

MAŁGORZATA RABIEJ

Akademia Techniczno-Humanistyczna
Instytut Włókienniczy
ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała
e-mail: mrabiej@pb.bielsko.pl

Wyznaczanie stopnia krystaliczności polimerów semikrystalicznych za pomocą programu komputerowego „OptiFit”

DETERMINATION OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF SEMICRYSTALLINE POLYMERS BY MEANS OF THE „OptiFit” COMPUTER SOFTWARE

Summary — A description of the „OptiFit” software used for resolution of X-ray diffraction patterns of semicrystalline polymers into components coming from crystalline and amorphous phases to calculate their degree of crystallinity (*SK*) has been given. The software implements the Hindele and Johnson procedure (also described in detail) and allows selection of one of four optimization methods. The software was applied to determine *SK* values of PET, PP and PA6 based on registration of their diffractograms.

Key words: degree of crystallinity, semicrystalline polymers, X-ray diffraction, optimization methods, „OptiFit” software, genetic algorithms.

Stopień krystaliczności (*SK*) stanowi jeden z najważniejszych parametrów strukturalnych polimerów semikrystalicznych. Wywiera on istotny wpływ na ich właściwości fizyko-chemiczne, a w konsekwencji — na właściwości użytkowe wykonanych z nich wyrobów. Istnieje wiele metod mających na celu wyznaczenie wartości *SK*; jedną z częściej stosowanych jest metoda rentgenowska. W metodzie tej natężenie promieniowania rentgenowskiego rozproszonego przez badany obiekt jest rozkładane na składowe pochodzące od części amorficznej i krystalicznej (rys. 1). Wartość *SK* oblicza się jako stosunek

całkowitego natężenia zawartego pod pikami krystalicznymi do całkowitego natężenia pochodzącego od obu faz polimerów.

METODA HINDELEHA—JOHNSONA

Do rozkładu krzywej dyfrakcyjnej na elementy składowe najczęściej stosuje się procedurę opracowaną przez Hindeleha i Johnsona [1, 2], umożliwiającą rozkład tej krzywej na poszczególne piki krystaliczne oraz amorficzne tło. Metoda ta polega na aproksymowaniu doświadczalnego rozkładu natężenia promieniowania funkcją teoretyczną Y_c wyrażoną jako:

$$Y_c = \sum_{i=1}^n Q_i + B \quad (1)$$

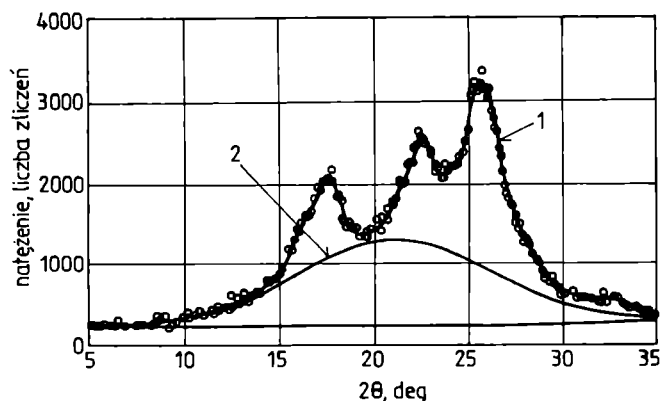
gdzie: n — liczba pików krystalicznych, z których każdy reprezentuje odpowiadającą mu funkcję Q_i stanowiącą kombinację liniową funkcji Gaussa i Cauchy’ego:

$$Q_i = f_i \cdot A_i \cdot \exp\left\{-\ln 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot (x - P_i)^2}{W_i}\right)^2\right\} + \frac{A_i \cdot (1 - f_i)}{1 + [2(x + P_i)/W_i]^2} \quad (2)$$

$$B = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (3)$$

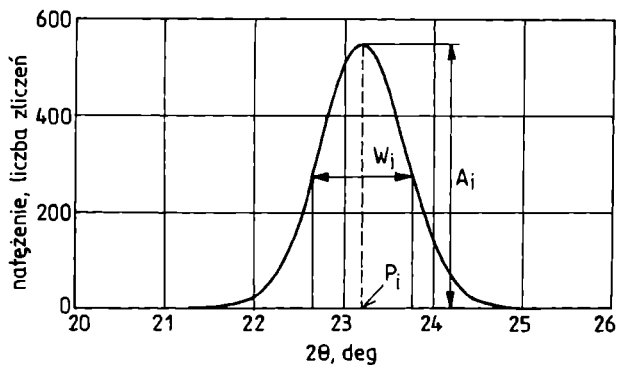
Parametr x występujący w równaniach (2) i (3) jest kątem ugięcia 2Θ .

Piki krystaliczne są definiowane za pomocą czterech parametrów: wysokości A_i , szerokości połowkowej W_i , położenia kąтового P_i (rys. 2) oraz współczynnika kształtu f_i ($0 \leq f_i \leq 1$) (rys. 3).

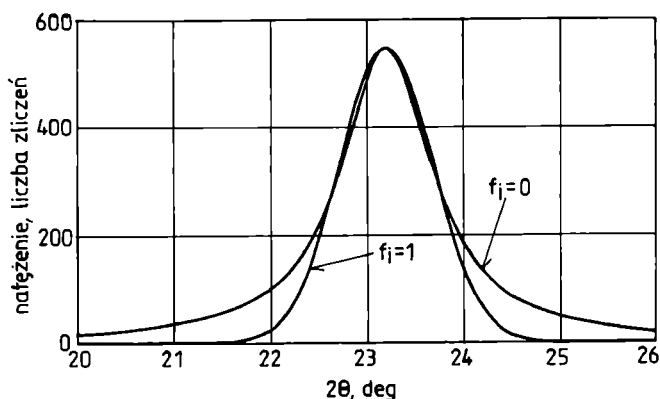


Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski próbki poliestru (1) wraz ze składową amorficzną (2)

Fig. 1. Amorphous component (2) in the diffraction curve for polyethylene terephthalate sample (1)



Rys. 2. Parametry charakteryzujące piki krystaliczne: wysokość A_i , szerokość połowkowa W_i , położenie kątowe P_i
 Fig. 2. Parameters characterizing crystalline peaks: height A_i , half height width W_i , angular position P_i



Rys. 3. Wpływ wartości współczynnika kształtu (f_i) na kształt piku
 Fig. 3. Influence of parameter f_i on a peak shape

W zmodyfikowanej metodzie Hindeleha—Johnsona [3] natężenie promieniowania ugiętego w obszarach amorficznych jest złożeniem jednej lub dwóch funkcji typu Q_i opisujących szerokie maksima amorficzne. Wielomian trzeciego stopnia [równanie (3)] opisuje linię tła pochodzącego od rozpraszania na powietrzu i promieniowania Comptona.

Aby obliczyć stopień krystaliczności z jak najmniejszym błędem, należy wyznaczyć dokładne wartości parametrów funkcji Q_i oraz wielomianu B . Liczba tych parametrów zależy od rodzaju polimeru, np. w przypadku poliamidu wynosi ona 20, a poliestru — 40. Parametry wyznacza się na drodze minimalizacji sumy kwadratów odchyłeń (S):

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_{ci} - Y_{ci})^2 \quad (4)$$

gdzie: Y_{ci} — doświadczalne wartości natężeń, Y_{ci} — natężenia obliczone teoretycznie, n — liczba punktów pomiarowych.

METODY OPTIMALIZACYJNE

Kluczowym elementem metody rozkładu krzywej dyfrakcyjnej jest przeprowadzenie prawidłowej i sku-

tecznej optymalizacji funkcji (4). Istnieje wiele sposobów, którymi można posłużyć się w tym celu, m.in. metody klasyczne oraz sztucznej inteligencji.

Metody klasyczne są metodami iteracyjnymi, a rozwiązanie wyznaczone jest jako granica ciągu kolejnych przybliżeń. Przyjmując jako kryterium podziału sposób tworzenia kierunków przeszukiwań wyróżnia się metody o modyfikowanej bazie (bezgradientowe) oraz metody o modyfikowanym kierunku (gradientowe). Biorąc zaś pod uwagę sposób znajdowania kolejnego punktu wzdłuż danego kierunku poszukiwań dzieli się je na metody poszukiwania prostych oraz metody kierunków poprawy. W metodach poszukiwań prostych otrzymuje się rozwiązanie w wyniku kolejnych przeszukiwań otoczenia punktu leżącego na kierunku poszukiwań [4, 5]. Zalicza się do nich metody Rosenbrocka, Hooke'a—Jeevesa i metodę sympleksu. Metody kierunków poprawy wyznaczają rozwiązanie dokonując przeszukiwania przestrzeni w odpowiednio skonstruowanych kierunkach. Do tej grupy należą np. metody Powella, Zangwilla, Gaussa—Seidela, najszybszego spadku lub gradientów sprzężonych. Hindeleh i Johnson do wyznaczania parametrów stosowali metodę Powella, zaliczaną do bezgradientowych metod kierunków poprawy. Do obliczania stopnia krystaliczności w pracy [3] zastosowano metodę Rosenbrocka.

Każda z wyżej wymienionych metod ma wady i zalety. Nie wszystkie też można zastosować do optymalizacji funkcji S . Jeśli funkcja ta ma nieregularny charakter, to do wyznaczania jej minimum należy użyć metod bezgradientowych. Efektywność metody sympleksu maleje ze wzrostem liczby wyznaczanych parametrów.

Nie istnieje uniwersalna metoda, pozwalająca na rozwiązanie wszystkich zadań optymalizacyjnych. Każdy algorytm musi zostać przystosowany i zaprogramowany do rozwiązania konkretnego problemu. Żadna z wymienionych metod nie gwarantuje wyznaczenia minimum globalnego, albowiem za ich pomocą poszukuje się optymalnego rozwiązania w sąsiedztwie danego punktu i często wyznacza minimum lokalne.

Wszystkie wyżej wymienione metody są wrażliwe na wybór punktu startowego, a uzyskane rozwiązanie może być jednym z minimów lokalnych. Czasami po to, aby uzyskać dobre rozwiązanie trzeba kilkakrotnie powtarzać obliczenia, startując z różnych parametrów początkowych.

W zadaniach, w których należy wyznaczyć dużą liczbę parametrów, dobre wyniki daje zastosowanie metod sztucznej inteligencji. Optymalizacja jest jednym z głównych kierunków zastosowań algorytmów genetycznych [6—8]. Algorytmy genetyczne korzystają z pojęć zapożyczonych z genetyki; są to m.in. populacja, osobnik, chromosom, gen, mutacja, krzyżowanie. Populacja to zbiór osobników o określonej liczebności. Osobnikami populacji w algorytmach genetycznych są zbiory parametrów, nazywane także chromosomami. Algorytmy genetyczne prowadzą przeszukiwania przestrzeni po-

tencjalnych rozwiązań, rozpoczynając nie od pojedynczego punktu startowego, ale z pewnej ich populacji wygenerowanej losowo. Algorytm ocenia tu wygenerowane losowo punkty pod kątem ich dopasowania, stosując do oceny chromosomu funkcję celu, a w następnej iteracji formuje nową populację, wybierając osobniki najlepiej dopasowane, podczas gdy osobniki źle dopasowane zostają odrzucone. Część osobników nowej populacji podlega zmianom za pomocą operatorów krzyżowania i mutacji, tworząc nowe rozwiązania. Algorytm genetyczny dość szybko znajduje optymalne parametry w zadanych przedziałach.

PROGRAM „OptiFit”

Do obliczania minimum funkcji S [równanie (4)] oraz wyznaczania optymalnych parametrów charakteryzujących piki występujące w dyfraktogramach opracowano program komputerowy „OptiFit”. Jego użytkownik może wybrać jedną z trzech metod optymalizacyjnych, mianowicie metodę Hooke’a—Jeevesa, Powella lub Rosenbrocka. Każda z tych metod wymaga wprowadzenia parametrów początkowych, od których zaczyna się proces optymalizacji. Parametry te muszą zostać wstępnie oszacowane na podstawie analizy wizualnej zarejestrowanego dyfraktogramu, danych literaturowych lub innych informacji o badanym materiale.

Na tak wybrane parametry można nałożyć ograniczenia co do zakresu dopuszczalnych zmian. Jest to możliwe dzięki wprowadzeniu do funkcji celu tzw. funkcji kar — wyrażeń reprezentujących „karę” za przekraczanie ograniczeń. W przypadku każdej z metod konieczne jest określenie dokładności z jaką należy obliczyć parametry oraz maksymalnej liczby iteracji. Działanie procedury ulega przerwaniu, jeśli będą spełnione warunki „stopu”, czyli zostanie przekroczona liczba dopuszczalnych iteracji lub uzyska się wymaganą dokładność rozwiązania. Punkt bieżący uznawany jest za punkt optymalny wówczas, gdy kolejne przesunięcia wzdłuż kierunków przeszukiwań są mniejsze od założonej dokładności.

Możliwość zastosowania różnych metod optymalizacyjnych do rozkładu danej krzywej dyfrakcyjnej jest istotną zaletą tego programu ze względu na to, że gdy jedna z metod „utknie” w minimum lokalnym, to użycie innej metody, a więc odmiennego sposobu przeszukiwania otoczenia punktu startowego, pozwala na znalezienie lepszego rozwiązania.

Ze względu na wrażliwość klasycznych metod optymalizacyjnych na wybór parametrów początkowych, program „OptiFit” został wyposażony w opcję wyznaczania tych parametrów metodą algorytmów ewolucyjnych [6—8]. Są to zmodyfikowane algorytmy genetyczne, które, podobnie jak te ostatnie, stanowią efektywne narzędzie poszukiwania lepszych rozwiązań zadań optymalizacyjnych [7—8]. Parametry wyznaczone za pomocą algorytmów ewolucyjnych można wprowadzić ja-

ko parametry początkowe do jednej z trzech metod optymalizacyjnych. Dzięki temu procedury te działają szybciej i umożliwiają uzyskanie lepszego dopasowania krzywej teoretycznej do krzywej doświadczalnej.

W trakcie obliczeń program podaje aktualną wartość funkcji S dotyczącą wyznaczonych parametrów optymalnych. Ponadto, jest obliczany wspomniany stopień dopasowania krzywej teoretycznej do krzywej doświadczalnej definiowany jako stosunek pól pod tymi obiema krzywymi. Jeśli stopień dopasowania nie jest jeszcze zadowalający, można powtórzyć procedurę optymalizacyjną, zaczynając od obliczonych wartości parametrów.

Możliwa jest także optymalizacja dwuetapowa polegająca na tym, że na pierwszym etapie minimalizuje się funkcję względem części parametrów, a pozostałe parametry, np. położenia pików, mają wartości ustalone. Na drugim etapie optymalizuje się funkcję względem wszystkich parametrów.

Przebieg procesu optymalizacji można śledzić na bieżąco na wykresie, który przedstawia dopasowywanie się krzywej teoretycznej do krzywej doświadczalnej. Program tworzy zbiory wyjściowe, które można przenieść do arkusza kalkulacyjnego „Excel” i poddać dalszej analizie.

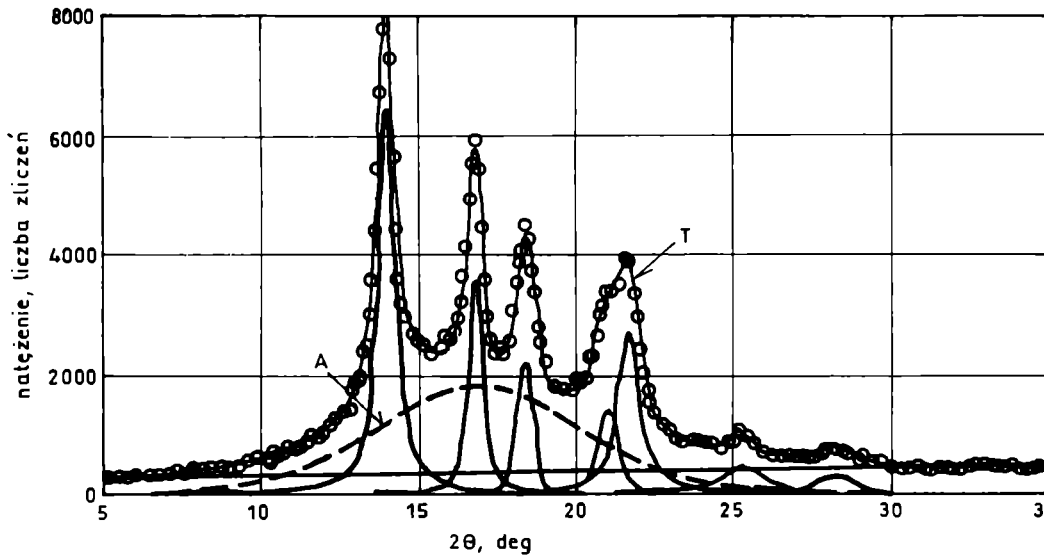
WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Program testowano wykorzystując dane doświadczalne dotyczące badań poliamidu 6 (PA6 firmy ZWCH Stilon, Gorzów Wielkopolski), poli(tereftalanu etylenu) (PET, „Torlen FR” firmy ZWCH Elana Toruń) oraz polipropylenu (PP, „Mosten 52.945” firmy ChemiPetrol, Czechy). Badane próbki PA6 otrzymano w wyniku krystalizacji z roztworu *m*-krezolu, natomiast próbki PET i PP miały postać włókien formowanych z fazy stopionej.

Do badań rentgenowskich próbki polimerów prasowano i prasowano na tabletki. Dyfraktogramy rejestrowano (metoda krokowa, krok $0,1^\circ$) za pomocą dyfraktometru HZG-4 (produkcji VEB Freiburger Präzisionsmechanik, NRD), stosując odbiciową metodę rejestracji i lampę miedziową (30 kV, 30 mA).

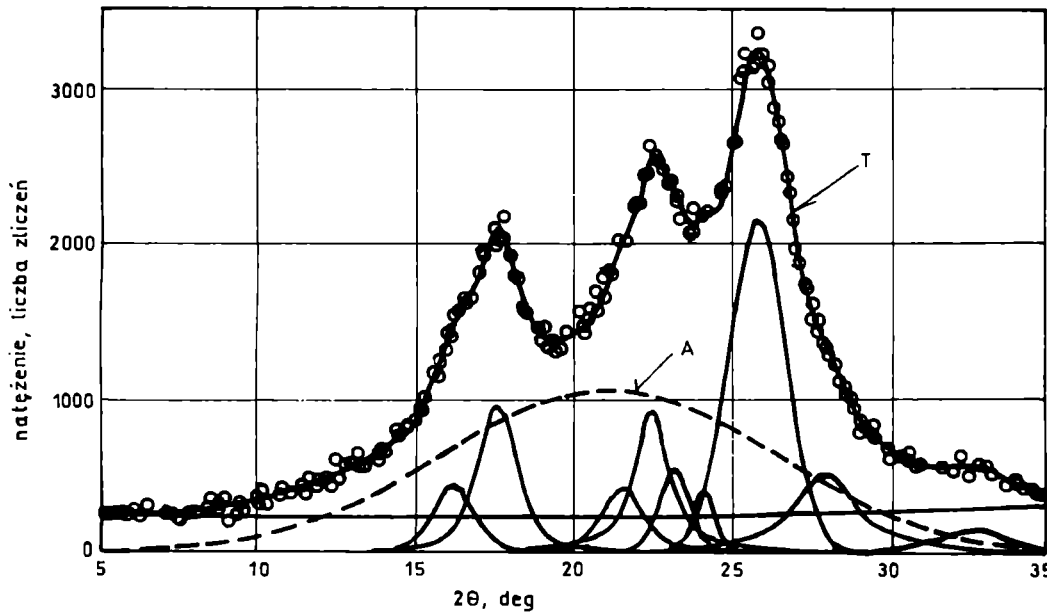
Obliczenia wykonywano stosując zarówno indywidualnie trzy dostępne w programie metody optymalizacyjne, jak i ich kombinacje. W tym ostatnim przypadku wykorzystywano wyniki obliczeń uzyskane jedną z metod jako parametry startowe drugiej metody. Do wyznaczania parametrów startowych zastosowano algorytm ewolucyjny.

Obliczone wartości stopni krystaliczności próbek PP, PET i PA6 wynoszą odpowiednio 0,51, 0,49, 0,39. Rozkłady krzywych dyfrakcyjnych na piki krystaliczne i maksima amorficzne tych próbek przedstawiają rys. 4—6, a położenia katowe pików i maksimów zawierają tabele 1—3. W próbce PP występuje wyłącznie krystaliczna faza α polipropylenu.



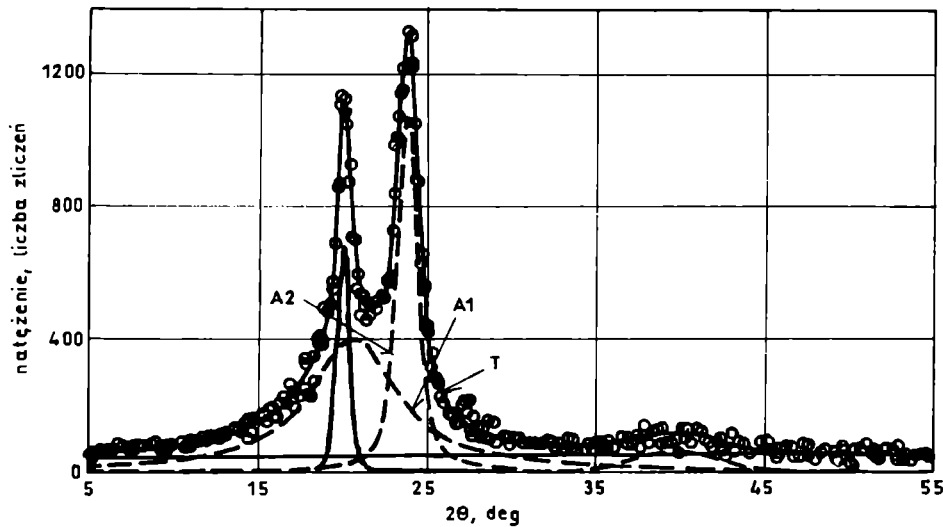
Rys. 4. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej próbki PP: (o) — punkty doświadczalne, T — krzywa teoretyczna, A — maksimum amorficzne, krzywe bez oznaczeń — piki krystaliczne

Fig. 4. Resolution of the PP sample diffraction curve: (o) — experimental, T — theoretical line, A — amorphous maximum, lines not marked — crystalline peaks



Rys. 5. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej PET; oznaczenia jak na rys. 4

Fig. 5. Resolution of the PET diffraction curve; markings as in Fig. 4



Rys. 6. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej PA6; oznaczenia jak na rys. 4 (dwa maksima amorficzne)

Fig. 6. Resolution of the PA6 diffraction curve; markings as in Fig. 4 (two amorphous maximum)

Program umożliwił uzyskanie bardzo dobrego stopnia dopasowania krzywych teoretycznych do doświadczalnych: we wszystkich przypadkach wynosił on 100%. Wyznaczone położenia pików krystalicznych poszczególnych polimerów są zgodne z danymi literaturowymi [9—14].

Tabela 1. Położenia kątowe pików krystalicznych (2Θ) i maksimum amorficznego (A) jednoskośnej fazy α PP

Table 1. Angular positions of crystalline peaks (2Θ) and amorphous maximum (A) for the monoclinic α PP phase

hkl	110	040	130	111	041	060	220	A
2Θ	13,95	16,76	18,40	21,00	21,70	25,29	28,36	15,51

Tabela 2. Położenia kątowe pików krystalicznych (2Θ) i maksimum amorficznego (A) PET

Table 2. Angular positions of crystalline peaks (2Θ) and amorphous maximum (A) for PET

hkl	011	010	$\bar{1}11$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}12$	$\bar{1}03$	100	$\bar{1}\bar{1}1$	101	A
2Θ	16,23	17,61	21,56	22,46	23,20	24,07	25,78	27,93	32,67	21,15

Tabela 3. Położenia kątowe pików krystalicznych (2Θ) i maksimum amorficznych (A1, A2) PA6

Table 3. Angular positions of crystalline peaks (2Θ) and amorphous maximum (A1, A2) for PA6

hkl	200	020/220	A1	A2
2Θ	19,99	23,78	20,61	39,69

Stosowanie kombinacji różnych metod optymalizacyjnych w programie pozwala na lepsze dopasowanie krzywych. Jak już wspomniano, omawiany algorytm umożliwia nałożenie ograniczeń poszukiwanych parametrów, a dzięki temu uzyskanie danych spełniających określone warunki bez konieczności wielokrotnego uruchamiania procedury optymalizacyjnej.

Zastosowanie zmodyfikowanych algorytmów genetycznych do wyznaczania punktu początkowego pozwoliło na szybkie przeprowadzenie procesu optymalizacji.

Program napisany jest w nowoczesnym języku programowania „Delphi” [15]; pracuje on w środowisku „Windows” i pozwala na korzystanie z długich nazw zbiorów, okien dialogowych, wielowątkowości, mecha-

nizmu OLE2 i wielu innych możliwości oferowanych w tym systemie.

Program „OptiFit” jest stale rozbudowywany. Dołączane są do niego nowe procedury oraz funkcje upraszczające i ułatwiające współpracę z programem, a także nowe algorytmy pozwalające na szybsze i jednoznaczne wyznaczenie rozkładu krzywej dyfrakcyjnej, a tym samym na dokładniejsze obliczenie stopnia krystaliczności polimerów semikrystalicznych. Program może być również użytecznym narzędziem do rozkładu widm elektronowych na pasma składowe oraz do rozkładu krzywych chromatograficznych.

LITERATURA

- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *J. Phys. (D)* 1971, 4, 259.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1978, 19, 27.
- Rabiej S., Wlochowicz A.: *Angew. Makromol. Chem.* 1990, 175, 81.
- Stachurski A., Wierzbicki A. P.: „Podstawy optymalizacji”, PWN, Warszawa 1999.
- Findeisen W., Szymanowski J., Wierzbicki A.: „Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji”, PWN, Warszawa 1977.
- Goldberg D.: „Algorytmy genetyczne i ich zastosowanie”, WNT, Warszawa 1995.
- Michalewicz Z.: „Algorytmy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne”, WNT, Warszawa 1999.
- Rutkowska D., Piliński M., Rutkowski L.: „Sieci neuronowe, algorytmy genetyczne i systemy rozmyte”, PWN, Warszawa — Łódź 1977.
- Kordes E., Günther F., Büchs L., Gölther W.: *Kolloid. Z.* 1950, B119, 23.
- Gurato G., Fichera A., Zilio Grandi F., Zannetti R., Canal P.: *Makromol. Chem.* 1974, 175, 953.
- Kilian H. G., Halboth H., Jenckel R.: *Kolloid. Z.* 1969, B172, 166.
- Urbańczyk G. W., Waszkiewicz I.: *Polimery* 1982, 27, 440.
- Samuels R. J., Yang Yoc R.: *J. Polym. Sci. A2* 1972, 10, 385.
- Zubov J. U. i in.: *Vysokomol. Soed. A* 1971, 13, 1078.
- Teixeira S., Pacheco X.: „Delphi 4: vademecum profesjonalisty”, t. 1. i 2., Helion, Gliwice 1999.

Otrzymano 11 VI 2001 r.