

ADAM GRONOWSKI, ZBIGNIEW WOJTCZAK

Instytut Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Toruń

Metody wyznaczania współczynników reaktywności komonomerów

II. METODY UWZGLĘDNIAJĄCE ZMIANĘ SKŁADU KOPOLIMERU ZE STOPNIEM PRZEMIANY

W części pierwszej przeglądu [1] metod wyznaczania współczynników reaktywności opisaliśmy proste metody oparte na równaniu (1):

$$\frac{a}{b} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \cdot \frac{r_1[M_1]_0 + [M_2]_0}{r_2[M_2]_0 + [M_1]_0} \quad (1)$$

określającym skład kopolimeru powstałego w początkowym etapie reakcji, przy znanych początkowych stężeniach monomerów $[M_1]_0$ i $[M_2]_0$ w mieszaninie reakcyjnej. Stosując równanie (1) zakłada się, że względne stężenia komonomerów nie ulegają większym zmianom podczas reakcji w stosunku do warunków początkowych, co wymaga zatrzymania procesu kopolimeryzacji już po osiągnięciu małej wydajności (zwykle $< 10\%$). W celu uzyskania lepszego przybliżenia można w równaniu (1) zamiast stężeń początkowych komonomerów zastosować średnie arytmetyczne ich stężeń początkowych i w chwili przzerwania reakcji (np. $[M_1]_0$ zastąpić przez

$$\frac{[M_1]_0 + [M_1]}{2}$$

Wykorzystanie tego sposobu pozwala w wielu wypadkach na posługiwanie się równaniem składu kopolimeru (1) do obliczania poprawnych wartości współczynników reaktywności nawet wówczas, gdy wydajność kopolimeryzacji sięga 20% [2].

Ogólnie skład kopolimeru różni się od składu reagującej mieszaniny monomerów (z wyjątkiem kopolimeryzacji azeotropowej). Pomijając wspomniany wyjątek, względne stężenia monomerów pozostających w mieszaninie reakcyjnej zmieniają się w miarę powstawania kopolimeru, co pociąga za sobą ciągłą zmianę składu powstającego produktu kopolimeryzacji. Jeśli kopolimeryzację prowadzi się do małych stopni przemiany, zmiany składu kopolimeru i zmiany względnych stężeń monomerów w wypadku wielu par monomerów leżą w granicach dokładności pomiaru i dlatego nie wpływają na wyniki oznaczania r_1 i r_2 metodami opisanymi w Cz. I. Jednak w wypadku oznaczania r_1 i r_2 komonomerów znacznie różniących się reaktywnością (gdy, np. $r_1/r_2 > 100$) i gdy bardziej reaktywny monomer jest obecny w małych ilościach, założenie o stałości składu mieszaniny monomerów w czasie reakcji prowadzi do znacznych błędów w wartościach znalezionych współczynników reaktywności. W tego rodzaju skrajnych wypadkach [3] posługiwanie się różniczkowym równaniem składu wymagałoby przzerwania reakcji przy wydajności kopolimeru $< 1\%$, co w praktyce doświadczalnej jest często trudne, a czasem niemożliwe. Pociąga to za sobą konieczność posługiwania się metodami, które uwzględniają zmianę składu mieszaniny komonomerów w miarę wzrostu stopnia przemiany. Z punktu widzenia rozwiązań matematycznych metody te są bardziej złożone i z reguły wymagają korzystania z elektronicznych maszyn cyfrowych i technik obliczeniowych. Mimo, że dokładniejsze od metod różniczkowych, metody całkowite są bardziej wrażliwe na błędy pomiarowe [4].

Metoda Jaacksa

Metoda ta [5, 6] jest rozszerzoną wersją metody aproksymacji, opiera się więc na stosowaniu nadmiaru jednego z monomerów dla oznaczenia przybliżonej wartości jednego współczynnika reaktywności, np. wartość r_1 oblicza się z równania:

$$\log \frac{[M_1]}{[M_1]_0} = r_1 \log \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad (2)$$

gdzie: $[M_1]_0$, $[M_2]_0$ — początkowe stężenia monomerów mieszaniny reakcyjnej;

$[M_1]$, $[M_2]$ — stężenia nie przereagowanych komonomerów w chwili przzerwania kopolimeryzacji.

Taka postać równania pozwala na prowadzenie kopolimeryzacji do dość dużych stopni przemiany. Zastosowana przez Jaacksa [6] technika chromatografii ciecz-gaz do oznaczania r_1 i r_2 ma szereg zalet, przede wszystkim zaś usuwa trudności związane z wyodrębnianiem, oczyszczaniem i analizą kopolimerów. Za pomocą tej techniki można oznaczyć wartości współczynników reaktywności nawet wówczas, gdy skład kopolimeru ulega zmianie wskutek reakcji następujących, np. izomeryzacji lub rozkładu (z wyjątkiem rozkładu do monomerów), a stosowane ilości monomerów mogą być bardzo małe (ok. 100 mg). Wadą metody Jaacksa jest konieczność orientacyjnego przewidywania wartości r_1 i r_2 dla ustalenia nadmiaru monomeru.

Metoda ta, będąca w założeniu metodą przybliżoną, nie znalazła szerszego zastosowania w kopolimeryzacji dwuskładnikowej, posiada jednak istotne zalety w kopolimeryzacji trój- lub czteroskładnikowej.

Całkowa metoda przecięć Mayo-Lewisa i jej warianty (ML)

Mayo i Lewis [7] scałkowali różniczkowe równanie składu kopolimeru (3):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3)$$

i otrzymali następującą całkowitą postać (4) tego równania:

$$\log \frac{[M_2]}{[M_2]_0} = \frac{r_2}{1-r_2} \log \frac{[M_1][M_2]_0}{[M_1]_0[M_2]} - \frac{1-r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \cdot \frac{(r_1-1) \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_2-1) \cdot \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} - r_2 + 1} \quad (4)$$

$[M_1]$ i $[M_2]$ oblicza się znając stopień przereagowania i skład otrzymanego kopolimeru lub znajduje doświadczalnie, jeśli znane są proste metody dokładnego oznaczania stężeń nie przereagowanych monomerów. Równanie (4) nie daje w jaw-

nej postaci zależności między poszukiwanymi wartościami r_1 i r_2 , dlatego autorzy [7] wprowadzili parametr pomocniczy p i przedstawili to równanie w postaci $r_1 = f(p)$:

$$\log r_1 = \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_1]_0} - \frac{1}{p} \log \frac{1-p([M_1]/[M_2])}{1-p([M_1]_0/[M_2]_0)}}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} + \log \frac{1-p([M_1]/[M_2])}{1-p([M_1]_0/[M_2]_0)}} \quad (5)$$

gdzie:
$$p = \frac{1-r_1}{1-r_2} \quad (6)$$

Wartości r_1 i r_2 wyznacza się graficznie w następujący sposób. Prowadzi się kopolimeryzację. Oznacza się molowe stężenia dwóch monomerów na początku kopolimeryzacji i w chwili jej przerwania. Podstawiając do równania (5) wartości tych stężeń oraz wybraną wartość p oblicza się r_1 , a następnie dla tej samej wartości p oblicza się wartość r_2 z równania (6). Wartości p mogą być w zasadzie dowolne (nawet ujemne), lecz najlepiej jest dobrać je metodą prób i błędów w taki sposób, aby odpowiadające danej wartości p obliczone r_1 i r_2 były niewielkimi liczbami dodatnimi. Tak więc, każdej wartości p odpowiada sprzężona para wartości r_1 i r_2 , którą w postaci punktu nanosi się na wykres, odkładając r_1 na osi odciętych, a r_2 na osi rzędnych. Ze znanych wartości stężeń $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, $[M_1]$ i $[M_2]$ odpowiadających jednemu doświadczeniu i kilku różnych wartości p (co najmniej dwóch) uzyskuje się kilka punktów na wykresie $r_1 = f(r_2)$, które powinny ułożyć się wzdłuż linii prostej. Dane eksperymentalne dotyczące drugiej kopolimeryzacji pozwalają na wykreślenie drugiej prostej itd. Przecięcie się prostych odpowiadających kilku różnym doświadczeniom powinno nastąpić w jednym punkcie, którego współrzędne wyznaczają wartości r_1 i r_2 badanego układu komonomerów. O wartości błędów popełnionych przy wyznaczeniu współczynników reaktywności wnioskuje się podobnie jak w metodzie różniczkowej ML z rozmiaru obszaru ograniczonego przecinającymi się prostymi.

Przy podstawianiu dowolnych wartości parametru p może się zdarzyć, że odpowiadające tym wartościom punkty (r_1 , r_2) są bardzo odległe od początku układu współrzędnych (wartości r_1 i r_2 mogą być ujemne na tym etapie obliczeń). Zachodzi wtedy konieczność ekstrapolacji linii prostych do dodatniej ćwiartki układu współrzędnych, tak aby proste przecięły się i wyznaczyły poszukiwane wartości współczynników reaktywności. Należy także zaznaczyć, że w wypadku ujemnych wartości r_1 punkty układają się na linii krzywej (mogą więc wystąpić trudności z prostoliniową ekstrapolacją), a równanie (5) staje się nieciągłe między punktami o współrzędnych: $r_1 = -[M_2]_0/[M_1]_0$; $r_2 = -[M_1]_0/[M_2]_0$ i $r_1 = -[M_2]/[M_1]$; $r_2 = -[M_1]/[M_2]$. Liniowy charakter funkcji w obszarze fizycznie sensownych przecięć znacznie ułatwia obliczenia, dlatego też poleca się dobór odpowiednich wartości parametru p w sposób, w który został wyżej opisany. Parametr p w tej metodzie ma wyłącznie pomocniczy charakter i jest wykorzystany tylko na określonym etapie obliczeń, następnie zaś wykluczony z dalszych rozważań. Przykłady wyznaczania r_1 i r_2 według tej metody można znaleźć w literaturze [7-9].

Metoda przecięć ML oparta na równaniu całkowym jest uciążliwa i wymaga wielu obliczeń, opracowano więc odpowiedni program komputerowy [3]. Zastosowanie tego programu skraca czas obliczeń, nie usuwa jednak istotnych wad tej metody, przedstawionych przy omawianiu metody przecięć opartej na równaniu różniczkowym [1]. Poważnym utrudnieniem jest problem wyboru odpowiednich wartości parametru p .

Sztrajchman [10] zmodyfikował całkową metodę ML i podał analityczny sposób obliczania współczynników reaktywności z wykorzystaniem jednej wartości p , wyznaczonej z szeregu doświadczeń i mającej charakter wartości stałej dla danego układu. Modyfikacja ta nie usuwa jednak wszystkich wad metody oryginalnej i nie znalazła szerszego zastosowania.

Meyer [11], podobnie jak Mayo i Lewis, zastosował technikę przecięć do wyznaczania wartości r_1 i r_2 w kopolimeryzacjach prowadzonych do dość dużych stopni przemiany. Metoda Meyera opiera się na scałkowanej postaci równania Skeista [12] i wymaga także stosowania obliczeń komputerowych.

Różnica między obydwiema metodami polega na tym, że metoda ML jest związana ze zmianami stężeń każdego z monomerów w stosunku do ich wartości początkowych, natomiast metoda Meyera wiąże się głównie ze stopniem przemiany. Istota i precyzja obu metod jest jednakowa.

Joshi [2] opracował programy komputerowe rozszerzające zakres stosowalności metod Joshi-Joshi i Ezrielewa-Brochiny-Roskina [1] do wyższych stopni przemiany. Ponieważ jednak wady i zalety tych rozszerzonych metod są analogiczne do wyjściowych metod różniczkowych nie będziemy opisywać ich bardziej szczegółowo.

Rozszerzona metoda Kelena-Tüdösa (KT)

W różniczkowych metodach oznaczania r_1 i r_2 przyjmuje się, że $d[M_1]/d[M_2] = f$, gdzie f jest znalezionym doświadczalnie średnim składem kopolimeru otrzymanego przy określonej wydajności, a $[M_1]/[M_2] = F$, gdzie F jest początkowym stosunkiem molowym składników mieszaniny monomerów. Aby można było zastosować prostą postać różniczkowego równania składu kopolimeru do doświadczeń prowadzonych z większą wydajnością, należy również brać średnie wartości F zamiast F .

Kelen i Tüdös [13,14] oparli się na przybliżonym całkowaniu zastosowanym przez Wallinga i Briggsa [15] i przyjęli, że następujący stosunek ma wartość stałą:

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = z \quad (7)$$

Całkując różniczkowe równanie składu kopolimeru (3) otrzymuje się:

$$z = \frac{\log(1-\zeta_1)}{\log(1-\zeta_2)} \quad (8)$$

gdzie: ζ_1 i ζ_2 są cząstkowymi molowymi stopniami prze-reagowania monomerów:

$$\zeta_1 = 1 - \frac{[M_1]}{[M_1]_0}; \quad \zeta_2 = 1 - \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad (9)$$

Podstawiając do równania kopolimeryzacji (3) znaleziony średni skład kopolimeru f zamiast $d[M_1]/d[M_2]$ i związaną ze stopniem przemiany wartość z zamiast $(r_1[M_1] + [M_2]) / (r_2[M_2] + [M_1])$ można obliczyć poszukiwaną średnią wartość F stosunku $[M_1]/[M_2]$

$$F = f/z \quad (10)$$

Równanie KT będące liniową postacią równania składu kopolimeru (3) i opisane przy metodach różniczkowych [1] ma postać:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \quad (11)$$

gdzie

$$\eta = \frac{g}{\alpha + m}; \quad \zeta = \frac{m}{\alpha + m} \quad (12)$$

$$m = F^2/f; \quad g = F(f-1)/f. \quad (13)$$

Ponieważ w rozszerzonej metodzie KT stosuje się systematycznie średnie wartości składu kopolimeru (f) i składu mieszaniny reakcyjnej (F), wartości m i g oblicza się z równań innych niż w metodzie różniczkowej:

$$m = \frac{f}{z^2}; \quad g = \frac{f-1}{z} \quad (14)$$

Parametr α , służący do symetrycznego rozmieszczenia punktów doświadczalnych w przedziale (0, 1), jest zdefiniowany tak samo jak w metodzie różniczkowej:

$$\alpha = \sqrt{m_{\min} \cdot m_{\max}} \quad (15)$$

gdzie: $m_{\min}$ i $m_{\max}$ — minimalna i maksymalna wartość m , obliczona z danych doświadczalnych wg (14).

Potrzebne do wykonania obliczeń wartości f uzyskuje się z analizy próbki kopolimeru. Znając f i początkowy skład mieszaniny monomerów F oraz wagowy lub molowy stopień przemiany, można obliczyć wartość z korzystając z równania (8). Wartości ζ_1 i ζ_2 potrzebne do obliczenia wartości z są określone równaniami (16):

$$\zeta_2 = w \frac{\mu + F}{\mu + f}; \quad \zeta_1 = \zeta_2 \frac{f}{F} \quad (16)$$

gdzie: w — wagowy stopień przemiany reakcji kopolimeryzacji,

$\mu = \mu_1/\mu_2$ — stosunek mas cząsteczkowych monomeru M_1 do M_2 .

W wypadku, gdy znany jest molowy stopień przemiany ξ , należy do równań (16) podstawić ξ zamiast w i zamiast μ .

Dane doświadczalne podane w postaci (f , z) przekształca się w postać (ξ , η) za pomocą równań (12), (14) i (15), a następnie graficznie lub numerycznie oznacza się wartości r_1 i r_2 korzystając z liniowej zależności (11), podobnie jak w różniczkowej metodzie KT.

Przykład zastosowania rozszerzonej metody KT do oznaczania r_1 i r_2 można znaleźć w literaturze [14].

Kelen i Tüdös w wyniku wielu obliczeń wykazali, że rozszerzona wersja ich metody umożliwia obliczenie współczynników reaktywności z błędem nie przekraczającym 0,5%, jeżeli wartości r_1 i r_2 są zawarte w przedziale (0,01÷100); proces kopolimeryzacji prowadzi się do stopnia przemiany ok. 50% i układ kopolimeryzacyjny nie zawiera dużego nadmiaru jednego ze składników mieszaniny. Powiększenie stosunku stężeń monomerów w mieszaninie reakcyjnej wymaga zmniejszenia stopnia przemiany, np. gdy $F=7$, proces prowadzono do 30% wydajności. W wypadku kopolimeryzacji azeotropowej ($r_1=1-F+Fr_1$) i idealnej ($r_1r_2=1$) otrzymane wartości r są ściśle przy dowolnej wydajności — w tych bowiem wypadkach całkowanie wg Wallinga i Briggsa [15] jest w pełni ścisłe.

Rozszerzona metoda KT umożliwia uzyskanie w prosty sposób dokładnych wartości r_1 i r_2 bez konieczności stosowania dokładnego całkowego równania składu kopolimeru i skomplikowanych technik komputerowych. Znaczenie zwiększa ona użyteczność i stosowalność metody oryginalnej, zachowując równocześnie jej zalety.

Metody nieliniowe oznaczenia współczynników reaktywności

Różniczkowe równanie składu kopolimeru (3) jest funkcją, w której współczynniki reaktywności wykazują zależność nieliniową. Od chwili podania tego równania, tj. od 1944 roku, zanotowano szereg prób opracowania prostej, lecz poprawnej metody oznaczania r_1 i r_2 . Większość z nich polegała na przedstawieniu równania kopolimeryzacji w postaci liniowej, co umożliwiałoby łatwe zastosowanie metody najmniejszych kwadratów, prowadzącej — jak to wykazał Gauss [16] — do wartości najmniej różniących się od wartości rzeczywistych oznaczanych parametrów. Zastąpienie funkcji nieliniowej przez funkcję liniową prowadzi jednak zwykle do tego, że nowa funkcja liniowa ma pierwotną, czyli nieliniową strukturę błędów. Wartość tych błędów po transformacji staje się wówczas funkcją zmiennej niezależnej F oraz zmiennej F^2/f . Oryginalna struktura błędów zostaje wtedy dodatkowo uwikłana kombinacją obu zmiennych, co utrudnia analizę. W wypadku stosowania liniowych metod wyznaczania współczynników reaktywności można więc wątpić, czy uzyskiwane metodą najmniejszych kwadratów błędy standardowe są błędami rzeczywistymi.

Metoda Behnkena

Behnken [17] jako pierwszy zastosował nieliniową metodę wyznaczania współczynników reaktywności monomerów. Opracował on program komputerowy, gdzie daną funkcję rozwija się w szereg Taylora, opierając się na założonych, przybliżonych wartościach parametrów, z uwzględnieniem wyłącznie liniowych członów rozwinięcia. W takim wypadku problem sprowadza się do zależności liniowej i stosując metodę najmniejszych kwadratów uzyskuje się wartości stanowiące punkt wyjścia do następnej iteracji. Iteracje powtarza się do osiągnięcia żądanej dokładności współczynników. Dla przyspieszenia zbieżności iteracji Behnken zastosował opisaną przez Marquardta [18] technikę „najbardziej stromych spadków”. Obszary ufności współczynników reaktywności w metodzie Behnkena wyznacza się podobnie jak w modelu liniowym, przy założeniu, że błędy mają rozkład normalny (gaussowski).

Metoda Behnkena pozwala na uzyskanie jednoznacznych wartości r_1 i r_2 , jednak wykazuje kilka wad. Zakłada się, że wszystkie błędy doświadczalne są związane tylko z oznaczeniem składu kopolimeru (nie zawsze jest to słuszne). Istnieje również konieczność wstępnego oszacowania wartości r_1 i r_2 . Jeżeli początkowe wartości r_1 i r_2 są zbyt odległe od rzeczywistych wartości współczynników reaktywności, w metodzie Behnkena mogą wystąpić problemy obliczeniowe związane z koniecznością stosowania bardzo dużej

liczby iteracji lub w ogóle brak zbieżności w procesie iteracji.

Metoda Tidwella-Mortimera (TM)

Metoda ta [19] jest modyfikacją metody dopasowania krzywej z wykorzystaniem nieliniowej techniki najmniejszych kwadratów. Teoretyczne krzywe składu w postaci podanej przez Skeista [12] są obliczane za pomocą wstępnie oznaczonych wartości r_1 i r_2 (zwykle metodą FR) i krzywe te dopasowuje się do wartości znalezionych doświadczalnie. Proces iteracji ma na celu minimalizację sumy kwadratów średnich odchyśleń punktów doświadczalnych od krzywej teoretycznej. Proces ten jest oparty na standardowej metodzie Gaussa-Newtona z zastosowaniem modyfikacji [20], która zapewnia zbieżność iteracji [21]. Modyfikacja ta zwiększa także szybkość zbieżności i zwykle wystarczająco dwie lub trzy iteracje dla osiągnięcia końcowych wartości r_1 i r_2 .

Metoda TM, podobnie jak opracowane później metody nieliniowe, pozwala także na sprawdzenie założenia, czy badany układ stosuje się do równania składu kopolimeru (3) i po jej ukazaniu się uważana była [22] za najlepszą metodę wyznaczania współczynników reaktywności.

Wadą metody TM, podobnie jak metody Behnkena, jest konieczność wstępnej znajomości przybliżonych wartości obliczanych parametrów. Autorzy [19] metody zakładają także, że nie popełnia się błędów w wartościach zmiennej niezależnej (skład mieszaniny monomerów) i błąd bezwzględny popełniony przy oznaczeniu składu kopolimeru jest stały. Założenia te w praktyce często pozostają nie spełnione i przypadkowe błędne doświadczenie wpływa w istotnym stopniu na oznaczone wartości współczynników reaktywności. Obydwie metody (TM i Behnkena) mogą być jednak stosowane do wyznaczania współczynników reaktywności monomerów w procesie kopolimeryzacji prowadzonym zarówno do małych, jak i do dużych stopni przemiany.

Metoda Yamady, Itahasi, Otsu (YIO)

Metoda ta [23] była w zasadzie opracowana z myślą o oznaczaniu wartości r_1 i r_2 w układach monomerów znacznie różniących się reaktywnością, okazała się jednak metodą uniwersalną. Może ona być stosowana zarówno do różniczkowego równania składu kopolimeru, jak i do równania całkowitego w postaci podanej przez Mayo i Lewisa [7]. W metodzie tej [23] po raz pierwszy przy oznaczaniu r_1 i r_2 uwzględniono równocześnie błędy doświadczalne popełnione przy oznaczeniu składu kopolimeru oraz składu mieszaniny reakcyjnej. W obliczeniach stosuje się nieliniową technikę najmniejszych kwadratów Wentwortha [24].

Autorzy [23] tej metody wykazali, że błędy popełnione przy oznaczeniu składu kopolimeru stanowią czynnik najistotniejszy i w wypadku monomerów znacznie różniących się reaktywnością jest wskazane posługiwanie się całkowym równaniem składu kopolimeru, nawet gdy kopolimeryzację przerywa się przy małej wydajności.

Metoda Van der Meera, Linssena, Germana (MLG)

Jest to ulepszona wersja [25] nieliniowej metody dopasowania krzywej, uwzględniająca błędy doświadczalne obu zmiennych. Korzystając z wyników chromatografii gaz-ciecz prowadzi się obliczenia oparte na całkowym równaniu składu kopolimeru. Metodę [25] sprawdzono na układzie octan winylu-propionian winylu w kopolimeryzacji wolnorodnikowej. Autorzy [25] wykazali, że rzeczywista struktura błędów odpowiada strukturze założonej, uwzględnionej w stosowanym algorytmie, a metoda ta dostarcza najpewniejszych wartości r_1 i r_2 spośród wszystkich znanych dotychczas metod.

Opublikowana ostatnio nieliniowa metoda Shawki i Hamielca [26] oznaczania współczynników reaktywności usteępuje metodzie MLG. Nie uwzględnia ona błędów doświadczalnych obu zmiennych i nie może być stosowana do układów monomerów w punktach azeotropowych.

Podsumowując można stwierdzić, że wśród metod uwzględniających zmianę składu kopolimeru ze stopniem przemiany, najdokładniejsze rozwiązania uzyskuje się w nieliniowych metodach MLG oraz YIO. Metody te uwzględniają błędy doświadczalne obu zmiennych, jednak ich stosowanie wymaga posługiwania się komputerami. Rozszerzona metoda KT pozwala na łatwe i poprawne oznaczenie r_1 i r_2 .

przy znacznym stopniu przereagowania bez stosowania skomplikowanych obliczeń komputerowych.

LITERATURA

1. Wojtczak Z., Gronowski A., *Polimery* 1981, 26, 289.
2. Joshi R. M.: *Macromol. Sci.* 1973, A7, 1231.
3. Montgomery D. R., Fry C. E.: *J. Polym. Sci.* 1968, C25, 59.
4. Heublein G., Wondraczek R., Toparkus H., Berndt H.: *Faserforschung u. Textiltechnik* 1975, 26, 537.
5. Jaacks V.: *Makromol. Chem.* 1967, 105, 269.
6. Jaacks V.: *Makromol. Chem.* 1972, 161, 161.
7. Mayo F. R., Lewis F. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1594.
8. Toropcewa A. M., Biełogorodskaja K. W., Bondarenko W. M.: „Laboratornyj praktikum po chimii i tehnologii vysokomolekuljarnych sojedinienij”. Izd. „Chimija”, Leningrad 1972.
9. Gogvadze C. A., Korszak W. W., Ogniewa N. E.: *Wysokomol. Sojed.* 1964, 6, 1875.
10. Sztrajchman G. A., Wanszejd A. A., Pietrowa G. A.: *Ž. Fiz. Chim.* 1958, 32, 512.
11. Meyer V. E.: *J. Polym. Sci.* 1966, A-1, 4, 2819.
12. Skeist I.: *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 1781.
13. Tüdös F., Kelen T., Földes-Berezhnykh T., Turcsanyi B.: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 1975, 2, 439.
14. Kelen T., Tüdös F., Turcsanyi B., Kennedy J. P.: *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 1977, 15, 3047.
15. Walling C., Briggs E. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1945, 67, 1774.
16. Gauss K. T.: „Theory of least squares”. Princeton University, S.T.R.G. Tech. Report No. 5, 1957.
17. Behnken D. W.: *J. Polym. Sci.* 1964, A2, 645.
18. Gauss K. T.: „Theory of least squares”. Princeton
19. Tidwell P. W., Mortimer G. A.: *J. Polym. Sci.* 1965, A3, 369.
20. Box G. E. P.: *Bull. Inst. Intern. Statist.* 1958, 36, 215.
21. Hartley H. O.: *Technometrics* 1961, 3, 269.
22. Tidwell P. W., Mortimer G. A.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 1970, 4, 281.
23. Yamada B., Itahashi M., Otsu T.: *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 1978, 16, 1719.
24. Wentworth W.: *J. Chem. Educ.* 1965, 42, 96.
25. Van der Meer R., Linssen H. N., German A. L.: *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 1978, 16, 2915.
26. Shawki S. M., Hamielec A. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23, 3155.

Otrzymano 22 I 1981 r.