

УДК 546.185

## Метод аналізу ізотерм, поверхневої фрактальної розмірності та динамічного хаосу при вологообміні колоїдних капілярно-пористих музейних експонатів за змінних умов мікроклімату

Ю. В. Човнюк<sup>1</sup>, В. Б. Довгалюк<sup>2</sup>, В. Т. Кравчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна, uchovnyuk@ukr.net, ORCID: 0000-0002-0608-0203

<sup>2</sup>к.т.н., проф. Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, Україна, 2280170@ukr.net, ORCID: 0000-0002-4836-5354

<sup>3</sup>к.т.н., проф. Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, Україна, vtk1@ukr.net

*Анотація.* На основі ізотерм сорбції-десорбції колоїдних капілярно-пористих тіл (ККПТ), якими є музейні експонати, розрахована їхня поверхнева фрактальна розмірність та досліджені її просторово-часові зміни з урахуванням впливу зміни параметрів повітряного середовища. Розглянуті фізико-хімічні та реологічні властивості колоїдних водних дисперсій у вказаних тілах на базі методів фрактальної геометрії та уявлень про механізми фізико-хімічних і фізико-механічних процесів у цих системах. Цей опис більш повний порівняно з описом, який використовує лише реологічні дані. Підтверджено, що квазітверді агрегати, утворені у процесах коагуляції при формуванні структурної квазірешітки ККПТ, мають фрактальну структуру, розмірність якої пов'язана з особливостями міжчасткової взаємодії в природних системах. У літературі мало уваги приділено властивостям поверхні ККПТ з точки зору фрактальної геометрії. Розглянута також динаміка утворення у вказаних тілах квазітвердої фази речовини. Встановлена наявність стадії низькорозмірного просторово-часткового хаосу в процесах квазітвердіння. Обговорюється ідея відновлення динаміки росту за структурою ККПТ. Показано, що перехід від рідкого стану речовини до квазітвердої фази є процесом самоорганізації. Для дослідження його динаміки, а також задля оцінки розмірностей дивних атракторів при аналізі даних фізико-хімічних та фізико-механічних експериментів з ККПТ використані відомі у теорії механічних систем: метод Такенса, алгоритм обчислення розмірності речовини (Грассбергера-Прокаччіо, Скіннера), метод бутстрепа Хінклі. Останній є відомим методом імітаційного моделювання у оберненій задачі теорії динамічних систем.

*Ключові слова:* просторово-часова еволюція, поверхнева фрактальна розмірність, динамічний хаос, квазітверда фаза, колоїдне капілярно-пористе тіло, дивний атрактор, теорія динамічних систем, метод бутстрепа.

**Постановка проблеми.** Низка видів музейних експонатів – одяг, аксесуари, скатертини, картини, витвори гончарства тощо – є капілярно-пористими тілами (ККПТ). Вони знаходяться у постійній взаємодії з повітряним середовищем. Зміна відносної вологості повітря під впливом змінних умов у музейному приміщенні (кількість відвідувачів, зміна погодних умов тощо) призводить до сорбції або десорбції вологи в цих експонатах, виникнення внутрішніх механічних напружень, а при певних умовах – до пришвидшеного старіння та деградації. Тому для ефективного управління системами формування мікроклімату необхідні методи прогнозу стану ККПТ під дією змінних умов повітряного середовища.

**Останні дослідження та публікації.** Фізико-хімічні та технологічні властивості ККПТ залежать як від квазікристалічної структури, так і від дисперсності та наявних домішок. Зазвичай, мало уваги приділяється дослідженню ступеня гетерогенності поверхні часток / елементів та інших характеристик цих фрактальних об'єктів. Наприклад, поверхневі

фрактальні властивості глинястих мінералів та морських осадів детально розглянуті у ряді робіт [1-4]. Поверхня часток/елементів (пор/капілярів) ККПТ може мати різний ступінь гетерогенності та шорсткості, що ускладнює опис їхньої поверхні. Розгляд поверхні (пор/капілярів) ККПТ з точки зору фрактальної геометрії дає можливість охарактеризувати гетерогенність (невпорядкованість) однією величиною – поверхневою фрактальною розмірністю.

У роботі [1] розглянуті фізико-хімічні та реологічні властивості водних дисперсій смектитів на підставі фрактальної геометрії та уявлень щодо механізмів фізико-хімічних процесів у цих системах (але не у ККПТ). Цей опис більш повний порівняно з описом, який використовує лише реологічні дані. Наприклад, у [3] підтверджено, що агрегати, утворені в процесі коагуляції при формуванні донних морських осадів, мають фрактальну структуру, розмірність якої пов'язана з особливостями міжчасткової взаємодії в природних системах. Однак, у літературі мало уваги приділено

властивостям поверхні ККПТ з точки зору фрактальної геометрії.

При сушінні ККПТ, наприклад, під час взаємодії експоната з навколишнім середовищем з низькою відносною вологістю, утворюються внутрішні напруження і можливість зміни внутрішньої структури тіла. Такі матеріали як шкіра та окремі види тканин при цьому можуть розтріскуватися через підвищення твердості та ламкості. Цей процес можна розглядати як утворення квазітвердої фази речовини, а в наближеному вигляді як твердіння.

При розгляді динаміки утворення квазітвердої фази речовини ККПТ неминуче виникає низькорозмірний просторово-часовий хаос, як у процесах твердіння тіла. Виникає проблема відновлення динаміки росту за структурою ККПТ. На нашу думку, перехід від колоїдного/рідинного стану речовини ККПТ до твердотілого/квазітвердотілого є процесом самоорганізації, а тому вимагає подальшого всебічного дослідження. Задля проведення такого дослідження необхідно використати відомий у теорії нелінійних систем метод Такенса [5].

Крім того, слід зазначити, що у ККПТ при розгляді часових рядів, які характеризують основні параметри теплообміну подібних середовищ, можливе виникнення дивних атракторів. Тому аналіз даних експериментів щодо визначення вказаних параметрів стикається з проблемою оцінки розмірностей цих дивних атракторів. Отже, слід розглянути основні алгоритми обчислення розмірностей цих дивних атракторів за відомими експериментальними даними.

Основну увагу необхідно приділити проблемам, які виникають при спробі використати методи розв'язання оберненої задачі нелінійної динаміки для аналізу поведінки фізико-хімічних та фізико-механічних систем, котрими в процесах теплообміну є ККПТ (алгоритми визначення розмірності дивних атракторів – Такенса, кореляційної розмірності – Грассберга-Прокаччіо, поточної розмірності, поточно-кореляційної розмірності Скіннера), а також методі імітаційного моделювання, зокрема, методу бутстрепа Хінклі. Саме використання алгоритму бутстрепа, на нашу думку, дозволить суттєво скоротити довжину вихідного часового ряду параметрів теплообміну в ККПТ.

Особливості процесів теплообміну наведені у [6, 7]. Класифікація ККПТ щодо форм зв'язку вологи з матеріалом у процесах сушіння здійснена у [8]. Різноманітні характерні риси просторово-часового хаосу у процесах

утворення твердотілого стану речовини досліджені в роботах [9-14]. Проблема оцінки розмірності дивних атракторів при аналізі даних експериментів присвячені роботи [15-18]. Аналіз літератури показав, що для ККПТ подібні дослідження до цих пір не проводились.

**Формулювання цілей статті.** Мета роботи полягає у встановленні параметрів просторово-часової еволюції поверхневої фрактальної розмірності та хаосу ККПТ під дією змінних параметрів повітряного середовища музейних приміщень задля дослідження взаємозв'язку між фізико-хімічними й фізико-механічними властивостями вказаних тіл та вказаною вище розмірністю. На цій основі вдається визначити основні особливості процесів теплообміну у ККПТ та характерних для останніх гістерезисних явищ при зміні відносної вологості оточуючого їх середовища. Крім того, задля вирішення проблеми оцінки розмірностей дивних атракторів у матеріалі експоната при аналізі даних часових рядів параметрів теплообміну в ККПТ проведено порівняльний аналіз відомих алгоритмів обчислення розмірностей вказаних атракторів і впроваджений метод імітаційного моделювання (метод бутстрепа Хінклі), який використовується при розв'язуванні обернених задач теорії нелінійних дисипативних динамічних систем.

### 1. Матеріали та методи дослідження.

Згідно з класифікацією А. В. Ликова [6] усі вологі дисперсні тіла залежно від їхніх колоїдно-фізичних властивостей та особливості змінювати свої розміри при видаленні вологи можна розділити на три групи:

1. Капілярно-пористі тіла (КПТ) – при видаленні вологи стають крихкими (крихкі гелі), при зволоженні й сушінні їхній об'єм майже не змінюється (силікагель, кварцевий пісок, вугілля, скловолокно);
2. Колоїдні тіла (КТ) – при зміні вологовмісту суттєво змінюють свої розміри: при зволоженні набрякають, а при сушінні стискаються зі збереженням еластичних властивостей скелету (еластичні гелі); вони поглинають найбільш близькі за полярністю рідини;
3. Колоїдні капілярно – пористі тіла (ККПТ) – найбільш розповсюджені матеріали, котрі за своїми властивостями займають проміжне положення між двома першими групами: стінки їхніх капілярів еластичні й при зволоженні обмежено набрякають; вони поглинають при змочуванні будь яку рідину незалежно від її хімічного складу.

По суті, ККПТ – це пористі матеріали зі стінками пор, які є проникними для вологи. До цієї групи дисперсних тіл відноситься більшість текстильних матеріалів.

ККПТ поділяють на дві групи [7]:

- а) ККПТ, у котрих розподілення речовини через колоїдну складову скелету тіла описується законом Фіка (керамічні маси, деякі штучні та синтетичні шкіри на текстильній основі, вироби з льону);
- б) ККПТ у котрих масоперенесення через колоїдні частини каркасу тіла характеризується аномальною дифузійною (целулоїд, віскозна плівка, текстильні матеріали з натуральних і деяких хімічних волокон).

Слід зазначити, що для отримання зображення фрактальних агрегатів ККПТ з водних дисперсій необхідно взяти кілька крапель суспензії або колоїдного розчину вказаних матеріалів і нанести на скляну пластину розміром 60×90 см. Потім іншою пластиною слід розплющити суспензію або колоїдний розчин до мінімальної товщини з відривами верхньої пластини від нижньої. Зображення фрактальних агрегатів можна отримати за допомогою цифрового фотоапарата [1].

**2. Фрактальність поверхні ККПТ.** У сучасній фізико-хімічній термодинаміці найбільшого розповсюдження отримала класифікація форм зв'язку вологи з дисперсними тілами, запропонована П. А. Ребіндером [8]. У основі цієї класифікації лежить термодинамічний критерій оцінки вологообмінних властивостей за величиною енергії зв'язку вологи з матеріалом, тобто за величиною вільної енергії ізотермічного вилучення з матеріалу одиниці маси зв'язаної води.

Зменшення вільної енергії при постійній температурі або енергію зв'язку, котра дорівнює роботі відриву одного моля води від матеріалу (без зміни складу), можна визначити за формулою:

$$-\Delta F = RT \cdot \ln \left( \frac{P_H}{P_U} \right) = RT \cdot \ln \left( \frac{1}{\varphi} \right) = -RT \cdot \ln \varphi, \quad (1)$$

де  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);  $P_H$  – тиск насиченого пару вільної води, Па;  $P_U$  – парціальний тиск рівноважного пару, Па, над матеріалом з вологовмістом  $U$  в будь-якому середовищі;  $\varphi = P_U / P_H$  – відносна вологість повітря навколишнього відносно ККПТ середовища.

Фрактальність поверхні ККПТ визначається за теорією полімолекулярної адсорбції Френкеля-Хеслі-Хілла (Frenkel-Hasley-Hill, FHH) [2] згідно з рівнянням

$$a/a_m \approx (RT \ln(P_s/P))^S, \quad (2)$$

де  $P$  та  $P_s$  – відносний тиск і тиск насичення, Па;  $a$  й  $a_m$  – адсорбція при даному тиску і при заповненні монопрошарку;  $S'$  – показник, який може бути пов'язаний зі значенням поверхневої фрактальної розмірності  $D_s$  [2].

При малих тисках, коли взаємодія між адсорбованими молекулами і поверхнею переважно визначається взаємодіями Ван-дер-Ваальса, маємо

$$S' = (D_s/3) - 1. \quad (3)$$

При високому ступені заповнення більш суттєвими стають ефекти капілярної конденсації. Тоді справедливим стає співвідношення:

$$S' = D_s - 3. \quad (4)$$

Щоб визначити, якою формулою, (3) чи (4), треба користуватись, обчислимо коефіцієнт:

$$\delta = 3(1 + S') - 2. \quad (5)$$

У випадку, коли  $\delta \geq 0$ , капілярна конденсація є несуттєвою. Тоді користуються формулою (3). При  $\delta < 0$  користуються формулою (4).

За даними роботи [2], величину  $D_s$  бажано оцінювати в інтервалі тиску, що відповідає мономолекулярному прошарку. У випадку ККПТ в цьому інтервалі відносного тиску коефіцієнт  $\delta$  завжди має від'ємне значення. Тому при оцінках величини  $D_s$  для ККПТ вжито формулу (4).

У табл. 1 представлені результати лазерно-кореляційної спектроскопії 0,5 % водних дисперсій ККПТ різного типу (тип А – вовняні тканини, тип Б – хімічні волокна у тканині, тип В – віскозні тканини). При цьому структурно-сорбційні характеристики ККПТ та їхня фрактальна розмірність  $D_s$  залежать від ефективного радіусу пор. Середній розмір частинок/пор (радіуси капілярів) ККПТ становив (до кислотної обробки) 44...150 нм, а після активації виявився більшим – 150...800 нм.

Наведена на рис. 1 ізотерма вовняної тканини є типовою для ККПТ [30].

Структурно-сорбційні характеристики ККПТ та їхня поверхнева фрактальна розмірність

Тип ККПТ	Активованість ККПТ	Ефективний радіус пор, нм	Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г} \cdot 10^2$	Питома поверхня $S_{\text{пінт}}, \text{м}^2/\text{г}$	Діапазон зміни $P/P_s$	Фрактальна розмірність поверхні $D_s$
Тип А. Вовняна тканина	неактивовані (-)	1,8...7,5	0,7	83	0,02...0,65	2,52
	кислотна обробка (+)	1,8	0,6	143	0,10...0,50	2,44
Тип Б. Хімічні волокна в тканині	неактивовані (-)	2,0...3,2	0,5	134	0,04...0,27	2,48
	кислотна обробка (+)	1,8...4,0	0,2	196	0,02...0,35	2,61
Тип В. Віскозна тканина	неактивовані (-)	1,4...6,8	1,3	47	0,05...0,35	2,50
	кислотна обробка (+)	1,4...5,4	1,1	67	0,06...0,40	2,65

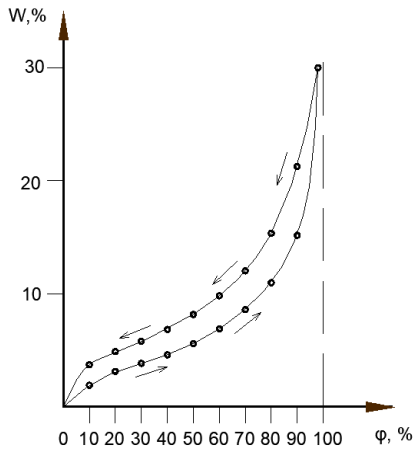


Рис. 1. Типові ізотерми адсорбції – десорбції ККПТ

На рис. 2 наведені ізотерми адсорбції – десорбції ККПТ (активованих/неактивованих) в координатах (а-φ). При цьому параметр а вжито в  $\text{см}^3/\text{г}$ , а відносна вологість φ наведено у відносних одиницях.

Як відомо з теорії адсорбції [19-21], частина ізотерм (у координатах: вологовміст ККПТ ( $W$ , %) – відносна вологість навколишнього середовища (φ, %), яка обернена опуклістю до вісі вологовмістів, у ККПТ відповідає мономолекулярній адсорбції.

Ділянка ізотерми від  $\phi = 0,1$  до  $\phi \approx 0,65 \dots 0,7$ , відповідає полімолекулярній адсорбції. У межах від  $\phi \approx 0,7$  до  $\phi = 1,0$  знаходиться область капілярної й осмотично утримуваної вологи. Величина  $U_p$  при  $\phi \rightarrow 1$  відповідає максимальному значенню кількості вологи у ККПТ ( $W_{\text{max}}$ , %), що характерно для гігроскопічного стану матеріалу.

Така методика поділу ізотерми адсорбції-десорбції на ділянки, що відрізняються механізмом заповнення пор вологою, часто застосовується для досліджуваних матеріалів [22, 23]. Вона дозволяє провести аналіз диференціальних вологообмінних властивостей текстильних матеріалів (ККПТ) гігроскопічної області.

Класичний аналіз сорбційних властивостей та особливості кінетики сорбції й набрякання

текстильних матеріалів (ККПТ), проведений у [7], свідчить про наступне. Механізм поглинання вологи ККПТ у загальному випадку передбачає процеси адсорбції, абсорбції, капілярної конденсації. Це супроводжується набряканням тіл, що особливо характерно для ККПТ. Переважають процеси абсорбції в тіл, структурні елементи котрих розміщені досить вільно, тому молекули сорбенту можуть дифундувати в середину матеріалу. Саме до таких тіл відносяться більшість текстильних матеріалів.

Як показано у [24], процеси поглинання вологи дозволяють пояснити залежність гігроскопічних властивостей тканин від їхнього волоконного складу. Наведені на рис. 1 і рис. 2 ізотерми адсорбції-десорбції віскозних, вовняних ниток та тканин, інших ККПТ підтверджують цей висновок. Адже криві  $W(\phi)$  й  $a(\phi)$  для тканин різної щільності й ниток з них ідентичні. Аналіз ізотерм тканин різного волоконного складу показує, що всі вони за формою кривих подібні (конгруентні) й мають вид, характерний для ККПТ. Петля гістерезису майже для всіх тканин спостерігається в усьому діапазоні відносної вологості середовища (φ, %). Гістерезис при високих значеннях (φ, %) зазвичай пояснюють явищем капілярної конденсації парів у мікропорах, а ширина петлі характеризує неоднорідність мікропор [20, 21]. Гістерезис при низьких тисках, котрі для текстильних матеріалів перекривається з капілярно-конденсаційним гістерезисом, обумовлений набряканням сорбенту [21]. Набрякання руйнує структуру ККПТ у результаті розриву слабких зв'язків і відкриває молекулам сорбату ( $\text{H}_2\text{O}$ ) доступ до раніше недоступних щілин. Це особливо характерно для такого сорбату як вода, молекули котрої досить малі та полярні. При десорбції деформація структури ККПТ не є повністю зворотною. Деякі молекули води виявляються «спійманими» в замкнених порах. Тому для деяких видів волокон навіть після тривалого сушіння ізотерма частково незворотна. Те ж стосується ізотерми  $\varepsilon(\phi)$  деформації є ниток від відносної вологості φ.

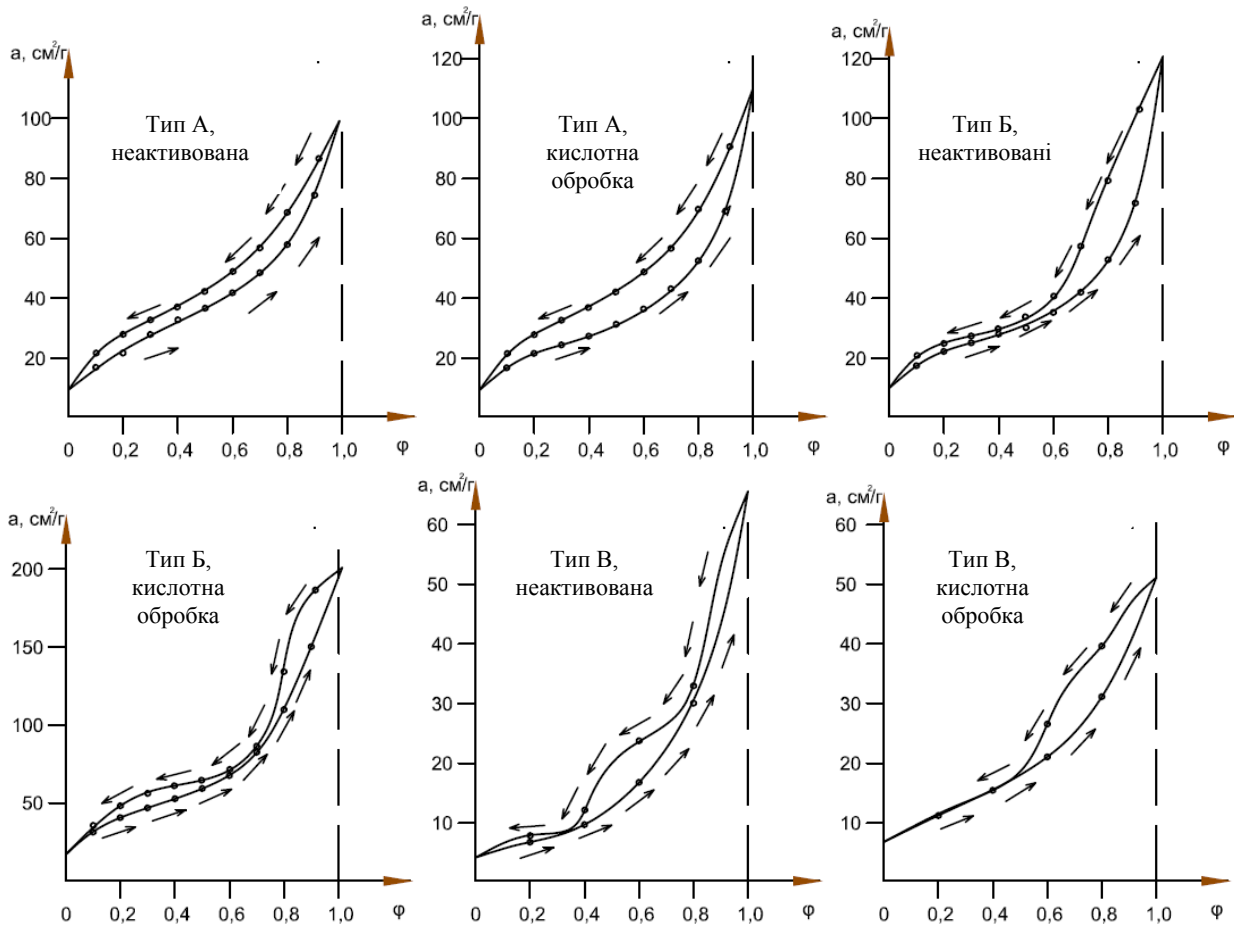


Рис. 2. Ізотерми сорбції – десорбції води у ККПТ

Якщо отримувати ізотерми деформації  $\varepsilon/\varphi$  одночасно, то досліді показують, що зміна розмірів ниток при десорбції вологи також частково незворотна й може бути причиною того, що частина молекул води не десорбується. Цей аналіз сорбційних властивостей та особливостей кінетики сорбції (адсорбції або адсорбції) та набрякання текстильних матеріалів (як представників ККПТ) має сенс лише на макрорівні. Макроскопічний опис не передбачає врахування перебудови самої поверхні ККПТ, яка взаємодіє з вологою навколишнього середовища.

Наведені в табл. 1 результати визначення структурно-сорбційних характеристик ККПТ та їхньої поверхневої фрактальної розмірності дозволяють доповнити макрорівневий опис процесів адсорбції-десорбції ККПТ мікрорівневим описом цього процесу. Цей опис враховує перебудову самої поверхні ККПТ, яка взаємодіє з вологою навколишнього середовища.

Аналіз ізотерм адсорбції – десорбції ККПТ (мікрорівневий розгляд) показує, що ККПТ типу А властиве низьке значення адсорбції у початковій області ( $P/P_s = 0 \dots 0,35$ ) і слабо виражена петля гістерезису внаслідок капілярної

конденсації. Для активованого кислотною обробкою зразка ККПТ типу А спостерігається більш крутий підйом ізотерми адсорбції у початковій області завдяки більшій поверхні кислотного-активованого тіла (ККПТ).

Для ККПТ типу Б кислотна активація призводить до незначних змін ізотерми адсорбції порівняно з неактивованим ККПТ цього типу.

Більші величини адсорбції води характерні для ККПТ типу В з більшим середнім радіусом пор.

Кислотна обробка ККПТ типів А, Б, та В призводить до зменшення об'єму мікропор поверхні тіла та утворення питомої поверхні більшого розміру.

При кислотній активації ККПТ типу А фрактальна розмірність поверхні зменшується, а у ККПТ типів Б та В – зростає. Це можна частково пояснити різними способами формування ККПТ та їхнім хімічним складом.

Фрактальні агрегати завдяки кислотній активації ККПТ всіх типів різко змінюють свою форму.

Отже, кислотна обробка ККПТ типів А та Б призводить до зростання питомої поверхні та збільшення розмірів частинок матеріалу при незначній зміні пор. Фрактальна розмірність

ККПТ типу А при кислотній обробці зменшується з 2,52 до 2,44, а ККПТ типу Б зростає з 2,48 до 2,61. У ККПТ типу В при вказаній обробці фрактальна розмірність поверхні теж зростає від 2,50 до 2,65. Ці дані свідчать про різні механізми агрегації ККПТ при коагуляції та осадженні частинок матеріалів у воді.

**3. Просторово – часовий хаос у процесі утворення твердої фази ККПТ.** Розглянемо динаміку утворення квазітвердої фази речовини ККПТ. Перехід від квазірідкого (квазігазоподібного) стану речовини ККПТ до квазітвердої фази є процесом самоорганізації. Для дослідження його динаміки може бути використаний відомий у теорії нелінійних систем метод Такенса [5].

Речовина ККПТ при квазітвердінні змінює свої властивості в часі та неоднорідно розподіляється в просторі, тобто є просторово-часовою системою. Для реконструкції її динаміки необхідно відновити часову еволюцію за допомогою методу Такенса в різних точках структури матеріалу ККПТ. Такий підхід можливий, але несумісний із сучасним обчислювальними потужностями. Більш перспективним є отримання інформації про динаміку росту з характеристик структури матеріалу ККПТ.

Доведена можливість реконструкції просторового розподілу миттєвих знімків просторово-часової системи за допомогою методів, розроблених для відновлення часової еволюції. «Миттєвим знімком» процесів квазітвердіння ККПТ є поверхня матеріалу. Фрактальну розмірність  $D_s$  поверхонь ККПТ, арсеніду галію, вуглецю, аморфною кремнію, вольфраму та інших матеріалів виміряно за профілем поверхні, яка була отримана за допомогою тунельного мікроскопа [9]. Висота профілю відраховувалася від деякого рівня, прийнятого за нульовий. Вона вимірювалася через дискретні відстані у 15...20 тисячах точок.

Для обробки даних використовувався алгоритм Грассбергера-Прокаччіо. Було встановлено, що для всіх поверхонь значення  $D_s$  лежить в інтервалі від 2 до 3 і має дробову частину. Аналогічні значення  $D_s$  були виявлені у поверхонь різних матеріалів, досліджених методами адсорбції-десорбції, вторинної електронної мікроскопії, малокутового розсіювання, а також у структурі пористих, аморфних матеріалів [10-12] і ККПТ (рис. 3). Значення фрактальної розмірності ККПТ в межах  $2 < D_s < 3$  означає [13], що структура поверхні таких матеріалів може бути описана як «застиглий» низьковимірний хаос.

Аналогічно показникам Ляпунова, що ха-

рактеризують часову еволюцію системи  $\lambda_t$ , для структури поверхні введено поняття про просторові показники Ляпунова  $\lambda_r$ , для ККПТ. Вони можуть бути визначені за допомогою методів вимірювання  $\lambda_t$ , ККПТ шляхом прямої заміни часу на відстань.  $\lambda_r$ , та  $\lambda_t$  характеризують стійкість просторово-часової системи матеріалу. Додатні значення  $\lambda_t$  визначають швидкість розбігання близьких траєкторій системи у фазовому просторі й обчислюються за формулою:

$$\lambda_t = A/t_c, \quad (6)$$

де  $A$  – константа;  $t_c$  – час кореляції, с, за котрий система втрачає інформацію про свій початковий стан. За аналогією можна припустити, що  $\lambda_r$  характеризує просторові кореляції та визначається як:

$$\lambda_r = B/\ell_c, \quad (7)$$

де  $B$  – константа;  $\ell_c$  – довжина кореляції, тобто відстань між двома областями структури речовини ККПТ, на якій взаємна інформація між областями стає рівною нулю. З позицій термодинаміки показники  $\lambda$  визначають степінь невірноваженості структури речовини ККПТ. Значення  $\ell_c$ ,  $m$ , та  $t_c$ ,  $s$ , визначаються за формулами:

$$\ell_c = \rho_t / (2 \rho_s), \text{ м}; \quad (8)$$

$$t_c = \rho_r / (2 \rho_s), \text{ с}; \quad (9)$$

де  $\rho_t$  та  $\rho_r$  – густина часової та просторової розмірності;  $\rho_s$  – густина звичайної ентропії. З іншого боку

$$\rho_t / \rho_r = V_i, \text{ м/с}; \quad (10)$$

де  $V_i$  – швидкість розповсюдження інформації в середовищі ККПТ. З урахуванням формул (8) та (9) вираз (10) приймає вид:

$$\ell_c / t_c = V_i. \quad (11)$$

У процесах квазітвердіння ККПТ (тіло інтенсивно позбавляється вологи) носіями інформації є атоми речовини, які надходять на поверхню тіла під час його росту. Тому швидкість  $V_i$ , еквівалентна швидкості утворення твердої фази або твердого стану  $V_g$ , а вираз (11) можна записати наступним чином:

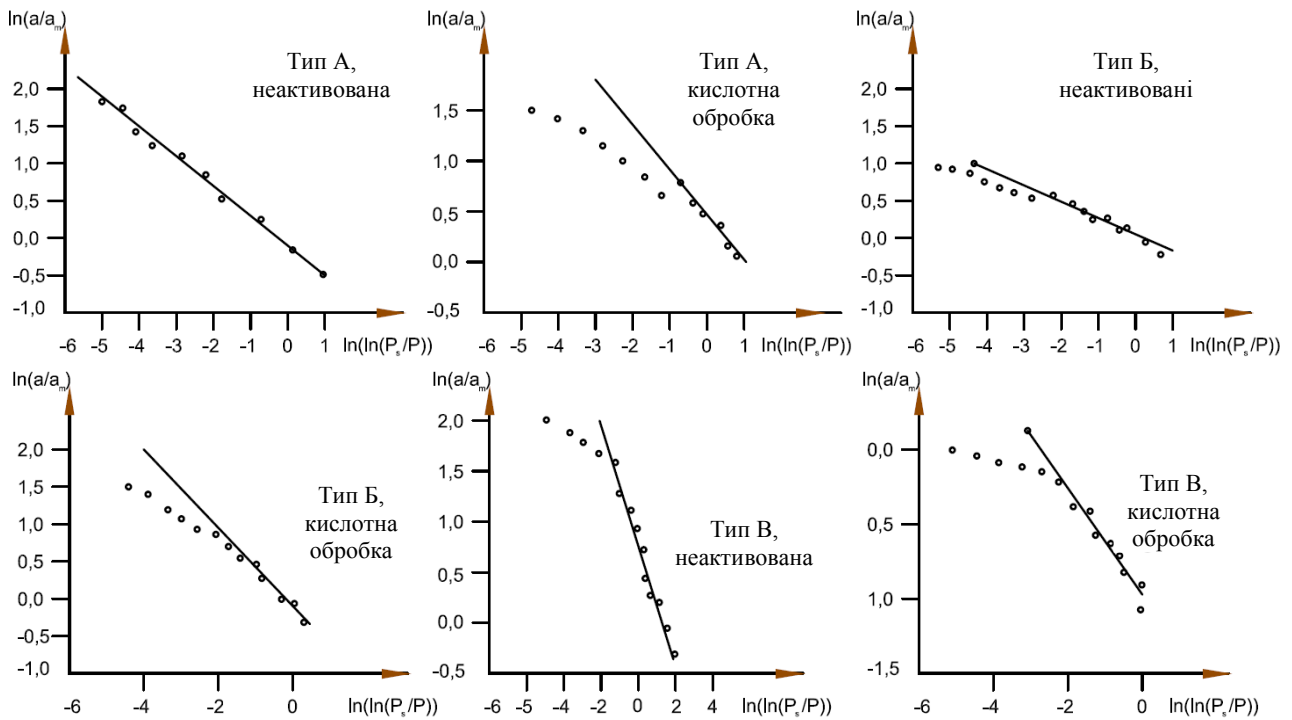


Рис. 3. Залежність  $\ln(a/a_m)$  від  $\ln(\ln p_s/p)$  для ККПТ

$$\ell_c / t_c = V_g, \quad (12)$$

Підставляємо у (12) вирази для  $\ell_c$ ,  $m$ , та  $t_c$ ,  $c$ , за формулами (6) та (7). Отримаємо:

$$\lambda_t / \lambda_r = c V_g, \quad (13)$$

де  $c = A/B$  – константа. Зрозуміло, що константа  $c$  та швидкість  $V_g$ , м/с, – додатні величини. Тому з виразу (13) випливає, що якщо існує  $\lambda_r > 0$ , тоді існує й  $\lambda_t > 0$ . Іншими словами, якщо система хаотично розподілена в просторі, тоді в часі вона теж поводить себе нерегулярно. Для великих просторово-часткових систем, імовірно, справедливе і зворотнє твердження.

Оскільки структура поверхні матеріалів ККПТ є «застиглим» хаосом, тоді знайдеться хоча б один  $\lambda_r > 0$  [13]. Отже, існує принаймні один  $\lambda_t > 0$ , а динаміка утворення квазітвердої фази (твердотільного стану) ККПТ визначається просторово-часовим хаосом невеликої розмірності. Запропонований підхід дозволяє ідентифікувати динаміку процесів росту ККПТ за допомогою обробки методами нелінійної динаміки інформації про структуру матеріалу ККПТ, яка може бути отримана традиційними способами. Точне значення динаміки дозволить керувати процесами квазітвердіння й отримувати матеріал ККПТ із запланованими властивостями. Стосовно музейних експонатів це означає можливість уповільнення старіння і

запобігання деструкції шляхом правильного керування системами формування мікроклімату.

**4. Основні алгоритми обчислення розмірностей дивних атракторів за експериментальними даними.** Розглянемо проблеми, котрі виникають при спробі використати методи розв’язання оберненої задачі нелінійної динаміки для аналізу ККПТ при дослідженні їхніх властивостей у процесах тепломасообміну. Ці проблеми пов’язані з поганою збіжністю й слабкою стійкістю обчислювальних значень, а також з їхньою низькою статистичною достовірністю. Виникнення дивного атрактора можливе при аналізі часових рядів, що характеризують температурно-вологісні зміни в процесах тепломасообміну ККПТ, методами нелінійної динаміки та нелінійного динамічного хаосу. Нижче запропонований спосіб статистичної оцінки розмірностей, заснований на методах багатовимірного імітаційного регулювання.

У останні роки одним з розповсюджених методів аналізу динамічної поведінки фізико-хімічних й фізико-механічних систем на основі експериментальних даних (ККПТ у процесах тепломасообміну є одним з видів таких систем) стала перевірка гіпотези про можливе існування в цих системах просторово-обмежених множин, які притягують (атракторів) й оцінка їхніх розмірностей (обернена задача теорії динамічних систем). Зараз цей підхід застосовує-

ться у найрізноманітніших областях, серед яких дослідження складних фізіологічних процесів. Отримуване значення розмірності, як правило, може слугувати своєрідною відправною точкою для подальшого, більш детального вивчення динамічних властивостей системи. Якщо розглядається фізико-хімічний та фізико-механічний стан ККПТ, це значення розмірності стає діагностичний інструментом цього стану ККПТ.

Разом з тим, реалізація цієї програми має суттєві проблеми методичного характеру, котрі часто не висвітлюються в літературі. Мова йде про математичну достовірність обчислювальних значень й, відповідно, про правомірність висновків, котрі на них засновані. Запропоновані на даний час алгоритми визначення розмірності дивних атракторів за експериментальними даними не завжди дають гарну збіжність послідовності обчислюваних значень. Залишаються відкритими питання щодо статистичної оцінки отримуваних величин. У роботі [25] розглянуті деякі проблеми, що виникають при дослідженні динамічної поведінки складних систем. Обговорюються варіанти більш коректного підходу до оцінки отримуваних значень розмірності.

Розглянемо методи розв'язку зворотної задачі теорії динамічних систем. Основне припущення методів розв'язку оберненої задачі, полягає в тому, що у дисипативних динамічних системах, розмірність фазового простору яких  $n \geq 3$ , можуть існувати множини, що притягують, які не є підмножинами різноманітних множин і не зводяться до об'єднання скінченного їхнього числа [26]. Для характеристики цих об'єктів, що отримали назву дивних атракторів, уведене поняття розмірності. Фактично, розмірність атрактора визначає кількість інформації, необхідної для задання стану системи в межах вказаної точності. Складність геометричної структури дивних атракторів призводить до того, що їхні розмірності виражаються дробовими величинами.

Як правило, в експерименті реєструється така характеристика досліджуваної системи, котра є складною сукупністю її «внутрішніх» змінних. Згідно з теоремою Такенса [5], розмірність наявного в системі атрактора може бути обчислена за одновимірним сигналом, який генерується динамічною системою. Для практичної реалізації цієї ідеї вихідний одновимірний часовий ряд  $(y_1, y_2, y_3, \dots, y_m)$ ,  $(y_2, y_3, y_4, \dots, y_{m+1})$ , ..., розглядається як проекція на одну координатну вісь  $m$  – вимірної фазової траєкторії, що лежить на атракторі. Інакше ка-

жучи, вихідний ряд можна інтегрувати як послідовність  $m$  – вимірних векторів  $(y_1, y_2, y_3, \dots, y_m)$ ,  $(y_2, y_3, y_4, \dots, y_{m+1})$ , ..., котрі визначають траєкторію на атракторі. Розмірність реконструйованого таким чином псевдофазового простору  $m$  називається розмірністю простору вкладення й повинна задовольняти умові:

$$2d + 1 \leq m, \quad (14)$$

де  $d$  – кореляційна розмірність. На цій основі були запропоновані два основних алгоритма обчислення розмірності, які прийнятні до одновимірних записів.

Кореляційна розмірність запропонована Грассербергом та Прокаччіо [16] й визначається наступним чином:

$$d_2 = \lim_{r \rightarrow 0} (\log C(r) / \log r), \quad (15)$$

де  $C(r)$  – кореляційний інтеграл:

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \theta(r - |\vec{X}_i - \vec{X}_j|) \right); \quad (16)$$

$\theta(x)$  – функція Хевісайда; логарифм  $\log$ , зазвичай, приймається натуральним ( $\log \equiv \ln$ ). Кореляційний інтеграл  $C(r)$  може бути тлумачений як середнє число пар точок, відстань між котрими не перевищує  $r$ . Обчислювальна процедура полягає у визначенні нахилу дотичної до кривої залежності  $\log C(r)$  від  $\log r$  (рис. 4а). Також вводиться поняття поточної розмірності. У термінах кореляційної розмірності початкова розмірність  $d_{2i}$  виражається через результат додавання значень кореляційного інтегралу (16) відносно однієї фіксованої точки відліку (вектор  $\vec{X}_i$ ):

$$C(r, \vec{X}_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \theta(r - |\vec{X}_i - \vec{X}_j|) \right), \quad (17)$$

$$d_{2i} = \lim_{r \rightarrow 0} (\log C(r, \vec{X}_i) / \log r) \quad (18)$$

Розмірність (18) характеризує швидкість зростання щільності точок при віддаленні від отриманої точки відліку впродовж сферичної координати  $r$ . Для рівномірного розподілу точок значення  $d_{0,i}$ , вочевидь, не залежить від  $i$  та збігається з  $d_2$ . Припускається, що  $d_2$  може слугувати оцінкою граничного значення  $d_{2i}$ .



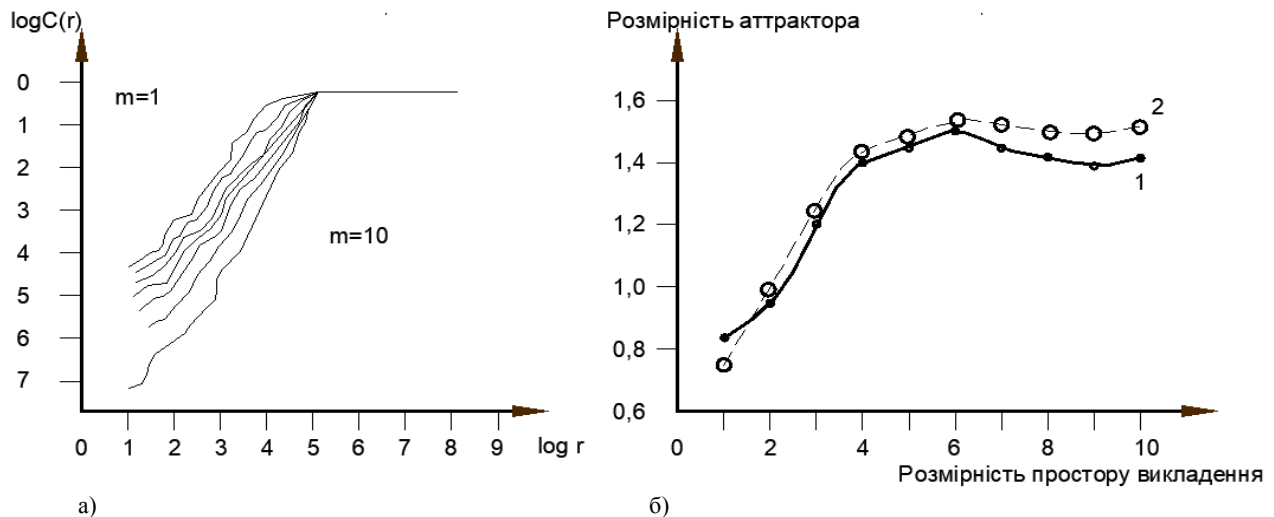


Рис. 4. Обчислення розмірності атрактора Лоренца:

а – залежність кореляційного інтеграла від відстані між векторами у логарифмічних координатах для різних значень  $m$  (алгоритм Грассберга – Прокаччіо); б – зміна тангенсу кута нахилу лінійних ділянок на логарифмічній залежності кореляційного інтеграла від розмірності простору вкладення (1 – алгоритм Грассберга – Прокаччіо ( $d_2$ ); 2 – алгоритм Скіннера ( $d_{2p}$ )).

Поточково-кореляційна розмірність ( $d_{2p}$ ) була запропонована Скіннером. Для покращення стійкості алгоритму в сумі (17) зберігаються тільки ті вектори, для котрих має місце збіжність обчислюваних значень і спостерігається лінійна залежність  $\log C(r, \vec{X}_i)$  від  $\log r$ .

У практичній діяльності процедура визначення розмірності за експериментальним часовим рядом (для ККПТ у т.ч.) має наступні стадії: перетворення вихідного запису у послідовність  $m$ -вимірних векторів; обчислення всіх можливих відстаней між цими векторами, які входять у праві частини формул (16) і (17); ранжування множини отриманих відстаней і побудова залежності  $C(r)$  або  $C(r, \vec{X}_i)$  у логарифмічних координатах; визначення лінійної ділянки отриманої залежності; обчислення тангенсу кута нахилу виділеної лінійної ділянки до вісі абсцис методом найменших квадратів (МНК). Отримане значення й буде розмірністю атрактора. Дані кроки відповідно до теореми Такенса повторюються для розмірності простору вкладень  $m$ , що послідовно зростає, до тих пір, поки не буде виконана умова (14).

Наведені алгоритми обчислення розмірності дають значення, близькі до теоретичних, при обробці модельних часових рядів (наприклад, згенерованих для атрактора Лоренца). У той же час їхні можливості виявляються обмеженими, коли мова йде про аналіз експериментальних даних, особливо тих, що стосуються ККПТ.

Основною проблемою у таких випадках є неоднозначність положення лінійної ділянки залежності (15) або (18) у логарифмічних координатах й обумовлені цим складнощі авто-

матичного (невізуального) обчислення розмірності.

Характерна ситуація, що стосується модельного ряду, подана на рис. 4а. Для обчислення розмірності використовується ряд, генерований системою з атрактором, наприклад, атрактором Лоренца. Як видно з рисунку, виділення лінійної ділянки у цьому випадку не викликає особливих труднощів, що дозволяє використати евристичні алгоритми знаходження таких ділянок з високим ступенем достовірності. Рис. 4б ілюструє результати обчислення кореляційної розмірності за алгоритмами Грассберга-Прокаччіо та Скіннера. Для модельних рядів практично завжди спостерігається гарна збіжність алгоритмів й виконується нерівність (14).

Справа суттєво ускладнюється при обробці реальних даних експериментів. Один з типових (але не єдиний) видів залежності кореляційного інтеграла від  $\log r$ , показаний на рис. 5. Видно, що у даному випадку не існує однозначно виділеної лінійної ділянки кривої, за якою повинно проводитись обчислення розмірності.

Наявність подібних залежностей робить актуальною задачу модифікації запропонованих алгоритмів обчислення розмірності (особливо у зв'язку необхідності автоматичної обробки великих масивів даних) а також застосування способів статистичної оцінки отриманих значень, відмінних від тих, що надає метод найменших квадратів (МНК). Однією з основних причин таких складних залежностей  $\log C(r)$  від  $\log r$  можна вважати нестаціонарність генератора, який визначає динаміку системи, що вивчається.

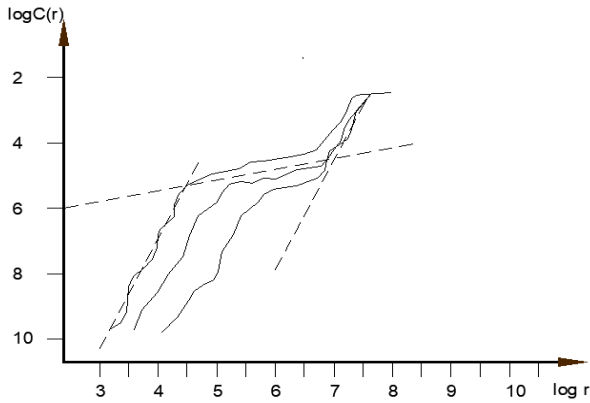


Рис. 5. Характер залежності кореляційного інтегралу від відстані між векторами в логарифмічних координатах (для трьох послідовних значень розмірності простору викладення). Можливі положення лінійної ділянки залежності кореляційної ділянки  $\log r$  показані пунктиром.

Для достовірного обчислення кореляційної розмірності, традиційні алгоритми вимагають використання часових рядів завдовжки біля  $10^{d/2}$  точок, де  $d$  – очікувана розмірність атрактора.

Зазвичай,  $d$  лежить у діапазоні від 6 до 8, тобто необхідно використати ряди, у яких присутні  $10^3 \dots 10^4$  інтервалів, а це у свою чергу відповідає 1...3 годинам неперервного запису контрольованого параметра (наприклад, зміни вологовмісту в матеріалі музейного експоната). Однак, настільки тривалий період неминує захоплює кілька станів системи, а ця нестаціонарність призводить до виникнення складних залежностей  $\log C(r)$  від  $\log r$ .

При визначенні розмірності атрактора, що характеризує динаміку системи, неоднозначність отриманих результатів пов'язана й з самою процедурою кількісної обробки вихідних даних. Процес обчислення розмірності у даному випадку передбачає кілька стадій. З записаного й оцифрованого сигналу виділяються піки для обчислення розмірності. У процесі виділення піків проводиться цензурування даних для вилучення артефактів, які можуть бути отримані у процесі запису.

Значний вплив на збіжність величин розмірності й виконання вимог теореми Такенса справляє шум, неминує присутній в експериментальних даних. Його ідентифікація й наступна фільтрація – це окрема складна задача обробки даних. Застосування вузькосмугових фільтрів може призвести до погіршення збіжності значень розмірності атрактора при збільшенні розмірності простору вкладення, який підлягає реконструкції. Спроба ігнорувати деякі дані, що мають «зовнішнє» походження, за допомогою фільтрів може внести додаткові

похибки в результати обробки часових рядів.

Описані вище складності визначення розмірності атракторів, наявних у процесах тепломасообміну ККПТ, вимагають більш ретельного підходу до методів оцінки похибок отримуваних значень. Не дивлячись на велике число досліджень, які проводяться з цього приводу, усталеного способу визначення похибок обчислювальних величин не існує. Більшість дослідників при визначенні лінійної ділянки використовує похибки МНК, однак саме його виділення, як вказано вище, не завжди може бути проведене однозначно, що повинно бути враховано в алгоритмах обчислення похибок. Відсутність коректних методів статистичної оцінки достовірності отримуваних величин не дозволяє порівнювати результати, отримані для різних ККПТ, а значить, створює перепони щодо використання методів теорії динамічних систем задля побудови діагностичних критеріїв ККПТ.

**Методи імітаційного моделювання у оберненій задачі теорії динамічних систем.** Очевидний спосіб зменшення нестаціонарності реєстрованих сигналів зводиться до використання більш коротких записів. Як показано в попередньому розділі, скорочення довжини ряду погіршує достовірність отримуваних значень. Подібна ситуація носить назву проблеми малих вибірок. У 70...80-і роки ХХ ст. було запропоновано кілька методів її розв'язку, що відносяться до області імітаційного статистичного моделювання [27]. Широке розповсюдження серед них отримав метод будстрепа. Як відомо, у його основі лежить механізм випадкової генерації множини псевдокопій вихідної вибірки, котре ототожнюється з генеральною сукупністю, з якої ця вибірка була вилучена. Вказана множина потім використовується для проведення класичних процедур статистичної оцінки.

Не дивлячись на те, що змінні, які описують поведінку динамічної системи, не мають імовірнісної природи, їхні часові зміни у випадку складної динаміки характеризуються високим ступенем стохастичності. У даній роботі оминемо задачу коректного теоретико-імовірнісного обґрунтування можливості застосування методу будстрепа щодо обчислення розмірності дивного атрактора за експериментальними даними (для ККПТ). Можна припустити, що цей алгоритм можна використовувати як евристичний алгоритм.

Пропонується будстреп-процедура шляхом

- генерації методом випадкового перемішування за вихідним часовим рядом кількох ти-

- сяч псевдокопій;
- обчислення розмірності за кожною псевдокопією;
- визначення середнього значення;
- його інтерквантильне оцінювання.

Використання алгоритму будстрепа дозволяє суттєво скоротити довжину вихідного ряду (до кількох сотень інтервалів) при одночасному підвищенні точності оцінки похибок (помилки) обчислювальних значень розмірності атрактора.

**Висновки.** Обґрунтована модель просторово-часової еволюції поверхневої фрактальної розмірності та хаосу в процесах утворення стану твердої фази колоїдних капілярно-пористих тіл (ККПТ), особливо під час інтенсивної десорбції вологи в матеріалах зазначених тіл. Визначена фрактальна розмірність поверхні ККПТ, що дозволяє в процесах адсорбції-

десорбції матеріалу музейних експонатів адекватно описувати наявні в тілах з пористою структурою гістерезисні явища та тепломасообмін при зміні відносної вологості повітряного середовища музейних приміщень. Для обчислення та адекватної оцінки розмірності дивного атрактора, що може виникати у часових рядах, котрі описують процеси тепломасообміну ККПТ, запропонований метод імітаційного моделювання, який використовується в аналізі дисипативних нелінійних динамічних систем – метод будстрепа. Запропоновані підходи можуть у подальшому слугувати для уточнення і вдосконалення наявних моделей опису процесів сорбції-десорбції (адсорбції-десорбції) у ККПТ під час тепломасообміну музейних експонатів з навколишнім повітряним середовищем та використовуватись у системах формування мікроклімату.

### Література

1. Van Danme H. Flow and Interfacial Instabilities in Newtonian and Colloidal Fluids / H. Van Damme. – The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers. – Ed. by D. Avnir. – Jolin Wiley&Sons, 1990. P. 199-226. – ISBN 10: 0471917230, ISBN 13: 9780471917236
2. Chung-Kung Lee. Surface Fractal Dimensions of Alumina and Aluminium Borate from Nitrogen Isotherms / Chung-Kung Lee, Cherug-Shyan Tsay // The Journal of Physical Chemistry. – 1998. – Vol. 102. – P.4123-4130. <https://doi.org/10.1021/jp9803485>
3. Risovic D. On correlation of fractal dimension of marine particles with depth / D. Risovic // Journal of Colloid and Interface Science. – 1998. – Vol. 197. – P. 391-394. DOI: 10.1006/jcis.1997.5277
4. Паховчишин С. В. Колоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів / С. В. Паховчишин, В. А. Прокопенко, В. Ф. Гриценко та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2. – №3. – С. 1069-1074.
5. Takens F. Detecting strange attractors in turbulence / F. Takens. – Dynamical Systems and Turbulence, Warwick 1980. – P. 366–381. doi:10.1007/bfb0091924
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – Москва: Высшая школа, 1967. – 599 с.
7. Луцьк Р. В. Тепломасообмін при обробці текстильних матеріалів / Р. В. Луцьк, Э. С. Малкин, И. И. Ааржи. – Киев: Наукова думка, 1993. – 344 с.
8. Ребиндер П. А. О формах связи влаги с материалом в процессе сушки и улучшения качества материалов / П. А. Ребиндер. – Москва: Профиздат, 1958. – 14 с.
9. Боярин Н. В. Пространственно-временной хаос в процессе образования твердотельного состояния / Н. В. Боярин, С. П. Вихров // Письма в журнал технической физики. – 1997. – Т.23. – №19. – С. 77-80.
10. Иванова В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин. – Москва: Наука, 1994.
11. Федер Е. Фракталы / Е. Федер. – Москва : Мир, 1991. – 298 с.
12. Паховчишин С. В. Фрактальні характеристики глауконіту, гідроліди та донних морських осадів / С. В. Паховчишин, А. В.Панько, Н. С. Пивоварова, О. М. Нікіпелова, О. К. Матковський, О. О. Ващенко // Наноструктурное материаловедение. – 2006. – №1. – С. 59-66.
13. Николис Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. – Москва: Мир, 1990. – 342 с.
14. Барышников Б. В. Проблемы оценки размерностей странных аттракторов при анализе данных биофизических экспериментов / Б. В. Барышников, П. С. Иванов // Биофизика. – 2000. – Т.45. – Вып. 3. – С. 520 – 524.
15. Анищенко В. С. Сложные колебания в простых системах: Механизм возникновения, структура и свойства динамического хаоса в радиотехнических системах / Анищенко В. С. – Москва: Наука, 1990.
16. Grassberger P. Characterization of Strange Attractors / Grassberger P., Procaccia I. // Physical Review Letters. – 1983. – Vol. 50. – P. 346 – 349.
17. Эфрон Б. Методы многомерного непараметрического статистического оценивания / Эфрон Б. – Москва: Финансы и статистика, 1988.
18. Крестьева И. Б. Фрактальная самоорганизация в популяциях бактерий Escherichia Coli: Экспериментальное исследование / И. Б. Крестьева, М. А. Цыганов, Г. А. Асланди, А. Б. Медвинский, Г. Р. Иваницкий // Доклады Академии Наук (Россия). – 1996. – Т. 351. – № 3. – С. 406-409.

19. Лыков А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. – Москва; Ленинград: Энергоиздат, 1963. – 417 с.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Подред. А. В. Киселева, В. М. Дрявина. – Москва: Изд – во МГУ, 1973. – 447 с.
21. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва: Лир, 1984. – 306 с.
22. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1948. – 352 с.
23. Еремкин А. И. Разработка локальных систем технологического кондиционирования воздуха для шерстяных предприятий: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. И. Еремкин. – Ленинград, 1979. – 23 с.
24. Корнюхин И.П. Условия сорбционного равновесия и их анализ / Корнюхин И.П. // Инженерно -физический журнал. – 1979. – Т.37. – Вып. 3. – С. 456-464.
25. Барышников Б. В. Проблемы оценки размерностей странных аттракторов при анализе данных биофизических экспериментов / Б. В. Барышников, П. С. Иванов // Биофизика. – 2000. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 520- 524.
26. Анищенко В. С. Сложные колебания в простых системах: механизм возникновения, структура и свойства динамического хаоса в радиотехнических системах / В. С. Анищенко. – Москва: Наука, 1990.
27. Эфрон Б. Методы многомерного непараметрического статистического оценивания / Б. Эфрон. – Москва: Финансы и статистика, 1988.

### References

1. Van Danne H. “Flow and Interfacial Instabilities in Newtonian and Colloidal Fluids.” *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers*. Ed. by D. Avnir. 1989. Jolin Wiley&Sons. P. 199-226. ISBN 10: 0471917230, ISBN 13: 9780471917236
2. Chung-Kung Lee, Cherug-Shyan Tsay. “Surface Fractal Dimensions of Alumina and Aluminium Borate from Nitrogen Isotherms.” *The Journal of Physical Chemistry*. 1998. Vol. 102. P. 4123-4130. <https://doi.org/10.1021/jp9803485>
3. Risovic D. “On correlation of fractal dimension of marine particles with depth.” *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 197. P. 391-394. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5277>
4. Pakhovchyn S. V., Prokopenko V. A., Hrytsenko V. F. et al. “Koloidno-khimichni ta likuvalni vlastyvyosti nanorozmimnykh system hlynistykh mineraliv.” *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*. 2004. T. 2. №3. P. 1069-1074.
5. Takens F. “Detecting strange attractors in turbulence.” *Dynamical Systems and Turbulence*, Warwick 1980. P. 366–381. <https://doi.org/10.1007/bfb0091924>
6. Lykov A. V. *Teoriia teplomasoprovodnosti*. Vysshia shkola, 1967.
7. Lutsyk R. V., Malkin E. S., Aarzi Y. Y. *Teplomassoobmen pri obrabotke tekstylnykh materialov*. Naukova dumka, 1993. 344 с.
8. Rebinder P. A. *O formakh svyazi vlagi s materialom v protsesse sushki i uluchsheniia kachestva materialov*. Profizdat, 1958.
9. Boiarin N. V., Vikhrov S. P. “Prostarnstvenno-vremennoi khaos v protsesse obrazovaniia tverdotelnogo sostoianniia.” *Pisma v zhurnal tekhnicheskoi fizyki*. 1997. T.23. №19. P. 77-80.
10. Ivanova V. S., Balankin A. S., Bunin Y. Zh. *Sinergetika i fraktaly v materialovedeni*. Nauka, 1994.
11. Feder E. *Fraktaly*. Mir, 1991. 298 p.
12. Pakhovchyn S. V., Panko A. V., Pyvovarova N. S., Nikipelova O. M., Matkovskiy O. K, Vashchenko O. O. “Fraktalni kharakterystyky hlaukonitu, hidrosliudy ta donnykh morskykh osadiv.” *Nanostrukturnoe materialovedenie*. 2006. №1. P. 59-66.
13. Nikolis H., Prigozhin Y. *Poznanie slozhnogo*. Myr, 1990. 342 с.
14. Baryzhnikov B. V., Ivanov P. S. “Problemy otsenki razmernosti strannykh attraktorov pri analize dannykh biofizicheskikh eksperimentov.” *Biofizika*. 2000. T.45. Vyp. 3. P. 520 – 524.
15. Anishchenko V. S. *Slozhnye kolebaniia v prostykh sistemakh: Mekhanizm vozniknoveniia, struktura i svoistva dinamicheskogo khaosa v radiotekhnicheskikh sistemakh*. Nauka, 1990.
16. Grassberger P., Procaccia I. “Characterization of Strange Attractors.” *Physical Review Letters*. 1983. Vol. 50. P. 346-349.
17. Efron B. *Metody mnogomernogo neparametricheskogo statisticheskogo otsenivaniia*. Finansy i statistika, 1988.
18. Kreteva I. B., Tsyganov M. A., Aslandi G. A, Medvinskii A. B., Ivanitskii G. R. “Fraktalnaia samoorganizatsiia v populatsiiah bakterii Escherichia Coli: Eksperimentalnoe issledovanie.” *Doklady Akademii Nauk (Rossiia)*. 1996. T. 351. № 3. P. 406-409.
19. Lykov A. V. *Teoriia sushki*. Energoizdat, 1963. – 417 с.
20. *Eksperimentalnye metody v adsorbtsii i molekuliarnoi hromatografii*. Pod red. A. V. Kiseleva, V. M. Driavina. Izd – vo MGU, 1973. 447 с.
21. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiia, udelnaia poverkhnost, poristost*. Lir, 1984. 306 с.
22. Brunauer S. *Adsorbtsiia gazov i parov*. Izdatelstvo inostrannoi literatury, 1948. 352 с.
23. Eremkin A. I. *Razrabotka lokalnykh sistem tekhnologicheskogo konditsionirovaniia vozduha dlia sherstepriadilnykh predpriyatii*. Diss. Abstract. Leningrad, 1979.

24. Kornukhin I. P. "Usloviia sorbtionnogo ravnovesiia i ikh analiz." *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 1979. T.37. Вып. 3. P. 456-464.
25. Baryshnikov B. V., Ivanov P. S. "Problemy otsenki razmernosti strannykh attraktorov pri analize dannykh biofizicheskikh eksperimentov." *Biofizika*. 2000. T. 45. Вып. 3. С. 520- 524.
26. Anishchenko V. S. *Slozhnyie kolebaniia v prostykh sistemakh: mekhanizm vozhnikoveniia, struktura i svoistva dinamicheskogo khaosa v radiotekhnicheskikh sistemakh*. Nauka, 1990.
27. Efron B. *Metody mnogomernogo neparametricheskogo statisticheskogo otsenivaniia*. Finansy i statistika, 1988.

УДК 546.185

## Метод анализа изотерм, поверхностной фрактальной размерности и динамического хаоса при влагообмене коллоидных капиллярно-пористых музейных экспонатов при переменных условиях микроклимата

Ю. В. Човнюк<sup>1</sup>, В. Б. Довгалиук<sup>2</sup>, В. Т. Кравчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>к.т.н., доц. Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев, Украина, ychovnyuk@ukr.net

<sup>2</sup>к.т.н., проф. Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев, Украина, 2280170@ukr.net,

ORCID: 0000-0002-4836-5354

<sup>3</sup>к.т.н., проф. Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев, Украина, vtk1@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5213-3644

*Аннотация. На основе изотерм сорбции-десорбции коллоидных капиллярно-пористых тел (ККПТ) рассчитана их поверхностная фрактальная размерность и исследованы её пространственно-временные изменения. Рассмотрены физико-химические и реологические свойства коллоидных водных дисперсий в указанных телах на базе фрактальной геотермии исходя из представлений о механизмах физико-химических и физико-механических процессов в этих системах. Это описание более полное по сравнению с описанием, использующим только реологические данные. Подтверждено, что квазитвёрдые агрегаты, образованные в процессах коагуляции при формировании структурной квазирешётки ККПТ, имеют фрактальную структуру, размерность которой связана с особенностями межчастичного взаимодействия в природных системах. В литературе мало внимания уделено свойствам поверхности ККПТ с точки зрения фрактальной геометрии. Рассмотрена также динамика образования в указанных телах квазитвёрдой фазы вещества. Установлено наличие стадии малоразмерного пространственно-частичного хаоса в процессах квазитвердения. Предложена идея восстановления динамики роста по структуре ККПТ. Показано, что переход от квазизидкого состояния вещества в квазитвёрдую фазу является процессом самоорганизации. Для исследования его динамики, а также для оценки размерностей странных аттракторов при анализе данных физико-химических и физико-механических экспериментов с ККПТ использованы известные в теории механических систем: метод Такенса, алгоритм вычисления размерности вещества (Грассбергера-Прокаччио, Скиннера) и метод бутстрепа Хинкли. Последний относится к известным методам имитационного моделирования обратной задачи теории динамических систем.*

*Ключевые слова: пространственно-временная эволюция, поверхностная фрактальная размерность, динамический хаос, твёрдая фаза, коллоидное капиллярно-пористое тело, странный аттрактор, теория динамических систем, метод бутстрепа.*

UDC 546.185

## A Method for the Analysis of Isotherms, Surface Fractal Dimension and Dynamic Chaos of Moisture Exchange in Colloidal Capillary-Porous Museum Exhibits at Changeable Microclimate Conditions

Yu. V. Chovniuk<sup>1</sup>, V. B. Dovhaliuk<sup>2</sup>, V. T. Kravchuk<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD, professor. National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, ychovnyuk@ukr.net

<sup>2</sup>Ph.D., Professor. Kyiv National University of Construction and Architecture. Kyiv, Ukraine, 2280170@ukr.net,

ORCID: 0000-0002-4836-5354

<sup>3</sup>к.т.н., проф. Kyiv National University of Construction and Architecture. Kyiv, Ukraine, vtk1@ukr.net

*Abstract. On the basis of sorption-desorption isotherms in colloidal capillary-porous bodies (CCPT), their surface fractal dimension was calculated and its spatial-temporal changes were investigated. The physic-chemical and rheological properties of colloidal aqueous dispersions in these bodies are considered, based on fractal geometry and the ideas of the mechanisms of physic-chemical and physic-mechanical processes in these systems. This description is more complete than a*

*description that uses only rheological data. It has been confirmed that quasi-solid aggregates formed in the coagulation processes during the formation of a structural quasi-lattice of CCPTs have a fractal structure whose dimension is related to the peculiarities of interparticle interaction in natural systems. In the literature, little attention has been paid to the properties of the CCPT surface in terms of the fractal geometry. The dynamics of formation of solids in these bodies is also considered. The presence of a stage of low-dimensional spatial-partial chaos in the processes was established. The idea of restoring the dynamics of growth in the structure of the CCPT is discussed. The transition from a quasiliquid state to a quasisolid phase has been shown as a process of self-organization. To study its dynamics, as well as to evaluate the dimensions of strange attractors in the analysis of data of physic-chemical and physic-mechanical experiments with CCPT there are known methods in the theory of mechanical systems: the Takens method, the algorithm for calculating the dimensionality of matter (Grasberger-Proccaccio, Skinner). The last one refers to known methods of simulation modeling in the inverse problem of the theory of dynamical systems.*

*Keywords: spatial - temporal evolution, surface fractal dimension, dynamic chaos, processes, solid phase, colloidal capillary - porous bodies, strange attractor, self - organization, inverse problem of dynamic systems theory, simulation modeling, bootstrap method.*

Надійшла до редакції / Received 12.09.2018