

УДК 541.64.536.7:539.2

ПРИМЕНЕНИЕ ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИЧЕСКИХ КАРТИН ФАЗОВОГО РАСПАДА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ¹

© 2000 г. А. Е. Чалых*, А. И. Загайтов*, В. Г. Чертов*, Г. Н. Макаров**

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

**Московский инженерно-физический институт
115409 Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 30.11.1999 г.
Принята в печать 14.02.2000 г.

Предложена процедура двумерного дискретного фурье-преобразования для анализа морфологических изображений фазовой структуры в полимерных системах. Показано, что применение фурье-анализа изображений позволяет значительно упростить процесс получения информации о параметрах дисперсных образований, наблюдаемых при фазовом распаде. Методика характеризуется высокой локальностью, простотой получения частотного спектра исходной морфологической картины, возможностью проводить фильтрацию изображения, снижая или увеличивая вклад тех или иных пространственных частот, с последующим обратным фурье-преобразованием. Апробация методики проведена на системах полибутадиен-эфиры фталевой кислоты.

В последнее время наблюдается значительный интерес к изучению изменения морфологических характеристик многокомпонентных полимерных систем при фазовых превращениях различной природы. Применяемые экспериментальные методы могут быть разделены на две группы: визуальные методы регистрации морфологических изменений (оптическая, электронная микроскопия, ЯМР-томография и т.п.) и косвенные подходы, связанные с определением изменения структурного фактора в системе (рассеивание света, нейtronов, рентгеновских лучей). Первая группа методов привлекает простотой наблюдения происходящих в образце фазовых процессов, вторая – возможностью получения количественной структурной информации о системе. В работах [1–4] показано, что совмещение преимуществ обоих подходов достигается путем применения дифракционного анализа изображений.

Цель настоящей работы – разработка процедуры прямого численного расчета дифракционной картины по оцифрованному изображению и

апробация методики на морфологических картинах фазового распада полимерных систем.

Как известно, в традиционном дифракционном эксперименте пучок излучения, проходящий через образец, в котором протекает фазовый распад, формирует на экране изображение со сложно упорядоченным или хаотическим расположением рассеивающих элементов. Анализ таких морфологических картин строится на том, что изображение может быть представлено как суперпозиция множества дифракционных решеток различного периода и ориентации [2]. Плоскопараллельный пучок света, проходящий через такую решетку, формирует в плоскости экрана дифракционную картину [3], содержащую информацию об угловой зависимости интенсивности рассеяния на решетке. Интенсивность освещения при дифракции Фраунгофера в плоскости экрана $F(x, y)$ для прошедшей через решетку $I(X, Y)$ плоской волны (рис. 1) определяется [4] как

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I(X, Y) \frac{\exp[-ikr]}{r} dX dY \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

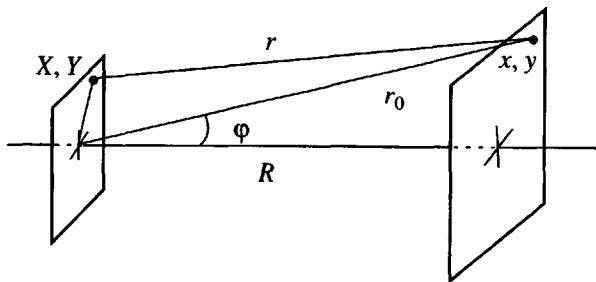


Рис. 1. Диаграмма для расчета угловых характеристик рассеяния при дифракции Фраунгофера [4].

Ввиду того, что

$$r \approx r_0 - \frac{X}{r_0}X - \frac{Y}{r_0}Y = r_0 - X \sin \phi_x - Y \sin \phi_y \quad (2)$$

из соотношения (1) получаем угловую зависимость интенсивности рассеяния

$$F(\sin \phi_x, \sin \phi_y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I(X, Y) \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda}(X \sin \phi_x + Y \sin \phi_y)\right] dXdY \quad (3)$$

или, вводя пространственные частоты $\omega_i = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \phi_i$, соответствующую частотную зависимость

$$F(\omega_x, \omega_y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I(X, Y) \exp[-i(\omega_x X + \omega_y Y)] dXdY \quad (4)$$

Уравнение (1) является двумерным преобразованием Фурье исходного изображения и позволяет получить информацию о средних размерах оптических неоднородностей, запечатленных на первоначальной морфологической картине, распределении дисперсных структур по размерам, эффективных расстояниях между ними [5].

К настоящему моменту накоплен значительный арсенал оптических методов получения дифракционных картин оптических изображений объектов исследования; эти методы основаны на проведении аналогового двумерного фурье-преобразования. Однако современные вычислительные системы дают возможность перейти от требующего специальной аппаратуры аналогового дифракционного анализа к более быстрому – дис-

кретному, позволяющему проводить непосредственный компьютерный расчет дифрактограмм по оцифрованным изображениям объектов исследования, используя процедуру дискретного двумерного фурье-преобразования

$$F(v_x, v_y) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} I(X, Y) \exp\left[-i\left(v_x \frac{X}{L_x} + v_y \frac{Y}{L_y}\right)\right], \quad (5)$$

где L_x, L_y – размеры изображения; X, Y – пространственные координаты оцифрованного исходного изображения; v_x, v_y – пространственные частоты полученного фурье-спектра [6].

Обратное дискретное фурье-преобразование может быть найдено как

$$I(X, Y) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} F(v_x, v_y) \exp\left[i\left(v_x \frac{X}{L_x} + v_y \frac{Y}{L_y}\right)\right] \quad (6)$$

В разработанном авторами программном пакете, ImageExpert v.1.1 (информацию о котором можно получить по адресу gr@elmesys.mephi.ru) реализован специальный алгоритм преобразования Фурье.

Апробацию метода проводили путем сопоставления результатов, получаемых методами оптической дифракции (ОД) и дискретного фурье-преобразования (ДФП) при изучении фазового распада в системе ПБ-диэтилфталат (ДЭФ). Морфологические картины фазового расслоения в системе наблюдали при помощи оптической установки ОДА-2 [7, 8]. Регистрацию изображения осуществляли как в оцифрованном виде при помощи видеокамеры Sony SSC-M370CE, так и на пленку фотоаппаратом "Зенит-Е". Оптическое фурье-преобразование полученных фотоснимков проводили на дифрактометре ИФ-124, дифрактограммы также фотографировали с последующей оцифровкой на сканере "Epson GT-9000".

Дифрактограммы, полученные различными способами, анализировали по единому алгоритму. Поскольку морфологическая картина ранних этапов фазового распада представляет собой изображение с достаточно сложным расположением рассеивающих элементов без явно выделенного

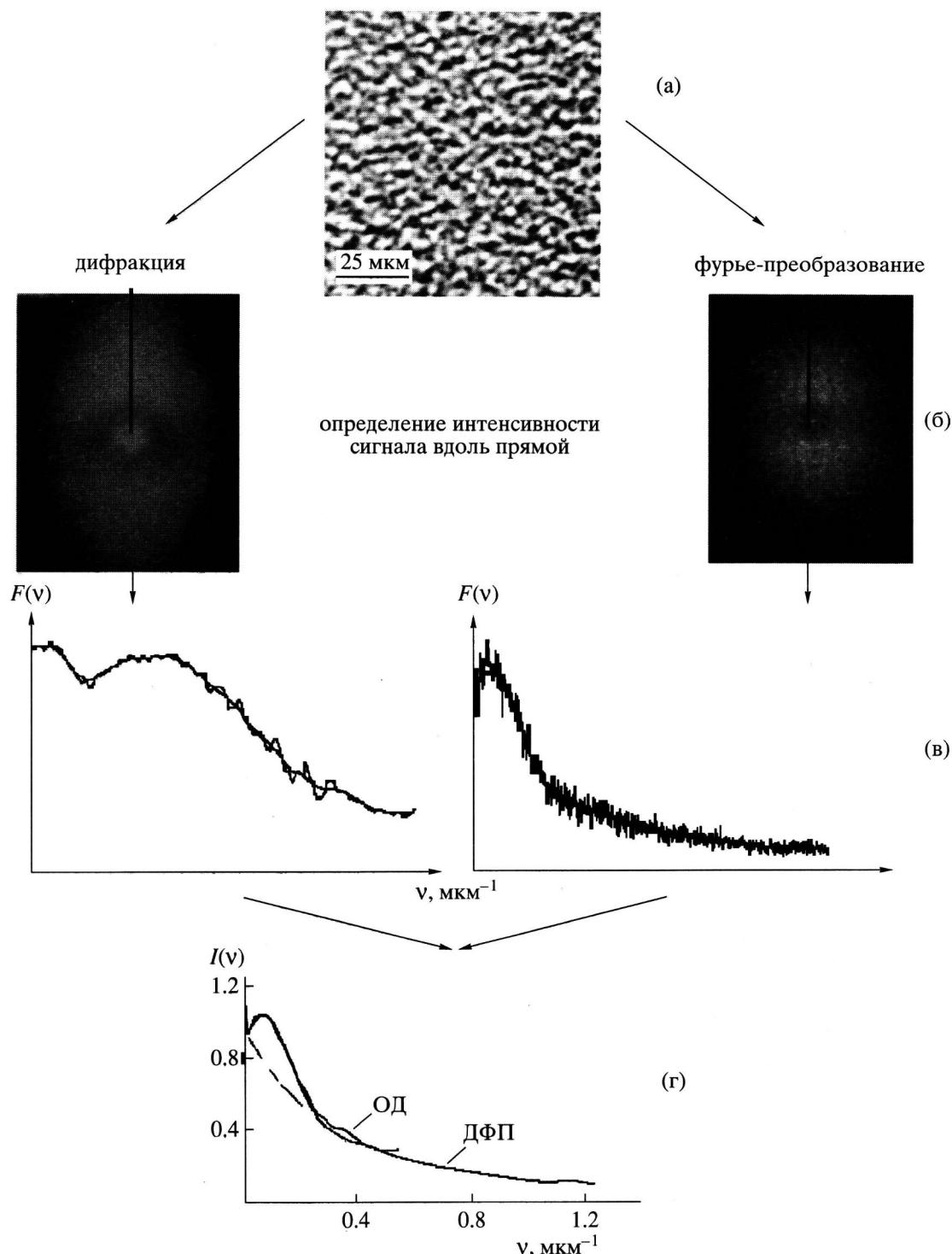


Рис. 2. Сравнение результатов, получаемых методами дискретного фурье-преобразования и оптической дифракции на примере фазового расслоения в системе ПБ-ДЭФ: а – исходное изображение, б – фурье-образ, получаемый методами ОД и ДФП, в – сглаженные сечения дифрактограмм, г – приведенные к единой шкале частотные зависимости интенсивности рассеяния.

направления симметрии [9], получаемая дифракционная картина представляет собой практически симметричное кольцо. Это позволяет анализи-

ровать одномерные сечения дифракционной картины – прямые, проходящие под некоторым углом через центр фурье-изображения.

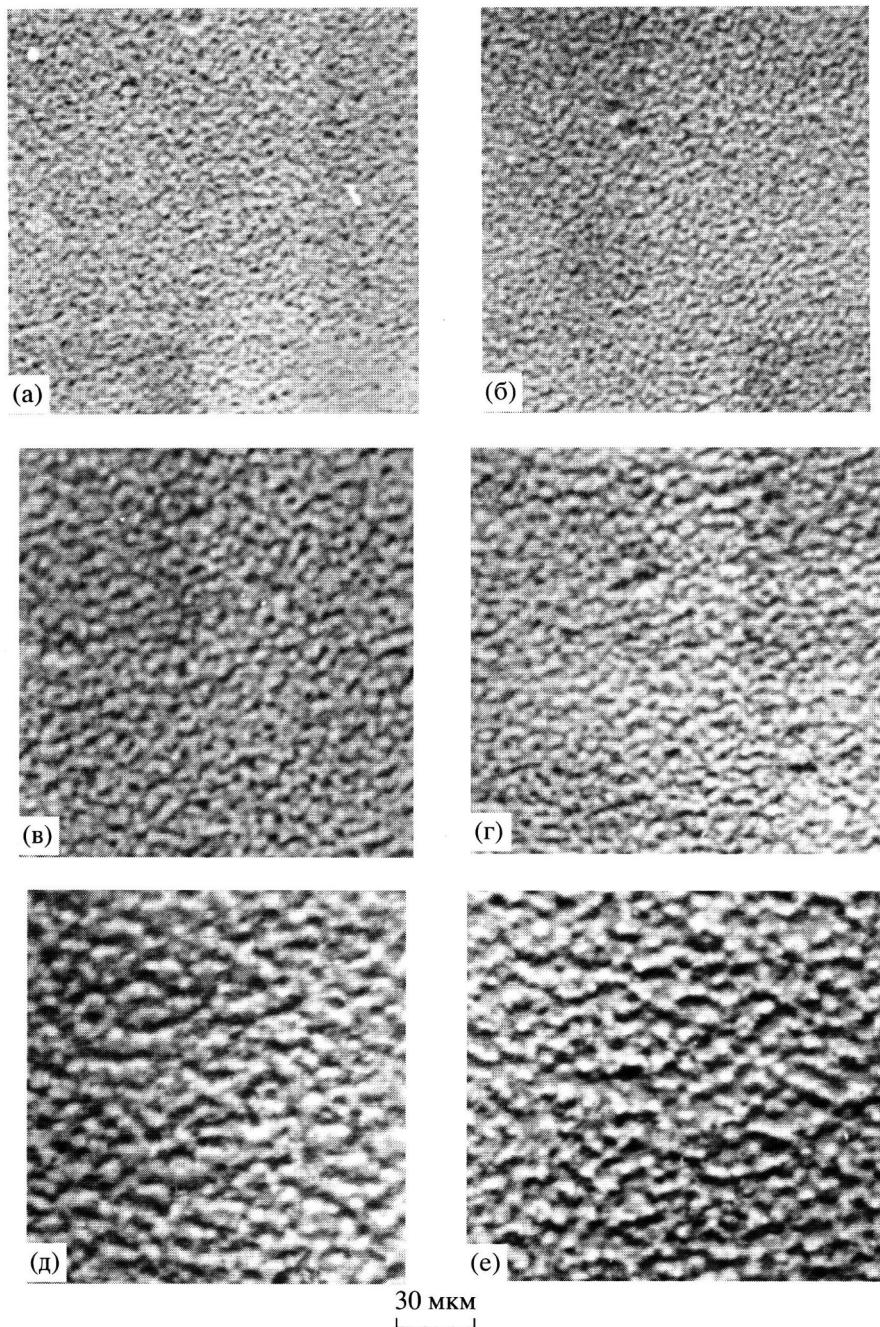


Рис. 3. Микрофотографии фазового распада в системе ПБ–ДЭФ. $\phi_2 = 0.71$, $T = 298$ К. Время фазового распада 5 (а), 14 (б), 80 (в), 155 мин (г), 24 (д) и 48 ч (е).

После определения интенсивности сигнала вдоль сечения дифрактограммы, мы усредняли криевые $F(v)$ ($v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$), полученные для нескольких углов, и сглаживали результирующую функцию $F(v)$, используя процедуру сглаживания с гауссовым ядром [10]. Эта процедура заключалась в свертке $F(v)$ с гауссовой функцией, “ширина”

которой σ определяется из соотношения сигнал–шум:

$$F_{\text{срл}}(v_i) = \frac{\sum_{j=1}^N F(v_j) \exp[-(v_i - v_j)^2 / 2\sigma]}{\sum_{j=1}^N \exp[-(v_i - v_j)^2 / 2\sigma]} \quad (7)$$

Из полученной гладкой кривой методом цифровой фильтрации вычитали фон и получали исключенный пик рассеяния – угловую $Y(\omega)$ или частотную $Y(v)$ зависимость интенсивности рассеяния на исходном изображении. Величина, обратная ширине пика на полувысоте, равна среднему размеру объектов, запечатленных на исходном изображении, а положение максимума относительно начала координат определяет среднее расстояние между объектами [3, 5].

На рис. 2а и 2б представлены типичная картина фазового разделения в лабильной области диаграммы фазового состояния и соответствующие дифрактограммы, полученные при помощи оптической дифракции и ДФП. Для сравнения полученных фурье-спектров можно сопоставить кривые изменения интенсивности сигнала вдоль сечения дифрактограммы (рис. 2в). После приведения к единой шкале частот (рис. 2г), видно, что распределения интенсивностей на дифрактограммах, полученных различными методами, совпадают.

Микрофотографии, представленные на рис. 3, отражают кинетику фазового распада в системе ПБ–ДЭФ. Можно видеть, как по мере протекания процесса формируется характерная дисперсная структура, параметры которой можно определить, проанализировав фурье-спектры полученных изображений. Угловые зависимости интенсивности рассеяния на исходных морфологических картинах (рис. 4), характеризуют распределение по размерам и расположение флуктуационных областей в системе: положение максимума на кривой соответствует эффективному расстоянию между фазовыми образованиями, а ширина пика равна среднему размеру этих областей.

Зависимости от времени среднего размера R дисперсных структур, формирующихся при фазовом распаде, и расстояния между ними Λ представлены на рис. 5. Существующие теории фазового распада, например, теория Кана–Хилларда [11, 12], позволяют связать кинетику изменения угловых зависимостей интенсивности рассеяния со структурными и динамическими свойствами системы (рис. 6). Из рисунка видно, что зависимость фактора усиления $R(q)/q^2$ от q^2 нелинейна. Как показано [13], это является обычным для процессов фазового расслоения в полимерных си-

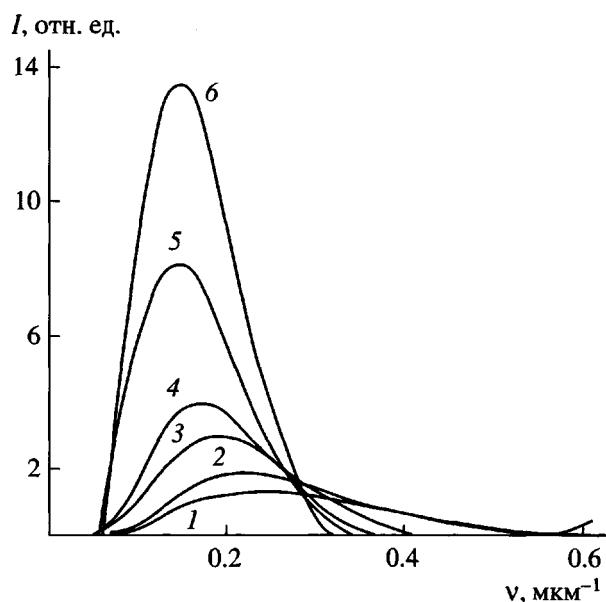


Рис. 4. Угловые зависимости рассеяния в системе ПБ–ДЭФ. $\phi_2 = 0.71$, $T = 298$ К. Время фазового распада 5 (1), 14 (2), 80 (3), 155 мин (4), 24 (5) и 48 ч (6).

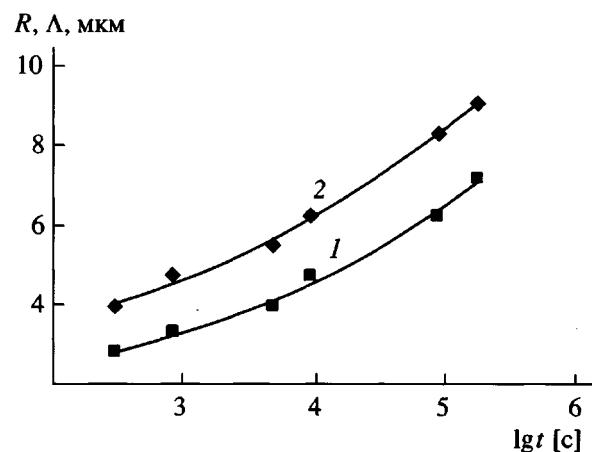


Рис. 5 Кинетика изменения средних размеров флуктуационных областей, формирующихся при фазовом распаде R (1), и расстояний между ними Λ (2) для системы ПБ–ДЭФ, $\phi_2 = 0.71$, $T = 298$ К.

стемах при больших временах наблюдения, и может найти объяснение в рамках теорий Кавасаки [14] или Лангера [15]. Следуя работе [13], мы находили коэффициент взаимодиффузии D_V , проводя касательную к кривой $R(q)/q^2$ от q^2 , проходящую через точку на оси абсцисс при $q^2 = 2q_m^2$, где q_m – пространственная частота, соответствующая

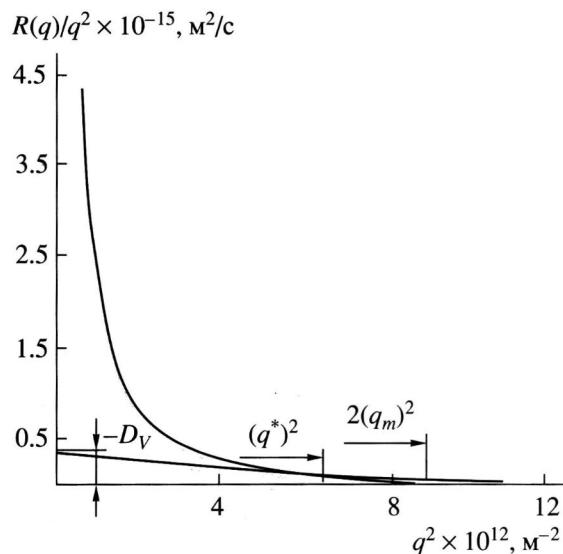


Рис. 6. Оценка коэффициента диффузии по зависимости коэффициента усиления рассеяния $R(q)$ от волнового вектора q для системы ПБ–ДЭФ. $\Phi_2 = 0.71$, $T = 298$ К. Расчет $D_V(q^*)$ по q_m проведен как в работе [13] для времени распада $t = 155$ мин.

средним размерам фазовых образований в системе. Величину $D_V(q^*)$, где q^* – абсцисса точки касания, оценивали как отрезок, отсекаемый касательной на оси ординат.

Дальнейшая апробация методики проводилась на системе ПБ–дибутилфталат (ДБФ) при изучении изображений фазового распада в градиенте концентрации. Постановка эксперимента проста [16]: сформированная выше температуры фазо-

вого расслоения область с плавным градиентом концентрации резко охлаждается так, что конфигуративная точка переводится под купол спинодали; типичная картина происходящего при этом фазового расслоения представлена на рис. 7. При понижении температуры ($T \ll T_{kp}$) вблизи фазовой границы возникают зоны фазового распада. При этом положение межфазовой границы остается постоянным во времени, а основные морфологические изменения происходят в областях II и III. Процессы фазового распада на ранних этапах в этих зонах можно изучать при помощи методики ДФП, позволяющей определять средние параметры фазовых образований на различном удалении Δ от фазовой границы (рис. 8). Видно, что по мере удаления от фазовой границы размеры фазовых частиц уменьшаются, расстояния между ними растут (рис. 9). Изучение кинетики изменения угловых зависимостей рассеяния в различных участках диффузионной зоны позволяет получить концентрационные зависимости “отрицательных коэффициентов” диффузии.

Процедура ДФП была апробирована не только при изучении фазового распада системы ПБ–эфиры фталевой кислоты, но и на оптических и электронно-микроскопических изображениях других систем [17]. Так, проведенный нами [18] анализ, заимствованных из работы [19] электронных микрографий фазового распада в натриево-силикатных стеклах, позволил определить размеры фазовых образований на различных этапах расслоения, провести оценку “отрицательных” коэффициентов диффузии, сделать вывод об общности процессов фазового распада в полимерных растворах и неорганических стеклах.

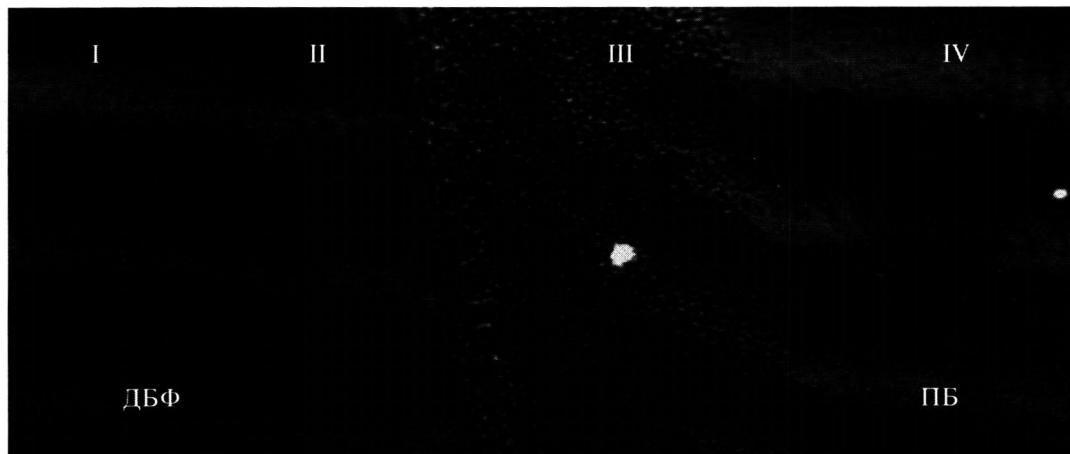


Рис. 7. Фазовый распад в диффузионной зоне в системе ПБ ($M = 3.04 \times 10^4$)–ДБФ. $T = 303$ К, время распада 45 мин. Время формирования диффузионной зоны при 333 К – 10 мин.

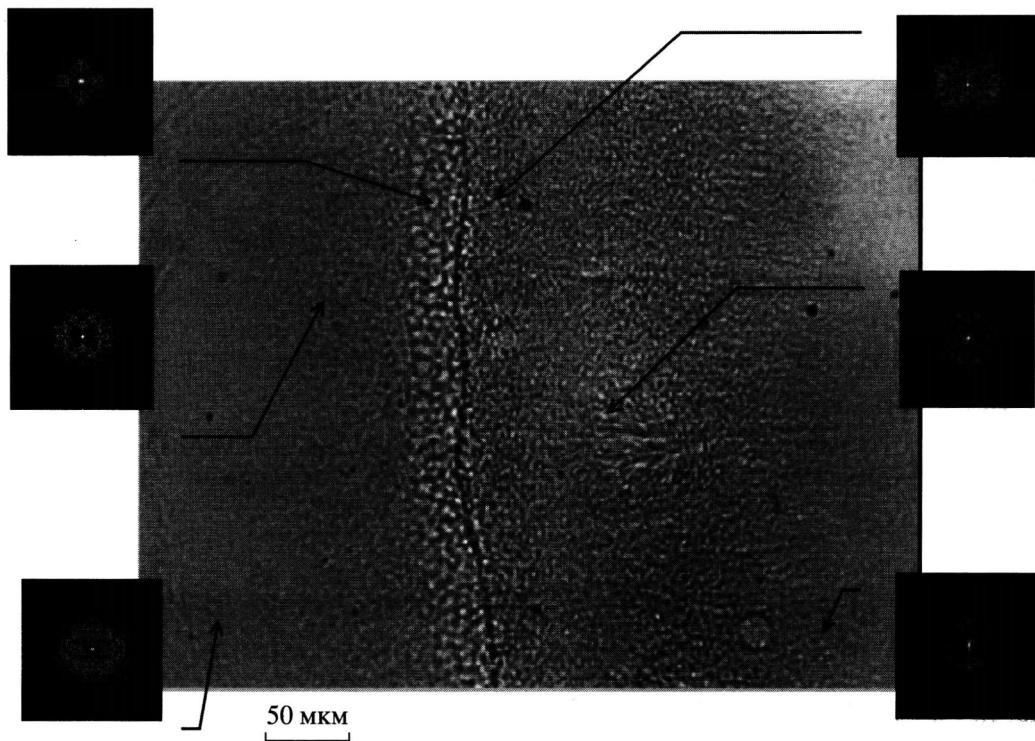


Рис. 8. Картина фазового распада в концентрационном градиенте в системе ПБ ($M = 13.2 \times 10^5$)–ДБФ, $T = 298\text{K}$, время распада 7 мин. Вынесены изображения результатов ДФП для участков диффузационной зоны по разные стороны оптической границы.

Кроме описанных возможностей фурье-анализ изображений предоставляет возможность проводить фильтрацию изображения, снижая или увеличивая вклад тех или иных пространственных частот, с последующим обратным фурье-преобразова-

нием, что имеет принципиальное значение при исследовании кинетики фазового расслоения в различных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

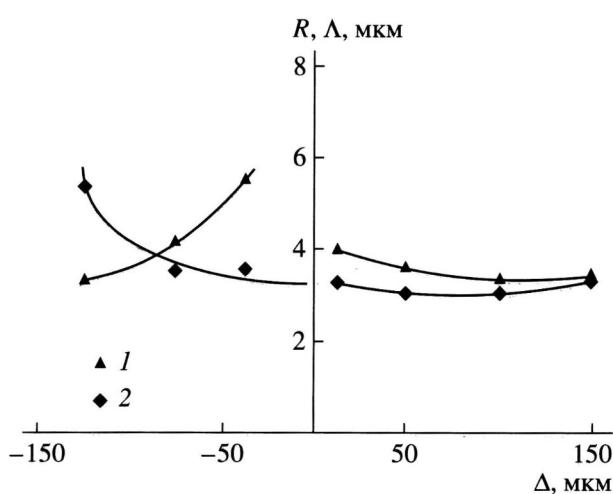


Рис. 9. Зависимость средних размеров фазовых частиц R (1) и расстояний между ними Δ (2) от удаленности от межфазной границы для системы, изображенной на рис. 8.

1. Gaskill J.D. Linear Systems, Fourier Transforms and Optics. New York: Wiley, 1978.
2. Françon M. Optical Image Formation and Processing, New York: Acad Press, 1966.
3. Introduction to Analytical Electron Microscopy / Ed. by Hren J.J., Goldstein J.I. and Joy D.C. New York; London: Plenum Press, 1989.
4. Каули Дж. Физика дифракции. М.: Мир, 1979.
5. Иваницкий Г.Р., Кунинский А.С. Исследование микроструктуры объектов методами когерентной оптики. М.: Энергия, 1981.
6. Акаев А.А., Майоров С.А. Оптические методы обработки информации. М.: Высшая школа, 1988.
7. Загайтов А.И., Коротченко Д.П., Громов Вс.В. // Оптический диффузиометр. Сб. статей "Некоторые проблемы физической химии". М.: ИФХ РАН, 1997.

8. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. Препринт Зд-96, 1996.
9. Чертыков В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1987.
10. MATHCAD 6.0 PLUS. Финансовые, инженерные и научные расчеты в среде Windows-95. М.: Изд-во "Филин", 1996.
11. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258.
12. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 93.
13. Snyder H.L., Meakin P. // J. Polym. Sci., Polym. Simp. 1985. V. 73. P. 217.
14. Kawasaki K. // Progr. Theor. Phys. 1977. V. 59. № 3. P. 826.
15. Langer J.S. // Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions / Ed. by Riste T. New York: Plenum Press, 1975. P. 19.
16. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
17. Загайтов А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.
18. Zagaytov A.I., Chertkov V.G., Chalykh A.E. // Int. Conf. "Special Problems in Physics of Liquids". Odessa, 1999. P. 148.
19. Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. // Тр. I Всесоюз. симп. "Ликвационные явления в стеклах". Л., 1968. С. 26.

Fourier-Transform Analysis of the Morphological Patterns of Phase Separation in Polymer Systems

A. E. Chalykh*, A. I. Zagaitov*, V. G. Chertkov*, and G. N. Makarov**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, 117915 Russia

**Moscow Engineering Physics Institute,
Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russia

Abstract—A method based on a two-dimensional discrete Fourier transformation is proposed for the analysis of morphological patterns imaging the phase structure of polymer systems. The Fourier-transform analysis of images markedly simplifies the extraction of information on the parameters of dispersed objects appearing upon the phase separation in a system studied. The proposed method provides highly local information, offers a simple means of obtaining a frequency spectrum of the initial morphological pattern, and allows the image to be filtered in order to reduce or increase the contributions of various spatial frequencies, with subsequent inverse transformation. The method is verified by analysis of the patterns observed for the polybutadiene--phthalic acid ether systems.