

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ СИСТЕМ

И.В. Горелкин, И.М. Агаянц

Рассмотрены, вызванные наличием погрешностей, многообразия графических изображений при решении однофакторных и многофакторных задач, актуальных при оптимизации свойств эластомерных систем.

При исследовании свойств эластомерных композиций достаточно часто возникают экстремальные зависимости, интерпретация которых неоднозначна, в силу наличия погрешностей экспериментальных определений и ошибок при вычислении параметров моделей.

Рассмотрим достаточно простой пример изучения зависимости условной прочности при растяжении резин на основе бутадиен-стирольного каучука от продолжительности вулканизации. Экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая показаны на рис 1.

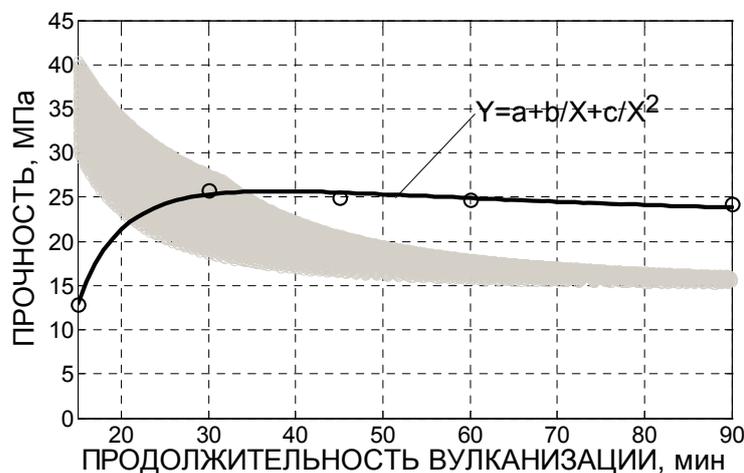


Рис. 1. Зависимость прочности вулканизатов от продолжительности вулканизации.

В качестве аппроксимирующей модели было выбрано соотношение, показанное на рис. 1. Критерии качества модели, параметры модели и результаты дисперсионного анализа даны в табл. 1, 2 и 3. Здесь же даны формулы, по которым производились вычисления и расшифрованы соответствующие

обозначения.

Отклонения экспериментальных значений отклика (прочности) от рассчитанных с помощью этой модели не отличаются более, чем на 3%. Несложно показать, что абсцисса экстремума (максимума) кривой x_c выражается через параметры следующим образом: $x_c = -2c/b$.

Таблица 1. Критерии качества модели.

r^2	$r^2_{ск}$	S	F	S_{max}
0.9928	0.9711	0.6492	137.3	0.6277

r^2 – коэффициент детерминации; $r^2_{ск}$ – скорректированный коэффициент детерминации; S – стандартная ошибка; F – критерий Фишера; S_{max} – максимальная абсолютная ошибка.

Таблица 2. Параметры модели.

Параметр	Ошибка	t-критерий	95%-ые доверительные пределы	
$a=20.1402$	1.2675	15.890	14.6865	25.5938
$b=417.563$	83.903	4.977	56.559	778.567
$c=-7880.71$	1027.68	-7.668	-12302.48	-3458.94

Таблица 3. Дисперсионный анализ.

Источник изменчивости	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера
Фактор	$SSR=115.70$	$m-1=2$	$MSR=57.85$	$F=137.3$
Ошибка	$SSE=0.84$	$n-m=2$	$MSE=0.42$	
Сумма	$SSM=116.54$	$n-1=4$		

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2; \quad SSM = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad m = 3; \quad n = 5; \quad r^2 = 1 - \frac{SSE}{SSM}; \quad r_c^2 = 1 - \frac{SSE/(f-1)}{SSM/(n-1)};$$

$$f = n - m; \quad MSE = SSE / f; \quad S = \sqrt{MSE}; \quad SSR = SSM - SSE; \quad MSR = SSR / (m - 1); \quad F = MSR / MSE.$$

SSE – сумма квадратов, связанная с ошибкой; y_i и y_{ip} – экспериментальные и рассчитанные значения отклика; n – количество экспериментальных точек; SSM – сумма квадратов относительно среднего (общая сумма квадратов); \bar{y} – среднее значение отклика; m – количество параметров модели; MSE – средний квадрат ошибки; SSR – сумма квадратов, связанная с влиянием фактора; MSR – средний квадрат фактора.

Расчет доверительных интервалов для коэффициентов модели.

$$Z = \begin{pmatrix} 1 & 1/15 & 1/15^2 \\ 1 & 1/30 & 1/30^2 \\ 1 & 1/45 & 1/45^2 \\ 1 & 1/60 & 1/60^2 \\ 1 & 1/90 & 1/90^2 \end{pmatrix}; \quad Z' = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/15 & 1/30 & 1/45 & 1/60 & 1/90 \\ 1/15^2 & 1/30^2 & 1/45^2 & 1/60^2 & 1/90^2 \end{pmatrix}; \quad f = 2;$$

$$Z'Z = \begin{pmatrix} 5 & 0.15 & 0.0064506 \\ 0.15 & 0.0064506 & 0.00035031 \\ 0.0064506 & 0.00035031 & 0.0000213245 \end{pmatrix}; \quad (Z'Z)^{-1} = \begin{pmatrix} 3.8118 & -241.22 & 2809.6 \\ -241.22 & 16702 & -201410 \\ 2809.6 & -201410 & 2505800 \end{pmatrix};$$

$$R = \begin{pmatrix} 3.8118 \\ 16702 \\ 2505800 \end{pmatrix}; \quad \sqrt{R} = \begin{pmatrix} 1.9524 \\ 129.24 \\ 1583.0 \end{pmatrix}; \quad S = 0.6492; \quad S_B = S_r \cdot \sqrt{R} = \begin{pmatrix} 1.2675 \\ 83.903 \\ 1027.7 \end{pmatrix}; \quad t_{(2;0.05)} = 4.3026;$$

$$B = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = (Z'Z)^{-1} \cdot (Z'y) = \begin{pmatrix} 20.1402 \\ 417.563 \\ -7880.71 \end{pmatrix}; \quad t_B = \frac{B}{S_B} = \begin{pmatrix} 15.890 \\ 4.977 \\ -7.668 \end{pmatrix}; \quad S_B \cdot t_{(2;0.05)} = \begin{pmatrix} 5.4536 \\ 361.004 \\ 4421.77 \end{pmatrix};$$

$$a = 20.1402 \pm 5.4536; \quad b = 417.563 \pm 361.004; \quad c = -7880.71 \pm 4421.77.$$

Z – матрица планирования; Z' – транспонированная матрица; $Z'Z$ – информационная матрица; $(Z'Z)^{-1}$ – ковариационная (обратная матрица); R – диагональные элементы обратной матрицы; S – стандартная ошибка; S_b – ошибка определения коэффициентов модели; $t_{(2;0.05)}$ – критерий Стьюдента при числе степеней свободы $f=2$ и уровне значимости 5%; B – параметры модели; t_B – критерий Стьюдента, характеризующий значимость коэффициентов.

Тогда, варьируя параметры модели в пределах, указанных в табл. 2, можно найти координаты (абсциссу и ординату) максимума кривой. Множество найденных таким образом точек в виде своеобразного «облака» дано на рис. 1. Причем на рис. 1 область значений по абсциссе составляет (15;90) мин. и по ординате – (0;45) МПа.

Координаты экстремума кривой при указанном варьировании параметров составили по абсциссе от 8.9 мин. до 433 мин, а по ординате – от 14.8 МПа до 58.4 МПа (между прочим, через 8.9 мин. вулканизации). Цифры, мягко говоря, не реальные. Следовательно, такая широкая область варьирования параметров в

данном случае не приемлема, хотя большинство программных продуктов ориентировано на использование 95%-ых доверительных пределов.

В рассматриваемом случае разумнее варьировать значения параметров в определенных заранее заданных пределах. Результат такого подхода иллюстрирует рис.2.

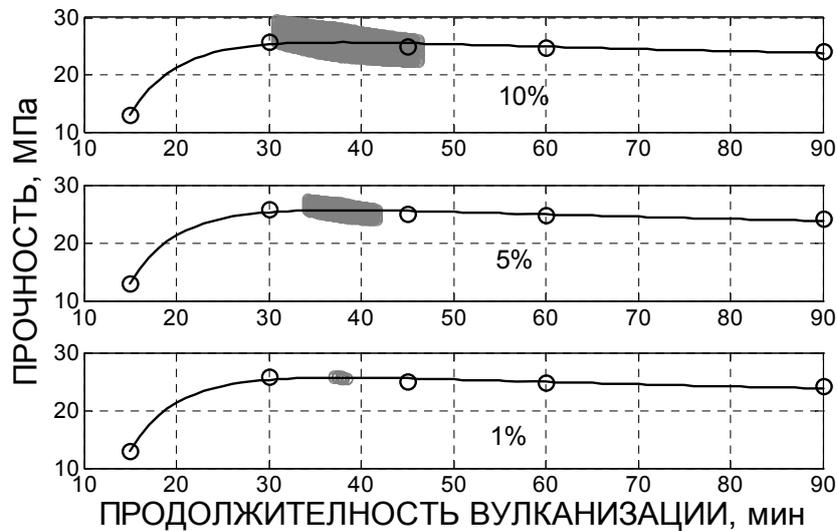


Рис.2. Смещение координат максимума кривой прочности при варьировании параметров модели в пределах 10, 5 и 1%.

Перейдем к решению двухфакторной задачи. Рассмотрим зависимость сопротивления раздиру резин того же состава от продолжительности вулканизации (15-90 мин.) и содержания технического углерода

(30-70 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука). Для решения этой задачи была написана файл-программа в рамках интегрированной системы MatLab. Текст программы и соответствующие пояснения приводятся ниже.

echo on – оператор начала ввода текста

% СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДВУХФАКТРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

% МОДЕЛЬ ВТОРОГО ПОРЯДКА

echo off – конец ввода текста

pause

X1=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ПЕРВОГО ФАКТОРА'); – ввод

X2=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ВТОРОГО ФАКТОРА'); значений

y=input('ВВЕДИТЕ СТОЛБЕЦ ЗНАЧЕНИЙ ОТКЛИКА'); факторов и отклика

X1S=(min(X1)+max(X1))/2; X2S=(min(X2)+max(X2))/2; – перевод из натурального

x1=(X1-X1S)/(max(X1)-X1S); x2=(X2-X2S)/(max(X2)-X2S); масштаба в условный (-1;+1)

X=[x1.^0 x1 x2 x1.^2 x2.^2 x1.*x2]; Z=X'*X; B=(inv(Z))*(X'*y); – вычисление параметров

Y=X*B; n=max(size(y)); Y1=sum(y)/n; m=max(size(B)); f=n-m;

SSE=sum((y-Y).^2); SSM=sum((y-Y1).^2); R=1-SSE/SSM; Rs=1-SSE*(n-1)/SSM/(f-1);

MSE=SSE/f; S=sqrt(MSE); SSR=SSM-SSE; MSR=SSR/(m-1); F=MSR/MSE;

– вычисление критериев качества модели

pause

Q=[R Rs S F] – вывод на дисплей критериев качества модели

Z1=inv(Z); r=sqrt(diag(Z1)); Sb=S*r; tb=B./Sb; – вычисление дисперсий коэффициентов

T=[12.71; 4.3; 3.18; 2.78; 2.57; ...]; – таблица критерия Стьюдента

t=T(f); A=Sb*t; B1=B-A; B2=B+A; – расчет доверительных пределов для коэффициентов

q=[0 0 0 0];

for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6)

for c=B1(3):(B2(3)-B1(3))/4:B2(3)

for e=B1(5):(B2(5)-B1(5))/4:B2(5) – вычисление возможных значений

x2d=(f-c)./e/2; координат экстремума по абсциссе

```

        x2u=(-f-c)/e/2;
        q=[q; f c e x2d x2u];
    end
end
end
w=[0 0 0 0 0];
for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6)
    for b=B1(2):(B2(2)-B1(2))/4:B2(2)
        for d=B1(4):(B2(4)-B1(4))/4:B2(4) – вычисление возможных значений
            x1l=(f-b)/d/2;; координат экстремума по ординате
            x1r=(-f-b)/d/2; по контуру прямоугольника,
            w=[w; f b d x1l x1r]; формирующего факторное
        end пространство
    end
end
end
p=[0 0 0 0 0 0 0];
for b=B1(2):(B2(2)-B1(2))/4:B2(2)
    for c=B1(3):(B2(3)-B1(3))/4:B2(3)
        for d=B1(4):(B2(4)-B1(4))/4:B2(4)
            for e=B1(5):(B2(5)-B1(5))/4:B2(5)
                for f=B1(6):(B2(6)-B1(6))/4:B2(6) – вычисление возможных значений
                    Xc=(c.*f-2*b.*e)/(4*d.*e-f.*f); координат экстремума
                    Yc=(b.*f-2*c.*d)/(4*d.*e-f.*f); внутри прямоугольника,
                    p=[p; b c d e f Xc Yc]; формирующего факторное
                end пространство
            end
        end
    end
end
end
q(1,:)=[];w(1,:)=[];p(1,:)=[]; – исключение первых строк матриц
plot(p(:,6),p(:,7),'ok');grid – отображение экстремальных точек внутри прямоугольника
hold on
plot((q(:,4)).^0-2,q(:,4),'ok') – отображение
hold on множества
plot((q(:,5)).^0,q(:,5),'ok') экстремальных
hold on точек
plot(w(:,4),(w(:,4)).^0-2,'ok') на
hold on сторонах
plot(w(:,5),(w(:,5)).^0,'ok') прямоугольника
hold on
[x,y]=meshgrid(-1:.01:1, -1:.01:1); – построение семейства
U=B(1)+B(2)*x+B(3)*y+B(4)*x.^2+B(5)*y.^2+B(6)*x.*y; (контурного графика)
v=[30:5:80]'; по средним значениям
contour(x,y,U,v,'-k');grid параметров модели

```

После проведения расчетов по приведенной выше программе появится изображение, представленное на рис. 3. Анализ этого рисунка показывает: 1) экстремум внутри исследуемой области существует для всех сочетаний значений параметров модели; 2) наличие точек

правее линии, отвечающей значению абсциссы +1, свидетельствует о возможности появления контурных графиков, на которых будут отсутствовать экстремумы на нижней и/или верхней стороне прямоугольника. Дальнейшие преобразования графического изображения осуществляются в

графическом редакторе программы MatLab. Окончательный вариант контурного графика представлен на рис. 4.

В заключение приведем статистические

характеристики полученной модели:

$$Y = a + b \cdot X_1 + c \cdot X_2 + d \cdot X_1^2 + e \cdot X_2^2 + f \cdot X_1 \cdot X_2$$

без перевода значений факторов в условный масштаб (табл. 4-7).

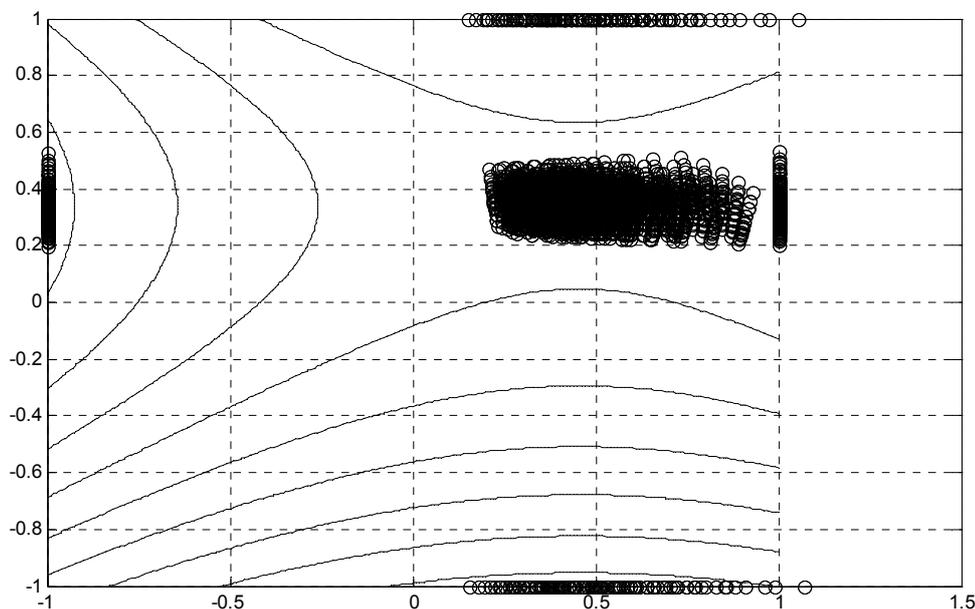


Рис. 3. Результаты вычислений дрейфа экстремальных точек.

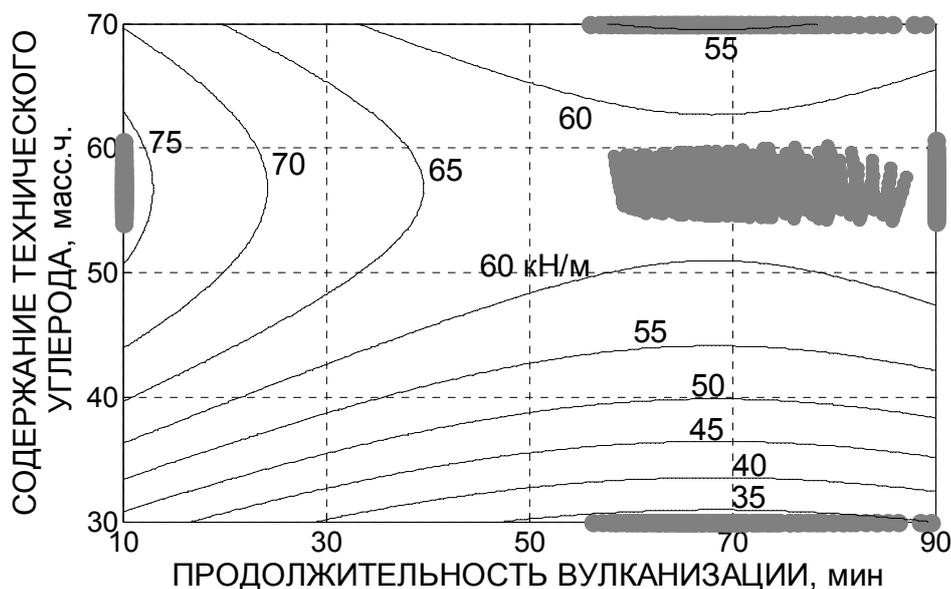


Рис.4. Зависимость сопротивления раздиру вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука от продолжительности вулканизации и содержания технического углерода.

Таблица 4. Критерии качества модели.

r^2	$r^2_{ск}$	S	F
0.9747	0.9630	2.1736	107.85

Таблица 5. Параметры модели

Параметр	Ошибка	t-критерий	95%-ые доверительные пределы	
$a=-40.7184$	7.4869	-5.4386	-56.7762	-24.6606
$b=-0.7146$	0.1058	-6.7573	-0.9415	-0.4878
$c=4.4669$	0.2866	15.5858	3.8522	5.0816
$d=0.005101$	0.0007973	6.3986	0.003391	0.006811
$e=-0.03936$	0.002742	-14.3582	-0.04524	-0.03348
$f=9.5238e-05$	0.001273	0.0748	-0.002636	0.002826

Таблица 6. Дисперсионный анализ

Источник изменчивости	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Средний квадрат	Критерий Фишера
Фактор	$SSR=2547.66$	$m-1=5$	$MSR=509.531$	$F=107.85$
Ошибка	$SSE=66.14$	$n-m=14$	$MSE=4.724$	
Сумма	$SSM=2613.80$	$n-1=19$		

Таблица 7. Экспериментальные и рассчитанные значения отклика.

№ п/п	X_1	X_2	Y	Y_p	$Y-Y_p$	$Y-Y_p, \%$
1	90	70	55	56.69	-1.69	-3.07
2	90	50	62	61.65	0.35	0.56
3	90	40	51	52.32	-1.32	-2.60
4	90	30	36	35.12	0.88	2.43
5	60	70	57	54.97	2.03	3.56
6	60	50	63	59.99	3.01	4.78
7	60	40	50	50.69	-0.69	-1.38
8	60	30	35	33.52	1.48	4.23
9	45	70	59	57.55	1.45	2.45
10	45	50	63	62.60	0.40	0.63
11	45	40	53	53.32	-0.32	-0.60
12	45	30	35	36.16	-1.16	-3.32
13	30	70	61	62.43	-1.43	-2.35
14	30	50	64	67.51	-3.51	-5.49
15	30	40	55	58.24	-3.24	-5.89
16	30	30	40	41.10	-1.10	-2.75
17	15	70	69	69.61	-0.61	-0.88
18	15	50	76	74.72	1.28	1.69
19	15	40	69	65.46	3.54	5.13
20	15	30	49	48.33	0.67	1.36

Реализованный подход позволяет критически подходить к рекомендованным распространенными программными продуктами процедурам обработки данных, вообще, и при анализе влияния рецептурно-технологических факторов на свойства эластомерных систем, в частности.