

MAŁGORZATA RABIEJ

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

Zastosowanie optymalizacji wielokryterialnej do wyznaczania stopnia krystaliczności polimerów semikrystalicznych

APPLICATION OF MULTICRITERIAL OPTIMIZATION FOR DETERMINATION OF CRYSTALLINITY DEGREE OF SEMICRYSTALLINE POLYMERS

Summary — On the basis of a literature review, an additional criterion of resolution of diffraction curves into crystalline peaks and amorphous component, in generally used Hindeleh-Johnson method of the polymers crystallinity degree (*SK*) determination, has been proposed. Besides two classical optimization methods by Powell and Rosenbrock, new multicriterial optimization procedures (hybrid system) have been used. They were applying the genetic algorithms which are less sensitive to initial conditions choice. All that allowed to obtain much more credible solutions. The results of resolution of diffraction curves of poly(ethylene terephthalate) and polypropylene samples, using three above mentioned methods, have been compared (Tables 1 and 2, Figs 3—6). As well statistical analysis concerning numerical *SK* values obtained was presented (Table 3). Scatter of these values in the case of multicriterial optimization appeared to be much narrower than when classical optimization methods were used.

Key words: semicrystalline polymers, degree of crystallinity, distribution of X-ray diffraction curves, classical optimization methods, multiobjective optimization in hybrid system, statistical analysis of the results.

Metoda szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS — *Wide-Angle X-ray Scattering*) stosowana do wyznaczania stopnia krystaliczności (*SK*) polimerów wykorzystuje prawo zachowania intensywności Vainshteina [1, 2], zgodnie z którym całkowite natężenie promieniowania rozproszonego przez grupę atomów skupioną w danej objętości materiału jest niezależne od sposobu ich uporządkowania przestrzennego. Zatem, wyodrębniając z dyfraktogramu badanego polimeru składową rozproszoną przez obszary krystaliczne, można na zasadzie proporcjonalności obliczyć wartość *SK* jako stosunek integralnego natężenia promieniowania pochodzącego od tych obszarów do integralnego natężenia promieniowania rozproszonego przez cały preparat.

Obecnie, najczęściej stosuje się procedurę wydzielenia składowej „krystalicznej” z dyfraktogramu, polegającą na utworzeniu teoretycznej krzywej aproksymującej jak najdokładniej doświadczalną krzywą dyfrakcyjną. Krzywa teoretyczna jest sumą funkcji opisujących piki krystaliczne, składową amorficzną oraz linię tła (pochodzącego od promieniowania Comptona, rozpraszania na powietrzu i składowej ciągłej promieniowania X).

Piki krystaliczne i składowa amorficzna są opisywane najczęściej funkcjami Gaussa, Cauch’ego lub ich liniową kombinacją, natomiast w przypadku linii tła stosuje się wielomian trzeciego stopnia. Parametry poszczególnych funkcji składowych wyznacza się minimalizując sumy kwadratów odchyłeń krzywej teoretycznej od krzywej doświadczalnej. Stosuje się w tym celu klasyczne metody optymalizacji — Powella [3] lub Rosenbrocka [4]. Jako jedni z pierwszych taki sposób wyznaczania *SK* stosowali Hindeleh i Johnson w pracach dotyczących krystaliczności poliamidu, poliestru oraz celulozy [5—9], a zmodyfikowaną jego wersję zaproponowali Rabiej i Włochowicz [10].

Praktyka wykazuje jednak, że wyniki uzyskane opisaną wcześniej metodą nie zawsze są jednoznaczne. Okazuje się bowiem, że rozpoczynając procedurę minimalizacyjną od różnych parametrów początkowych — mimo uzyskania bardzo dobrego końcowego dopasowania krzywych oraz zbliżonych wartości minimum funkcji celu — otrzymuje się znacznie różniące się wyniki rozkładu krzywych dyfrakcyjnych na poszczególne elementy składowe, a w konsekwencji wyraźnie różne wartości stopnia krystaliczności.

W niniejszej pracy przedstawiono sposób modyfikacji metody Hindeleha—Johnsona umożliwiającą bardzo istotną poprawę jej jednoznaczności. Modyfikacja polega na wprowadzeniu — obok kryterium najlepszego dopasowania krzywej teoretycznej i doświadczalnej — dodatkowego warunku związanego z profilem składowej amorficznej. Ponadto, zamiast wspomnianych wyżej klasycznych metod optymalizacyjnych zaproponowano wykorzystanie algorytmów genetycznych, które są znacznie mniej wrażliwe na wybór parametrów początkowych.

MODELOWANIE PROFILU SKŁADOWEJ AMORFICZNEJ

Obliczenia wykonane za pomocą programu *OptiFit* [11] dla różnych polimerów oraz analiza rezultatów rozkładu krzywych dyfrakcyjnych na ich elementy składowe, prowadzą do wniosku, że prawidłowe wyznaczenie stopnia krystaliczności zależy przede wszystkim od właściwego określenia profilu składowej amorficznej. Stosowane dotychczas kryterium optymalnego dopasowania krzywej teoretycznej do doświadczalnej jest jednak niewystarczające do jednoznacznego rozwiązania tego zadania. Ilustrują to przykłady przedstawione na rys. 3, w których w warunkach niemal identycznego dopasowania krzywych otrzymuje się istotnie różniące się składowe amorficzne, a tym samym różne wartości stopnia krystaliczności. Dlatego konieczne jest wprowadzenie dodatkowego kryterium dotyczącego przebiegu składowej amorficznej. Kryterium to można ustalić na podstawie analizy krzywych dyfrakcyjnych polimerów o różnych stopniach krystaliczności. Na podstawie takiej analizy stwierdzono, że niektóre punkty lub nawet pewne fragmenty krzywej dyfrakcyjnej należą do będącej jej elementem składowej amorficznej.

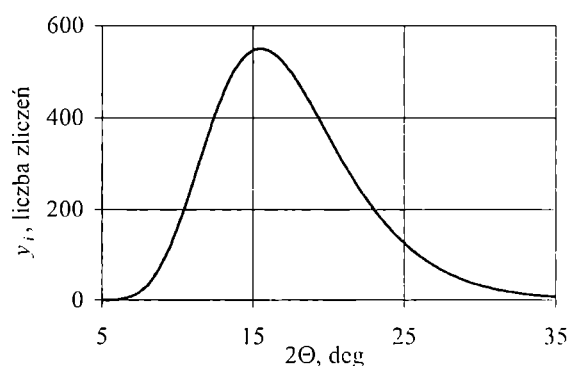
Założenie to przyjmowało wielu autorów [12—14]. W metodzie Rulanda [13] linię składowej amorficznej prowadzono stycznie do podstaw pików dyfrakcyjnych. Vonk [14] wyznaczył postać tej składowej, korzystając z wzorcowej próbki całkowicie amorficznej. Zakładając, że na krzywej dyfrakcyjnej znajdują się punkty „amorficzne”, np. między pikami krystalicznymi, obliczał dla tych wartości kątów rozpraszania współczynnik skalowania dyfraktogramu próbki wzorcowej do dyfraktogramu badanego preparatu. Całkiem niedawno podobną metodę zastosowali Isasi, Mandelkern i współpr. [15] w badaniach krystaliczności izotaktycznego polipropylenu.

Taki sposób wyznaczania profilu składowej amorficznej wydaje się całkowicie słuszny w odniesieniu do punktów leżących na brzegach krzywej dyfrakcyjnej (w zakresie małych i dużych kątów rozpraszania), czyli tam gdzie udział pików krystalicznych jest pomijalnie mały. Jednakże nie uwzględnia on szerokości podstaw pików krystalicznych ani faktu ich częściowego nakładania się. W takich przypadkach minima pomiędzy pikami nie należą do składowej amorficznej, choć mogą być do niej bardzo zbliżone.

Z powyższych rozważań wynika, że modelując profil składowej amorficznej należy narzucić warunek, by przy założonym rodzaju funkcji która ją opisuje (tj. funkcja Gaussa, Cauchy’ego itp.), składowa ta przebiegała jak najbliższej minimum między pikami krystalicznymi lub pokrywała się z krzywą dyfrakcyjną w pewnych punktach, np. na brzegach. Można to zrealizować dwoma sposobami: minimalizując sumę kwadratów odchylenia krzywej opisującej składową amorficzną od krzywej doświadczalnej w całym zakresie pomiaru, bądź też maksymalizując pole pod składową amorficzną. Wymienione sposoby realizacji dodatkowego kryterium są nakładane niezależnie od stosowanego dotychczas warunku minimalnej sumy kwadratów odchylenia teoretycznej i doświadczalnej.

Zatem, w obu przypadkach zadanie polega na optymalizowaniu równocześnie dwóch funkcji celu. Do rozwiązania problemu optymalizacji wielokryterialnej zastosowano w niniejszej pracy algorytmy genetyczne [16, 17] (zaimplementowane w programie komputerowym „OptiFit” [11]), których używa się tam również do wyznaczania parametrów początkowych.

Dodatkową modyfikacją metody związaną z profilem składowej amorficznej jest rozszerzenie zbioru funkcji używanych do jego modelowania. Stosowane najczęściej funkcje Gaussa i Cauchy’ego bądź ich kombinacja liniowa mogą być używane jedynie do aproksymacji składowej amorficznej o kształcie symetrycznym. Jednakże, dyfraktogramy wzorców amorficznych niektórych polimerów (np. PP [18, 19]) charakteryzują się kształtem wyraźnie asymetrycznym.



Rys. 1. Wykres funkcji logarytmo-normalnej [zależność natężenia teoretycznego (y_i) od kąta rozpraszania (2Θ)]

Fig. 1. Plot of logarithm—normal function [a dependence of theoretical intensity (y_i) on a scattering angle (2Θ)]

Przeprowadzone przez autorkę obliczenia testowe wykazały, że asymetryczne składowe amorficzne mogą być bardzo dobrze modelowane funkcją logarytmo-normalną, opisaną równaniem (1) (rys. 1), bądź jej kombinacją liniową z funkcjami symetrycznymi.

Zastosowanie funkcji logarytmo-normalnej do aproksymacji składowej amorficznej umożliwia uzyskanie

$$y_i = h \cdot \exp\left(-\frac{[\ln(x_i) - \ln(p)]^2}{2 \cdot [\ln(w)/w]^2}\right) \quad (1)$$

gdzie: h , w , p — parametry składowej amorficznej, odpowiednio wysokość, szerokość oraz położenie; x_i — kąt ugięcia; y_i — natężenie teoretyczne.

lepszego dopasowania krzywej teoretycznej do krzywej doświadczalnej niż za pomocą funkcji Gaussa lub Cauchy'ego, a tym samym prowadzi do bardziej jednoznacznego rozkładu i w konsekwencji do bardziej wiarygodnych wartości SK. Przykłady konkretnych obliczeń są podane w dalszej części pracy.

ALGORYTMY GENETYCZNE

Jak wspomniano wcześniej, do rozwiązania zagadnienia optymalizacji wielokryterialnej zastosowano algorytm genetyczny, a w zasadzie system hybrydowy będący połączeniem algorytmu genetycznego i klasycznej metody optymalizacji. Istotną wadą klasycznych metod optymalizacyjnych, takich jak metoda Powella lub Rosenbrocka jest ich wrażliwość na wybór parametrów początkowych, od których rozpoczyna się każda procedura optymalizacyjna. Spowodowane jest to tym, że analizują one ograniczony fragment przestrzeni rozwiązań w otoczeniu punktu startowego. Wiąże się to z ryzykiem zakończenia obliczeń w wyniku „utknięcia” procedury w minimum lokalnym, co powoduje znaczny rozrzut otrzymanych rozwiązań.

Algorytmy genetyczne kodują zbiór parametrów w postaci n -wymiarowego wektora liczb rzeczywistych. Ich zaletą, w odróżnieniu od metod klasycznych, jest to, że startują z pewnej losowo wygenerowanej populacji „osobników”, a nie z pojedynczego punktu. Algorytmy genetyczne są zatem niezależne od wyboru parametrów początkowych i pozwalają na osiągnięcie rzeczywistego minimum funkcji celu. Osobnik populacji reprezentuje możliwe rozwiązanie rozpatrywanego zadania i jest przedstawiony określoną strukturą danych zwaną chromosomem. Każdy gen chromosomu odpowiada jednemu parametrowi. Dla każdego osobnika oblicza się tak zwaną funkcję przystosowania, pozwalającą na ocenę osobników danej populacji. Najlepsze rozwiązania — najlepiej przystosowane ciągi kodowe — wybiera się zgodnie z przyjętą metodą selekcji do „reprodukcji”, czyli powiela w stosunku zależnym od wartości jakie przybiera w danym przypadku funkcja przystosowania. Następnie rozwiązania te poddaje się dalszym przekształceniom za pomocą operatorów krzyżowania i mutacji, tworząc w ten sposób nowe rozwiązania, tj. nowe pokolenie. Operacja krzyżowania polega na wymianie podciągów między losowo wygenerowanymi osobnikami, mutacja zaś to zmiana, z pewnym niewielkim prawdopodobieństwem, wartości elementu ciągu kodowego.

Tak wyznaczone nowe pokolenie ponownie poddaje się selekcji, reprodukcji, działaniu operatorów krzyżowania i mutacji, a proces powtarza się do chwili, gdy zostanie spełniony tzw. „warunek stopu”. Może to być np. określona liczba pokoleń lub progowa wartość funkcji celu. Najlepszy osobnik z ostatniego pokolenia reprezentuje najlepsze rozwiązanie, a więc zestaw parametrów, dla których funkcja przystosowania osiągnęła maksimum.

Działanie algorytmu genetycznego wykorzystuje mechanizmy doboru naturalnego i dziedziczenia oraz ewolucyjną zasadę przetrwania osobników najlepiej przystosowanych. Algorytmy genetyczne polegają więc na generowaniu populacji osobników, które w kolejnych pokoleniach coraz lepiej dostosowują się do danych wymagań. Celem algorytmu genetycznego jest ciągła poprawa średniej wartości funkcji przystosowania całej populacji, stosuje się go więc do rozwiązywania problemów maksymalizacji funkcji przystosowania.

W zagadnieniach maksymalizacji rolę funkcji przystosowania spełnia funkcja celu; w zagadnieniach minimalizacji przekształca się funkcję celu, sprowadzając problem do zagadnienia maksymalizacji, np. przez odwrotność funkcji celu. W przypadku, gdy zadaniem jest jak najlepsze dopasowanie krzywej doświadczalnej i teoretycznej, funkcją przystosowania jest odwrotność sumy kwadratów odchyleń między krzywymi.

Szczególnie ważną z punktu widzenia rozważanego tu problemu zaletę algorytmów genetycznych stanowi możliwość jednoczesnego optymalizowania kilku funkcji. Do rozwiązania zadania optymalizacji wielokryterialnej wszystkie optymalizowane funkcje celu są łączone z odpowiednimi wagami, tworząc jedną funkcję przystosowania. W niniejszej pracy funkcję przystosowania tworzono jako sumę:

$$f(x) = w_1 f_1(x) + w_2 f_2(x) \quad (2)$$

gdzie: $f_1(x)$ — odwrotność sumy kwadratów odchyleń między doświadczalną i teoretyczną krzywą dyfrakcyjną, $f_2(x)$ — odwrotność sumy kwadratów odchyleń linii opisującej składową amorficzną od krzywej doświadczalnej lub pole powierzchni pod składową amorficzną, w_1 oraz w_2 — wagi odpowiedniej funkcji (wartości w_1 , w_2 dobierano tak, aby udział obu funkcji był porównywalny).

Mimo podstawowej zalety algorytmów genetycznych, którą jest niezależność od parametrów początkowych, charakteryzują się one stosunkowo słabą zbieżnością. W związku z tym opracowano system hybrydowy łączący algorytm genetyczny z jedną z klasycznych metod optymalizacyjnych. Hybrydyzacja polega na tym, że zasadnicza część optymalizacji jest realizowana za pomocą algorytmu genetycznego, który pracuje aż do znacznego zbliżenia się do końcowego rozwiązania, po czym uruchamia się wykazująca większą zbieżność klasyczna metoda optymalizacyjna umożliwiająca osiągnięcie szybkiego i dokładniejszego lokalnego dopasowania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i przygotowanie próbek

Do badań użyto próbki polipropylenu (PP typu „Mosten 52.945”, Chemipetrol, Czechy) oraz poli(tereftalanu etylenu) (PET typu „Torlen FR”, ZWCH Elana SA, Toruń). Wybrano próbki wyraźnie różniące się stopniem pokrywania się pików krystalicznych; do badań rentgenowskich rozdrabniano je za pomocą mikrotomu i prasowano na pastylki.

Metodyka badań

Krzywe dyfrakcyjne rejestrowano (metoda skokowa, skok $0,1^\circ$, kąt rozpraszania $2\Theta = 5\text{--}35^\circ$) za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego HZG-4 (produkcji VEB Freiberg Präzisionsmechanik, NRD). Stosowano przy tym odbiciową metodę rejestracji (lampa miedziana emitująca promieniowanie X, długość fali $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; $U = 30 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$).

Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu programu komputerowego „OptiFit” [11], który pozwala na wykorzystanie zarówno klasycznych metod optymalizacyjnych (Powella, Rosenbrocka, Hooke’a—Jeevesa), jak i algorytmu genetycznego bądź systemu hybrydowego. Ponadto składową amorficzną można modelować pięcioma sposobami. Jeżeli jest ona symetryczna, wybiera się funkcję Gaussa, funkcję Cauchy’ego lub ich kombinację liniową. W przypadku składowej asymetrycznej dysponuje się funkcją logarytmo-normalną lub jej kombinacją liniową z funkcją Gaussa bądź Cauchy’ego.

Na podstawie wyników prac Chunga i Scotta [20] do modelowania składowej amorficznej PET wytypowano tu kombinację liniową Gaussa i Cauchy’ego, natomiast w przypadku PP, którego składowa amorficzna jest asymetryczna [15, 18, 19] użyto funkcji logarytmo-normalnej.

Każdorazowo wartość SK obliczano dwoma metodami optymalizacji:

- metodą z jednym kryterium optymalizacji (minimum sumy kwadratów odchyleń),
- metodą z dwoma kryteriami, przy czym drugie kryterium stosowano w dwóch opisanych wyżej wariantach.

W przypadku pierwszym, minimalizację sumy kwadratów odchyleń przeprowadzano w dwóch wersjach, stosując odpowiednio metodę Powella lub Rosenbrocka. W przypadku optymalizacji wielokryterialnej obliczenia wykonywano wykorzystując wyłącznie system hybrydowy.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W celu statystycznego opracowania wyników, przeprowadzono wstępną serię obliczeń, która pozwoliła na

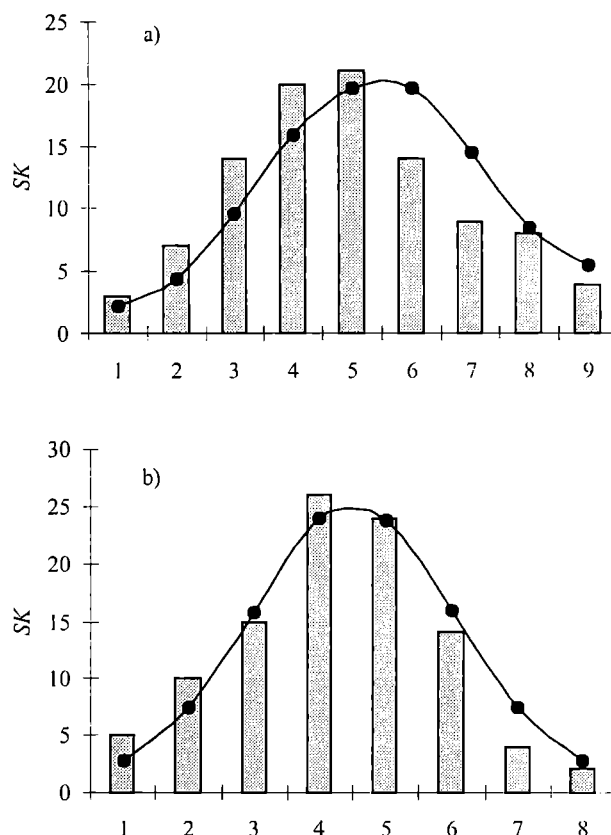
ustalenie rodzaju rozkładu prawdopodobieństwa jakiego podlegają otrzymanywane wartości.

Przeprowadzono test zgodności χ^2 by sprawdzić czy rozkład wartości SK wyznaczany metodą algorytmów genetycznych lub jedną z metod klasycznych jest rozkładem normalnym.

Testując wyniki otrzymane metodą Rosenbrocka oceniono próbę o liczebności $n = 100$ niezależnych wyników dotyczących tej samej próbki, odpowiadających różnym parametrom początkowym, od których rozpoczynano obliczenia. Do wyznaczania tych parametrów zastosowano generator liczb pseudolosowych. Warunek zatrzymania procedury stanowiła maksymalna liczba iteracji wynosząca 100.

Wyniki podzielono na 9 rozłącznych klas (r) o liczebnościach n_i w każdej z nich. Dla każdej klasy obliczono liczebność empiryczną i teoretyczną, a następnie porównano je za pomocą odpowiedniej statystyki:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^r \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} \quad (3)$$



Rys. 2. Porównanie rozkładu normalnego hipotetycznego (krzywe) i rozkładu empirycznego (słupki) wartości stopnia krystaliczności (SK) wyznaczonego metodą Rosenbrocka (a) lub metodą algorytmów genetycznych (b)

Fig. 2. Comparison of normal hypothetical distribution (curves) and empirical distribution (columns) of crystallinity degree (SK) values calculated by Rosenbrock's method (a) and by genetic algorithms method (b)

gdzie: p_i — prawdopodobieństwo przynależności wartości stopnia krystaliczności do klasy i .

Wartość średnią (m) i odchylenie standardowe (σ) szacowano z próby wykorzystując estymatory uzyskane metodą największej wiarygodności. Wartość statystyki χ^2 charakteryzującej próbę wyników otrzymanych metodą Rosenbrocka wyniosła 8,84. Wartość statystyki χ^2_α odczytana z tablic dla przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i dla $r-k-1$ liczby swobody wyniosła $\chi^2_\alpha = 12,59$ [k — liczba parametrów rozkładu ocenianych metodą największej wiarygodności ($k = 2$)]. Obliczona wartość χ^2 jest więc mniejsza od χ^2_α , zatem nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że rozkład otrzymanych wartości stopnia krystaliczności jest normalny (rys. 2a).

W przypadku algorytmów genetycznych rozpatrzono 100 wyników obliczeń odnoszących się do tej samej próbki przyjmując każdorazowo populację początkową — 300 osobników; była ona losowana generatorem liczb losowych zawsze w tym samym przedziale zmienności danego parametru. Jako kryterium zatrzymania algorytmu przyjęto 900 pokoleń. Wyniki podzielono na $r = 8$ rozłącznych klas o liczebnościach n_i . Wartość statystyki χ^2 obliczona dla zbadanej próby wyników wyniosła 4,87, a odczytana z tablic wartość χ^2_α jest równa 11,07, czyli $\chi^2 < \chi^2_\alpha$. Taka zależność ponownie nie pozwala na odrzucenie hipotezy, że rozkład wartości SK jest normalny (rys. 2b).

Kolejny krok stanowiło przeprowadzenie podstawowych obliczeń porównawczych, we wszystkich omówionych wcześniej wariantach. W przypadku każdego

T a b e l a 1. Wartości stopnia krystaliczności (SK) próbki PET otrzymane w wyniku optymalizacji różnymi metodami oraz minimum sumy kwadratów odchyień (min = minimum sumy kwadratów odchyień, j.u. = jednostki umowne)

T a b l e 1. Crystallinity degree (SK) values of PET sample obtained as the results of optimization using various methods, and minimum of the sum of squared deviations (min = minimum of the sum of squared deviations, j.u. arbitrary units)

Nr pomiaru	Optymalizacja:					
	metodą Rosenbrocka ^{*)}		metodą Powella ^{*)}		wielokryterialna (system hybrydowy)	
	SK	min · 10 ³ j.u.	SK	min · 10 ³ j.u.	SK	min · 10 ³ j.u.
1	0,51	556	0,49	541	0,460	561
2	0,42	563	0,62	581	0,443	573
3	0,58	554	0,58	608	0,434	559
4	0,55	561	0,60	553	0,420	575
5	0,62	522	0,54	567	0,420	572
6	0,62	564	0,45	576	0,450	560
7	0,61	531	0,50	531	0,440	568
8	0,49	585	0,54	561	0,446	576
9	0,50	555	0,48	578	0,460	573
10	0,67	586	0,48	553	0,450	559

^{*)} Jedno kryterium optymalizacji — minimum sumy kwadratów odchyień.

wariantu obliczeń (metod Powella i Rosenbrocka oraz dwóch sposobów optymalizacji metody wielokryterialnej) wykonanych w odniesieniu do danego polimeru, otrzymano po dziesięć wartości SK odpowiadających bardzo dobremu dopasowaniu krzywej doświadczalnej i teoretycznej (minimum sumy kwadratów odchyień).

Wyniki dotyczące PET zawiera tabela 1, a odnoszące się do PP — tabela 2. Rysunki 3a i 3b przedstawiają składowe amorficzne próbki PET odpowiadające wynikom zawartym w tabeli 1, uzyskanym odpowiednio metodami Rosenbrocka i Powella. Składowe te aproksymowano liniową kombinacją funkcji Gaussa i Cauche'go otrzymując pęk krzywych odpowiadających różnym wartościom SK zmieniającym się w bardzo szerokich przedziałach (w przedziale 42—67% — rys. 3a lub 45—62% — rys. 3b).

T a b e l a 2. Wartości stopnia krystaliczności (SK) próbki PP otrzymane w wyniku optymalizacji różnymi metodami oraz minimum sumy kwadratów odchyień (min = minimum sumy kwadratów odchyień, j.u. = jednostki umowne)

T a b l e 2. Crystallinity degree (SK) values of PP sample obtained as the results of optimization using various methods, and minimum of the sum of squared deviations (min = minimum of the sum of squared deviations, j.u. = arbitrary units)

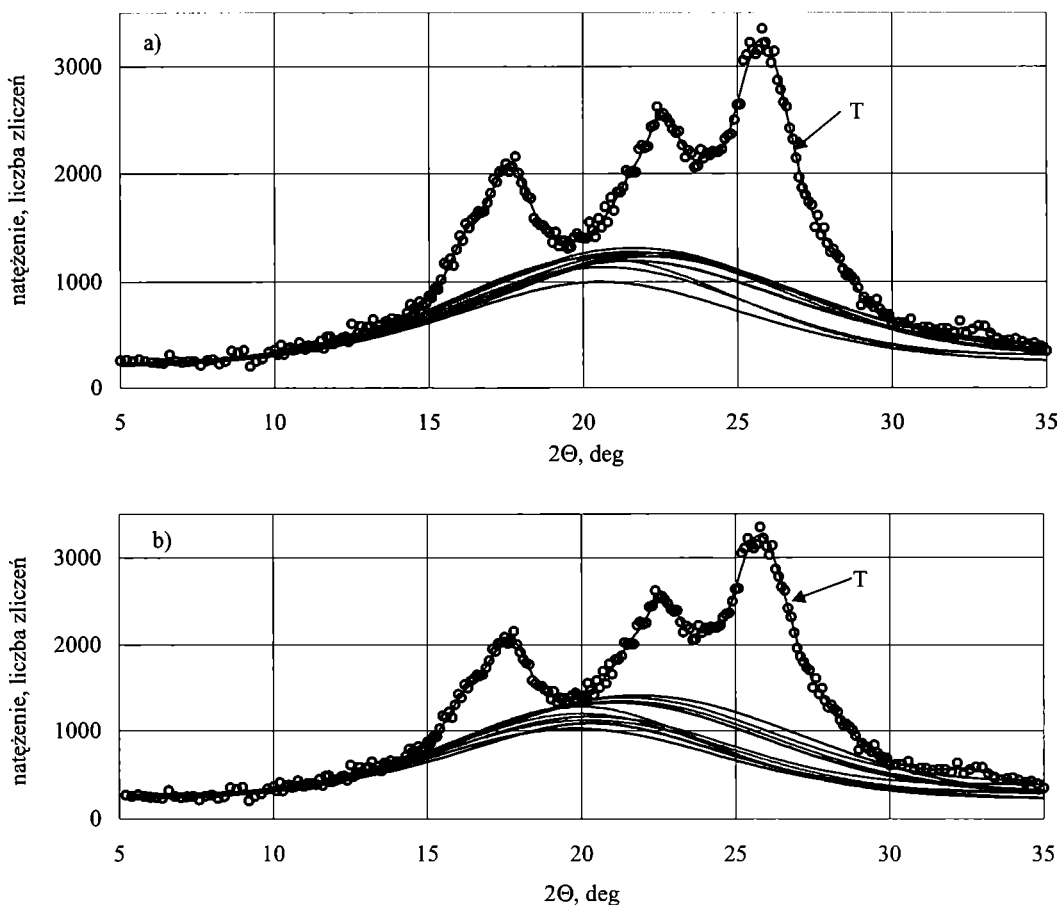
Nr pomiaru	Optymalizacja:							
	metodą Rosenbrocka ^{*)}		metodą Powella ^{*)}		wielokryterialna (system hybrydowy) ^{**)}			
	SK	min · 10 ³ j.u.	SK	min · 10 ³ j.u.	I		II	
					SK	min · 10 ³ j.u.	SK	min · 10 ³ j.u.
1	0,47	827	0,48	826	0,50	822	0,50	843
2	0,52	837	0,51	852	0,50	824	0,49	835
3	0,50	825	0,51	848	0,48	856	0,50	848
4	0,46	834	0,56	884	0,50	822	0,49	830
5	0,56	876	0,50	851	0,50	822	0,49	840
6	0,53	839	0,51	825	0,49	822	0,49	831
7	0,52	829	0,54	862	0,50	821	0,50	822
8	0,54	846	0,52	827	0,48	828	0,49	828
9	0,46	855	0,51	852	0,50	821	0,48	850
10	0,54	854	0,53	856	0,49	822	0,50	825

^{*)} Patrz tabela 1.

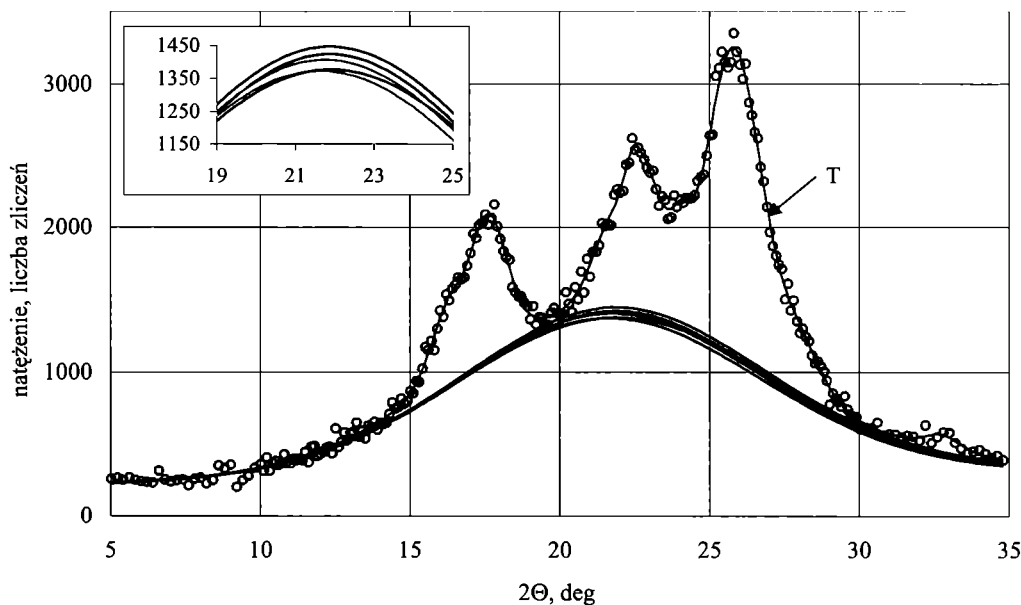
^{**)} I i II — odpowiednio minimalizacja sumy kwadratów odchyień linii opisującej składową amorficzną od krzywej doświadczalnej oraz maksymalizacja pola powierzchni pod składową amorficzną.

Rysunek 4 również dotyczy rozkładu krzywej dyfrakcyjnej próbki PET, lecz dokonanego za pomocą systemu hybrydowego i optymalizacji wielokryterialnej. Podobnie jak na rys. 3, składowe amorficzne aproksymowano liniową kombinacją funkcji Gaussa i Cauche'go; wartość SK zmienia się tu w przedziale 42—46%.

Dane z tabeli 2 dotyczące PP i uzyskane metodą Rosenbrocka graficznie przedstawia rys. 5. Składowe amorficzne aproksymowano tu funkcją logarytmo-normalną; stopień krystaliczności zmienia się od 46% do 56%.

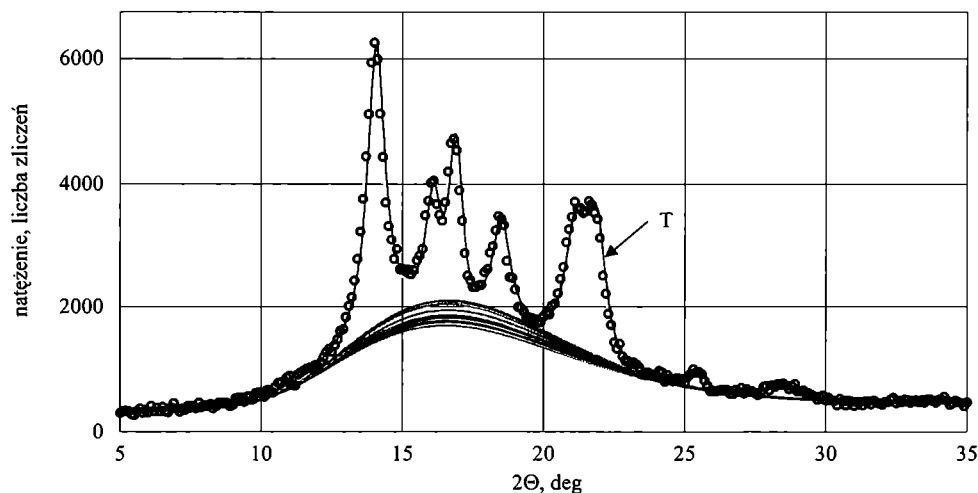


Rys. 3. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej próbki PET metodą: (a) — Rosenbrocka, (b) — Powella; (o) — punkty doświadczalne, T — krzywa teoretyczna, pęk nieoznaczonych krzywych dolnych odpowiada różnym składowym amorficznym
 Fig. 3. Resolution of diffraction curves of PET sample using methods: (a) by Rosenbrock, (b) — by Powell; (o) — experimental points, T — theoretical curve; bunch of unmarked bottom lines concerns various amorphous components



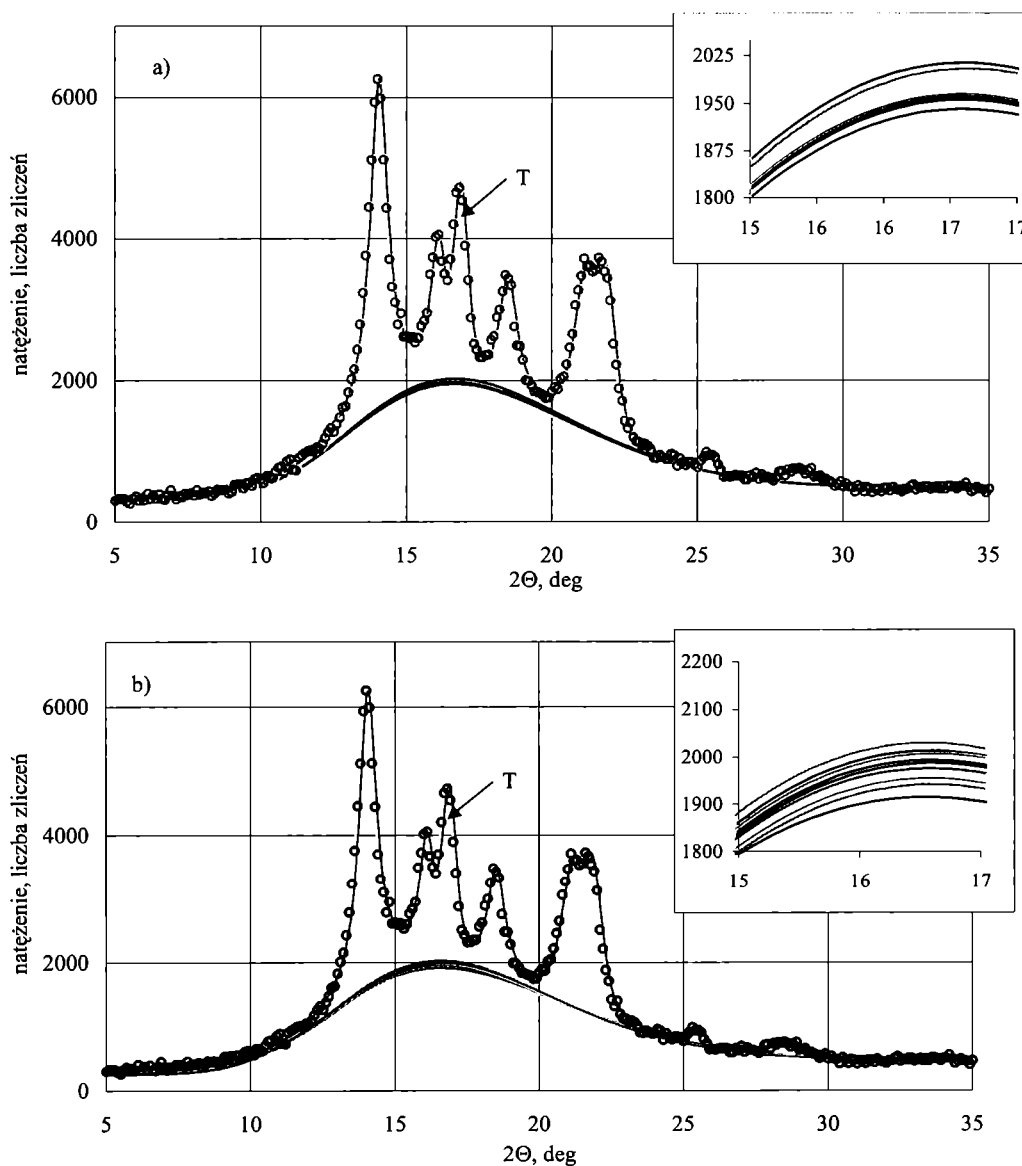
Rys. 4. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej próbki PET za pomocą systemu hybrydowego i optymalizacji wielokryterialnej; objaśnienia por. rys. 3
 Fig. 4. Resolution of diffraction curves of PET sample using hybrid system and multicriterial optimization; explanations see Fig. 3

Tabela 2 zawiera również przedstawione na rys. 6 porównanie wyników otrzymanych przy dwóch różnych wariantach drugiego kryterium dotyczącego składowej amorficznej (I i II, por. przypis pod tabelą 2).



Rys. 5. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej próbki PP metodą Rosenbrocka; objaśnienia por. rys. 3

Fig. 5. Resolution of diffraction curves of PP sample using Rosenbrock's method; explanations see Fig. 3



Rys. 6. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej próbki PP za pomocą systemu hybrydowego i optymalizacji wielokryterialnej w dwóch wariantach kryterium optymalizacji: (a) — wariant I, (b) — wariant II; objaśnienia por. rys. 3

Fig. 6. Resolution of diffraction curves of PP sample using hybrid system and multicriterial optimization in two optimization criterion variants: (a) — variant I, (b) — variant II; explanations see Fig. 3

Test istotności dla dwóch średnich [21] wykazał, że średnie wartości stopnia krystaliczności otrzymane w obu wypadkach są takie same. Podobny test w odniesieniu do wyników uzyskanych metodami klasycznymi (Powella i Rosenbrocka) oraz za pomocą systemu hybrydowego pozwolił na stwierdzenie, że dla tego samego poziomu istotności średnie wartości SK otrzymywane tymi metodami różnią się między sobą w sposób istotny oraz, że metody klasyczne dają większe wartości SK niż system hybrydowy.

Omówione obliczenia wykazują, że zaproponowana w tej pracy metoda optymalizacji wielokryterialnej umożliwia znacznie bardziej jednoznaczny rozkład krzywych dyfrakcyjnych na składową amorficzną i piki krystaliczne niż dotychczas stosowane metody Powella i Rosenbrocka. Rozrzut uzyskanych tą metodą wartości SK, nawet w przypadku próbki polimeru o bardzo silnie nakładających się pikach krystalicznych, jakim jest PET, nie przekracza 0,04 i jest wielokrotnie mniejszy niż w przypadku metod klasycznych, gdzie dochodzi on do 0,25. W przypadku próbki PP o dobrze rozdzielonych pikach krystalicznych SK mieści się w przedziale 0,48—0,50, podczas gdy metody klasyczne dają rozrzut od 0,46—0,56.

Tabela 3 zawiera wyniki analizy statystycznej przedstawionych uprzednio danych liczbowych dotyczących SK.

T a b e l a 3. Wyniki analizy statystycznej^{*)} danych liczbowych dotyczących SK

T a b l e 3. Results of the statistical analysis of numerical data concerning SK

Metoda	x_s	σ	Δx_s	N
PET				
Metoda Rosenbrocka	0,557	0,073	0,502—0,612	133
Metoda Powella	0,528	0,054	0,487—0,569	74
System hybrydowy — optymalizacja wielokryterialna	0,442	0,014	0,432—0,452	5
PP				
Metoda Rosenbrocka	0,510	0,034	0,484—0,535	29
Metoda Powella	0,517	0,021	0,502—0,532	11
System hybrydowy — optymalizacja wielokryterialna I	0,495	0,006	0,491—0,500	1
System hybrydowy — optymalizacja wielokryterialna II	0,493	0,006	0,488—0,498	1

^{*)} x_s — wartość średnia, σ — odchylenie standardowe, Δx_s — przedział ufności dla średniej [21] odpowiadający współczynnikowi ufności 0,95, N — liczba pomiarów niezbędna by dla współczynnika ufności = 0,95 wyznaczyć SK z maksymalnym błędem szacunku nie większym niż 0,01

Wyniki analizy statystycznej świadczą dobitnie, że zaproponowane modyfikacje dotychczas stosowanej metody rozkładu krzywych dyfrakcyjnych w sposób istotny zwiększają jej jednoznaczność czyniąc ją przez to bardziej wiarygodną. Zastosowanie algorytmów genetycznych pozwala na uniknięcie przypadkowych rozwiązań związanych z lokalnymi minimami funkcji celu. Wprowadzenie drugiego kryterium optymalizacji dotyczącego składowej amorficznej zawęży zbiór rozwiązań, podobnie jak założenia przyjmowane w wielu wspomnianych pracach [12—15]; uwzględniono jednak także możliwość nakładania się pików krystalicznych.

Pracę wykonano w ramach grantu nr 4 T08E 008 22 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Vainshtein B. K.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1953, **93**, 821; 1957, **112**, 129.
- Vainshtein B. K.: *Kristallografiya* 1957, **2**, 29.
- Powell M. J. D.: *Comput. J.* 1964, **7**, 155.
- Rosenbrock H. H., Storey C.: „Computational Techniques for Chemical Engineers”, Pergamon Press, Oxford 1966.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *J. Phys. (D)* 1971, **4**, 259.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1972, **13**, 27.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1972, **13**, 423.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1974, **15**, 697.
- Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *Polymer* 1978, **19**, 27.
- Rabiej S., Włochowicz A.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 947.
- Rabiej M.: *Polimery* 2002, **47**, 423.
- Weidinger A., Hermans P. H.: *Makromol. Chem.* 1961, **50**, 98.
- Ruland W.: *Acta Cryst.* 1961, **14**, 1180.
- Vonk C. G.: *J. Appl. Cryst.* 1973, **6**, 148.
- Isasi J. R., Mandelkern L., Galante M., Alamo R. G.: *J. Polym. Sci.* 1999, **37**, 323.
- Michalewicz Z.: „Algorytmy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne”, WNT, Warszawa 1999.
- Goldberg D.: „Algorytmy genetyczne i ich zastosowanie”, WNT, Warszawa 1995.
- Martorana A.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 597.
- Natta G., Porri L., Mazzei A.: *Chin. Ind. (Milan)* 1959, **41**, 116.
- Chung F. H., Scott R. W.: *J. Appl. Crystallogr.* 1973, **6**, 225.
- Józwiak J., Podgórski J.: „Statystyka od podstaw”, PWE, Warszawa 2001.

Otrzymano 28 III 2002 r.