

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**Фізико-математичний факультет**  
**Кафедра фізики та методики її навчання**

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис) (прізвище, ініціали)  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Реєстраційний № \_\_\_\_\_

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОГО**  
**АНАЛІЗУ ПІД ЧАС ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ**  
**ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

Кваліфікаційна робота студента  
групи ФІм-23  
ступінь вищої освіти магістр  
спеціальності 014.08 Середня освіта (Фізика та  
астрономія)

**Бутолїна Кирила Дмитровича**

Керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор

**Соловійов Володимир Миколайович**

Оцінка:

Національна шкала \_\_\_\_\_

Шкала ECTS \_\_ Кількість балів \_\_

Голова ЕК \_\_\_\_\_

(підпис) (прізвище, ініціали)

Члени ЕК \_\_\_\_\_

(підпис) (прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис) (прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис) (прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис) (прізвище, ініціали)

## **ЗАПЕВНЕННЯ**

Я, Бутолін Кирило Дмитрович, розумію і підтримую політику Криворізького державного педагогічного університету з академічної доброчесності. Запевняю, що ця кваліфікаційна робота виконана самостійно, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. Я не надавав і не одержував недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Криворізького державного педагогічного університету ознайомлений. Чітко усвідомлюю, що у разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

## ЗМІСТ

Список скорочень.....	4
<b>Вступ</b> .....	5
<b>Розділ 1. Полімери та фотополімеризація</b> .....	10
1.1. Загальна характеристика полімерів та їхні властивості.....	10
1.2. Фотополімеризація: механізми, типи та основні параметри процесу .....	19
1.3. Сучасні підходи до дослідження процесів фотополімеризації .....	26
Висновки до розділу .....	30
<b>Розділ 2. Мультифрактальний аналіз як метод дослідження</b> .....	32
2.1. Основи мультифрактального аналізу: теорія та математичний апарат.....	32
2.2. Мультифрактальний аналіз детрендованих флуктуацій: теорія побудови та приклади використання.....	39
Висновки до розділу .....	50
<b>Розділ 3. Експериментальне дослідження процесу фотополімеризації</b> .....	53
3.1. Методика проведення експерименту: обладнання, матеріали, умови .....	53
3.2. Обробка експериментальних даних з використанням мультифрактального аналізу.....	56
3.3 Інтерпретація результатів та вплив умов фотополімеризації на структуру матеріалу .....	74
Висновки .....	77
Список використаних джерел .....	80
Анотація .....	84

## Список скорочень

Умовні Скорочення:

3D – Three Dimensional (тривимірний простір);

MF – MultiFracta (мультифрактал)

DFA - Detrended fluctuation analysis (аналіз детрендованих флуктуалій)

ДНК - Дезоксирибонуклеїнова кислота

РНК - Рибонуклеїнова кислота

ПВХ – Полівінілхлорид

PLA - Polylactic acid (полілактид)

PHAs – Polyhydroxyalkanoates (полігідроксіалканоати)

УФ - ультрафіолет

SLA - стереолітографія

DLP - цифрова обробка світла

Умовні позначення:

$\Delta G$  – енергія Гіббса

$\Delta H$  – ентальпія

$\Delta S$  – ентропія

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - етилен

## Вступ

Фотополімеризація як складний фізико-хімічний процес набуває дедалі більшого значення в сучасній науці та промисловості. Її широке застосування охоплює різноманітні галузі – від біомедичних технологій до 3D-друку, але багато аспектів протікання її механізмів залишається недостатньо дослідженими на кількісному і якісному рівнях. Відтак, актуальності набуває питання точного аналізу процесу фотополімеризації для забезпечення високої якості матеріалів, яке має значне практичне значення. Сучасна література свідчить про ефективність мультифрактального аналізу для вивчення складних систем, однак його застосування до фотополімеризації ще не отримало достатньої уваги. Це визначає необхідність детального вивчення процесів фотополімеризації з використанням мультифрактального підходу.

**Аналіз попередніх досліджень.** Полімери і зокрема, фотополімеризація досліджується дуже активно як зарубіжними, так і вітчизняними науковцями. Зокрема, Рагас М. та інші проаналізували сучасні матеріали і методи фотополімеризації, включаючи основні тенденції та недоліки у 3D-друці, а це в основному фотополімерні матеріали [21]. Strobl G. висвітлював фізику полімерів, розглядаючи їх структуру та поведінку у різних умовах, що є важливим для розуміння властивостей фотополімерів [23]. Zhang X., Liu H. разом з колегами присвятили свої дослідження аналізу часового ряду повітряного трафіку за допомогою методу мультифрактального аналізу з використанням техніки детрендованих флуктуацій, продемонструвавши ефективність мультифрактального підходу для виявлення закономірностей у часових рядах. Використовуючи метод DFA (Detrended Fluctuation Analysis), дослідники ідентифікували складну динаміку поведінки трафіку, що може бути застосована для прогнозування поведінки систем із сильною мультифрактальною структурою. Це дослідження є ключовим для розширення методології

мультифрактального аналізу та його інтеграції в прикладні науки. Серед вітчизняних дослідників Овсянкіна В.О. досліджує вплив фізичних полів на процеси структуроутворення і властивості полімерних систем, зокрема вивчала залежність властивостей полімерів від зовнішніх умов [5]. Савельєв Ю.В. і Янович В.І. працюють над створенням і застосуванням поліуретанів, що деградує у природному середовищі, зосереджуючи увагу на екологічних аспектах застосування полімерів [6]. Солодка Л.М., Побігай Г.А., Бурбан А.Ф. розробили методологічну базу для вивчення фізико-хімічних властивостей високомолекулярних сполук, публікуючи навчальні матеріали з цієї тематики [8]. Lazorenko O., Onishchenko A., Chernogor L. застосували методи мультифрактального аналізу для дослідження модельних сигналів, що дозволяє виявляти складні структури в даних, корисні для аналізу фотополімеризації [16]. Невлюдов І., Стрілець Р., Близнюк Д. працювали над математичним моделюванням для забезпечення якісних показників фотополімерного 3D-друку, що є практичним застосуванням фотополімеризації [4]. Мельник Л.І. досліджував хімію і фізику полімерів, зосереджуючись на їхніх фізико-хімічних властивостях і застосуванні [3]. Особливої уваги заслуговують роботи науковців кафедри фізики КДПУ, які у співавторстві з колегами досліджують фотополімеризації саме методами мультифрактального аналізу: Соловйов В.М., Слюсаренко М.А. [14]. Вагомий внесок у розвиток методів аналізу складних систем завдяки застосуванню Python як основного інструменту для моделювання зробив Соловйов В.М. [9]. Він описує процеси моделювання складних структур із використанням сучасних математичних підходів, і що важливо в нашому дослідженні, особливу увагу він приділяє програмному аналізу складних систем, таких як фрактальні та мультифрактальні структури.

**Мета дослідження:** застосування методу мультифрактального аналізу для вивчення процесів фотополімеризації та визначення його ефективності для оцінки параметрів і якості отриманих матеріалів.

**Завдання дослідження:**

- дослідити сучасний стан розвитку технологій фотополімеризації та її ключові характеристики;
- вивчити основи мультифрактального аналізу та його застосування для аналізу складних систем;
- розробити методику використання мультифрактального аналізу для дослідження процесу фотополімеризації;
- провести експериментальне дослідження фотополімеризації із застосуванням мультифрактального аналізу;
- оцінити ефективність методу для прогнозування якості матеріалів та їхніх властивостей.

**Об'єкт дослідження** – процеси фотополімеризації.

**Предмет дослідження** – характеристики процесу фотополімеризації, досліджувані методами мультифрактального аналізу.

**Матеріал дослідження.** Дослідження виконане на основі експериментальних даних, отриманих під час лабораторних досліджень процесів фотополімеризації з використанням відповідного обладнання. Для обробки використано результати аналізу наукових джерел, що стосуються методів мультифрактального аналізу фотополімеризації.

**Методи дослідження.** У роботі використано комплекс методів, зокрема, *експериментальні методи*: проведення фотополімеризації зразків за допомогою

світлодіодного джерела світла Jaxman U1 (довжина хвилі 365 нм) для створення полімерів у різних умовах. Інтенсивність світла контролювалася за допомогою вимірювача Ophir Photonics StarLite та стабілізатора струму E36106A (Keysight Technologies) вимірювання температурних змін у процесі фотополімеризації з використанням термопар Т-типу, підключених до приладу, розробленого Інститутом фізики Словацької академії наук; *детрендований флуктуаційний аналіз (DFA)*: використовувався для аналізу часових рядів, отриманих під час експерименту, а аналіз дозволив оцінити мультифрактальні властивості фотополімерів, виявити довготривалі кореляції та структурні неоднорідності; *аналіз узагальнених фрактальних розмірностей*, для оцінки неоднорідності структур полімерів та підтвердження мультифрактальності матеріалів .

В роботі були використані *математичні та статистичні методи*, а саме, методи обробки даних та побудови графіків. Ми використовували основні бібліотеки Matplotlib для візуалізації та Pandas для аналізу великих наборів даних. Основним інструментом для моделювання була мова Python, сам на використовуючи її були зроблені основні етапи аналізу та написані блоки кодів, які можна знайти по ходу виконання роботи. В роботі використано розрахунки параметрів мультифрактального спектру, таких як показник Реньї, для оцінки кореляційних властивостей полімерів. Було використано *моделювання та феноменологічний підхід*. Ми використовували феноменологічні моделі для опису кінетики, ці моделі включали рівняння швидкості реакції та враховували температурні впливи та ступінь затвердіння.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати можуть бути застосовані для вдосконалення методів контролю якості фотополімерів у промисловості, розробки нових технологій у 3D-друці, протезуванні, стоматології та оптичних системах. Матеріали дослідження



можуть стати основою для створення навчальних курсів з фізики полімерів та сучасних методів аналізу.

**Апробація роботи.** Деякі результати роботи доповідались на конференції «IV Всеукраїнська науково-методична інтернет-конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Розвиток інтелектуальних умінь і творчих здібностей учнів та студентів у процесі навчання дисциплін природничо-математичного циклу «ІТМ\*плюс-2023 Форум молодих дослідників»» [2], та були надруковані у тезах конференцій.

**Структура роботи.** Кваліфікаційна робота складається з трьох розділів.

Розділ 1. Полімери та фотополімеризація.

Розділ 2. Мультифрактальний аналіз як метод дослідження.

Розділ 3. Експериментальне дослідження процесу фотополімеризації.

Робота містить 85 сторінок основного тексту, 27 рисунків, 04 таблиць, список використаних джерел із 26 позицій.

## Розділ 1. Полімери та фотополімеризація

### 1.1. Загальна характеристика полімерів та їхні властивості

*Полімери* (від грец. *полі* – багато, *мерос* – частина) – природні і синтетичні сполуки, молекули яких складаються з великої кількості однакових або різних за будовою атомних угруповань, що багаторазово повторюються [3, с. 5]. Ці угруповання – мономери -- сполучені між собою хімічними або координаційними зв'язками в довгі лінійні або розгалужені ланцюги. По суті, полімери – це великі молекули, що складаються з повторюваних одиниць, які називаються мономерами, з'єднаних хімічними зв'язками у довгі ланцюги. Ці ланцюги утворюються в результаті процесу полімеризації, в якому окремі мономери взаємодіють один з одним, утворюючи структури різної довжини та форми. Мономери можна уявити як окремі блоки конструктора, які можна з'єднувати один за одним, щоб створити довгі ланцюги. Коли багато таких блоків з'єднуються разом, виходить полімер. Цей процес називається полімеризацією. Мономери, з яких складаються полімери, можуть мати різну хімічну природу, що дозволяє створювати полімери із специфічними фізико-хімічними властивостями.

Оскільки молекула полімеру має великі розміри та високу молекулярну масу ( $M > 5000 - 10000$ ), то молекулу прийнято називати макромолекулою, а самі полімери – високомолекулярними сполуками (ВМС). Однак не усі речовини з високою молекулярною масою відносяться до полімерів, а лише ті які мають ланцюгову будову [3, с. 5, 7].

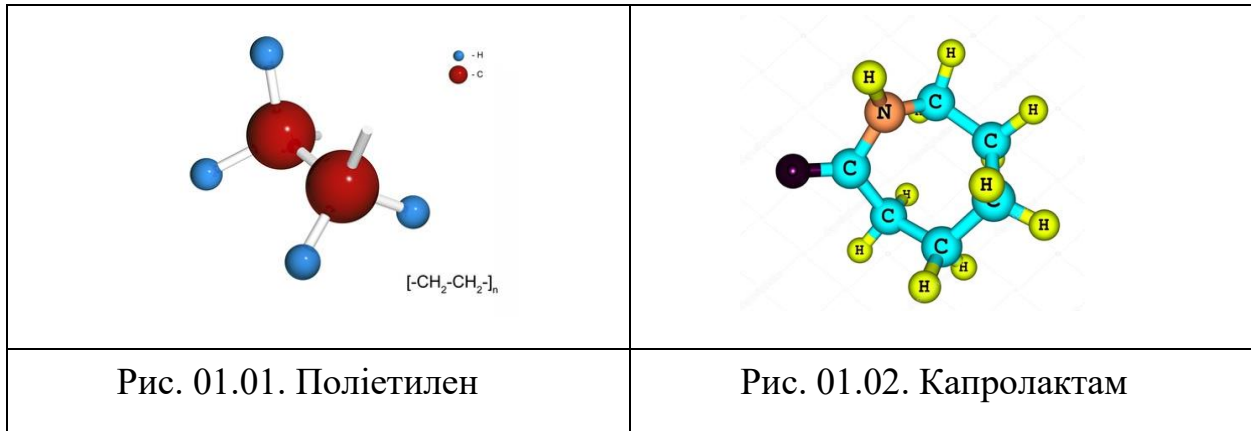
Полімерні ланцюги можуть мати лінійну або розгалужену структуру, яка визначає фізичні характеристики полімеру. У полімерах можуть бути присутні як ковалентні зв'язки між атомами в основному ланцюзі, так і слабкі міжмолекулярні взаємодії (наприклад, водневі зв'язки), які впливають на властивості матеріалу, зокрема на його міцність, гнучкість та термічну стійкість

[23, с. 3]. Важливим параметром полімеру є *ступінь полімеризації*, що визначає довжину полімерного ланцюга, а отже, і молекулярну масу полімеру. Більший ступінь полімеризації зазвичай забезпечує кращі механічні властивості полімеру, такі як міцність і стійкість до розтягнення [3, с. 7]. Від ступеня полімеризації  $n$  залежить розмір молекули полімеру, тобто по суті – це кількість повторюваних ланок у ланцюгу. За невеликого значення  $n$  (10–20) полімери мають рідку консистенцію та властивості легких масел. Із збільшенням  $n$  в'язкість речовини зростає, і вона набуває воскоподібної текстури. Коли ступінь полімеризації досягає приблизно 1000, полімер стає твердим. Ступінь полімеризації може бути дуже великим, досягати значень порядку  $10^4$ , і тоді довжина молекули сягає мікрометрів. Молекулярна маса полімеру визначається добутком молекулярної маси мономера на ступінь полімеризації і зазвичай знаходиться в межах від  $10^3$  до  $3 \cdot 10^5$ . Великі молекули полімерів мають труднощі з правильним упорядкуванням, тому їх структура може варіювати від аморфної (без чіткої упорядкованості) до частково кристалічної. Ступінь кристалічності полімеру багато в чому визначається формою та геометрією ланцюгів: що щільніше вони укладаються, тим більше полімер наближається до кристалічної форми. Однак навіть у найбільш кристалічних полімерах ця впорядкованість залишається неповною.

Залежно від типу мономерів, полімери можуть бути *гомополімерами* (складаються з однакових мономерів) або *кополімерами* (включають різні типи мономерів, ще називають сополімерами). Складніші структури, як-от *сітчасті полімери*, мають розгалужену архітектуру, яка надає їм унікальних властивостей, таких як підвищена стійкість до механічних навантажень [23, с. 6]. Таким чином, полімери можуть мати різну будову. Деякі з них схожі на рівні прямі лінії (лінійні полімери -- *linear*), інші можуть бути схожими на дерево з відгалуженнями (розгалужені полімери -- *branched*), існують також полімери, у яких ланцюги

з'єднуються між собою, утворюючи сітку (сітчасті полімери -- *crosslinked*). Ця структура багато в чому визначає, як полімер буде себе поводити. Наприклад, лінійні полімери можуть бути гнучкими, як нитка, а сітчасті полімери – міцнішими та стійкими, як гума. Коли кількість зв'язків є достатньо високою, утворюється тривимірний або просторовий мережевий полімер, у якому всі полімерні ланцюги у зразку з'єднані разом, щоб утворити одну гігантську молекулу. Легке зшивання використовується для надання хороших властивостей відновлення (пружності) полімерам, які будуть використовуватися як каучуки. Високий ступінь зшивання використовується для надання високої жорсткості та стабільності розмірів (в умовах тепла та стресу) полімерам, таким як фенолформальдегідні та сечовиноформальдегідні полімери [19, с. 19]. Розгалужені полімери утворюються при полімеризації, та поліконденсації, сітчасті полімери утворюються при вулканізації або твердінні термореактивних олігомерів.

У полімерах існує два основних типи зв'язків, які визначають їхні властивості та структуру: *ковалентні зв'язки*, що формують основний полімерний ланцюг, і *міжмолекулярні взаємодії*, що впливають на зв'язки між окремими полімерними ланцюгами. Ковалентні зв'язки є найміцнішими та найстійкішими хімічними зв'язками, які утворюються шляхом спільного використання електронів між атомами. У полімерах ковалентні зв'язки з'єднують окремі мономерні ланцюги, формуючи довгий полімерний ланцюг. Ковалентні зв'язки можуть виникати як між атомами одного елемента (наприклад -- поліетилен), так і між атомами різних елементів (наприклад -- капролактамі). Цей зв'язок є ключовим у формуванні структури полімерів, оскільки він забезпечує стабільність та збереження форми полімерних молекул навіть за високих температур або в агресивних середовищах [3, с. 16].



Кожен мономер в полімері має певну кількість активних ділянок, здатних до утворення ковалентних зв'язків. Під час полімеризації ці активні ділянки об'єднуються з іншими мономерами, формуючи міцні зв'язки, які значною мірою визначають механічну міцність, термостійкість і хімічну стійкість матеріалу. Міжмолекулярні взаємодії в полімерах значно слабші, ніж ковалентні зв'язки, але також відіграють важливу роль у визначенні фізичних властивостей матеріалу, оскільки впливають на розташування полімерних ланцюгів один відносно одного, що впливає на їхню міцність, еластичність і розчинність. Наприклад, полімери, які мають сильні міжмолекулярні зв'язки, часто є твердими та міцними матеріалами, в той час як слабші міжмолекулярні зв'язки надають матеріалу більшої гнучкості [23, с. 6].

Полімери класифікують за природою їх походження на дві основні групи: *природні* та *синтетичні*. Природні полімери – це великі молекули, які утворюються в живих організмах і виконують важливі біологічні функції. Найбільш відомими природними полімерами є білки, полісахариди та нуклеїнові кислоти. *Білки* складаються з амінокислот, з'єднаних між собою пептидними зв'язками. Основна функція білків – виконувати структурні, каталізаторні (ферментативні) та регуляторні ролі в організмі. Вони забезпечують стабільність клітинних мембран, беруть участь у процесах обміну речовин і передачі сигналів

між клітинами. *Полісахариди* – це полімери, утворені з моносахаридів; найвідомішими полісахаридами є целюлоза, крохмаль і глікоген. Полісахариди виконують функції збереження енергії (крохмаль у рослинах, глікоген у тварин) і забезпечують структурну підтримку (целюлоза в клітинних стінках рослин). *Нуклеїнові кислоти* (ДНК та РНК) є полімерними ланцюгами, що складаються з нуклеотидів і містять генетичну інформацію організмів і відповідають за її збереження, передачу та реалізацію. ДНК зберігає генетичний код, тоді як РНК бере участь у синтезі білків і передачі інформації в клітинах. Природні полімери мають високу біосумісність та здатність до біодеградації, що сьогодні є дуже важливим параметром для збереження довкілля. Так, здійснюються дослідження щодо уведення в синтетичні полімери природних компонентів, для того, щоб надати синтетиці здатності до біодеградації [6, с. 206].

Синтетичні полімери створюються людиною. Вони класифікуються на кілька основних груп залежно від їх властивостей і реакції на температуру: термопласти, терморективні полімери та еластомери. *Термопласти* – це полімери, які стають м'якими або рідкими при нагріванні і повертаються до твердого стану при охолодженні. Це означає, що їх можна повторно формувати без істотної втрати властивостей. Термопласти широко використовуються у виробництві упаковки, іграшок, деталей для автомобілів тощо. Прикладами термопластів є поліетилен, полівінілхлорид (ПВХ) і полістирол. *Терморективні полімери* – це полімери, які під час нагрівання незворотно твердіють. Після затвердіння вони не можуть бути повторно розплавлені чи перероблені, оскільки мають тривимірну сітчасту структуру, яка надає їм високу міцність і стійкість до розчинників та температури. Терморективні полімери використовуються у виробництві електроізоляційних матеріалів, клеїв та фарб. До цієї групи належать епоксидні смоли, фенольні смоли та поліуретани. *Еластомери* – це полімери, які можуть значно розтягуватися і повертатися до початкової форми після зняття

навантаження. Еластомери мають високу гнучкість завдяки особливій структурі ланцюгів, які легко деформуються, а потім відновлюються. Найвідомішим прикладом еластомера є гума, що використовується для виготовлення шин, прокладок, шлангів та інших виробів.

Полімери мають унікальні фізико-хімічні властивості, які значною мірою визначають їх придатність для різних застосувань. Ці властивості залежать від молекулярної структури, довжини полімерного ланцюга та типу взаємодій між молекулами. Основними фізико-хімічними характеристиками полімерів є їхні механічні властивості, такі як міцність, еластичність та пластичність. На ці характеристики значний вплив має молекулярна маса полімеру. *Міцність* полімеру відображає його здатність витримувати механічні навантаження без руйнування. Вона визначається структурою полімерного ланцюга, міцністю ковалентних зв'язків та міжмолекулярними взаємодіями. Чим довші ланцюги і більше міжмолекулярних зв'язків, тим міцнішим є полімер. Полімери з високим ступенем кристалічності, де молекули мають впорядковану структуру, зазвичай є міцнішими за аморфні полімери. Підвищення молекулярної маси також збільшує міцність, оскільки довші ланцюги забезпечують більше зв'язків між молекулами. *Еластичність* полімеру визначає його здатність до відновлення початкової форми після зняття навантаження. Еластичні полімери, такі як гума, можуть значно розтягуватися і повертатися до початкового стану завдяки гнучкості ланцюгів, що легко змінюють форму, а потім повертаються до початкової конфігурації. На еластичність полімеру впливає також молекулярна маса: полімери з вищою молекулярною масою зазвичай мають більшу еластичність завдяки їх здатності створювати сильні міжмолекулярні зв'язки, які дозволяють їм краще відновлювати форму. *Пластичність* – це здатність полімеру зберігати деформацію після зняття навантаження. Полімери з низькою кристалічністю, як правило, мають вищу пластичність, оскільки їх молекули

можуть легко змінювати розташування одна відносно одної без утворення тріщин чи розривів. Пластичність також залежить від молекулярної маси: полімери з середньою молекулярною масою мають високу пластичність, оскільки їх ланцюги достатньо довгі для створення зв'язків, але водночас мають деяку гнучкість [19, с. 33-34].

Теплові властивості полімерів визначають їхню поведінку за різних температурних умов. Вони залежать від структури полімерного ланцюга, наявності міжмолекулярних зв'язків та ступеня кристалічності. *Температура плавлення* – це температура, за якої кристалічні полімери переходять із твердого стану в рідкий. Полімери з високою кристалічністю мають чітко визначену температуру плавлення, оскільки їх молекули впорядковано розташовані, а зв'язки між ними міцні. Чим вищою є молекулярна маса полімеру і кристалічність, тим вища температура плавлення. Наприклад, поліетилен і поліпропілен, що мають частково кристалічну структуру, плавляться при температурі 100--170 °С. Аморфні полімери, навпаки, не мають чіткої температури плавлення, а замість цього переходять через зону розм'якшення. *Температура склування* – це температура, при якій аморфний полімер або його аморфні ділянки переходять із твердого, склоподібного стану в еластичний, гумоподібний стан. Це важливий параметр, який вказує на термостійкість полімеру. Вище за температуру склування полімери стають еластичними, а нижче – залишаються твердими та крихкими. Наприклад, температура склування для полістиролу становить приблизно 100 °С, тоді як для поліетилену – нижче - 100 °С. *Склування* -- це процес переходу легкорухливої рідини в твердий стан без зміни фази, тобто зі збереженням ближнього порядку; відповідно склування не є фазовим переходом [3, с. 93], [19, с. 29]. *Теплостійкість полімеру* визначає його здатність зберігати механічні властивості при високих температурах. Полімери з високою теплостійкістю можуть витримувати високі температури без значної



деформації чи втрати міцності. Для підвищення теплостійкості синтетичних полімерів у їх склад часто додають термостабілізатори або підвищують кристалічність матеріалу. Полімери, що використовуються для ізоляції та в авіаційній промисловості, мають високу теплостійкість. *Морозостійкість полімеру* визначає його здатність зберігати еластичність і міцність при низьких температурах. При охолодженні нижче температури склування більшість полімерів стають крихкими, що знижує їхню стійкість до ударів та розтягування. Високомолекулярні та еластомерні полімери зазвичай мають вищу морозостійкість, що дозволяє їм використовуватися у виробках, які експлуатуються при низьких температурах, наприклад, у шинах, ущільнювачах і в будівельних матеріалах для північних регіонів.

Оптичні властивості полімерів визначають їхню взаємодію зі світлом, що робить ці матеріали придатними для використання в оптиці, освітленні, виготовленні лінз та інших виробках. *Прозорість* полімеру залежить від ступеня впорядкованості молекулярної структури. Аморфні полімери, такі як полікарбонат і полістирол, часто є прозорими, оскільки їхні молекули мають неупорядковану структуру, що не розсіює світло. У кристалічних полімерів молекули впорядковані, тому вони частіше є непрозорими або напівпрозорими. Прозорі полімери знаходять застосування у виробництві лінз, захисних екранів, медичних контейнерів та оптичних приладів. *Показник заломлення* полімеру визначає, як сильно світло змінює напрямок при проходженні через матеріал. Полімери з високим показником заломлення здатні значно викривляти світловий потік, тому використовуються в оптичних приладах і освітлювальних системах. Значення показника заломлення залежить від хімічної структури полімеру: матеріали з більш щільними атомними структурами зазвичай мають вищий показник заломлення.

Електричні властивості полімерів визначають їхню здатність проводити або ізолювати електричний струм, що впливає на використання цих матеріалів у різноманітних електронних пристроях. Більшість полімерів є добрими ізоляторами, бо мають дуже низьку електропровідність. Це робить їх придатними для використання в якості електроізоляційних матеріалів, наприклад, у кабельних покриттях та електронних пристроях. Та існують полімери, які можуть проводити електричний струм (провідні полімери), завдяки особливим хімічним домішкам або структурам. Такі полімери знаходять застосування у виробництві органічних світлодіодів, сенсорів та сонячних батарей.

Хімічні властивості полімерів характеризують їхню стійкість до різних хімічних речовин, зокрема до кислот, лугів, розчинників та інших агресивних середовищ. Полімери мають різний рівень хімічної стійкості, що залежить від їх структури. Полімери з міцними ковалентними зв'язками, наприклад, поліетилен або політетрафторетилен (тефлон), мають високу стійкість до дії більшості хімічних реагентів. Такі матеріали використовуються в агресивних середовищах, наприклад, для хімічної упаковки або захисного покриття обладнання. Водночас деякі полімери можуть легко розкладатися під дією органічних розчинників або під впливом кислот і лугів, що обмежує їх використання. Полімери мають різну здатність до розчинення у рідинах. Деякі полімери розчиняються в органічних розчинниках, утворюючи розчини, які можна використовувати для створення плівок або покриттів. Інші полімери є практично нерозчинними в будь-яких розчинниках через високу міцність міжмолекулярних зв'язків. Розчинність залежить від хімічної структури полімеру, полярності його ланцюгів та взаємодії з молекулами розчинника.

Полімери мають величезне значення у сучасній науці й промисловості, оскільки їх унікальні властивості дозволяють застосовувати їх у широкому спектрі галузей. В медицині, полімери використовуються для створення

біосумісних матеріалів, наприклад, для імплантів, хірургічних швів, що здатні розсмоктуватися, та систем доставки ліків по організму. Зокрема, біополімери, як-от полілактид (PLA) і полігідроксіалканоати (PHAs), відзначаються здатністю до біодеградації, що робить їх особливо важливими для біомедичних та екологічно безпечних застосувань у медицині та харчовій промисловості, наприклад, для створення пакувальних матеріалів і навіть їстівних оболонок [11;18]. В електроніці полімери використовуються для виготовлення легких, гнучких та провідних матеріалів, які можна застосовувати в сенсорах, дисплеях і навіть у пристроях накопичення енергії. Для авіаційної та автомобільної промисловостей важливі легкі, міцні полімери, що знижують вагу транспортних засобів і тим самим сприяють економії палива та зменшенню викидів. Синтетичні полімери, такі як вуглецеві волокна, часто використовують для конструкцій, що піддаються високим навантаженням, оскільки вони мають високу міцність і стійкість до впливу хімічних речовин. Інноваційні розробки у сфері полімерів включають біополімери та полімери для фотоніки, які відкривають нові можливості в оптиці, зокрема для медичних і телекомунікаційних пристроїв. Такі матеріали часто забезпечують високу прозорість і можуть спрямовувати світло, що робить їх перспективними для сучасної електроніки й фотоніки.

Разом з тим полімери спричиняють серйозні екологічні виклики, зокрема через тривалий розклад і забруднення, що виникає під час їх утилізації. Відходи пластикових полімерів займають значну частину звалищ і є загрозою для екосистем. Тому розробка біодеградабельних полімерів та ефективніші способи переробки залишаються важливими напрямками досліджень і розробок [11;6].

## 1.2. Фотополімеризація: механізми, типи та основні параметри процесу

На сьогодні існують чотири основні методи синтезу полімерів: полімеризація, поліконденсація, ступенева полімеризація та реакції

перетворення. Найбільш поширеними серед них є полімеризація та поліконденсація. Полімеризація є процесом, у якому молекули мономерів поступово приєднуються до активного центру, розташованого на кінці зростаючого ланцюга. Цей метод є типовим для мономерів з подвійними зв'язками. Полімеризація проходить без утворення побічних продуктів, тому хімічний склад полімеру залишається таким же, як і у вихідних мономерів. Залежно від природи активного центру полімеризація поділяється на радикальну або іонну. Поліконденсація ж являє собою реакцію, де високомолекулярні сполуки утворюються з кількох молекул мономерів різної чи однакової структури. Цей процес відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп з виділенням низькомолекулярних побічних продуктів, таких як вода, аміак або спирт. Через це хімічний склад полімеру, що утворюється, відрізняється від складу вихідних речовин – мономерів (див.: [3, с. 40]).

*Полімеризація* передбачає послідовне приєднання молекул низькомолекулярних сполук – мономерів – до активного центру зростаючого полімерного ланцюга. У результаті утворюються довгі молекули з високою молекулярною масою. Існує декілька механізмів полімеризації, які відрізняються за природою активного центру та особливостями росту ланцюга: *радикальна* полімеризація ініціюється утворенням вільних радикалів, які атакують подвійні зв'язки мономерів, характеризується високою швидкістю і низькою селективністю; *йонна* полімеризація протікає за участю іонних активних центрів (катіонів або аніонів), відрізняється високою селективністю та дозволяє отримувати полімери з вузьким молекулярно-масовим розподілом. Також активно впроваджується в технологію *координаційна* полімеризація, що каталізується перехідними металами (каталізаторами Циглера-Натта),<sup>1</sup> які утворюють координаційні сполуки з мономерами; вона забезпечує високий

---

<sup>1</sup> Прикольні штуки, мені сподобалися, далі займуся ними.

ступінь контролю над процесом полімеризації та дозволяє отримувати полімери зі специфічною структурою [3, с. 64].

Радикальною полімеризацією називають процес, під час якого ланцюги полімерів ростуть і є вільними макрорадикалами. На сьогоднішній день цей метод синтезу використовується для виробництва 75% всіх полімерів у світі. В промисловості радикальною полімеризацією отримують такі масові полімери, як поліетилен (ПЕ), полівінілхлорид (ПВХ) і полістирол (ПС). Широке застосування цього методу в промисловості обумовлено кількома причинами: низькою чутливістю до домішок у реакційному середовищі та вибірковістю деяких мономерів, тобто їх здатністю полімеризуватися під дією вільних радикалів (наприклад, вінілхлорид і вінілацетат).

Кінетика полімеризації описується системою диференціальних рівнянь, що враховують стадії ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга. Швидкість полімеризації залежить від багатьох факторів, таких як:

- природа мономерів – хімічна будова, електронна густина подвійних зв'язків;
- тип ініціатора – природа активних центрів, швидкість розкладання;
- каталізатор – природа каталітичної системи, концентрація;
- розчинник – природа розчинника, його діелектрична проникність;
- температура -- впливає на швидкість елементарних актів;
- концентрація мономерів – впливає на швидкість росту ланцюга.

Термодинамічна доцільність полімеризації визначається зміною вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ). Для того, щоб процес відбувався самодовільно,  $\Delta G$  повинна бути від'ємною. Крім того, важливу роль відіграє ентропія процесу, яка пов'язана зі зменшенням числа молекул при утворенні полімеру. Вільна енергія Гіббса ( $\Delta G$ )

– це енергетичний баланс, який враховує енергію, що виділяється або поглинається під час реакції (ентальпія,  $\Delta H$ ), та впорядкованість системи, яка змінюється під час реакції (ентропія,  $\Delta S$ ). Формула виглядає так:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , де  $T$  – температура. Під час полімеризації багато маленьких молекул об'єднуються в одну велику. Це зменшує кількість частинок у системі, і, як наслідок, зменшується ентропія. Менша ентропія створює «опір» реакції, адже система прагне до хаосу. Тому, щоб полімеризація була термодинамічно доцільною, потрібно, щоб  $\Delta H$  (енергія, що виділяється під час утворення зв'язків) компенсувала втрату ентропії. Уявімо, що ми полімеризуємо етилен ( $C_2H_4$ ) у поліетилен (пластик). Тоді, в етилені кожна молекула має подвійний зв'язок, який розривається, щоб утворити нові ковалентні зв'язки між атомами в ланцюзі. Це виділяє енергію ( $\Delta H < 0$ ), але зменшується кількість частинок, тому ентропія зменшується ( $\Delta S < 0$ ). Отже, для того, щоб полімеризація відбулася, енергія, що виділяється, повинна бути достатньою, щоб компенсувати втрату ентропії.

Полімеризація може відбуватися за різними механізмами, але має основні етапи: (1) ініціація – процес починається з активації мономерів за допомогою ініціатора, який може бути хімічною речовиною, світлом або теплом; (2) розвиток ланцюга -- активовані мономері починають з'єднуватися один з одним, утворюючи довгі ланцюги полімерів; (3) обмеження ланцюга, що може бути в двох видах. Одна з реакцій обмеження ланцюга -- *термінація* – процес завершується, коли ланцюг більше не може рости, наприклад, через рекомбінацію або диспропорціонування; термінація – це по суті «загибель» активного центру внаслідок його взаємодії з іншим активним центром, сторонньою речовиною чи в результаті молекулярної перебудови [3, с. 43]. Інша реакція обмеження ланцюга – передача ланцюга – це перехід активного центру

на мономер, полімер, розчинник та ін. В результаті передачі ланцюга знижується молекулярна маса полімеру.

*Фотополімеризація* – це метод виготовлення високозшитих полімерних сіток,<sup>2</sup> у якому ініціація хіміко-фізичної реакції відбувається шляхом впливу на світлочутливі мономерні за допомогою високоінтенсивного, як правило, ультрафіолетового (УФ), джерела світла. Фотополімеризація є одним із найефективніших методів досягнення квазімиттєвої полімеризації. Її величезний потенціал полягає у простому та швидкому виробництві матеріалів зі спеціальними властивостями, що призводить до широкого спектру потенційних застосувань. Практичні застосування фотополімеризації включають виробництво покриття, тканинну інженерію, фотолітографію, виготовлення мікрофлюїдних пристроїв, 3D-прототипування та 4D біодрук [17].

Важливими характеристиками фотополімеризації є формула без розчинників, здатність затверджувати полімер за умов температури навколишнього середовища (що особливо важливо для термочутливих матеріалів), низьке енергоспоживання, а також просторовий і часовий контроль над полімеризацією [12]. Крім того, підвищення температури в результаті екзотермічної природи реакції можна контролювати шляхом зміни інтенсивності опромінення та довжини хвилі. Однак існує також ряд проблем і складнощів, пов'язаних з фотополімеризацією, включаючи об'ємну усадку та напругу, наявність полімеру, який не прореагував, потенційно екстрагованого полімеру, і

---

<sup>2</sup> Високозшиті полімерні сітки – це полімери, у яких молекулярні ланцюги з'єднані один з одним за допомогою великої кількості хімічних зв'язків (зшивок), утворюючи тривимірну структуру. Їм властива тривимірна сітка, відповідно ланцюги полімерів пов'язані не тільки по довжині, але й у поперечному напрямку, формуючи «сітку». Високозшиті полімери мають значну кількість таких зв'язків, що робить їх дуже міцними. Завдячуючі тривимірній сітчастій структурі ці матеріали стійкі до високих температур, розчинників і механічних деформацій. Процес, у якому зшивання відбувається під впливом світла, наприклад, ультрафіолетового, або коли використовуються спеціальні речовини – фотоініціатори, називається – фотополімеризацією.

сприйнятливості до інгібування кисню у випадку вільнорадикальної фотополімеризації [17].

Одним з вирішальних факторів у фотополімеризації є досягнутий ступінь затвердіння, оскільки він значно впливає на механічні властивості полімерів. Ступінь затвердіння  $\alpha$  дорівнює нулю на початку реакції росту ланцюга або зшивання. Він збільшується з часом у процесі фотополімеризації за рахунок росту полімерних ланцюгів. Фотохімічна або фотоініційована полімеризація відбувається, коли радикали утворюються ультрафіолетовим і видимим світлом опромінення реакційної системи. Загалом поглинання світла призводить до утворення радикалів одним із двох шляхів:

(1) деякі сполуки в системі зазнають збудження шляхом поглинання енергії та подальшого розкладання на радикали;

(2) деякі сполуки піддаються збудженню, і збуджені види взаємодіють з другою сполукою (шляхом передачі енергії або окислювально-відновної реакції) з утворенням радикалів, що походять від останньої та/або першої сполуки.

Механізм фотоініціації в реакційній системі не завжди чіткий і може включати обидва шляхи [19, с. 218]. Фотоініціація має кілька переваг. Полімеризація може бути просторово спрямована (тобто обмежена певними регіонами) і вмикатися та вимикатися шляхом вмикання та вимкання джерела світла. Швидкість ініціації може бути дуже високою та контролюється комбінацією джерела радикалів, інтенсивності світла та температури. У промисловій фотополімеризації зазвичай використовуються системи без розчинників, які мають значні переваги як з економічних, так і екологічних міркувань. Суттєвим обмеженням фотополімеризації є низьке проникнення світлової енергії через товщину матеріалу. Однак фотополімеризація добре підходить для поверхневих та інших тонкошарових застосувань у поліграфічній промисловості та нанесенні покриттів.



Фотоініційована катіонна полімеризація є широко використовуваною технікою сьогодні, і вона була вдосконалена в 1970-х роках завдяки відкриттю Кривелло генераторів фотокислот (PAG). В принципі, фотоліз фотоініціатора досягається опроміненням УФ-світлом, завдяки чому утворюються суперкислоти, які можуть ініціювати полімеризацію. Поширеними катіонними фотоініціаторами є солі діариліодонію, солі триарилсульфонію, солі діазонію та їхні похідні. Протион відіграє важливу роль в активності та стабільності утвореного катіону карбону та ефективності полімеризації. Великі аніони, такі як  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  і  $\text{PF}_6^-$  є дуже слабкими нуклеофілами через розподіл заряду. Таким чином, суперкислоти, які утворюються з PAG, є дуже стабільними ініціаторами і мають незначну тенденцію до реакцій обриву ланцюга. Основними недоліками є низька розчинність фотоініціаторів у неполярних мономерів і смуга поглинання в глибокій УФ-області, яка не перекривається зі смугою випромінювання видимого світла [17].

Застосування фотополімеризації дуже широке:

- надшвидке висихання лаків, друкарських фарб, покриттів (декоративних і захисних) для металу, паперу, дерева, пластмас;
- надшвидке висихання декоративних та захисних покриттів для нігтів у манікюрі та педикюрі, що робить такі матеріали зручними не лише для декоративного і захисного покриття, але й для протезування нігтьової пластини;
- у фотолітографії для виготовлення інтегральних і друкованих схем; в голографії та стереолітографії;
- пломбування та протезування у стоматології, затвердіння зубних реставрацій, кісткових цементів і адгезивних композицій.

Фотополімеризацію можна використовувати з термочутливими субстратами, оскільки полімеризація відбувається швидко навіть за температури навколишнього середовища. Джерела лазерного світла мають переваги високої

інтенсивності, що призводить до вищої швидкості реакції, покращеної роздільної здатності зображення та глибшого проникнення в субстрати. Фотополімеризація використовується у фотоіндустрії. Розробка друкованої схеми передбачає покриття мідно-ламінатної підкладки фоторезистом з подальшим опроміненням через маску з прозорими ділянками, що відповідають бажаній мідній схемі. Невідкриті ділянки не затвердіють і легко розчиняються розчинником. Потім мідь вибірково витравлюється з неекспонованих ділянок. Під час процесу травлення мідь під відкритими ділянками захищена полімерним покриттям. Потім це полімерне покриття видаляється, щоб отримати бажану мідну друковану схему.

Фотополімери широко використовуються в 3D-друку, де вони шар за шаром використовуються для створення твердих об'єктів. Фотополімери необхідні в таких процесах, як стереолітографія (SLA) і цифрова обробка світла (DLP), де вони складають основу друкованих деталей. Фотополімеризацію успішно застосовують у медичному моделюванні, що дозволяє створення точних 3D моделей різних анатомічних ділянок пацієнта на основі даних комп'ютерного сканування. Висока роздільна здатність цієї техніки також робить її ідеальною для всіх типів прототипування, а також для масового виробництва. Процеси кубової полімеризації чудово підходять для виготовлення деталей із дрібними деталями та гладкою поверхнею. Це робить їх ідеальними для ювелірних виробів, лиття по моделю, а також багатьох стоматологічних і медичних застосувань. Розвиток матеріалів також дозволив друкувати малотиражні форми для лиття під тиском. Основними обмеженнями для кубової полімеризації є розмір конструкції та міцність деталей.

### 1.3. Сучасні підходи до дослідження процесів фотополімеризації

Фотополімеризація є складним багатостадійним процесом, що включає ініціювання, ріст та завершення ланцюга реакцій під впливом світлового випромінювання. Для її детального вивчення розроблено кілька теоретичних моделей, серед яких кінетичні та механістичні підходи займають центральне місце.

*Кінетичні моделі* фотополімеризації спрямовані на опис хімічних і фізичних процесів, що відбуваються під час полімеризації з метою прогнозування швидкості реакції та характеристик кінцевого полімеру. Основні механізми поділяються на радикальні та катіонні. У радикальній фотополімеризації активні центри утворюються шляхом фотохімічного розпаду ініціаторів, таких як ацетофенони або бензоїлперокси, що активуються ультрафіолетовим або видимим світлом [17, с. 2; 19, с. 382]. Цей механізм є основним у створенні фотополімерних матеріалів завдяки його високій ефективності. Натомість катіонна фотополімеризація базується на утворенні катіонів, які ініціюють ріст полімерного ланцюга. Вона є ключовою для синтезу матеріалів із високою термостійкістю та хімічною стійкістю, наприклад, епоксидних смол [17, с. 5; 23, с. 419].

Механістичні підходи зосереджені на вивченні природи активних центрів і реакцій ініціювання, росту та завершення ланцюга. Радикальні механізми забезпечують швидкий ріст полімерних ланцюгів, тоді як катіонні процеси дозволяють досягти високої ступені зшивання. Активні центри формуються в результаті фотохімічного розпаду ініціаторів, таких як йодонійові солі у випадку катіонних механізмів [17, с. 12; 19, с. 390]. Ефективність процесу залежить від правильного вибору довжини хвилі випромінювання, що відповідає спектру поглинання ініціаторів [23, с. 422].

Загалом, кінетичні та механістичні моделі фотополімеризації є основою для дослідження й розробки сучасних полімерних матеріалів. Вони забезпечують

глибоке розуміння складних хімічних і фізичних процесів, дозволяючи оптимізувати фотополімеризацію для широкого спектра застосувань у науці та промисловості.

Для глибшого розуміння фотополімеризації широко використовуються математичні моделі, які дозволяють враховувати вплив різних параметрів, таких як інтенсивність світла, концентрація мономерів та температура. Феноменологічні моделі описують процеси на макрорівні, тоді як механістичні моделі включають детальні хімічні реакції, що лежать в основі процесу [17, с. 10]. Вони є важливим інструментом для прогнозування властивостей полімерів і оптимізації технологічних параметрів.

Симуляції процесу затвердіння вимагають аналітичних моделей для точного опису складного механізму реакції та кінетики, коли система швидко переходить від мономерної композиції до полімерної суміші. Моделі для опису поведінки затвердіння можна в цілому класифікувати як енергетичні або кінетичні моделі. *Моделі енергетичного затвердіння*, як випливає з назви, описують фотополімеризацію з енергетичної точки зору та базуються на прямому зв'язку між інтенсивністю випромінювання, профілем випромінювання та енергією. Ці моделі припускають, що процес затвердіння починається, коли досягається критичне значення енергії, тобто параметр, що залежить від матеріалу. Отже, використовуючи енергетичні моделі, передбачається, що фотополімер затвердіє, тобто смола затверділа, коли, наприклад, енергія, що випромінюється в смолу, досягає або перевищує певне порогове значення. Основним недоліком енергетичних моделей є те, що вони надають інформацію про те, досягнуто затвердіння чи ні, але вони не надають інформацію про ступінь затвердіння, яка, тим не менш, є вирішальною для правильного прогнозування механічних характеристик полімеру [17].

Навпаки, кінетичні моделі здатні розрізняти різні ступені затвердіння, які впливають на механічні властивості полімеру. Кінетичні моделі бувають *механістичними* (неемпіричними) та *феноменологічними* (емпіричними або напівемпіричними), і всі вони спрямовані на прогнозування еволюції ступеня затвердіння як функції часу.

Опис фотополімеризації з механістичної точки зору означає, що розглядається повна схема послідовних і конкурентних реакцій, які відбуваються під час реакції затвердіння (наприклад, ініціація, поширення, припинення). Ступінь затвердіння оцінюється шляхом розв'язання низки диференціальних рівнянь, що базується на традиційній кінетиці дії маси і може бути використаний для визначення динамічної концентрації, тобто еволюції однієї або кількох змінних реагентів у процесі затвердіння як функції часу та простору (залежно від моделі) [17].

Альтернативою механістичним моделям є так звані феноменологічні моделі, які формулюються в термінах ступеня затвердіння, і їх набагато легше застосувати порівняно з механістичними моделями. Метою феноменологічних підходів є опис процесу затвердіння за допомогою однієї реакції. Незважаючи на те, що під час процесу затвердіння відбувається кілька одночасних реакцій, для опису кінетики затвердіння використовується одне просте емпіричне рівняння швидкості. Рівняння швидкості має такий загальний вигляд  $\frac{d\alpha}{dt} = K_c(T) f(\alpha)$ , де  $\frac{d\alpha}{dt}$  позначає швидкість реакції,  $\alpha$  позначає ступінь затвердіння,  $K_c$  позначає хімічно контрольовану константу швидкості як функцію температури  $T$ ,  $f(\alpha)$  є функцією ступеня затвердіння. Феноменологічні моделі ігнорують хімічні деталі та підганяють дані до математичної функціональної форми, де константи моделі визначаються на основі експериментальних процедур.

## Висновки до розділу

У першому розділі дипломної роботи детально розглядалися загальні властивості полімерів, механізми і види фотополімеризації, а також сучасні підходи до вивчення цього процесу. Було проведено огляд теоретичної бази, який дозволив сформулювати основу для подальших експериментальних досліджень та аналізу.

### Основні результати дослідження

**Властивості і класифікація полімерів.** В результаті було показано, що полімер являє собою полімерне з'єднання, і за своєю структурою він володіє унікальними фізико-хімічними властивостями, такими як механічна міцність, еластичність, термостійкість, хімічна стійкість, тощо. Полімери поділяються на природні і синтетичні, кожен вид має специфічні властивості і області застосування.

**Фотополімеризація як метод синтезу полімерів.** Показано, що фотополімеризація є дуже ефективним методом формування 3D полімерної сітки за допомогою ультрафіолетових променів. Визначено основний механізм фотополімеризації: радикали та катіони. Основними перевагами цього методу є низьке енергоспоживання, можливість регулювати температуру, швидке затвердіння, а також точний просторовий контроль реакції.

**Сучасний підхід до вивчення фотополімеризації.** Розглянуто кінетичні та механістичні моделі, що дозволяють детально проаналізувати динаміку фотополімеризації та спрогнозувати властивості кінцевого матеріалу. Особливу увагу приділено феноменологічним моделям, які описують процес затвердіння за допомогою емпіричних рівнянь.

### Практична значимість отриманих результатів

Отримані знання мають значний практичний потенціал. Зокрема, розуміння механізму фотополімеризації дозволяє створювати полімери з бажаними властивостями в різних областях, таких як 3D-друк, стоматологія, виробництво оптичних матеріалів, упаковка, тощо. Окрім того, описаний метод є основою для подальшого застосування лінійного аналізу при вивченні полімерних структур.

#### Перспективи подальших досліджень

Подальше вивчення механізму фотополімеризації є перспективним напрямком для розробки нових матеріалів з передбачуваними властивостями. Особливий інтерес представляє вивчення впливу різних фізичних факторів (температури, довжини хвилі випромінювання) на формування полімерних структур. Також актуальні дослідження біосумісності та екологічної безпеки нових фотополімерів.

## Розділ 2. Мультифрактальний аналіз як метод дослідження

### 2.1. Основи мультифрактального аналізу: теорія та математичний апарат

*Мультифрактальний аналіз* -- це потужний інструмент, який використовується для вивчення складних систем з нерівномірною структурою. Він дозволяє зрозуміти, як різні частини системи масштабуються та з якою швидкістю. Цей метод особливо корисний для аналізу систем, що демонструють самоподібність у різних масштабах, таких як фрактали.

*Фрактал* – це фігура, яка має сильну шорстку (порізану) поверхню або форму, основною математичною властивістю якого є *самоподібність* в будь-якому масштабі. Тобто не важливо, який розмір об'єкта – він більше-менш одномірно буде змінюватись при різному рівні збільшення. Так, при збільшенні маленькі фрагменти фрактала стають схожі на великі, а в ідеальному випадку – така самоподібність призводить до того, що об'єкт є **інваріативним** щодо розтягування. Інваріативність до розтягування говорить про те, що об'єкту притаманна **дилатаційна симетрія**, яка передбачає незмінність основних геометричних особливостей фрактала при зміні масштабу. Але слід також зазначити, що властивість точної самоподібності – характерна лише для **регулярних фракталів**. Якщо у момент алгоритм побудови фракталів додати елемент випадковості – то виникають **випадкові фрактали**. Відмінність між регулярними та випадковими фракталами, полягають в різниці досягнення самоподібності. Для регулярних фракталів – самоподібність це факт, на будь-якому масштабі, але для досягнення самоподібності для випадкових фракталів – потрібно виконати відповідне усереднення за всіма статистично незалежними реалізаціями об'єкта. При цьому збільшена частина фрактала не точно ідентична вихідному фрагменту, проте їхні статистичні характеристики збігаються.

Вступ до фрактальної геометрії



Фрактальна геометрія зустрічається достатньо часто в нашому житті – як в природі, так і в абстрактних математичних прикладах. У математиці фрактал – це абстрактний об'єкт. Це може бути крива (наприклад, функція Вейєрштрасса) або геометрична фігура (наприклад, трикутник Серпінського). Працюючи з математичними фракталами, ми буквально вдивляємося в нескінченність. Це пояснюється тим, що основна форма математичних фракталів нескінченна, що можна проілюструвати на прикладі природнього об'єкту, який обмежений у своєму фрактальному масштабуванні (броколі не може бути того самого розміру, що і молекула), коли як штучні фрактали можуть демонструвати ту ж саму форму, навіть коли масштабування наближається до нескінченності. Завдяки цьому, подібні статистичні інструменти можна використовувати для аналізу фрактальних форм навіть при різних рівнях масштабування. Таким чином, штучні фрактали можуть бути корисними як моделі реальності при описі та моделюванні природних об'єктів. Завдяки таким властивостям математичних фракталів – їх все більше залучають до найрізноманітніших галузей науки – астрономія, медицина, комп'ютерна графіка, передбачення явищ (таких як землетруси або рух фінансів на ринку), тощо.

### Фрактальна розмірність

Введення такого поняття як фрактал було викликано багатьма факторами, але основною його задачею, на момент створення, було визначення відстані між двома точками на кривій. Для ілюстрування – в якості кривої використаємо берегову лінію, а відстань між двома точками – буде відображати її довжину.



Рис. 02.01: Визначення довжини берегової лінії між точками А та В [9, с. 160]:

Позначимо відстань по прямій між точкам А та В літерою  $R$ . Тоді, для знаходження відстані  $R$  між точками А та В – візьмемо та розташуємо по берегу жорстко зв'язані один з одним вузли так, щоб відстань між сусідніми вузлами дорівнювала  $l = 20$  км. У такому випадку довжину берегової лінії в кілометрах між точками А і В ми приймемо тоді рівною числу вузлів мінус один, помноженому на 20:  $1 \cdot 20$ . Наступне вимірювання цієї довжини ми зробимо так само, але відстань між сусідніми вузлами зробимо вже рівною  $l = 2$  км.

Виходить, що результати цих вимірювань були різними. Коли ви зменшуєте масштаб, значення довжини стає все більшим і більшим, і коли довжина стику скорочується, значення (довжина берегової лінії) зменшується до останньої межі. Це можна побачити за наступною формулою:

$$L \approx l * \left( \frac{R}{l} \right)^D \quad (02.01)$$

У випадку  $D > 1$  для формули 02.01, показник  $L$  називається **фрактальною розмірністю** (fractal dimension) берегової лінії. Чим вище значення  $D$ , тим більш ламаною або деталізованою виглядає берегова лінія. Інтуїтивно зрозуміло, що коли ми використовуємо менший масштаб, то дрібніші деталі узбережжя

враховуються, і їх внесок у вимірювану довжину зменшується. Або навпаки – збільшуючи масштаб, ми «розгортаємо» узбережжя, зменшуючи довжину  $L$ .

Таким чином, для визначення довжини берегової лінії  $L$  за допомогою фіксованого масштабу  $l$ , необхідно зробити кроків  $N = L/l$ , причому величина  $L$  буде змінюватись разом з величиною  $l$  так, що величина  $N$  стане залежати від величини  $l$  за законом  $N \approx (R/l)^D$ . В результаті зі зменшенням масштабу довжина берегової лінії необмежено зростає. Це явище різко відрізняє фрактальну криву від звичайної гладкої кривої (наприклад, кола або еліпса), для якої межа довжини апроксимованої ламаної  $L$  при наближенні довжини її ланки  $l$  до нуля – є скінченною. В результаті для гладкої кривої її фрактальна розмірність  $D = 1$ , тобто збігається з топологічною.

При уведенні поняття «фрактальна розмірність» та використанні його для берегової лінії, для опису параметру збільшення, йому не було дано загального визначення, яке можна використати не тільки для берегової лінії. Нехай  $d$  – це звичайна євклідова розмірність простору, в якому розташований наш фрактальний об'єкт. Наприклад,  $d = 1$  для лінії,  $d = 2$  для площини, і  $d = 3$  для звичайного тривимірного простору. Тепер уявімо, що ми покриваємо цей об'єкт цілком  $d$ -мірними «кулями» з радіусом  $l$ . Припустимо, що для цього нам потрібно не менше, ніж  $N(l)$  таких куль. Якщо при досить малих значеннях  $l$  величина  $N(l)$  змінюється з  $l$  за степеневим законом:

$$N(l) \approx \left(\frac{1}{l}\right)^D \quad (02.02)$$

тоді  $D$  – можна назвати хаусдорфівською (Hausdorff) або фрактальною розмірністю цього об'єкта. Очевидно, що ця формула еквівалентна відношенню:

$$N = \left(\frac{R}{l}\right)^D \quad (02.03)$$

Ця формула була використана раніше, для визначення довжини берегової лінії. Враховуючи це, передостанню формулу можна переписати наступним чином:

$$D = - \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N(l)}{\ln l} \quad (02.04)$$

Це відношення й слугує загальним визначенням фрактальної розмірності  $D$ . У відповідності до нього величина  $D$  представляє локальну характеристику досліджуваного об'єкта. [9, с. 161-162].

Також важливо зазначити, що фрактальна розмірність може бути використана для аналізу різних природних і штучних об'єктів, таких як хмари, гори, поверхні твердих тіл і навіть структури полімерів. Наприклад, у полімерній науці фрактальний аналіз дозволяє вивчати, як полімерні ланцюги організовані в просторі та як їхня структура впливає на їхні фізичні властивості.

Метод аналізу дентрендованих флуктуацій (Detrended Fluctuation Analysis – DFA) заснований на припущенні, що корельований часовий ряд може бути перетворений в процес самоподібності шляхом інтегрування. Таким чином, вимірювання характеристик самоподібності може побічно вказувати на кореляційні характеристики ряду. Перевага DFA перед іншими методами, такими як спектральний аналіз та R/S-аналіз, полягає в тому, що він виявляє довгострокові кореляції нестационарних часових рядів і ігнорує очевидні випадкові кореляції, зумовлені нестационарністю.

Існують різні порядки DFA, які відрізняються типами трендів, що вилучаються з даних.

Для часового ряду довжини  $N$  знаходимо кумулятивну суму  $u(k)$ :

$$y(k) = \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x}) \quad (02.05)$$

де  $x_k$  – це  $k$ -те значення часового ряду, а  $\bar{x}$  – його середнє значення.

Отриманий ряд  $y(k)$  розбивається на  $m$  підпослідовності (вікна) однакової ширини  $n$ , і для кожної підпослідовності виконується наступне [1, с. 129]:

- За допомогою методу найменших квадратів знаходиться локальний лінійний тренд  $y_t(k)$ ;
- Підпослідовність детрендується шляхом віднімання значення локального тренду  $y_t(k)$  від значень ряду  $y(k)$  що належать підпослідовності  $t$ ;
- Знаходиться середнє  $\bar{y}_t$  відхилення детрендованих значень.

Для отриманих таким чином значень на всіх підпослідовностях знаходиться:

$$F(n) = \sqrt{\bar{y}_t * m^{-1}} \quad (02.06)$$

В формулі 02.06, значення змінних наступне:

- $n$  – кількість підпослідовностей (ширина вікна);
- $m$  – кількість послідовностей;
- $\bar{y}_t$  – середнє детрендованих значень для підпослідовності  $t$  [10, с. 15].

Вказана процедура повторюється для різних значень  $n$ , внаслідок чого ми отримує набір залежностей  $F_n$  від  $n$ . Побудова залежності  $\log F(n)$  від  $\log n$  та інтерполяція отриманих значень лінією регресії дає змогу обчислити показник скейлінга  $\alpha$ , що є коефіцієнтом кута нахилу інтерполяційної прямої і характеризує зміну кореляцій флуктуацій часового ряду  $F_n$  при збільшенні часового інтервалу  $n$ . [9, с, 164-165]

Інтерпретація скейлінгового показника

Порівняно з R/S-аналізом, DFA дає більші можливості інтерпретації скейлінгового показника  $\alpha$ :

- Для випадкового ряду (перемішаного чи «сурогатного»)  $\alpha = 0.5$ ;
- При наявності лише короткочасових кореляцій  $\alpha$  може відрізнитися від 0.5, але має тенденцію прямувати до 0.5 при збільшенні розміру вікна;
- Значення  $\alpha > 0.5$  показує персистентні довгочасові кореляції, що відповідають степеневому закону;
- Значення  $\alpha < 0.5$  означає антиперсистентний ряд;
- Спеціальний випадок, коли  $\alpha = 1$ , означає наявність шуму;
- Для випадків, коли  $\alpha \geq 1$ , кореляції існують, але перестають відображати степеневу залежність.
- Випадок  $\alpha = 1.5$  свідчить про броунівський шум, який представляє інтегрований білий шум (див.: [9, с. 165]).

#### Степенева залежність функції автокореляцій

У випадку степеневі залежності функції автокореляцій спостерігається спад автокореляції з показником  $\gamma - C(L) \sim L^{-\gamma}$

На додачу до цього, спектральна густина також спадає за степеневим законом:

$$P(f) \sim f^{-\beta} \quad (02.07)$$

Відповідні показники виражаються через наступні відношення [9, с. 164]:

- $\gamma = 2 - 2\alpha$
- $\beta = 2\alpha - 2$

## 2.2. Мультифрактальний аналіз детрендованих флуктуацій: теорія побудови та приклади використання.

На відміну від регулярних фракталів, для опису неоднорідних фрактальних об'єктів потрібен цілий спектр розмірностей. Якщо для регулярного фракталу потрібно було знати його фрактальну розмірність  $D$ , то вже для мультифракталів – кількість розмірностей майже нескінченна. Причина цього полягає в тому, що поряд з геометричними характеристиками, які визначаються фрактальною розмірністю  $D$ , такі фрактали можуть характеризуватись й деякими специфічними властивостями. Мультифрактали — це складні фрактальні структури, які відрізняються від регулярних фракталів своєю неоднорідністю. Регулярні фрактали, такі як трикутник Серпінського або крива Коха, описуються однією фрактальною розмірністю  $[D]$ , яка залишається незмінною для всіх масштабів і ділянок структури. Ця розмірність характеризує геометричну самоподібність, що є ключовою властивістю регулярних фракталів.

По суті мультифрактали не можна описати лише однією фрактальною розмірністю, бо вони мають дуже складну структуру. Для їх опису потрібний набір фрактальних розмірностей, що враховує властивості різних параметрів досліджуваного об'єкта. Такий підхід дає змогу відобразити неоднорідність, яка є характерною для мультифракталів. Наприклад, щільність, енергія або маса можуть сильно відрізнятись у різних частинах досліджуваного об'єкта. Ця неоднорідність полягає в тому, що мультифрактали поєднують геометричну самоподібність зі складністю фізичних і математичних обчислень. Тим не менше, ця властивість робить мультифрактали незамінним інструментом для вивчення складних систем. Наприклад, у фізиці турбулентності мультифрактальний аналіз допомагає зрозуміти розподіл енергії, у фінансових ринках — розподіл волатильності, а в аналізі зображень — структуру текстур.

Спектр фрактальних розмірностей дає змогу оцінити, наскільки різноманітними є локальні характеристики системи, та дозволяє більш детально аналізувати неоднорідні явища.

Для пояснення наведемо приклад, в якому використаємо випадково згенерований, методом випадкових ітерацій – «Трикутник Серпінського», який допоможе пояснити, що розуміється під визначенням «неоднорідним фракталом».

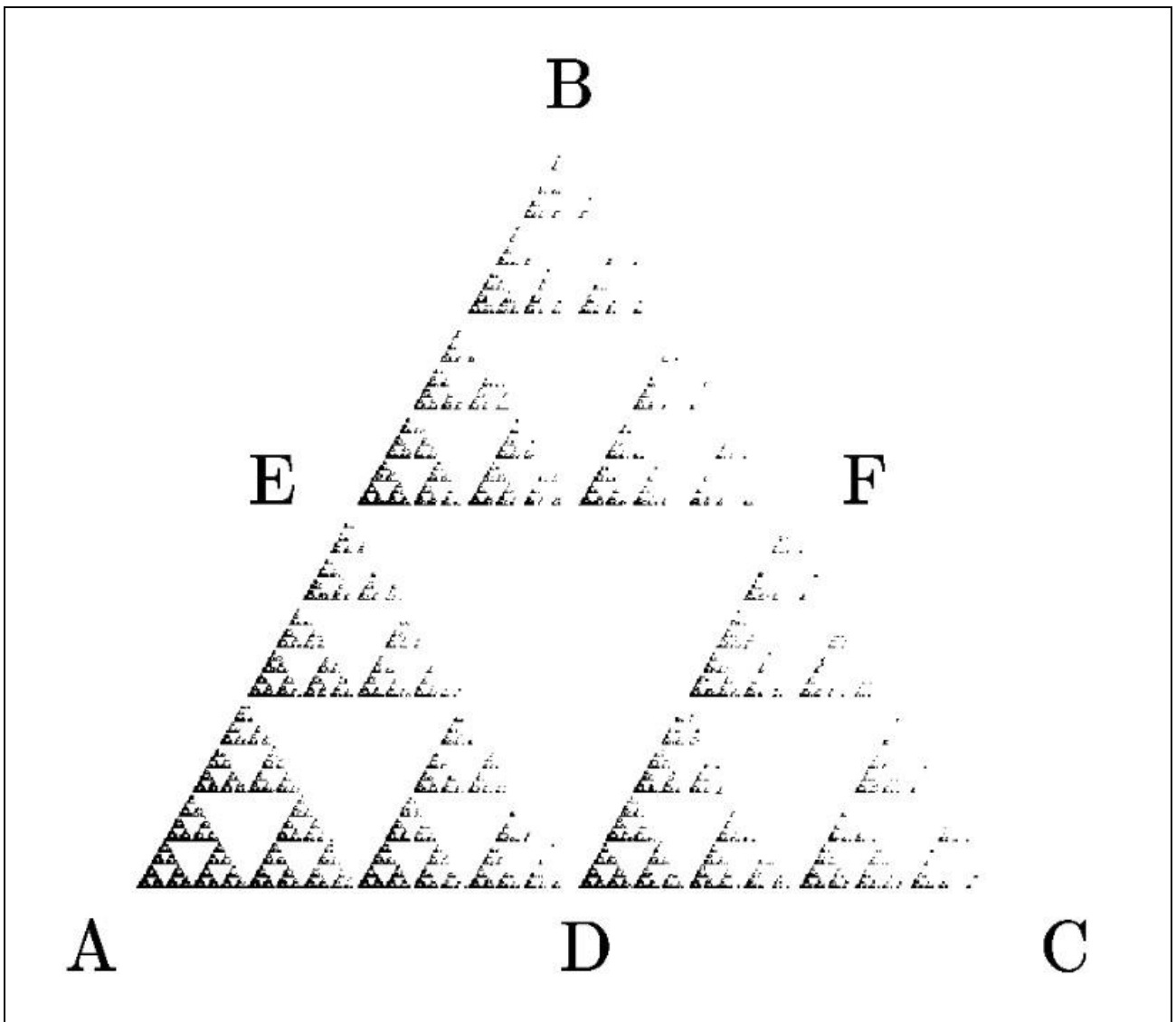


Рис. 02.02: Трикутник Серпінського, області якого згенеровані з різними ймовірностями [9, с. 207].



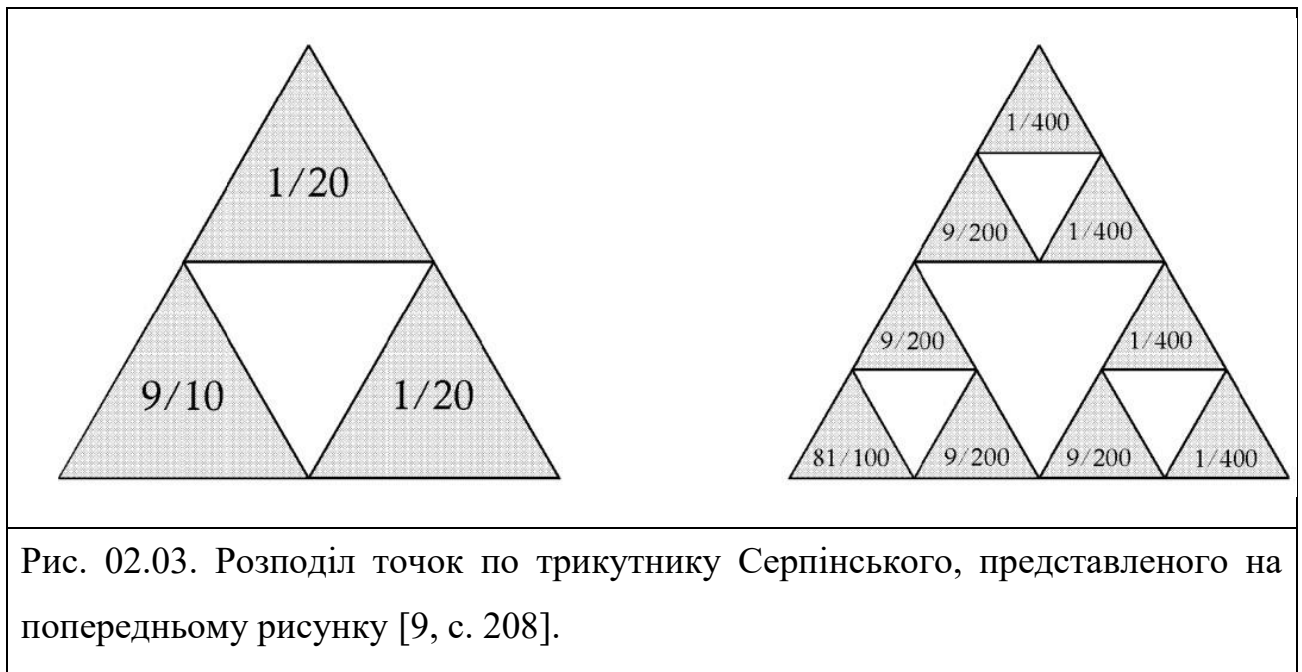
Припустимо, що в методі випадкових ітерацій ми тепер віддаємо перевагу одній з вершин трикутника, наприклад, вершині А, і вибираємо її з імовірністю 90%. Дві інші вершини, В і С, для нас рівноцінні, але на їхню частку припадає лише по 5%. Результат такої "несиметричної гри" зображено на рисунку вище.

Як видно, точки всередині трикутника АВС розподілені дуже нерівномірно. Більшість точок зосереджена біля вершини А та її прообразів. Водночас у вершинах В і С (і їхніх прообразів) точок вкрай мало. Однак, за звичайною термінологією, ця множина точок (за умови прагнення числа ітерацій до нескінченності) є фракталом, оскільки зберігається основна властивість фрактала – самоподібність. Дійсно, трикутник DFC, хоча в ньому в 20 разів менше точок, за своїми статистичними та геометричними властивостями повністю подібний до великого трикутника АВС. Так само, як і у великому трикутнику, точки в ньому концентруються здебільшого поблизу вершини D – аналогу вершини А.

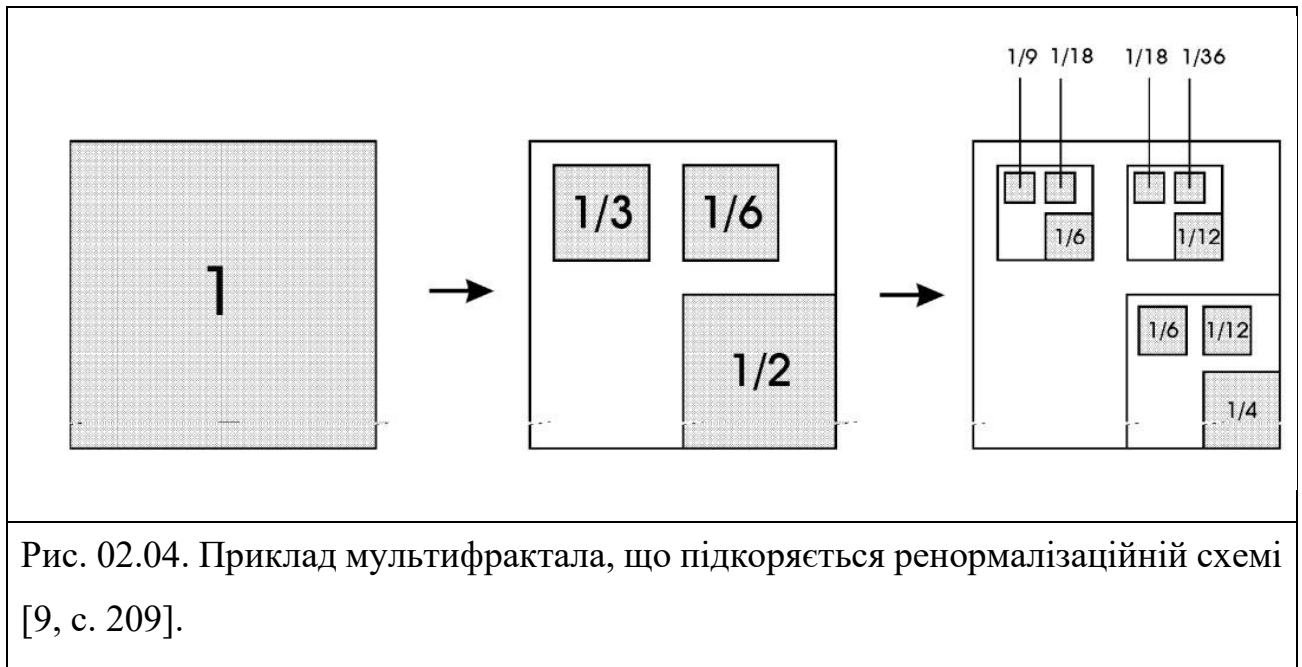
Наступний рисунок – Рис. 02.03 – зображує інформацію щодо розподілу точок по трикутнику Серпінського. Цифри в кожному з маленьких трикутників показують його відносну заселеність точками множини. Рисунок 02.03, присвячений розподілу точок у трикутнику Серпінського, демонструє, як точки множини розподілені по різних частинах фрактальної структури. Сам трикутник Серпінського — це класичний приклад фрактальної геометрії, який створюється шляхом послідовного видалення центральних частин рівностороннього трикутника. У результаті утворюється структура з самоподібністю — кожен фрагмент виглядає як зменшена копія всього трикутника. На рисунку кожен маленький трикутник містить цифру, яка вказує на відносну кількість точок, що потрапили до нього під час аналізу. Це може бути результатом генерації множини точок у межах трикутника, наприклад, випадкових або алгоритмічно створених, або обчислення заселеності кожного фрагмента як частини загальної кількості

точок. Це дає змогу вивчити нерівномірність розподілу точок у фракталі, побачити, які частини структури мають більше елементів (зазвичай центральні трикутники або ті, що ближчі до «вершин» великого трикутника).

Параметри, які показує цей рисунок. *Маштабна інваріантність*, згідно якої числа вказують, що кожен трикутник може мати приблизно однакову «щільність» точок, якщо розглянути його в масштабі. Далі, *фрактальна розмірність* визначає як щільність точок змінюється зі зменшенням розміру трикутника. І розподіл ймовірностей, який каже, що якщо точки розподіляються нерівномірно, можна дослідити, які закономірності керують їхнім розташуванням. Однак, повернувшись до самого трикутника, ми бачимо, що не дивлячись на нерівномірність розподілу точок фрактала, його розмірність залишилась такою жсамою:  $D = \ln 3 / \ln 2$ . Покриття цієї множини все меншими трикутниками можна здійснити по тому ж алгоритму, що й раніше. Таке співпадіння змушує замислитись над пошуком нових кількісних характеристик, які б могли б відрізнити нерівномірний розподіл точок від рівномірного.



### Приклад складнішого мультифракталу



Інший, більш складний приклад нерівномірного фрактала, який ми хочемо навести, показаний на Рис. 02.04. З лівого боку показаний великий квадрат зі сторонами, рівними 1, і на цьому (нульовому) етапі він повністю закриває точку  $M$  деякої фрактальної множини.

На наступному (першому) етапі, в центрі малюнка, показано, що один і той же набір може бути покритий двома маленькими квадратами зі сторонами  $l_1 = 1/2, l_2 = l_3 = 5/16$ , кожен з яких містить частку  $p_1 = 1/2, p_2 = 1/3$  і  $p_3 = 1/6$  всіх точок. Наступний етап покриття (показаний на рисунку – праворуч) включає сторони:

- Нижній правий кут:  $l_1^2 = 1/4; l_1 l_2 = l_1 l_3 = 5/32$
- Верхній правий кут:  $l_2 l_1 = 5/32; l_2^2 = l_2 l_3 = 25/256$
- Нижній правий кут:  $l_2 l_1 = 5/32; l_2^2 = l_2 l_3 = 25/256$

Він уже містить 9 квадратів (вгорі ліворуч). На рисунку показано відносну кількість цих квадратів з кількома точками:

- Нижня права група:  $p_1^2 = 1/4; p_1p_2 = 1/6; p_1p_3 = 1/12$
- Верхня ліва група:  $p_2p_1 = 1/6; p_2^2 = 1/9; p_2p_3 = 1/18$
- Верхня права група:  $p_3p_1 = 1/12; p_3p_2 = 1/18; p_3^2 = 1/36$

Зазначимо, що є чітка відповідність між заселеністю квадрата  $p_jp_i$  і його розмірами  $l_jl_i$  [9].

Подальший процес розділення та покриття множини  $M$  здійснюється відповідно до цієї схеми ренормалізації. Кожен квадрат з розміром  $l$  і сукупністю  $p$  на  $n$ -му кроці замінюється на кроці  $n+1$  двома квадратами з розмірами  $ll_1, ll_2, ll_3$  і сукупністю  $pp_1, pp_2, pp_3$ , відповідно, розташованими таким же чином, як один у одного, як показано на рисунку Рис. 02.04.

#### Узагальнені фрактальні розмірності $D_q$

Розглянемо фрактальний об'єкт, який займає обмежену ділянку  $\Omega$  розміру  $L$  у Евклідовому просторі з розмірністю  $d$ . На певному етапі його побудови він являє собою множини з  $N \gg 1$  точок, розподілених у цій області. Припустимо, що в решті-решт  $N \rightarrow \infty$ . Прикладом такої множини може слугувати, використаний вище – трикутник Серпінського, побудований методом випадкових ітерацій (Рис 02.02). Кожен крок ітераційної процедури додає до цієї множини одну нову точку.

Узагальнена міра фрактальної розмірності  $D_q$  є важливою властивістю для опису розподілу та масштабних характеристик складних систем. Це дозволяє кількісно оцінити нерівномірний розподіл маси або енергії в системах з нерівномірною структурою. Значення  $q$  визначають порядок аналізованих

моментів: позитивні значення  $q$  зосереджені на більш щільних областях, негативні - на більш розріджених.

Формула для обчислення  $D_q$  така:

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log \sum_i \mu_i^q}{\log r},$$

де:

$\mu_i^q$  – це маса (або ймовірність) у  $i$ -тій частині системи;

$r$  – масштабна довжина.

Для  $q=1$  використовується спеціальна форма, яка обчислюється через ентропію:

$$D_q = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sum_i \mu_i \log \mu_i}{\log r}$$

Ширина спектра  $D_q$  є індикатором ступеня неоднорідності полімерів. Вона демонструє відмінності між оригінальними часовими рядами, сурогатними даними та перемішаними рядами, що підтверджує вплив умов фотополімеризації на кінцеву структуру матеріалу.

### Розбиття області на клітинки

Розділимо всю область  $\Omega$  на кубічні комірки зі стороною  $\varepsilon \ll L$  та об'ємом  $\varepsilon^d$ . В даній області нас будуть цікавити лише зайняті осередки, що містять не менше  $i$  комірок. Кількість зайнятих комірок  $i$  коливається в проміжку  $1 \dots N(\varepsilon)$ , де  $N(\varepsilon)$  - це загальна кількість зайнятих комірок, яка залежить від розміру комірок  $\varepsilon$ .

### Ймовірності заселеності

Нехай  $n_j(\varepsilon)$ , представляє собою кількість точок у клітинці з номером  $i$ . Тоді величина  $p_i(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} n_j(\varepsilon) / N$  представляє собою ймовірність того, що навмання

взята точка з нашої множини знаходиться в комірці  $i$ . Ймовірністю  $p_i$  характеризують відносну заселеність комірок. З умови нормування ймовірності випливає, що:

$$\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) = 1$$

### Узагальнена статистична сума

Введемо узагальнену статистичну суму  $Z(q, \varepsilon)$ , що характеризується показником  $q$ , який може приймати будь-яке значення в інтервалі від  $(-\infty)$  так і до  $(+\infty)$ . Узагальнений спектр фрактальної розмірності  $D_q$ , що характеризує розподіл точок в області  $\Omega$ , визначається за допомогою співвідношення:

$$Z(q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon)$$

### Узагальнені фрактальні розмірності

Спектр узагальнених фрактальних розмірностей  $D_q$ , що характеризують конкретний точковий розподіл в області  $\Omega$ , визначається з використанням співвідношень:

$$D_q = \tau(q) / (q - 1)$$

$$\tau(q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln Z(q, \varepsilon) / \ln \varepsilon$$

Припустимо, що  $D_q = D = \text{const}$ . У цьому випадку отримуємо регулярний фрактал, з яким можна працювати використовуючи лише одну величину – його фрактальну розмірність  $D$ . Враховуючи припущення вище – якщо функція  $D_q$  почне змінюватись з величиною  $q$  – то розглянута множина точок буде представляти собою «мультифрактал».

З цього випливає, що мультифрактал у загальному випадку характеризується деякою нелінійною функцією, що визначає поведінку статистичної суми  $Z(q, \varepsilon)$  у випадку  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$Z(q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\tau(q)}$$

### Реальні обмеження

Слід зазначити, що в реальних випадках, хоча існує велика кількість дискретних точок  $N$ , вони завжди скінченні. Тому, коли комп'ютер моделює певний кластер, слід пам'ятати, що перетин кордонів  $\varepsilon \rightarrow 0$  повинен виконуватися з обережністю і завжди передувати настанню ліміту  $N \rightarrow 0$ .

### Поведінка узагальненої статистичної суми для регулярного фрактала

Тепер давайте покажемо, як узагальнені статистичні суми поведуться в нормальних голоморфних фракталах з фрактальною розмірністю  $D$ . У цьому випадку всі зайняті клітини містять однакову кількість точок  $n_i(\varepsilon) = N/N(\varepsilon)$ , що означає, що фрактал виглядає однорідним. Тоді зрозуміло, що відносна залежність клітин  $p_i(\varepsilon) = 1/N(\varepsilon)$  однакова, і узагальнена статистична сума набуває вигляду:

$$Z(q, \varepsilon) = N^{1-q}(\varepsilon)$$

Врахуємо тепер, що, згідно визначенню фрактальної розмірності, кількість зайнятих клітинок при достатньо малому поводить себе наступним чином:

$$N(\varepsilon) \approx \varepsilon^{-D}$$

Підсумовуючи вище написане, отримуємо результуючу формулу:

$$\varepsilon^{\tau(q)} = \varepsilon^{-D(1-q)} \rightarrow \tau(q) = (q - 1) * D$$

В результаті – формула вище доводить, що припущення, яке зробили раніше щодо  $D = const$ , підтверджується. З цього випливає, що фрактали, у якого всі узагальнені фрактальні розмірності  $D_q$  співпадають – називаються монофракталом.

Якщо розподіл точок по осередку неоднакове, то фрактал називається неоднорідним, тобто представляє мультифрактал, для характеристики якого потрібен весь діапазон узагальнених фрактальних розмірностей, число яких, зазвичай, нескінченно. [9, с. 211].

### Мультифрактальний спектр ( $f(\alpha)$ )

Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$  є важливою властивістю мультифрактальних систем, які описують розподіл фрактальних вимірювань у масштабі простору. Він відображає взаємозв'язок між інтенсивністю локальних змін і їх фрактальними властивостями. Основою для побудови  $f(\alpha)$  є функція Реньї, яка пов'язує узагальнену фрактальну розмірність  $D_q$  з масштабним коефіцієнтом.

Для кожного значення  $q$ , що характеризує момент впорядкованості в аналізі, розраховується  $\alpha$ , щоб відобразити локальну закономірність або специфічність в аналізованій системі, а  $f(\alpha)$  є мірою "ваги" множини з цією специфічністю. Таким чином, графік  $f(\alpha)$  дозволяє оцінити неоднорідність структури системи, де ширина спектра вказує на ступінь мультифрактальності – ширина спектра вказує на ступінь неоднорідності системи.

### Кореляційна розмірність ( $D_2$ )

Кореляційна розмірність (correlation dimension,  $D_2$ ) — це похідна величина від кореляційного інтеграла (кореляційної суми) і може бути подана у вигляді [27–29]:



$$C(\varepsilon) = \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \theta * (\varepsilon - \|\vec{x}(i) - \vec{x}(j)\|), \vec{x}(i) \in R^m$$

Кореляційна розмірність може бути виведена з наступної степеневі залежності:

$$C(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\nu},$$

або

$$D_2 = \lim_{M \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \log \frac{g_\varepsilon / N^2}{\log \varepsilon},$$

де  $g_\varepsilon$  — це сумарна кількість пар точок, відстань між якими менша за радіус.

У першому випадку ми відбираємо  $i$ -ту траєкторію та всі інші  $j$ -ті траєкторії, і дивимося, чи потрапляють  $j$ -ті траєкторії в  $\varepsilon$ -окіл  $i$ -ої траєкторії. Якщо відстань між ними не перевищує окіл радіусом  $\varepsilon$ , ми ставимо 1. Але якщо відстань між траєкторіями більша за  $\varepsilon$ , тоді ставимо 0. Далі все це підсумовується, ділиться на загальну кількість траєкторій. По суті кореляційний інтеграл це середня ймовірність того, що дві розглянуті траєкторії фазового простору, будуть знаходитися досить близько одна від одної. Чим тісніше розташовані точки фазового простору, тим більше значення кореляційного інтеграла. Чим більш рівновіддаленими видаються траєкторії одна від одної, тим ближче значення кореляційного інтеграла до нуля.

Значення кореляційної розмірності ми можемо відшукати аналогічно попереднім фрактальним показникам: ми шукаємо залежність кореляційного інтеграла від значення. Ця залежність будується в логарифмічному масштабі. [9, с. 168-169].

Використання віконних мір

Використання віконних мір в мультифрактальному аналізі дає можливість вивчати динаміку трансформації складних систем. Віконні міри дозволяють обчислювати локальні характеристики часового ряду через певні проміжки часу і деталізувати поведінку системи в різних масштабах. Порівнюючи ці міри з початковими часовими рядами, можна не тільки визначити ймовірні числові характеристики, а й візуалізувати процес трансформації структурної організації.

Як проводиться віконний аналіз:

- *Розбивка ряду на проміжки:* Часовий ряд розбивається на перекриваючі або неперекриваючі інтервали (вікна) певної довжини;
- *Обчислення мультифрактальних мір:* Для кожного вікна розраховуються мультифрактальні параметри, такі як  $D_q$ ,  $\alpha$ ,  $f(\alpha)$ , кореляційна функція тощо;
- *Візуалізація змін на графіках:* Отримані параметри візуалізуються для аналізу змін у часі або просторі.

Такий підхід дозволяє під час обробки часових рядів відстежувати еволюцію системи, включаючи коливання та перехідні стани, але це очевидно при аналізі лише загальних характеристик. Наприклад, під час досліджень фотополімеризації з використанням віконних мір – можна виявити значні локальні зміни, пов'язані з впливом таких умов, як інтенсивність світла та температура. Це підтверджує, що аналіз розмірів вікон є потужним інструментом для розуміння складної динаміки та прогнозування структурних змін у матеріалах.

### Висновки до розділу

В другому розділі дипломної роботи було проведено дослідження щодо вивчення основ аналізу рухомого вікна як інструменту для вивчення складних

систем. Особливу увагу було приділено теоретичним основам і математичному апарату, які лежать в основі даного методу, а також його практичному застосуванню при вивченні складних динамічних систем.

### Основні результати дослідження

**Теоретичні основи мультифрактального аналізу.** Мультифрактальний аналіз на зараз самим ефективним методом для вивчення систем зі складною гетерогенною структурою. Метод заснований на оцінці великомасштабних властивостей об'єктів, що дозволяє виявляти самоподібність і структурну неоднорідність в різних масштабах. Основними параметрами аналізу є мультифрактальний спектр, узагальнена фрактальна розмірність і показник Реньї.

**Особливості аналізу коливань детренда (DFA).** Аналіз флуктуацій детренда вважається одним з основних методів мультифрактального аналізу. Його математичний апарат, зокрема, описує алгоритм розрахунку масштабної залежності, який дозволяє оцінити довгострокові кореляції і структурну неоднорідність часових рядів.

**Практична значимість мультифрактального аналізу.** Наведені приклади демонструють широку застосовність методів для вивчення природних і штучних систем, таких як економічні процеси, біологічні сигнали, метеорологічні явища, тощо. Такий підхід дозволяє виявляти приховані закономірності і прогнозувати роботу складних систем, що важливо для багатьох областей науки і техніки.

### Практична значимість результатів

Отримані знання про мультифрактальний аналіз мають велике практичне значення для подальшого вивчення процесу фотополімеризації. Зокрема, використання цього методу дозволяє аналізувати структурну будову фотополімерів і прогнозувати їх властивості на основі часових рядів експериментальних даних.

### Перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на розробку вдосконалених алгоритмів мультифрактального аналізу для аналізу експериментальних даних. Зокрема, актуальним є вивчення ефективності методів аналізу гетерогенних полімерних систем, впливу зовнішніх умов на багатоволоконні властивості матеріалів та можливості автоматизації процесів обробки даних.

### Розділ 3. Експериментальне дослідження процесу фотополімеризації

#### 3.1. Методика проведення експерименту: обладнання, матеріали, умови

##### Обладнання

Фотополімеризація зразків відбувалась за допомогою світлодіодного джерела світла Jaxman U1 з довжиною хвилі 365 нм. Для підтримання постійної інтенсивності світла протягом усього експерименту використовували регульований блок живлення світлодіода, підключений до джерела стабілізованого струму E36106A (Keysight Technologies). Інтенсивність світла оцінювали і регулювали за допомогою вимірювача Ophir Photonics StarLite у поєднанні з зондом PD300-UV.

Температуру в процесі фотополімеризації контролювали за допомогою вимірювального приладу, розробленого в Інституті фізики Словацької академії наук [1]. Для запису температурних даних з інтервалом в 1 секунду використовували термопари Т-типу, надані компанією Omega Engineering.

Для обробки та створення графіків – використаємо Jupiter Notebook та мову програмування Python. Саме Python на початку створення технологій, через свою простоту у роботі з програмами та максимальною кількістю різних бібліотек, які створювались користувачами для роботи з ШІ – на зараз є однією з популярних мов програмування, на якій легше всього обробляти дані;

##### Матеріали

Для проведення експерименту було використано експериментальні зразки, що складались з 8ми в'язких розчинів, які використовувались для фотополімеризації. Розчини складались з «Акрилової Епоксидованої Соєвої Олії» (acrylated epoxidized soybean oil (AESO)) та «диметракрилату ваніліну» (vanillin dimethacrylate (VDM)) в різній молярній пропорції, а саме: AESO:VDM = 1:0, 1:0.25, 1:0.5, та 1:1. Ці пропорції актуальні як для експерименту з

використанням фотоініціатора (його додавання), так і без нього. Фотоініціатором (photoinitiator (PI)) в даному експерименті виступає 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)), з концентрацією 3 моль%, що визначена на основі сумарної молярної кількості всіх задіяних мономерів.

AESO та DMPA були отримані від Sigma-Aldrich, тоді як VDM був отриманий від Specific Polymers. Включення VDM в AESO призвело до підвищення в'язкості суміші. [26].

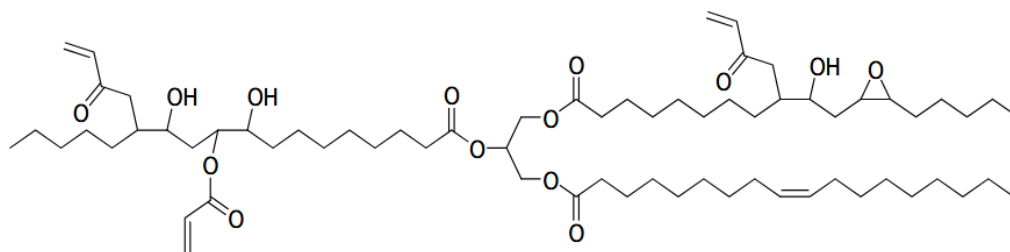


Рис. 03.01. Acrylated epoxidized soybean oil (AESO)

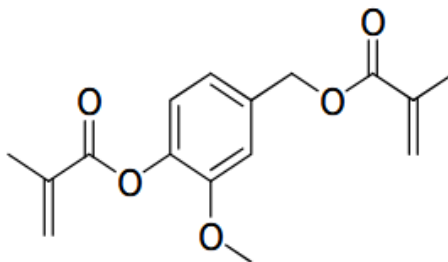


Рис. 03.02. Vanillin dimethacrylate (VDM)

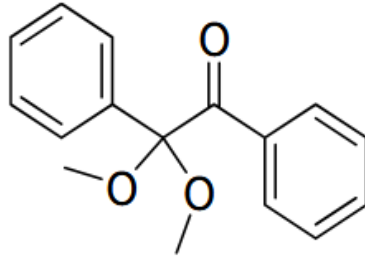


Рис. 03.03. 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (photoinitiator; PI)

### Умови експерименту

Експеримент контролювався приладами для контролю зміни температури та у стерильному просторі, що каже про мінімальну дію неврахованих зовнішніх факторів, окрім джерела світла. Зробивши дві партії фотополімерів, з фотоініціатором та без нього, періодично вмикаємо джерело світла, що буде позначено нижче на графіках, для пришвидшення протікання процесу полімеризації. Після завершення періоду спостереження – отримуємо «часові ряди», на яких зображено протікання процесу полімеризації, а саме температура полімеру під час полімеризації, яку можна використати для розуміння процесів, які протікають під час полімеризації матеріалу.

### 3.2. Обробка експериментальних даних з використанням мультифрактального аналізу

#### Побудова часового ряд

Основною інформацією, яка буде використовуватись – це часовий ряд, який отримали після обробки результатів експериментів. Весь аналіз проводився в підготовному «рухомому вікні» з наступними параметрами:

Параметр кроку	05
Розмір вікна	1000

Ці параметри виявились оптимальними для рекурентного аналізу фотополімеру, бо в нього входить проміжок часу, коли відбувається включення та вимкнення світла разом з мінімальним та максимальним значенням зміни температури. [2]

Першим графіком для дослідження буде графік швидкості зміни температури. Формула для обчислення такої залежності на основі часового часу:

$$g = \frac{[x(t - \Delta t) - x(t)]}{x(t)} \quad [14, \text{с. 369}]. \quad (03.01)$$

Побудовані графіки за даною формулою можна знайти на рис. 03.01 та рис. 03.02.

З графіків на Рис. 03.01. та Рис. 03.02. видно, що полімер без фотоініціатору має меншу температуру, що може більше краще вплинути на формування фотополімеру, якщо він чутливий до різких перегрівів. Зазвичай це може призвести до руйнування структури під час процесу фотополімеризації.



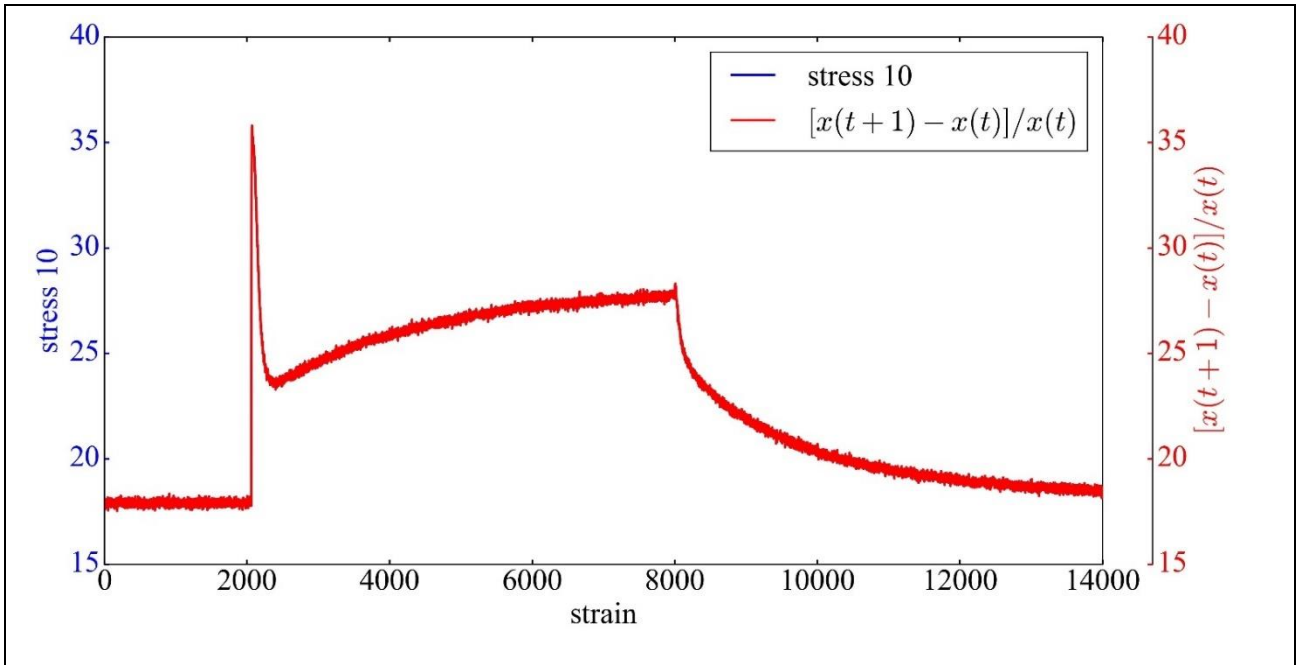


Рис. 03.01. Графік швидкості зміни температури під час фотополімеризації. Полімер з фотоініціатором.

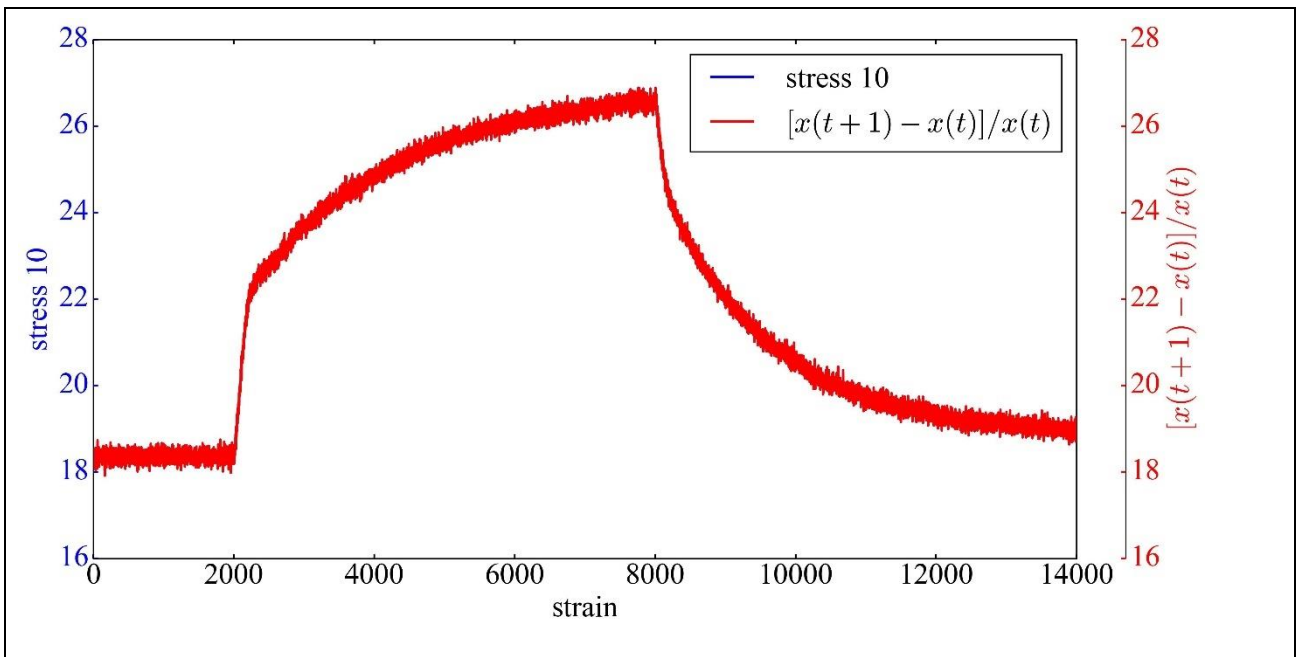


Рис. 03.02. Графік швидкості зміни температури під час фотополімеризації. Полімер без фотоініціатора.

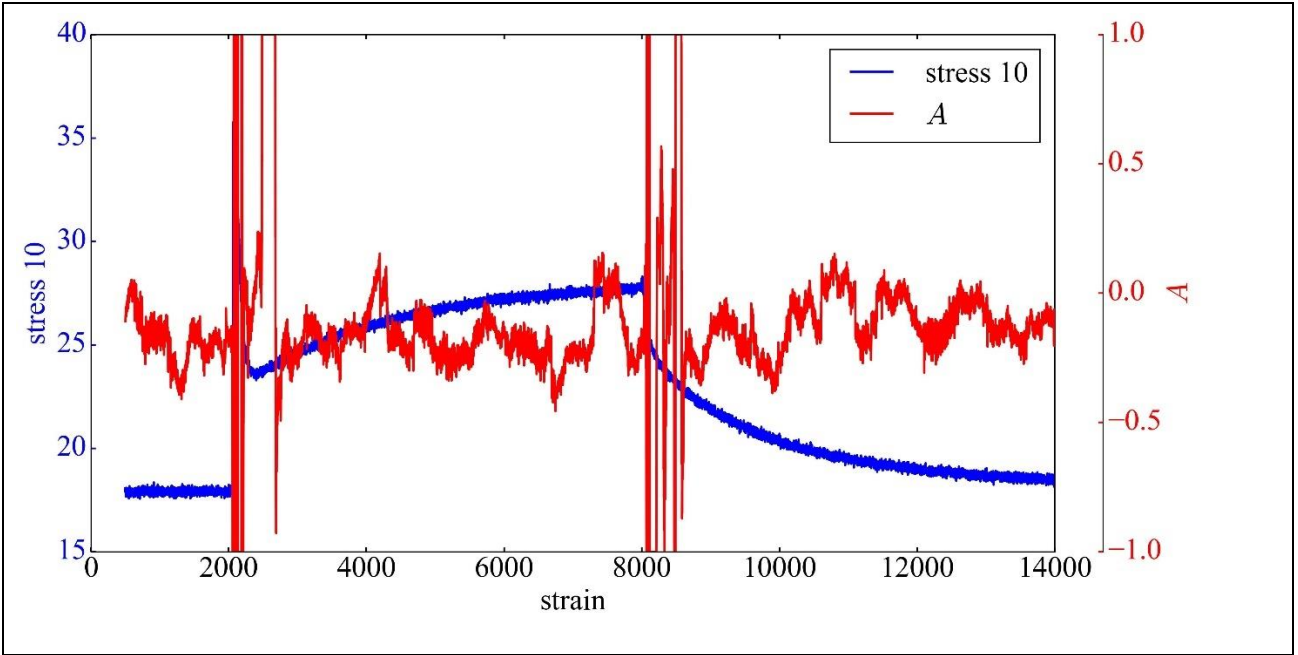


Рис. 03.03. Графік автокореляції під час процесу фоторолімеризації. Полімер з фотоініціатором.

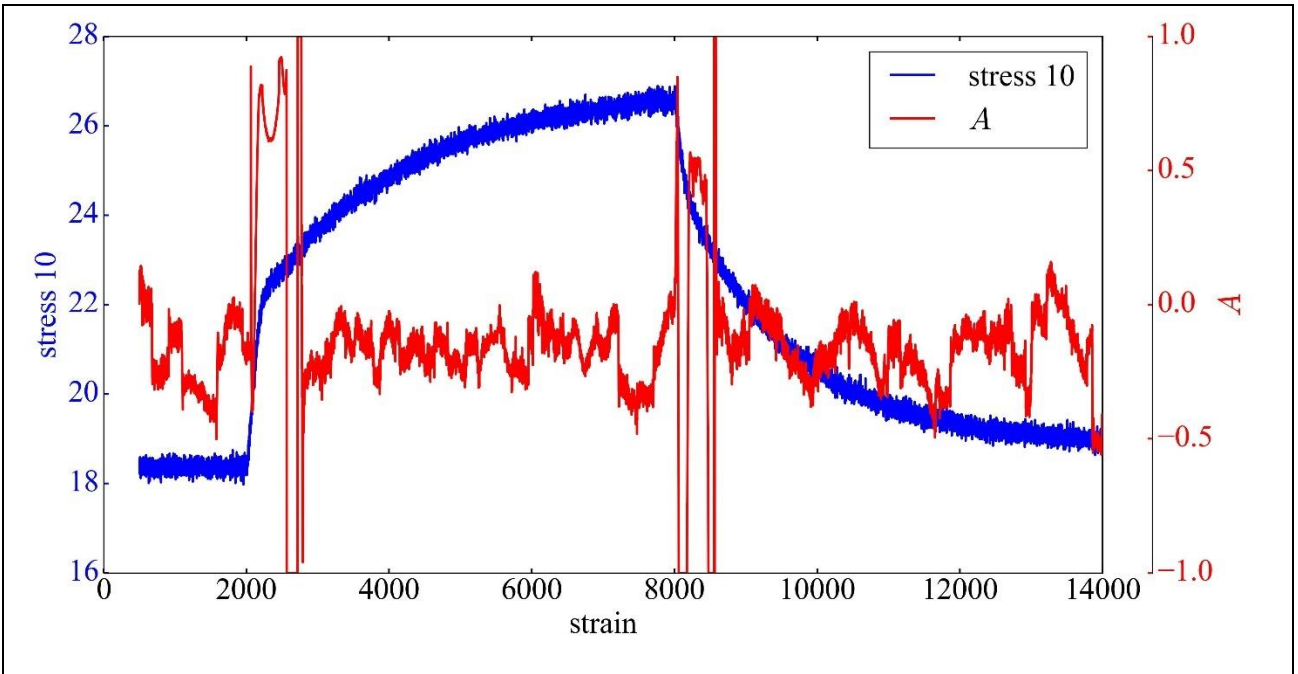


Рис. 03.04. Графік автокореляції під час процесу фоторолімеризації. Полімер без фотоініціатора.

Наступна характеристика для оцінювання – автокореляційна функція для часового ряду температури (Т). На Рис. 03.03. та Рис. 03.04. зображено результати побудови графіків.

З графіків на Рис 03.03. та 03.04. видно, що автокореляційн функція показує, що флуктуації температури мають найвищий ступінь кореляції під час увімкнення та вимкнення світла (точка 2000 та 8000 відповідно), що вказує на найбільш значні процеси самоорганізації саме там.

Часовий ряд було надано після обробки результатів очного експерименту, тому будемо працювати з ним, та формувати висновки на основі його даних. Для побудови графіку залежності

В ході експерименту, було візуалізації графіків для двох полімеру з додаванням фотоініціатора, так і без його додавання. Це може свідчити про те, що процес організації полімерної сітки шляхом безперервної генерації радикалів відбувається не тільки під час включення/вимикання, але, в принципі, протягом усього періоду освітлення.

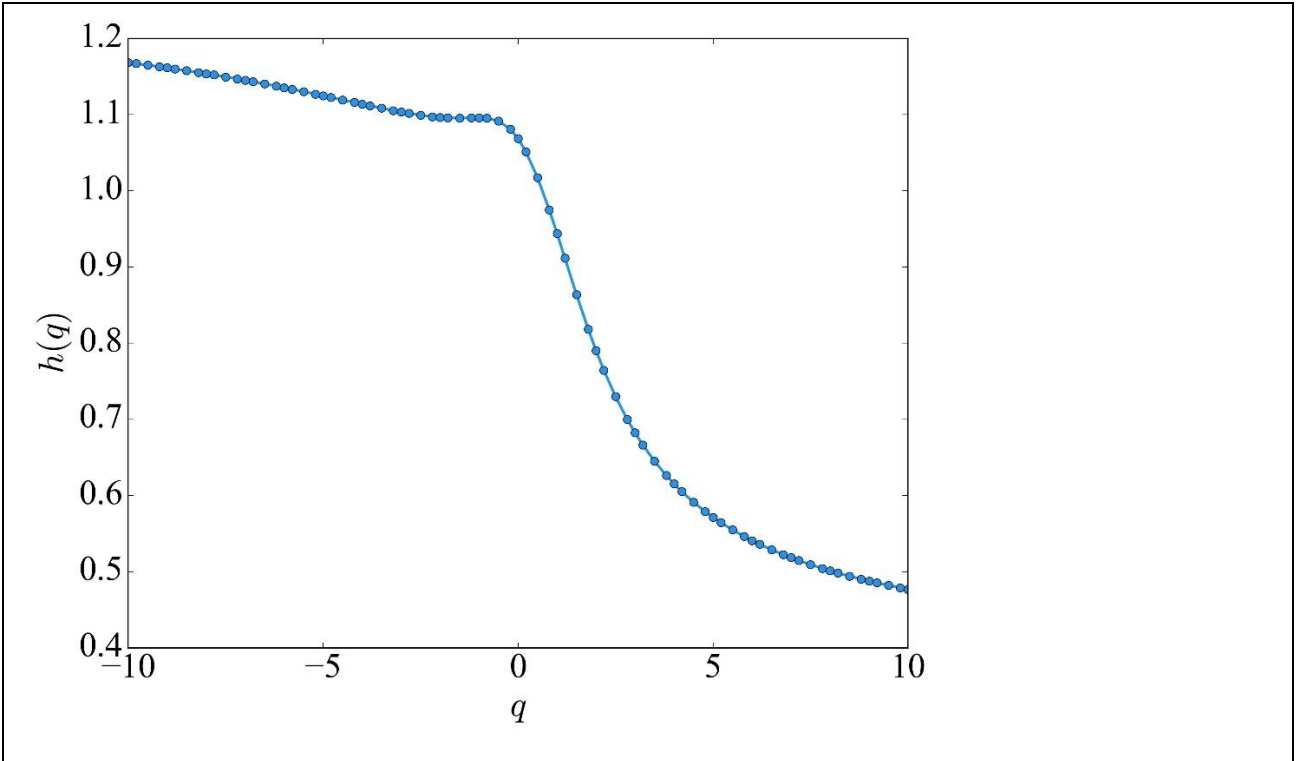


Рис. 03.05. Узагальнений показник Херста  $h(q)$ . Полімер з фотоініціатором.

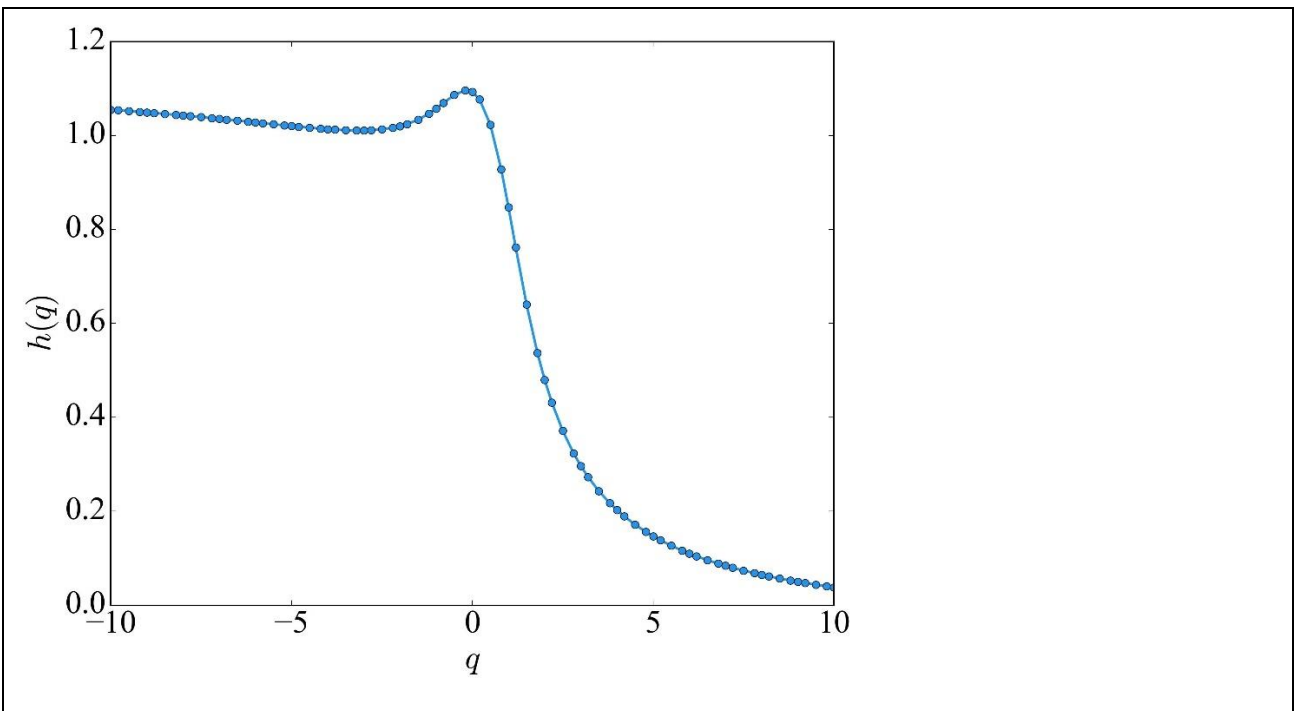


Рис. 03.06. Узагальнений показник Херста  $h(q)$ . Полімер без фотоініціатора.

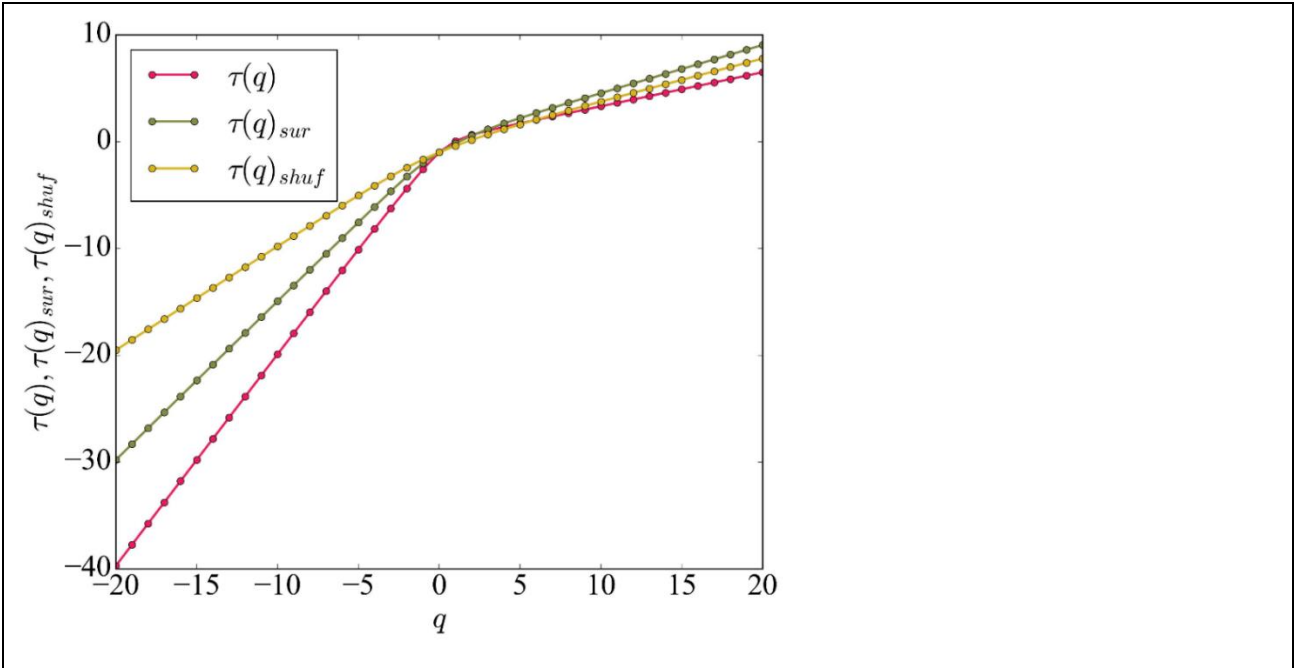


Рис. 03.07. Узагальнений мультифрактальний показник Реньї  $\tau(q)$ .  
Фотополімер з фотоініціатором.

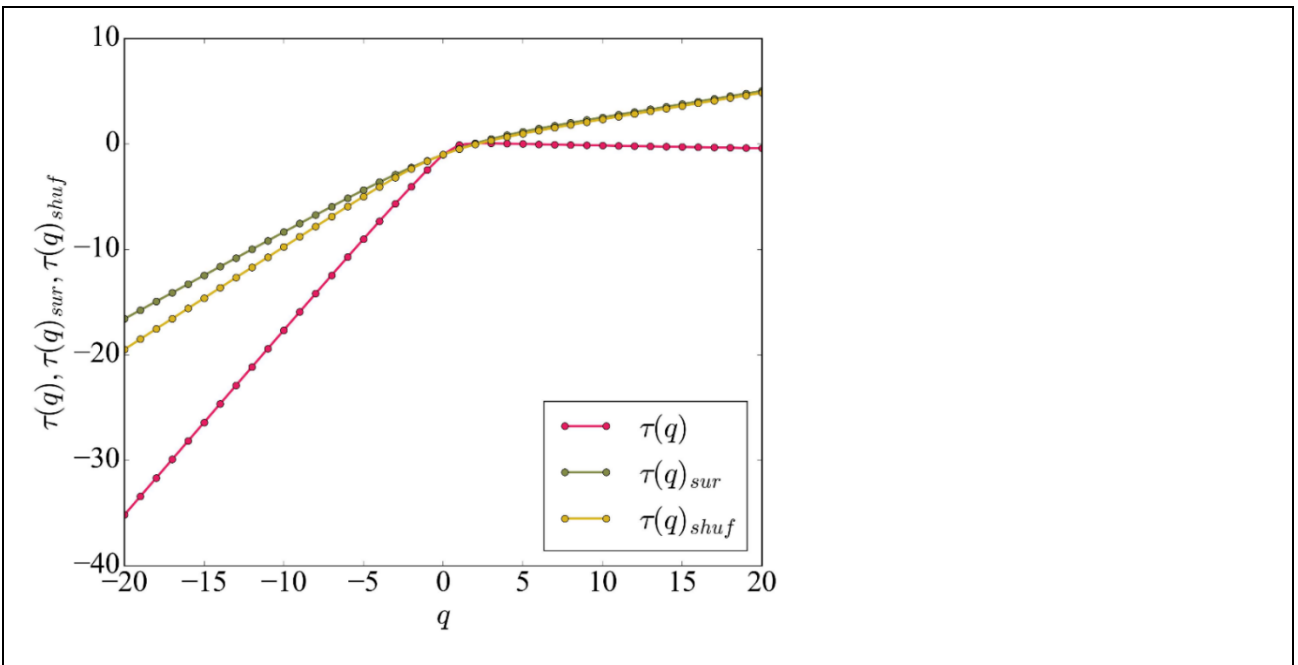


Рис. 03.07. Узагальнений мультифрактальний показник Реньї  $\tau(q)$ .  
Фотополімер без фотоініціатора.

Наступною одиницею для розбору буде «Мультифрактальний узагальнений показник Херста». На рисунках 03.05 та 03.06 можна побачити графіки, які відповідають зміні даного значення.

Саме на рис. 03.05 та рис. 03.06 можливо, було виявлено, що для мультифрактального  $q$ -го порядку, сильно залежить від моменту  $q$ . Це вказує на те, що джерелом мультифрактальності є короткострокова і довгострокова кореляція між полімерними елементами. Оскільки  $h(q)$  набагато більше 1, досліджуваний процес фотополімеризації характеризується миттєвим утворенням вільних радикалів як на початку впливу на матеріал, так і в кінці його висвітлення.

Наступна характеристика для розгляду – «Мультифрактальний показник Реньї  $\tau(q)$ ».

Аналіз розрахунку  $\tau(q)$  для всієї серії на Рис. 03.07 та Рис. 03.08:

Оригінальний ряд ( $\tau(q)$ )	
Ступінь мультифрактальності:	Висока, через високу залежність від $q$ .
Викривленість ряду...	свідчить про наявність різних ступенів сингулярностей у часовому ряді.

Перемішаний ряд ( $\tau(q)_{shufl}$ )	
Ступінь мультифрактальності:	Низька, через невисоку залежність від $q$ .
Викривленість ряду...	є меншою, що свідчить про те, що перемішування знижує ступінь мультифрактальності.

Сурогатний ряд ( $\tau(q)_{shuf1}$ )	
Ступінь мультифрактальності:	часткова, через не надто високу (проміжну) залежність від $q$ .
Викривленість ряду...	свідчить про наявність різних ступенів сингулярностей у часовому ряду, але не більше ніж у оригінальному.

Аналіз показника Реньї показує, що ця характеристика далека від білого шуму (не схожа на нього), оскільки в будь-якому з рядів – відбувається суттєва залежність від значення  $q$ . В будь-якому випадку – аналіз показав схильність фотополімерів до наявності мультифрактальності в даних. Порівнюючи сурогатні ряди та перемішані ряди з оригінальними рядами – можна побачити ступінь спотворення та збереження мультифрактальних властивостей.

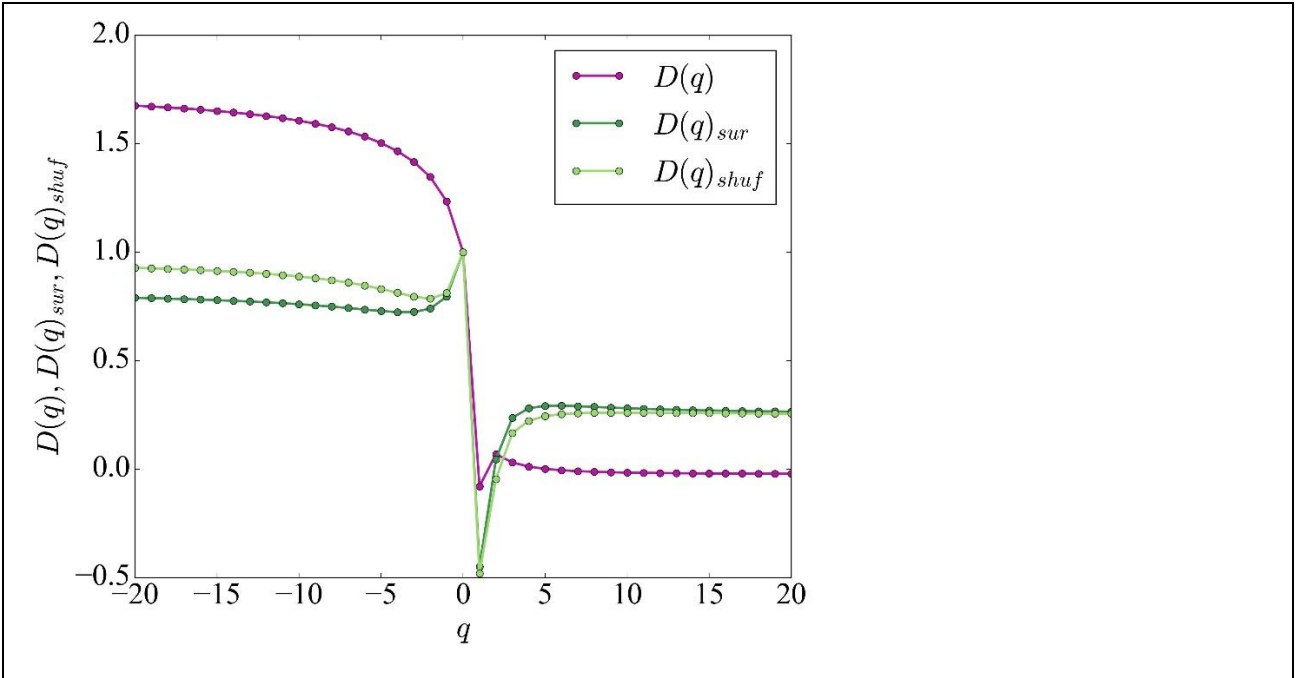


Рис. 03.09. Узагальнені фрактальні розмірності  $D(q)$ . Фотополімер з фотоініціатором.

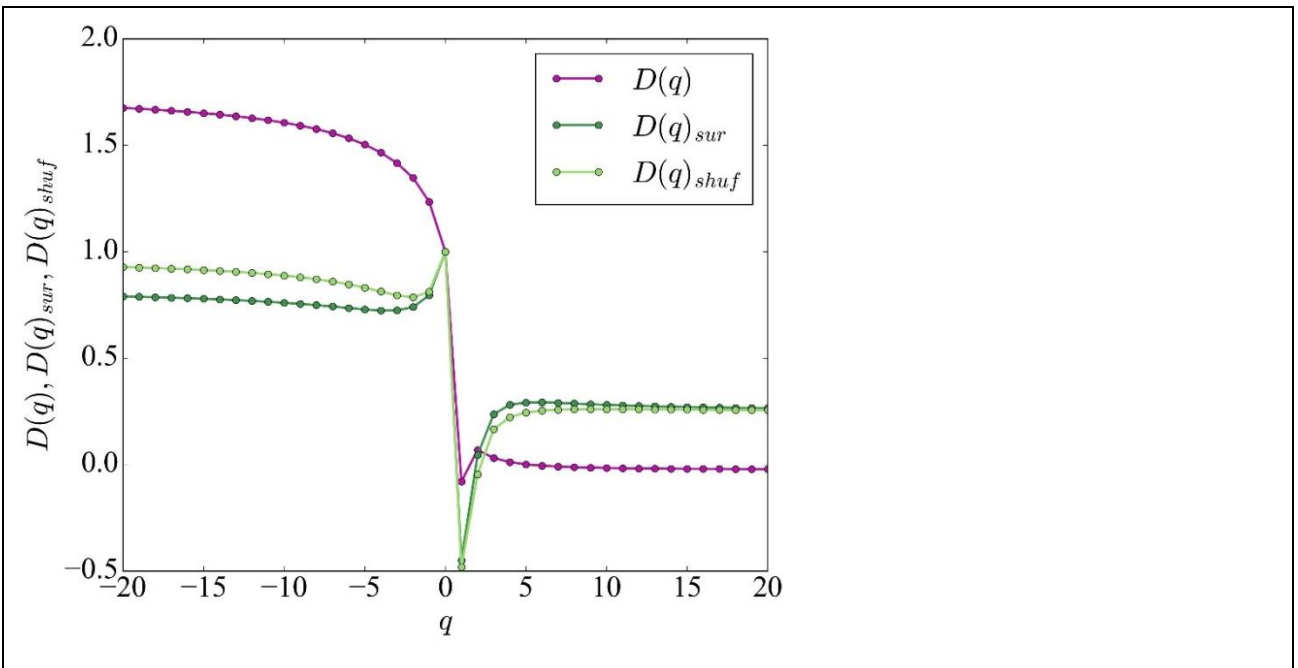


Рис. 03.09. Узагальнені фрактальні розмірності  $D(q)$ . Фотополімер з фотоініціатором.



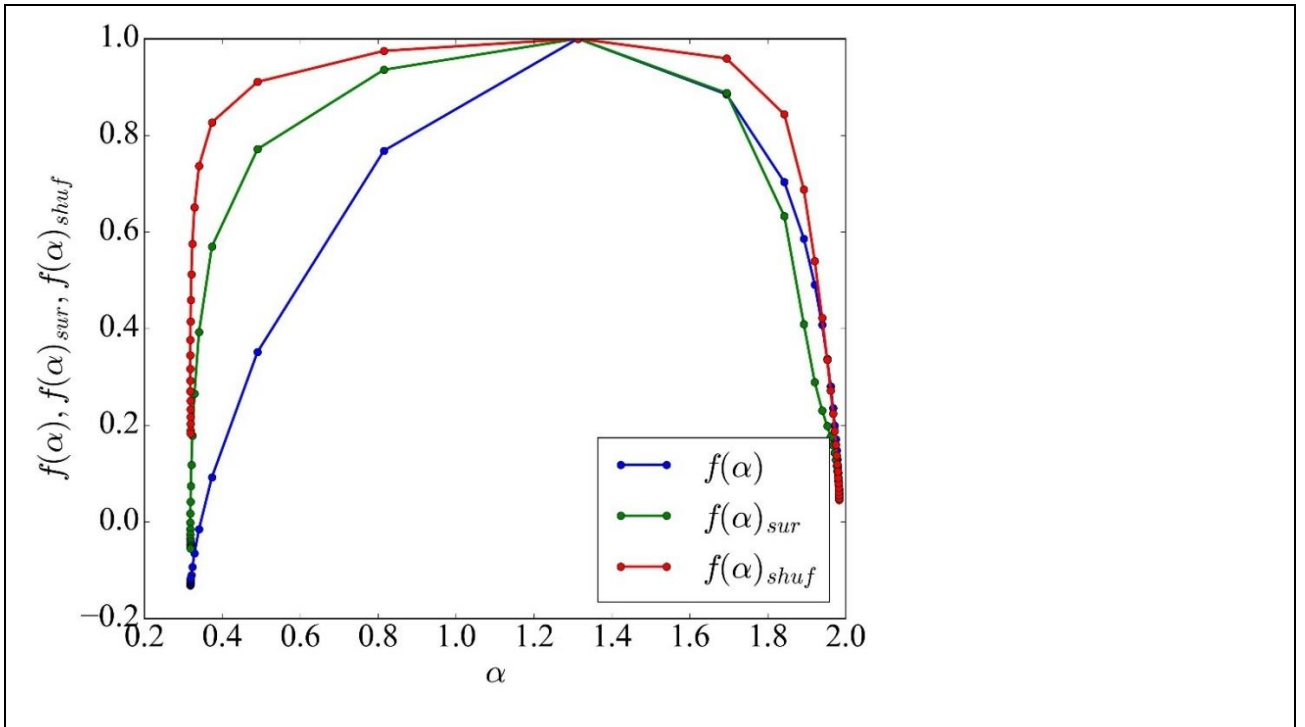


Рис. 03.11. Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$ . Фотополімер з фотоініціатором.

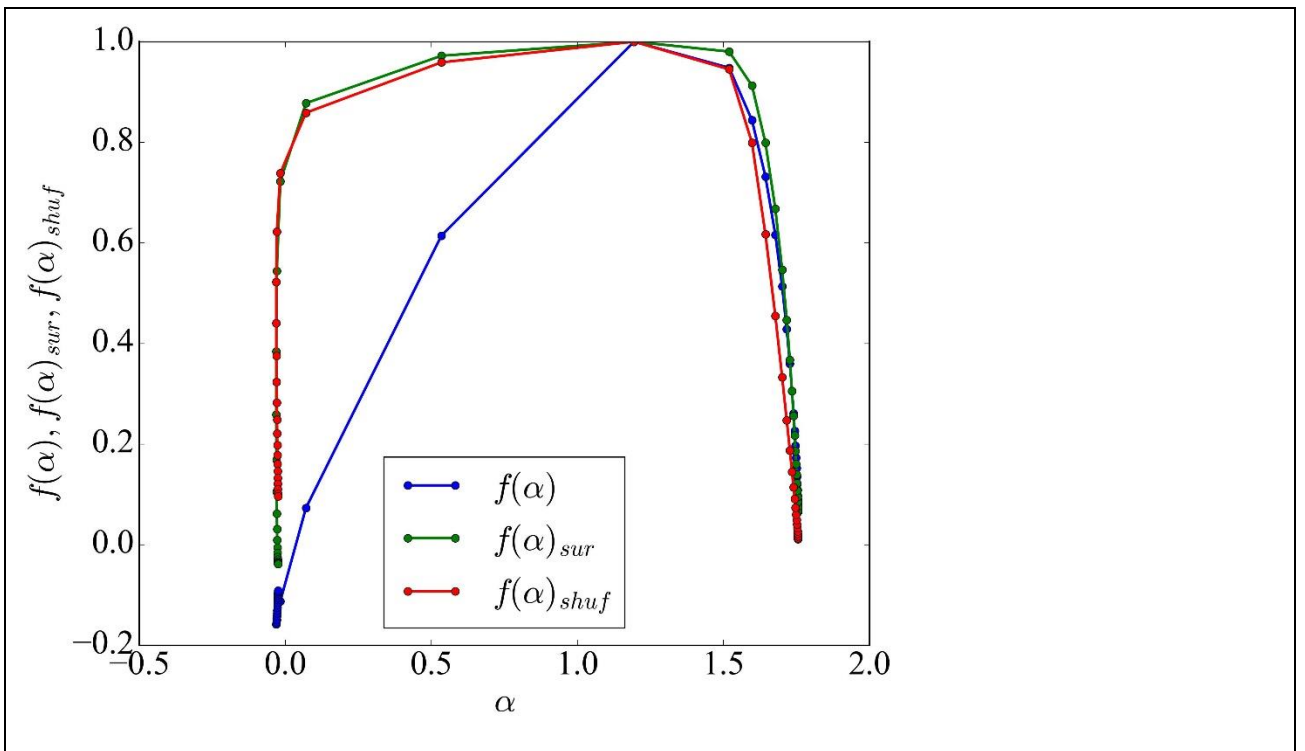


Рис. 03.12. Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$ . Фотополімер без фотоініціатора.

### Аналіз графіків узагальненої фрактальної розмірності $D(q)$

На рис 03.09 та рис 03.10 показані графіки узагальнених розмірностей  $D(q)$  для вихідних рядів, які характеризуються достатньо високими значеннями порівняно зі змішаним варіантом. Як бачимо,  $D(q)$  має форму сигмоїди, але починає розходитися, як тільки  $q \rightarrow 1$ , проте ця розбіжність не впливає на розрахунок кореляційних розмірностей, а також мультифрактального спектру.

### Аналіз графіку характеристики мультифрактального спектру $f(\alpha)$

Оглянемо 3 ряди, які представлені на графіку:

#### Оригінальний ряд (синя лінія):

- Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$  для оригінального ряду показує широкий діапазон значень  $\alpha$ , що вказує на високу мультифрактальність;
- Широкий спектр  $f(\alpha)$  свідчить про наявність різноманітних ступенів сингулярностей у часовому ряді;
- Пік спектру  $f(\alpha)$  розташований близько до  $\alpha \approx 0.5$ , що може вказувати на наявність довгочасових кореляцій.

#### Сурогатний ряд (зелена лінія):

- Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)_{sur}$  для сурогатного ряду також показує широкий діапазон значень  $\alpha$ , але менш виражений, ніж у випадку оригінального ряду;
- Це вказує на часткову збережену мультифрактальність, але з меншою мірою, ніж у оригінального ряду;
- Пік спектру  $f(\alpha)_{sur}$  також розташований близько до  $\alpha \approx 0.5$ , що свідчить про збереження деяких довгочасових кореляцій.

#### Перемішаний ряд (червона лінія):

- Мультифрактальний спектр  $f(\alpha)_{shuf}$  для перемішаного ряду показує вужчий діапазон значень  $\alpha$ , що вказує на зменшення мультифрактальності;
- Вузкий спектр  $f(\alpha)_{shuf}$  свідчить про те, що перемішування знижує ступінь мультифрактальності, роблячи часовий ряд більш однорідним;
- Пік спектру  $f(\alpha)_{shuf}$  розташований близько до  $\alpha \approx 0.5$ , що вказує на відсутність довгочасових кореляцій та наближення до монофрактального ряду.

Аналіз спектру  $f(\alpha)$  показує, що оригінальний ряд має високу кількість мультифрактальних точок, в той же час – вужчі спектри показують меншу кількість точок. Ширина, розташування піку та симетрія спектру  $f(\alpha)$  дають важливу інформацію про наявність та характер мультифрактальності у часових рядах.

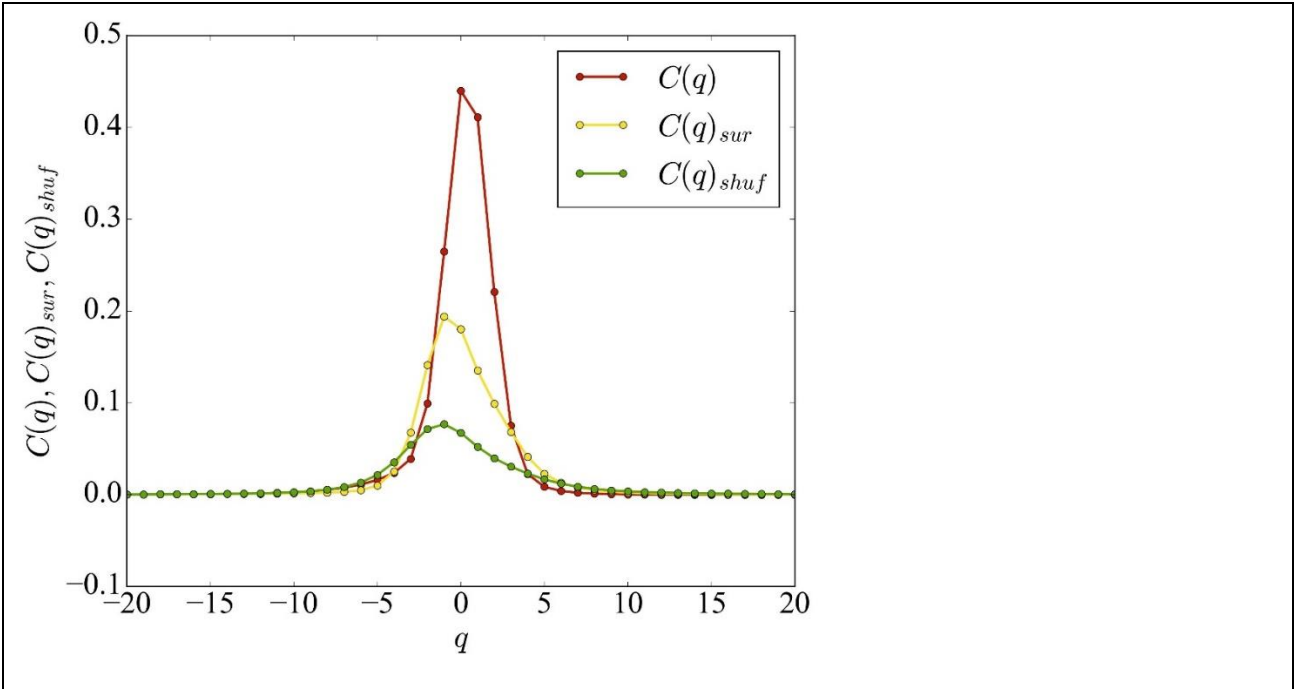


Рис. 03.13. Мультифрактальна теплоємність  $c(q)$ . Фотополімер з фотоініціатором.

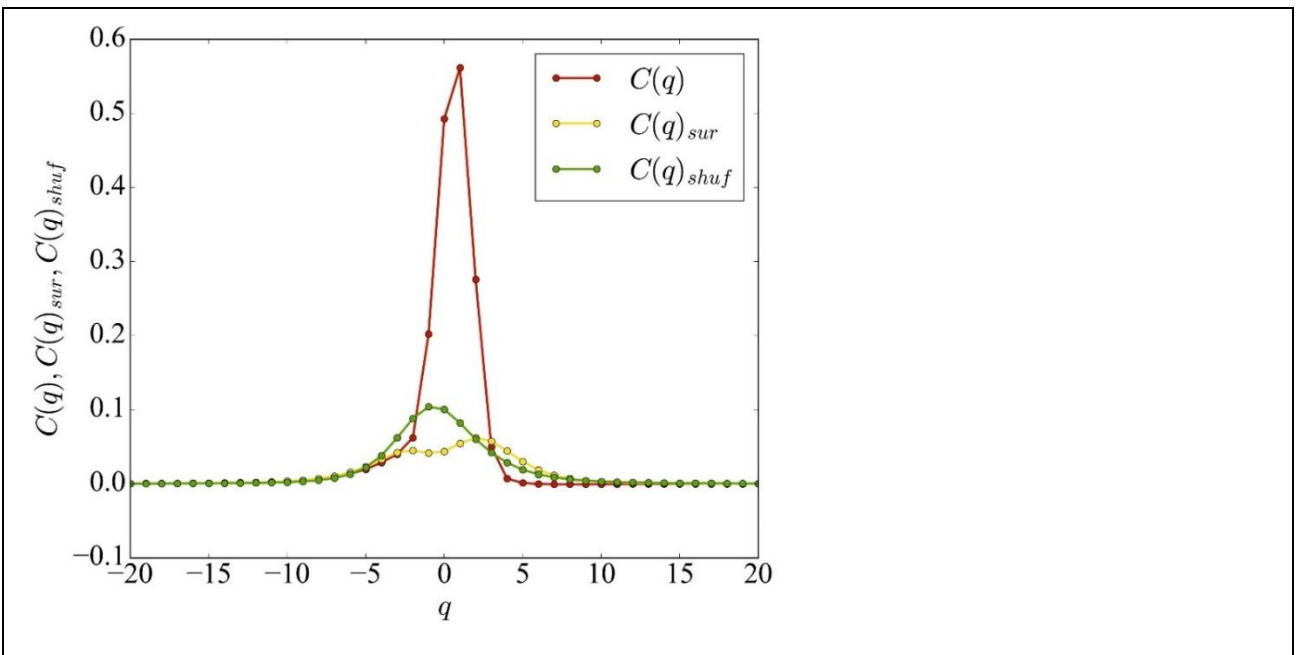


Рис. 03.14. Мультифрактальна теплоємність  $c(q)$ . Фотополімер без фотоініціатора.

Огляд мультифрактальної характеристики «Мультифрактальна теплоємність  $c(q)$ »

З графіків на рис. 03.13 та рис. 03.14., на яких зображено мультифрактальну теплоємність, бачимо великий підйом для вихідного ряду і значеннями, близькими до нуля для всіх значень  $q$  для перетасованого варіанту. Розглядаючи залежність  $C(q)$ , можна сказати, що найважливіші процеси, які можуть бути пов'язані з фазовими переходами, відбуваються при  $q = [-5, 5]$ . Для статистичних моментів, що виходять за межі цього діапазону, ми не спостерігаємо мультифрактальних залежностей для досліджуваного полімеру.

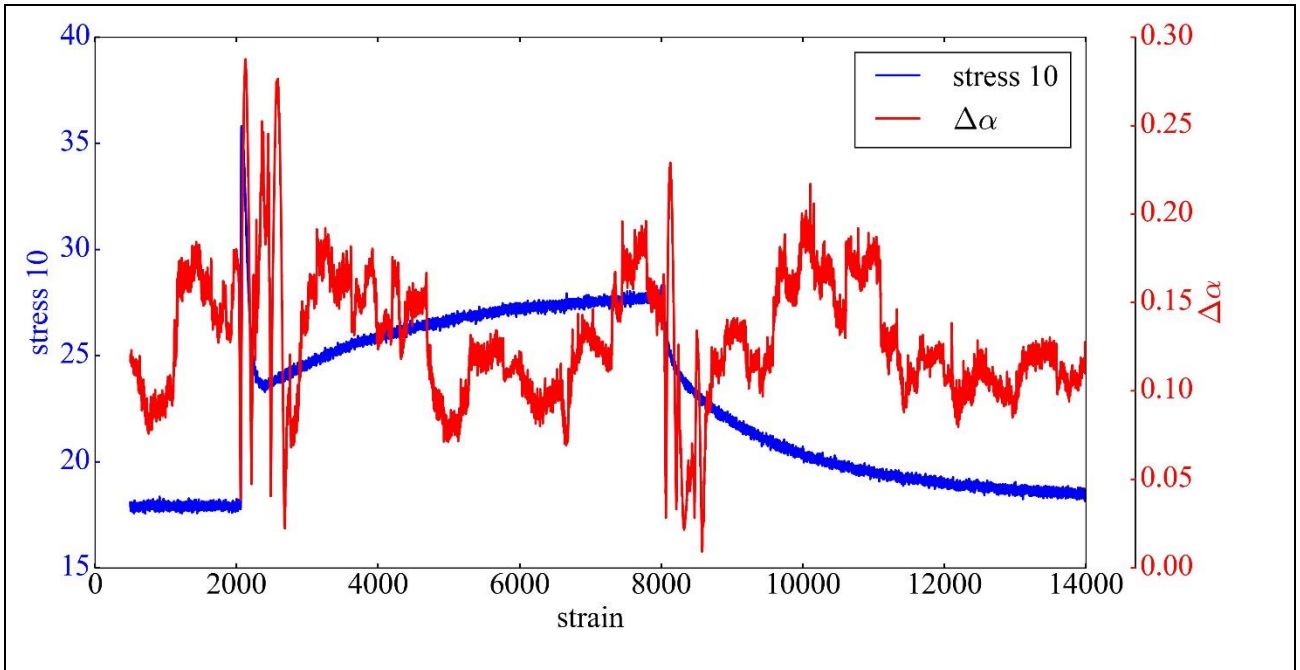


Рис. 03.15. Ширина спектру мультифрактальності. Фотополімер з фотоініціатором.

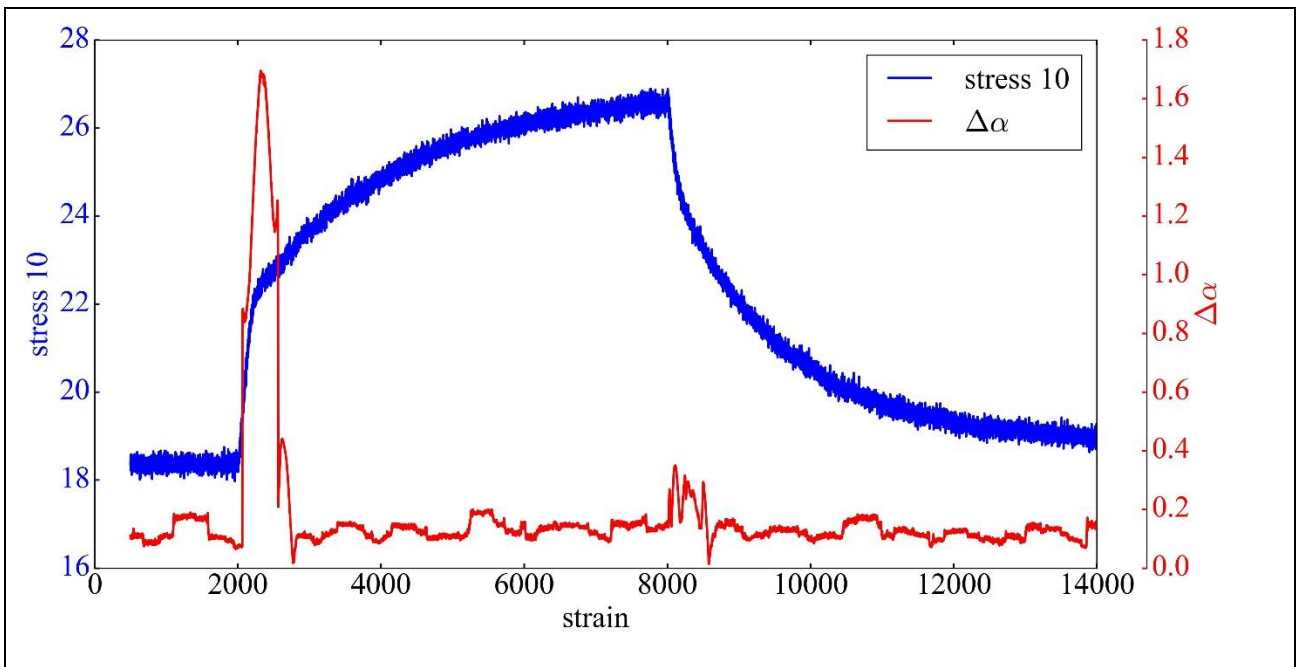


Рис. 03.16. Ширина спектру мультифрактальності. Фотополімер без фотоініціатора.

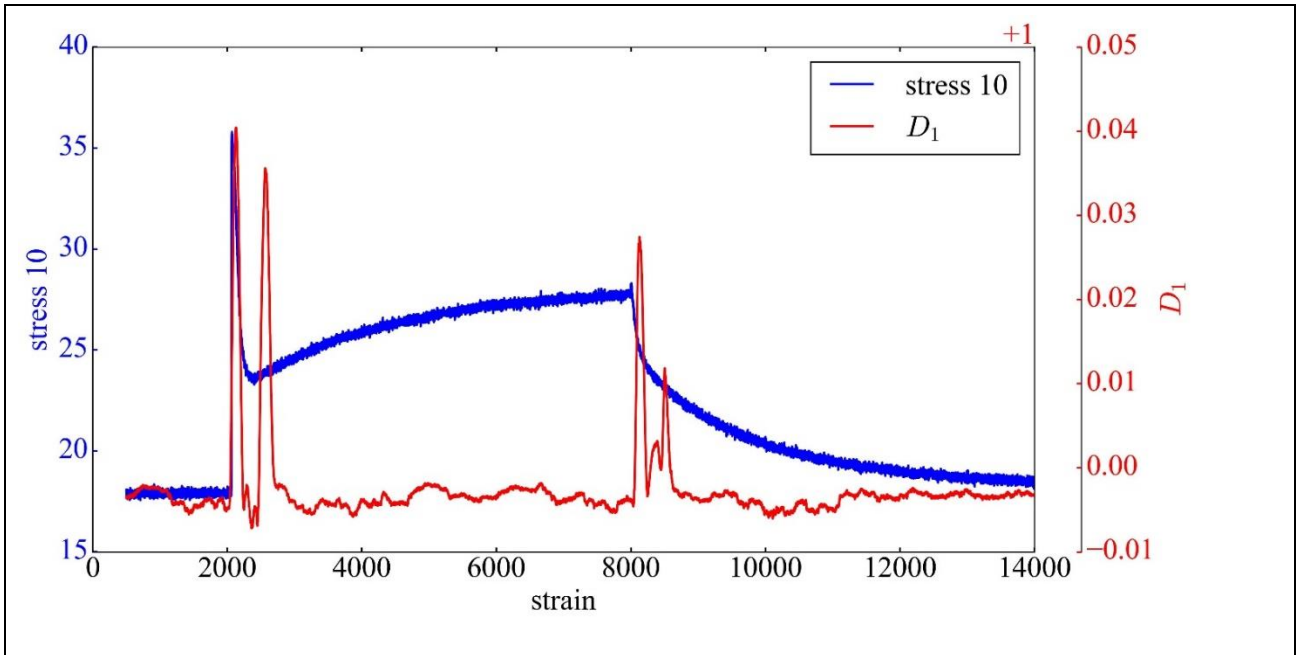


Рис. 03.17. Асиметрія спектру сингулярностей. Фотополімер з фотоініціатором.

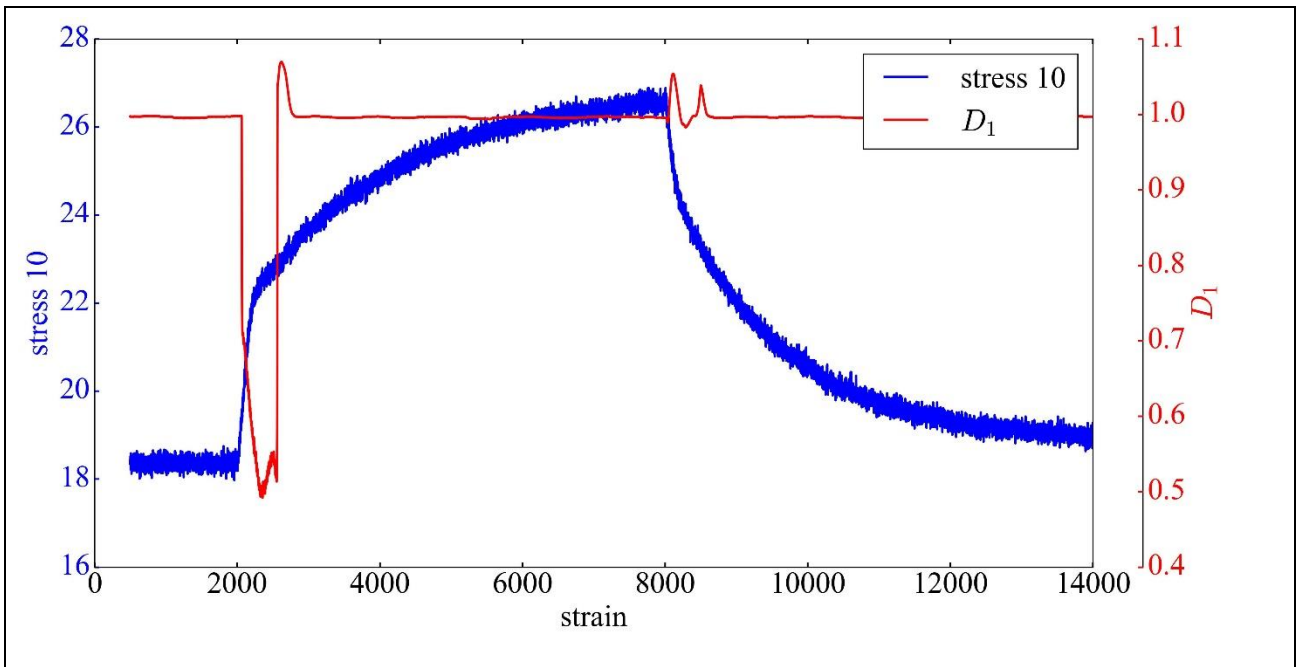


Рис. 03.18. Асиметрія спектру сингулярностей. Фотополімер без фотоініціатора.

### Ширина спектру мультифрактальності

**Ширина спектру мультифрактальності** – це параметри віконої міри мультифрактальності, який описує ступінь неоднорідності структури полімеру, що формується. Збільшення ширини спектру свідчить про підвищення складності та різноманітності масштабних властивостей системи.

*З графіку на рис 03.15:*

Початкова стадія (напруженість  $< 2000$ ). На графіку видно, що напруженість зростає поступово, що вказує на еластичну поведінку матеріалу. Ширина спектру залишається на низькому рівні, що говорить про однорідну структуру системи;

Середня стадія (напруженість  $< 8000$ ). На графіку спостерігається стабільне зростання напруження. З появою локальних піків у  $\Delta\alpha$ , що вказує на посилення структурних змін і збільшення неоднорідності.

Заключна стадія (напруженість  $> 8000$ ). На графіку видно зменшення напруги, а  $\Delta\alpha$  демонструє коливання. Коливання які мають тенденцію до стабілізації свідчать про формування нової однорідної структури.

*З графіку на рис 03.16:*

Початкова стадія (напруженість  $< 2000$ ). На графіку видно, що напруженість різко зростає, що вказує на значні зміни в середині матеріалу.

Середня стадія (напруженість  $< 8000$ ). На графіку спостерігається стабільне зростання напруження. Через знаходження  $\Delta\alpha$  на низьких значеннях, це може вказувати на стабільний ріст структури без суттєвої зміни однорідності.

Заключна стадія (напруженість  $> 8000$ ). На графіку видно зменшення напруги, а  $\Delta\alpha$  демонструє стрибки. Стрибки на графіку можуть свідчити про появу мікрodefektів або локальних зон з високою однорідністю.



Ці графіки демонструють взаємозв'язок між напруженням та шириною спектру мультифрактальності в процесі деформації матеріалу. Вони дозволяють оцінити, як структурна складність змінюється під навантаженням, і виявляти критичні точки, де матеріал може зазнати суттєвих змін у своїй структурній організації.

### Асиметрія спектру сингулярностей

Асиметрія спектру сингулярностей – це величина, яка показує зміни положення максимуму  $f(\alpha)$  відносно середнього значення  $\alpha$  протягом часу. Позитивна асиметрія вказує на домінування областей з високою регулярністю, тоді як негативна — на переважання більш хаотичних структур.

*З графіку на рис 03.17:*

Початкова стадія (напруженість  $< 2000$ ). Через майже повну відсутність змін на цьому проміжку – вважаємо, що значення  $D_1$  постійне. Це свідчить, про однорідність матеріалу без значної асиметрії.

Середня стадія (напруженість  $< 8000$ ). Через зміни на цьому проміжку та появу локальних сплесків на  $D_1$ , вважаємо що в процесі фотополімеризації з'явилися локальні зони з різними сингулярними властивостями. Асиметрія спектру тут може вказувати на домінування регіонів із високою регулярністю в структурі матеріалу.

Заключна стадія (напруженість  $> 8000$ ). Значення  $D_1$  повертається до стабільних мікроколивань, що свідчить про вирівнювання структури або зниження структурної неоднорідності.

*З графіку на рис 03.18:*

Початкова стадія (напруженість  $< 2000$ ). Зміна значення  $D_1$  супроводжується різкими локальними сплесками. Ці сплески свідчать про значну асиметрію спектру сингулярностей, яка вказує на появу нерегулярних зон.

Середня стадія (напруженість  $< 8000$ ). Бачимо досягнення найбільшої точки напруженості та постійність у значеннях  $D_1$ , що каже про тимчасову стабільність у системі. Асиметрія на цьому етапі зменшується, що вказує на стабілізацію сингулярностей.

Заключна стадія (напруженість  $> 8000$ ). Зміна значень  $D_1$  супроводжується локальними коливаннями – це свідчить про посилення асиметрії, що може бути викликано руйнуванням або утворенням мікрodefektів.

Асиметрія спектру сингулярностей, відображена через динаміку  $D_1$ , демонструє взаємозв'язок між локальною структурною неоднорідністю та механічними властивостями матеріалу.

Використання  $D_1$  як індикатора асиметрії дозволяє визначати критичні моменти змін у структурі матеріалу, такі як формування або знищення локальних зон із нерівномірною структурою.

### 3.3 Інтерпретація результатів та вплив умов фотополімеризації на структуру матеріалу

В ході інтерпретації результатів дослідження, було доведено, що матеріал, який представлений у вигляді фотополімеру, дійсно є мультифрактальним, так як під час підрахунку мультифрактальних характеристик чітко видно було залежність від параметру  $q$  який відповідає за кількість точок для мультифрактального дослідження. В жодному з розглянутих значень – значення точок  $q$  не менше або дорівнює 1, це каже що матеріал точно є мультифрактальним.

Кожне з досліджень вказує, на те, що основні перетворення в матеріалі відбуваються на початку впливу УФ-лампи (різке збільшення температури) та перед її відключенням. Ці коливання дають розуміння про якість перетворень та знаходження рівноваги всередині досліджуваного об'єкту. Як видно на графіках

залежності часу від температури – графік фотополімеру без фотоініціатора є більш стабільним по температурі. Це означає, що або матеріал було одразу пошкоджено, або знаходження в стані рівноваги, що свідчить про більш якісні внутрішні перетворення, аніж при швидких коливаннях температури, як це вказано на графіку з фотоініціатором.

Загалом – опрацювання графіків, дає можливість побачити, що фотополімери без додавання фотоініціатора більш стабільні у перетвореннях, на відміну з полімерним матеріалом, який містить в собі фотоініціатор.

Проаналізувавши часові ряди для фотополімерів з фотоініціатором та без нього – можна виявити мультифрактальні властивості полімерів, які підтверджують складну структуру матеріалу а його залежність від умов фотополімеризації.

Для прикладу візьмемо аналіз мультіфрактального спектру (рис 03.11 та рис 03.12), який показав наступне:

Аналіз оригінального часового ряду. Саме в цьому часовому ряду, мультифрактальний спектр характеризується широким діапазоном значень  $\alpha$ , що свідчить про високу неоднорідність структури матеріалу. Пік спектру розташовано в області високих позитивних значень, що вказує на довготривалі кореляції через тривалі хімічні процеси під час фотополімеризації.

Аналіз сурогатного часового ряду. В наступному часовому ряду, мультифрактальний спектр значень  $\alpha$  є звуженим, що свідчить про часткову втрату властивості мультифрактальності.

Аналіз перемішаного часового ряду: Останній часовий ряд відображає тенденцію до монофрактальної структури, що сказалося на відсутності довготривалих кореляцій та на порушення початкової організації полімеру.

Таким чином, результати підтверджують, що використання мультифрактального аналізу дозволяє виявити критичні умови, які забезпечують оптимальну якість фотополімерів. Це відкриває нові перспективи для контролю та вдосконалення технологій фотополімеризації.

## Висновки

В рамках даного дослідження було проведено детальне вивчення процесу фотополімеризації з використанням багаторядкового аналізу. Отримані результати дозволяють сформулювати такі висновки.

### Досягнення поставлених завдань

Ми дослідили сучасний стан розвитку технологій фотополімеризації та її ключові характеристики. Аналіз поточного стану досліджень у галузі фотополімеризації показав, що вона важлива для різних галузей науки та техніки, таких як 3D-друк, стоматологія та оптика тощо.

Ми розглянули основи мультифрактального аналізу та його застосування для аналізу складних систем. Для вивчення складних динамічних систем, у тому числі процесу фотополімеризації, було визнано ефективним метод мультифрактального аналізу, зокрема аналіз флуктуацій детренду.

Реалізовано методику використання мультифрактального аналізу для дослідження процесу фотополімеризації. Важливі характеристики часових рядів, отримані в ході експерименту, були уточнені за допомогою мультифрактального аналізу.

Було проведено експериментальне дослідження фотополімеризації із застосуванням мультифрактального аналізу та здійснено оцінку ефективності методу для прогнозування якості матеріалів та їхніх властивостей. Підтверджено наявність довготривалих кореляцій в структурі фотополімерів, що свідчить про складність і неоднорідність процесу формування полімерних сіток. Аналіз мультифрактальних спектрів показав, що фотополімеризація залежить від таких умов, як інтенсивність світла, температура та тип фотоініціатора.

### Основні результати

**Ефективність мультифрактального підходу.** В результаті було підтверджено, що мультифрактальний аналіз є потужним інструментом для вивчення фотополімерів і дозволяє оцінити їх якість і структурні характеристики. Зокрема, аналіз множинних фрактальних спектрів та узагальнені фрактальні вимірювання показують, що початковий часовий ряд має ширший спектр, ніж сурогатний ряд та змішаний ряд.

**Вплив умов фотополімеризації.** Експерименти показали, що температура, інтенсивність опромінення та склад ініціатора мають вирішальний вплив на кінцеву структуру матеріалу. Наприклад, збільшення інтенсивності світла сприяє полімеризації, але може спричинити місцеві зміни температури та зменшити однорідність полімеру.

**Практичне застосування.** Очікується, що отримані результати дозволять удосконалити методи контролю якості фотополімерних матеріалів, розробити нові фотополімери з передбачуваними властивостями, а також підвищити рівень підготовки фахівців в області фізики полімерів.

#### Надійність результатів

Достовірність отриманих результатів залежить від системного підходу до проведення експериментів, використання сучасних методів аналізу швидкості реакції, а також ретельної перевірки отриманих даних. Цей результат корелює з сучасними науковими дослідженнями в області фотополімеризації та аналізу ліній реакції, які мають підвищену надійність.

#### Перспективи подальших досліджень

Враховуючи важливі можливості мультифрактального аналізу, перспективним є подальше вивчення впливу різних факторів на структуру фотополімерів, а також поширення методології на інші типи полімерних матеріалів. Особливу увагу слід приділити розробці біорозкладаних

фотополімерів з екологічно чистими інгредієнтами, які мають велике значення для медицини, екології та промисловості.

Таким чином, завдання були успішно виконані і мета роботи досягнута. Отримані результати мають високу наукову і практичну значимість і відкривають нові можливості для вивчення і використання фотополімерних матеріалів в різних областях.

## Список використаних джерел

1. Дербенцев В. Д., Сердюк О. А., Соловйов В. М., Шарапов О. Д. Синергетичні та еконофізичні методи дослідження динамічних та структурних характеристик економічних систем: монографія. Черкаси: Брама-Україна, 2010. 287 с. DOI: <https://doi.org/10.31812/0564/1045>.
2. Коротий В. О., Бутолін К. Д. Рекурентний аналіз процесів фотополімеризації. IV Всеукраїнська науково-методична інтернет-конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Розвиток інтелектуальних умінь і творчих здібностей учнів та студентів у процесі навчання дисциплін природничо-математичного циклу “ІТМ\*плюс-2023” Форум молодих дослідників». Суми, 2023. 93 с.
3. Мельник Л. І. Хімія і фізика полімерів: навч. посібник. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. 161 с.
4. Невлюдов І., Стрілець Р., Близнюк Д. Забезпечення якісних показників фотополімерного 3D-друку за допомогою математичного моделювання і тестових моделей. Сучасний стан наукових досліджень та технологій в промисловості. 2024. №. 2(28). Р. 96–107. DOI: <https://doi.org/10.30837/2522-9818.2024.2.096>.
5. Овсянкін В. О. Особливості впливу фізичних полів на процеси структуроутворення і властивості полімерних систем. Полімерний журнал. 2015. Т. 37, № 3. С. 219–228.
6. Савельєв Ю. В., Янович В. І. та ін. Створення та застосування деградуючих за умов навколишнього середовища поліуретанів на основі вуглеводів. Полімерний журнал. 2011. Т. 33, № 3. С. 205–217.



7. Семеріков С. О. Математичне моделювання фрактальних об'єктів: магістерська дис. Кривий Ріг, 1998. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22423.59045>.
8. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук: навч. посіб. (частина І). Київ: НаУКМА, 2014.
9. Соловйов В. М., Белінський А. О. Моделювання складних систем у Python: навч.-метод. посіб. для самостійного вивчення дисципліни. Черкаси: Видавець Третяков О. М., 2024. 620 с. <https://butman2099.github.io/Complex-systems-book/>
10. Соловйов В.М. Математична економіка : Навчально-методичний посібник для самостійного вивчення дисципліни. Черкаси, 2008.
11. Baranwal J., Barse B., Fais A., Delogu G. L., Kumar A. Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 983. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
12. Decker C. The use of UV irradiation in polymerization. *Polymer International*. 1998. Vol. 45, No. 2. P. 133–141. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199802\)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199802)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F)
13. Kantelhardt J. W., et al. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2002. Vol. 316, No. 1–4. P. 87–114. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)01383-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)01383-3)
14. Kiv A. E., Soloviev V. N., et al. Multifractal signatures of light-driven self-organization in acrylated epoxidized soybean oil polymers. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2024. Vol. 27, No. 3. P. 366–377. DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo27.03.366>.

15. Kushnir Oleg. IX Ukrainian-Polish Conference on Electronics and Information Technologies. МЕТОД DFA ДЛЯ АНАЛІЗУ ДОВГОСЯЖНИХ КОРЕЛЯЦІЙ У ЧАСОВИХ ПОСЛІДОВНОСТЯХ. ЛЬВІВ, 2024.
16. Lazorenko O., Onishchenko A., Chernogor L. Multifractal analysis of model fractal and multifractal signals. Radiotekhnika. 2022. P. 72–83. DOI: <https://doi.org/10.30837/rt.2022.4.211.05>.
17. Lang M., Hirner S., Wiesbrock F., Fuchs P. A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization. Polymers. 2022. Vol. 14, No. 10. P. 2074. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14102074>.
18. Mahmoud A. S., Arunachalam P. Recent Advances in Biodegradable Polymers and Their Biological Applications: A Brief Review. Polymers. 2022. Vol. 14, No. 4924. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14224924>.
19. Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
20. Oświęcimka P., et al. Detrended cross-correlation analysis consistently extended to multifractality. Physical Review E. 2014. Vol. 89.2 : 023305.
21. Pagac M., Hajnys J., Ma Q.-P., Jancar L., Jansa J., Stefek P., Mesicek J. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. Polymers. 2021. Vol. 13, No. 4. P. 598. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.
22. Rezania V., Sudirga F., Tuszynski J. Multifractality nature of microtubule dynamic instability process. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2021. Vol. 573: 125929.
23. Strobl G. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. 3rd ed. Berlin: Springer, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68411-4>.

24. Telli Ş., Chen H., Zhao X. Detecting multifractality and exposing distributions of local fluctuations: Detrended fluctuation analysis with descriptive statistics pooling. *Chaos, Solitons & Fractals*, Elsevier. Vol. 155.
25. Thompson J.R., Wilson J.R. Multifractal detrended fluctuation analysis: Practical applications to financial time series. *Mathematics and Computers in Simulation*. 2016. Vol. 126. P. 63-88.
26. Zhang X., Liu H., Zhao Y., Zhang X. Multifractal detrended fluctuation analysis on air traffic flow time series: A single airport case. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2019. Vol. 531. P. 121790. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.121790>.

### Анотація

У даній дипломній роботі розглядається використання мультифрактального аналізу для вивчення процесів фотополімеризації. Об'єктом дослідження є процес фотополімеризації, а предметом – характеристики процесу фотополімеризації, досліджувані методами мультифрактального аналізу. Метою даного дослідження є вивчення характеристик фотополімеризації та використання аналізу швидкості фотополімеризації для оцінки параметрів отриманого матеріалу.

У першому розділі дослідження розглядаються загальні властивості полімерів, механізм фотополімеризації та сучасні методи їх вивчення. У другому розділі детально описані теоретичні основи мультифрактального аналізу, зокрема метод детрендованого флуктуаційного аналізу (DFA), і продемонстровано його застосування для аналізу складних систем. Третій розділ присвячений експериментальному дослідженню фотополімеризації в різних умовах, зокрема оцінці мультифрактальних властивостей матеріалів на основі обробки часових рядів за наявності фотоініціатора та його відсутності.

Результати показують, що мультифрактальний аналіз є ефективним інструментом для вивчення структурних змін у процесі фотополімеризації. Основними результатами цього дослідження стали ідентифікація важливих властивостей спектра сингулярностей ( $f(\alpha)$ ), визначення асиметрії та ширини спектра, а також оцінка структурної неоднорідності матеріалів та залежності мультифрактальних вимірювань від умов процесу наприклад, інтенсивність світла та температура.

**Наукова новизна:** вперше для оцінки довготривалої кореляції та структурної неоднорідності фотополімерів використовується мультифрактальний аналіз, алгоритм якого було реалізовано на мові програмування Python, який відкриває новий підхід до прогнозування їх властивостей.

**Практична значимість:** результати роботи використовуються для вдосконалення методів контролю якості фотополімерів в промисловості, розробки нових матеріалів для 3D-друку, медицини та оптики.

**Ключові слова:** мультифрактальний аналіз, фотополімеризація, детрендований флуктуаційний аналіз (DFA), мультифрактальний дентрендований аналіз (MFDFA), методи дослідження складних систем, фрактальні розмірності, спектр сингулярностей.