ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ВАКУУМА
(ВНИЦ ПВ)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МИ 1698—87

Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
1988

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНЫ Институтом химии высокомолекулярных соединений, Всесоюзным научно-исследовательским центром по материалам и веществам Госстандарта СССР (ВНИЦ МВ Госстандарта СССР)

ИСПОЛНИТЕЛИ

Т. Я. Шимчук, канд. техн. наук; Л. С. Некрутман

ПОДГОТОВЛЕНЫ К УТВЕРЖДЕНИЮ Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологической службы (ВНИИМС)

Нач. отдела стандартизации Р. П. Сафаров

УТВЕРЖДЕНЫ секцией № 3 научно-технического совета Всесоюзного научно-исследовательского центра по изучению свойств поверхности и вакуума 27 марта 1987 г., протокол № 41.

УДК 311.2114:541.6:678.01:53

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МИ 1698—87

Введены в действие с 01.01.88

Настоящая методика устанавливает принципы оценки достоверности справочных данных о физических свойствах полимерных материалов, формулирует требования к отбору исходных данных, методам и средствам измерений, методам расчета, анализа и обобщения данных.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Важнейшей характеристикой стандартных справочных данных (ССД) и рекомендуемых справочных данных (РСД) является их достоверность. Представление о достоверности основывается на полноте сведений об исследованном веществе или материале, методах и средствах измерений, использованных при исследовании его свойств, методике обработки данных.

Использованные термины и определения соответствуют ГОСТ 16263—70 и ГОСТ 8.310—78 [1, 2].

При весьма ограниченном объеме опытных данных (ОД) по физическим свойствам полимеров оптимальным методом оценки достоверности является метод анализа согласованности, предполагающий:

согласованность исходных однородных и разнородных ОД;

согласованность ОД и выбранной для их обобщения и обработки модели.

При оценке достоверности производится анализ согласованности достаточно полного набора однородных или, лучше, разнородных ОД, полученных в разных сериях измерений на разных установках. Анализ согласованности есть сравнение данных с целью выявления степени совпадения. Факт согласованности или рассогласованности разнородных ОД является одним из главных критериев при оценке достоверности исходных ОД и, в дальнейшем, справочных данных.

Погрешность СД в общем случае зависит от погрешности исходных ОД, погрешности вычислительных процедур, погрешности использованной модели, физической или математической. Поэтому при оценке достоверности следует анализировать и оценивать достоверность значения погрешности ОД.

© Издательство стандартов, 1988

При анализе массива данных по физическим свойствам полимерных материалов следует учитывать и сопоставлять информацию, относящуюся к трем разделам: характеристики объекта исследования — полимеров; характеристики анализируемых ОД; характеристики экспериментальных методик измерения свойств.

Соответственно, источники недостоверности ОД — непредставительность исследованных образцов (технологическая), непредставительность собственно данных (информационная) [3], необоснованная оценка погрешности метода измерений.

2. ПОРЯДОК ПОЛУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ ДОСТОВЕРНОСТИ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

2.1. Анализ характеристик объекта исследования

2.1.1. В общем случае при анализе и идентификации объекта исследования должны учитываться следующие его характеристики: класс веществ, к которому принадлежит исследуемый материал; его химическая формула; агрегатное состояние; надмолекулярная структура; представительность исследованных образцов [3, 4].

Однако полимеры имеют ряд особенностей. Это сосуществование в одном образце двух агрегатных состояний, возможность варьирования надмолекулярной структуры, в частности, размеров кристаллических образований, а также соотношения закристаллизовавшегося и аморфного вещества в образце. Полимер характеризуется не молекулярной массой (величиной, постоянной для низкомолекулярных веществ), а молекулярно-массовым распределением (ММР) и среднечисленной молекулярной массой (Мм), причем возможно существование образцов одного полимера с Мм, различающейся на порядки. Молекулы одного и того же полимера могут иметь различное пространственное строение. Полимер практически неограниченное время может находиться в неравновесном состоянии. Все эти особенности различным образом влияют на физические свойства полимерных материалов. Очевидно поэтому, что того набора характеристик, который однозначно определяет низкомолекулярное вещество, для полимера недостаточно. Для каждого конкретного сочетания полимер — свойство нужно подбирать дополнительные характеристики — параметры отнесения.

Параметром отнесения следует считать характеристику, максимально возможное изменение которой для исследуемого вещества вызывает изменение оцениваемого свойства на величину, превышающую заданную погрешность справочных данных $\Delta_з$. В тех случаях, когда одной характеристики недостаточно, это может быть ряд параметров, совокупность которых полностью охарактеризовала бы нужный класс веществ для аттестуемых свойств в заданных пределах погрешностей. Пусть изменение какой-либо характеристики исследуемого полимера X возможно в пределах X_0—X_i, а изменение оцениваемого свойства Y, вызванное изменением X

в указанных пределах, составит 5%. Если заданная погрешность Y Δ_3 менее 5%, то X — параметр отнесения. Ниже приведен пример анализа информации для определения параметров отнесения.

Полиэтилен (ПЭ) относится к классу кристаллизующихся полимеров. Степень кристалличности α ПЭ высокой плотности может изменяться от 0,7 до 0,9. Ниже приведена таблица изменения его теплофизических свойств: удельной теплоемкости c_p, удельного объема V и теплопроводности в зависимости от α при двух температурах.

Теплофизические свойства ПЭ высокой плотности

T, К / α / Свойства	300			360		
	0.7	0.9	Δ, %	0.7	0.9	Δ, %
c_p, кДж/(кг·К)	2,031	1,813	12,0	2,952	2,457	20,0
V, см^3/г	1,054	1,020	3,4	1,096	1,046	4,8
λ, Вт/(м·К)	0,467	0,595	28,0	0,365	0,477	30,0

При погрешности измерений: $\Delta c_p = 3\%$, $\Delta V = 1\%$, $\Delta\lambda = 5$—7% очевидно, что степень кристалличности для теплофизических свойств кристаллизующихся полимеров является параметром отнесения. Но α изменяется с температурой, причем у низкокристаллических образцов интенсивнее, чем у высококристаллических [5]. Поэтому характеристикой могла бы служить степень кристалличности при температуре стеклования T_g. Однако α, вычисленная из различных данных: плотности, удельной теплоемкости, рентгеноструктурных и т. д. для одного образца имеет различные значения [6]. Разница составляет более 10%, что заставляет к значениям α, приведенным в публикациях в качестве характеристики исследованных образцов, относиться с осторожностью. Степень кристалличности может быть заменена характеристикой, которая непосредственно связана с нею, но может быть просто и надежно измерена прямыми методами — плотность при температуре стеклования ϱ_g, г/см^3. Однако достаточно ли ϱ_g, чтобы полностью охарактеризовать кристаллизующийся полимер? Анализ массива ОД по теплофизическим свойствам кристаллизующихся полимеров показал, что для образцов одного полимера, подвергнутых различной термообработке, различны не только абсолютные значения свойств, но может измениться и форма температурных зависимостей [7]. Значит, для рассматриваемой пары: кристаллизующиеся полимеры — теплофизические свойства, необходимо ввести параметр, характеризующий термическую предысторию образца.

Аналогичным образом должно быть проанализировано влияние и других характеристик на оцениваемые свойства.

Для сополимеров, смесей полимеров, композиционных материалов должны вводиться дополнительные параметры отнесения, для каждого класса веществ — свои.

В результате такого анализа для каждого класса полимерных материалов должен быть подобран параметр или ряд параметров отнесения по каждому разделу физических свойств согласно номенклатуре: теплофизических, оптических и т. д.

Описанный подход позволяет избежать информационной непредставительности по характеристикам образца, не привлекая в то же время избыточной информации, усложняющей анализ и обработку ОД.

2.1.2. Второй источник недостоверности ОД, связанный с объектом исследования — технологическая непредставительность. Это непредставительность исследованного образца по отношению к тому веществу или материалу, к которому полученные данные должны быть отнесены (например, промышленный полиэтилен марки 17403—200). Наиболее распространенные причины ее: 1) изготовление в лабораторных условиях образцов для измерений — литье, прессование специальных блоков, пленок, таблеток, переосаждение и т. д. Условия такой обработки произвольны и существенно отличаются от технологических. Во многих случаях это изменяет надмолекулярную структуру, степень закристаллизованности, ММР. Характеристики таких образцов следует определять после обработки и относить полученные ОД именно к ним, а не к характеристикам исходного полимера. 2) ОД получены в результате исследований, целью которых были сведения, например, о структуре, морфологии макромолекул, явлениях подвижности и т. д., а не значения свойств. При анализе таких ОД следует установить, подвергались ли образцы каким-либо модифицирующим воздействиям. 3) загрязнения: механические, химические, влага, низкомолекулярные аналоги и т. д. в количествах, превышающих установленные нормативными документами.

Число полимеров и материалов на их основе очень велико и продолжает расти. Поэтому только для очень немногих из них имеется достаточно большой набор ОД, дающий возможность статистической обработки. Для подавляющего большинства полимеров справочные данные должны разрабатываться на основе небольшого числа ОД. Поэтому важнейшими этапами процедуры разработки справочных данных являются идентификация исследованных образцов, т. е. подбор параметров отнесения, а также анализ и учет влияния факторов, определяющих технологическую представительность образцов. Как показывают приведенные примеры, отклонение ОД от истинных значений физических свойств для полимера может превысить методическую погрешность в несколько раз.

2.2. Анализ опытных данных

2.2.1. При разработке справочных данных возможны 4 варианта исходных ОД:

1. Аттестация в качестве ССД или РСД экспериментальных данных одной или нескольких конкретных работ;

2. Аттестация в качестве ССД или РСД результатов специальных экспериментальных исследований, выполненных на аттестованных методиках ЦД или его базовых организаций;

3. Получение ССД или РСД в результате математической обработки массива опубликованных экспериментальных данных;

4. Аттестация метода расчета свойств и результатов расчета в качестве ССД или РСД.

Общими для всех вариантов являются следующие этапы процедуры разработки справочных данных: постановка задачи: определение набора справочных данных и требований к их точности; информационный поиск; предварительный анализ полноты ОД по набору свойств, интервалам независимых переменных, точности.

Задача формулируется разработчиками справочных данных на основании анализа запросов практики. В результате такого анализа определяется набор свойств, область изменения независимых переменных, требуемая точность, форма представления справочных данных — таблицы, аналитические выражения, диаграммы.

В результате информационного поиска формируется массив фактографической информации. Источники информации — ВНТИЦентр по законченным НИР, ОКР и диссертациям, стандарты, нормативно-техническая документация, публикации, монографии, справочники. Что касается формы используемых ОД, желательны (в порядке убывания): таблицы экспериментальных точек, графики с экспериментальными точками, таблицы сглаженных данных, аналитические выражения (в случае, когда есть сравнение с экспериментом), крупные графики с масштабной сеткой. Мелкие графики без масштабной сетки неприменимы.

При предварительном анализе привлекается весь фактический материал по анализируемому свойству, но содержащийся только в оригинальных работах. При этом особое внимание следует обращать на возможность использования разнородных данных при дальнейшем анализе и оценке достоверности. При совместной обработке разнородных данных систематические погрешности данных по отдельным свойствам с большой вероятностью выступают как случайные величины. В итоге корректность оценок достоверности ОД может быть более высокой.

Предварительный анализ ОД по набору свойств, интервалам независимых переменных и точности дает ответ на вопросы:

может ли существующий набор данных обеспечить разработку справочных данных с необходимой точностью;

какие методы анализа и обобщения целесообразно использовать применительно к существующим массивам ОД;

какой из четырех вариантов ОД может быть выбран для разработки справочных данных и, следовательно, какова будет дальнейшая процедура разработки справочных данных.

2.2.2. В том случае, когда в качестве ССД или РСД представляются на аттестацию данные одной экспериментальной работы

или одной серии измерений, не имеется в виду, что эти ОД единственные по нужному свойству в заданном интервале независимых переменных. Это ОД, обладающие наибольшей точностью, надежностью и достоверностью, из массива, возможно очень обширного, аналогичных данных. Для аттестации отбираются ОД, полученные авторами, имеющими ряд работ в данной области, представленные в удобной для обработки форме. Методика измерений и обработки результатов должна быть подробно и полно описана, приведенная погрешность определения свойств обоснована. Исследованные образцы должны быть тщательно охарактеризованы в соответствии с изложенным в 2.1.

Достоверность ОД в этом случае устанавливается: анализом погрешности ОД, сравнением с однородными данными других работ, согласованностью разнородных данных (например, должны совпадать температуры переходов на температурных зависимостях различных свойств). Предпочтение следует отдавать работам, описывающим более широкий спектр свойств, в более широкой области переменных, содержащим анализ полученных данных с позиций физической модели.

В том случае, когда в нужном интервале переменных имеются данные только одной работы или одной серии измерений, они должны удовлетворять всем перечисленным выше требованиям и, кроме того, в нескольких точках должны быть проверены на аттестованной методике ЦД. Без такой проверки данные единичной работы не могут быть представлены на аттестацию.

2.2.3. В тех случаях, когда установлена, с одной стороны, потребность в справочных данных по какому-либо веществу или материалу в определенном интервале параметров и, с другой, отсутствие или ненадежность, некоррелированность соответствующих ОД, такие данные получают экспериментально на аттестованных методиках ЦД или его базовых организаций. При этом выполняется не одна, а несколько серий измерений (желательно 5). Повторные измерения на одной установке играют важную роль в оценке достоверности ОД. По результатам этих измерений делается анализ функций распределения случайных погрешностей. Анализ воспроизводимости при экспериментальных исследованиях какого-либо свойства является частным случаем анализа согласованности. Степень воспроизводимости определяется обычно с помощью анализа статистической согласованности средних величин [8]. Воспроизводимость однородных ОД можно рассматривать как необходимое, но не достаточное условие отсутствия систематических ошибок.

Если при проведении экспериментальных измерений физических свойств полимеров с целью представления их в качестве проекта ССД или РСД: обращалось внимание на представительность образцов, совершенство методики, теоретическую обоснованность метода; установка была поверена до и после основных опытов во всей области измерений; обеспечена высокая воспроизводимость данных; полученные ОД не противоречат известным закономерно-

стям; анализ экспериментальных погрешностей соответствует положениям ГОСТ 8.009—84 и РД 50—453—84 [9, 10], такие ОД могут считаться достоверными. Погрешность их включает одну составляющую $\Delta_э Y$ — погрешность экспериментального определения. В нее входят: систематическая и случайная составляющие погрешности средства измерений и погрешность процедуры обработки результатов наблюдений. Методы суммирования случайной и систематической составляющих погрешности результатов прямых и косвенных измерений с многократными наблюдениями описаны в [11, 12].

2.2.4. Наиболее надежный вариант разработки справочных данных — анализ, систематизация и математическая обработка массива экспериментальных данных. В этом случае дальнейшая процедура разработки справочных данных содержит следующие этапы:

разработка методов анализа и обработки данных, включая выбор расчетных соотношений (модели) для описания свойств;

критический анализ ОД, оценка их погрешности, согласованности в пределах изучаемого свойства, коррелированности или некоррелированности ОД по различным свойствам;

проведение математической обработки данных, оценки погрешности параметров модели и самих справочных данных.

Из-за индивидуальности погрешности данных каждой работы и того обстоятельства, что расхождение результатов различных работ часто значительно превышает приводимые в них погрешности, результаты всех отобранных работ целесообразно рассматривать как равноточные и распределенные по нормальному закону относительно истинного значения [13]. Погрешности рекомендуемых величин рассчитываются с использованием коэффициента Стьюдента t_p при доверительной вероятности $P=0{,}95$. Для оценки доверительной вероятности погрешности справочных данных надо знать функции распределения вероятностей исходных ОД. Их находят или на основе анализа массива опытных данных, или в результате специальных экспериментов. При отсутствии других сведений обычно считают, что каждая опытная величина есть выборочное среднее, которое подчиняется нормальному закону распределения. Если результаты каких-либо работ отличаются от полученного среднего на величину, большую 2σ, они отбрасываются.

По соотношению числа отобранных ОД n и числа параметров модели (уравнения) можно рассматривать три случая: $n>m$: возникает переопределенная система уравнений, можно использовать статистические методы для оценки погрешностей параметров и функций; $n=m$: определенная система уравнений, статистическая оценка согласованности исключается; $n<m$: неопределенная система уравнений, непригодная при разработке достоверных справочных данных.

На практике наибольшее распространение получил метод наименьших квадратов отклонений (МНК) [14, 15].

В соответствии с процедурой получения справочных данных выделяются три составляющие их общей погрешности ΔY: погреш-

ность ОД — $\Delta_э Y$; погрешность модели $\Delta_м Y$; погрешность вычислительной процедуры $\Delta_в Y$.

Суммирование составляющих может производиться или по модулям, что дает максимальное значение общей погрешности, или через дисперсии.

Статистическая обработка ОД должна быть описана столь подробно, чтобы обеспечить воспроизводимость процедуры получения справочных данных и оценок их погрешности. С этой целью необходимо [16]:

указать все использованные ОД и принятые их погрешности;

достаточно подробно описать процедуру поиска экстремума выбранной функции цели и определения параметров модели;

указать принятые критерии оценки оптимального числа параметров модели;

описать процедуру и критерии анализа согласованности различных массивов ОД;

с позиций оценки достоверности сформулировать процедуру оценки погрешности параметров модели и справочных данных на основе погрешностей ОД. При этом необходимо выделить влияния систематических погрешностей ОД на погрешность справочных данных и, по возможности, аргументировать ее. При статистической обработке ОД могут выявиться противоречия в предварительной оценке их погрешностей, что потребует переоценки величины погрешности ОД.

2.2.5. Если в качестве ССД или РСД представляются на аттестацию расчетные данные, то прежде должна быть аттестована методика расчета. Достоверность расчетных данных определяется:

адекватностью модели, положенной в основу метода расчета;

согласованностью расчетных значений с экспериментальными, лучше разнородными данными.

Погрешность таких данных ΔY состоит из погрешности модели $\Delta_м Y$, погрешности определения величин, входящих в расчетные формулы $\Delta_п Y$, погрешности вычислительных процедур $\Delta_в Y$.

При разработке методов расчета физических свойств полимеров предпочтение следует отдавать теоретическим моделям, имеющим ясную физическую интерпретацию, перед математическими моделями; моделям, построенным на более общих принципах, позволяющим с одним набором параметров описывать более широкий спектр свойств или явления в более широкой области переменных, удовлетворяющим некоторым предельным переходам, особым точкам и т. п.; при прочих равных моделям с меньшим числом параметров.

2.2.6. Общая оценка погрешности справочных данных сравнивается с погрешностью, заданной на этапе постановки задачи. Если общая погрешность не превышает заданную, проект справочных данных может быть представлен на аттестацию.

2.3. Экспериментальные методики измерения свойств

2.3.1. При анализе методик экспериментального исследования физических свойств полимеров должно учитываться следующее: сравнительный анализ принципов измерения; теоретическая обоснованность методов; полнота информации о методике измерения — описание прибора, характеристики сопряженных средств измерений, интервал изменения зависимых и независимых величин; погрешность измерений и ее анализ; погрешность обработки результатов наблюдений и ее анализ; адекватность физической и математической моделей, положенных в основу измерения и обработки результатов; точность определения использованных вспомогательных величин; воспроизводимость результатов.

2.3.2. Для обеспечения точности ОД должны применяться следующие приемы общеметодического значения: применение стандартизованных методов и средств измерений, или установок, прошедших метрологическую аттестацию; использование стандартных образцов для определения метрологических характеристик установок. Контрольный эксперимент со стандартным веществом проводится до и после измерений. По данным контрольного эксперимента определяют величину случайной и систематической погрешности [19].

Значение систематической составляющей погрешности вычисляют по формуле

$$\Delta_{\text{сс}} C = Y_0 - \overline{Y},$$

где Y_0 — истинное значение физического свойства эталонного вещества (табличное, стандартное, паспорт), $\overline{Y}$ — среднее экспериментально измеренное значение физического свойства того же вещества.

Значение случайной составляющей находят по формуле

$$\overset{\circ}{\Delta} = t_p \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2}{n-1} \right]^{0,5},$$

где t_p — коэффициент Стьюдента. При числе измерений $n=5$ и доверительной вероятности $P=0{,}95$ $t_p=2{,}78$; Y_i — экспериментальное значение физического свойства эталонного вещества, полученное в i-ом измерении.

Погрешность прибора $\Delta_{\text{си}}$ определяют как сумму систематической и случайной составляющих. При определении общей погрешности методики $\Delta_{\text{э}}Y$ к сумме систематической и случайной составляющих добавляют ошибку вычислительных процедур, в которую входит и погрешность определения вспомогательных величин;

для обеспечения воспроизводимости результатов измерений желательно установить воспроизводимость не только внутри одной серии измерений, но и для разных серий, а также для измерений, выполненных в других лабораториях, на других установках. Важ-

но контролировать, чтобы разброс около средней величины не превышал значения случайной составляющей погрешности $\mathring{\Delta}$;

строго соблюдать условия эксперимента. Информационная непредставительность по условиям эксперимента возникает из-за несоответствия их характеристикам исследуемого материала. Особенно заметным это несоответствие стало с возрастанием удельного веса динамических методов в общем числе экспериментальных методов. Различия в размерах, форме, массе, чистоте обработки поверхности исследуемых образцов между собой, в различных сериях измерений, а также исследуемых и эталонных образцов в сравнительных методах, несоответствие между условиями нагрева или охлаждения образца в ходе эксперимента и его тепло- и температуропроводностью — причины такой непредставительности. При анализе ОД по физическим свойствам полимеров, полученных динамическими методами, следует обращать особое внимание на теоретическую обоснованность методов и соответствие условий эксперимента условиям, заложенным в теорию метода.

Выполнение перечисленных выше требований, обеспечивающих надежную оценку погрешности ОД, легко осуществимо при аттестации данных, полученных специально с целью разработки справочных данных. При использовании литературных ОД в качестве исходных возникают существенные трудности. Большинство публикаций содержат только величину погрешности и указание на принцип измерения. В тех случаях, когда публикацию с ОД предваряет публикация тех же авторов с описанием экспериментальной установки, анализ погрешности измерений и обработки результатов выполняется по этому описанию, как правило, достаточно подробному.

При анализе ОД, для которых подробное описание методики отсутствует, выполняется сравнительный анализ принципов измерения. Например, для теплоемкости полимеров ниже 100 К результаты адиабатической калориметрии во всех случаях надежнее, чем измеренные динамическими методами. От 100 до 350 К в зависимости от аппаратуры, условий эксперимента и методики обработки результатов те и другие могут быть одинаково надежны. Выше 350 К в определенных случаях (например, для метастабильного состояния) результаты динамической калориметрии предпочтительнее адиабатической [20].

3. БЛОК-СХЕМА ОЦЕНКИ ДОСТОВЕРНОСТИ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ ПО ЭТАПАМ ИХ РАЗРАБОТКИ

После выполнения основных этапов разработки справочных данных и расчета их погрешности необходимо на основе некоторых критериев проанализировать, насколько полно удовлетворены требования, обеспечивающие правильную оценку ОД и разрабатываемых справочных данных. В блок-схеме приведен перечень таких критериев (графа 2). Этот перечень универсален. В зависимости от того, какой из четырех вариантов исходных ОД (см.

разд. 2.2.1) используется при разработке проекта таблиц справочных данных и каковы требования к последним, из общего перечня выбираются нужные критерии. Перечень требований применительно к конкретному проекту ССД или РСД формулируется на этапе постановки задачи.

В графах 3 и 4 блок-схемы проставляются либо цифры — интервалы параметров, значения величин погрешностей и т. д., либо значки (+, —). Значок (+) в графе 3 напротив сформулированного требования означает, что выполнение его обязательно или, по крайней мере, желательно для того варианта исходных ОД, который выбран для разработки проекта таблиц ССД или РСД и указан в графе 5. В графе 4 значок (+) означает выполнение соответствующего пункта.

Блок-схема оценки достоверности данных

№ п/п	Этапы подготовки проекта таблиц справочных данных	Требования		Вариант исходных ОД
		предъявленные	выполненные	
1.	Анализ объекта исследования			Для всех
1.1.	Набор свойств	+	+	
1.2.	Интервалы переменных	0—500 К	+	
1.3.	Идентификация образцов	+	+	
2.	Анализ ОД			
2.1.	Согласованность ОД:			Для всех
	однородных	+	+	
	разнородных	+	—	
2.2.	Отсутствие неустранимых, необъяснимых расхождений в однородных и разнородных ОД	+	+	
2.3.	Анализ ОД по закономерностям физической модели	+	+	
2.4.	Выбор одного из 4-х вариантов исходных ОД	+	+	
2.5.	Выбор методов анализа и обобщения ОД	+		Для 3
2.6.	Контрольный эксперимент на аттестованной методике ЦД	+	+	Для 1
3.	Анализ методов получения ОД			
3.1.	Анализ принципов измерения	+	+	Для 1, 2, 3
3.2.	Анализ физической модели, положенной в основу метода расчета	+	+	Для 4
3.3.	Теоретическая обоснованность метода	+	+	Для всех
3.4.	Адекватность физической и математической моделей, положенных в основу метода	+	+	Для всех
3.5.	Анализ воспроизводимости экспериментальных данных:			
	внутрилабораторные измерения	+	+	Для 2
	межлабораторные измерения	+	—	Для 2, 3
3.6.	Метрологические характеристики:			Для 1, 2, 3
	метода	+	+	
	средств измерений	+	—	

Продолжение

№ п/п	Этапы подготовки проекта таблиц справочных данных	Требования		Вариант исходных ОД
		предъявленные	выполненные	
3.7.	Описание процедуры обработки результатов наблюдений	+	—	Для 1, 2, 3
3.8.	Поверка установки:			Для 2
	до опытов	+	+	
	после опытов	+	—	
	полнота интервала поверки	+	+	
4.	Оценки погрешностей ОД			
4.1.	Полнота анализа случайных погрешностей	+	—	Для 2
4.2.	Полнота анализа систематических погрешностей	+	—	Для 2
4.3.	Оценка общей погрешности $\Delta_в Y$	+	+	Для 1, 2, 3
4.4.	Сравнение заданной погрешности справочных данных $\Delta_з$ и $\Delta_в Y$	+	+	Для 1, 2, 3
5.	Выбор математической модели			Для 3, 4
5.1.	Характеристики модели:			
	асимптотические свойства	+	—	
	полнота модели	+	+	
	избыточность модели	+	—	
5.2.	Возможность применения единой модели для разнородных ОД	+	+	
5.3.	Оценка погрешности модели	+	+	
5.4.	Множественность моделей	+	—	
6.	Обработка ОД			
6.1.	Применение статистической обработки	+	—	Для 3
6.2.	Обработка однородных ОД по интервалам независимых переменных	+	+	Для 1, 2, 3
6.3.	Анализ значимости параметров модели	+	+	Для 3
6.4.	Анализ статистической согласованности массивов ОД:			Для 3
	однородных ОД	+	+	
	разнородных ОД	+	+	
	полнота обобщения разнородных ОД	+	—	
6.5.	Расчет матрицы ошибок параметров	+	+	Для 3
6.6.	Оценка статистической погрешности ОД	+	+	Для 3
6.7.	Оценка влияния систематических погрешностей ОД на погрешности справочных данных	+	—	Для 3
7.	Оценка вычислительной погрешности $\Delta_в Y$	+	+	Для 3, 4
8.	Оценка общей погрешности справочных данных ΔY			Для всех
8.1.	Расчет значения ΔY	+	+	
8.2.	Сравнение общей погрешности СД с заданной:			
	$\Delta_з \geqslant \Delta Y$	+	+	

ПОЛУЧЕНИЕ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАССИВА ОД

Рассмотрим удельную теплоемкость полиэтилена в застеклованном состоянии. Интервал температур: 0—250 К. В этом интервале c_p полиэтилена исследована экспериментально авторами работ [19—25]. Однако данные [24] получены для интервала 1—4,5 К, [25] — от 220 К, [23] — от 100 К и только три серии измерений охватывают весь указанный температурный интервал. Для температур 100—250 К имеется пять серий измерений. Все ОД получены методом адиабатической калориметрии, приводимые авторами значения погрешностей измерения не превышают ±0,3%. Анализ массива ОД показал, что расхождение между ОД разных авторов на порядок превышает эту величину (рис. 1). Поэтому справочные данные в интервале температур 100—250 К получены как результат совместной обработки пяти серий ОД методом наименьших квадратов. Максимальное отклонение экспериментальных данных от полученной таким образом зависимости $c_p(T)$ ±3%, среднее отклонение ±1,2% в интервале 100—230 К. Выше этой температуры отклонение несколько возрастает в связи с начинающимся расстекловыванием и при 250 К максимальное его значение достигает 4%, а среднее — 2,5%.

К математической обработке ОД по удельной теплоемкости полиэтилена в застеклованном состоянии

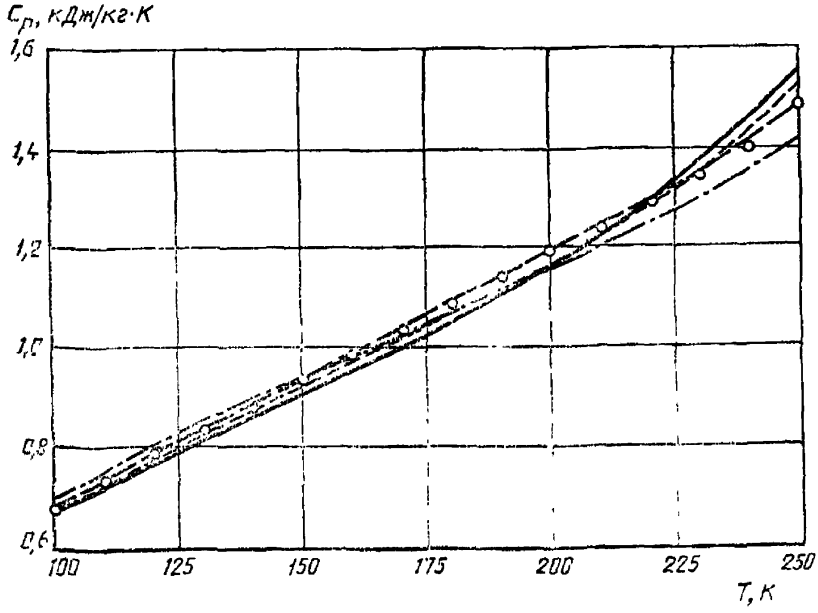

Рис. 1

— — — — экспериментальные данные [22, 23]; — — — [24]; — · — — [25]; ——[25]; о — значения c_p, полученные в результате обработки исходных ОД методом наименьших квадратов

Таким образом, при разработке справочных данных использован вариант 3 исходных ОД. Для них выполнено большинство пунктов блок-схемы оценки достоверности — 25 из 32: 1.1, 1.2, 1.3, 2.1—2.5, 3.1—3.4, 3.6—3.8, 4.3, 4.4, 5.1, 5.3, 6.1, 6.2, 6.4, 7, 8.1, 8.2. Суммарная погрешность $\Delta Y = \Delta Y_0 + \Delta Y_м + \Delta Y_э = 0{,}3\% + 1{,}2\% + 0{,}26\% = 1{,}8\%$, что значительно меньше $\Delta Y_3 = 3\%$.

Из вышесказанного следует, что полученная зависимость $c_p(T)$ соответствует требованиям, предъявляемым к ССД.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРИМЕР ЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ

В том случае, когда имеющихся данных недостаточно для математической обработки, возможно применение метода анализа согласованности в виде логического анализа данных с позиций физической модели рассматриваемого свойства, вещества или материала и процессов, происходящих в нем.

Рассмотрим данные по удельной теплоемкости $c_к$ кристалла полиэтилена. $c_к$ входит в число вспомогательных величин, используемых при математической обработке массива ОД по удельной теплоемкости частично кристаллических полиэтиленов в интервале температур от стеклования до плавления.

Из анализа вкладов в удельную теплоемкость полимера различных видов движений очевидно, что минимальное значение теплоемкости соответствует максимально упорядоченной структурной форме — кристаллу, а максимальное — предельно разупорядоченной форме — аморфному состоянию ($c_а$) (рис. 2).

К анализу достоверности данных по удельной теплоемкости кристаллического полиэтилена

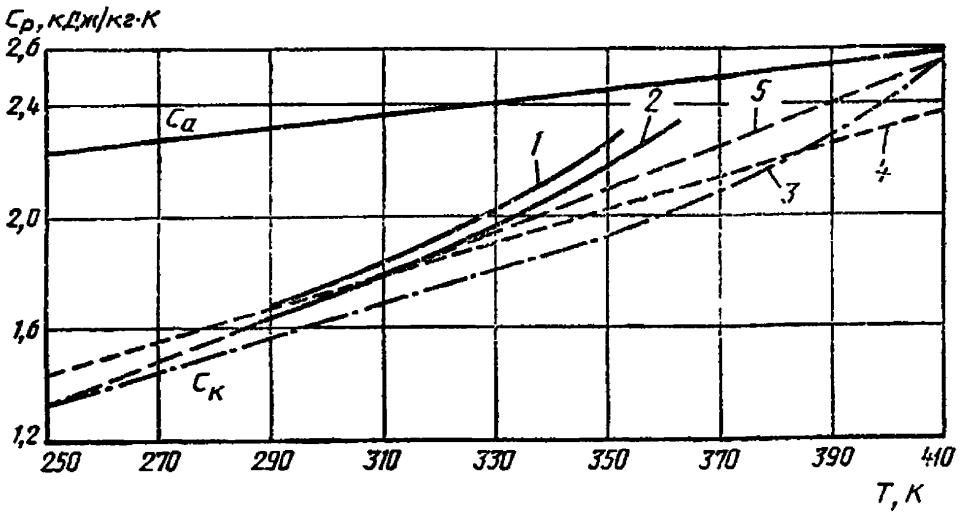

Рис. 2

1, 2 — экспериментальные данные [26, 28]; *3* — зависимость $c_p(T)$ [27]; *4* — [19]; *5* — [29]

Зависимость $c_к(T)$ полиэтилена (ПЭ) получена различными методами. В [26] приведены экспериментальные зависимости $c_p(T)$ ПЭ, который автор считает кристаллическим. Но эти кривые пересекаются с кривой $c_а(T)$ значительно ниже $T_{пл}$ кристалла ПЭ 414,3 К [27]. Приведенные данные поэтому нельзя считать теплоемкостью кристаллического ПЭ, хотя описанная автором методика получения образцов дает основания считать, что они имели степень кристалличности не ниже 95%. В работе [28] исследован ПЭ со степенью кристалличности 99%. Эти экспериментальные данные по c_p высококристаллического ПЭ (кривые *1*, *2*, рис. 2) — основание для сравнительного анализа значений $c_к(T)$, полученных другими методами. Бродхарст [19] экстраполировал экспериментальные данные $c_p(T)$ кристаллических нормальных парафинов на цепь бесконечной длины (кривая *4*). Но эти значения $c_к$ в интервале температур 250—310 К лежат выше экспериментальных кривых для высококристаллического ПЭ. Вундерлих [29] получил зависимость $c_к(T)$ экстраполяцией экспериментальных значений $c_p(T)$ частично кристаллических полиэтиленов на степень кристалличности 100% (кривая *5*). Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями $c_p(T)$ высококристаллического ПЭ и пересекаются с кривой $c_а(T)$ при 414 К — температуре плавления кристалла ПЭ. Позднее в [27] тот же автор привел другие значения $c_к(T)$, но они хуже согласуются с экспериментом и пересекаются с $c_а(T)$ ниже температуры плавления кристалла — при 407 К (кривая *3*, рис. 2).

Анализ показал, что наиболее достоверными являются данные $c_к(T)$, приведенные в работе [29] (кривая *5*, рис. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 16263—70. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения.

2. ГОСТ 8.310—78. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения.

3. Артемова М. А., Гробовицкий М. И., Зингерман В. И. Проблемы аттестации данных о свойствах магнитотвердых материалов.— ГСССД. Информационный бюллетень, 1980, № 8—9, с. 22—23.

4. ГОСТ 7.33—81. Представление экспериментальных численных данных о свойствах веществ и материалов в статьях периодических и продолжающихся изданий и непериодических сборников. Общие требования.

5. Шимчук Т. Я., Пивень А. Н., Козлова М. А. Степень кристалличности полиэтилена.— Химическое машиностроение, 1980, № 31, с. 67—69.

6. Atkinson C. M. L., Richardson M. G. Phase Behaviour of n — Alkanes and Polyethylene.//Trans. Faraday Soc., 1969, № 7, p. 1749—1764.

7. Дол М. Калориметрическое изучение состояний и переходов в твердых полимерах.//Химия и технология полимеров, 1962, № 1, с. 1—49.

8. Бурдун Г. Д., Марков Б. И. Основы метрологии.— М.: Изд-во стандартов. 19.

9. ГОСТ 8.009—84. Государственная система обеспечения единства измерений. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.

10. РД 50—453—84. Методические указания. Характеристики погрешности средств измерений в реальных условиях эксплуатации. Методы расчета.

11. ГОСТ 8.207—76. Прямые измерения с многократным наблюдением. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

12. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях.— Труды метрологических институтов СССР. Вып. 172(232).— Л., Ленинградское отделение изд-ва Энергия, 1975, с. 70—78.

13. Сбор, систематизация и критическая оценка данных по вероятностям оптических переходов/Л. А. Кузнецова и др.— ГСССД. Информационный бюллетень, 1982, № 10—11, с. 16—17.

14. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений.— М.: ГИФМЛ, 1962.— 350 с.

15. Худсон Д. Статистика для физиков/Пер. с англ. В. Ф. Грушина, под ред. Е. М. Лейкина.— М.: Мир, 1970.— 296 с.

16. РД 50—449—84. Методические указания. Оценка достоверности данных о физических константах и свойствах веществ и материалов. Основные положения.

17. МИ 115—77. Методика поверки рабочих средств измерений теплопроводности, удельной теплоемкости и температуропроводности твердых тел.

18. Gaur U., Wunderlich B. ATHAS Polymer Heat Capacity Data Bank//Computer Application in Applied Polym. Sci., ACS Symp. Ser., 1982, № 197, p. 355—365.

19. Broadhurst M. G. Thermodynamic Properties of Polyethylene Predicted from Paraffin Data//Journ. Res. NBS. A., 1963, vol. 67. № 3.—P. 233—241.

20. Сочава И. В., Трапезникова О. Н. Теплоемкость цепных структур при низких температурах//Д АН СССР.— 1957.— Т. 113, № 4.— С. 784—786.

21. Сочава И. В. Теплоемкость линейных полимеров при низких температурах//ДАН СССР.— 1960.— Т. 130, № 1.— С. 126—129.

22. Dainton F. S. Thermodynamic function of linear high polymers. III. Polyethylene//Polymer.— 1962.— Vol. 3. № 3.— P. 277—285.

23. Passaglia E., Kevorkian H. K. The heat capacity of linear and branched Polyethylene//Gourn. Applied Polymer Sci.— 1963.— Vol. 7. № 1.— P. 119—132.

24. Reese W., Tucker G. E. Thermal Conductivity and Specific Heat of Some Polymers between 4.5 and 1°K.//Gourn. Chem. Phys.— 1965.— Vol. 43. № 1.— P. 105—114.

25. Chang S. S. Heat capacities of Polyethylene from 20 to 360 K. Part II//Gourn. Res. NBS. A.— 1974.— Vol. 78, № 3.— P. 389—400.

26. Richardson M. G. Thermodynamic behaviour of Polyethylene single crystals//Trans. Faraday Soc.— 1965.— Vol. 61. № 9.— P. 1876—1886.
27. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров.— М.: МИР, 1972.— 258 с.
28. Wunderlich B. Specific Heat of Polyethylene single Crystals//Gourn. Phys. Chem.— 1965, Vol. 69. № 6, P. 2078—2081.
29. Wunderlich B. Motion in Polyethylene. I. Temperature and Crystallinity Dependance//Gourn. Chem. Phys.—1962, Vol. 37. № 6, P. 1203—1205.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Оценка достоверности данных о физических свойствах полимерных материалов

МИ 1698—87

Редактор *Н. А. Аргунова*
Технический редактор *Н. С. Гришанова*
Корректор *А. Л. Балыкова*

Н/К

Сд.ино в наб. 13.11.87 Подп. в печ. 31.12.87 Т—23398 Формат 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая 1,25 усл. п. л. 1,25 усл. кр.-отт. 1,25 уч.-изд. л. Тир. 2 000 экз. Зак. 1547 Цена 10 коп. Изд. № 9799/4

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru