

Мультифрактальная параметризация спектров внутреннего трения полимеров

В. У. Новиков, В. В. Юндунов

Московский государственный открытый университет, Москва, Россия

Разработана компьютерная методика мультифрактальной параметризации полимеров с применением спектров внутреннего трения. Результаты исследования структурных параметров группы полиэфирных, полиимидных и поливинилацетальных полимеров позволили получить универсальные соотношения между фрактальными и молекулярными характеристиками.

Компьютерное конструирование и прогнозирование структуры и свойств сплавов, полимеров, композитов невозможно без физически обоснованных моделей. Сложность структуры реальных материалов – одно из препятствий в решении этой задачи.

Из методов изучения структуры остаются пока оптическая, электронная и акустическая микроскопия, а также рентгенографические и спектрометрические методы [1, 2]. К несовершенству, дефектам, неоднородностям в структуре полимеров со сложным составом чувствителен спектр внутреннего трения (ВТ), но при этом данные являются опосредствованными (через связь с химическим строением полимера), хотя значения упругой и диссипативной составляющих являются более строгими в силу того, что высокоэластическая составляющая не успевает проявиться. Однако полученные при этом данные полностью не используются в моделировании и компьютерном конструировании структуры, поскольку они либо качественно представляют структуру, либо характеризуют ее отдельные фрагменты, т. е. нет общеструктурного количественного параметра. В этой связи для перехода от описательного подхода к количественному анализу материалов со сложной структурой предлагается использовать новые идеи и представления о структуре вещества, содержащиеся во фрактальной физике, в частности, в одном из ее разделов – мультифрактальном формализме, в основе которого лежат понятия о фрактале, мультифрактале и фрактальной размерности [3].

Методы измерения фрактальной размерности разнообразны [4]. Известно, что регулярные фракталы (множество Кантора, кривые Коха, Киссветтера, ковры Серпинского и др.) делают понятие фрактальной размерности простым и наглядным, но мало пригодными для характеристики физических объектов, поскольку обладают дискретным спектром и не охватывают наблюдаемое разнообразие в природе.

Неоднородность реальных структур можно количественно оценить в рамках мультифрактального формализма, с помощью которого исследуется распределение геометрических (характерный размер, например площадь элементов структуры – межструктурных границ, трещин и пр.) или физических (плотность дислокаций в металлах, плотность химических сеток в полимерах, число структурных элементов-сегментов макромолекул и пр.) характеристик. Основой мультифрактального формализма является генерация меры (веса) при разбиении пространства, охватывающего изучаемый объект, называемый носителем меры. В общем случае под мерой подразумевается вероятность нахождения элемента структуры в данном элементе разбиения пространства с точностью до некоторого весового коэффициента. При этом фрактальная

мера может быть представлена взаимосвязанными фрактальными подмножествами, изменяющимися по степенному закону.

Использование концепции мультифракталов, основанной на общем понятии меры, дает возможность определить количественные параметры, позволяющие соотносить их со сложной структурой объекта (в нашем случае — со структурой материала) в целях ее параметризации.

Нами разработана методика, суть которой состоит в использовании мультифрактального формализма в целях параметризации спектров ВТ, т. е. методика количественной характеристики структуры полимеров. Блок-схема этой методики представлена на рис. 1.

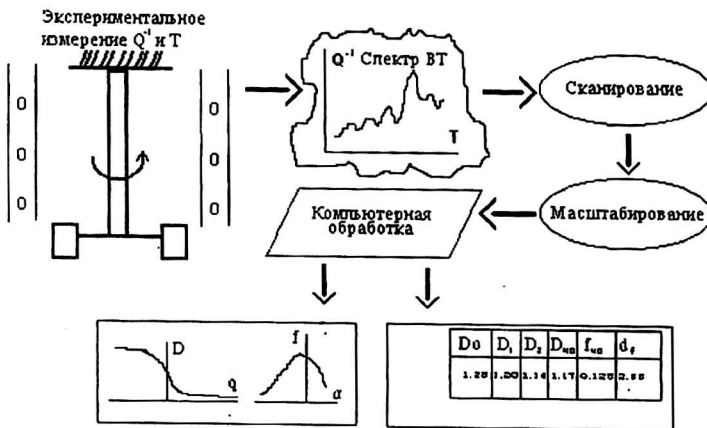


Рис. 1. Блок-схема методики мультифрактальной параметризации внутреннего трения в полимерах

На первом этапе измеряется температурная или частотная зависимость ВТ (Q^{-1} или $\text{tg}\delta$). Далее спектр внутреннего трения с помощью сканера преобразуется в графический файл формата BMP. При этом большое внимание уделяется выбору разрешающей способности, так как полученное изображение должно включать в себя элемент размером 512×512 пикселей, занимающий при этом наибольшую возможную площадь.

Для анализа мультифрактальных характеристик двумерной структуры (поверхности) ее необходимо представить в виде совокупности нулей и единиц, поскольку каждый элемент структуры принимает только два возможных значения, что соответствует биту информации. При этом с мерой сопоставляется площадь, занимаемая только белыми (или только черными) пикселями. В то же время сканеры или цифровые видеокамеры, с помощью которых осуществляется ввод изображения, как правило, работают в графическом режиме Greyscale, при котором каждый элемент изображения представлен в виде 1 байта, что соответствует 256 градациям серой шкалы.

В связи с этим в данной методике использовали следующую процедуру конвертирования 256-цветного изображения в монохромный формат: файл в графическом формате BMP размером 512×512 точек загружали с диска в видеопамять ПК и изменением текущей палитры подбирали необходимое пороговое значение уровня серого, при котором все оттенки с равной или меньшей интенсивностью серого цвета приравнивали к черному цвету, а оттенки с большей интенсивностью приравнивались к белому цвету. После этого по-

лученное монохромное изображение копировали в оперативную память, где оно представлялось в виде двумерного массива 512x512 байт, характеризующего данную структуру.

Важной характеристикой мультифрактальных мер является последовательность показателей массы $\tau(q)$, определяемая согласно [5]

$$\tau(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N(q, \delta)}{\ln \delta},$$

где $N(q, \delta)$ — характеристическая функция или взвешенное число клеток;
 q — “параметр увеличения” или порядок момента, принимающий значение от $-\infty$ до ∞ ;
 δ — размер ячейки.

Применительно к данной методике значение $\tau(q)$ вычисляли следующим образом: исследуемая структура покрывалась набором квадратных ячеек со стороной $\delta_k = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256$ клеток, и для каждого набора δ_k ($k = 1-8$) проводилось вычисление характеристической функции $N(q, \delta)$ как нормированного числа точек, занятых исследуемым множеством в данной ячейке, просуммированного по всем ячейкам для данного k . Нормировку проводили на величину общего числа точек одного цвета, составляющих данное множество [4]. Эти вычисления вели для всех $k = 1-8$ и строили зависимость $\ln(N(q, \delta))$ от $\ln(\delta_k)$, после чего методом наименьших квадратов вычисляли ее угловой коэффициент, который и представлял собой показатель массы τ для данного q . После проведения аналогичных действий для всех q в интервале от -120 до 120 с шагом 1 строили зависимость $\tau(q)$. Затем по формулам, приведенным в работе [4],

$$D = \tau(q)/(1 - q), \quad (2)$$

$$\alpha(q) = -\frac{d}{dq} \tau(q);$$

$$f(\alpha(q)) = q\alpha(q) + \tau(q)$$

вычисляли значения f , α и D для каждого q , значения $\alpha(q)$ — с помощью численного дифференцирования [5].

Для увеличения скорости счета и уменьшения размера динамической памяти, занимаемой данной программой, вместо копирования всего массива 512x512 байт с экрана в оперативную память копировались восемь массивов размерами 256x256, 128x128, 64x64, 32x32, 16x16, 8x8, 4x4, 2x2, каждый элемент которых представлял собой сумму пикселей, занимаемых исследуемой структурой во всех ячейках размерами 2x2, 4x4, 8x8, 16x16, 32x32, 64x64, 128x128, 256x256 точек, соответственно. В дальнейшем при изменении q в интервале от -120 до 120 подсчет сумм в элементарных ячейках размером δ_k не производили, а брали готовые значения для сумм из этих восьми массивов.

Описанная процедура была реализована на языке программирования Borland Pascal 7.0 на компьютере с процессором Intel Pentium — 75 МГц.

Расчеты мультифрактальных характеристик для серии образцов с известными параметрами показали, что использование масштабов $\delta_i = 2, 4$ и 8 приводило к чрезмерному усилению вклада подмножеств с большими величинами сингулярностей и к искажению спектра размерностей и мультифрактального спектра. Это характерно не только в случае анализа спектров ВТ, но и при обработке электронно-микроскопических черно-белых снимков структуры [6]. В связи с чем эти масштабы были исключены из рассмотрения.

На втором этапе производится компьютерный расчет мультифрактальных параметров спектров ВТ, соотносимых со структурой, для сопоставления в дальнейшем полученных характеристик с физико-механическими и физико-химическими свойствами материалов.

Результаты обработки спектров внутреннего трения, согласно разработанной методике, выводятся в виде файла, в котором представлены:

а – исходный (не масштабированный) спектр ВТ;

б – спектр размерностей $D(q)$, спектр $f(\alpha)$, а также таблица основных мультифрактальных параметров, в которую вошли:

$D_0(q=0)$ – фрактальная размерность геометрического множества, являющегося носителем физических параметров (величин) или фрактальная размерность структуры объекта ($D_0 \equiv d_f$);

$D_1(q=1)$ – фрактальная размерность, отражающая информационную энтропию (информационный показатель, характеризующий скорость роста количества информации с увеличением точности измерения);

$D_2(q=2)$ – фрактальная размерность, определяющая поведение корреляционной функции или распределение плотности заселенности исследуемой поверхности (корреляционный показатель);

$D_{40}(q=40) \equiv D_\infty$ – следует рассматривать как количественную характеристику наличия в структуре скрытой (неявной) периодичности (упорядоченности), для оценки которой критерий $D_{1-40} = D_1 - D_{40}$ является более предпочтительным;

$f(q \rightarrow \infty) \equiv f(q \rightarrow 40) = f_{40}$ – количественная характеристика однородности [7].

Все эти параметры справедливы для плоскости (двумерного пространства – $d=2$), т. е. поверхности или одного бесконечно тонкого слоя в трехмерной структуре.

Фрактальная размерность структуры $D_{03} = D_e$ в евклидовом трехмерном пространстве ($d=3$) может быть определена из соотношения [7]:

$$D_{03} = D_e = (d + D_{0\pm}((d - D_{0\pm})^2 - 2)^{1/2})/2.$$

Рассчитанные, согласно данной методике, количественные характеристики дают возможность идентифицировать материалы со сложной структурой, порой практически не различающиеся при традиционных способах исследования. Особенно это относится к материалам с аморфной структурой.

Тестирование разработанной методики путем расчета мультифрактальных спектров для модельной структуры геометрически правильного фрактала (ковер Серпинского [8]) показало высокую точность (до 14-го знака после запятой), при этом спектр размерностей Реньи $D(q)$ $q = 0, 1, 2, \dots$ [4] представлял собой прямую линию (рис. 2, а, б). Это означает, что в структуре фрактала присутствует только одно характерное отношение масштабов при переходе с одного масштабного уровня на другой. При использовании дополнительных масштабов, но являющихся целыми делителями длины стороны изображения, спектр размерностей Реньи $D(q)$ обнаруживал мультифрактальное поведение (см. рис. 2, в). Иначе говоря, для идеальных структур (например, бездефектных кристаллов или полностью аморфных полимеров) мультифрактальный спектр $D(q)$ должен, согласно модели мультифрактала, вырождаться в прямую линию, а спектральное распределение фрактальных размерностей по данному мультифракталу $f(\alpha)$ – в точку [4]. В случае появления в структуре материала или вещества неоднородностей или дефектов (что присуще всем реальным материалам) будет обнаружено на спектре размерностей Реньи $D(q)$ мультифрактальное поведение.

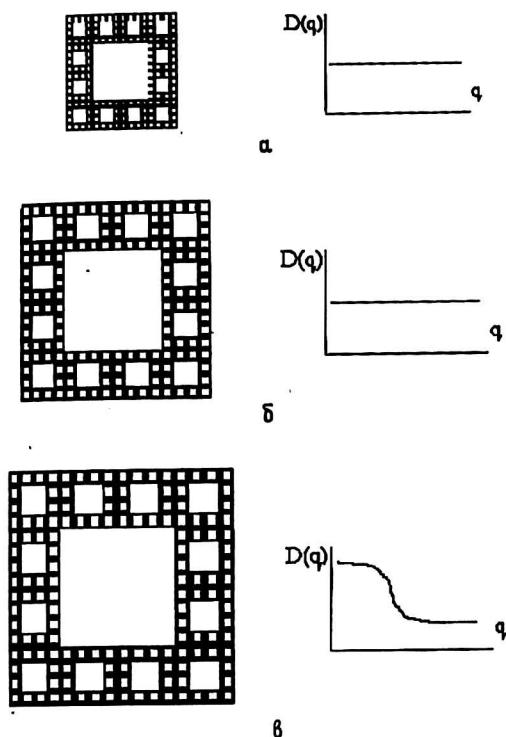


Рис. 2. Ковры Серпинского с мультифрактальными спектрами $D(q)$: а – однородная структура (128x128 пикселей); б – однородная структура (256x256 пикселей); в – неоднородная структура (480x480 пикселей)

Для полиэфирных, полиимидных и поливиниловых полимеров [9–12] систематизированы результаты исследования спектров внутреннего трения, из которых определены параметры молекулярной структуры (ν_c , n), характерные температурные точки релаксационных переходов (T_c , T_α , T_β , T_γ) и упругие свойства (E , G) (рис. 3).

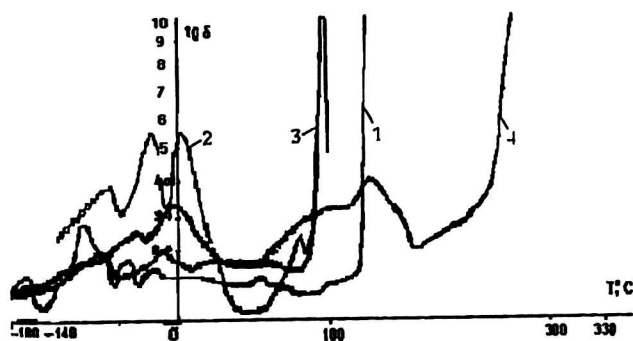
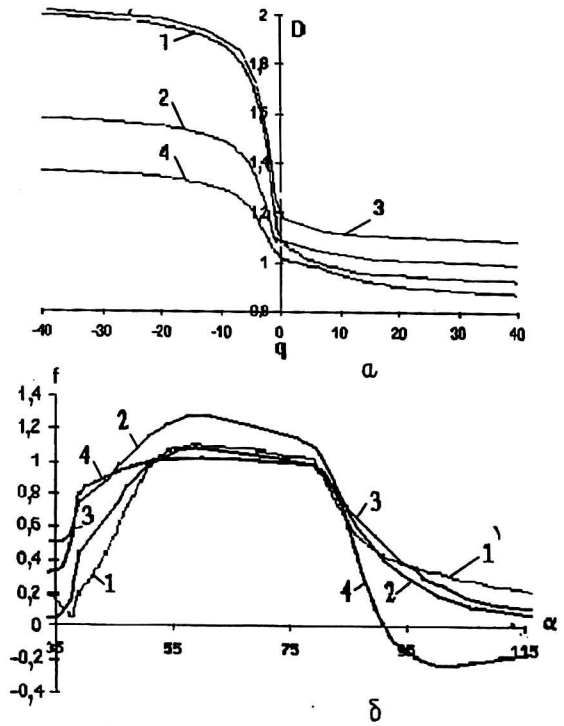


Рис. 3. Спектры внутреннего трения (ВТ) [12]: 1 – поликарбонат (ПК); 2 – полисульфон (ПСФ); 3 – полиэпоксид (ЭД-22); 4 – полиимид (ДФО)

Компьютерный анализ спектров ВТ с использованием нашей методики позволил построить мультифрактальные спектры (рис. 4) и оценить фрактальную размерность $D_0 \equiv d_f$ структуры, информационную (D_1) и корреляционную (D_2) размерности, а также параметры скрытой упорядочен-

ности (D_{1-40}) и однородности (f_{40}) для всех исследованных полимеров (таблица).

Рис. 4. Спектр размерностей Реньи:
а - $D(q)$; б - спектр фрактальных
размерностей $f(\alpha)$; 1 - поликарбонат
(ПК); 2 - полиэпоксид (ЭД-22);
3 - полиимид (ДФО); 4 - полиаце-
таль (ПВА)



Мультифрактальные параметры анализа спектров ВТ

Полимер	D_0	D_1	D_2	D_{40}	f_{40}	D_{1-40}	D_c
Полиметилметакрилат	1,332	1,278	1,263	1,204	0,301	0,074	2,608
Поликарбонат	1,124	1,159	1,154	1,083	0,482	0,076	2,678
Полисulfон	1,132	1,084	1,059	0,912	0,035	0,173	2,676
Полиоксизефир	1,184	1,155	1,148	1,054	1,002	0,101	2,662
Эпоксиполимер (12 ДЭТА)	1,198	1,174	1,164	1,055	0,225	0,119	2,657
Эпоксиполимер (8 ДЭТА)	1,160	1,178	1,203	1,165	0,065	0,013	2,669
Полиимид ДФО	1,201	1,143	1,122	1,069	0,372	0,074	2,657
Полиимид БЗФ	1,178	1,130	1,109	1,004	0,204	0,127	2,663
Поливинилацетат	1,023	1,010	1,003	0,877	-0,153	0,133	2,702
Поливинилбутераль	1,136	1,111	1,091	0,989	0,253	0,122	2,675
Поливинилкеталь	0,971	0,966	0,981	0,962	0,098	0,004	2,712

Обработка результатов дала возможность получить ряд интересных корреляционных соотношений между мультифрактальными и молекулярными параметрами. Некоторые из этих соотношений представлены на рис. 5, 6. Анализ показал, что прикладываемая механическая энергия направляется только в недетерминированную хаотическую область структуры, в то время как диссипируется она в областях с детерминированным хаосом (кластерах) [13],

причем этот процесс происходит скачкообразно, указывая на то, что в структуре полимеров имеется не одна такая область.

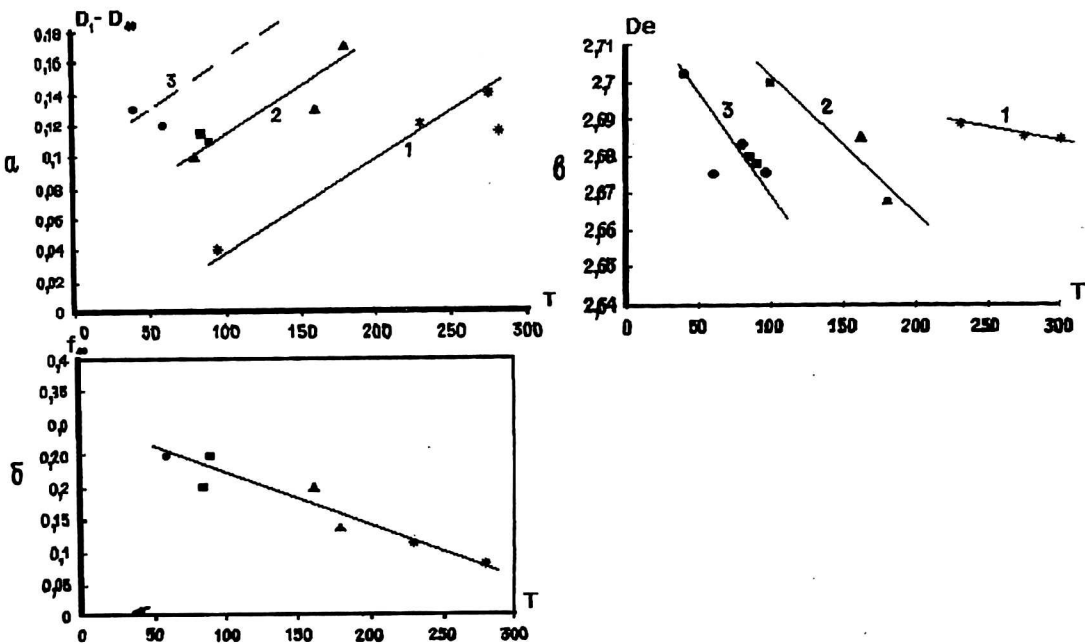


Рис. 5. Соотношение между температурой стеклования T_g и параметрами скрытой упорядоченности D_{1-40} (а); однородности f_{40} (б); фрактальной размерности структуры D_e (в): 1 — для полиимидов; 2 — для полиэфиров; 3 — для полиацеталей

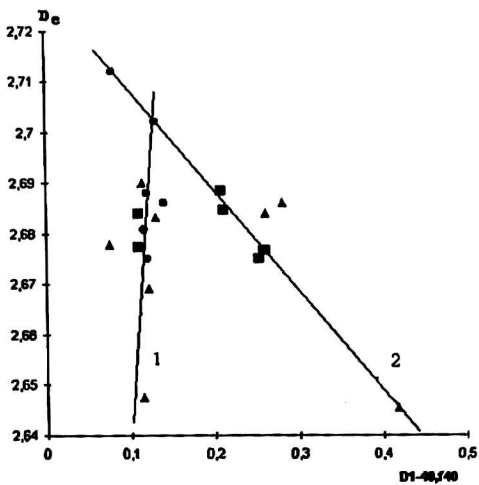


Рис. 6. Взаимосвязь между фрактальной размерностью структуры D_e и параметрами скрытой упорядоченности D_{1-40} (1); однородности f_{40} (2): ■ — для полиэфиров; ● — для полиацеталей; ▲ — для полиимидов (при экстраполяции прямой D_e (D_{1-40}) к $D_{1-40}=0$ получаем $D_e=2,5$, что соответствует модели АОД)

Предполагается, что температурное положение этих областей, как и их структур, может быть соотнесено с α -, β -, λ -...переходами, согласно классификации Г. М. Бартенева [11]. Мультифрактальный анализ каждого из этих переходов на примере двух полимеров (ПММА и ЭД) показал, что величина их фрактальной размерности, как и фрактальная размерность в целом полимера, повышается с увеличением параметра скрытой упорядоченности

(D_{1-40}) (рис. 7) и понижается с повышением параметра однородности (f_{40}) (рис. 8). Универсальной оказалась зависимость $D_c \sim f(D_{1-40})$ (см. рис. 7), которая при $D_{1-40} = 0$ (полная аморфизация структуры) дает значение $D_c = 2,5$, соответствующее величине фрактальной размерности модельной структуре, получаемой методом агрегации, ограниченной диффузией [14]. Это же наблюдается на рис. 6 для трех серий полимеров, различающихся и химическим строением, и структурой.

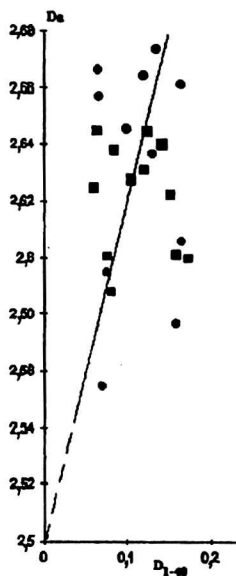


Рис. 7. Связь между параметром скрытой упорядоченности D_{1-40} и фрактальной размерностью D_c структуры эпоксиполимеров (■) и α , β , λ -структур этих же полимеров (●) (спектры ВТ из [9, 10])

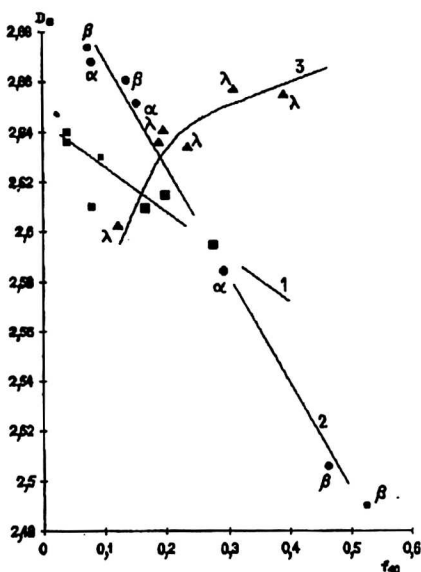


Рис. 8. Соотношение между фрактальной размерностью D_c и параметром однородности f_{40} :
1 — для полимера; 2 — для α -, β -структур;
3 — для λ -структуры (спектры ВТ из [11])

Неожиданным образом ведет себя соотношение $D_c - f(f_{40})$ для λ -структуры — ее фрактальная размерность возрастает с повышением однородности (см. рис. 8). По-видимому, это можно объяснить тем, что только для этой структуры с разрыхлением (уменьшением локальной плотности) возможно повышение однородности, поскольку появляется большая возможность для упорядочения структуры.

Таким образом, разработана компьютерная методика мультифрактального анализа спектров внутреннего трения; исследованы спектры внутреннего трения полимеров, различающихся структурой, химическим строением и получено универсальное соотношение между D_c и D_{1-40} .

Литература

1. Briggs A. Acoustic Microscopy. Univ. of Oxford, 1992.
2. Деев М. С., Кобец Л. П. //Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 627.

3. Mandelbrot B. B. The Fractal Geometry of Nature. — NY, W. H. Freeman and company. 1982. — 183 p.
4. Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
5. Willford R. E. // Scr. Met. 1988. V. 22. № 11. P. 1749—1754.
6. Козицкий Д. В., Новиков В. У., Иванова В. С. //Заводская лаборатория. 1998. Т. 64. № 11. С. 33—36.
7. Встовский Г. В., Колмаков А. Г., Терентьев В. Ф.//Металлы. 1993. № 4. С. 164—178.
8. Halsey T. C. et all// Physica Rev. A. 1986. V. 33. № 2. P. 1141.
9. Бартнев Г. М., Шут Н. И., Дуценко В. П., Сичкарь Т. Г.// Высокомолекулярные соединения. 1986. Т (А)XXVIII. № 3.
10. Перепечко И. И., Старцев О. В.// Акустический журнал. 1976. Т. 22. № 5. С. 749.
11. Бартнев Г. М., Бартнева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия. 1992. — 384 с.
12. Мирзакаримов А. Исследование влияния химического строения на вязкоупругие свойства полимеров, содержащих ароматические ядра в основной цепи, низкочастотным акустическим методом: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М., 1973. — 144 с.
13. Козлов Г. В., Новиков В. У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998. — 112 с.
14. Witten T. A., Sander L. M. // Phys. Rev. B. 1996. V. B27. № 9. P. 5686—5697.

Multifractal parameterization of spectra of internal friction of polymers

V. U. Novikov, V. V. Yundunov

Moscow State Open Univrsity, Moscow, Russia

A computer method of multifractal parameterization of polymer structure based upon internal friction specter was proposed. Analyze results of structure parameters of some polyether, polyamide, polyvinyl polymers let get universal correlation relations among multifractal and molecular parameters.