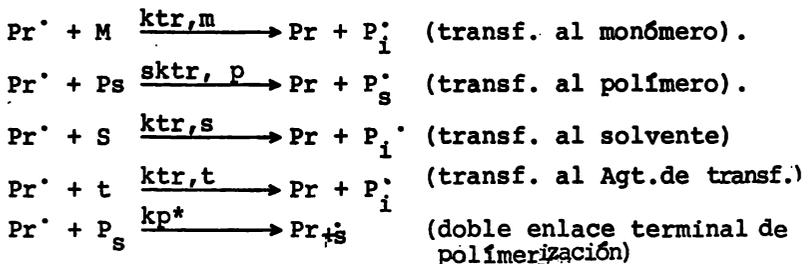
$f$ , es el factor de efectividad del iniciador, el cual por lo general disminuye con el aumento de conversión del reactivo y tiene valores entre 0.5 y 1. (XV).

**Propagación:** El paso de propagación implica la unión de un radical libre con una molécula de monómero formando así otro

radical libre, el cual se agrega a otra molécula de monómero para formar un radical más grande que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente. El radical libre tiene mayor probabilidad de unirse a las moléculas de monómero ya que son las que se encuentran en mayor cantidad. La unión con otro radical libre es muy improbable debido a que hay muy pocas de éstas partículas y su tiempo de vida es muy corto (XVI). Por lo cual el paso de propagación es expresado como:

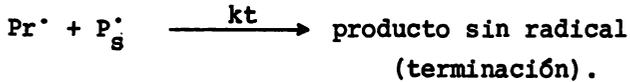


Transferencia: En los pasos de transferencia el radical libre generado por el iniciador. Completa su par de electrones a expensas de una molécula de monómero, polímero, solvente ó bien de agente de transferencia, las cuales quedan como radicales e inician una nueva cadena. En este paso también es probable que ocurra una unión entre el radical libre y una molécula de polímero, conservando a la vez dicho radical, a dicha unión se le ha dado el nombre de doble enlace terminal de polimerización. La serie de reacciones que están incluidas en el paso de transferencia son expresadas en la siguiente forma:

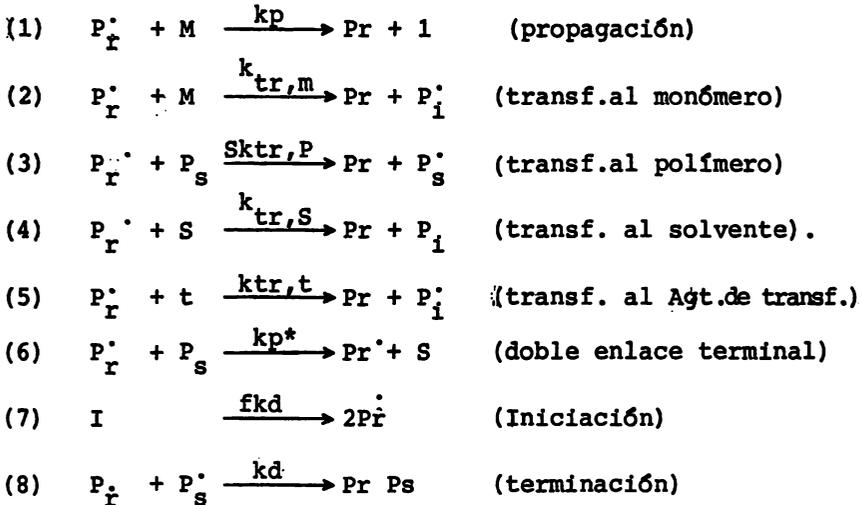


En este paso también se consideró la transferencia al solvente, debido a que el presente trabajo se trata de una polimerización en solución.

**Terminación:** En este paso la cadena de polimerización se interrumpe debido a que se consumen pero ya no se generan radicales. Lo cual ocurre por la combinación de dos radicales.



En términos generales el mecanismo de reacción quedará expresado por las siguientes ocho reacciones.



Si la velocidad de reacción es controlada por el paso de propagación, debido a que en este paso se consumen moléculas de radical libre y de monómero. La ecuación de velocidad que

dará expresada como:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p (P_r^\cdot) \quad (M) \quad (9)$$

Como la velocidad total de conversión de monómero a polímero depende de la concentración total de radicales, la cual en turno es gobernada por los pasos de iniciación y terminación. Considerando que la velocidad de iniciación es una reacción de primer orden con respecto a la concentración de iniciador, la podemos expresar en la forma siguiente.

$$-r_i = f k_d [I]$$

La velocidad de terminación la expresamos como:

$$-r_t = k_t [P_r^\cdot] [P_s^\cdot]$$

O bien como se trata de una unión de dos radicales, la expresamos como:

$$-r_t = k_t [P_r^\cdot] [P_r^\cdot]$$

Por lo tanto la concentración de radicales con respecto al tiempo la expresamos como:

$$\frac{d P_r^\cdot}{dt} = f k_d [I] - k_t [P_r^\cdot]^2$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario para la concentración de radicales libres se tendrá:

$$f k_d [I] = k_t [P_r^\cdot]^2$$

de esta última ecuación se puede conocer la concentración de radicales libres en función de la concentración de inicia

donde, quedando expresada como:

$$\begin{aligned} Pr &= \left[ \frac{f k_d I}{k_t} \right]^{1/2} \\ Pr &= \left[ \frac{f k_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} \end{aligned} \quad (10)$$

sustituyendo la ecuación (10) en la ecuación (9), obtenemos:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left[ \frac{f k_d}{k_t} \right]^{1/2} [M] [I]^{1/2} \quad (11)$$

Esta ecuación puede expresarse en función de variables que sean fácil de medir, por lo cual concentración de monómero, la expresamos en función de conversión. La cual fué expresada como:

$$\frac{C_0 - C_f}{C_0} = X$$

donde  $C_0$  = Concentración inicial del reactivo (monómero)

$C_f$  = Concentración de reactivo (monómero), en el tiempo =  $t$ .

$X$  = Conversión de reactivo (monómero) por lo tanto

la ecuación (11) queda expresada como:

$$\frac{dX}{dt} = \alpha [I]^{1/2} [1-X] \quad (12)$$

$$\text{donde } \alpha = k_p \left[ \frac{f k_d}{k_t} \right]^{1/2}$$

La velocidad de iniciación también la podemos expresar

como:

$$\frac{d[I]}{dt} = -f k_d [I]$$

Integrando entre los límites  $I_0$  a  $t=0$  hasta  $I=I$  a  $t=t$

Obtenemos:

$$\frac{\ln I}{\ln I_0} = -fkdt$$

$$I = e^{-fkdt} [I_0] \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación (13) en la ecuación (12), obtenemos.

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \left[ e^{-fkdt} I_0 \right]^{1/2} [1-x] \quad (13.m)$$

rearrreglando esta ecuación para integrarla entre los límites desde  $X = 0$  en  $t = 0$  hasta  $X = X$  en  $t = t$ , obtenemos

$$\int_{x=0}^{x=X} \frac{dx}{1-x} = \int_{t=0}^{t=t} \alpha \left[ e^{-fkdt} I_0 \right]^{1/2} dt$$

$$\int_{t=0}^{t=t} \alpha \left[ e^{-\frac{fkdt}{2}} \right] [I_0]^{1/2} dt$$

$$[I_0]^{1/2} \alpha \int_{t=0}^{t=t} \left[ e^{-\frac{fkdt}{2}} \right] dt$$

$$\text{Si } a = -\frac{fk d}{2}$$

$$\alpha [I_0]^{1/2} \int_{t=0}^{t=t} e^{at} dt$$

$$\propto \left[ I_0 \right]^{1/2} \left[ \frac{e^{at}}{a} \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$\propto \left[ I_0 \right]^{1/2} \left[ \frac{e^{-\frac{fk}{2} dt}}{-\frac{fk}{2}} \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$+\ln \frac{1}{1-x} = \propto \left[ I_0 \right]^{1/2} \left[ \frac{e^{-\frac{fkdt}{2}}}{-\frac{fk}{2}} - \frac{1}{-\frac{fk}{2}} \right]$$

$$\ln \frac{1}{1-x} = \propto \left[ I_0 \right]^{1/2} \left[ \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fk}{2}} \right]$$

$$\ln \frac{1}{1-x} = \propto \left[ I_0 \right]^{1/2} \left[ \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fkdt}{2}} \right] \quad (14)$$

Para expresar la ecuación (14) en función del tiempo, multipliquemos y dividimos el lado derecho de la ecuación (14) por  $t$  y obtuvimos:

$$\ln \frac{1}{1-x} = \propto \left[ I_0 \right]^{1/2} t \left[ \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fkdt}{2}} \right] \quad (14.a)$$

$$\ln \frac{1}{1-x} = \propto \left[ I_0 \right]^{1/2} t A^* \quad (15)$$

$$\text{donde } A^* = \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fkdt}{2}}$$

es un factor que depende del iniciador y del tiempo de reacción.

#### 4.4) Mecanismo de reacción con iniciadores múltiples.

Para el caso de iniciadores múltiples la velocidades de iniciación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{d[I]}{dt} = R_I = - \sum_{i=1}^N f_i k d_i [I_i] \quad (16)$$

Para el caso de un iniciador se tiene.

$$[I] = e^{-fkdt} [I_0]$$

Por lo tanto para el caso de varios iniciadores:

$$\sum_{i=1}^N [I] = \sum_{i=1}^N e^{-f_i k d_i t} [I_0]_i \quad (17)$$

Substituyendo la ec. No. 17 en la ecuación No.16 la velocidad de iniciación, queda expresada como:

$$R_I = - \sum_{i=1}^N f_i k d_i e^{-f_i k d_i t} [I_{0i}]$$

siendo  $i$ , el número de iniciadores que participan en la reacción.

Por lo tanto la concentración total de radicales, se expresa como:

$$\frac{dPr}{dt} = \sum_{i=1}^N f_i k d_i [I_i] - k_t [Pr]^2$$

aplicando nuevamente la hipótesis del estado estacionario, para la concentración de radicales libres, se tendrá:

$$\sum_{i=1}^N f_i k d_i [I_i] = k_t [Pr]^2$$

$$[Pr] = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N f_i k d_i [I_i]}{k_t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Substituyendo la ec. (18) en la ec.(19) obtenemos

$$- \frac{dM}{dt} = k_p \left[ \frac{\sum_{i=1}^N f_i k d_i}{k_t} \right]^{\frac{1}{2}} [M] \left[ \sum_{i=1}^N I_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

expresando la ecuación (18) en términos de la conversión obtenemos:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{(kt)^{1/2}} \left[ \sum_{i=1}^N f_i k d_i \right] \left[ \sum_{i=1}^N I_i \right]^{1/2} [1-x] \quad (20)$$

substituyendo ec. (17) en la ec. (20) obtenemos.

$$\frac{dx}{dt} = kp \left[ \sum_{i=1}^N \frac{f_i k d_i}{k_t} \right] \left[ \sum_{i=1}^N e^{-fikdit} [I_{oi}] \right]^{1/2} [1-x] \quad (21)$$

Integrando la ec. 21 en forma similar a la integración hecha para el caso de un solo iniciador, obtenemos:

$$\ln \frac{1}{1-x} = kp \left[ \sum_{i=1}^N \frac{fikdi}{kt} \right]^{1/2} \sum_{i=1}^N [I_{oi}] \left[ \frac{1 - e^{-\frac{fikdit}{2}}}{\frac{f_i k d_i t}{2}} \right] \quad (22)$$

multiplicando y dividiendo por  $t$ , el lado derecho de la ecuación (22), obtenemos:

$$\ln \frac{1}{1-x} = \sum_{i=1}^N [I_{oi}]^{1/2} t \frac{\left[ 1 - e^{-\frac{fikdit}{2}} \right]}{\frac{fikdit}{2}} \quad (22a)$$

o bien:

$$\ln \frac{1}{1-x} = \sum_{i=1}^N [I_{oi}]^{1/2} t A^* \quad (23)$$

donde

$$A^* = \frac{\left[ 1 - e^{-\frac{\sum_{i=1}^N fkit}{2}} \right]}{\frac{fikdit}{2}}$$

$$\alpha' = kp \left[ \sum_{i=1}^N \frac{fikdi}{kt} \right]$$

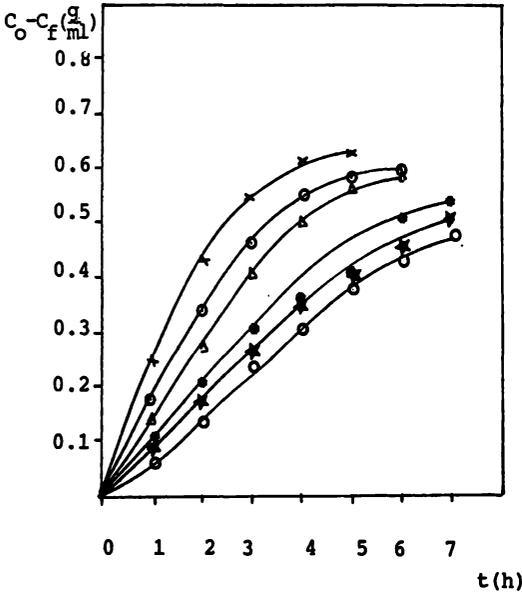
como podemos ver, la ecuación (23) es muy similar a la ecuación 15, ya que la única diferencia entre ambas es la contribución de cada uno de los iniciadores.

#### 5) Resultados:

Los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo son reportados en la séptima columna de cada una de las reacciones que se realizaron, dichas reacciones se encuentran reportados en el apéndice. En las figuras  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , hacemos una exposición, por medio de gráficas, de los efectos que se realizaron en la producción de polímero, al variar uno de los parámetros, permaneciendo constantes los demás. En la figura  $R_4$  se presenta el efecto que se realiza en la producción de polímero, al emplear iniciadores múltiples.

Peróxido de benz

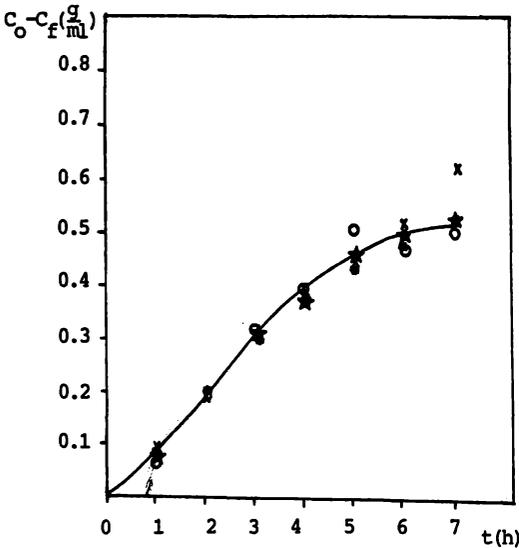
37



(fig.R.1)

S-M	I-A	AT-M	V <sub>T</sub>	Corrida	
o	45	0.25	1	116	6
*	45	0.35	1	116	7
•	45	0.50	1	116	8
△	45	1.00	1	116	9
◊	45	1.50	1	116	10
x	45	2.00	1	116	11

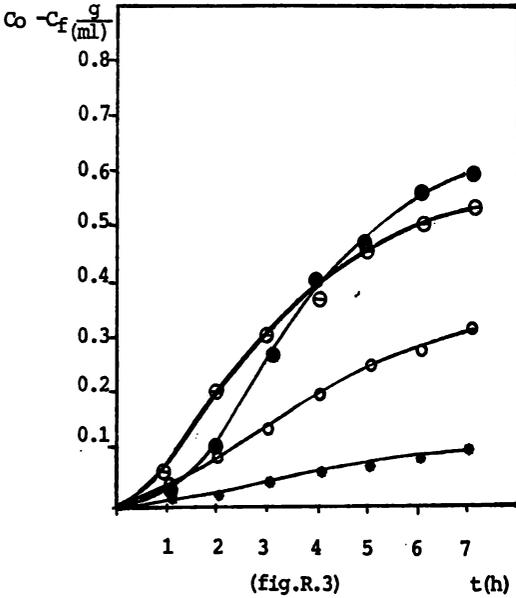
efecto de la conc.de ini  
ciador en la producción  
de polímero.



(fig.R.2)

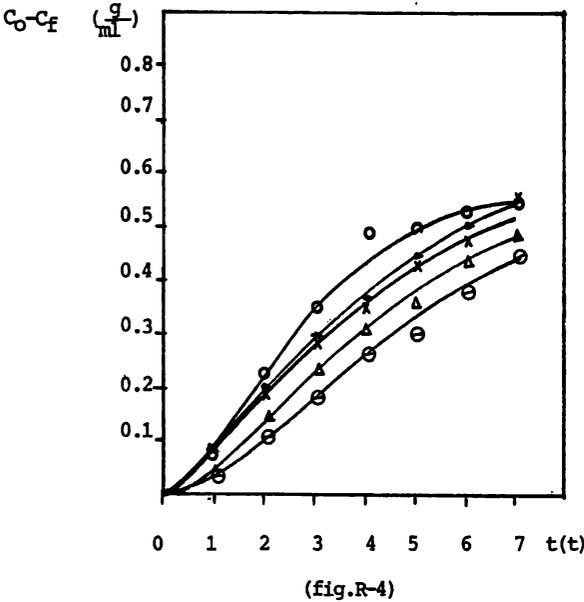
S-M	I-M	AT-M	V <sub>T</sub>	Corrida	
•	45	0.5	0.25	116	13
o	45	0.5	0.5	116	14
*	45	0.5	1.0	116	15
x	45	0.5	1.25	116	16

efecto de la conc.de Agente de  
transf. en la producción de  
polímero.



S-M	I-M	AT-M	V <sub>T</sub>	
● 25	0.5	1	116	17
⊖ 45	0.5	1	116	15
○ 100	0.5	1	116	18
● 200	0.5	1	116	19

efecto de la conc.de solvente en la producción de polímero.



S-M	P.B	A.I.B.N.	V <sub>T</sub>	
⊖ 45	0	0.5	435	2
▷ 45	0.5	0	435	24
△ 45	0.375	1.25	435	23
○ 45	0.25	0.25	435	26
x 45	0.125	0.375	435	27

efecto de la conc.de Iniciadores múltiples, en la producción de polímero.

## 6.- Análisis de Resultados.

### 6.1) Análisis de Ecuaciones de Velocidad.

El procedimiento experimental más común para establecer ecuaciones de velocidad consiste en medir la composición de la mezcla reaccionante en varios puntos del curso de la reacción. En un sistema por lotes esto significa un análisis a diversos tiempos después de iniciarse la reacción. Seguidamente se comparan los datos obtenidos con varios tipos de ecuación de velocidad, para determinar cual es la que mejor concuerda. Esta comparación puede llevarse a cabo en dos formas:

a) Método de integración, que es una comparación de las composiciones teóricas y experimentales para este enfoque es necesario integrar la expresión de velocidad, para obtener la concentración en función del tiempo.

b) El método diferencial, que es una comparación entre las velocidades teórica y experimental. Esta ~~última~~ se obtiene diferenciando los datos experimentales. En el presente trabajo fueron empleados los dos métodos para determinar el orden de la reacción. Con respecto al monómero, el análisis de los datos experimentales fueron hechos suponiendo una reacción de primer orden con respecto al monómero; ya que en el mecanismo propuesto también se dió el mismo valor de orden de reacción, con respecto al monómero. El análisis de resultados fue hecho para cada una de las reacciones experimentales, en la siguiente forma.

a) considerando el sistema como volúmen constante

de la ecuación (10.b)\* tenemos:  $\ln \frac{C_0}{C_f} = Kt$

Si tratamos la ecuación (10.6)\* como la ecuación de una línea recta, al hacer un gráfico de  $\ln \frac{C_0}{C_f}$  contra  $t$  (fig(A<sub>3</sub>)). Obtuvimos una línea recta con pendiente =  $K$  (constante de velocidad de reacción). Además de conocer el orden de reacción con respecto al monómero, se conoció la producción de polímero durante el tiempo de reacción (fig.(A<sub>1</sub>)) y también la conversión fraccional de monómero como función del tiempo (fig (A<sub>2</sub>)) todo lo anterior fué determinado para cada una de las reacciones como se desarrolla en el ejemplo siguiente.

**Reacción:**

Volúmen de monómero: 300 ml.

Solvente: 45% Acetona

Agt.de tranf: 0 (cc<sub>4</sub>).

Iniciadores: 0.5% 0.25% A.I.B.N.

0.25 % perox.de benzoilo

Volúmen total: Inicial = 435 ml.

Volúmen final: 335 ml

Volúmen total de muestras = 2.4 ml

temp. de reacción = 57°C

TABLA (A.1)

t	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	$W_4$	$C_o - C_f$
1	1.0590	3.0554	2.8	1.2949	0.2359	0.0842
2	1.0898	1.6400	1.8	1.5121	0.4223	0.2346
3	1.0421	2.6248	1.8	1.6689	0.6268	0.3482
4	1.2496	2.9068	1.8	2.0706	0.8210	0.4561
5	1.1100	2.7600	1.8	2.0148	0.9048	0.5026
6	1.2174	2.7370	1.8	2.1131	0.8957	0.4976
7	1.2600	2.8118	1.8	2.2485	0.9885	0.5491

$C_f/c_o$	$\ln C_o/C_f$	X	$-\ln(1-X)$	V-Vo	$-\ln(1 - \frac{\Delta V}{t A V_o})$
0.8688	0.1405	0.1311	-0.1405	-11.5905	-0.1405
0.6346	0.4547	0.3635	-0.4546	-32.2961	-0.4547
0.4577	0.7815	0.5422	-0.7813	-47.9359	-0.7815
0.2897	1.2389	0.7103	-1.2389	-62.7976	-1.2394
0.2172	1.5266	0.7827	-1.5264	-69.5089	-1.5272
0.2250	1.4914	0.7749	-1.4912	-68.5089	-1.4919
0.1448	1.9321	0.8551	-1.9317	-75.5993	-1.9329

$t$  = tiempo de reacción en horas

$W_1$  = peso de recipiente en g.

$W_2$  = peso de recipiente + peso de sol. de polímero en g.

$V$  = volúmen de la muestra de sol. de polímero en ml.

$W_3$  = peso del volúmen de la muestra de polímero (seco) + recipiente en g.

$W_4$  = peso de muestra de polímero seco g.

$$W_4 = W_3 - W_1$$

$$W_4(t=1) = 1.2949 - 1.0590 = 0.2359 \text{ g.}$$

$C_o - C_f = U$  = peso de muestra de polímero seco/ml = g/ml.

$$C_o - C_f = \frac{W_4}{V}$$

$$C_o - C_f (t=1) = \frac{0.2359}{2.8} = 0.0842 \text{ g/ml.}$$

$C_o$  = Concentración inicial de monómero

$C_f$  = Concentración final de monómero

$$C_o - C_f = U$$

$$C_f = C_o - U$$

$$C_o = \frac{(\text{Vol. I de monómero}) (\text{densidad de monómero})}{\text{volúmen total inicial}}$$

Vin.de mon = 300 ml.

$\rho$  de mon. = 0.9311 g/ml.

Vol.tot.in. = 435 ml.

$$C_o = \frac{(300)(0.9311)}{435} = 0.6421 \text{ g/ml.}$$

$$C_f(t=1) = 0.6421 - 0.0842$$

$$C_f(t=1) = 0.5579$$

$$\frac{C_f(t=1)}{C_o} = \frac{0.5579}{0.6421} = 0.8688$$

$$\ln \frac{C_o}{C_f} = \ln \frac{1}{\frac{C_f}{C_o}} \quad \ln \frac{C_o}{C_f}(t=1) = \ln \frac{1}{0.8688} = 0.1405$$

X = conversión fraccional

$$X = \frac{C_o - C_f}{C_o}$$

$$X(t=1) = \frac{0.0842}{0.6421} = 0.1311$$

$$-\ln(1-X)(t=1) = -\ln(1-0.1311) = 0.1405$$

Si expresamos la ec.(10)\* en función de la conversión obtene

mos:

$$\frac{dX}{dt} = K(1-X) \quad \text{Integrando: } \int_{x=0}^{x=X} \frac{dX}{1-X} = \int_0^t K dt \quad (10.c)$$

$$-\ln(1-X) = Kt \quad (10.d)$$

que es otra forma de poder comprobar el orden de la reacción el gráfico que obtuvimos al hacer el gráfico de  $-\ln(1-X)$  contra  $t$  es presentado en la fig. (A<sub>4</sub>).

Si consideramos que el sistema sufre un cambio de volumen como realmente existe en la reacción del presente trabajo, debemos considerar la aplicación de la ecuación (13)\* ya que es la que nos expresa la velocidad de reacción para sistemas que presentan cambio de volumen (13)\*  $-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right) = Kt$ . Al hacer un gráfico de  $-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right)$  contra  $t$ , fig (A<sub>IV</sub>) también obtuvimos una línea recta con pendiente =  $K$ . Este gráfico fig.(A<sub>4</sub>) fué desarrollada como se describe a continuación:

Volúmen de reactivos y productos que se obtuvieron en el reactor al final de la reacción = 335 ml.

El volúmen total de muestras fué de 24.4 ml. Si consideramos que para una reacción de polimerización en solución hay una disminución en el volúmen = 20%, (III). El volúmen de muestra sería de 19.52, considerando que dicho volúmen hubiera permanecido dentro del reactor, por lo tanto el volúmen total final =  $335 + 19.52 = 354.52$  ml.

El volúmen inicial de reactivos que fueron cargados en el reactor = 435 ml. Conociendo el volúmen inicial y el volúmen final calculamos el cambio de volúmen que se presentó en esta reacción, en la cual se obtuvo una conversión máxima de 0.8551.

$$\Delta V = V - V_0 = 354.42 - 435 = -80.48 \text{ ml.}$$

Si la conversión hubiera sido = 1,  $\Delta V_T$  hubiera sido  
 = 94.117 ml.  $\Delta V\%$  en la reacción =  $\frac{94.117}{435} \times 100 = 21.63$

Conociendo el cambio de volumen que hay en la reacción y considerando que el cambio de volumen es proporcional con la conversión, calculamos los términos de la ecuación (13)\*

$$t_A = \frac{V_{XA=1} - V_{XA=0}}{V_{XA=0}}$$

$$V_{XA=1} = 435 - 94.117 = 340.883 \text{ ml.}$$

$$V_{XA=0} = 435 \text{ ml.}$$

$$t_A = \frac{340.883 - 435}{435} = -0.2163$$

Como  $V = f(X)$   $V = (V_T)(X)$

$$- \ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{t_A V_0} \right)$$

$$V(t=1) = (-94.117)(0.1311) = -12.338$$

$$- \frac{\ln(1 - \frac{12.338}{435})}{(-0.2163)} = -0.1405$$

Los resultados obtenidos al tratar la reacción, como una reacción de volumen constante y como una reacción de volumen variable, están representados en la tabla A.1 y en la fig. A.4.

## 6.2) Orden de reacción del iniciador.

Para determinar el orden de reacción con respecto al iniciador. Partimos de la ecuación (15) del mecanismo de reacción, la cual nos relaciona la concentración de iniciador con la conversión  $\ln \frac{1}{1-x} = \alpha I_0^{1/2} t A^*$  (15) para determinar el orden con respecto al iniciador, hicimos un gráfico de  $\ln \frac{1}{1-x}$  contra  $I_0^{1/2} t A^*$ , con lo cual obtuvimos una línea recta con pendiente =  $\alpha$ . Aquí desarrollaremos la serie de cálculos que fue necesario para construir el gráfico (fig.A.5) de la reacción que hemos venido estudiando. El gráfico de algunas de las reacciones de este trabajo se encuentran en el apéndice (1) (fig.5)

i) para el caso de un iniciador

$$\ln \frac{1}{1-x} = \alpha I_0^{1/2} t A^*$$

$$A^* = \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fkdt}{2}}$$

Volúmen de monómero: 80 ml

solvente: 45% acetona

iniciador: 0.5% perox.de benz.

Agt.de transf.: 0%

Volúmen total: 435 ml

Temperatura de reacción: 57°C

47

$$k_d = 1.0667 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$$

$$\text{P.M. perox. de benz.} = 244 \text{ g/mol}$$

$$I_0 = \frac{0.4 \text{ g} / 244 \text{ g/gmol}}{0.116 \text{ l}} = 0.0141 \text{ gmol/l}$$

Considerando  $f = 0.8$  para toda la serie de reacciones

$T'$	$\ln 1/1-X$	$[I_0]^{1/2} A^* t'$
1	0.686	0.1176
2	0.2026	0.2330
3	0.3296	0.3463
4	0.5173	0.4563
5	0.6460	0.5663
6	0.9218	0.6732
7	1.0117	0.7781

ii) para el caso de iniciadores múltiples tenemos:

ec. (23)

$$\ln \frac{1}{1-x} = \sum_{i=1}^N [I_{0i}]^{1/2} t' A^*$$

$$\text{donde } A^* = \frac{\left[ 1 - e^{-\frac{\sum_{i=1}^N f k_i t}{2}} \right]}{\frac{\sum_{i=1}^N f k_{d_i}}{2}}$$

Volúmen de monómero : 300 ml

Solvente: 45% Acetona

Agt. de transf:  $\text{CCl}_4$ .

Iniciador: 0.5% 0.25% A.I.B.N.

0.25% perox. de benz.

Volúmen total: 435 ml.

Temp.de reacción: 57°C

Kd perox. de Benz. =  $1.06675 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$

Kd A.I.B.N. =  $9 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$

P.M.perox.de benz. = 244 g/gmol

P.M.A.I.B.N. = 164 g/gmol

$$I_{\text{op.b.}} = \frac{0.2\text{g}/244 \text{ g/gmol}}{0.435 \text{ l}} = 0.00188$$

$$I_{\text{O A.I.B.N.}} = \frac{0.2 \text{ g}/164 \text{ g/gmol}}{0.435 \text{ l}} = 0.00280$$

$$\sum_{j=1}^N \frac{fk_d t_1}{2} = \frac{(0.8) (1.06675 + 0.9) (10^{-5}) (3600)}{2} = 0.02832$$

t	ln 1/1-X	$I_0^{1/2} A^* t$
1	0.1405	0.0924
2	0.4546	0.1833
3	0.7813	0.2726
4	1.2389	0.3603
5	1.5264	0.4465
6	1.4912	0.5312
7	1.9317	0.6144

P.M. = peso molecular g/gmol

Kd = constante de disociación.  $\text{seg}^{-1}$

t = tiempo: seg.

t' = tiempo: h.

f = factor de efectividad.

otro método que usamos para determinar el orden de reacción con respecto al iniciador fué mediante la ecuación (13.m), que desarrollamos en el mecanismo de reacción dicha ecuación es:

$$\frac{dx}{dt} = k [1-x] \left[ e^{-\frac{fkdt}{2}} \right] \left[ I_0 \right]^{1/2}$$

agrupando los términos  $k [1-x] \left[ e^{-\frac{fkdt}{2}} \right]$  como una constante total = B obtenemos:

$$\frac{dx}{dt} = B I_0^{1/2}$$

$$r = B I_0^{1/2} \quad (1)$$

donde r = velocidad de reacción, la cual determinamos calculando la pendiente de los gráficos de la figura (11), (del apéndice ) dichas velocidades fueron:

$I_0$	$r = \frac{dx}{dt}$
0.25	$\frac{0.476-0.43}{3.9-3.5} = 0.115$
0.50	$\frac{0.443-0.4}{1.8-2.5} = 0.143$
1.00	$\frac{0.5-0.445}{2.27-2.0} = 0.203$
2.00	$\frac{0.545-0.5}{1.5-1.35} = 0.30$

Tomando logaritmos a la ecuación (1) obtenemos:

$$\ln r = \ln B + \frac{1}{2} \ln I_0 \quad (2)$$

Al hacer un gráfico de  $\ln r$  contra  $\ln I_0$  (fig (A<sub>6</sub>)). Obtu  
vimos una línea recta con una pendiente =.5 la cual nos de-  
terminó el orden de reacción, con respecto a la concentra-  
ción de iniciador.

### 6.3) Determinación de las constantes de velocidad:

La constante total de velocidad de reacción ( $k$ ) fue determinada por medio de la ecuación 15 (del mecanismo de reacción.)

$$\ln \frac{1}{1-x} = I_0^{1/2} t A^*$$

Haciendo un gráfico de  $\ln \frac{1}{1-x}$  contra  $I_0^{1/2} t A^*$  y determinando el valor de la pendiente, de la recta que se obtiene. En el presente trabajo la determinación de dicha constante se llevó a cabo para una de las reacciones efectuadas, la cual se especifica en la sección de determinación de conversión teórica.

Otro método que empleamos para la determinación de constantes de velocidad fué el descrito por: G.Odian en su obra "Principios de Polimerización". El cual se basa en el peso molecular del polímero obtenido en función del tiempo y en la concentración de monómero durante la reacción. Dicho método se describe a continuación.

El número total de monómeros en una cadena de polímero =  
 Velocidad total de polimerización entre las velocidades de  
 transferencia a los reactivos y la velocidad de terminación  
 por lo tanto obtenemos del mecanismo de reacción:

$$\bar{X}_n = \frac{r}{-k_t Pr' Pr' - k_{tr,m} Pr' M - k_{tr,s} Pr' S - k_{tr,t} Pr' t} \quad (1)$$

si consideramos una reacción en la cual no se agregue agente de transferencia obtenemos:

$$\bar{X}_n = \frac{r}{-k_t Pr' Pr' - k_{tr,m} Pr' M - k_{tr,s} Pr' S} \quad (1.a)$$

expresando las constantes de velocidad como constantes de transferencia:

$$C_m = \frac{k_{tr,m}}{k_p}, \quad C_s = \frac{k_{tr,s}}{k_p}$$

$$\bar{X}_n = \frac{r/k_p}{- \frac{kt}{k_p} Pr'^2 - C_m Pr' M - C_s Pr' S} \quad (2)$$

dividiendo la ecuación (2) entre  $Pr' M$ , obtenemos:

$$\bar{X}_n = \frac{r/k_p Pr' M}{- \frac{kt}{k_p} \frac{Pr'}{M} - C_m - C_s \frac{S}{M}} \quad (3)$$

de la ecuación 9 del mecanismo de reacción, sabemos que la velocidad de polimerización puede ser expresada como:

$$- \frac{dM}{dt} = k_p Pr' M = - r \quad (9')$$

y substituyendo en la ecuación (3)

$$\bar{X}_n = \frac{k_p Pr' M / k_p Pr' M}{\frac{k_t}{k_p} \frac{Pr'}{M} + C_m + C_s \frac{S}{M}} \quad (3.a)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{\frac{k_t}{k_p} \frac{Pr'}{M} + C_m + C_s \frac{S}{M}} \quad (3.b)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p} \frac{Pr'}{M} + C_m + C_s \frac{S}{M} \quad (3.c)$$

de la ecuación (9') obtenemos:  $Pr' = - \frac{r}{M k_p}$

substituyendo en la ecuación (3c)

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = - \frac{r k_t}{M^2 k_p^2} + C_m + C_s \frac{S}{M} \quad (4)$$

Si consideramos que la constante de transferencia al solvente es pequeña comparada con la constante de transferencia al monómero y al polímero, además debido a que la concentración de monómero es mayor que la concentración de solvente, la transferencia predomina hacia el monómero, por lo tanto la ecuación 4, puede ser expresada como:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = - \frac{k_t}{k_p} \frac{r}{M^2} + C_m \quad (5)$$

rearrreglando esta ecuación de forma que obtengamos la ecuación de una línea recta:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{k_{tr,m}}{k_p} - \frac{k_t}{k_p^2} \frac{r}{M}$$

Para desarrollar el cálculo de las constantes de velocidad, elegimos una reacción en la cual no se agregó agente de transferencia y se obtuvo una mayor diferencia en el peso molecular, durante el tiempo de reacción, además se considero que el polímero obtenido, fué puro (libre de impurezas. Por lo tanto la reacción fué la siguiente:

Volúmen de monómero: 300 ml.

Solvente: 45% acetona.

Iniciador: 0.125% A.I.B.N.

Volúmen total: 435 ml.

Temperatura de reacción 57°C

$$M_0 = 0.8821 \frac{\text{gmol}}{\text{l}}$$

P.M. de monómero: 86  $\frac{\text{g}}{\text{gmol}}$

TABLA A.1

t	X	M	-r (gmol/l seg.)
1	0.0557	0.8329	$\frac{0.84-0.82}{2880-4428} = -1.29 \times 10^{-5}$
2	0.1327	0.7609	$\frac{0.78-0.74}{6588-8640} = -1.94 \times 10^{-5}$
3	0.2240	0.6845	$\frac{0.70-0.66}{10260-11988} = -2.31 \times 10^{-5}$
4	0.3223	0.5977	$\frac{0.62-0.58}{13572-14940} = -2.92 \times 10^{-5}$
5	0.4419	0.4923	$\frac{0.52-0.46}{16920-19080} = -2.77 \times 10^{-5}$
6	0.5483	0.3984	$\frac{0.42-0.36}{20820-22932} = -2.48 \times 10^{-5}$
7	0.6479	0.3105	$\frac{0.32-0.30}{24840-25920} = -1.85 \times 10^{-5}$

la velocidad de reacción a diferentes tiempos, fué determinada, calculando el valor de la pendiente, en los tiempos deseados, del gráfico que representa conc. de monómero contra tiempo (fig. A.7), dichos valores son expuestos en la tabla A.1.

$\frac{r}{M^2}$	P.M.	$\bar{x}_n$	$\frac{1}{\bar{x}_n}$
$1.859 \times 10^{-5}$			
$3.350 \times 10^{-5}$	7400	86.040	$11.61 \times 10^{-3}$
$4.930 \times 10^{-5}$	7750	90.000	$11.11 \times 10^{-3}$
$8.173 \times 10^{-5}$	8100	94.186	$10.62 \times 10^{-3}$
$10.232 \times 10^{-5}$	8650	100.581	$9.94 \times 10^{-3}$
$15.624 \times 10^{-5}$	9100	105.813	$9.46 \times 10^{-3}$
$19.188 \times 10^{-5}$	9500	110.465	$9.05 \times 10^{-3}$

haciendo un gráfico de  $\frac{1}{\bar{x}_n}$  contra  $\frac{r}{M^2}$  y ajustando los puntos, por mínimos cuadrados fig (A.8), obtuvimos

$$\frac{k_{tr,m}}{k_p} = 0.0119$$

$$-\frac{k_t}{(k_p^2)} = -16.01 \quad \frac{k_t}{(k_p)^2} = 16.01$$

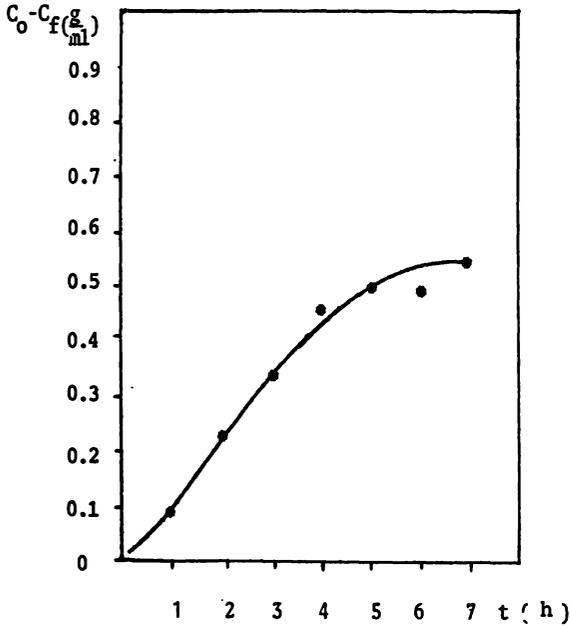
donde:  $k_{tr,m}$  = constante de transferencia al monómero

$k_p$  = constante de propagación

$k_t$  = constante de terminación

$\bar{x}_n$  = número de monómeros en una cadena de polímero.

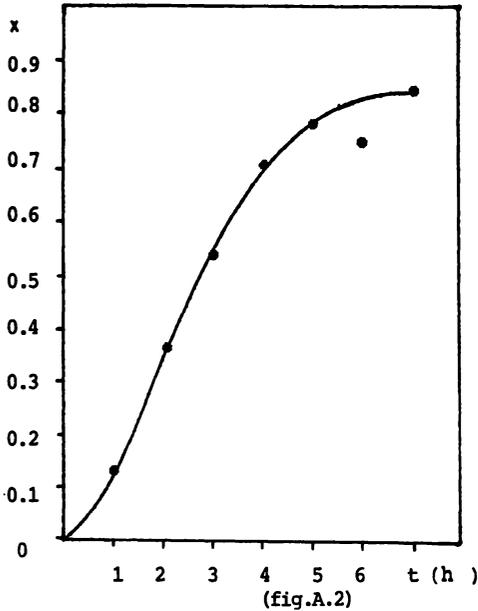
Como se puede observar también por medio de este método lo que pudimos determinar fué una relación entre constantes de velocidad y no el valor de cada una de las constantes, pero si podemos saber que la constante de transferencia al monómero es menor que la constante de propagación y que la constante de terminación es mayor que la constante de propagación.



(fig. A.1)

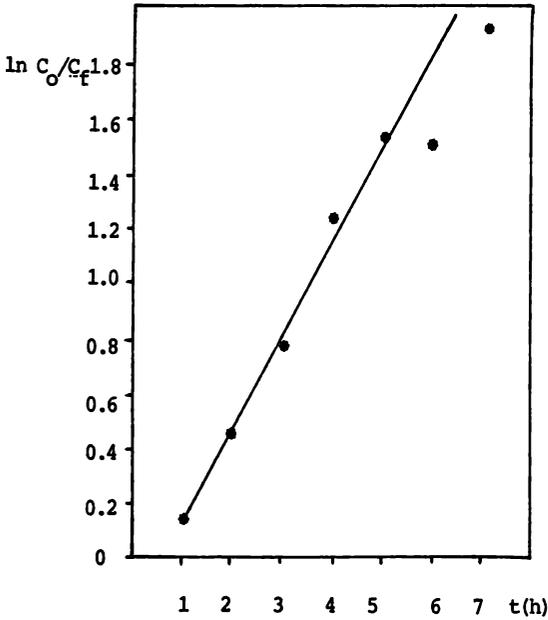
S-M	I-M	AT-M	$V_T$
45	0.5	0	435

Producción de Polímero  
en función del tiempo  
de reacción



(fig.A.2)

Conversión fraccional de  
monómero en función del  
tiempo de reacción

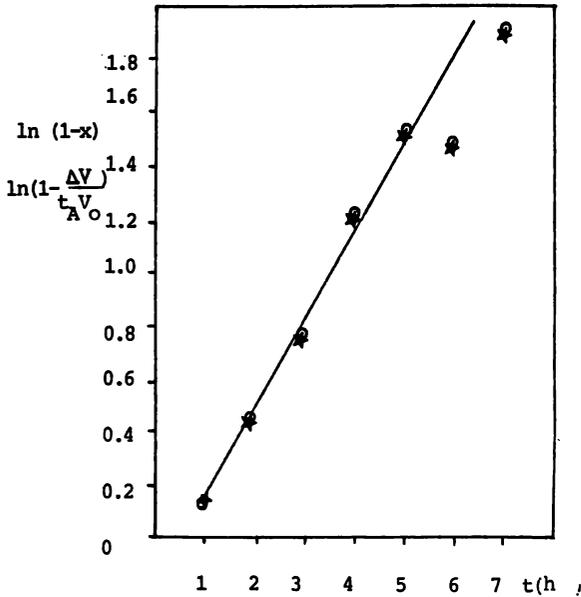


(fig. A.3)

S-M	I-M	AT-M	$V_T$
-----	-----	------	-------

45	0.5	0	435
----	-----	---	-----

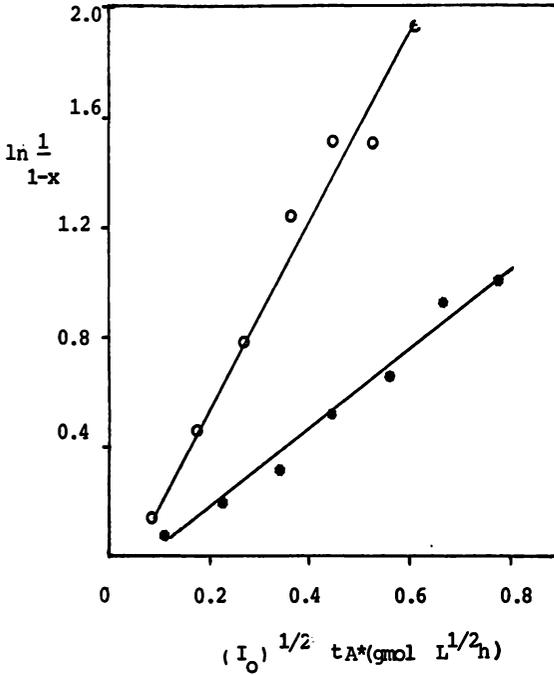
Velocidad de reacción en  
función del peso de polímero  
obtenido.



(fig.A.4)

○  
Velocidad de reacción en  
función de la conversión  
fraccional de monómero.

★ Velocidad de reacción  
en función del convenio  
de volúmen del sistema



(fig.A.5)

S-M	I-M	AT-M	V <sub>T</sub>	P.M.
45	0.5	0	435	7400

○ Iniciadores múltiples

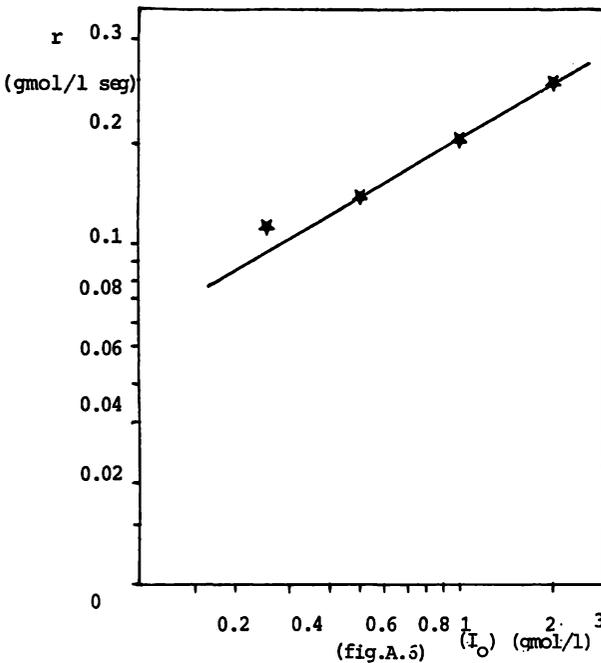
0.25 perox. de benz.

0.25 A.I.B.N.

● Un iniciador

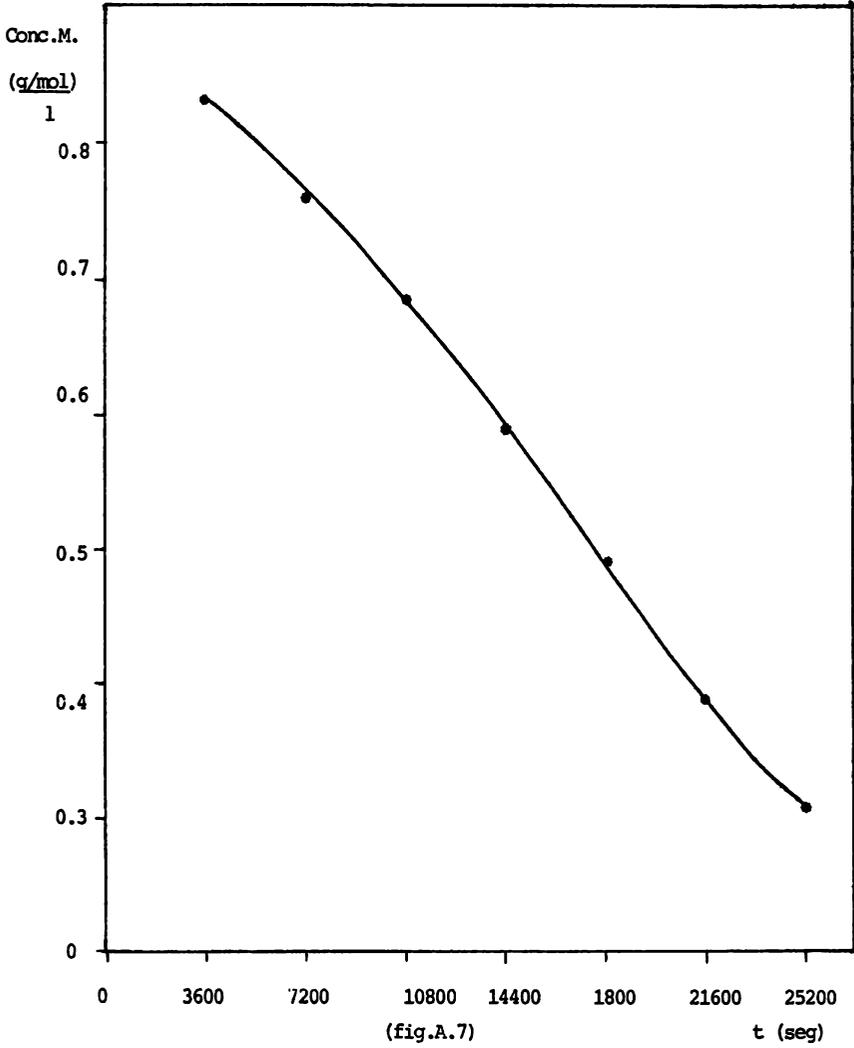
0.5 perox. de benz.

Comportamiento cinético de diferentes iniciadores.

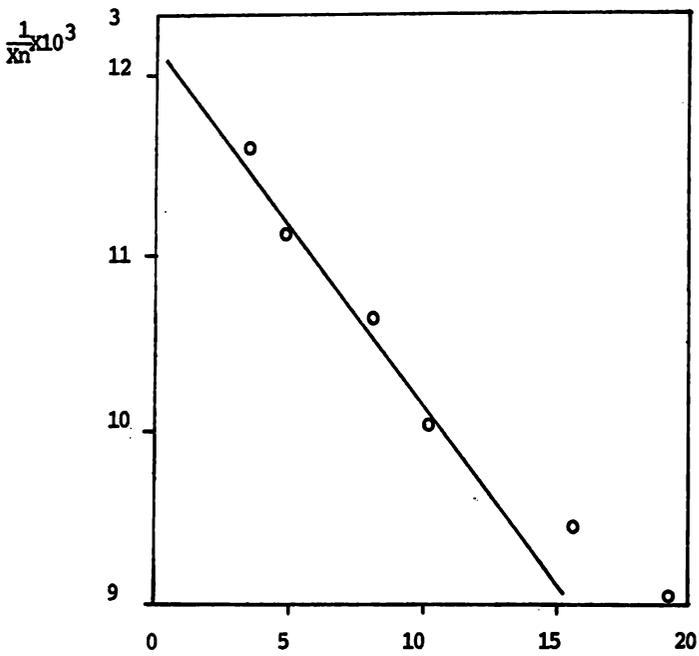


determinación del orden de reacción con respecto al iniciador.

pendiente = 0.536



Comportamiento de la concentración de monómero durante el tiempo de reacción.



(fig.A.8)

$$\frac{r}{(M)^2} \times 10^5$$

## 6.4) Determinación de la conversión fraccional teórica:

Esta determinación fue realizada por medio de la ecuación (14a) del mecanismo de reacción. Por medio de esta ecuación determinamos el valor de  $\alpha$  haciendo un gráfico de  $\ln \frac{1}{1-x}$  contra  $I_0^{1/2} t_A^*$  (fig.A.9), ya que en la literatura, las constantes de propagación y terminación son reportadas para un rango de valores, sin especificar qué tipo de solvente y que tipo de polimerización fue usada para la determinación de dichas constantes. Los valores reportados para las constantes son  $K_p: 2,640 - 19000$ ,  $k_t: 11.7 \times 10^{+7} - 76 \times 10^{+7}$ , ambas en  $lt/mol \text{ seg. (III)}$ . Al substituir estos valores, los de las constantes de disociación  $K_d$ , y dando un valor a  $f=1$ , obtuvimos los siguientes valores para

Iniciador: Perox. de benz.

$K_d:$	$1.066 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$		
$K_p:$	$K_t:$	$\alpha$	$l^{1/2}/mol^{1/2} \text{ seg.}$
2,640	$11.7 \times 10^7$	$7.97 \times 10^{-4}$	
19,000	$76 \times 10^7$	$2.25 \times 10^{-3}$	

Iniciador: A.I.B.N.

$K_d :$	$9 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$		
$K_p :$	$K_t$	$\alpha$	$l^{1/2}/mol^{1/2} \text{ seg}$
2,640	$117 \times 10^{+7}$	$7.81 \times 10^{-4}$	
19,000	$76 \times 10^{+7}$	$2.067 \times 10^{-3}$	

Los valores obtenidos para  $\alpha$ , en forma gráfica y para las reacciones indicadas fueron los siguientes.

S/M	Ag.T./M	I/M	Vel.Tot.	Iniciador	$\alpha$
45	0	0.5	435	Perox.de B.	$4.13 \times 10^{-4}$
45	0	0.5	435	A.I.B.N.	$5.82 \times 10^{-4}$
45	0	0.5	435	0.25 Perox.de B.	$5.37 \times 10^{-4}$
				0.25 A.I.B.N.	

Como se puede observar, los valores obtenidos por medio del gráfico se encuentran dentro del rango de los valores calculados con los datos reportados en la literatura, por lo cual con la ecuación 14.a y 22.a del mecanismo de reacción páginas 32, 34 y con los valores de  $\alpha$  obtenidos del gráfico, determinamos la conversión teórica ( $X^*$ ).

$$\ln \frac{1}{1-x} = \alpha [I_0]^{1/2} t \left[ \frac{1 - e^{-\frac{fkdt}{2}}}{\frac{fkdt}{2}} \right] \quad (14.a)$$

$$\ln \frac{1+x}{1-x} = \alpha \sum_{i=1}^n [I_{0i}]^{1/2} t \left[ \frac{1 - e^{-\frac{f \sum_{i=1}^n kdit}{2}}}{\frac{f \sum_{i=1}^n kdit}{2}} \right] \quad (22.a)$$

$$\alpha = k_p \left[ \frac{fk d}{kt} \right]^{1/2}$$

$$\alpha' = k_p \left[ \frac{f \sum_{i=1}^N kdi}{kt} \right]^{1/2}$$

Un gráfico de conversión teórica y experimental, se muestra en las figs. (A.10, 11,12) para cada una de las reacciones anteriores.

## TABLA DE CONVERSIONES:

## Iniciadores.

Tiempo:	Perox.de Benz.		A.I.B.N.		Perox.de Benz.+A.I.B.N.	
	X	X*	X	X*	X	X*
3600	0.0663	0.1612	0.1181	0.259	0.1467	0.297
7200	0.1834	0.2940	0.3178	0.449	0.3553	0.500
10800	0.2736	0.4039	0.4695	0.588	0.5520	0.640
14400	0.4039	0.4950	0.5799	0.691	0.7739	0.738
18000	0.4759	0.5709	0.6887	0.767	0.8008	0.807
21600	0.6022	0.6342	0.7755	0.823	0.8370	0.856
25200	0.6364	0.6873	0.8460	0.865	0.8466	0.892

Si consideramos la conversión teórica, como la conversión ver  
dadera, los errores globales determinados para la conversión  
experimental serán:

Iniciador: Perox. de Benz.: 25% error  
 A.I.B.N. 19.8% error  
 Mezcla: 50% perox. de benz.  
 50% A.I.B.N. 15.2%

$K_d$  = cte. de disociación:  $\text{seg}^{-1}$

$K_p$  = cte. de propagación:  $\text{l}^2/\text{mol}/\text{seg}$ .

$K_t$  = cte. de terminación:  $\text{l}^2/\text{Mol}/\text{seg}$ .

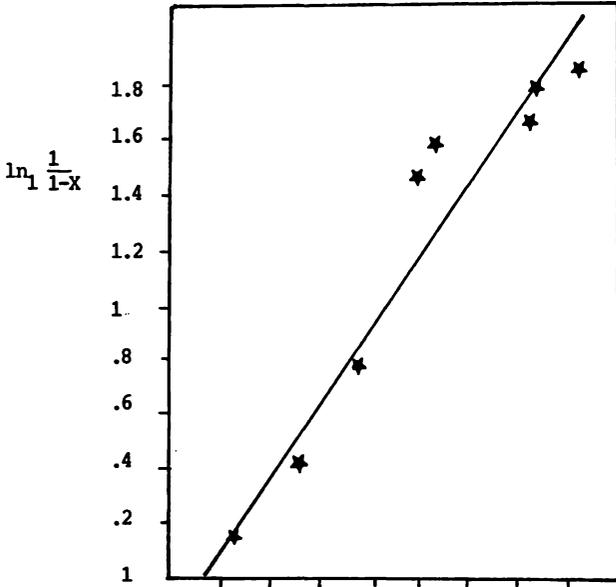
$t$  = tiempo:  $\text{seg}$ .

$I_0$  = concentración inicial de iniciador:  $\text{gmol}/\text{l}$

$\alpha$  = relación de constantes  $\text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{seg}$ .

$X^*$  = conversión teórica

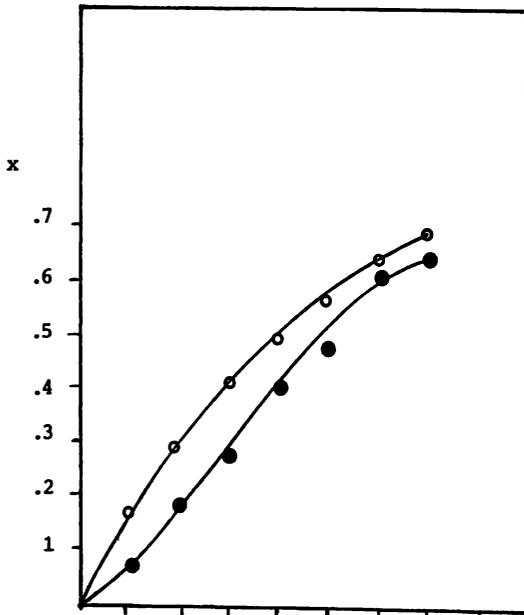
$X$  = conversión experimental.



Determinación de la relación de constantes ( $\alpha$ )

(corrida No.24)

(Fig.A.9)  $(I_0)^{1/2} A t$  (gmol/l)<sup>1/2</sup> seg.



Conversión teórica y experimental en función del tiempo.

(Corrida No.24)

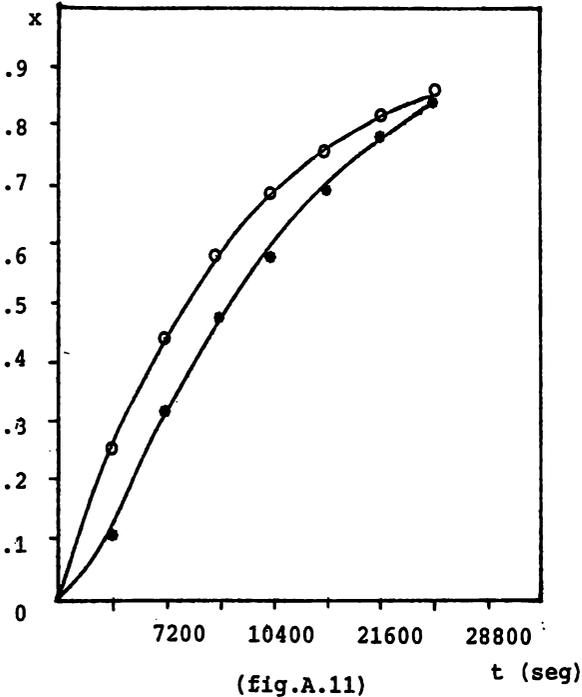
Iniciador prerox. de Benz.

○  $x^*$  Teórica

●  $x$  Experimental

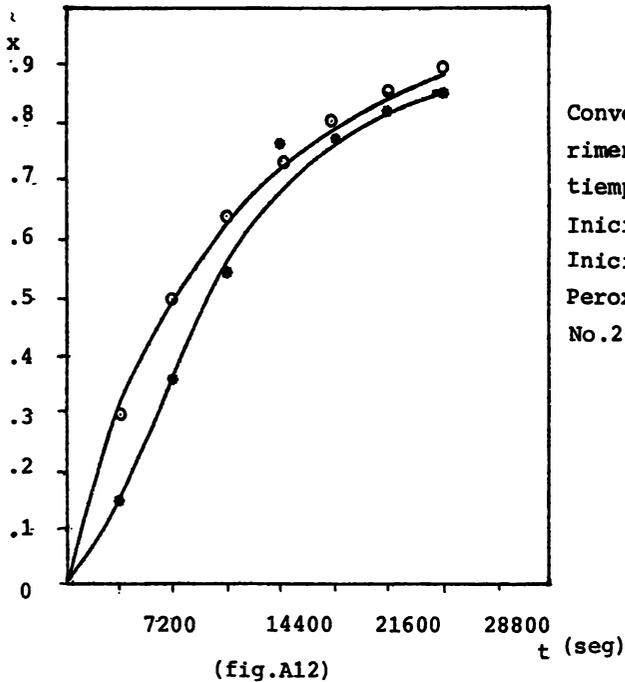
(fig.A.10)

$t$  (seg)



Iniciador A.I.B.N.  
 Conversión teórica y experimental en función del tiempo. (Corrida No.23)

○ X\* Teórica  
 ● X Experimental



Conversión teórica y experimental en función del tiempo  
 Iniciadores múltiples  
 Iniciador: A.I.B.N. y Perox. de Benzoilo. (Corrida No.26)

○ X\* Teórica  
 ● X Experimental

### 6.5) BALANCE DE ENERGIA.

El control de la temperatura de las reacciones de polimerización presenta un serio problema debido a que estas poseen un alto calor de polimerización (calor de reacción).

Así en el caso de la polimerización de acetato de vinilo que tiene un calor de reacción ( $-\Delta H_r$ ) de 21 Kcal/mol (III) y junto con el aumento de viscosidad de la mezcla reaccionante, la cual aumenta con la conversión de los reactivos; provocan que pequeños incrementos en la temperatura ocasionen un incremento en el calor generado por la reacción. Lo cual afecta directamente a la reacción, ya que se puede obtener un producto con características diferentes a las deseadas si se produce un aumento sustancial de temperatura, por lo tanto cuando se diseña un reactor de polimerización se debe hacer un sistema eficiente en el control de temperatura. La mayoría de los reactores de polimerización trabajan gran parte del tiempo a condiciones muy por debajo de las de diseño, ya que las condiciones para las cuales es diseñado solo se alcanzan por lo general cerca del final de la reacción. En el presente trabajo se trata de poner en evidencia que es posible obtener una generación de calor más constante durante el tiempo de reacción; para hacer que el reactor aproveche al máximo la capacidad de su sistema de extracción de calor. Esto puede lograrse mediante el uso de mezclas de iniciadores de diferente tiempo de vida media. (azobisisobutironitrilo=21h peróxido de benzoilo =4.1h (IV)).

Balance de masa. El balance de masa de un reactivo puede ser escrito en una forma general aplicable a cualquier tipo de reactor, para un elemento de tiempo  $\Delta t$  y un elemento de volumen  $\Delta V'$ .

como:

(masa de reactivo alimentada al elemento de volúmen). - (masa de reactivo que sale del elemento de volúmen). - (masa de reactivo convertida en el elemento de volúmen.) = (acumulación de reactivo en el elemento de volúmen (XII))

Como la reacción fué realizada en un reactor de tipo batch, los dos primeros términos de la ecuación de b. de materia se anulan. Si  $W$  es la masa de reactivo correspondiente a una conversión  $X$  en el tiempo  $\Delta t$ , la acumulación de reactivo en el tiempo  $\Delta t$  es  $-m\Delta X$ . Entonces el balance de masa puede expresarse como.

$$-r V \Delta t = -m \Delta X \quad (2)$$

Si dividimos entre  $t$  y tomamos el limite como  $\Delta t \rightarrow 0$ , debido a que las propiedades de la mezcla reaccionante varían con el tiempo, obtenemos.

$$\frac{dX}{dt} = r \frac{V'}{m} \quad (3)$$

Balance de energía: para un elemento de volúmen  $\Delta V'$  y un periodo de tiempo  $\Delta t$ , la conservación de la energía requiere que:

(Energía en las corrientes alimentada al elemento de volúmen) - (Energía en las corrientes que sale del elemento de volúmen)

+ (energía transferida desde los alrededores al elemento de volúmen). = (acumulación de energía en el elemento de volúmen)

(XII)

Como la reacción fué realizada en un reactor de tipo batch los dos primeros términos de la ecuación (4), se anulan, pero el término de acumulación debe expresar el cambio de energía con el tiempo debido al cambio de composición y de temperatura de la mezcla, por lo cual la ecuación (4) puede ser

xpresada como:

$$U A (T_s - T') \Delta t = \frac{H}{M} r V' \Delta t + m C_p \Delta T \quad (5)$$

considerando que la reacción fué realizada a temperatura constante (proceso isotermico). La ecuación que resulta es:

$$\dot{U}(X(t)) A (T' - T_s) = - \frac{\Delta H}{M} r V' \quad (6)$$

el término del coeficiente de transferencia de calor se ha expresado como una función de la conversión, debido al alto grado de viscosidad que presenta la mezcla de reacción, por lo cual también será una función del tiempo. El término derecho de la ecuación (6) se puede expresar como:

$$Q = - \frac{\Delta H}{M} r V' \quad (7)$$

expresando la velocidad de reacción en función de la conversión (ecuación 3) y substituyendo en la ecuación 7, obtenemos:

$$Q = - \frac{\Delta H}{M} m \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

donde:  $Q$  = calor disipado por la reacción, como función del tiempo (Kcal/h)

$H$  = calor de reacción (Kcal/mol)

$m$  = masa inicial del reactivo limitante (g)

$M$  = peso molecular del producto (g/mol)

$T_s$  = temp. del medio circundante (°K)

$T'$  = temp. del sistema reaccionante (°K)

En el presente trabajo, la ecuación 8, fué empleada para determinar el calor disipado por la reacción, como se describe en el ejemplo siguiente:

Volúmen de monómero: 300 ml.

Solvente : 45% Acetona

Iniciador: 0.5% Perox.de Benz.

Volúmen total: 435 ml.

Temp.de reacción: 57°C

Densidad de monómero = 0.9311 g/ml

Peso molecular del polímero (M) = 7400 g/mol

Calor de reacción ( $\Delta H$ ) = -21 Kcal/mol.

Masa de reactivo limitante (monómero) = 279.33 g

iii

TABLA B.1

tiempo(h)	X	$dx/dt$ ( $h^{-1}$ )	Q (Kcal/h)
1	0.0663	0.740	0.058
2	0.1834	0.100	0.079
3	0.2736	0.120	0.095
4	0.4039	0.114	0.090
5	0.4759	0.110	0.087
6	0.6022	0.060	0.047
7	0.6364	0.014	0.011

Los valores de velocidad de reacción ( $dx/dt$ ) fueron determinados calculando el valor de la pendiente a diferentes tiempos, del gráfico de X contra t (fig.B.1), dichos valores han sido expuestos en la Tabla B.1.

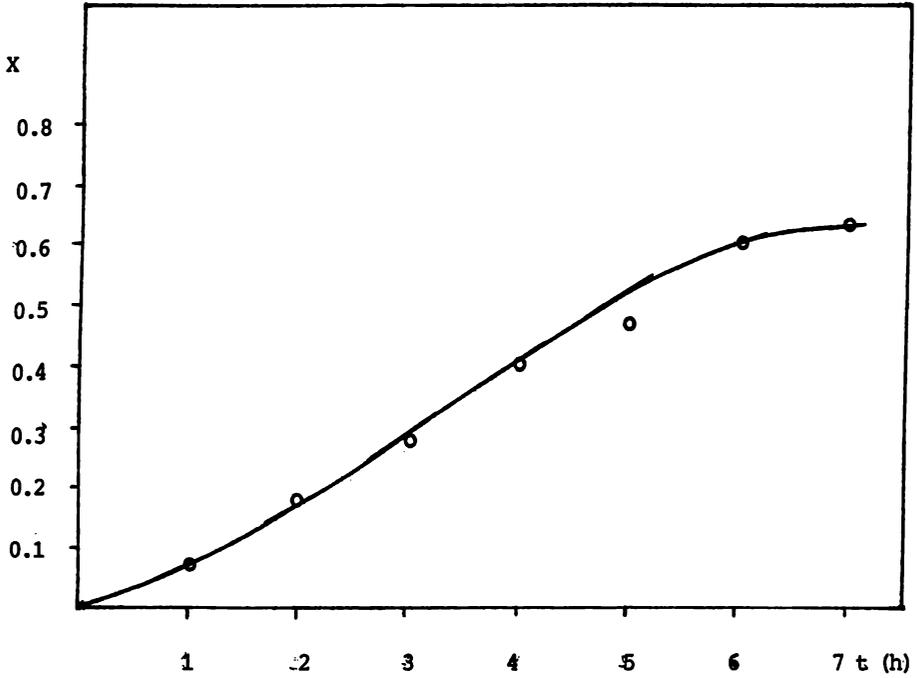
Conociendo la velocidad de reacción y substituyendo su valor en la ecuación 8, determinamos el valor del calor disipado por la reacción, a diferentes tiempos

$$Q = \frac{-\Delta H}{M} m \frac{dx}{dt}$$

$$Q = \frac{21}{7400} (279.33) (0.740) = 0.058 \text{ Kcal/h}$$

Los valores determinados de Q, para esta reacción expuestos en la tabla B.1 y para las demás reacciones (Iniciadores múltiples), se encuentran en el apéndice del presente trabajo.

En la figura B.2, se exponen los gráficos de Q contra x y Q contra t, para algunas de las reacciones del presente trabajo.



(Fig. B 1)

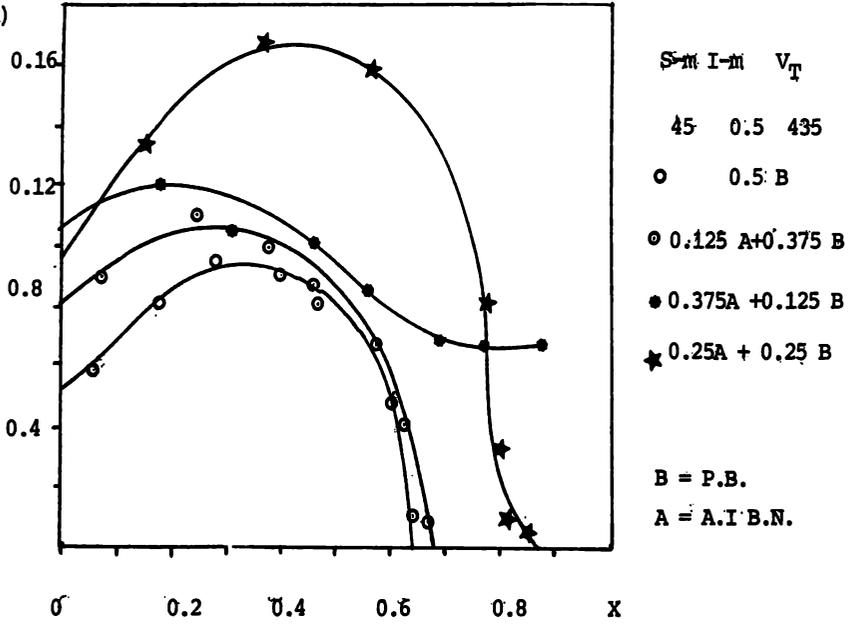
Gráfica utilizada para determinar la velocidad de reacción a diferentes tiempos.

$$s - m = 45$$

$$I - m = 0.5 \text{ (Perox. de Benz.)}$$

$$V_t = 435 \text{ (ml)}$$

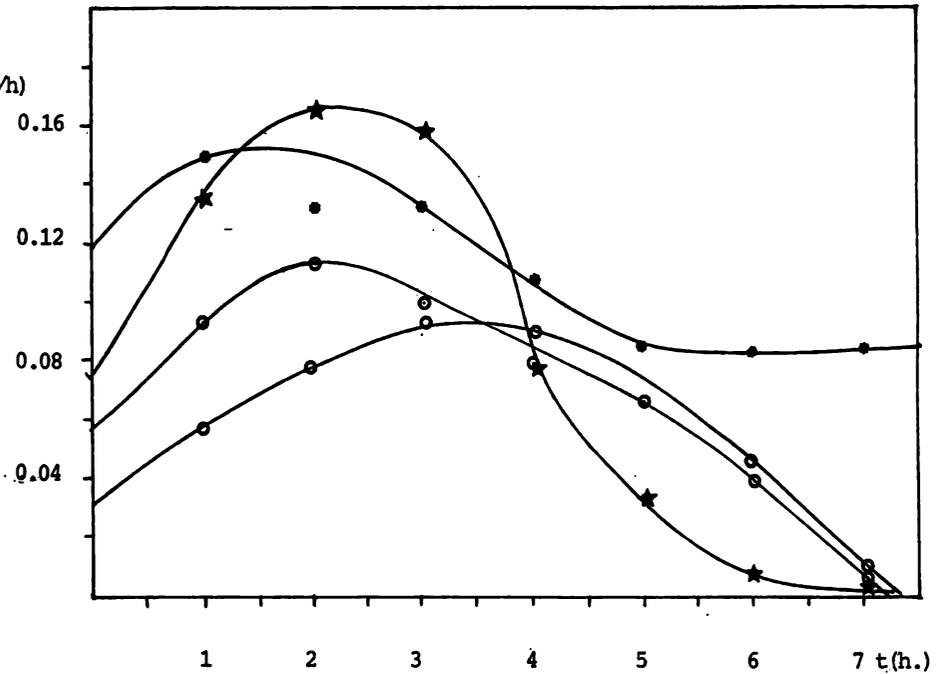
Q(Kcal/h)



Disipación de calor en función de la conversión.

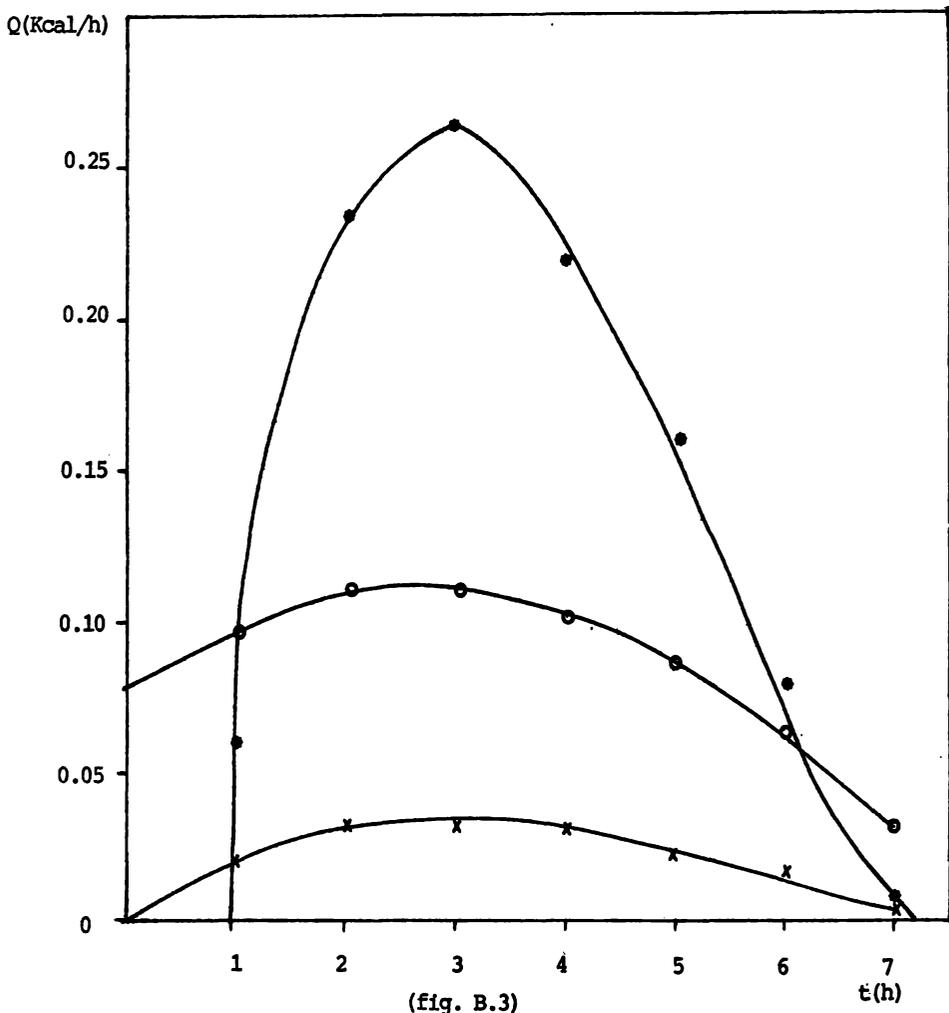
(Fig. B.2a).

Q(Kcal/h)



Disipación de calor en función del tiempo.

(Fig. B 2b)



Disipación del calor en función del tiempo variando la relación solvente monómero.

	S-M	I-M	AT-M	P.M.
●	0.25	0.5	1	1300
○	1	0.5	1	1300
x	2	0.5	1	1400

De las figuras B2B y B2A puede observarse que al utilizar iniciadores múltiples se puede variar la forma de las curvas de generación de calor.

Dado que el sistema de extracción de calor de un reactor comercial se diseña para el punto crítico, se ve que durante largo tiempo al inicio y al final de la polimerización el sistema de extracción de calor trabaja muy sobrado. Para aprovecharlo al máximo se deberá trabajar con una alta generación de calor durante un tiempo mas largo. Esto puede lograrse como se ve en las figuras mediante el uso de mezclas de iniciadores ó mediante la dosificación programada del iniciador a lo largo de la reacción. Una consecuencia práctica de gran importancia será el acortamiento de los ciclos de polimerización.

En la figura B.3 se aprecia que la relación solvente monómero también es determinante en la forma de la curva de generación de calor. Se ve que la generación de calor aumenta drásticamente a medida que el sistema se aproxima a la polimerización en masa.

Tanto para el caso de un solo iniciador como para el de iniciadores múltiples el mecanismo teórico predice una conversión por arriba de la experimental. Esto puede deberse a la presencia de algunas impurezas tales como el oxígeno que al atrapar radicales libres reduce su concentración haciendo que la polimerización se de más lenta. Otra posible razón para esto es la existencia de algunas reacciones de transferencia que generan radicales libres que sean menos activos que los radicales primarios y que por lo tanto de hecho bajen la efectividad de la polimerización. Por ejemplo reacciones de transferencia al solvente.

### 6.6) Determinación de peso molecular:

El peso molecular de un polímero es de gran importancia en su aplicación y síntesis, por lo cual el control de peso molecular de un proceso de polimerización es de gran importancia. Cuando se habla de peso molecular de un polímero se habla en realidad de un compuesto polidisperso o heterogéneo a excepción que se trate de un polímero que ha sido sintetizado libre de impurezas y homogéneo.

Existen varios métodos que son aprovechados para la determinación de peso molecular de una muestra de polímero, algunos métodos son basados en propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación.

Cuando la determinación de peso molecular es realizada por medio de propiedades coligativas: elevación del punto de ebullición, presión osmótica y disminución en la presión de vapor. El peso molecular que se determina es el peso molecular numérico promedio ( $\bar{M}_n$ ) que está definido como el peso de todas las moléculas presentes en la muestra de polímero dividido por el número total de moles.

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (\text{VII})$$

donde las sumatorias son sobre todos los diferentes tamaños de moléculas de polímero desde  $X = 1$  hasta  $x = \infty$  y  $N_x$  es el número total de moles cuyo peso es  $M_x$ .



Por medición de la dispersión de luz se determina el peso molecular promedio  $M_x$  y es definido como:

$$\bar{M}_w = \sum W_x M_x \quad (\text{VII})$$

donde  $W_x$  es la fracción peso de las moléculas cuyo peso es  $M_x$ .

Por medición de la viscosidad se determina el peso molecular viscosidad promedio  $M_v$  y es definido como:

$$\bar{M}_v = \left[ W_x M_x^a \right]^{1/a}$$

donde  $a$  es una constante: (VII)

La viscosidad promedio  $M_v$  y el peso molecular promedio  $M_w$  son iguales cuando  $a$  es igual a la unidad. Sin embargo,  $M_v$  es menor que  $M_w$  cuando  $a$  se encuentra entre los valores usuales de 0.5 a 0.9

Para propósitos muy prácticos puede ser caracterizado el peso molecular de una muestra de polímero por medición de  $M_n$  y cualquier de los otros dos  $M_w$  o  $M_v$ . El valor de  $M_v$  es comúnmente usado como  $M_w$ , debido al valor muy aproximado que presentan estos dos tipos de pesos moleculares.

En el presente trabajo la determinación de un peso molecular fué realizada mediante la viscosidad intrínseca de cada una de las muestras de polímero obtenida. Para la cual se prepararon soluciones con cada una de las muestras. El solvente usado fué acetona. Las soluciones fueron de un volúmen total de 10 ml., con una concentración de 0, 0.002, 0.004, 0.006,

0.008, 0.01 g. de pol./ml. de solución. El volúmen total de cada una de las soluciones fué colocado dentro del viscosímetro y se midió el tiempo que tardó en fluir cada una de las soluciones, a travez de las marcas del viscosímetro. Estas determinaciones fueron hechas a temperatura constante de 30°C.

La ecuación para determinación de viscosidad por medio de un viscosímetro de capilar es :

$$\eta = \alpha \rho \left[ t - \frac{\beta}{\alpha t} \right] \quad (VIII)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes del viscosímetro, que son determinadas por calibración del mismo.

La viscosidad relativa, está definida como la relación de la viscosidad de la solución entre la viscosidad del solvente.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o} = \left[ \frac{\alpha \rho_s}{\alpha \rho_o} \right] \left[ \frac{t_s - \frac{\beta}{\alpha t_s}}{t_o - \frac{\beta}{\alpha t_o}} \right]$$

donde:  $t_s$  = tiempo de flujo de la solución

$t_o$  = tiempo de flujo del solvente puro.

Cuando las relaciones de densidades  $\frac{\rho_s}{\rho_o}$  es cercana a 1 y los tiempos de flujo son grandes comparados con  $\frac{\beta}{\alpha t}$

La viscosidad relativa se puede expresar como la relación de los tiempos de flujo:  $\eta_r = \frac{t_s}{t_o}$

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  está definida como:

Viscosidad específica entre la concentración  $\frac{\eta_{sp}}{c}$

ó bien como  $\ln \frac{\eta_r}{c}$ , ambas extrapoladas a cero.

Las expresiones empíricas para extrapolaciones de dilución infinita pueden ser expresadas como:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta_r - 1)}{c} = [\eta] (1 - k_1 [\eta] c + k_1' ([\eta] c)^2 + \dots)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] (1 + k_2 [\eta] c + k_2' ([\eta] c)^2 + \dots)$$

Suspendiendo la expansión a partir del segundo término, debido a que a partir del tercer término en lo adelante, los valores que se obtienen son pequeños comparados con los dos primeros, la ecuación se reduce a:

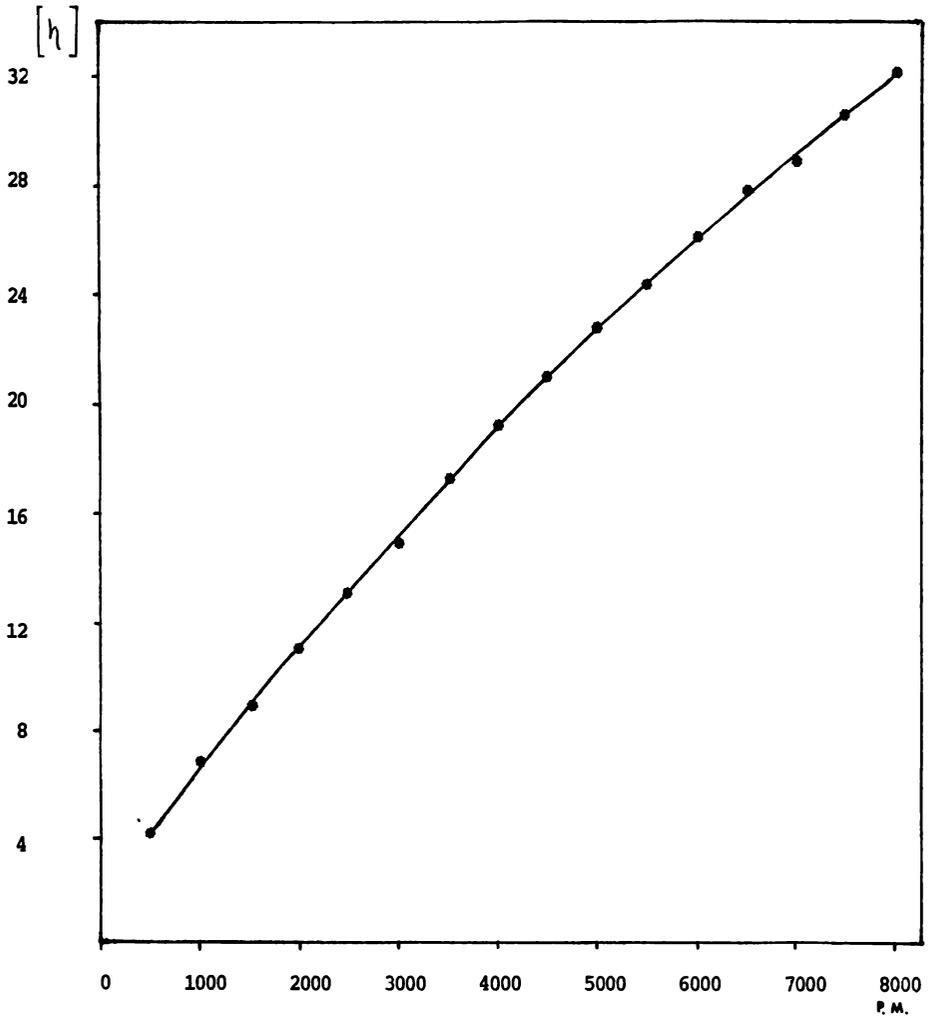
$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k_2 [\eta]^2 c$$

medidos los tiempos de flujo y conocida la concentración de las diferentes soluciones, se puede hacer un gráfico de  $\frac{(\ln \eta_r)}{c}$  contra C. Ajustando los puntos por mínimos cuadrados se encuentra el valor de la ordenada al origen para cada una de las muestras de polímero obtenido, la cual nos representa el valor de la viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  está relacionada con el peso molecular del polímero mediante la ecuación siguiente:

$$[\eta] = 0.104 (\text{P.M.})^{0.5} + 0.00725 (\text{P.M.})^{0.90} \quad (\text{IX})$$

Esta ecuación es específica para el acetato de polivinilo, para el tipo de solvente usado (acetona) y la temperatura de 30°C. La figura (M.1), muestra esta ecuación en forma gráfica.



(Fig. M.1)

Viscosidad Intrínseca como función del peso-molecular.

## CONCLUSIONES.

Del presente trabajo realizado para la polimerización de acetato de vinilo en solución, concluimos: a) el orden de reacción con respecto a la concentración de monómero es de 1, hasta un 60% de conversión, después de un período inicial de inducción. El orden de reacción con respecto a la concentración de iniciador es de  $1/2$ , lo cual se puede observar en las figs. A.5 y A.6.

La velocidad de reacción es controlada por el paso de propagación. Lo cual se concluye del ajuste del mecanismo de reacción propuesto para este trabajo.

## b) Efecto de la concentración y número de iniciadores:

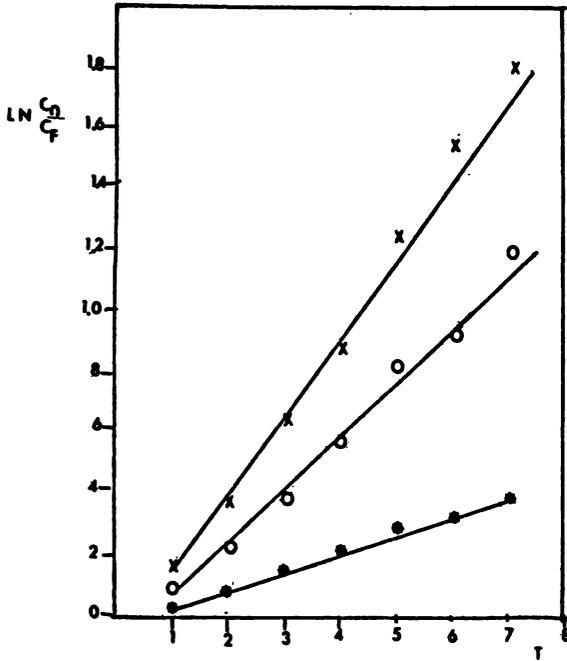
Efecto que causa la concentración de iniciador en la conversión es que a mayor concentración de iniciador en la conversión es mayor y es más rápida. Lo cual se debe al aumento en la concentración de radicales libres. Este efecto puede ser observado en la fig.3. El aumento en la concentración de iniciador ocasiona una disminución en el peso molecular. La mezcla de iniciadores que se usó en este trabajo (peróxido de benzoilo y A.I.B.N., los cuáles poseen tiempo de vida media de 4.1 y 21 h. aproximadamente) causa una conversión mayor y más rápida, comparada con la obtenida con un solo iniciador (ver.fig.9). Además al mezclar iniciadores, la generación de calor durante la reacción es más constante que usando un solo iniciador. Lo cual es importante ya que se podrá aprovechar al máximo el sistema de

extracción de calor logrando ciclos de polimerización más cor  
tos.

c) Efecto de la concentración de solvente: El efecto que causa la concentración de solvente en la conversión es que a medida que aumenta la concentración de solvente, la conversión es menor. Lo cual se debe a la disminución que ocurre en la constan  
te total de la velocidad de reacción. Este efecto puede ser observada en la fig. 1. Además la variación de solvente es inversamente proporcional con el peso molecular del producto ob  
tenido ya que si se aumenta la concentración de solvente, el peso molecular del producto obtenido se ve disminuido. Dicho efecto puede ser observado en la fig. 8.

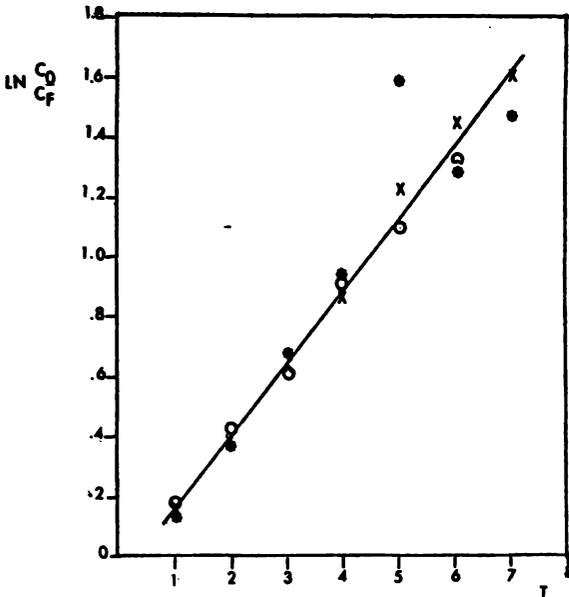
d) Efecto de la concentración de agente de transferencia: El efecto que causa la concentración de agente de transferencia es de gran importancia ya que mediante el se puede controlar el peso molecular del producto a obtener. Su concentración es inversamente proporcional con el peso molecular del pro  
ducto. Dicho efecto puede ser observado en la fig.8. El efec  
to que causa la concentración de agente de transferencia en la conversión y en la cinética de la reacción, prácticamente es despreciable ya que la constante total de velocidad de reacción prácticamente permanece constante con el cambio de concentración de agente de transferencia. Tal como se obser  
va en la fig. 2. El tipo de agente de transferencia debe seleccionarse cuidadosamente ya que puede ocasionar degrada  
ción del producto.





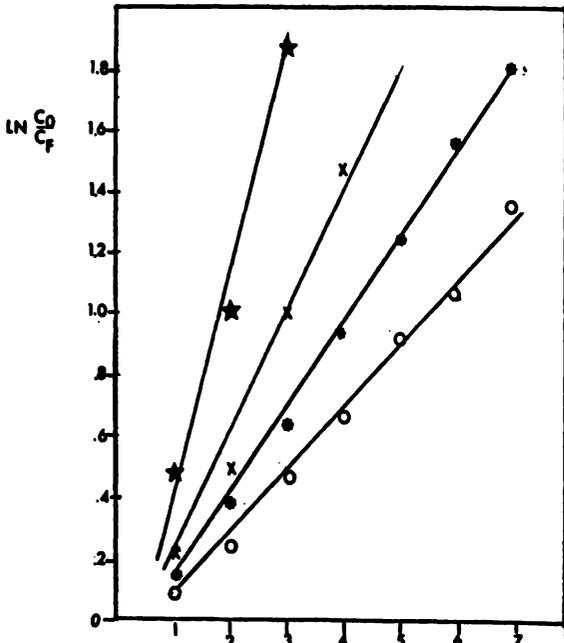
(FIG. 1)

EFFECTO DE LA RELACION  
SOLVENTE-MONOMERO EN LA  
CINETICA DE LA REACCION.



(FIG. 2)

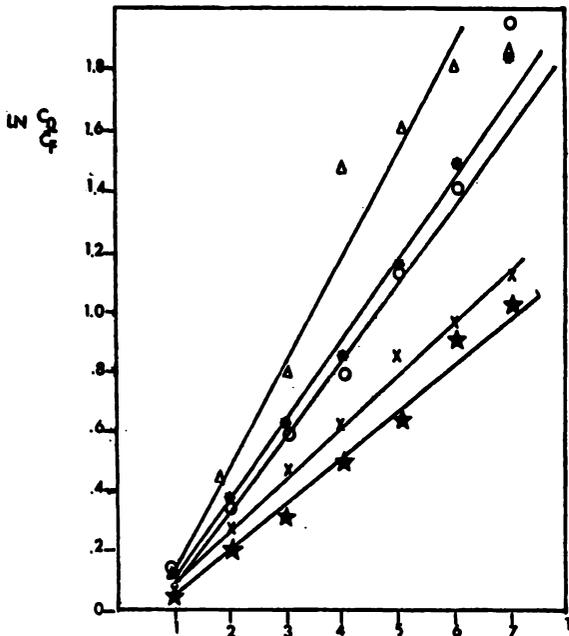
EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE  
AGENTE DE TRANSFERENCIA  
EN LA CINETICA DE LA REACCION.



(FIG. 3)

	S-M	AT-M	I-M
○	45	1	.25
●	45	1	.5
x	45	1	1
★	45	1	2

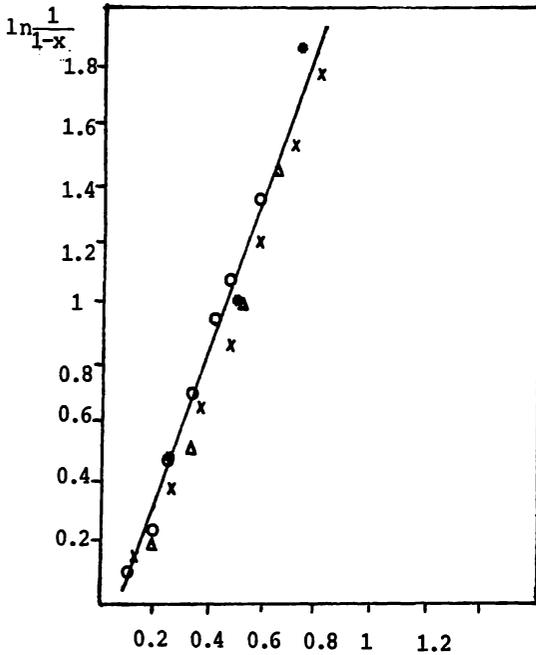
EFFECTO DE LA CONCENTRACION  
DE INICIADOR EN LA CINETICA  
DE LA REACCION.



(FIG. 4)

	S-M	I-M
	AIBN PB	
★	45	0 0.5
●	45	0.5 0
x	45	0.125 0.375
△	45	0.25 0.25
○	45	0.375 0.125

EFFECTO DE MEZCLA DE INICIADORES  
EN LA CINETICA DE LA REACCION

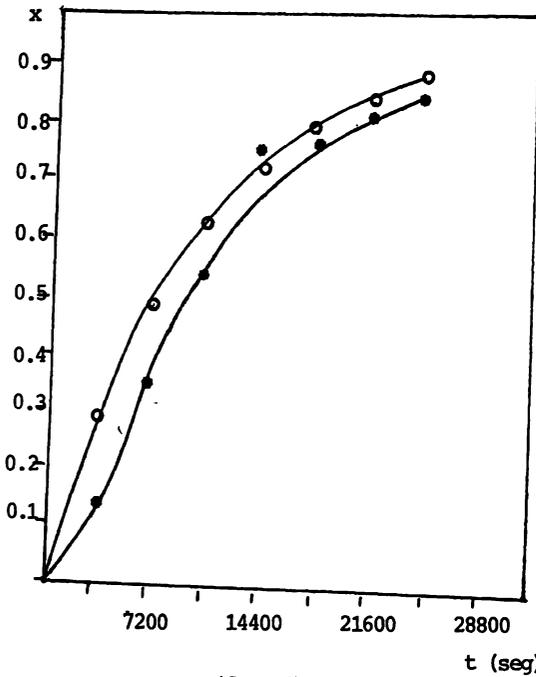


	S-M	I-M	AT-M
o	45	0.25	1.0
X	45	0.50	1.0
Δ	45	1.0	1.0
*	45	2.0	1.0

Comportamiento cinético del Iniciador.

(fig.5)

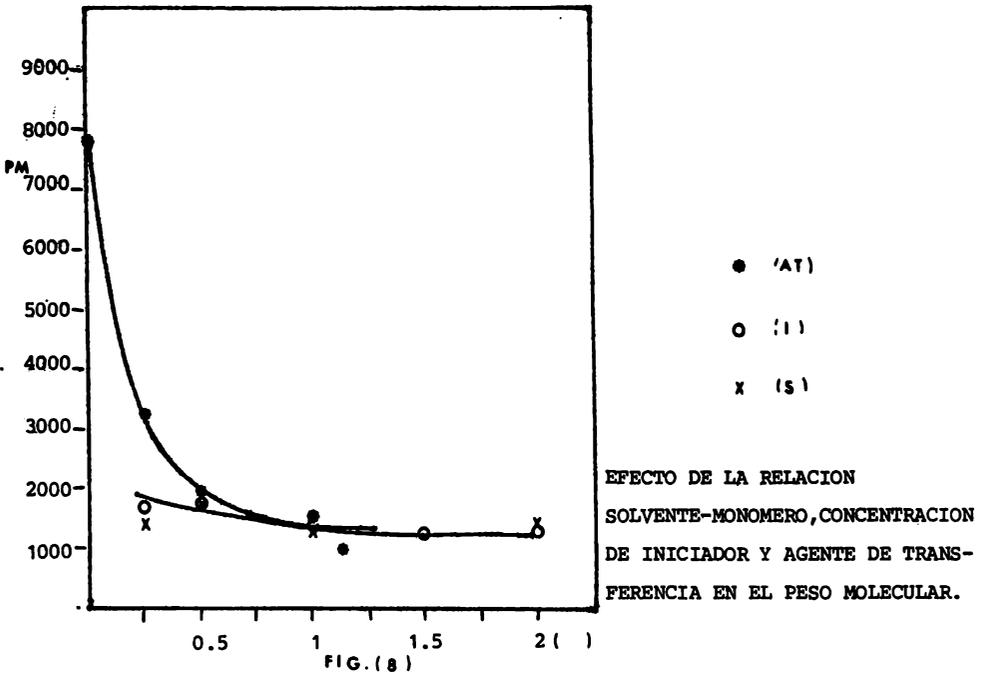
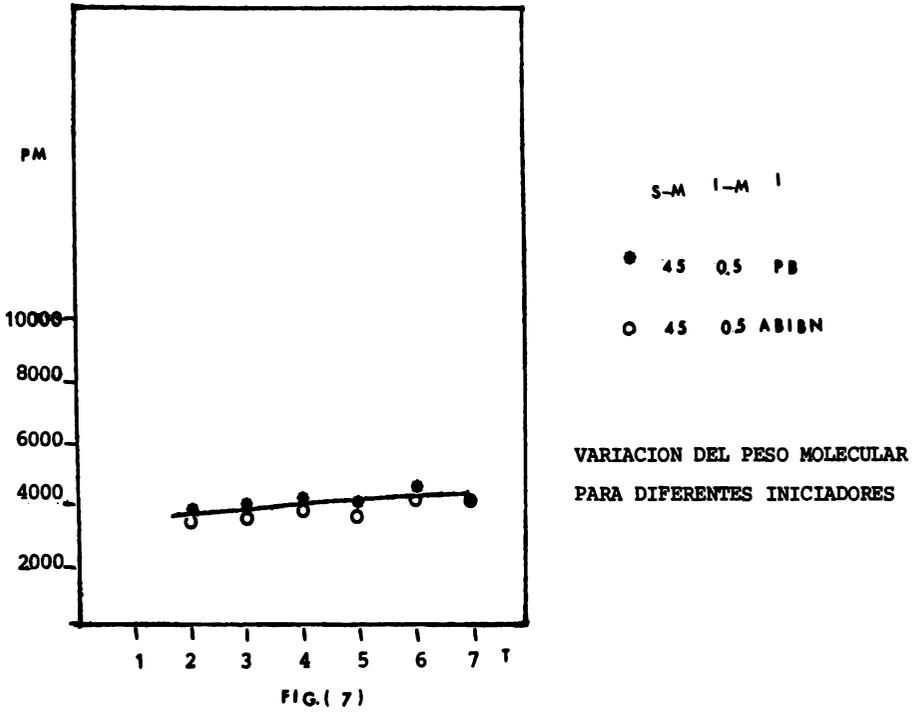
$(I)^{-5} A-T$

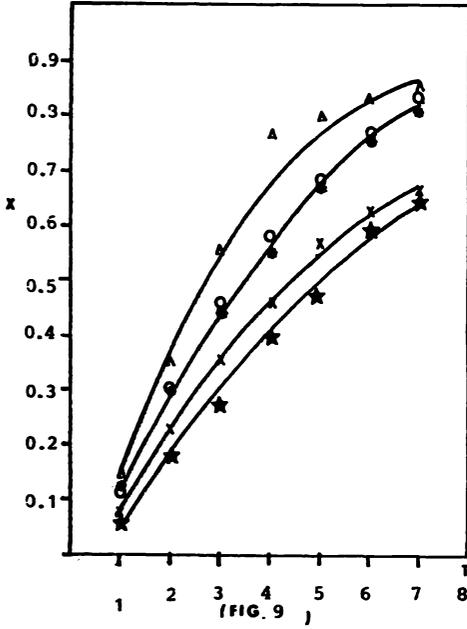


Conversión experimental (●) y conversión en base al modelo propuesto (○) ec. 22.a (corrida No.26).

(fig. 6)

t (seg)

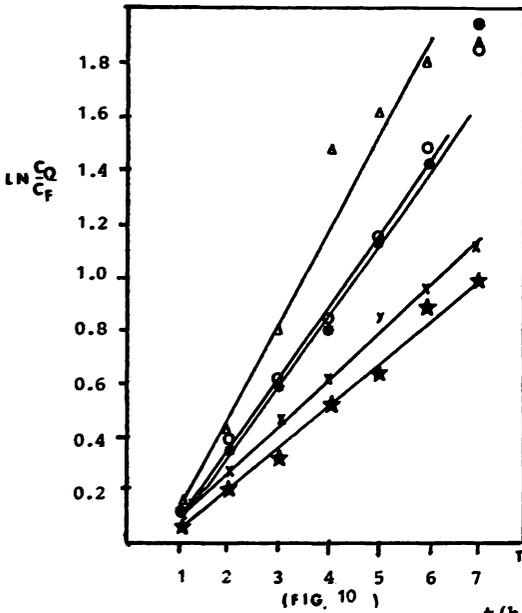




	S-M	I-M	AT-M	
	AIBN	PB		
★	45	0	0.5	0
x	45	0.5	0	0
●	45	0.125	0.375	0
○	45	0.25	0.25	0
△	45	0.375	0.125	0

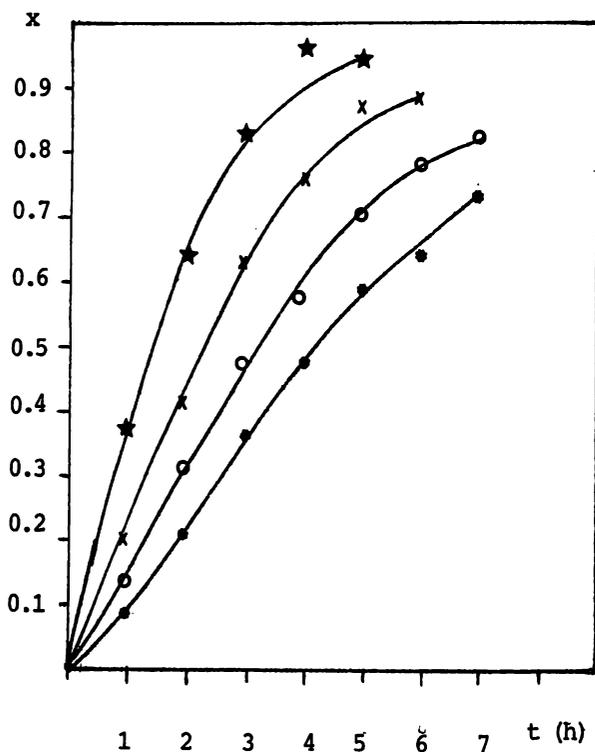
EFFECTO DE MEZCLA DE INICIADORES EN LA CONVERSION.

t (h)



EFFECTO DE MEZCLA DE INICIADORES EN LA CINETIA DE LA REACCION.

t(h)



S-M	I-M	At-M	$V_r$
●	45	0.25	1.0 116
○	45	0.50	1.0 116
x	45	1.0	1.0 116
★	45	2.0	1.0 116

efecto en la conversión  
al variar la conc. de  
iniciador

(Fig. 11)

S-M = % relación solvente - monómero.

I-M = % relación Iniciador-monómero.

At-M = % relación agt. de transf.-monómero.

$V_T$  = Volúmen total de reacción.

## CORRIDA No.1

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = .5 % (PEROXIDO DE DITERBUTILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co
1	0.5755	1.4916	1	0.5770	0.0015	0.9948
2	0.8428	1.7655	1	0.8465	0.0037	0.9942
3	0.7224	1.6300	1	0.7283	0.0059	0.9908
4	0.9934	1.8935	1	1.0014	0.0080	0.9875
5	0.6551	1.5242	1	0.6665	0.0114	0.9822
6	0.9600	1.8345	1	0.9751	0.0151	0.9764
7	0.9663	1.8728	1	0.9843	0.0180	0.9719

$\text{Ln } C_o/C_f$	X	$\text{Ln } 1/1-X$	$K \times 10^6$
0.0052	0.0023	0.0023	1.444
0.0058	0.0057	0.0057	0.805
0.0092	0.0091	0.0091	0.851
0.0125	0.0012	0.0012	0.868
0.0179	0.0177	0.0178	0.994
0.0238	0.0235	0.0237	1.101
0.0285	0.0280	0.0283	1.130

## CORRIDA No.2

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1 % (HIDRO PEROXIDO DE TERBUTILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co
1	0.8435	1.7737	1	0.8490	0.0055	0.9914
2	0.8666	1.7606	1	0.8746	0.0080	0.9875
3	0.9923	1.8967	1	1.0068	0.0145	0.9774
4	0.9718	1.8252	1	0.9890	0.0172	0.9732
5	0.9618	1.8614	1	0.9865	0.0247	0.9615
6	0.6223	1.5314	1	0.6515	0.0292	0.9545
7	0.6549	1.5606	1	0.6889	0.0340	0.9470

$\ln^{Co}/Cf$	X	$\ln^{1/1-X}$	$Kx10^6$
0.0086	0.0085	0.0085	2.388
0.0125	0.0124	0.0124	1.736
0.0228	0.0225	0.0227	2.111
0.0271	0.0267	0.0270	1.881
0.0392	0.0384	0.0391	2.177
0.0465	0.0454	0.0464	2.152
0.0544	0.0529	0.0543	2.158

## CORRIDA No.3

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml.  
 SOLVENTE = 45 % (acetona)  
 INICIADOR = .5 % (A.I.B.N.)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $\text{CCl}_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co	$\text{Ln}^{Co}/\text{Cf}$
1	0.6535	1.6035	1	0.8174	0.1639	0.7447	0.2947
2	0.6203	1.5654	1	0.9447	0.3244	0.4948	0.7448
3	0.5376	1.4851	1	0.9693	0.4317	0.3277	1.1156
4	0.5940	1.5116	1	1.0804	0.4864	0.2425	1.4167
5	0.8447	1.7605	1	1.3860	0.5413	0.1570	1.8515
6	0.8655	1.8100	1	1.3964	0.5309	0.1732	1.7533
7	0.9927	1.9365	1	1.5948	0.6021	0.0623	2.7757

X	$\text{Ln}^{1/1-X}$	$(I_0)^{1/2} A^* T$	$Kx10^5$
0.2552	0.2946	0.1436	8.186
0.5051	0.7033	0.2853	10.344
0.6722	1.1153	0.4245	10.329
0.7574	1.4163	0.5615	9.838
0.8429	1.8508	0.6963	10.286
0.8267	1.7527	0.8290	8.117
0.9376	2.7741	0.9595	11.014

## CORRIDA No.4

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1 % (A.I.B.N.)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1.25 % (  $\text{CCl}_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9600	1.8836	1	1.1652	0.2052	0.6804
2	0.9668	1.8643	1	1.3166	0.3498	0.4552
3	0.5772	1.4702	1	1.0345	0.4573	0.2878
4	0.5394	1.3557	1	1.0574	0.5180	0.1933
5	0.6221	1.5057	1	1.1870	0.5649	0.1202
6	0.5951	1.4770	1	1.1681	0.5730	0.1076
7	0.6545		1	1.2216	0.5671	0.1178

$\text{Ln}^{Co}/Cf$	X	$\text{Ln}^{1/1-X}$	$Kx10^5$
0.3850	0.3195	0.3849	10.694
0.7870	0.5447	0.7867	10.930
1.2454	0.7121	1.2451	11.531
1.6435	0.8066	1.6429	11.413
2.1185	0.8797	2.1177	11.769
2.2293	0.8923	2.2284	10.320
2.1387	0.8831	2.1464	8.486

## CORRIDA No.5

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.025 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % ( CCl<sub>4</sub> )  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.6560	1.6024	1	0.6613	0.0053	0.9917
2	0.5769	1.4968	1	0.5904	0.0135	0.9789
3	0.8450	1.7850	1	0.8688	0.0238	0.9629
4	0.5957	1.4793	1	0.6275	0.0318	0.9504
5	1.0009	1.9464	1	1.0458	0.0449	0.9300
6	0.8700	1.8025	1	0.9240	0.0540	0.9159
7	0.6232	1.6118	1	0.6879	0.0647	0.8992
8	0.5700	1.5023	1	0.6456	0.0756	0.8822

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln 1/1-X	(Io) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>7</sup>
0.0008	0.0082	0.0082	0.00069	2.222
0.0213	0.0210	0.0212	0.0013	29.583
0.0378	0.0370	0.0377	0.0020	35.000
0.0508	0.0495	0.0507	0.0027	35.277
0.0725	0.0699	0.0724	0.0033	40.277
0.0878	0.0840	0.0877	0.0040	40.648
0.1062	0.1007	0.1061	0.0046	42.142
0.1253	0.1177	0.1252	0.0052	43.506

## CORRIDA No.6

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.25 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9654	1.8710	1	1.0284	0.0630	0.9018
2	0.9592	1.8727	1	1.1022	0.1430	0.7773
3	0.9662	1.9123	1	1.2076	0.2414	0.6240
4	0.5916	1.5117	1	0.9031	0.3115	0.5149
5	0.5366	1.4665	1	0.9244	0.3878	0.3960
6	0.6184	1.5310	1	1.0383	0.4199	0.3460
7	0.9928	1.8523	1	1.4683	0.4755	0.2595

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(I <sub>o</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.1032	0.0981	0.1032	0.0832	2.866
0.2519	0.2226	0.2519	0.1649	3.498
0.4714	0.3759	0.4714	0.2450	4.364
0.6637	0.4850	0.6637	0.3236	4.609
0.9261	0.6039	0.9261	0.4007	5.145
1.0610	0.6539	1.0610	0.4763	4.912
1.3489	0.7404	1.3489	0.5505	5.352

## CORRIDA No.7

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.35% (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9948	1.9260	1.0787	0.0839	0.8693
2	0.8658	1.7956	1.0435	0.1777	0.7232
3	0.5758	1.5268	0.8395	0.2637	0.5893
4	0.5398	1.4644	0.8979	0.3581	0.4423
5	0.8448	1.7733	1.2477	0.4029	0.3725
6	0.6557	1.5629	1.1168	0.4611	0.2819
7	0.5961	1.5043	1.1130	0.5169	0.1950
8	0.6239	1.5503	1.1863	0.5624	0.1241
9	0.8184	1.7758	1.4298	0.6114	0.0478

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(I <sub>o</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.1400	0.1306	0.1399	0.0985	3.888
0.3240	0.2767	0.3239	0.1951	4.500
0.5288	0.4106	0.5286	0.2899	4.896
0.8157	0.5576	0.8155	0.3829	5.664
0.9875	0.6274	0.9872	0.4741	5.486
1.2662	0.7180	1.2658	0.5636	5.862
1.6347	0.8049	1.6342	0.6514	6.486
2.0866	0.8758	2.0858	0.7375	7.245
3.0393	0.9521	3.0387	0.8220	9.380

## CORRIDA No.8

VOLUMEN DE MONOMERO	= 80 Cm <sup>3</sup>
SOLVENTE	= 45 % (Acetona)
INICIADOR	= 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)
AGENTE DE TRANSF.	= 1 % (CCl <sub>4</sub> )
VOLUMEN TOTAL	= 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.8435	1.4305	0.9379	0.0944	0.8529
2	0.5929	1.5204	0.7997	0.2068	0.6779
3	0.5387	1.5020	0.8464	0.3077	0.5208
4	0.6209	1.5704	0.9962	0.3753	0.4155
5	0.9632	1.9051	1.4206	0.4568	0.2886
6	0.6548	1.5747	1.1625	0.5077	0.2093
7	0.9139	1.7606	1.4500	0.5361	0.1651
8	0.8713		1.4332	0.5619	0.1249

Ln <sup>Co/Cf</sup>	X	Ln <sup>1/1-X</sup>	(I <sub>0</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.1591	0.1470	0.1589	0.1176	4.419
0.3887	0.3220	0.3886	0.2330	5.398
0.6523	0.4791	0.6521	0.3463	6.039
0.8782	0.5844	0.8780	0.4573	6.098
1.2427	0.7113	1.2423	0.5663	6.903
1.5639	0.7906	1.5635	0.6732	7.240
1.8012	0.8348	1.8005	0.7781	7.147
2.0802	0.8750	2.0794	0.8809	7.222

## CORRIDA No.9

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9931	1.9306	1.1293	0.1362	0.7878
2	0.9140	1.9607	1.1873	0.2733	0.5743
3	0.5396	1.5035	0.9528	0.4132	0.3565
4	0.9647	1.9200	1.4603	0.4956	0.2282
5	0.6225	1.5707	1.1968	0.5743	0.1056
6	0.6556	1.5449	1.2362	0.5806	0.0958
7	0.8701	1.5902	1.3441	0.4740	0.2618

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(Io) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.2385	0.2121	0.2383	0.1665	6.625
0.5546	0.4256	0.5544	0.3298	7.702
1.0314	0.6434	1.0311	0.4900	9.550
1.4775	0.7717	1.4770	0.6472	10.260
2.2480	0.8943	2.2471	0.8014	12.488
2.3454	0.9041	2.3444	0.9527	10.858
1.3401	0.7381	1.3397	1.1011	6.204

## CORRIDA No.10

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1.5% (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.5384	1.5038	0.7114	0.173	0.7305
2	0.6215	1.5907	0.9554	0.3339	0.4800
3	0.5691	1.5301	1.0192	0.4501	0.2990
4	0.5950	1.5026	1.1474	0.5524	0.1397
5	0.6555	1.5820	1.2235	0.5680	0.1154
6	0.5773	1.4316	1.1674	0.5901	0.0810

Ln <sup>Co/Cf</sup>	X	Ln <sup>1/1-X</sup>	(Io) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.3139	0.2694	0.3138	0.2039	8.719
0.7339	0.5199	0.7337	0.4039	10.193
1.2071	0.7009	1.2069	0.6002	11.176
1.9679	0.8602	1.9675	0.7927	13.665
2.1588	0.8845	2.1584	0.9815	11.993
2.5128	0.9189	2.5120	1.1668	11.633

## CORRIDA No.11

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 Cm<sup>3</sup>  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 2 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % ( CCl<sub>4</sub> )  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml.

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.5798	1.5031	0.8274	0.2476	0.6144
2	0.8430	1.7808	1.2663	0.4233	0.3407
3	0.8668	1.7824	1.4104	0.5436	0.1534
4	0.6553	1.6153	1.2788	0.6235	0.0290
5	1.1262		1.7418	0.6156	0.0413

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1/1-X</sup>	A*(Io) <sup>1/2</sup> <sub>T</sub>	Kx10 <sup>4</sup>
0.4871	0.3855	0.4869	0.2354	1.353
1.0764	0.6592	1.0764	0.4664	1.495
1.8743	0.8465	1.8740	0.6930	1.735
3.5396	0.9711	3.5439	0.9153	2.458
3.1862	0.9586	3.1844	1.1333	1.770

## CORRIDA No.12

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0 (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57<sup>o</sup>c  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

Tiempo (Seg.)	Peso de Recip.	P. de R. + 1 ml sol	P. de R. + Pol.	Co-Cf	Cf/Co
3600	0.8447	1.6915	0.9375	0.0928	0.8554
7200	0.6543	1.4406	0.8575	0.2032	0.6835
10800	0.6227	1.3400	0.9283	0.3056	0.5240
14400	0.5954	1.2035	0.8833	0.2879	0.5516

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1/1-X</sup>	A*(Io) <sup>1/2</sup> T	Kx10 <sup>5</sup>
0.1560	0.1445	0.1560	0.1176	4.333
0.3804	0.3164	0.3803	0.2330	5.283
0.6460	0.4759	0.6460	0.3463	5.981
0.5948	0.4483	0.5947	0.4573	4.130

104  
CORRIDA No.13

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0.25 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

Tiempo (Seg.)	Peso de Recip.	P.de R.+ 1 ml sol	P. de R. + Pol.	Co-Cf	Cf/Co
3600	0.9719	1.8715	1.0708	0.0989	0.8459
7200	0.9663	1.8616	1.1773	0.2114	0.6707
10800	0.9925	1.8329	1.2906	0.2981	0.5357
14400	0.6219	1.4415	1.0036	0.3817	0.4055
18000	0.5948	1.4250	1.0255	0.4307	0.3292
21600	0.9737	1.7810	1.4463	0.4726	0.2639

$\ln^{Co}/Cf$	X	$\ln^{1/-X}$	$(I_o)^{1/2} A^* T$	$Kx10^5$
0.1673	0.1540	0.1672	0.1176	4.647
0.3994	0.3292	0.3992	0.2330	5.547
0.6241	0.4642	0.6239	0.3463	5.778
0.9026	0.5944	0.9023	0.4573	6.265
1.1110	0.6707	1.1107	0.5663	6.172
1.3321	0.7360	1.3318	0.6732	6.167

## CORRIDA No.14

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0.5 % (  $\text{CCl}_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

Tiempo (Seg.)	Peso de Recip.	P.de R.+ 1 ml sol	P. de R. + Pol.	Co-Cf	Cf/Co
3600	0.8538	1,7939	0.9326	0.0788	0.8772
7200	0.9964	1.8108	1,1989	0.2025	0.6846
10800	0.8704	1.7924	1.1907	0.3203	0.5011
14400	0,8062	1,6900	1.2058	0.3996	0.3776
18000	0,5961	1,4718	1,1080	0,5119	0.2027
21600	0.5594	1.3800	1.0238	0.4644	0.2767
25200	0.5696	1,3617	1.0650	0.4954	0.2284

$\text{Ln}^{\text{Co/Cf}}$	X	$\text{Ln}^{1/1-X}$	$(\text{Io})^{1/2} \text{A}^* \text{T}$	$\text{Kx}10^5$
0.1309	0.1227	0.1309	0.1176	3.636
0.3788	0.3153	0,3788	0,2330	5,261
0.6908	0.4988	0.6908	0.3463	6.396
0,9737	0.6223	0.9737	0.4573	6.761
1.5956	0.7972	1.5956	0.5663	8.864
1.2846	0.7232	1.2846	0.6732	5.947
1.4763	0.7715	1.4763	0.7781	5.858

## CORRIDA No.15

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5% (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

Tiempo (Seg.)	Peso de Recip.	P. de R. + 1 ml sol	P. de R. + Pol.	Co-Cf	Cf/Co
3600	0.8435	1.4305	0.9379	0.0944	0.8529
7200	0.5929	1.5204	0.7997	0.2068	0.6779
10800	0.5387	1.5020	0.8464	0.3077	0.5207
14400	0.6209	1.5704	0.9962	0.3753	0.4155
18000	0.9632	1.9051	1.4206	0.4574	0.2876
21600	0.6548	1.5747	1.1625	0.5077	0.2093
25200	0.9139	1.7606	1.4500	0.5361	0.1650

$\ln^{Co}/Cf$	X	$\ln^1/1-X$	$(I_o)^{1/2}A^*T$	$Kx10^5$
0.1591	0.1470	0.1589	0.1176	4.419
0.3887	0.3220	0.3886	0.2330	5.398
0.6525	0.4792	0.6523	0.3463	6.041
0.8782	0.5844	0.8780	0.4573	6.098
1.2461	0.7123	1.2458	0.5663	6.922
1.5639	0.7906	1.5635	0.6732	7.240
1.8018	0.8349	1.8012	0.7781	7.150

## CORRIDA No.16

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1.25 % (  $\text{CCl}_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9144	1.8602	1	0.9889	0.0745	0.8839
2	0.8705	1.7912	1	1.0534	0.1829	0.7151
3	0.5956	1.5508	1	0.8929	0.2973	0.5369
4	0.5392	1.4808	1	0.9402	0.4010	0.3754
5	0.6548	1.6015	1	1.1431	0.4883	0.2395
6	0.6220	1.5645	1	1.1535	0.5315	0.1722
7	0.8429	1.8810	1	1.4677	0.6248	0.0269

$\text{Ln}^{Co}/Cf$	X	$\text{Ln}^{1/1-X}$	$A^*(I_o)^{1/2}_T$	$Kx10^5$
0.1234	0.1160	0.1232	0.1176	3.427
0.3353	0.2848	0.3351	0.2330	4.656
0.6219	0.4630	0.6217	0.3463	5.758
0.9797	0.6245	0.9794	0.4573	6.803
1.4292	0.7604	1.4287	0.5663	7.940
1.7590	0.8277	1.7585	0.6732	8.143
3.6156	0.9730	3.6119	0.7781	14.347

## CORRIDA No.17

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 25 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.8673	1.7845	1	0.8802	0.0129	0.9815
2	0.6546	1.6158	1	0.7449	0.0903	0.8706
3	0.8423	1.7959	1	1.1113	0.2690	0.6114
4	1.000	1.9230	1	1.3853	0.3853	0.4482
5	0.9690	1.8800	1	1.4300	0.4610	0.3398
6	0.5775	1.5131	1	1.1498	0.5723	0.1804
7	0.6222	1.5200	1	1.2145	0.5923	0.1518

Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	A*(I <sub>o</sub> ) <sup>1/2</sup> <sub>T</sub>	Kx10 <sup>5</sup>	Q
0.0186	0.0184	0.0185	0.1176	0.5166	0.060
0.1385	0.1293	0.1384	0.233	1.923	0.234 <sub>1</sub>
0.4920	0.3852	0.4864	0.3463	4.555	0.264
0.8025	0.5517	0.8022	0.4573	5.572	0.220
1.0793	0.6601	1.0791	0.5663	5.996	0.160
1.7125	0.8195	1.7120	0.6732	7.928	0.079
1.8851	0.8481	1.8845	0.7781	7.480	0.007

## CORRIDA No.18

VOLUMEN DE MONOMERO = 58 ml  
 SOLVENTE = 100 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	Co-Cf	Cf/Co
1	0.9935	1.9000	1	1.0334	0.0399	0.9142
2	0.8400	1.7317	1	0.9367	0.0967	0.7922
3	0.8769	1.7918	1	1.0234	0.1465	0.6853
4	0.5687	1.4800	1	0.7673	0.2025	0.5650
5	0.8700	1.7800	1	1.1302	0.2602	0.4410
6	0.9133	1.9308	1	1.1940	0.2807	0.3970
7	0.5401	1.4702	1	0.8700	0.3299	0.2913

$\ln Co/Cf$	X	$\ln 1/1-X$	$A^*(I_0)^{1/2}_T$	$Kx10^5$	Q
0.0897	0.0857	0.0896	0.1176	2.491	0.097
0.2329	0.2077	0.2328	0.233	3.234	0.111
0.3778	0.3146	0.3777	0.3463	3.498	0.116
0.5709	0.4349	0.5707	0.4563	3.964	0.099
0.8187	0.5589	0.8184	0.5663	4.548	0.087
0.9238	0.6029	0.9235	0.6732	4.276	0.065
1.2334	0.7086	1.2330	0.7781	4.894	0.034

## CORRIDA No.19

VOLUMEN DE MONOMERO = 38,7 ml  
 SOLVENTE = 200 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF., = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	Co-Cf	Cf/Co
1	0.8430	1.7410	1	0.8537	0.0107	0.9655
2	0.9631	1.8602	1	0.9915	0.0284	0.9085
3	0.6569	1.5172	1	0.7000	0.0431	0.8612
4	0.6217	1.5255	1	0.6840	0.0623	0.7994
5	0.5945	1.4620	1	0.6707	0.0762	0.7546
6	0.8771	1.7735	1	0.9635	0.0864	0.7218
7	0.5700	1.4608	1	0.6698	0.0998	0.6787

Ln <sup>Co/Cf</sup>	X	Ln <sup>1/1-X</sup>	A*(I <sub>0</sub> ) <sup>1/2</sup> <sub>T</sub>	Kx10 <sup>5</sup>	Q
0.0351	0.0344	0.0350	0.1176	0.975	0.021
0.0959	0.0914	0.0958	0.233	1.331	0.032
0.1494	0.1387	0.1493	0.3463	1.383	0.032
0.2238	0.2005	0.2238	0.4563	1.554	0.032
0.2815	0.2453	0.2814	0.5663	1.563	0.023
0.3260	0.2781	0.3259	0.6732	1.509	0.017
0.3875	0.3212	0.3875	0.7781	1.537	0.003

## CORRIDA No.20

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.125 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1.	1.2367	7.5882	8	1.5637	0.327	0.0408
2	1.4391	7.8648	8	2.2306	0.7915	0.0989
3	1.4194	5.4512	5	2.2710	0.8516	0.1703
4	1.3307	5.3640	5	2.5131	1.1824	0.2364
5	1.2942	5.2618	5	2.8279	1.5337	0.3067
6	1.1935	4.1102	3,5	2.5587	1.3652	0.3900
7.	1.2329	3.3300	2,4	2.3086	1.0757	0.4404

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(I <sub>0</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.9364	0.0657	0.0635	0.0656	0.0312	1.825
0.8459	0.1673	0.1540	0.1672	0.1426	2.323
0.7347	0.3082	0.2652	0.3081	0.2122	2.853
0.6318	0.4591	0.3681	0.4590	0.2807	3.188
0.5223	0.6495	0.4776	0.6493	0.3481	3.608
0.3926	0.9349	0.6073	0.9347	0.4145	4.328
0.3141	1.1580	0.6858	1.1577	0.4797	4.595

## CORRIDA No.21

VOLUMEN DE MONOMERO = 300ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,125 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.3718	7.7803	8	1.6685	0.2868	0.0358
2	1.3130	7.8709	8	2.0190	0.7060	0.0882
3	1.2667	3.6715	3	1.6985	0.4318	0.1439
4	1.3030	7.1500	7,2	2.7937	1.4907	0.2070
5	1.1845	5.8927	5,8	2.8310	1.6465	0.2838
6	1.3120	6.0206	5,6	3.2839	1.9719	0.3521
7	1.1909	3.5800	3.0	2.4394	1.2485	0.4161

Cf/Co	ln <sup>Co</sup> /Cf	X	1/1-X	(I <sub>0</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.9442	0.0574	0.0557	0.0573	0.0312	1.594
0.8626	0.1478	0.1373	0.1476	0.1426	2.052
0.7759	0.2537	0.2240	0.2536	0.2122	2.349
0.6776	0.3891	0.3223	0.3890	0.2807	2.709
0.5580	0.5833	0.4419	0.5832	0.3481	3.240
0.4516	0.7949	0.5483	0.7947	0.4145	3.680
0.3520	1.0441	0.3479	1.0438	0.4797	4.143

## CORRIDA No.22

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.25 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1,3427	5.4140	8	1.7294	0.3867	0.0483
2	1,5187	5,2823	5	2,1616	0.6429	0.1285
3	1.3586	5.4319	5	2.5509	1.1923	0.2384
4	1.3244	5.4454	5	2.9649	1.6405	0.3281
5	1.4268	5.6865	5	3.5657	2.1389	0.4277
6	1.2973	5,8900	5	3,9838	2,6866	0.5373
7	1.3754	3,8404	2.8	3.0831	1.7077	0.6098

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(I <sub>o</sub> ) <sup>1/2</sup> A <sup>*T</sup>	Kx10 <sup>5</sup>
0.9247	0.0781	0.0752	0,0781	0.1017	2.169
0.7998	0.2232	0.2001	0.2232	0.2017	3.100
0.6287	0.4640	0.4712	0,4640	0.3002	4,296
0.4890	0.7152	0.5109	0.7152	0.3970	4.966
0,3339	1.0967	0,6660	1,0967	0,4924	6,092
0.1632	1.8123	0.8367	1.8123	0.5862	8.390
0.0503	2.9885	0.9496	2.988	0.6784	11,859

## CORRIDA No.23

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	N <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.5772	5.6000	5ml	1.9570	0.3798	0.0759
2	3.0200	7.1900	5	4.0404	1.0208	0.2041
3	1.6339	5.8400	5	3.1418	1.5079	0.3015
4	1.5814	5.7014	5	3.4435	1.8621	0.3724
5	1.3890	5.5800	5	3.6007	2.2117	0.4423
6	1.3043	5.5300	5	3.7945	2.4902	0.4980
7	1.5384	6.0323	5	4.2553	2.7169	0.5433

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	(Io) <sup>1/2</sup> <sub>A*T</sub>	Kx10 <sup>5</sup>
0.8818	0.1257	0.1181	0.1256	0.1436	3.472
0.6821	0.3825	0.3178	0.3824	0.2853	5.312
0.5304	0.6341	0.4695	0.6339	0.4245	5.871
0.4200	0.8675	0.5799	0.8672	0.5615	6.024
0.3112	1.1673	0.6887	1.1669	0.6963	6.485
0.2244	1.4943	0.7755	1.4938	0.8290	6.918
0.1539	1.8714	0.8460	1.8708	0.9595	7.426

## CORRIDA No.24

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.4833	7.8200	8ml	1.8242	0.3409	0.0426
2	1.4525	5.3405	5ml	2.0415	0.5890	0.1178
3	1.2200	5.2125	5	2.0986	0.8786	0.1757
4	1.1729	5.4000	5	2.4700	1.2971	0.2594
5	1.2383	5.3007	5	2.7664	1.5281	0.3056
6	1.2494	5.5743	5	3.1829	1.9335	0.3867
7	1.1785	5.2907	5	3.2223	2.0438	0.4087

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln 1/1-X	(Io) <sup>1/2</sup> A* <sup>T</sup>	Kx10 <sup>5</sup>	Q
0.9336	0.0686	0.0663	0.0686	0.1176	1.905	0.058
0.8165	0.2026	0.1834	0.2026	0.2330	2.813	0.079
0.7263	0.3196	0.2736	0.3196	0.3463	2.959	0.095
0.5983	0.5135	0.4039	0.5173	0.4563	3.565	0.090
0.5240	0.6460	0.4759	0.6460	0.5663	3.588	0.087
0.3977	0.9218	0.6022	0.9218	0.6732	4.267	0.047
0.3635	1.0118	0.6364	1.0117	0.7781	4.015	0.011

## CORRIDA No.25

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADORES = 0.125 % (A.I.B.N.)  
                   0.375 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	$W_1$	$W_2$	V	$W_3$	$W_4$	Cf-Co
1	1.7279	9.4310	9	2.1342	0.4063	0.0451
2	1.1803	5.3900	5.1	1.9568	0.7765	0.1522
3	1.1267	5.1762	5.0	2.3312	1.2045	0.2409
4	1.1272	5.2046	5.0	2.6346	1.5074	0.3014
5	1.1236	5.2006	5.0	2.9617	1.8381	0.3676
6	1.6065	5.5686	5.0	3.5957	1.9892	0.3978
7	1.4890	5.4335	5.0	3.6607	2.1717	0.4343

Cf/Co	$\ln^{Co}/Cf$	X	$\ln^1/1-X$	$(I_0)^{1/2} A^* T$	$Kx10^5$	Q
0.9297	0.0728	0.0703	0.0728	0.0665	2.026	0.095
0.7629	0.2705	0.2371	0.2706	0.1722	3.756	0.114
0.6248	0.4702	0.3752	0.4703	0.2561	4.353	0.105
0.5306	0.6336	0.4695	0.6339	0.3385	4.400	0.079
0.4275	0.8497	0.5726	0.8500	0.4194	4.720	0.067
0.3805	0.9662	0.6196	0.9665	0.4989	4.473	0.039
0.3236	1.1280	0.6665	1.0981	0.5770	4.476	0.008

## CORRIDA No.26

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADORES = 0,25 % (A.I.B.N.)  
 = 0.25 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.2543		5	1.7253	0.4710	0.0942
2	1.3900	6.3435	6	2.7589	1.3689	0.2281
3	1.4216	4.6700	4	2.8392	1.4176	0.3544
4	1.1889	5.7110	5	3.6732	2.4843	0.4968
5	1.2990	6.0700	6	4.3839	3.0849	0.5141
6	1.2956	3.3736	2.8	2.8003	1.5047	0.5373
7	1.1677	2.3751	1.7	2.0965	0.9288	0.5463

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	Kx10 <sup>5</sup>	Q
0.8532	0.1587	0.1467	0.1586	0.0924	4.408 0.134
0.6446	0.4391	0.3553	0.4389	0.1833	6.098 0.166
0.4479	0.8031	0.5520	0.8029	0.2726	7.436 0.158
0.2260	1.4872	0.7739	1.4867	0.3603	10.327 0.079
0.1991	1.6139	0.8008	1.6134	0.4465	8.966 0.031
0.1629	1.8146	0.8370	1.8140	0.5312	8.400 0.008
0.1533	1.8753	0.8466	1.8747	0.6144	7.441 0.005

## CORRIDA No.27

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADORES = 0.375 % (A.I.B.N.)  
 = 0.125 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1,3119		6	2,0196	0,5897	0,0982
2	1,1627	5,1300	5	2,1272	0,9645	0,1929
3	1,0732	4,8770	5	2,5131	1,4399	0,2879
4	1,1509	4,9835	5	2,9139	1,7630	0,3526
5	1,1650	5,2069	5	3,3656	2,2006	0,4401
6	1,2296	5,3103	5	3,6657	2,4361	0,4872
7	1,2700	4,6735	4,5	3,5068	2,4853	0,5522

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln <sup>1</sup> /1-X	Kx10 <sup>5</sup>	Q	
0,8470	0,1659	0,1837	0,2029	0,0914	4,608	0,119
0,6995	0,3572	0,3004	0,3572	0,1818	4,961	0,105
0,5516	0,5948	0,4485	0,5951	0,2704	5,507	0,105
0,4508	0,7965	0,5492	0,7967	0,3575	5,531	0,086
0,3146	0,1563	0,6855	1,1567	0,4431	6,423	0,067
0,2412	1,4217	0,7589	1,4225	0,5273	6,581	0,067
0,1400	1,9656	0,8599	1,9653	0,6101	7,800	0,067

## CORRIDA No.28

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (TERBUTANOL)  
 INICIADOR = 0.5 % (A. I. B. N.)  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml  
 TEMPERATURA DE REAC. = 60°C

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.4167	6.5800	6.5	1.9205	0.5038	0.07750
2	1.3309	7.0214	6.0	3.0635	1.7041	0.2840
3	1.2875	4.1757	3.6	2.6521	1.3646	0.3790
4	1.3279	4.1400	3.3	2.9495	1.6216	0.4913
5	1.2313	2.4319	1.4	2.0333	0.8020	0.5728
6	1.2469	1.9125	0.8	1.7087	0.4618	0.5772
7	1.2511	2.9869	1.9	2.4478	1.1967	0.6298

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln 1/1-X	(I <sub>0</sub> ) <sup>1/2</sup> A*T	Kx10 <sup>5</sup>
0.8793	0.1286	0.1206	0.1286	0.1436	3.572
0.5577	0.5839	0.4422	0.5838	0.2853	8.109
0.4097	0.8923	0.5902	0.8921	0.4245	8.262
0.2348	1.4490	0.7651	1.4485	0.5615	10.062
0.1079	2.2265	0.8920	2.2258	0.6963	12.369
0.1011	2.2916	0.8988	2.2913	0.8290	10.609
0.0192	3.9528	0.9807	3.9521	0.9595	15.685

## CORRIDA No.29

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (METIL ETIL CETONA)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 67°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

T	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	Co-Cf
1	1.3291	9.7600	10	3.2958	1.9667	0.1966
2	1.1615	4.4150	5	2.8629	1.7017	0.3402
3	1.0781	5.5108	5	3.2407	2.1626	0.4325
4	1.0844	5.6415	5	3.5282	2.4438	0.4887
5	1.1631	5.5247	5	3.6346	2.4715	0.4943
6	1.3184	5.8736	5	4.0487	2.7303	5.5460
7	1.1744	5.6953	5	4.0234	2.8490	0.5698

Cf/Co	Ln <sup>Co</sup> /Cf	X	Ln 1/1-X	(Ao) <sup>1/2</sup> A*T	K=(Ln <sup>Co</sup> /Cf) $\frac{1}{t}$
0.6938	0.3655	0.3061	0.3654	0.1176	8.502x10 <sup>-5</sup>
0.4702	0.7545	0.5297	0.7543	0.2330	10.479x10 <sup>-5</sup>
0.3264	1.1196	0.6735	1.1193	0.3464	0.518x10 <sup>-5</sup>
0.2389	1.4317	0.7610	1.4312	0.4563	9.942x10 <sup>-5</sup>
0.2302	1.4688	0.7697	1.4683	0.5663	8.160x10 <sup>-5</sup>
0.1497	1.8991	0.8502	1.8984	0.6732	8.792x10 <sup>-5</sup>
0.1126	2.1839	0.8873	2.1830	0.7781	8.666x10 <sup>-5</sup>

Ejemplo de determinación de peso molecular para uno de los polímeros obtenidos en este trabajo:

Volúmen de monómero: 80 ml

Solvente: 45% Acetona

Iniciador: 1.5% Perox. de benzoilo.

Agt.de Transf.: 1%  $\text{ccl}_4$ .

Volúmen total: 116 ml

Temp.de reacción: 57°C

c	t	ts	$\frac{\ln(ts/t_0)}{c}$
0	30.9, 31.0, 31.0	30.966	
0.002	31.3, 31.4, 31.6	31.433	7.484
0.004	32.1, 32.1, 31.9	32.033	8.469
0.006	32.5, 32.6, 32.6	32.566	8.396
0.008	33.0, 33.2, 33.1	33.100	8.330
0.001	33.5, 33.5, 33.7	33.566	8.067

la ecuación  $\frac{\ln(\eta_r)}{c} = [\eta] + K_2[\eta]^2 c$

podemos tratarla como la ecuación de una línea recta, en la cual  $[\eta]$  = a la ordenada al origen. Por lo tanto la viscosidad intrínseca, la determinamos por ajuste de mínimos cuadrados obteniendo:

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n}$$

$$b = \frac{\sum x y - \sum x \sum y / n}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}$$

$$y = \frac{\ln(t_s/t_0)}{c}$$

$$x = c$$

$$\sum x = 0.03 \quad \sum x^2 = 0.00022 \quad \sum x y = 0.2464$$

$$\sum y = 40.741 \quad \frac{(\sum x)^2}{n} = 0.000180 \quad \frac{\sum x \sum y}{n} = 0.2444$$

$$b = \frac{(0.2462) - (0.2444)}{(0.00022) - (0.000180)} = 50 \quad a = \frac{40.741 - (50)(0.03)}{5} = 7.488$$

Como la ordenada al origen = a =  $[\eta]$  = 7.488

Con este valor de  $[\eta]$  = 7.488 vamos a la gráfica

$V_I$  y encontramos que para un valor de  $[\eta]$  = 7.488. corresponde

un valor de P.M. = 1.250

$c$  = concentración de las soluciones:  $\frac{\text{g de polímero}}{\text{ml}}$

$t_s$  = tiempo de flujo de la solución de polímero: seg.

$t_o$  = tiempo de flujo del solvente puro : seg.

$b$  = pendiente de la línea recta

$a$  = ordenada al origen de la línea recta =  $[\eta]$

$n$  = número de puntos de la línea recta

## CORRIDA No.3

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = .5 % (A.I.B.N.)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % [  $\text{CCl}_4$  ]  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C g/ml	$\bar{\tau}$	$\frac{\text{Ln}^{ts}/\text{to}}{C}$
0	30.866	
0.002	31.500	10.166
0.004	31.833	7.712
0.006	32.500	8.597
0.008	32.966	8.227
0.01	33.500	8.189

$$[\eta] = 9.352 \quad \text{P.M.} = 1575$$

## CORRIDA No.4

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1 % (A.I.B.N.)  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}$	$\frac{\ln t_s/t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.1	31.033	
0.002	31.5, 31.5, 31.5	31.500	7.468
0.004	32.0, 32.1, 32.1	32.100	8.451
0.006	32.7, 32.5, 32.5	32.566	8.039
0.008	33.0, 33.1, 33.1	33.066	7.931
0.01	33.7, 33.5, 33.5	33.566	7.848

$$[\eta] = 7.875$$

P.M. = 1275

## CORRIDA No.5

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = .025 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}$	$\frac{\text{Ln}^{ts}/t_0}{C}$
0	30.9, 31.1, 30.9	30.966	
0.002	31.5, 31.5, 31.5	31.500	8.548
0.004	32.1, 32.2, 32.2	32.166	9.505
0.006	32.7, 32.9, 32.7	32.766	9.416
0.01	34.0, 34.1, 34.0	34.033	9.347

$$[\eta] = 8.796$$

$$\text{P.M.} = 1475$$

## CORRIDA No.6

VOLUMEN DE MONOMERO. = 80 ml.  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = .25 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPÉRATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}$	$\frac{\ln^{ts}/t_0}{C}$
0	30.9, 31.0, 30.9	30.933	
0.002	31.5, 31.6, 31.5	31.533	9.605
0.004	32.2, 32.2, 32.3	32.233	10.921
0.006	32.6, 32.7, 32.7	32.666	9.085
0.008	33.3, 33.2, 33.2	33.233	8.964
0.01	34.0, 34.0, 34.0	34.000	9.453

$$[\eta] = 9.968 \quad \text{P.M.} = 1750$$

## CORRIDA No.7

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = .35 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	ts	$\frac{\text{Ln } t^s / t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.0	
0.002	31.5, 31.5, 31.6	31.533	8.523
0.004	32.3, 32.1, 32.0	32.133	8.974
0.006	32.8, 32.9, 32.9	32.866	9.741
0.008	33.7, 33.5, 33.5	33.566	9.940
0.01	34.1, 34.2, 34.2	34.166	9.724

$$[\eta] = 8.37$$

$$P.M. = 1375$$

## CORRIDA No.8

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	ts	$\frac{\ln t_s/t_0}{C}$
0	31.0, 30.9, 31.0	30.966	
0.004	32.0, 32.3, 32.2	32.466	9.505
0.006	32.7, 32.5, 32.5	32.566	8.396
0.008	33.0, 33.2, 32.9	33.033	8.077
0.001	33.6, 33.5, 33.6	33.566	8.062

$$[\eta] = 10.253$$

$$P.M. = 1775$$

## CORRIDA No.10

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 1,5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\text{Ln } t_s/t_0}{C}$
0	30.9, 31.0, 31.0	30.966	
0.002	31.3, 31.4, 31.6	31.433	7.484
0.004	32.1, 32.1, 31.9	32.033	8.469
0.006	32.5, 32.6, 32.6	32.566	8.396
0.008	33.0, 33.2, 33.1	33.100	8.330
0.01	33.5, 33.5, 33.7	33.566	8.062

$$[\eta] = 7.843$$

$$P.M. = 1250$$

## CORRIDA No.11

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 2 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $CCl_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s / t_0}{C}$
0	30.9, 30.9, 31.0	30.933	
0.002	31.5, 31.4, 31.4	31.433	8.017
0.004	32.0, 31.9, 31.9	31.933	7.954
0.006	32.4, 32.4, 32.5	32.433	7.892
0.008	32.9, 32.9, 33.0	32.933	7.831
0.01	33.5, 33.5, 33.6	33.533	8.071

$$[\eta] = 7.957$$

$$P.M. = 1275$$

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0 (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.00	
0.002	33.0, 33.0, 32.9	32.966	30.744
0.004	35.5, 35.5, 35.5	35.500	33.886
0.006	37.7, 37.7, 37.5	37.633	32.315
0.008	40.5, 40.5, 40.5	40.500	33.414
0.01	43.0, 43.1, 43.0	43.033	32.798

$$[\eta] = 31.540 \quad \text{P.M.} = 7,800$$

## CORRIDA No.13

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0,25 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.1, 31.1, 31.1	31.1000	
0.002	32.0, 32.0, 32.0	32.000	14.264
0.004	33.1, 33.2, 33.2	33.166	16.793
0.006	34.0, 34.2, 34.1	34.100	15.348
0.008	35.5, 35.5, 35.4	35.466	16.399
0.01	36.4, 36.7, 36.4	36.500	16.010

$$[\eta] = 16.139 \quad P.M. 3,300$$

## CORRIDA No.14

VOLUMEN DE MONOMERO = 80ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 0.5 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.1, 31.0, 31.1	30.933	
0.002	31.9, 31.9, 32.0	31.933	13,762
0.004	32.5, 32.3, 32.5	32.433	10.765
0.006	33.5, 33.5, 33.6	33.533	12.736
0.008	33.9, 33.9, 34.2	34.000	11.280
0.01	34.9, 34.9, 34.9	34.900	11.637

$$[\eta] = 13.156$$

$$P.M. = 2,000$$

## CORRIDA No.15

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 25 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (  $\text{CCl}_4$  )  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\text{Ln } \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.1, 31.1, 31.1	31.100	
0.002	31.5, 31.5, 31.4	31.466	5.849
0.004	32.1, 32.1, 32.1	32.100	7.912
0.006	32.5, 32.7, 32.4	32.533	7.507
0.008	32.9, 33.1, 33.0	33.000	7.412
0.01	33.5, 33.6, 33.5	33.533	7.532

$$[\eta] = 8.023$$

$$\text{P.M.} = 1,300$$

## CORRIDA No.16

VOLUMEN DE MONOMERO = 80 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1.25 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REACC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\text{Ln } \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.7, 31.7, 31.7	31.7	
0.002	32.3, 32.3, 32.3	32.300	9.375
0.004	32.6, 32.7, 32.7	32.666	7.504
0.006	33.0, 32.9, 33.0	32.966	6.526
0.008	33.5, 33.4, 33.5	33.466	6.776
0.01	33.9, 34.1, 34.1	34.033	7.102

$$[\eta] = 6.642$$

P.M. 975

## CORRIDA No.18

VOLUMEN DE MONOMERO = 58 ml  
 SOLVENTE = 100 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % [  $CCl_4$  ]  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s/t_0}{C}$
0	31.1, 30.9, 31.0	31.000	
0.002	31.7, 31.6, 31.6	31.633	10.106
0.004	32.0, 32.0, 32.0	32.000	7.937
0.006	32.4, 32.5, 32.4	32.433	7.531
0.008	32.9, 32.8, 32.9	32.866	7.306
0.01	33.4, 33.5, 33.4	33.433	7.555

$$[\eta] = 8.062 \quad P.M. = 1300$$

## CORRIDA No.19

VOLUMEN DE MONOMERO = 38.7 ml  
 SOLVENTE = 200 % [ Acetona ]  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 AGENTE DE TRANSF. = 1 % (CCl<sub>4</sub>)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 116 ml

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s/t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	31.5, 31.7, 31.5	31.566	9.046
0.004	32.0, 32.0, 32.0	32.000	7.937
0.006	32.7, 32.5, 32.7	32.633	8.556
0.008	33.0, 33.0, 33.0	33.000	7.815
0.01	33.5, 33.4, 33.5	33.466	7.654

$$[\eta] = 9.073 \quad P.M. = 1400$$

## CORRIDA No.20

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,125 % (A.I.B.N.)  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C

TIEMPO: 3 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln \bar{t}_s / t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.1	31,033	
0.002	32.4, 32.5, 32,5	32.500	21.492
0,004	34,0, 34.0, 34.0	34.00	22.288
0,0056	35.6, 35.5, 35.5	35.533	23,752
	$[\eta] = 22,541$	P.M. = 5050	

TIEMPO: 4 h.

0	31.1, 31.1, 31.1	31.100	
0.002	33.0, 33.0, 33.0	33.000	29.649
0.004	34.5, 34.5, 34.5	34.500	25.937
0.006	35.9, 36.1, 36.0	36.000	24.385
0.008	38.0, 38.1, 38.0	38.000	25.047
0.01	40.1, 40.1, 40.0	40.066	25.167
	$[\eta] = 25,72$	P.M. = 4,000	

TIEMPO; 5 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s - t_0}{C}$
0	31.0, 31.1, 31.1	31.066	
0.002	32.5, 32.6, 32.6	32.600	24.099
0.004	34.5, 34.3, 34.3	34.366	25.238
0.006	36.3, 36.3, 36.3	36.300	25.950
0.008	38.4, 38.3, 38.3	38.333	26.274
0.01	40.5, 40.5, 40.5	40.500	26.518
	$[\eta] = 23.833$	P.M. = 5 750	

TIEMPO; 6 h.

0	31.1, 31.0, 31.1	31.066	
0.002	32.7, 32.9, 32.9	32.833	27.665
0.004	34.5, 34.5, 34.5	34.500	26.211
0.006	36.7, 36.7, 36.7	36.700	27.777
0.008	38.8, 38.8, 38.8	38.800	27.788
0.01	40.9, 40.9, 40.9	40.900	27.501
	$[\eta] = 27.013$	P.M. = 6375	

TIEMPO; 7 h.

0	31.1, 31.1, 31.0	31.066	
0.002	33.0, 33.0, 33.0	33.000	30.728
0.004	34.8, 34.8, 34.8	34.800	28.641
0.006	36.7, 36.7, 36.9	36.766	28.253
0.008	38.9, 39.2, 38.9	39.000	28.563
0.01	40.9, 41.0, 41.0	40.966	27.769
	$[\eta] = 29.113$	P.M. = 7025	

## CORRIDA No.21

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0,125 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

TIEMPO: 2 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s/t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	33.0, 33.0, 33.0	33.000	31.26
0.004	35.0, 35.0, 35.0	35.000	30.34
0.006	37.0, 37.0, 37.0	37.000	29.48
0.008	39.5, 39.5, 39.5	39.500	30.28
0.01	41.7, 41.8, 41.8	41.766	29.80
	$[\eta] = 30.262$	P.M. = 7,400	

TIEMPO: 4 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.0	
0.002	33.3, 33.1, 33.1	33.1	32.773
0.004	35.5, 35.5, 35.5	35.5	33.886
0.006	38.0, 38.0, 38.0	38.0	33.933
0.008	40.7, 40.7, 40.7	40.7	34.030
0.01	44.1, 44.1, 44.1	44.1	35.247
	$[\eta] = 32.446$	P.M. = 8100	

TIEMPO: 5 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln t_s / t_0}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.0	
0.002	33.1, 33.1, 33.2	33.133	33.270
0.004	35.8, 35.8, 35.8	35.800	35.990
0.006	38.5, 38.5, 38.5	38.500	36.110
0.008	40.7, 40.7, 40.7	40.700	34.030
0.01	44.3, 44.2, 44.2	44.233	35.620
	$[\eta] = 34.182$	P.M. = 8650	

TIEMPO: 6 h.

0.	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	33.3, 33.3, 33.3	33.300	35.785
0.004	35.9, 35.8, 35.9	35.866	36.450
0.006	38.9, 38.8, 38.9	38.866	37.688
0.008	41.5, 41.6, 41.6	41.566	36.661
0.01	44.9, 44.9, 44.9	44.900	37.045
	$[\eta] = 35.906$	P.M. = 9100	

TIEMPO: 7 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	33.5, 33.5, 33.6	33.533	39.271
0.004	35.5, 35.5, 35.5	35.500	33.880
0.006	38.3, 38.3, 38.3	38.300	35.243
0.008	41.3, 41.1, 41.3	41.233	35.656
0.01	45.1, 45.1, 45.1	45.100	37.489
	$[\eta] = 36.844$	P.M. = 9500	

## CORRIDA No.22

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.25 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

TIEMPO: 2 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(t_s/t_0)}{C}$
0	31.2, 31.2, 31.2	31.200	
0.002	32.3, 32.3, 32.3	32.300	20.540
0.004	33.9, 34.1, 33.9	33.966	22.840
0.006	35.5, 35.5, 35.5	35.500	22.590
0.008	37.1, 37.1, 37.1	37.100	22.453

$$[\eta] = 22,047 \quad \text{P.M.} = 4900$$

TIEMPO: 3 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.5, 32.5, 32.5	32.500	23.626
0.004	34.0, 34.0, 34.0	34.000	23.093
0.006	35.7, 35.8, 35.9	35.800	23.993
0.008	37.4, 37.4, 37.4	37.400	23.460
0.01	39.5, 39.6, 39.5	39.533	24.314

$$[\eta] = 23.17 \quad \text{P.M.} = 5250$$

TIEMPO: 4 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(t_s/t_0)}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.7, 32.6, 32.6	32.666	26.173
0.004	34.3, 34.3, 34.3	34.300	25.289
0.006	35.9, 35.9, 35.9	35.900	24.458
0.008	37.8, 37.7, 37.7	37.700	24.459
0.01	39.7, 39.7, 39.7	39.700	
	$[\eta] = 25.31$	P.M. = 5875	

TIEMPO: 5 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.6, 32.6, 32.6	32.600	25.162
0.004	34.1, 34.2, 34.2	34.166	24.310
0.006	35.9, 36.0, 36.0	35.966	24.764
0.008	37.9, 38.1, 37.9	37.966	25.337
0.01	39.7, 39.7, 39.7	39.766	24.902
	$[\eta] = 24.742$	P.M. = 5725	

TIEMPO: 6 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.7, 32.6, 32.5	32.600	25.162
0.004	34.3, 34.3, 34.3	34.300	25.289
0.006	36.1, 36.0, 36.1	36.066	25.227
0.008	38.1, 38.1, 38.1	38.100	25.778
0.01	39.7, 39.7, 39.9	39.766	24.902
	$[\eta] = 25.28$	P.M. = 5875	

TIEMPO: 7 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.5, 32.5, 32.6	32.533	24.133
0.004	34.5, 34.4, 34.5	34.466	26.496
0.006	36.3, 36.3, 36.3	36.300	26.305
0.008	38.1, 38.1, 38.2	38.133	25.886
0.01	40.0, 40.0, 40.0	40.000	25.489
	$[\eta] = 25.03$	P.M. = 5800	

## CORRIDA No.23

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

TIEMPO: 2 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(t_s/t_0)}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.1, 32.1, 32.1	32.100	17.434
0.004	33.1, 33.1, 33.1	33.100	16.386
0.006	34.3, 34.4, 34.3	34.300	16.859
0.008	35.5, 35.7, 35.7	35.700	17.645
0.01	37.1, 37.0, 37.1	37.066	17.871
	$[\eta] = 16.588$	P.M. = 3,425	

TIEMPO: 3 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.1, 32.1, 32.1	32.100	17.434
0.004	33.4, 33.5, 33.5	33.466	19.135
0.006	34.7, 34.7, 34.7	34.700	18.792
0.008	36.2, 36.2, 36.3	36.233	19.497
0.01	37.9, 37.9, 37.9	37.900	20.096
	$[\eta] = 17.285$	P.M. = 3,600	

TIEMPO: 4 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(t_s/t_0)}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.2, 32.3, 32.1	32.266	20.013
0.004	33.3, 33.3, 33.3	33.300	17.892
0.006	34.7, 34.7, 34.7	34.700	18.792
0.008	36.3, 36.3, 36.4	36.333	19.842
0.01	37.7, 37.7, 37.6	37.666	19.477
	$[\eta] = 18.939$	P.M. = 4,050	

TIEMPO: 5 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.1, 32.1, 32.1	32.100	
0.004	33.2, 33.2, 33.2	33.200	
0.006	34.7, 34.7, 34.9	34.766	
0.008	36.1, 36.1, 36.0	36.066	
0.01	37.3, 37.3, 37.3	37.300	
	$[\eta] = 17.046$	P.M. = 3,525	

TIEMPO: 6 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.3, 32.2, 32.2	32.233	19.501
0.004	33.4, 33.7, 33.7	33.600	20.134
0.006	34.7, 34.7, 34.7	34.700	18.792
0.008	36.0, 36.1, 36.1	36.066	18.920
0.01	37.9, 37.9, 37.9	37.900	20.096
	$[\eta] = 19.481$	P.M. = 4,225	

TIEMPO: 7 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.7, 32.7, 32.7	32.700	26.693
0.004	33.5, 33.5, 33.5	33.500	19.389
0.006	34.9, 34.9, 34.7	34.833	19.429
0.008	35.9, 36.0, 36.1	36.000	18.691
0.01	37.5, 37.9, 37.5	37.633	19.398
	$[\eta] = 19.482$	P.M. = 4,225	

## CORRIDA No.24

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (Acetona)  
 INICIADOR = 0.5 % (PEROXIDO DE BENZOILO)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 57°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

TIEMPO: 2 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(t_s/t_0)}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.3, 32.3, 32.3	32.300	20.540
0.004	33.5, 33.2, 33.5	33.400	18.642
0.006	34.5, 34.5, 34.7	34.566	18.147
0.008	35.8, 36.1, 36.0	35.966	18.573
	$[\eta] = 18.557$	P.M. = 3,925	

TIEMPO: 3 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.3, 32.4, 32.2	32.300	20.540
0.004	33.4, 33.5, 33.5	33.466	19.130
0.006	34.7, 34.8, 34.6	34.700	18.792
0.008	36.5, 36.3, 36.5	36.433	20.185
0.01	37.9, 38.2, 38.2	38.100	20.622
	$[\eta] = 19.488$	P.M. = 4,225	

TIEMPO: 4 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(\bar{t}_s/t_0)}{C}$
0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.1, 32.1, 32.1	32.100	17.434
0.004	33.6, 33.5, 33.5	33.533	19.635
0.006	35.1, 34.9, 34.9	34.966	20.064
0.008	36.5, 36.5, 36.7	36.566	20.641
0.01	37.9, 37.9, 37.9	37.900	20.096
	$[\eta] = 19.423$	P.M. = 4,200	

TIEMPO: 5 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.2, 32.3, 32.3	32.266	20.013
0.004	33.7, 33.6, 33.7	33.666	20.625
0.006	34.8, 34.7, 34.8	34.766	19.108
0.008	36.5, 36.6, 36.5	36.533	20.528
0.01	37.9, 37.9, 37.9	37.900	20.096
	$[\eta] = 20.053$	P.M. = 4, 375	

TIEMPO: 6 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.3, 32.3, 32.3	32.300	20.540
0.004	33.9, 33.8, 33.9	33.866	22.106
0.006	35.0, 35.1, 35.0	35.033	20.383
0.008	36.5, 36.5, 36.5	36.500	20.415
0.01	38.0, 38.0, 38.0	37.833	19.919
	$[\eta] = 21.550$	P.M. = 4,775	

TIEMPO: 7 h.

0	31.0, 31.0, 31.0	31.000	
0.002	32.1, 32.0, 32.1	32.066	16.900
0.004	33.5, 33.6, 33.5	33.533	19.389
0.006	35.0, 35.1, 34.9	35.000	20.226
0.008	36.2, 36.1, 36.2	36.166	19.266
0.01	37.9, 38.0, 37.9	37.933	20.183
	$[\eta] = 19.268$	P.M. = 4,150	

## CORRIDA No.28

VOLUMEN DE MONOMERO = 300 ml  
 SOLVENTE = 45 % (TERBUTANOL)  
 INICIADOR = 0.5 % (A.I.B.N.)  
 TEMPERATURA DE REAC. = 60°C  
 VOLUMEN TOTAL = 435 ml

TIEMPO: 2 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(\bar{t}_s/t_0)}{C}$
0	31.3, 31.3, 31.3	31.300	
0.002	32.7, 32.7, 32.7	32.700	21.874
0.004	34.5, 34.7, 34.7	34.633	25.290
0.006	36.7, 36.7, 36.5	36.660	26.370
0.008	39.2, 39.5, 39.5	39.400	28.760
0.01	40.9, 40.9, 40.9	40.900	26.750
[ $\eta$ ] = 21,300		P.M. = 4,700	

TIEMPO: 3 h.

0	31.3, 31.3, 31.3	31.300	
0.002	32.5, 33.0, 33.0	32.833	23.910
0.004	34.3, 34.7, 34.5	34.500	24.335
0.006	36.3, 36.1, 36.0	36.133	23.933
0.008	38.3, 38.0, 38.1	38.133	24.680
0.01	40.7, 40.6, 40.9	40.733	26.342
[ $\eta$ ] = 24.25		P.M. = 5,550	

TIEMPO: 4 h.

C	t	$\bar{t}_s$	$\frac{\ln(\bar{t}_s/t_0)}{C}$
0	31.3, 31.3, 31.3	31.300	
0.002	32.5, 33.0, 33.0	32.833	23.910
0.004	34.1, 34.1, 34.1	34.100	21.419
0.006	36.2, 36.3, 36.3	36.266	24.546
0.008	37.7, 37.9, 37.8	37.866	23.800
0.01	39.1, 39.0, 39.1	39.066	22.160
	$[\eta] = 23.49$	P.M. = 5,200	

TIEMPO: 5 h.

0	31.3, 31.4, 31.3	31.333	
0.002	32.5, 32.6, 32.5	32.533	18.791
0.004	35.0, 34.5, 34.5	34.666	25.271
0.006	36.5, 36.8, 36.3	36.533	25.590
0.008	38.7, 38.3, 38.3	38.300	25.097
0.01	40.6, 40.6, 40.6	40.600	25.909
	$[\eta] = 24.800$	P.M. = 5,725	

TIEMPO: 6 h.

0	31.1, 31.1, 31.1	31.100	
0.002	32.8, 32.9, 32.9	32.866	27.615
0.004	34.3, 34.1, 34.3	34.233	23.995
0.008	37.5, 37.5, 37.5	37.500	23.391
	$[\eta] = 24.15$	P.M. = 5,540	

TIEMPO: 7 h.

0	31.3, 31.3, 31.3	31.300	
0.002	32.9, 32.8, 32.9	32.866	24.410
0.004	34.5, 34.5, 34.6	34.533	24.574
0.006	36.2, 36.3, 36.2	36.233	24.392
0.008	38.2, 38.1, 38.2	38.166	24.790
0.01	40.3, 40.3, 40.3	40.300	25.270
	$[\eta] = 24.250$	P.M. = 5,570	

## NOMENCLATURA.

- $A$  = área de transferencia de calor ( $M^2$ )  
 $C_0$  = conc. inicial de monómero (g/ml).  
 $C_f$  = conc. de monómero en un tiempo  $T$  (g/ml)  
 $C_v$  = calor específico (Kcal/g °K)  
 $f$  = factor de efectividad  
 $AH$  = calor de reacción (Kcal/mol)  
 $I_0$  = conc. inicial (gmol/l)  
 $K$  = cte. de velocidad de reacción ( $seg^{-1}$ )  
 $K_d$  = cte. de disociación ( $seg^{-1}$ )  
 $k_p$  = cte. de propagación ( $seg^{-1}$ )  
 $k_t$  = cte. de terminación ( $seg^{-1}$ )  
 $M$  = peso molecular (g&mol)  
 $m$  = masa inicial de reactivo limitante (monómero) (g)  
 $Q$  = calor disipado por la reacción (kcal/h)  
 $r$  = velocidad de reacción  
 $T$  = tiempo de reacción (h)  
 $T_s$  = temp. de medio circundante (°K)  
 $T'$  = temp. del sistema reaccionante (°K)  
 $t$  = tiempo de reacción (seg.)  
 $U$  = coeficiente total de transf. de calor (kcal/h)  $m^2$  °K  
 $V'$  = Volumen total ( $m^3$ )  
 $V$  = volúmen de solución de muestra (ml.)  
 $W_1$  = peso del recipiente vacío (g)  
 $W_2$  = peso del recipiente y solución de muestra (g)

$W_3$  = peso de polímero seco (g)

$x$  = conversión fraccional experimental

$x^*$  = conversión fraccional teórica

$\bar{x}_n$  = número total de monómeros en una cadena de polímero

$\alpha$  = relación de cts. del mecanismo propuesto ( $l^{1/2}/mol^{1/2}seg$ ).

## Bibliografía.

- I: - Química Orgánica  
Norma L.Allinger, Michael P.Caba  
Editorial Reverte, España 1975.
- II: - Organic Polymer Chemistry.  
Samnderts Keith J.  
London, Chapman and Hall 1973
- III:- Encyclopedia of Polymer Sciencia and Technology  
Volumen No.15  
Edit.John Wiley and Sons 1971
- IV: - Polimerización en Emulsión del Acetato de Vinilo  
Mijares Alserreca Juan  
Tesis. U.N.A.M., México 1960.
- V: - Polimerización con Radicales Libres  
A.Chatterjee, K.Kabra y W.W.Graessley  
Journal of Applied Polymer Science  
Vol.21, 1977
- VI: - Polymer Handbook  
Edit.John Wiley and Sons 1975
- VII:- Principles of Polimerization  
G.Odian  
M.Graw-Hill. 1970`

VIII: Encyclopedia Op.Ct.

Vol. No. 14

IX: - Polymer Handbook op.cit.

X: - Probabilidad y Estadística para Ingenieros

Irwin Miller y John E.Frennd

Edit.Reverté, España 1973

XI: - Chemical and Catalytic Reaction

James J.Carberry

Edit.Mc Graw-Hill 1976.

XII:- Ingeniería de la Cinética Química

J.M.Swith

Edit.C.E.C.S.A. 1977

XIII:-Chemical Reaction Engineering

Octave Levenspiel

Edit. John Wiley and Sons. 1964

- X IV: - Química Orgánica  
Robert Morrison y Robert Boyd  
Edit.Fondeo Educativo Interamericano 1976.
- XV: - Principles of Polymer Reactor Desing  
N.Friis and A.E.Hawielec  
Department of Chemical Engineering  
McMaster University  
Hamilton, Ontario, Canada 1975
- XVI:- Textbook of polymer science  
Fed W.Billmeyer  
Edit.John Wiley Sons 1957