диях полимеризации по известным значениям ΔQ

$$c_x = \frac{q\Delta Q}{1 - p\Delta Q} \quad (3)$$

От найденных значений c, зная степень разбавления, легко перейти к фактической концентрации полимера в смеси в данный момент времени. На рис. 3 представлено изменение концентрации полиакриламида от продолжительности полимеризации. Оно имеет характер S-образной кривой. Из рисунка видно также, что полимеризация имеет индукционный период, равный ~20 мин.

К ограничениям метода следует отнести то, что значение критической степени полимеризации, начиная с которой полимер «работает» как агент снижения сопротивления, довольно велико и составляет величину $\sim 0{,}5 \cdot 10^4$ [1, 2]. Поэтому предлагаемый метод применим для случаев получения высокомолекулярных продуктов. Кроме того, большое влияние на поведение полимера в потоке оказывает ММР образца, а потому применять настоящий метод следует в тех случаях, когда допущение о стационарности ММР продукта приемлемо.

Несмотря на эти ограничения, реометрический метод контроля представляется весьма перспективным, так как обладает рядом достоинств. Во-первых, эффект Томса возникает при весьма небольших концентрациях полимера, что отодвигает порог чувствительности не менее чем на порядок по сравнению со спектральным и вискозиметрическим методами контроля. Во-вторых, спектральные методы контроля полимеризации, как правило, основаны на измерении расхода мономера. На ранних стадиях превращения относительное изменение концентрации мономера невелико, поэтому метод, основанный на измерении концентрации полимера, здесь предпочтительнее.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ting R. Y.* // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. P. 3017.
2. *Несын Г. В., Манжай В. Н., Шибаев В. П.* // Высокомолек.соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 714.

Томский политехнический институт им. С. М. Кирова

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию 23.VI.1988

METHOD OF THE KINETIC CONTROL OF POLYMERIZATION WITH THE AID OF THE TOMS EFFECT

Manzhai V. N., Savinov G. L., Nesyn G. V., Malkin A. Ya.

Summary

The effect of decrease of the hydrodynamic resistance (evaluated from the increment of the volume consumption of the polymer solution comparing with the volume consumption of the solvent) is proposed to be used as the method of the kinetic control of polymerization. From the known dependence of the value of the consumption increment on the concentration the change of the polymer concentration with time is calculated.

УДК 541.64:539.3

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Валишин А. А., Карташов Э. М.

Предложена методика применения многомерного регрессионного анализа и построения статистических моделей при экспериментальном исследовании зависимостей длительной прочности от напряжения, температуры и других факторов. Проводится полный статистический анализ моделей Журкова и Бартенева. Установлен минимальный объем эксперимента, необходимый для однозначного определения параметров долговечности.

В практике экспериментальных исследований прочности совершенно недостаточно применяют статистические методы. Так, из всего арсенала регрессионного анализа используют лишь простейшую одномерную форму метода наименьших квадратов, да и ту без статистического анализа. Многомерный регрессионный анализ, который

позволяет строить статистические модели, описываемые функциями нескольких переменных, практически совсем неизвестен. Цель настоящей статьи – изложить современный подход к определению зависимостей и на примере температурно-временной зависимости прочности продемонстрировать его в действии. Изложение ориентировано на применение вычислительной техники, что позволяет обойтись без графических построений и экстраполяций и связанной с этим потерей точности.

Известны две основные физические закономерности, описывающие зависимость долговечности при одноосном растяжении от напряжения и температуры. Это формула Журкова для твердых полимеров [1]

$$\tau=\tau_0 \exp((U_0-\gamma\sigma)/kT) \tag{1}$$

и формула Бартенева для эластомеров [2]

$$\tau=B\sigma^{-m} \exp(U_0/kT) \tag{2}$$

Основные обозначения в этих формулах общеизвестны; τ_0, U_0, γ, B, m – константы, подлежащие определению из экспериментальных данных. Надежное определение значений этих констант важно для последующих физических выводов.

Обычно долговечность исследуют в зависимости от напряжения и температуры отдельно, причем температурная зависимость часто получается так называемым методом сечений [1]. Константы в формулах (1) и (2) находят путем графических построений и далеких экстраполяций [1, 2]. Такая методика неустойчива: небольшие ошибки в определении наклонов прямых, особенно при экстраполяции, влекут существенные ошибки в определении параметров долговечности. Отсюда понятен разброс числовых значений указанных постоянных в справочной литературе.

Надежный способ определения констант в уравнениях долговечности состоит в исследовании ее сразу как функции минимум двух переменных и последовательном применении методов математической статистики.

Перепишем формулу (1) в следующем виде:

$$\eta=\beta_0+\beta_2 y+\beta_{12} xy, \tag{3}$$

где $x=\sigma$; $y=1/kT$; $\eta=\lg\tau$; $\beta_0=\lg\tau_0$; $\beta_2=MU_0$; $\beta_{12}=-M\gamma$; $M=\lg e$.

Формулу (2) представим так:

$$\eta=\beta_0+\beta_1 x+\beta_2 y \tag{4}$$

Здесь $x=\lg\sigma$; $y=1/kT$; $\eta=\lg\tau$; $\beta_0=\lg B$; $\beta_1=-m$; $\beta_2=MU_0$.

По терминологии регрессионного анализа переменные x и y называют предикторами (или факторами), а переменную η – откликом. Формула Бартенева (4) является моделью первого порядка, так как она линейна по предикторам, а формула Журкова (3) – моделью второго порядка, ибо она содержит квадратичный перекрестный член. Современный регрессионный анализ позволяет проверить адекватность моделей (3) и (4) имеющимся экспериментальным данным. В случае адекватности одной из них находятся оценки коэффициентов модели и их точность. Если же ни одна из этих моделей неадекватна, то строится более общая модель, и весь анализ проделывается сначала. Путем такой последовательности «настройки» находится наилучшая модель.

С геометрической точки зрения множество значений предикторов x и y образует факторное пространство; в рассматриваемом случае оно двумерно, т. е. плоскость. Отклик (долговечность) измеряется при некоторых значениях напряжения и температуры, т. е. на некотором «экспериментальном» множестве точек факторного пространства. Пусть всего таких точек N, они могут располагаться на факторной плоскости регулярно, на каких-либо кривых или хаотически. Первый случай соответствует определенной стратегии эксперимента, второй соответствует измерениям при случайно выбранных значениях факторов. Например, в работах [3, 4] рассмотрена стратегия при двух различных температурах, т. е. на двух параллельных прямых факторной плоскости. В расширенном факторном пространстве, где добавлена еще одна ось со значениями отклика, моделям (3) и (4) соответствует поверхность отклика. Нетрудно показать, что поверхность отклика модели Журкова (3) – гиперболический параболоид. Так называемый полюс, в который сходятся прямые силовой и температурной зависимостей долговечности,– седловая точка на этой поверхности, а упомянутые прямые – ее прямолинейные образующие. Поверхность отклика модели Бартенева проще – это плоскость.

Пусть в некоторой j-й «экспериментальной» точке отклик (т. е. $\lg\tau$) измеряют p_j раз $j=\overline{1,N}$. Полное число наблюдений $N_0=\sum_{j=1}^{N} p_j$. Ясно, что $N_0 \geqslant N$. Через w_{ij}, $i=\overline{1,p_j}$, $j=\overline{1,N}$ обозначим i-е измеренное значение отклика в j-й «экспериментальной» точке, а через

$$\overline{w}_j=\frac{1}{p_j}\sum_{i=1}^{p_j} w_{ij}, \quad j=\overline{1,N} \tag{5}$$

среднее результатов измерений в той же точке. Наблюдаемое значение отклика w_{ij} состоит из регулярной η_j и случайной части ε_{ij}

$$w_{ij}=\eta_j+\varepsilon_{ij}, \quad i=\overline{1,p_j}, \quad j=\overline{1,N} \tag{6}$$

Ни та, ни другая не известны, измеряется лишь их сумма. Полезную информацию содержит только регулярная компонента, случайная — это шум, возникающий вследствие действия случайных, неконтролируемых причин. Регулярная часть параметризуется постулированной моделью, а относительно ε_{ij} принимается, что все они независимы с нулевым математическим ожиданием и дисперсией, равной

$$D(\varepsilon_{ij})=\sigma^2/\omega_j, \quad i=\overline{1,p_j}, \quad j=\overline{1,N}, \tag{7}$$

где ω_j — статистический вес измерений в j-й точке, учитывающий возможную изменчивость дисперсии наблюдений в разных точках. Как правило, дисперсия (7) неизвестна; из опытных данных можно лишь оценить величины σ^2 и ω_j.

Модель Журкова. Представим ее в виде

$$\bar{w}_j=\beta_0+\beta_2 y_j+\beta_{12} z_j+\bar{\varepsilon}_j, \quad j=\overline{1,N}, \tag{8}$$

где $z=xy$, а $\bar{\varepsilon}_j$ — средняя ошибка измерений в j-й «экспериментальной» точке. Опытные данные о факторах и об отклике обычно имеют разный физический смысл и различные размерности. Это вызывает вычислительные неудобства, поскольку приходится работать как с очень большими, так и с очень малыми числами, что влечет значительные ошибки. Для уменьшения этого нежелательного эффекта регрессоры и отклик кодируют [5]. Кодированные переменные для модели (8) имеют вид

$$x_j^{\text{к}}=\frac{x_j-\bar{x}}{s_x}, \quad y_j^{\text{к}}=\frac{y_j-\bar{y}}{s_y}, \quad z_j^{\text{к}}=\frac{z_j-\bar{z}}{s_z}, \quad w_j^{\text{к}}=\frac{\bar{w}_j-\bar{\bar{w}}}{s_w}, \tag{9а}$$

где

$$\bar{x}=\frac{\sum_{j=1}^{N}\omega_j p_j x_j}{\sum_{j=1}^{N}\omega_j p_j}, \quad \bar{\bar{w}}=\frac{\sum_{j=1}^{N}\omega_j p_j \bar{w}_j}{\sum_{j=1}^{N}\omega_j p_j}, \quad s_x^2=\sum_{j=1}^{N}\omega_j p_j (x_j-\bar{x})^2. \tag{9б}$$

Аналогично определяются и остальные величины, входящие в формулу (9а). В результате модель Журкова (8) принимает простой вид

$$w_j^{\text{к}}=\alpha_2 y_j^{\text{к}}+\alpha_3 z_j^{\text{к}}+\bar{\varepsilon}_j, \quad j=\overline{1,N} \tag{10}$$

Физические параметры формулы Журкова (1) связаны с кодированными коэффициентами модели (10) соотношениями

$$\begin{aligned} U_0&=M^{-1}(s_w/s_y)\alpha_2 \\ \gamma&=-M^{-1}(s_w/s_z)\alpha_3 \\ \lg\tau_0&=\bar{\bar{w}}-(s_w/s_y)\bar{y}\alpha_2-(s_w/s_z)\bar{z}\alpha_3 \end{aligned} \tag{11}$$

В дальнейшем будем считать, что все данные кодированы, поэтому верхний индекс в формулах (9) и (10) будем опускать.

Введем следующие векторно-матричные обозначения: вектор наблюдений (матрица — столбец) $\mathbf{w}^T=(\bar{w}_1,\ldots,\bar{w}_N)$, состоящий из кодированных измеренных значений отклика; символ T означает операцию транспонирования матрицы, вектор ошибок $\boldsymbol{\varepsilon}^T=(\bar{\varepsilon}_1,\ldots,\bar{\varepsilon}_N)$; вектор эмпирической регрессии $\hat{\mathbf{w}}^T=(\hat{w}_1,\ldots,\hat{w}_N)$, состоящий из предсказанных по модели значений отклика. Кроме того, введем матрицу плана F размером $(N\times 2)$, состоящую из кодированных значений регрессоров во всех «экспериментальных» точках

$$F=\begin{pmatrix} y_1 & z_1 \\ \cdot & \cdot \\ y_N & z_N \end{pmatrix}, \tag{12}$$

а также вектор коэффициентов регрессии $\boldsymbol{\alpha}^T=(\alpha_2,\alpha_3)$ и вектор их оценок $\hat{\boldsymbol{\alpha}}=(\hat{\alpha}_2,\hat{\alpha}_3)$. Сумма элементов каждого столбца кодированной матрицы плана (12) равна нулю, а сумма их квадратов — единице.

Кодированная модель Журкова в матричной форме имеет вид

$$\mathbf{w}=F\boldsymbol{\alpha}+\boldsymbol{\varepsilon} \tag{13}$$

Статистическая оценка $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ вектора $\boldsymbol{\alpha}$ строится так, чтобы извлечь максимум полезной информации из наблюдавшихся значений отклика, что равносильно минимизации случайной компоненты. Для этого строится так называемая функция потерь, равная взвешенной сумме квадратов случайных составляющих всех наблюдений

$$J=\boldsymbol{\varepsilon}^T G\boldsymbol{\varepsilon}, \tag{14}$$

где G — диагональная матрица $(N\times N)$, называемая весовой матрицей, элементы которой равны $\omega_j p_j$, $j=\overline{1,N}$. Минимизируя функцию потерь, приходим к системе урав-

нений

$$B\alpha = F^T G \mathbf{w}, \tag{15}$$

где

$$B = F^T G F \tag{16}$$

симметричная матрица (2×2), называемая информационной матрицей.

Из условий разрешимости системы (15) легко получить представление о минимальном объеме эксперимента для однозначной оценки параметров формулы Журкова (1): напряжение σ и температуру T нужно варьировать по крайней мере на двух уровнях, желательно при этом, чтобы измерения были повторными. Считая это выполненным, получаем из формулы (15)

$$\hat{\alpha} = B^{-1} F^T G \mathbf{w} \tag{17}$$

Эта формула определяет статистические оценки $\hat{\alpha}_2$ и $\hat{\alpha}_3$ коэффициентов модели (10); они называются оценками наименьших квадратов (или оценками МНК). Можно показать [5], что если структура модели выбрана правильно, то МНК-оценки являются несмещенными, эффективными и состоятельными.

Статистические оценки физических параметров формулы Журкова получаются из выражения (11)

$$\begin{gathered} \hat{U}_0 = M^{-1}(s_w/s_y)\hat{\alpha}_2 \\ \hat{\gamma} = M^{-1}(s_w/s_z)\hat{\alpha}_3 \\ \widehat{\lg \tau_0} = (N^{-1}\mathbf{1}^T - \xi^T B^{-1} F^T G)\, w, \end{gathered} \tag{18}$$

где $\xi^T = (\bar{y} s_w/s_y, \bar{z} s_w/s_z)$, а $\mathbf{1}^T = (1, 1, \ldots, 1)$. Дисперсии оценок (18) равны

$$\begin{gathered} D(\hat{U}_0) = \sigma^2 M^{-2}(s_w/s_y)^2 b_{11}^{-1} \\ D(\hat{\gamma}) = \sigma^2 M^{-2}(s_w/s_z)^2 b_{22}^{-1} \\ D(\widehat{\lg \tau_0}) = \sigma^2 (N^{-2} \mathrm{Sp}\, G^{-1} + \xi^T B^{-1} \xi), \end{gathered} \tag{19}$$

где b_{ij}^{-1} — элементы матрицы B^{-1}, обратной к информационной матрице B. Оценки $\hat{U}_0$, $\hat{\gamma}$, $\widehat{\lg \tau_0}$ в общем случае являются коррелированными. Предсказанные по построенной модели кодированные значения отклика $\hat{w}_j^{\text{к}}$, $j = \overline{1, N}$, т. е. вектор эмпирической регрессии $\hat{\mathbf{w}}$, получаются из матричного соотношения

$$\hat{\mathbf{w}} = F\hat{\alpha} \tag{20}$$

Дисперсионная матрица вектора $\hat{\mathbf{w}}$ равна

$$V(\hat{\mathbf{w}}) = \sigma^2 F B^{-1} F^T \tag{21}$$

Ее диагональные элементы равны дисперсиям предсказанных значений отклика $\hat{w}_j^{\text{к}}$ в разных «экспериментальных» точках; эти дисперсии различны, что свидетельствует о разной точности предсказаний. Отличие от нуля внедиагональных элементов означает, что предсказанные значения отклика $\hat{w}_j$ коррелированы в отличие от наблюдаемых значений $\bar{w}_j$.

Оценка неизвестной дисперсии σ^2, входящей в предыдущие формулы, может быть получена на основе учета повторных измерений отклика в «экспериментальных» точках факторной плоскости, а именно статистика

$$s_e^2 = \frac{\sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{p_j} \omega_j (w_{ij} - \bar{w}_j)^2}{N_0 - N} \tag{22}$$

служит несмещенной оценкой σ^2.

Оценки МНК коэффициентов регрессии являются несмещенными оценками истинных коэффициентов, если модель адекватна экспериментальным данным. Постулированная модель адекватна, если она является несмещенной оценкой модели [5]. Адекватность проверяется путем сравнения статистики s_e^2 (22) с другой несмещенной оценкой дисперсии σ^2. Она строится на основе остаточной суммы квадратов

$$s_r^2 = \frac{(\mathbf{w} - \hat{\mathbf{w}})^T G (\mathbf{w} - \hat{\mathbf{w}})}{N - 2} \tag{23}$$

Статистика s_r^2 является несмещенной оценкой σ^2, если структура модели выбрана правильно, т. е. если она адекватна. Поэтому, сравнивая по критерию Фишера фактические значения статистик s_e^2 и s_r^2, можно проверить гипотезу об адекватности модели. Если эти статистики различаются незначимо, то модель признается адекватной. В этом случае из статистик s_e^2 и s_r^2 строится объединенная несмещенная оценка дисперсии σ^2

$$s^2 = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{p_j} \omega_j (w_{ij} - \hat{w}_j)^2 / (N_0 - 2) \tag{24}$$

Подставляя ее в выражения (19) и (21) вместо σ^2, получим оценки всех дисперсий и ковариаций.

Точность полученных оценок (18) характеризуется доверительным интервалом, который при уровне значимости δ с доверительной вероятностью (надежностью) $1-\delta$ накрывает истинное значение параметра. $100(1-\delta)\%$-ные доверительные границы физических параметров формулы (1) равны

$$U_0=\hat{U}_0\pm t(1-\delta/2,\nu)\,[\hat{D}(\hat{U}_0)]^{1/2}$$
$$\gamma=\hat{\gamma}\pm t(1-\delta/2,\nu)\,[\hat{D}(\hat{\gamma})]^{1/2} \qquad (25)$$
$$\lg\tau_0=\widehat{\lg\tau_0}\pm t(1-\delta/2,\nu)\,[\hat{D}(\widehat{\lg\tau_0})]^{1/2},$$

где $t(1-\delta/2,\nu)$ — квантиль распределения Стьюдента, соответствующая уровню значимости δ и числу степеней свободы ν оценки (24), равному $\nu=N_0-2$. Индивидуальные доверительные интервалы (25) полезны при ортогональной матрице плана, когда оценки (18) некоррелированы. В условиях активного эксперимента можно соответствующей стратегией обеспечить эту ортогональность. При неортогональности столбцов матрицы плана, особенно при пассивном эксперименте, значительно точнее совместная доверительная область, которая с вероятностью $1-\delta$ накрывает истинные значения параметров. $100(1-\delta)\%$-ная доверительная область для энергии активации U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ описывается неравенством

$$b_{11}(s_y/s_z)(\hat{U}_0-U_0)^2-2b_{12}(\hat{U}_0-U_0)(\hat{\gamma}-\gamma)+b_{22}(s_z/s_y)(\hat{\gamma}-\gamma)^2\leqslant$$
$$\leqslant 2s^2M^{-2}(s_w/s_ys_z)F(\delta,2,\nu) \qquad (26)$$

где b_{ij} — элементы информационной матрицы B; $F(\delta,2,\nu)$ — квантиль распределения Фишера. Это внутренняя часть эллипса на плоскости с координатами U_0, γ с центром в точке $(\hat{U}_0,\hat{\gamma})$.

Рассмотрим теперь пример. В таблице приведены экспериментальные данные по долговечности ориентированного ПА [1]. По формулам (16)—(18) получаем оценки: $\hat{U}_0=189{,}10$ кДж/моль, $\hat{\gamma}=2{,}08\cdot10^{-28}$ м^3, $\widehat{\lg\tau_0}=-12{,}03$. Проверку адекватности за отсутствием повторных измерений можно осуществить с помощью коэффициента множественной корреляции [6]

$$R^2=\sum_{j=1}^{N}(\hat{w}_j-\bar{\bar{w}})^2\Big/\sum_{j=1}^{N}(w_j-\bar{\bar{w}})^2 \qquad (27)$$

Расчеты дают $R^2=0{,}9998$. Проверка по критерию Фишера показывает его безусловную значимость; это не дает оснований отказаться от модели Журкова. Она объясняет разброс экспериментальных данных относительно среднего $\bar{\bar{w}}$ на 99,98%. Ввиду отсутствия повторных измерений дисперсию σ^2 оцениваем по остаточной дисперсии (23): $s^2=\hat{\sigma}^2=2{,}94\cdot10^{-5}$. По формулам (19) вычисляем оценки дисперсий, а по формулам (25) — доверительные интервалы. С вероятностью 95% получаем, что истинные значения параметров формулы (1) лежат в границах

$$U_0=189{,}10\pm2{,}54\ \text{кДж/моль},\qquad \gamma=(2{,}08\pm0{,}07)\cdot10^{-28}\ \text{м}^3$$
$$\lg\tau_0=-12{,}03\pm0{,}30 \qquad (28)$$

95%-ный доверительный эллипс для U_0 и γ строится по формуле (26); эллипс сильно вытянут с эксцентриситетом $\varepsilon=0{,}88$, что свидетельствует о значительной корреляции оценок $\hat{U}_0$ и $\hat{\gamma}$.

Модель Бартенева. Кодирование модели производится так же, как и модели Жур-

Экспериментальные данные по долговечности ориентированного ПА [1] и невулканизованного каучука СКС-30 [7]

σ, МПа	T, К	$\lg\tau$ [с]	$\lg\sigma$ [МПа]	T, К	$\lg\tau$ [с]
Полиамид			СКС-30		
294	301	14,4	0,03	333	5,0
323,4	301	13,8	0,26	333	4,0
343	301	13,3	0,44	333	3,6
362,6	301	12,9	0,58	333	3,0
392	301	12,3	0,67	333	2,8
274,4	353	10,9	0,03	393	3,6
303,8	353	10,3	0,26	393	2,7
343	353	9,6	0,46	393	2,0
362,6	353	9,2	0,55	393	1,6
372,4	353	9,1	0,67	393	1,2

кова. Матрица плана кодированной модели имеет вид

$$F = \begin{pmatrix} x_1^{\text{к}} & y_1^{\text{к}} \\ \cdot & \cdot \\ x_N^{\text{к}} & y_N^{\text{к}} \end{pmatrix} \tag{29}$$

Все матричные формулы остаются в силе. В качестве примера рассмотрим данные для невулканизованного эластомера СКС-30 (таблица) [7]. Вычисления проводили по той же схеме, что и выше. Имеем: $U_0=61{,}27$ кДж/моль; $\hat{m}=3{,}58$; $\widehat{\lg B}=13{,}35$. Коэффициент множественной корреляции $R^2=0{,}995$ значим, и модель Бартенева объясняет разброс экспериментальных данных на 99,5%. Остаточная дисперсия оценивается значением $s^2=5{,}87\cdot10^{-4}$. 95%-ные доверительные границы для параметров формулы (2) равны: $U_0=61{,}27\pm5{,}12$ кДж/моль; $m=3{,}58\pm0{,}27$; $\lg B=13{,}35\pm1{,}62$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 77.
2. *Бартенев Г. М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. С. 225.
3. *Бартенев Г. М., Карташов Э. М.* // Физ.-хим. механика материалов. 1984. № 5. С. 106.
4. *Карташов Э. М., Валишин А. А., Шевелев В. В.* // Каучук и резина. 1987. № 7. С. 16.
5. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. Т. 1. М., 1987. С. 314.
6. *Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е.* Прикладной линейный регрессионный анализ. М., 1987. С. 50.
7. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* // Механика эластомеров. 1978. № 2. С. 13.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 28.VI.1988

APPLICATION OF THE MATHEMATICAL STATISTICS TO STUDY THE LONG-TERM STRENGTH OF POLYMERS

Valishin A. A., Kartashov E. M.

Summary

The technique of application of the multi-dimensional regression analysis and deriving of statistical models in the experimental study of dependences of the long-term strength on the stress, temperature and other factors is proposed. The complete statistical analysis of Zhurkov and Bartenev models is presented. The minimal volume of an experiment being necessary for unambiguous determination of durability parameters is established.

УДК 541(64+127):620.192

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ И КОНТРАКЦИИ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРА

Чалых А. Е., Шредер В. Л., Кривошей В. Н.

Разработана методика непрерывного измерения объема раствора полимера при его образовании. Обнаружено аномальное изменение объема и плотности раствора на различных стадиях набухания кристаллических полимеров в органических растворителях. Предполагается, что аномалии вызваны механическими напряжениями со стороны ненабухших центральных областей, стабилизирующим влиянием сетки кристаллитов и дополнительной кристаллизацией, инициированной растворителями.

Принципиальное значение для оценки термодинамического взаимодействия низкомолекулярных веществ с полимерами имеет информация об объеме образующегося раствора. Отклонения объема от аддитивных значений связывают с изменениями свободного объема компонентов вследствие энергий когезии, размеров и формы молекул [1], а также с процессами перестройки структуры. Однако измерение объема