

Estimación de la Distribución de Tamaños de Partículas Submicrométricas de Látex por Técnicas Ópticas

Luis M. Gugliotta, Georgina S. Stegmayer, Jorge R. Vega

Santa Fe (ARGENTINA)

Septiembre de 2007



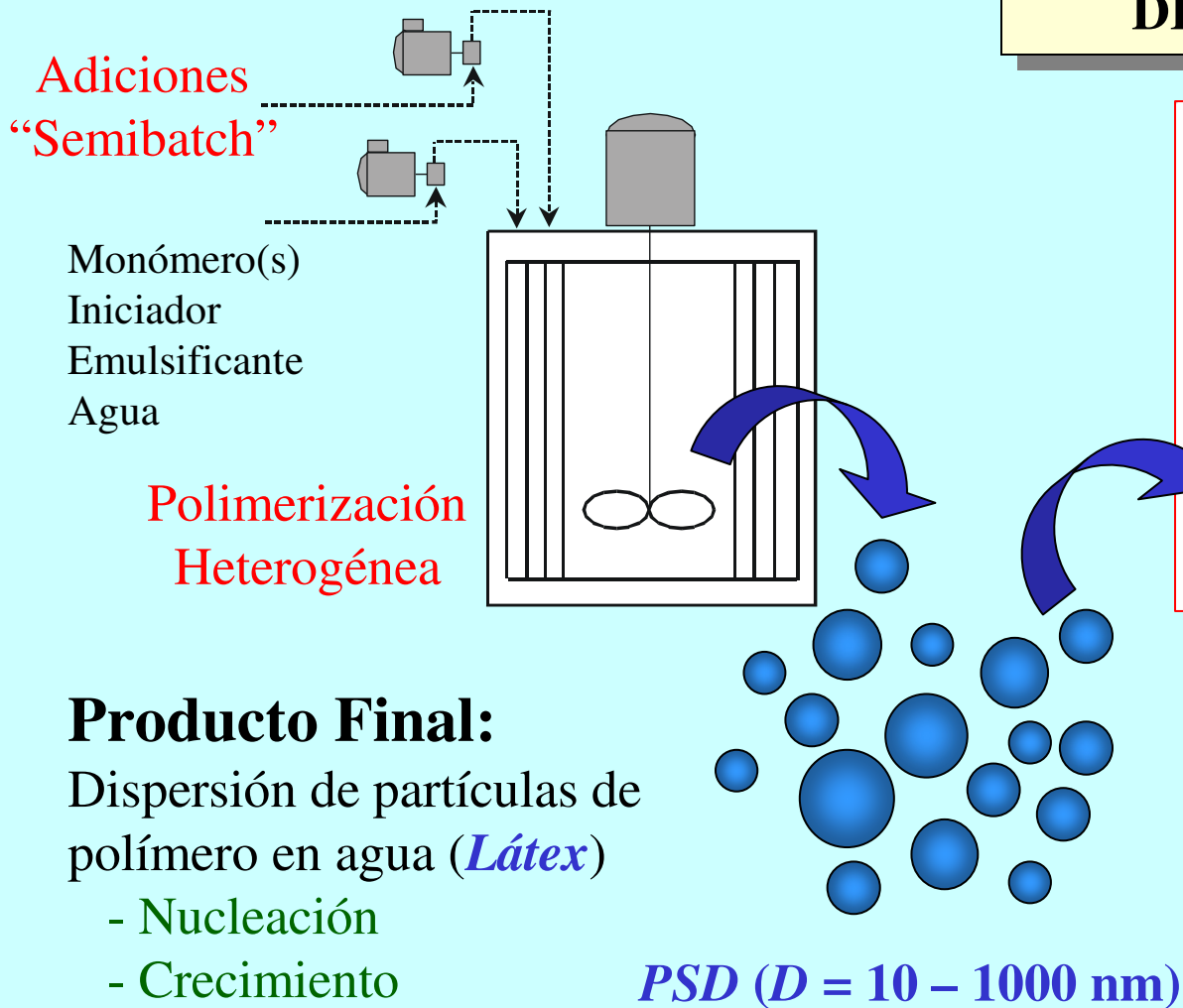
Universidad Nacional del Litoral
CONICET



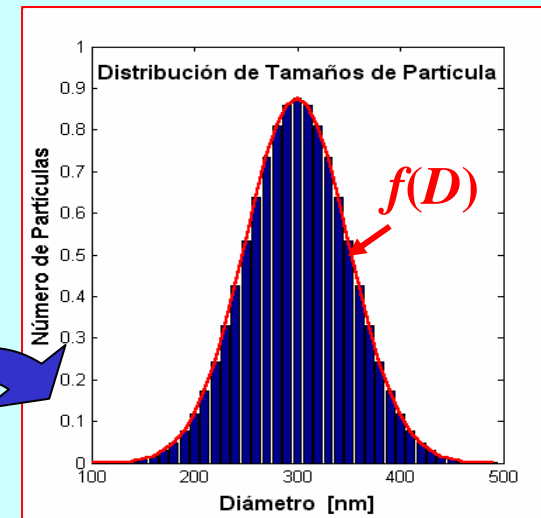
Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Santa Fe

MOTIVACIÓN

Proceso de Polimerización



DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS (PSD)



Variable indicativa
de **CALIDAD** en:
Pinturas, Adhesivos,
Tintas, Recubrimientos,
Etc.

Importancia de la PSD de un Látex

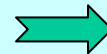
➤ **Relación de la PSD con las propiedades de uso final del látex**

- ❖ Comportamiento reológico del látex (viscosidad)
- ❖ Estabilidad a la coagulación
- ❖ Temperatura de formación del “film” (MFT)
- ❖ Características del “film” (permeabilidad a gases y humedad, transparencia / opacidad).

➤ **Información de la PSD sobre parámetros de la reacción**

- ❖ Constantes cinéticas y velocidad de polimerización,
- ❖ Reacciones que determinan la macroestructura molecular.

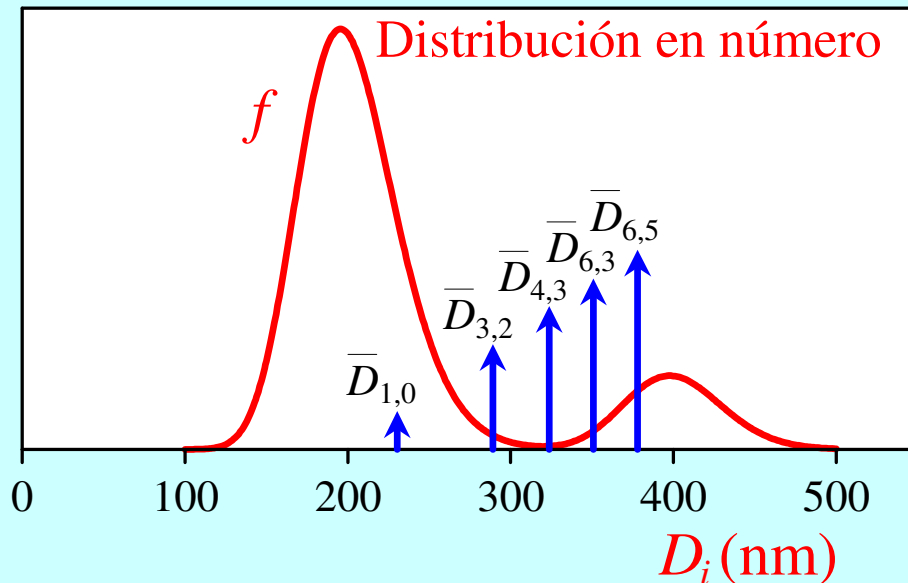
PSD: Normalmente: $D < 1000 \text{ nm}$



NANOPARTÍCULAS

La PSD y sus Diámetros Medios

➤ Partículas esféricas de diámetro (D)



$$\bar{D}_{1,0} = 232.1 \text{ nm}$$

$$\bar{D}_{3,2} = 290.2 \text{ nm}$$

$$\bar{D}_{4,3} = 324.7 \text{ nm}$$

$$\bar{D}_{6,3} = 352.2 \text{ nm}$$

$$\bar{D}_{6,5} = 378.7 \text{ nm}$$

Diámetros medios

$$\bar{D}_{a,b} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^b} \right]^{\frac{1}{a-b}}$$

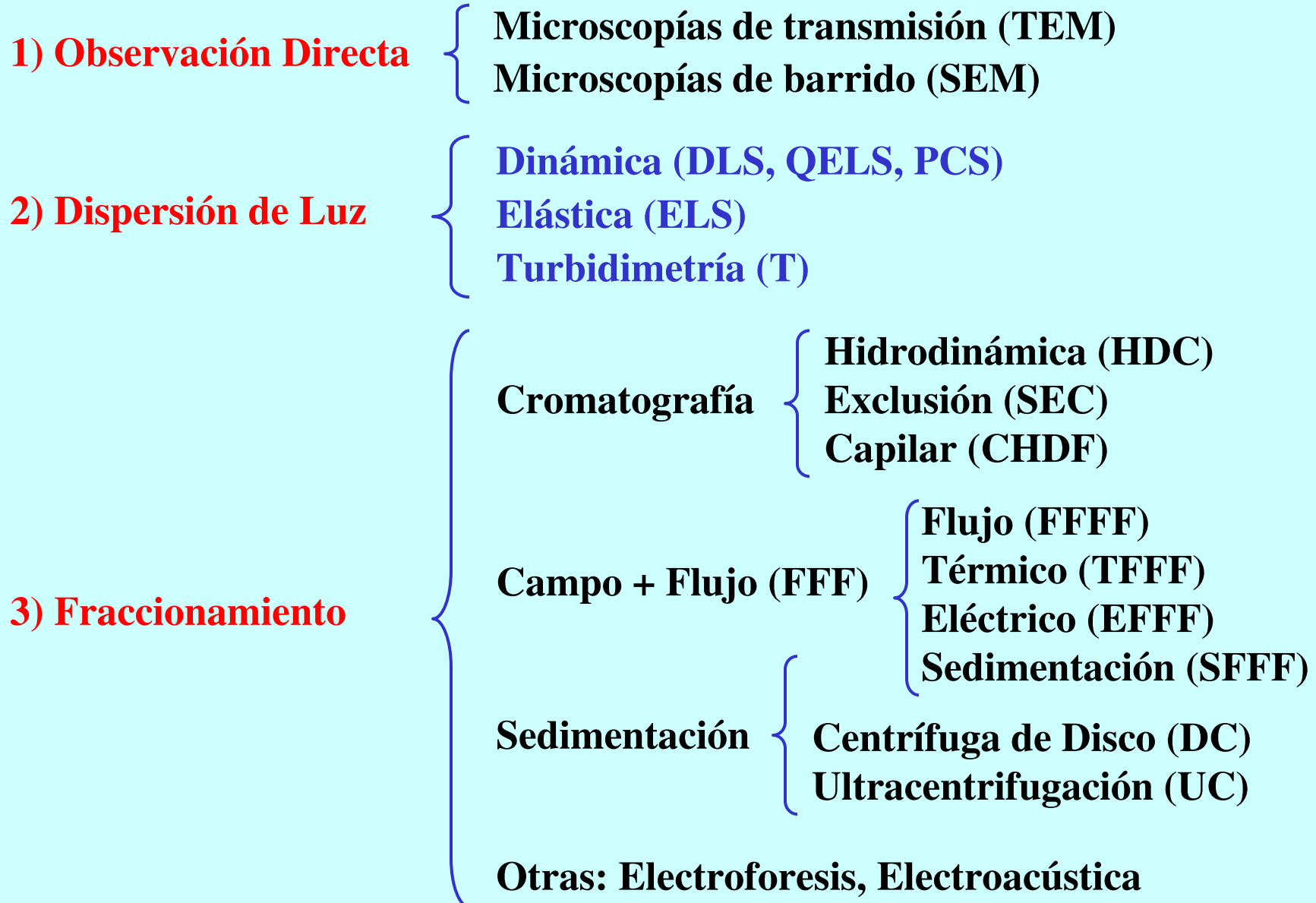
$$a, b = 0, 1, 2, 3 ; a > b$$

$\bar{D}_{1,0}$: Diámetro medio en número

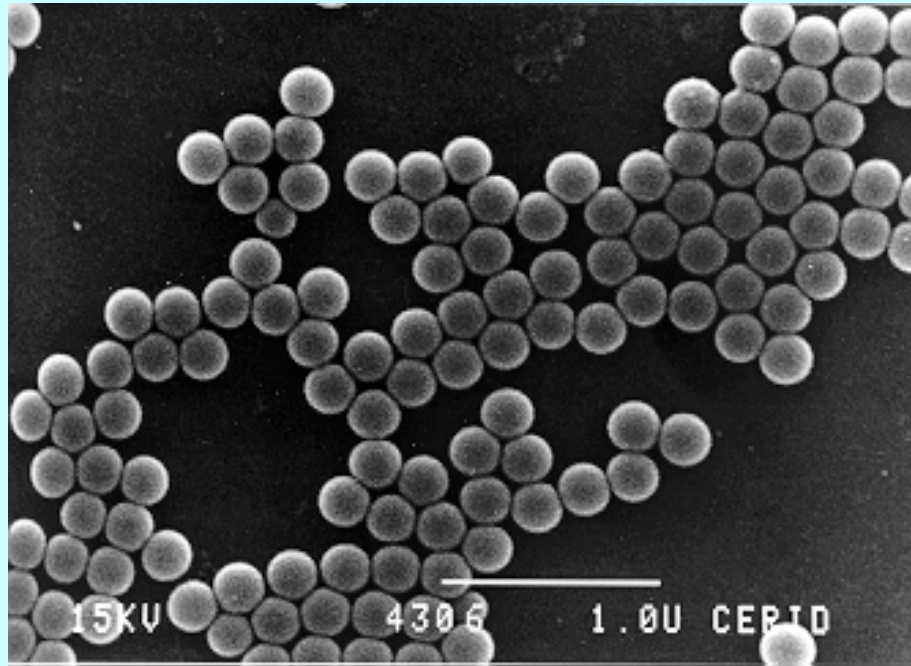
$\bar{D}_{3,2}$: Diámetro medio en superficie

$\bar{D}_{4,3}$: Diámetro medio en peso

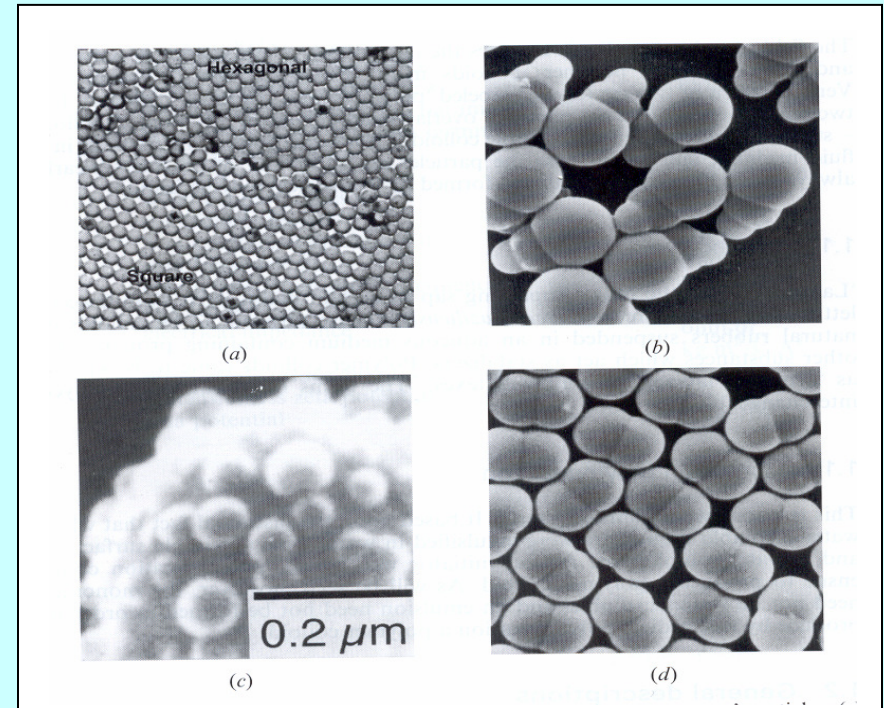
Clasificación de Técnicas de Medición de PSDs



Microscopía Electrónica (TEM, SEM)



Micrografía SEM: Látex PS Monodisperso



Micrografías TEM: Morfologías externas

VENTAJA

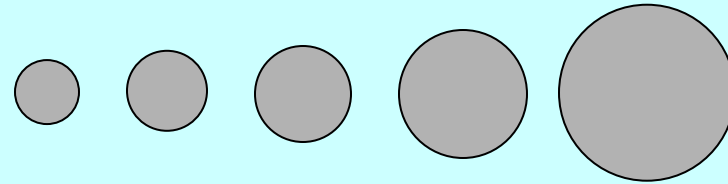
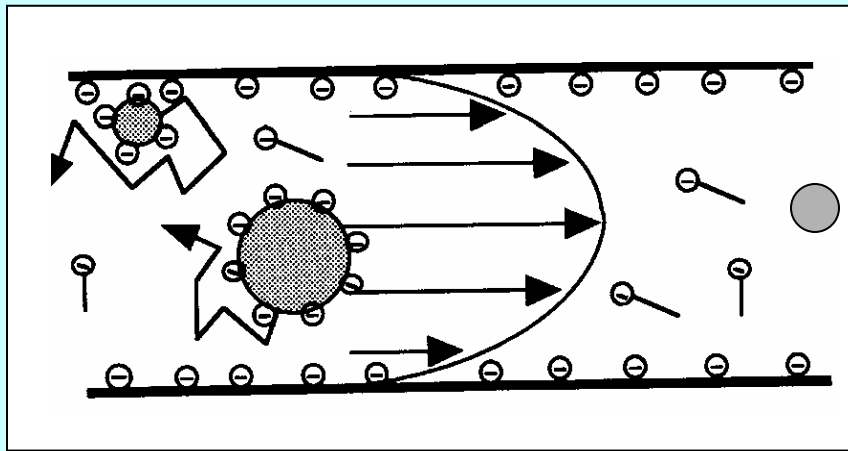
Permite la observación
directa de la PSD

DESVENTAJAS

Cara – Lenta – Deformación y Contracción de
partículas – Dificultad de Muestreo –
Dificultad para medir partículas blandas

Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar (CDHF)

- ❖ Fraccionamiento por tamaños (debido a diferencia de velocidades de las partículas que fluyen en un tubo capilar)
- ❖ Las partículas más grandes eluyen antes que las más pequeñas.



Detección turbidimétrica (220, 254 nm)



Fractograma:
señal de turbidez vs. tiempo



1) Calibración de abscisas (con estándares):

➤ tiempo → diámetro partícula

2) Calibración de ordenadas

➤ turbidez → número partículas

$$F(D) = 4\tau \left\{ \pi D^2 Q_{\text{ext}}(D) \right\}^{-1}$$

TÉCNICAS ÓPTICAS

Modelos de Medición

y

Problemas Inversos

- ❖ *Dispersión de Luz Dinámica (DLS)*
- ❖ *Dispersión de Luz Elástica (ELS)*
- ❖ *Turbidimetría (T)*

El Problema de las Técnicas Ópticas

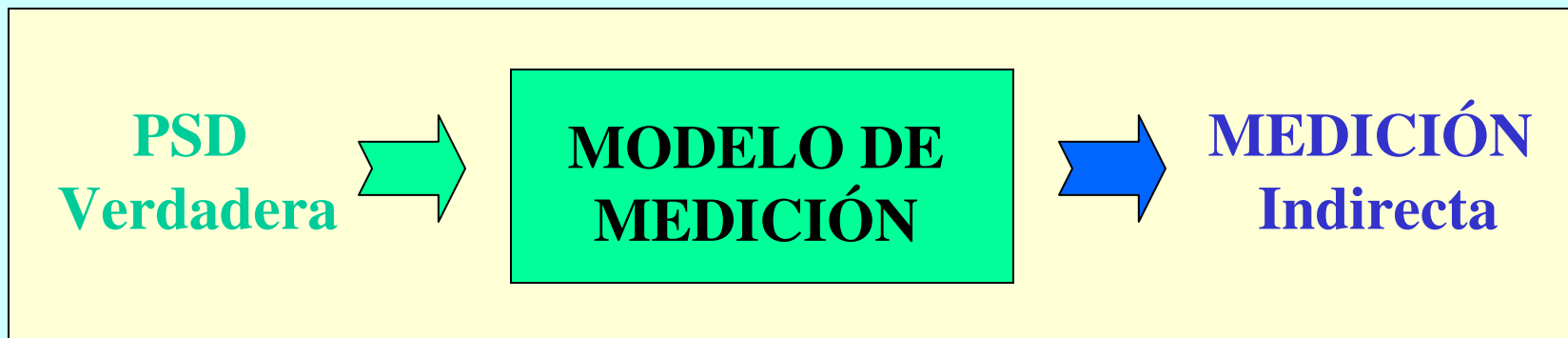
Se pretende medir:
Tamaños de Partículas . . .
Pero se mide . . .
Dispersión de Luz !



Medición INDIRECTA



MODELO de Medición



Inconveniente

PSD diferentes originan mediciones similares



Problema Inverso
MAL CONDICIONADO

El Modelo de Medición

Modelo Continuo (Integral de Fredholm)

$$y(t) = \int_0^{\infty} g(t, D) f(D) dD$$

MEDICIÓN



Kernel
(Teoría de Mie)

PSD

Modelo Discreto (Vectorial)

$$y = A f$$

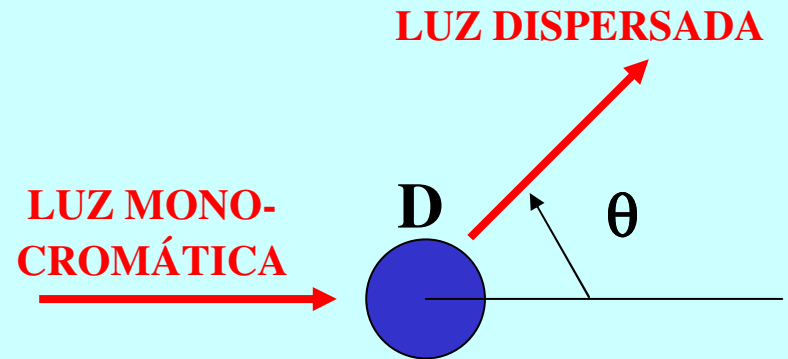
- DLS:** y = Función de autocorrelación de la luz dispersada
 t = tiempo de retardo de la correlación
- ELS:** y = Intensidad de la luz dispersada
 t = ángulo de medición
- T:** y = Espectro de absorbancia
 t = longitud de onda

Teoría de MIE

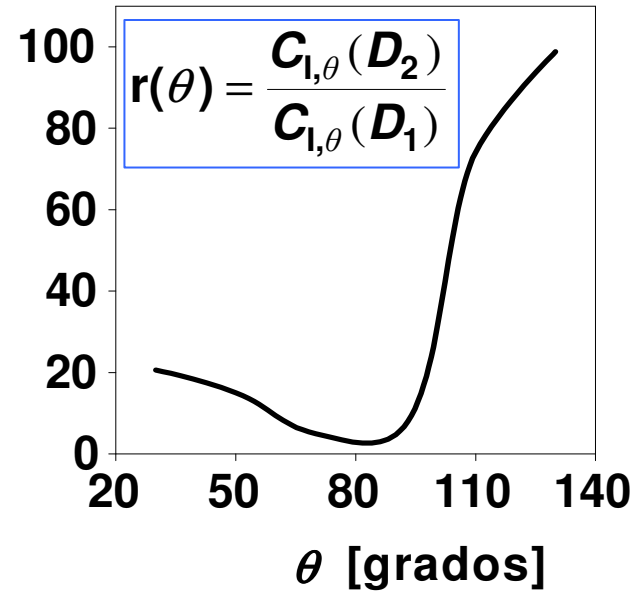
$$C_{l,\theta}(D)$$

Coefficientes de Mie

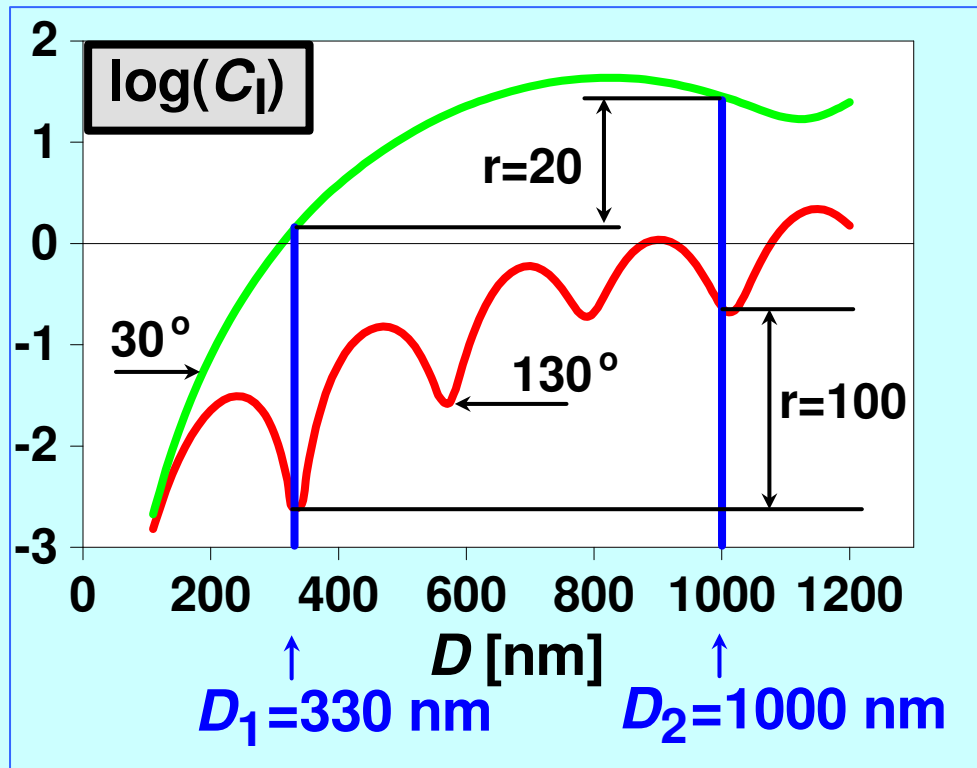
Intensidad dispersada a cada ángulo (θ) por una partícula de diámetro D .



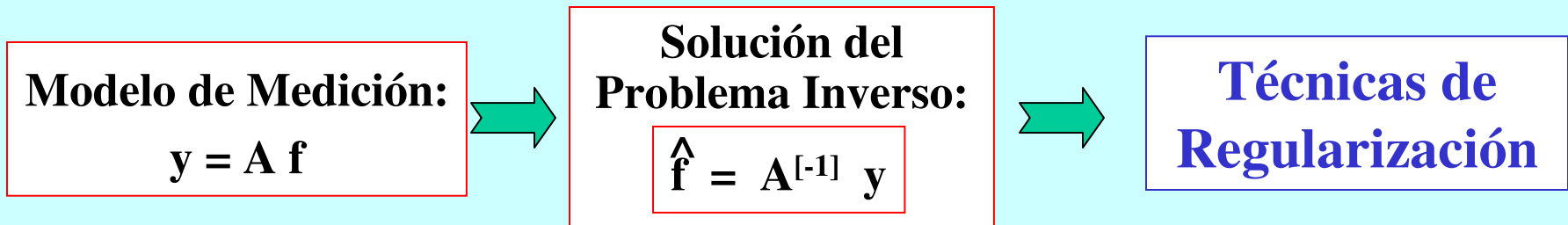
Amplificación relativa de intensidades



- $\theta = 30^\circ : r \cong 20$
- $\theta = 90^\circ : r \cong 5$
- $\theta = 130^\circ : r \cong 100$



El Problema Inverso



Inconvenientes en la Estimación de la PSD

1.- Mediciones:

- a) Bajo “*contenido de información*”
- b) Extremos cuidados experimentales
- c) Minimizar fuentes externas de “ruido”

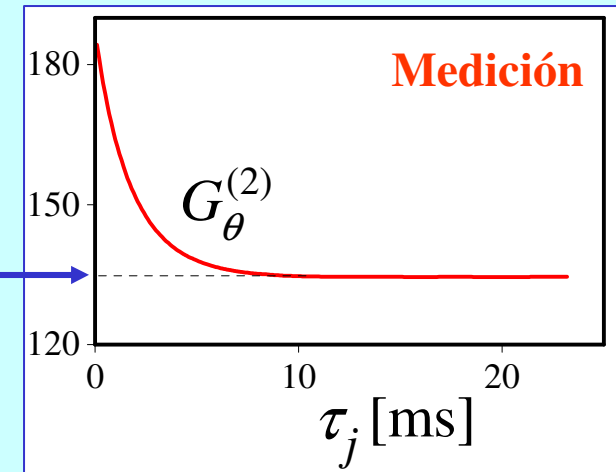
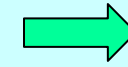
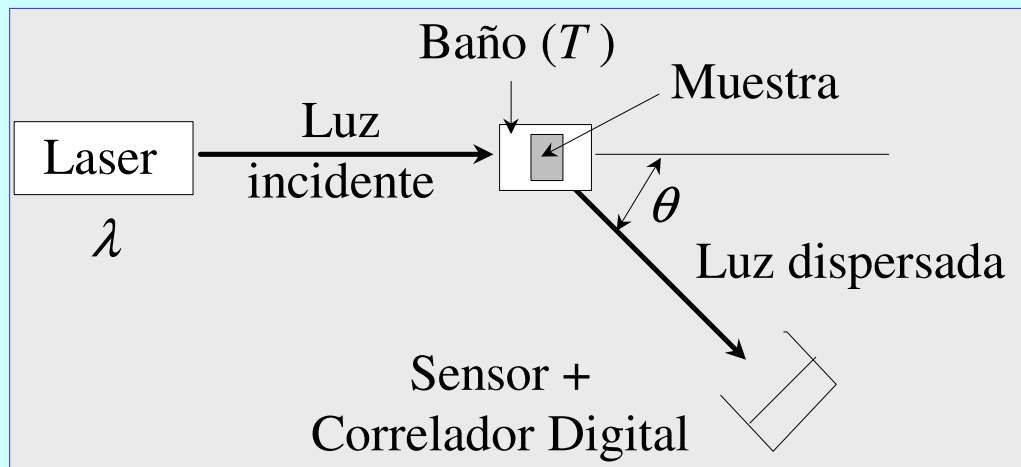
2.- Modelo: Incertidumbres paramétricas (IRP)

3.- Método: Experiencia en *Problemas Inversos*

Equipo para DLS (Brookhaven Instrument)



Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

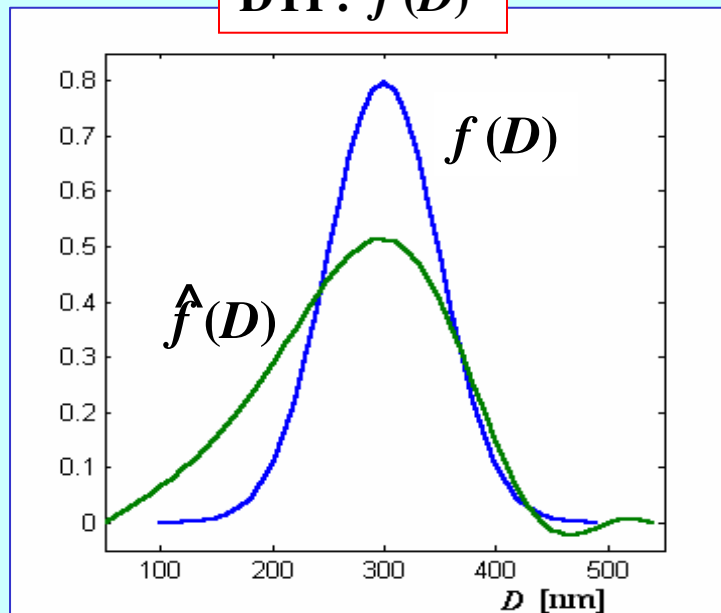


$$G_{\infty}^{(2)}$$

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau_j) = \left(\frac{G_{\theta}^{(2)}(\tau_j)}{\beta G_{\infty}^{(2)}} - \frac{1}{\beta} \right)^{1/2}$$



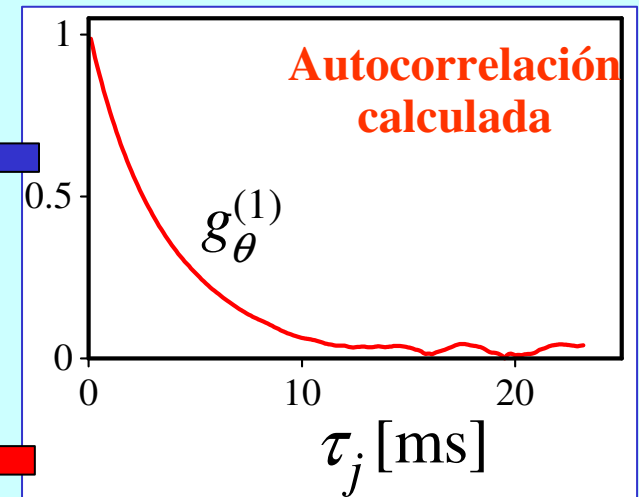
DTP: $f(D)$



Cumulantes

$$\bar{D}_{DLS}$$

$$T, \eta, n_m$$



Problema Inverso

$$T, \eta, n_m, n_p$$

DLS: Modelo Discreto

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau_j) = \Delta D \sum_{i=1}^n e^{-\frac{\Gamma_0}{D_i} \tau_j} C_{I,\theta}(D_i) f(D_i)$$

con:
$$\Gamma_0 = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{n_m}{\lambda} \right)^2 \frac{k T}{\eta} \sin^2(\theta/2)$$

Variables:

$C_{I,\theta}$: coeficientes de Mie

τ_j : tiempo de retardo

D_i : diámetro de partícula

Parámetros:

n_m : índice de refracción del medio

n_p : índice de refracción de partículas (IRP)

λ : long. de onda del láser

η : viscosidad del medio (agua)

T : temperatura

k : Constante de Boltzmann

PROBLEMA INVERSO

Hallar la **PSD**:

$f(D_i)$

a partir de las **mediciones**

$g_{\theta}^{(1)}(\tau_j)$

MEDICIONES COMBINADAS

Con el objetivo de:

**Aumentar el
“Contenido de Información”
en las mediciones**

Alternativas Exploradas

- 1) DLS Multiángulo
 - 2) ELS + T
 - 3) DLS Multiángulo + T
 - 4) DLS + ELS
- } Técnicas de Regularización*
- } Optimización por “Prueba y Error”*
- } Red Neuronal*

TÉCNICA COMBINADA: DLS MULTIÁNGULO

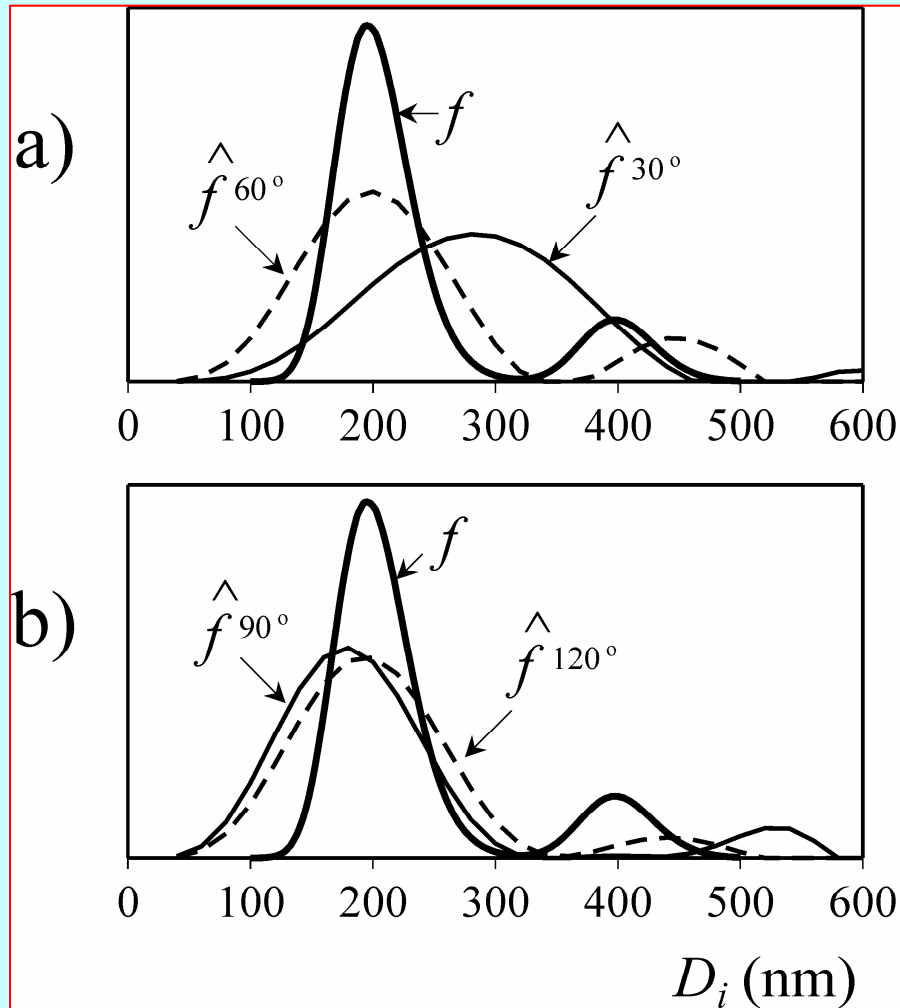


Fig. 1. Single-angle PSD estimations.

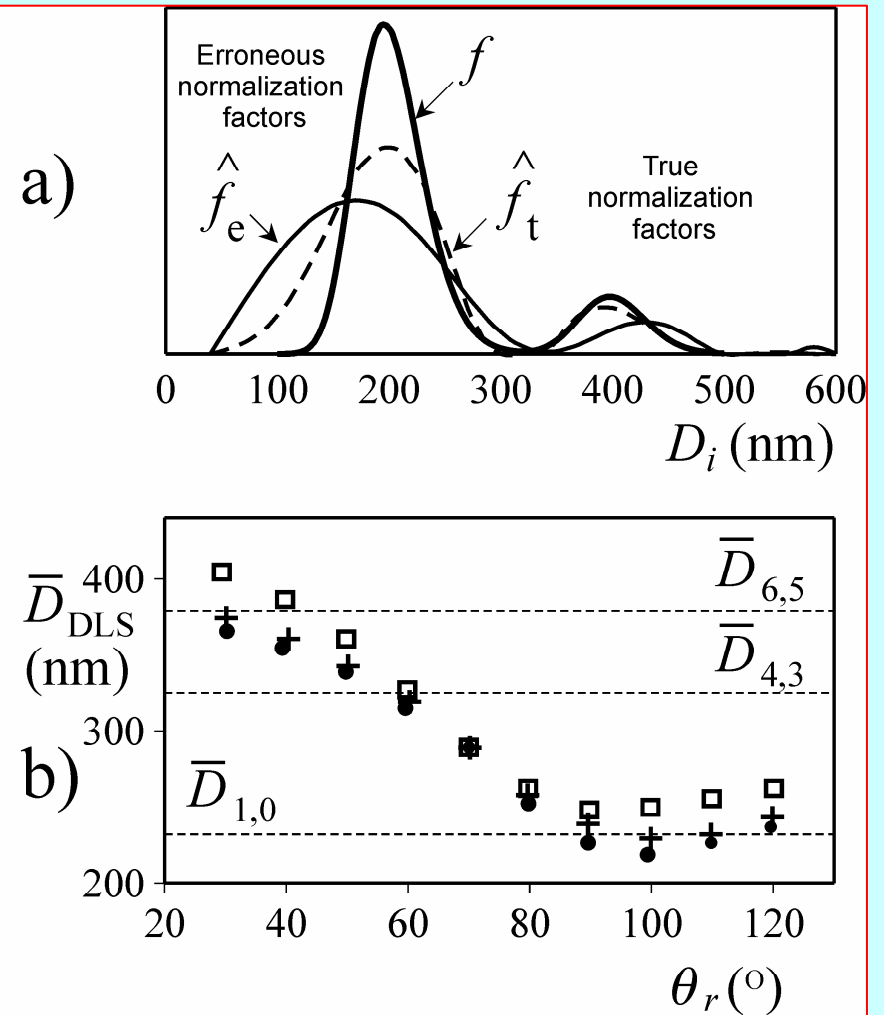
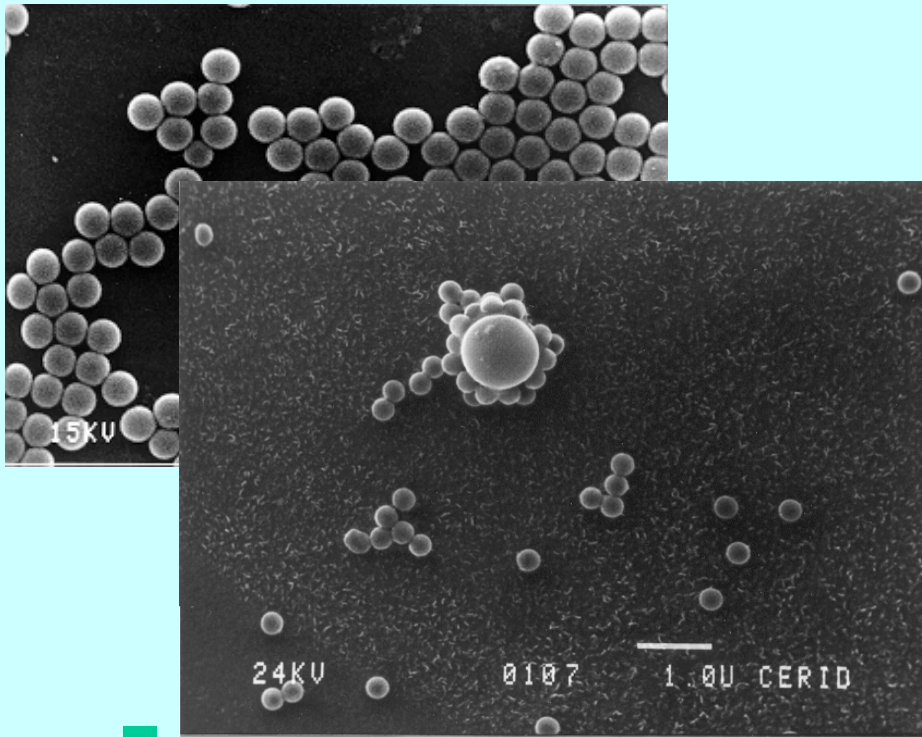


Fig. 2. Multiangle PSD estimates and average diameters.

TÉCNICA COMBINADA: DLS MULTIÁNGULO + T

Látex de PS para diagnóstico

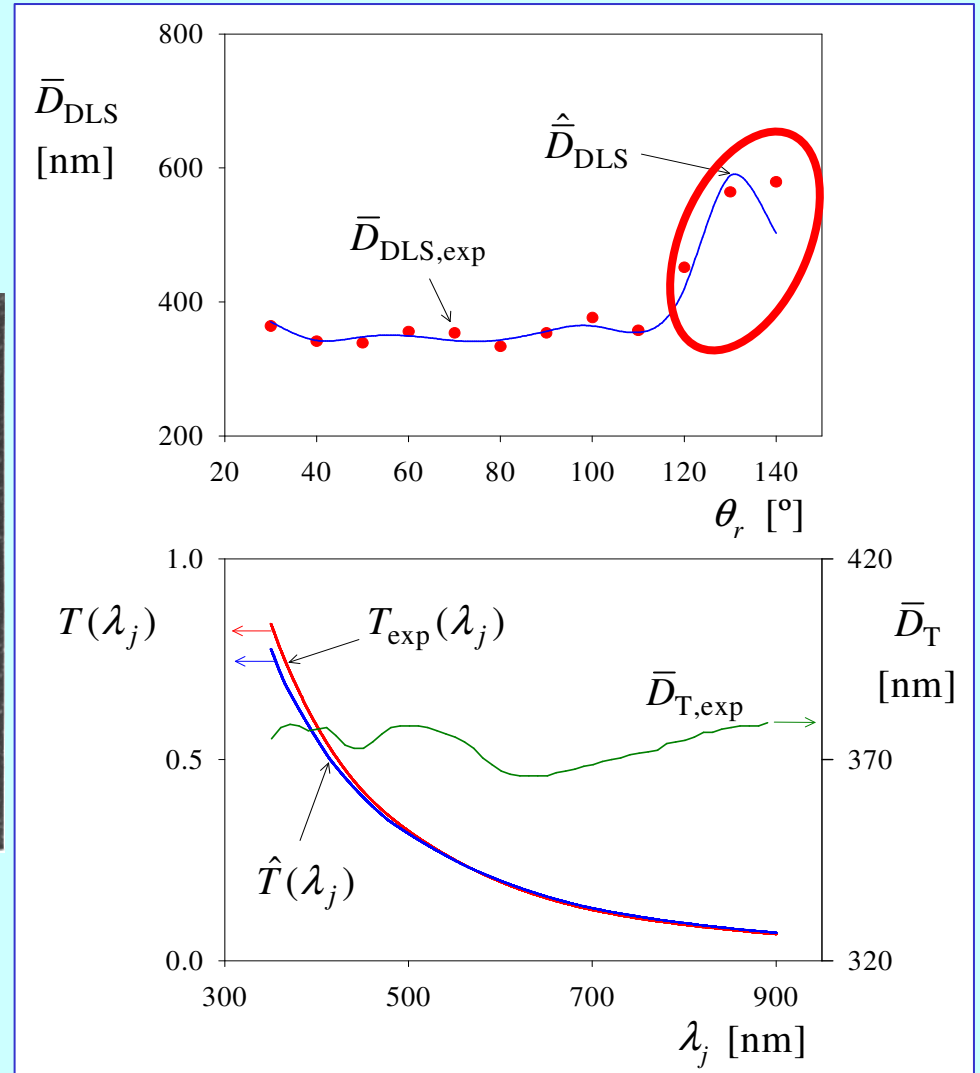


99.4 % (en número)
90.1 % (en peso)

0.6 % (en número)
9.9 % (en peso)

340 nm

865 nm



TÉCNICA COMBINADA: ELS + DLS

Modelo ELS
(Intensidad dispersada) →

$$I(\theta_r) = \sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i)$$

Modelo DLS
(Diámetro promedio) →

$$\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) = \frac{\sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i)}{\sum_{i=1}^N [C_I(\theta_r, D_i) f(D_i)] / D_i}$$

Mediciones independientes,
a $(r = 1, 2, \dots, R)$ ángulos distintos.

Problema Inverso

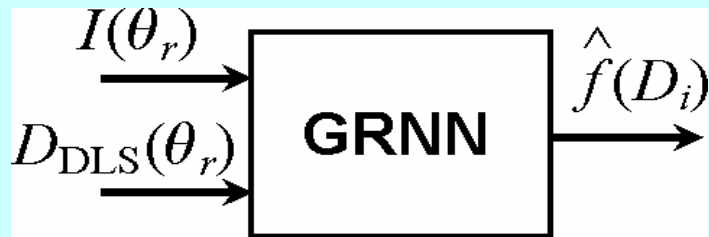


Hallar la PSD, $f(D)$, ...

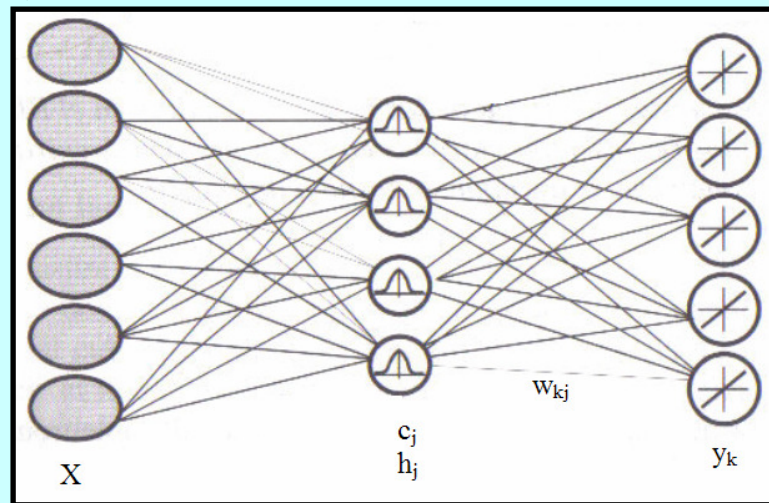
... a partir de las mediciones: $\{I(\theta_r), D_{\text{DLS}}(\theta_r)\}$

El Modelo Inverso basado en Redes Neuronales

Estimación de la PSD



- ✓ **GRNN**: Generalized Regression Neural Network
- ✓ GRNN es un caso particular de una red tipo RBF (Radial Basis Function)
- ✓ Una unidad oculta centrada en cada caso de entrenamiento
- ✓ No. neuronas = No. patrones de entrenamiento



GRNN

$$y_k = \sum_i w_{kj} h_j$$

$$h_j = e^{-d^2} = e^{-\|\mathbf{x} - \mathbf{c}_j\|^2}$$

- \mathbf{x} : vector de entradas
- y_k : k-ésima variable de salida
- w_{kj} : factores de peso
- \mathbf{c}_j : centro de la j-ésima neurona
- d : distancia Euclidea

Entrenamiento de la Red Neuronal

➤ Distribution Normal-Logarítmica (asimétrica)

$$f(D_i) = \frac{1}{D_i \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{[\ln(D_i / \bar{D})]^2}{2\sigma^2} \right]$$

\bar{D} (nm): diámetro medio geométrico

σ (nm): desviación estándar

Rango de entrenamiento

Diámetros medios: [140 – 800] nm, cada 5 nm (133 valores)

Desviación estándar: [0.01- 0.20] nm, cada 0.01 nm (20 valores)

Eje de diámetros: [50 – 1100] nm, cada 5 nm

Eje de ángulos: [10 – 170] grados, cada 10 grados

Total de patrones de entrenamiento: $133 \times 20 = 2660$

Ejemplos Simulados

❖ Se seleccionaron 2 PSDs

PSD 1: Normal logarítmica: $f_1(D)$

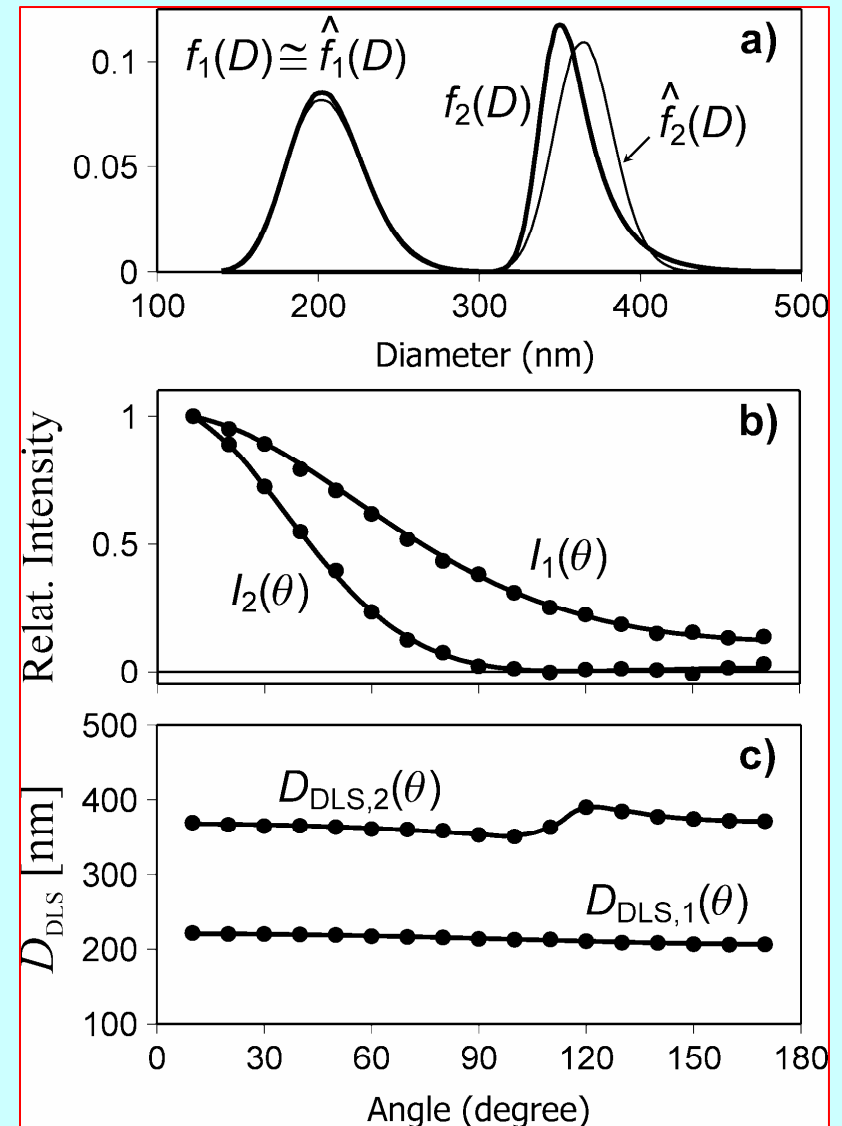
$$\{\bar{D}_1 = 205 \text{ nm}, \sigma_1 = 0.115 \text{ nm}\}$$

PSD 2: EMG (Gaussiana modificada exponencialmente): $f_2(D)$

$$\{\bar{D}_2 = 340 \text{ nm}, \sigma_2 = 20 \text{ nm}, \tau = 10 \text{ nm}\}$$

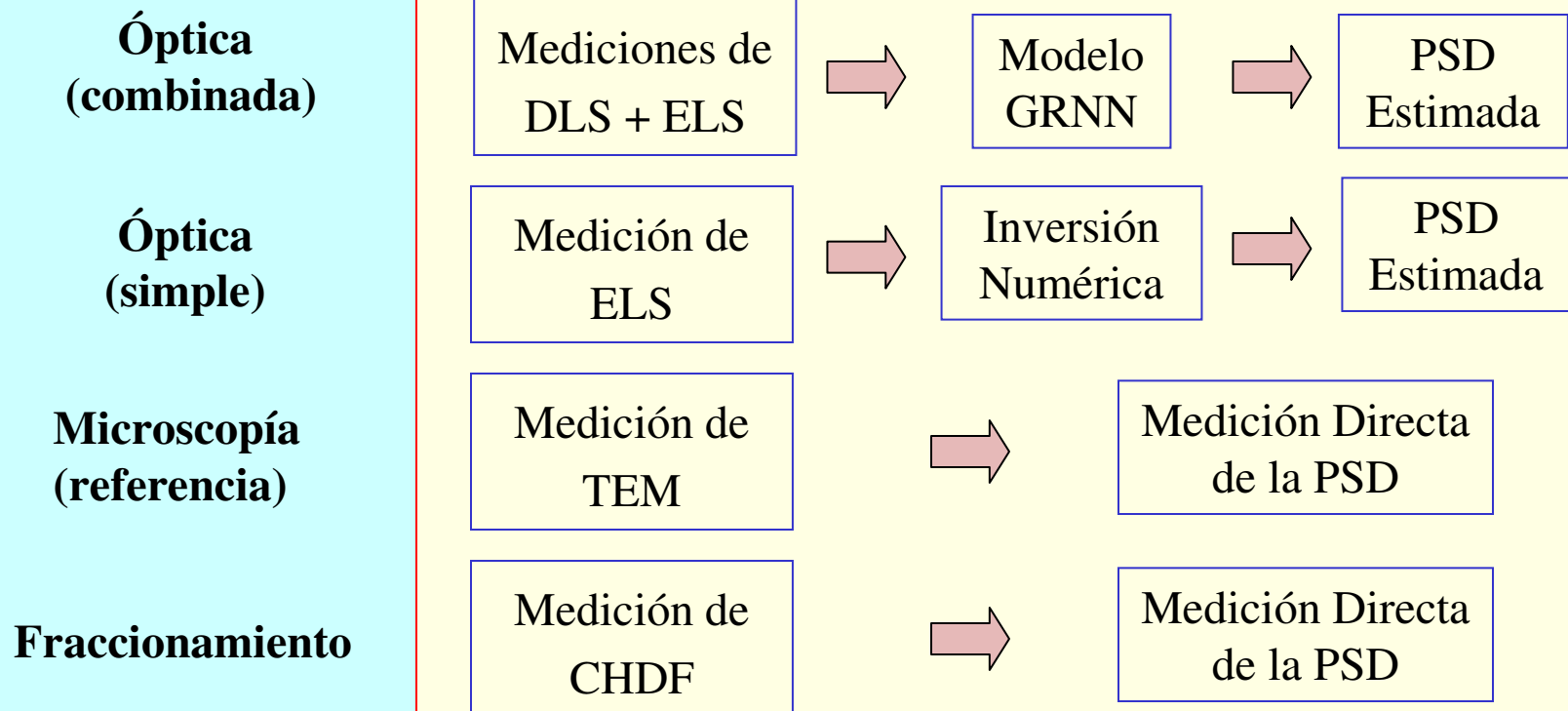
$$f_2(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] * \frac{\exp(-D_i/\tau)}{\tau}$$

Producto de
Convolución

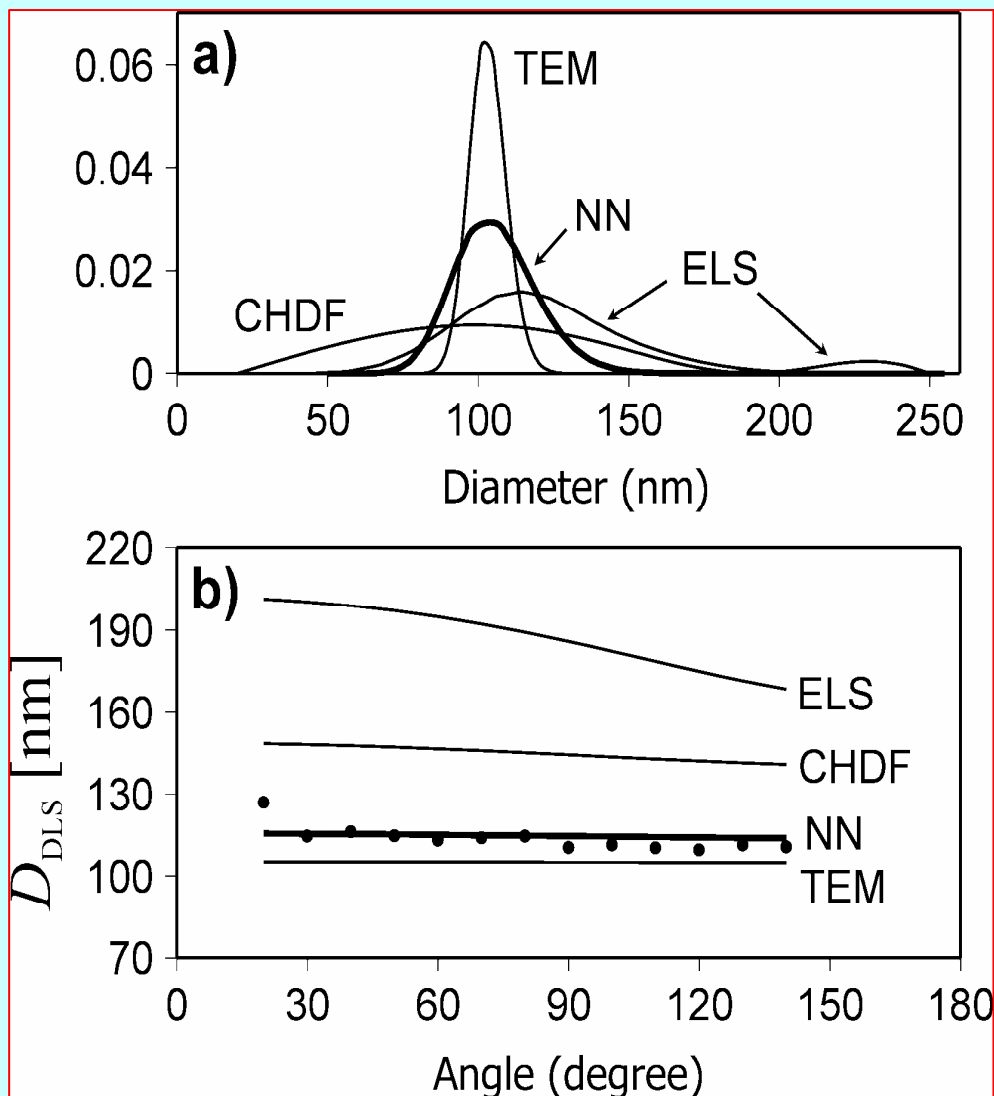


Validación Experimental. Técnicas Utilizadas

- Estándar de poliestireno (PS) de **diámetro nominal 111 nm**
- Mediciones por 4 técnicas independientes: **DLS; ELS; TEM; CHDF**.



Validación Experimental. Comparación de Resultados



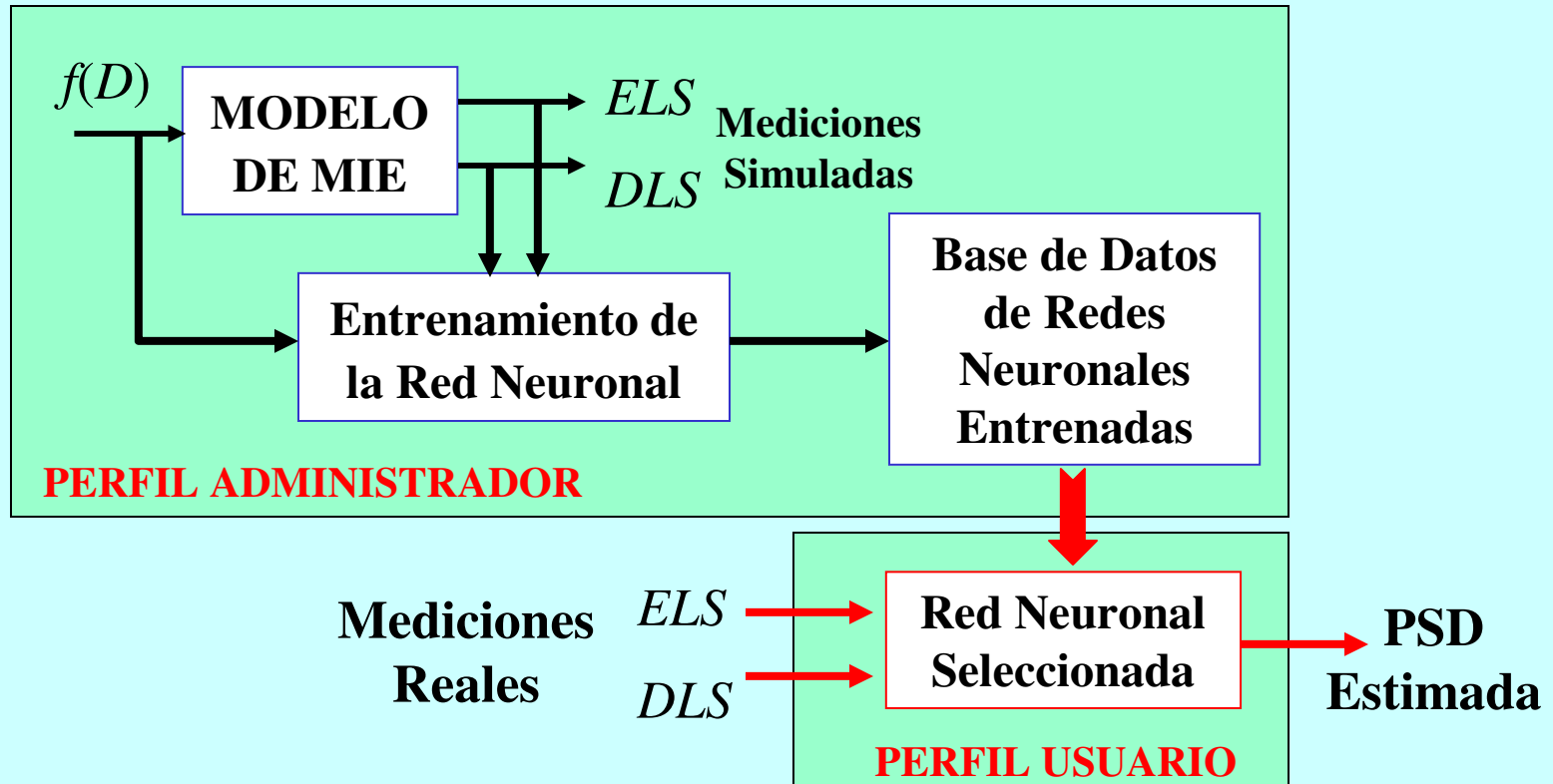
- Experimental (Cumulantes)
- Calculado a partir de la PSD

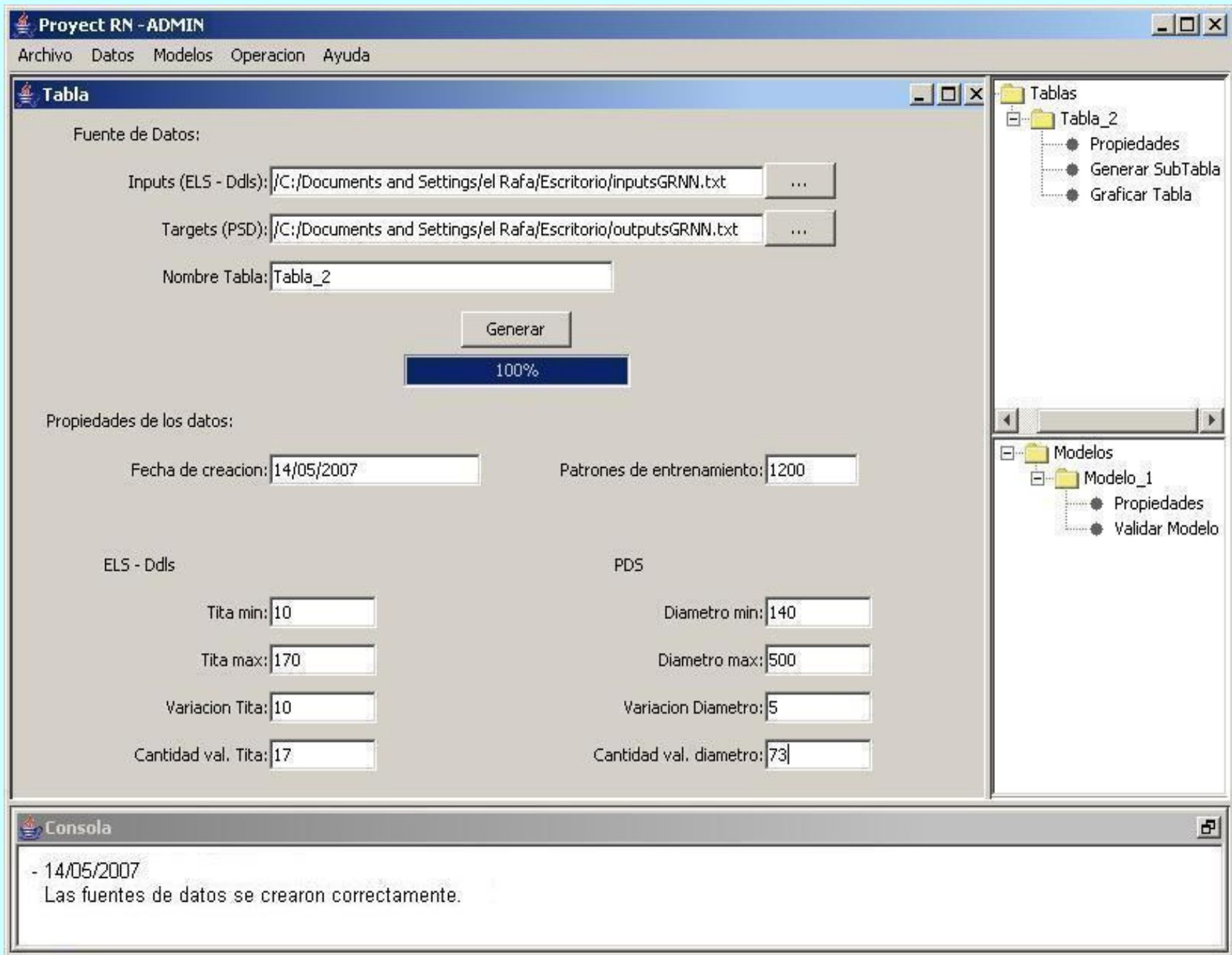
Comparación de diámetros medios

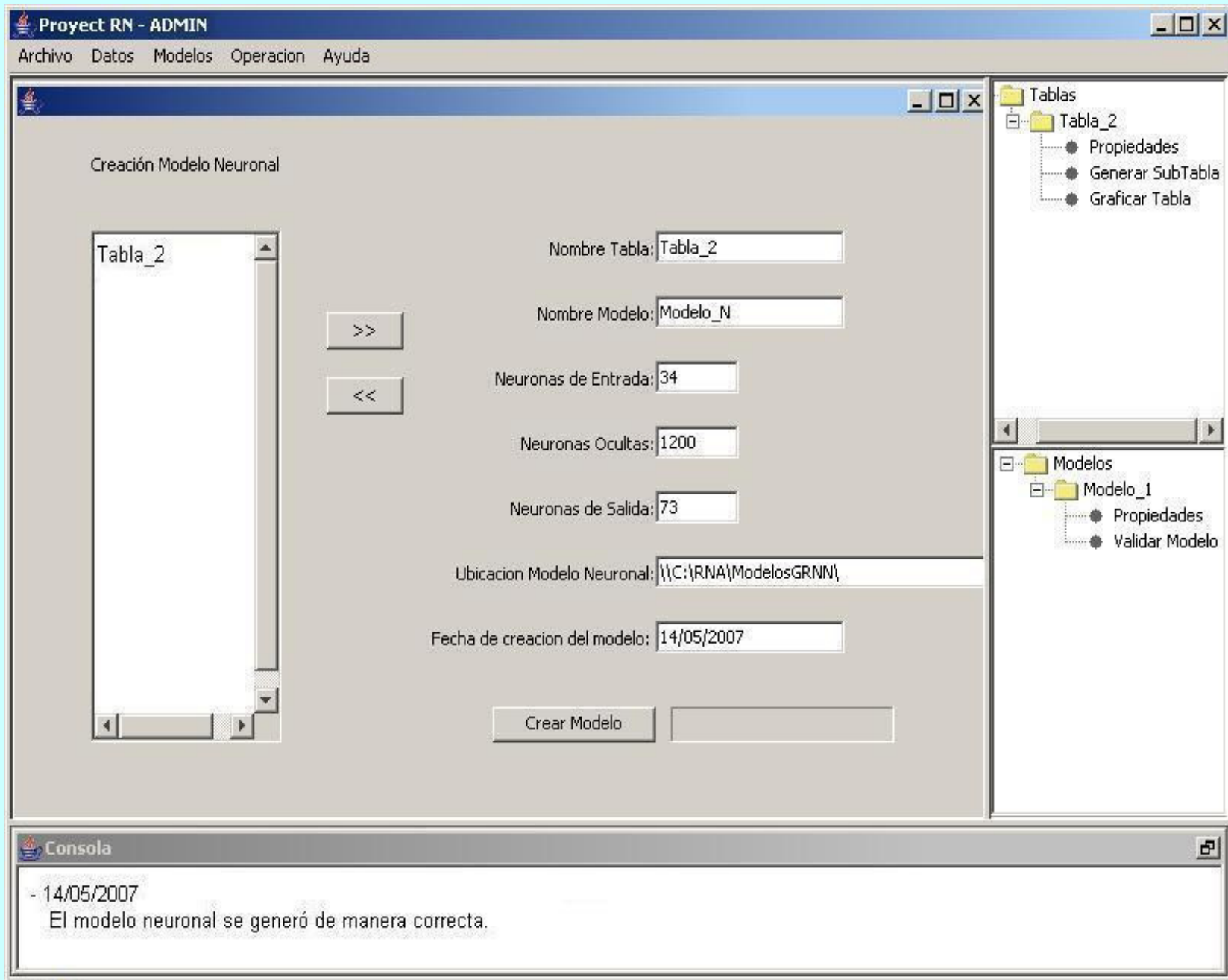
Técnica	$D_{1,0}$	$D_{DLS} (90^\circ)$	$D_{6,5}$
NN	105.9	114.5	115.2
TEM	103.2	105.0	105.1
CHDF	119.7	144.3	148.0
ELS	108.7	185.8	200.8

- ❖ NN provee la solución más próxima a la de TEM (PSD “verdadera”)
- ❖ CHDF provee una PSD muy ancha
- ❖ ELS sugiere una bimodalidad
- ❖ Los diámetros medios calculados con NN son los más cercanos a los medidos por DLS (casi uniformes).

HERRAMIENTA DE SOFTWARE *(en desarrollo)*







PROBLEMAS DE INTERÉS PENDIENTES

(¡ Muchos !)

APLICACIONES

- ❖ Tamaños de partículas con IRP desconocidos
- ❖ Sistemas particulados con IRP combinados (partículas “núcleo / coraza”)
- ❖ Formas de partículas (discos, cilindros, elipsoides, ...)
- ❖ Tamaños moleculares, composición y topologías de polímeros
- ❖ El problema de la **Cromatografía de Exclusión**

TÉCNICAS

- ❖ Mejorar la técnicas disponibles (numéricas, redes neuronales)
- ❖ Criterios para determinar la “mejor combinación” de técnicas
- ❖ Combinar técnicas de fraccionamiento con técnicas ópticas