

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. А. Ю. Сасов, Т. Д. Ермакова, Ю. М. Лотменцев  
**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Предложен подход к количественному анализу структуры полимеров и полимерных композиций с помощью цифровой обработки изображений. Показана возможность использования систем обработки и анализа изображений как для получения морфологических характеристик отдельных частиц, так и для интегрального описания структуры. Выявлены наиболее эффективные алгоритмы анализа, основанные на одномерном и двумерном преобразовании Фурье. Показаны преимущества рассмотренных методик анализа структуры полимеров и ее изменения под действием пластифициаторов на ряде образцов.

В настоящее время основными методами исследования структуры полимеров и материалов на их основе являются оптическая и электронная микроскопия. Эти методы наряду с их достоинствами, обусловленными наглядностью получаемой информации, имеют ограничения, связанные с отсутствием корректных способов ее количественного описания. Единственный путь преодоления описательного подхода при анализе структуры полимеров – использование систем цифровой обработки изображений. Наиболее полный набор методов коррекции, преобразования и анализа изображений реализован в лабораторных центрах обработки изображений ВИДЕОЛАБ, разработанных на геологическом факультете МГУ и поставляемых фирмой «Uni-Export» (Англия). Основой этих систем являются персональные компьютеры, оснащенные устройствами ввода изображений с телекамер, оптических, растровых электронных микроскопов и других источников изображений. Для документирования изображений и результатов анализа используют черно-белые или цветные печатающие устройства. Цель настоящего сообщения – обзор возможностей применения системы цифровой обработки изображений ВИДЕОЛАБ для исследования структуры полимеров и полимерных композиций.

Исходные изображения для обработки и анализа получают с оптических или электронных микроскопов (непосредственно или с фотографий). После ввода в систему обработки полуточечного изображения исследуемой структуры возможны два подхода: получение интегральных количественных параметров структуры полимера по полуточечному изображению или выделение из изображения структур определенной яркости и вычисление детальных морфологических характеристик по этой выделенной фазе.

Более простым является анализ изображений при выделении объектов определенной яркости. В отличие от предшествующих систем обработки изображений (LEITZ-TAS, MORPHOPERICOLOR, MAGISCAN, IBAS и др.) центры ВИДЕОЛАБ базируются одновременно на идеологиях математической морфологии и индивидуального анализа. Это позволяет наряду с проведением операций коррекции и преобразования изображений получать среднестатистические характеристики объектов на изображении и рассчитывать точные геометрические параметры каждого объекта.

На рис. 1 показан пример результатов анализа морфологии двух различных партий супензионного ПВХ марки С-70 (изображения порошка ПВХ получали с помощью оптического микроскопа «Peralval»). Система ВИДЕОЛАБ позволяет вычислять общую и относительную площади частиц; общий периметр частиц (либо число пор, включений и т. д.); средние значения площади, периметра, размера, коэффициента формы одной частицы (или поры); гистограммы распределения по размерам, суммарной площади и по форме; трехмерные гистограммы распределения одновременно по размерам и по формам. Проведение такого морфологического анализа занимает ~1 мин. На приведенных распечатках, например, хорошо видно, что для первого образца имеются частицы разных размеров со средним значением диаметра 36 мкм. Во втором образце присутствуют частицы только размеров, близких к 120 мкм. Кривые распределения свидетельствуют о большом разнообразии

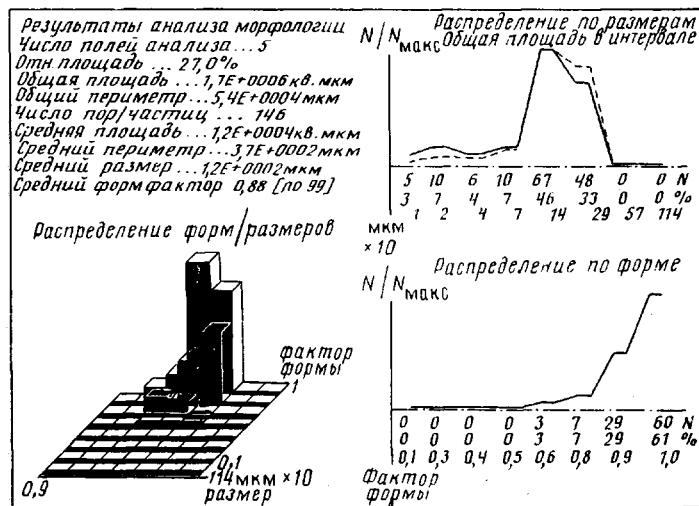
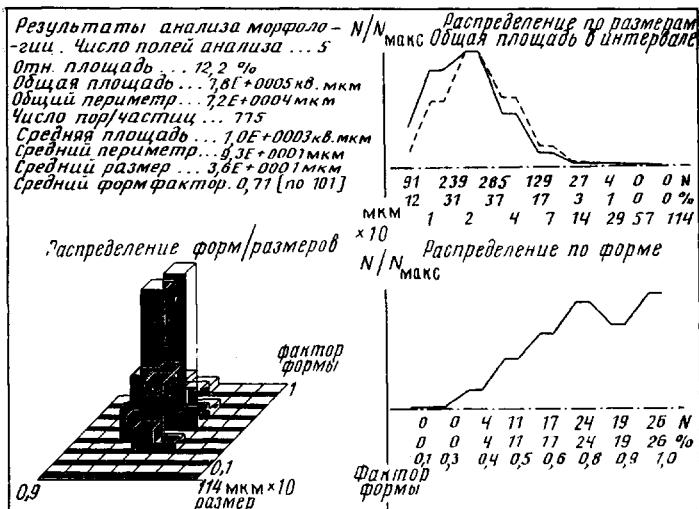


Рис. 1. Полный морфологический анализ двух различных партий ПВХ

форм в первом случае и наличия преимущественно круглых частиц во втором. На системе обработки изображений имеется возможность получения аналогичных результатов по нескольким полям каждого образца для набора представительной статистики.

Рельеф поверхности порошкообразных, волокнистых полимерных материалов, наполнителей полимерных композиций (форма, изрезанность их границ) оказывает большое влияние на их свойства, на процессы их переработки. Для описания элементов макро- и микроструктуры полимерных объектов обычно используют такие параметры, как диаметр частиц (что справедливо для частиц с формой, близкой к сферической); в лучшем случае рассчитывают коэффициент формы объекта  $K$ , используя отношение, показывающее степень отклонения формы элементов структуры от круглой формы

$$K = \frac{4\pi A_i}{P_i^2},$$

где  $A_i$  и  $P_i$  – площадь и периметр элемента структуры. Однако коэффициент  $K$  не всегда однозначно характеризует форму объекта, так как возможны случаи, когда объекты разной формы имеют одинаковые значения площади и периметра. В тех же случаях, когда точное измерение диаметров структурных элементов и их распределения по размерам невозможно из-за больших методических погрешностей, прибегают к статистической обработке большого числа микрофотографий и рассчитывают среднее количество объектов, приходящееся на единицу поверхности изображения. Таким образом, для микрообъектов со сложными контурами до последнего времени

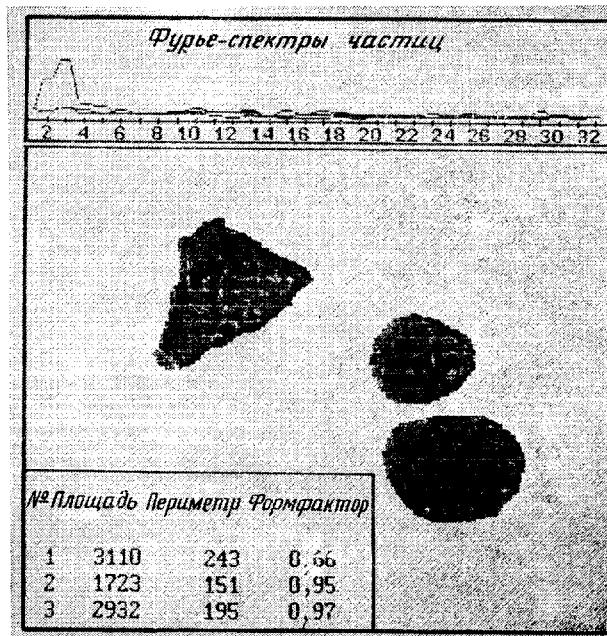


Рис. 2. Спектральный фурье-анализ различных частиц ММА – МАК (1) и НЦ (2, 3)

отсутствовали какие-либо количественные методы детального исследования их рельефа.

В системе ВИДЕОЛАБ для количественного описания формы и границ объектов использован новый пространственно-спектральный подход обработки видеонформации, основанный на преобразовании Фурье [1]. Метод одномерного быстрого дискретного преобразования Фурье позволяет получать спектральное представление о форме и границах исследуемых объектов. В качестве примера на рис. 2 показаны результаты фурье-анализа частиц полимеров с формой, близкой к сферической (НЦ) и частицы более сложной формы (ММА – метакриловая кислота (МАК)). Видно, что для частиц неправильной формы (более высокий спектр и данные № 1) характерен развитый спектр, причем преобладающая третья компонента говорит о форме, близкой к треугольной, значительная вторая компонента – о вытянутости частицы и т. д. Для двух частиц сферической формы (нижние спектры и данные № 2, 3) энергетический фурье-спектр содержит только небольшие, преимущественно низкочастотные компоненты, что соответствует сферической сглаженной форме. По сравнению с анализом формы объектов с помощью измерения диаметров, коэффициентов формы, отношений максимального и минимального размеров объектов и т. д. фурье-анализ позволяет получать раздельную информацию о форме и шероховатости поверхности. Очевидно, что подобный анализ формы элементов структуры незаменим при изучении и сопоставлении структурно-морфологических особенностей полимеров, их композиционных добавок и т. п., во всех случаях, когда рельеф объектов будет определять физико-химические, физико-механические и другие свойства полимерных материалов.

Наряду с рассмотренными методами анализа морфологии отдельных объектов системы обработки изображений позволяют получить интегральные количественные характеристики структуры. Исследования структуры полимеров сопряжены с изучением образования трещин, микротрещин, крейзов; анализом текстур полимеров; изучением влияния фазовых переходов, процессов пластификации, наполнения, ориентацией вытяжки и т. д. на изменение морфологической структуры. Количественный анализ изображений структуры полимеров как совокупности взаимного расположения составляющих полимерное тело элементов структуры различных размеров, периодичности, ориентации ранее не проводили ввиду отсутствия объективных методов анализа. Огромные возможности для такого анализа открывает двумерный фурье-анализ изображений, реализуемый системами ВИДЕОЛАБ. Фурье-анализ предоставляет возможность определения анизотропии, гранулометрии структуры (без разделения на отдельные компоненты) и величины шага периодических структур, в том числе и в тех случаях, когда субъективный визуальный анализ не позволяет выявить периодичность, либо когда отличия величин шага периодичности сопоставляемых структур невелики. Двумерный фурье-спектр, заключая в себе полную информацию о структуре изображения, позволяет разделить и количественно проанализировать информацию об ориентации и дисперсности анализируемой структуры. Ориентация исходной структуры отражается в ориентации спектра,

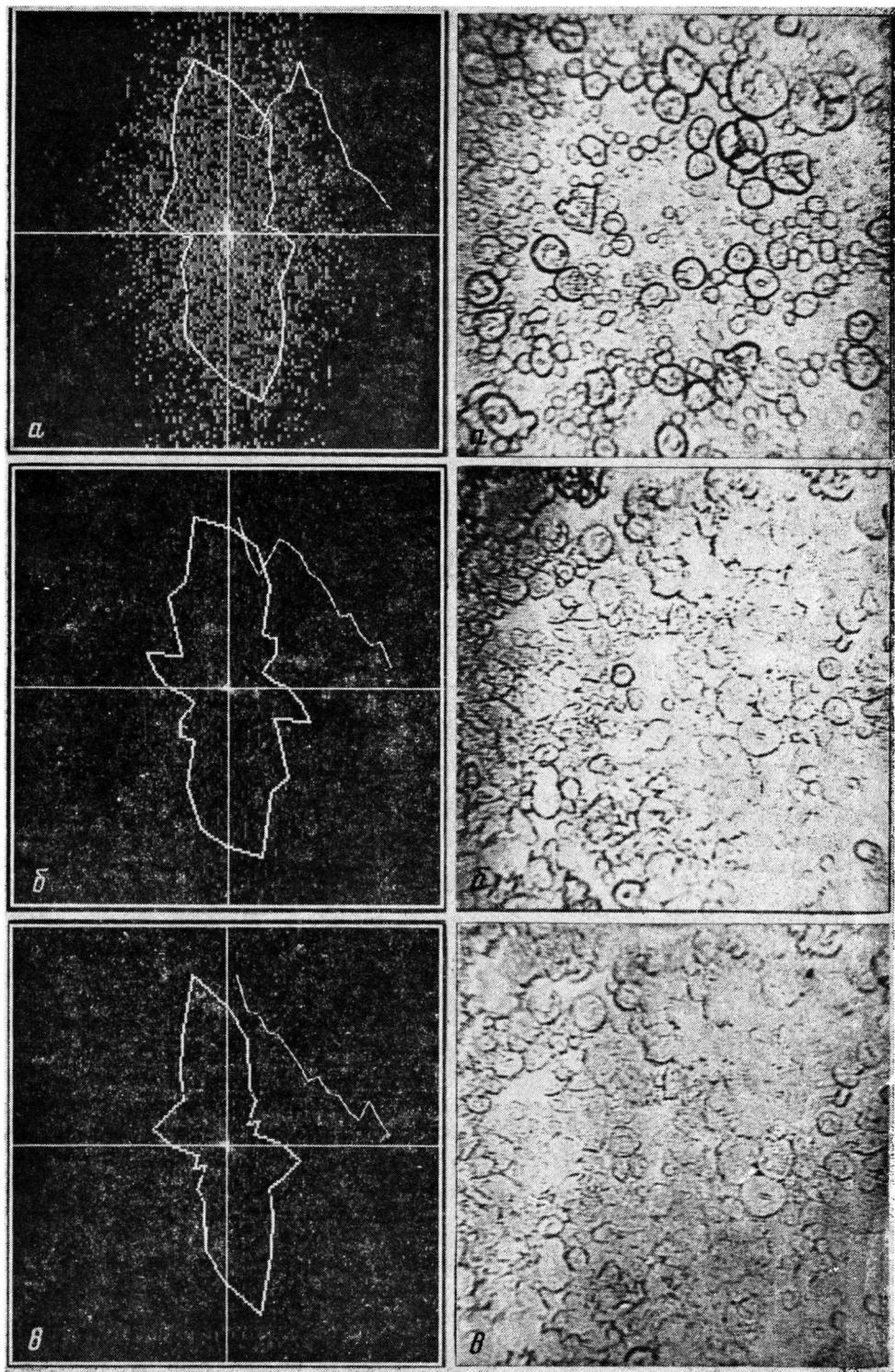


Рис. 3. Двумерный фурье-анализ набухающей композиции ММА – МАК – ДХЭ, 55° в начальный момент времени (а) и через 2 (б) и 3 ч (с). Справа – изображение структуры, слева – двухмерный фурье-спектр; доля мелких частиц на изображениях 42, 32 и 24% соответственно

а дисперсность структуры – в его размахе. В системе ВИДЕОЛАБ путем интегрирования двухмерных фурье-спектров по секторным и кольцевым сегментам [1, 2] предусмотрено получение раздельной ориентационной и гранулометрической информации в виде кривых распределения и числовых коэффициентов. Аппроксимируя

кривую анизотропии эллипсом, получают степень анизотропии  $A$  по формуле

$$A = \left(1 - \frac{b}{a}\right) \cdot 100\%,$$

где  $a$ ,  $b$  – большая и малая полуоси эллипса. Преимущественная ориентация структуры имеет направление меньшей оси эллипса. Система предусматривает оценку дисперсности композиций с учетом выбора характерного размера для каждой конкретной системы. Дисперсность представляется в виде коэффициента  $D$ , рассчитываемого как отношение площадей под частями гранулометрической кривой на участках больше  $S_1$  и меньше  $S_2$  характерного размера

$$D = \left(\frac{S_2}{S_1+S_2}\right) \cdot 100\%$$

и характеризующего долю мелких объектов на изображении.

На рис. 3 приведены результаты фурье-анализа набухающей композиции сополимера ММА – МАК – дихлорэтан (ДХЭ).

Процесс набухания исследовали при  $55^\circ$  оптическим методом на микроскопе «Регавал». Сополимер содержал 10,2% МАК,  $M_v=8,7 \cdot 10^5$ . Концентрация компонентов была 2 : 98.

Рисунок 3 представляет собой копии экрана системы ВИДЕОЛАБ: справа – исходное изображение композиции, слева – его двумерный фурье-спектр с наложенными на него ориентационной (круговая) и гранулометрической (радиальная) кривыми. Двумерный фурье-спектр для исходной композиции (а) имеет вид расплывчатого центрально-симметричного пятна. Такой вид изотропного спектра типичен для систем, в которых отсутствует регулярная структура (для псевдослучайных структур). Гранулометрическая кривая отражает широкий набор частиц разных размеров. На рис. 3, б, в приведено изменение интегральных характеристик в процессе взаимодействия полимера с пластификатором. Процесс взаимодействия зерен ММА – МАК с ДХЭ сопровождается протеканием процессов набухания (растворения), структурообразования (образованием студнеобразной композиции). Изменение характера гранулометрической кривой и коэффициента  $D$  во времени позволяют говорить о преимущественном набухании (растворении) на ранних стадиях процесса мелкой полимерной фракции. В отличие от исходного образца в образующемся набухшем геле наблюдается существенная упорядоченность структурных образований, что отражается на форме спектра, в росте анизотропии, сложном характере ориентации структуры. Следует отметить, что время полного фурье-анализа составляет  $\sim 20$  с. Получаемые по фурье-спектрам интегральные параметры очень чувствительны к небольшим изменениям структуры, но не зависят от относительной яркости изображений сравниваемых структур. Эта особенность позволяет получать корректные сравнительные характеристики объектов по изображениям, полученным в неодинаковых условиях освещения микроскопа.

На нескольких примерах трудно показать все многообразие возможностей, предоставляемых центрами обработки изображений ВИДЕОЛАБ для количественного анализа структуры полимеров. В отличие от визуальных методов оценки параметры, получаемые на системах обработки изображений за доли минуты, более достоверно представляют морфологию структуры полимеров и позволяют не только объективно сравнивать исследуемые структуры, но и коррелировать характеристики структуры со свойствами. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что центры обработки изображений ВИДЕОЛАБ являются мощным инструментом для исследования морфологии структуры и механизма структурных превращений особенно для полимерных объектов с псевдослучайной структурой, для которых ее изучение другими методами затруднительно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sasov A. Yu., Shanyavsky A. A. // Scan. Microscopy. 1988. V. 2. P. 827.
2. Прэтт У. Цифровая обработка изображений. Т. 1. М., 1982. 310 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.03.90

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

A. Yu. Sasov, T. D. Yermakova, Yu. M. Lotmentsev

#### QUANTITATIVE ANALYSIS OF IMAGES OF THE STRUCTURE OF POLYMERS AND POLYMER COMPOSITIONS

#### Summary

An approach to the quantitative analysis of the structure of polymers and polymer compositions using the digital treatment of images is proposed. The possibility of the

application of systems of the treatment and analysis of images to obtain the morphological characteristics of particular particles and for the integral description of the structure is shown. The most effective algorithms of analysis based on the one- and two-dimensional Fourier transformation are determined. The advantages of proposed techniques of analysis of the polymer structure and its change under the action of plasticizers are shown for some samples.

УДК 541.64:535.36:539.199

© 1991 г. Н. Б. Грико, А. А. Тимченко, А. И. Киппер,  
И. А. Барановская, С. Я. Любина, С. И. Кленин,  
И. Н. Сердюк

## ВЫДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКАХ НА ФОНЕ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Для узкодисперсного статистического полимера (поли- $\alpha$ -метилстирола с  $M=3 \cdot 10^6$ ) в толуоле показано совпадение коэффициента трансляционной диффузии, вычисленного из низкочастотной составляющей динамического рассеяния света, с измеренным классическим методом макроскопической диффузии. Сделан вывод о корректности разложения корреляционной функции на низкочастотную и высокочастотную составляющие программой, базирующейся на регуляризационных принципах. Показана возможность выделения данным методом крупномасштабных движений в макромолекулах на фоне движения молекулы как целого.

Метод динамического рассеяния света (ДРС) в последнее время стал стандартным лабораторным методом для измерения коэффициента поступательной диффузии макромолекул в монодисперсных растворах, что позволяет оценивать их гидродинамические размеры. В случае полидисперсных систем методом ДРС можно определить распределение частиц по размерам. Это стало возможным с появлением программ, использующих регуляризационные процедуры для решения обратной спектральной задачи [1, 2].

Особый интерес для исследователей представляет полидисперсность, обусловленная наличием различных мод движения макромолекул, таких, например, как вращательное движение молекулы как целого и внутримолекулярная подвижность. Это вызвано тем обстоятельством, что большинство искусственных полимеров и ряд биологических макромолекул (например, РНК и ДНК) имеют флукутирующую структуру, динамика которой мало исследована.

Метод ДРС по своей природе чувствителен к флукутациям размеров молекулы порядка длины волны света. Это ограничивает область его применения для полимеров с  $M > 10^6$ . Однако даже при таких условиях выделение внутренних мод движения макромолекул на фоне броуновского движения находится на пределе возможностей данного метода.

Вероятно, первой попыткой разделить вклады от трансляционной диффузии и нижайшей релаксационной моды в корреляционную функцию ДРС была работа [3], где исследовали узкодисперсный высокомолекулярный ПС ( $M=5,5 \cdot 10^6$ ) в трансдекалине при 25°. В цитируемой работе авторы применили метод гистограмм с последующим бимодальным анализом для разделения вкладов от различных релаксационных мод. Следующим шагом в этом направлении явилось использование программы «CONTIN» [2], основанной на регуляризационной процедуре с наложенными ограничениями для решения обратной спектральной задачи.

Так, в работе [4], где исследовали различные плазмиды, было получено, что при больших углах рассеяния корреляционная функция представляет в основном сумму двух экспонент, которые интерпретируются как вклады от трансляционной и вращательной диффузии. В работе [5] изучали клубкообразный полимер полиакриламид, и для анализа использовали программу, созданную авторами на основе регуляризационных процедур.

Поскольку обратная спектральная задача относится к типу некорректно поставленных, возникает вопрос о «физичности» такого разделения. Для жестких асимметричных частиц типа вируса табачной мозаики критерий «физичности» разделения прост: низкочастотная компонента должна давать коэффициент трансляционной диффузии, тогда как из высокочастотной можно получить коэффициент вращательной диффузии. Для флукутирующих молекул ситуация существенно усложняется тем, что высокочастотная компонента не имеет однозначной физической интерпретации. Поэтому для такой молекул критерием «физичности» разделения, с нашей точки зрения может быть то обстоятельство, что коэффициент поступательной диффузии, вычисленный по результатам разделения, совпадает с измерен-