

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ DE POLÍMERO

Fernando Otero, Exequiel Soulé, Gloria Frontini, Guillermo E. Elicabe

*Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de los Materiales (INTEMA),
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) y
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Mar del Plata, Argentina*

Palabras Clave: Estimación de Tamaño de Partículas, Sistemas de Partículas, Análisis Inverso

Resumen: En este trabajo presentamos los resultados obtenidos de resolver el problema de invertir mediciones de Dispersión de Luz Estática (DLE) realizadas sobre muestras de partículas poliméricas embebidas en una matriz sólida de polímero con el fin de identificar los tamaños de las partículas. El problema inverso que se establece es mal condicionado por lo que requiere la implementación de una técnica de regularización. El método Tikhonov-Phillips se emplea en un proceso iterativo (Frontini y Fernández Berdaguer, 2003) debido a que la relación entre algunas de las incógnitas y las mediciones es no-lineal. Las muestras analizadas son el resultado de la polimerización de poli-isobutileno (PIB) en metacrilato de isobornilo (IBoMA) y son medidas con el equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana (DLECP) (Soulé y Elicabe, 2008), en el cual sucede la reacción. Como resultado de una separación de fases inducida por la polimerización, se forman partículas esféricas sub-micrométricas ricas en PIB. El tamaño, concentración, e índice de refracción, permiten considerar a la luz dispersada por el sistema de partículas resultante bajo el régimen de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) con interferencia inter-partícula. El espectro DLE resultante es analizado usando la aproximación Percus-Yevick para modelar los efectos de interferencia. La aproximación local monodispersa es usada para considerar la polidispersidad en los tamaños de partículas. El modelo de dispersión de luz obtenido se emplea para resolver el problema inverso de estimar la distribución de los tamaños de las partículas. A diferencia de un trabajo previo en el cual los mismos datos experimentales fueron analizados suponiendo una distribución de dos parámetros de forma dada, en este caso no se realiza ninguna suposición sobre la forma de la distribución que ajusta los datos experimentales obtenidos. Los resultados preliminares estimados concuerdan aceptablemente con las mediciones obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido, mostrando que es factible medir partículas usando un arreglo unidimensional de fotodetectores.

1 INTRODUCCIÓN

La Distribución del Tamaño de Partículas (DTP) es una propiedad muy importante para caracterizar sistemas de partículas. La medición de partículas en el rango desde 50 nm hasta varios micrómetros se ha realizado exitosamente usando Dispersión de Luz Estática (DLE) (Glatter y Hofer, 1988) mediante el instrumental representado en la figura 1. Esta técnica presenta básicamente dos pasos: primero, el registro de mediciones de luz dispersada realizadas a varios ángulos; y en segundo lugar, una reducción de datos bajo la suposición de que la dispersión ocurre bajo el llamado régimen de Mie. En este sentido, el modelo inferido bajo el régimen de Mie para una partícula puede ser extendido directamente para un sistema de partículas sólo si la suposición de dispersión de luz simple e independiente es válida, lo cual significa que el sistema se encuentra diluido (van de Hulst, 1981; Bohren y Huffman, 1983). La reconstrucción de la DTP mediante mediciones de luz dispersada requiere la solución de un problema inverso mal condicionado, y puede ser estudiado usando varias técnicas de regularización (Frontini y Fernández Berdaguer, 2003; Glatter y Hofer, 1988; Provencher, 1982).

Cuando la concentración de partículas es alta y el sistema no puede modificarse aumentando la dilución, no será válido suponer una dispersión de luz simple e independiente. Entonces para considerar el problema de la dispersión múltiple y dependiente, resulta necesario el uso de modelos más complejos (Bertram, 1996; Hobbie y Sung, 1996; Schnablegger y Glatter, 1995).

Pedersen (1994) presentó un modelo de aproximación para sistemas concentrados bajo la condición de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) que implica bajo contraste entre partículas y solvente. De acuerdo a este modelo, para la estimación de la DTP del sistema es necesario determinar también dos parámetros utilizados para considerar el efecto de interferencia.

El propósito de este trabajo es aplicar el método de regularización desarrollado en Frontini y Fernández Berdaguer (2003) para la caracterización de muestras analizadas de partículas submicrométricas ricas en PIB. En la sección siguiente, se describirá brevemente el modelo matemático para el problema directo, y luego se explicará el análisis inverso desarrollado para la estimación de la DTP.

2 DESARROLLO

2.1 Problema Directo

La intensidad I_s de la luz dispersada por un sistema de partículas con DTP $f(R)$ es una función del ángulo θ . Este espectro puede ser calculado usando el modelo de Pedersen (1994) usado en un trabajo previo (Otero y col., 2007) modificado bajo el agregado de un término proporcional a q^{-2} para el ajuste del espectro experimental medido (Soule y Eliçabe, 2008).

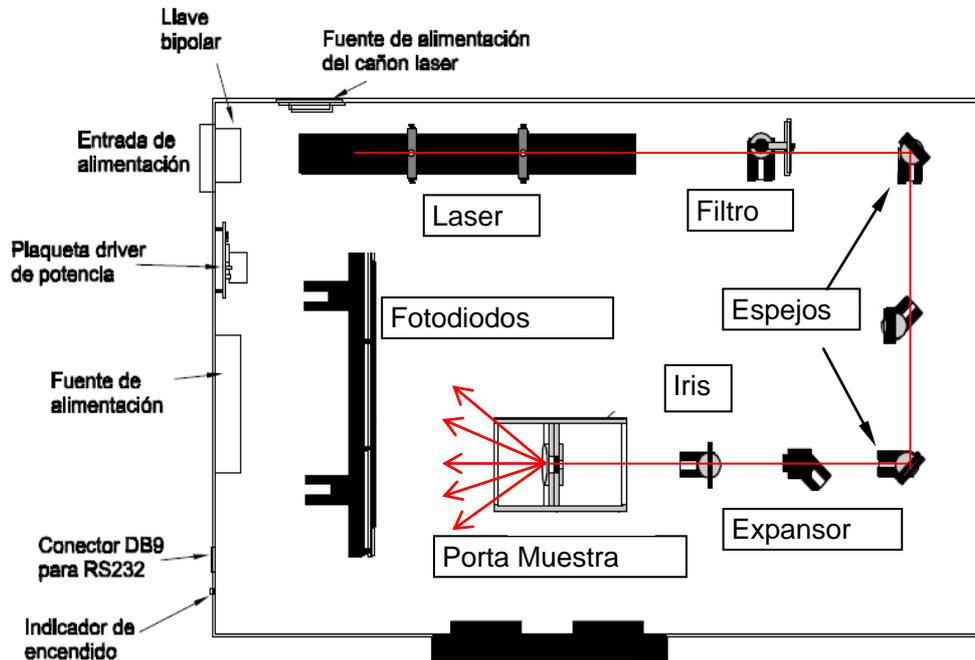


Figura 1: Aparato de Medición de Dispersión de Luz Estática

En el modelo de Pedersen se introduce la *aproximación local monodispersa* para representar matemáticamente el efecto de interferencia en sistemas concentrados bajo la condición de RDG que implica bajo contraste entre partículas y solvente. Esto supone que las posiciones de las partículas están completamente correlacionadas con sus respectivos tamaños. Es decir, el sistema es aproximado por muchos subsistemas en los cuales las partículas son monodispersas. La dispersión de luz total es entonces calculada como la suma de las dispersiones debidas a los subsistemas, pesadas de acuerdo a la distribución de tamaños del sistema. Este enfoque le da un aspecto más realista a los efectos de interferencia debido a la inclusión de polidispersividad de los radios de interacción y por lo tanto, funciona mejor para polidispersividades mayores. Luego, la intensidad de luz dispersada puede expresarse como:

$$I_s(q) = K \int_0^{\infty} f(R) S(p, q, R) F^2(n_p, q, R) dR + a q^{-2} \quad (1)$$

donde F simboliza la dispersión debida a cada partícula de radio R , e índice de refracción n_p para un ángulo de dispersión θ definido a través del vector de dispersión $|\mathbf{q}| = \frac{4\pi n_m \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda_0}$,

con a como el coeficiente de ajuste empleado para la curva experimental, n_m como el índice de refracción del solvente y λ_0 , la longitud de onda de la luz incidente. La fórmula correspondiente a F está dada por :

$$F(n_p, q, R) = \frac{1}{q} [n_p - n_m] \int_0^R r \sin qrd r = \frac{[n_p - n_m]}{q^3} (\sin qR - qR \cos qR) \quad (2)$$

aunque en la ecuación (1), el factor $(n_p - n_m)$ está incluido en K . El modelo aproximado de Pedersen (Ec. 1) incluye el llamado factor de estructura S , que es calculado usando la aproximación de Percus-Yevick como:

$$S(p, q, R) = \frac{1}{1 - N_p (2\pi)^3 C(q)} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} N_p (2\pi)^3 C(q) &= \\ &= 24p \left\{ \frac{(\alpha + \beta + \delta)}{u^2} \cos u - \frac{(\alpha + 2\beta + 4\delta)}{u^3} \sin u - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(\beta + 6\delta)}{u^4} \cos u + \frac{2\beta}{u^4} + \frac{24\delta}{u^5} \sin u + \frac{24\delta}{u^6} (\cos u - 1) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

donde N_p es el número de partículas por unidad de volumen, mientras que el parámetro p , denominado *fracción efectiva de volumen*, se define para modelar el efecto de interferencia. Cabe destacar que p no representa la fracción real del volumen de partículas. La fracción de volumen de partículas en el sistema está dado por: $p_0 = N_p \frac{4}{3} \pi \bar{R}^3$, y $\bar{R}^3 = \int_0^\infty R^3 f(R) dR$. En el caso monodisperso, $p = p_0$. Las variables auxiliares definidas en la Ec.(4), α , β , δ y u están relacionadas con p y R como sigue:

$$\alpha = \frac{(1+2p)^2}{(1-p)^4}, \quad \beta = -6p \frac{(1+\frac{p}{2})^2}{(1-p)^4}, \quad \delta = \frac{p(1+2p)^2}{2(1-p)^4}, \quad u = 2qR.$$

La ec. (1) también incluye un factor de proporcionalidad que queda expresado como

$$K = (n_p - n_m)^2 N_p K_c \quad (5)$$

donde K_c es una constante de proporcionalidad relativa al propio arreglo específico del experimento.

2.2 Análisis Inverso

El análisis del espectro de dispersión de luz es realizado usando técnicas inversas para estimar la DTP de las microsferas. La determinación de la DTP requiere necesariamente también la estimación de los parámetros p , a y K . Para esto, se emplearon los resultados previos de una estimación paramétrica (Soule y Elicabe, 2008) donde la distribución es descrita por una función log-normal,

$$f(R) = \frac{(g/\pi)^{1/2}}{R} e^{-g[\log(R/R_0)]^2} \quad (6)$$

con sólo dos incógnitas, g y R_0 . En este caso, se ha aplicado el algoritmo Levenberg-Marquard para el problema de estimación no-lineal de parámetros dado por:

$$\underset{a, K, g, R_0, p}{Min} \|I_s(q, p, g, a, K, R_0) - I\epsilon(q)\|^2. \quad (7)$$

$I\epsilon(q)$ representa el espectro dispersado medido experimentalmente. Mediante el uso de los valores hallados de a y K de acuerdo a la Ec.(7), realizamos un enfoque del problema con forma libre. En este caso, se ha seguido el esquema de optimización en Frontini y Fernández Berdaguer (2003) donde se utiliza el método de Phillips-Tikhonov para regularizar el problema lineal formulado para la función distribución desconocida, al mismo tiempo que se ejecuta una optimización no-lineal de mínimos cuadrados, necesaria para estimar el parámetro p . El parámetro de regularización es automáticamente ajustado por medio de la condición de GCV (Golub y col., 1979).

Dado que valores negativos en la DTP no tienen un significado físico, las restricciones de no-negatividad pueden ser incluidas para obtener una adecuada estimación de la DTP.

El procedimiento iterativo se describe a través de los siguientes pasos:

1. Elegir un valor inicial p_i del parámetro p .
2. Desarrollar el problema lineal para el valor fijo p_i y setear el valor del parámetro de regularización γ de acuerdo a la técnica de Validación Cruzada Generalizada. La correspondiente solución regularizada $\tilde{\mathbf{f}}_\gamma$ minimiza el funcional:

$$J_{p_i}(f) = \|I_s(q, p_i, f) - I\epsilon(q)\|^2 \approx \|\mathbf{A}(p_i)\mathbf{f} - \mathbf{I}\epsilon\|^2 + \gamma\|\mathbf{f}\|^2 \quad (8)$$

3. Resolver, para el valor de γ seleccionado, el problema no-lineal de estimación de parámetros para obtener \tilde{p} , un nuevo valor para el parámetro p , minimizando:

$$J_\gamma(p) = \|\mathbf{A}(p)\mathbf{f}_\gamma(p) - \mathbf{I}\epsilon\|^2 + \gamma\|\mathbf{f}_\gamma(p)\|^2 \quad (9)$$

donde $\mathbf{f}_\gamma(p) = (\mathbf{A}^T(p)\mathbf{A}(p) + \gamma\mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}^T(p)\mathbf{I}\epsilon$

4. Repetir el paso 2 usando \tilde{p} , y el paso 3, para hallar nuevos valores de \tilde{p} y γ hasta que permanezcan invariantes. Calcular $\tilde{\mathbf{f}}_\gamma$.
5. Refinar la solución $\tilde{\mathbf{f}}_\gamma$ sumando la restricción de no-negatividad resolviendo el siguiente problema:

$$\underset{\mathbf{f}}{Min} \left\{ \|\mathbf{A}(\tilde{p})\mathbf{f} - \mathbf{I}\epsilon\|^2 + \gamma\|\mathbf{f}\|^2 \right\}; \text{ sujeto a } \mathbf{f} \geq 0$$

La aplicación de este proceso iterativo logra, en pocos pasos, buenas estimaciones de la solución del problema inverso.

Nótese que las letras en negrita en las Ecs. (8) y (9) son empleadas para simbolizar matrices y vectores representando la aproximación discreta de los correspondientes operadores y funciones. Fueron desarrollados varios programas de computación basados en las herramientas de regularización dadas por Hansen (1994, 1998) para problemas discretos. El análisis de las condiciones para la existencia de la solución del problema se desarrollan en Frontini y Fernández Berdaguer (2007).

2.3 Estimación de la DTP

El enfoque de forma libre ha sido testeado para diferentes realizaciones de ruido con distintos errores en la desviación estándar, simuladas a partir de la estimación paramétrica de la Tabla 1. Para ello, en primer término conocidos p , K y a , se estimó la distribución f_v únicamente resolviendo el problema inverso regularizado por Tikhonov. El cálculo de condición de la matriz de sensibilidad A arrojó un valor de $2.8513E21$, con lo que la estimación de la DTP es un problema altamente inestable.

Como segundo paso, se empleó el método iterativo para tres casos. Mediciones simuladas sin ruido, y con ruido de 0.1% y 1% del máximo valor que de las mediciones simuladas. Pese al mal condicionamiento del problema, la metodología de regularización logra una solución aceptable, como puede observarse en las Figuras 2, 3 y 4.

Finalmente, se analizaron las mediciones experimentales, donde el parámetro efectivo fue calculado exitosamente pero la distribución recuperada no resultó satisfactoria (Fig. 5).

Como posible solución, se modificó el método iterativo incorporando la restricción de positividad en cada iteración y empleando el criterio de la curva L para el cálculo efectivo de γ . El resultado obtenido es relativamente aceptable (Fig. 6).

La fracción efectiva de volumen fue estimada simultáneamente en todos los casos. El valor obtenido no tiene error en todos los ejemplos simulados pero presenta en el caso de mediciones experimentales una diferencia inferior al 10% con el valor real, esto es, $\bar{p} = 0.3$; en todos los otros casos $\bar{p} = 0.28$ se estima exactamente. Los resultados para las sucesivas iteraciones para las distintas simulaciones se muestran en las Tablas 2 a 6. Para el último ensayo realizado, se ha graficado además en la Fig. 7, el funcional calculado en (9) para el correspondiente $\gamma = 1.1481E14$. En este caso, la forma suave de la curva del funcional lleva a posibles errores en el cálculo del parámetro efectivo correcto, si bien en un entorno pequeño del p verdadero.

p	a	K	g	R_0
0.28	8.1E6	1E12	3.3685	0.2228

Tabla 1: Parámetros Estimados paraméricamente para 30PIB5 (Soulé y Eliçabe, 2008)

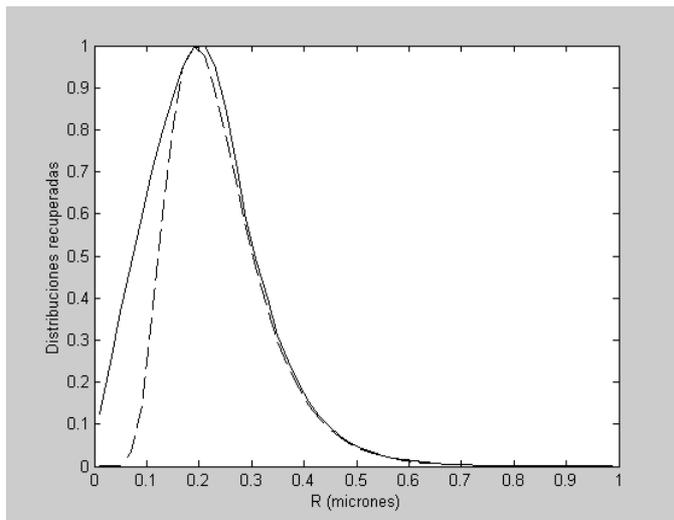


Figura 2: Distribuciones recuperadas por estimación paramétrica (- - -) y por forma libre (—) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones sin ruido adicional

Iteración	γ	p
1	7.9175e-6	0.4
2	1.9796e-5	0.28
3	1.9796e-5	0.28

Tabla 2: Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.3

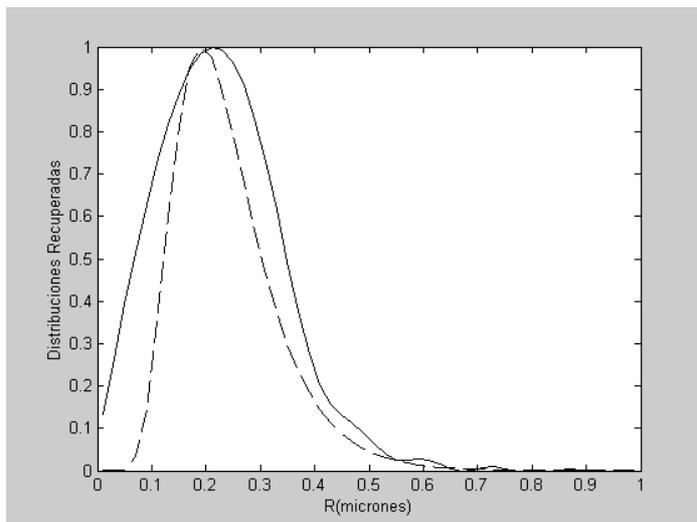


Figura 3: Distribuciones recuperadas por estimación paramétrica (- - -) y por forma libre (—) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma=0,1\%$

Iteración	γ	p
1	1.179-4	0.44
2	3.4125e10	0.28
3	3.4125e10	0.28

Tabla 3: Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.4

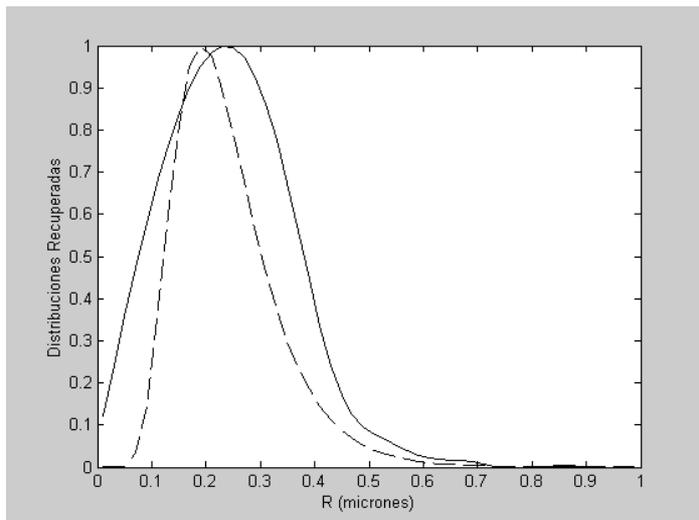


Figura 4: Distribuciones recuperadas por estimación paramétrica (- - -) y por forma libre (—) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma=1\%$

Iteración	γ	p
1	288.77	0.44
2	3.3782e12	0.28
3	3.3782e12	0.28

Tabla 4: Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.5

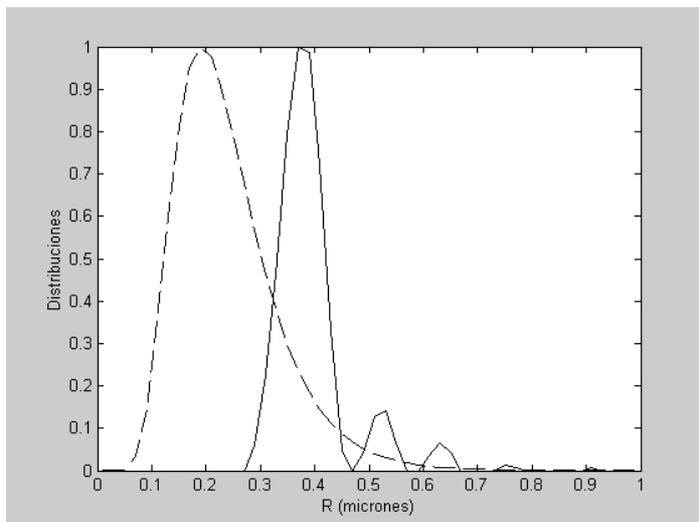
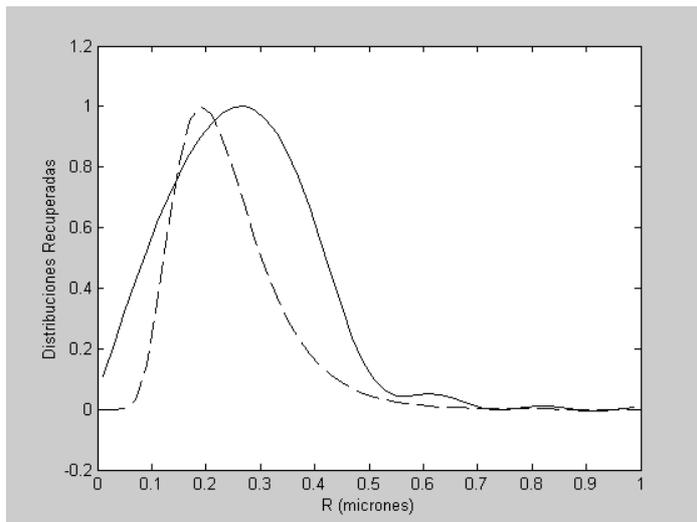


Figura 5: Distribuciones recuperadas por estimación paramétrica (- - -) y por forma libre (—) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones experimentales .

Iteración	γ	p
1	1.410 e 8	0.44
2	2.236 e10	0.26
3	3.619 e10	0.27
4	5.743 e10	0.28
5	5.743 e10	0.28

Tabla 5: Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.6



Iteración	γ	p
1	4.8991e8	0.44
2	1.1481e14	0.30
3	1.1481e14	0.30

Tabla 6: Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.7

Figura 6: Distribuciones recuperadas por estimación paramétrica (- -) y por forma libre (—) usando Curva-L y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones experimentales

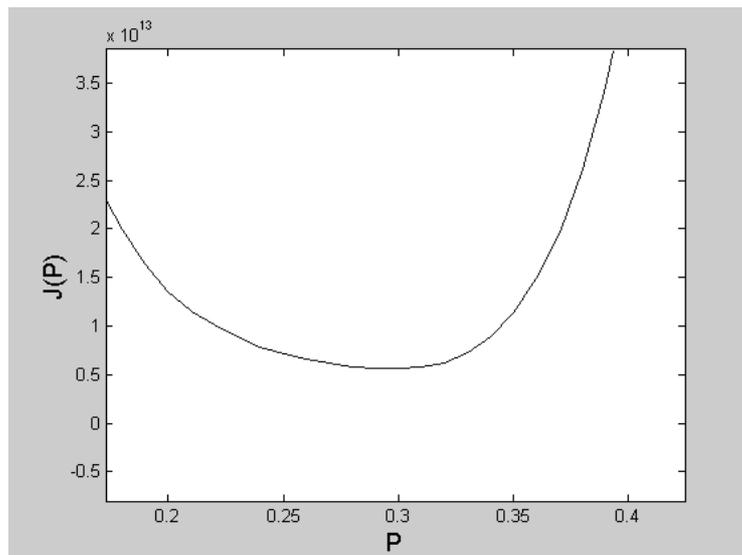
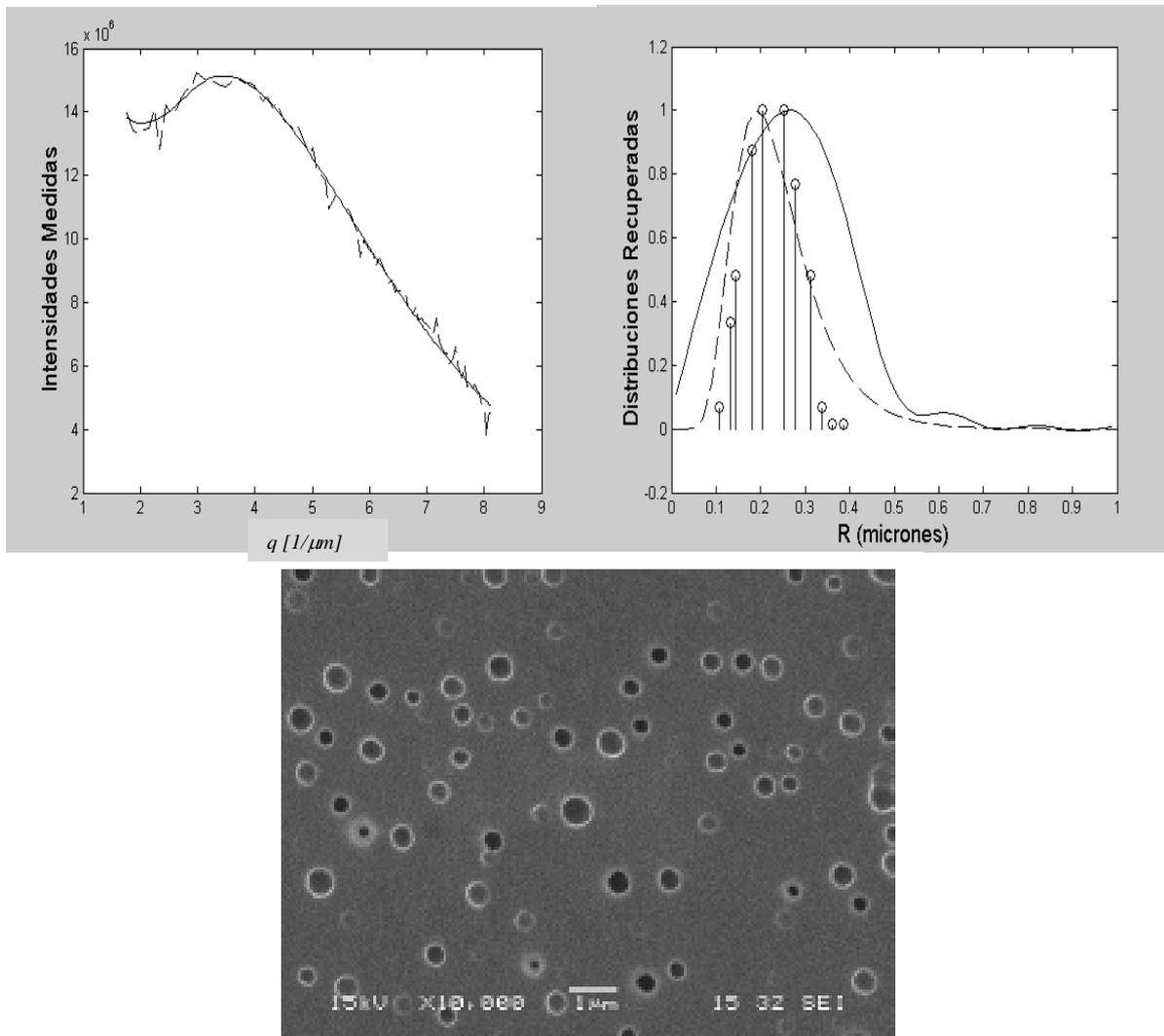


Figura 7: Curva del funcional $J_{\gamma}(p)$ para las mediciones experimentales

Algunas otras observaciones sobre el caso experimental pueden realizarse a partir de la Fig. 8. La Fig. 8 a) muestra con línea punteada las mediciones verdaderas registradas en el laboratorio y con línea llena la dispersión de la intensidad de luz calculada ampliando el modelo teórico y los resultados de la estimación paramétrica planteada en la ec.(7), registrados en la Tabla 1. Las curvas del gráfico b) comparan las distribuciones normalizadas obtenidas por la estimación paramétrica, el método iterativo y mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Finalmente, en c) se muestra la imagen obtenida por Micrografía por MEB para la muestra 30 PIB35.



SEM micrograph of sample 30PIB5.

Figura 8: a) Ajuste del modelo obtenido a partir de las estimaciones paramétricas a los datos experimentales de intensidad de luz dispersada. b) Comparación de las distribuciones normalizadas obtenidas por estimación paramétrica (---), método iterativo (—) y MEB. c) Micrografía por MEB para la muestra 30PIB35.

3 CONCLUSIONES

El método iterativo empleando regularización de Tikhonov generalizado con restricción de positividad obtiene buenos resultados para el cálculo de p tanto en las realizaciones simuladas como empleando las mediciones experimentales. Las estimaciones de la DTP tienen error, pero considerando que el problema es muy mal condicionado, debe observarse que las distribuciones recuperadas describen aproximadamente la distribución verdadera para los ejemplos simulados. En el caso de las mediciones experimentales, sin

embargo, no se obtienen resultados muy semejantes a los correspondientes a la estimación paramétrica. Esto resulta particularmente notorio cuando se emplea el método de GCV para determinar el parámetro de regularización. Una posible explicación para las falencias en estos resultados para el caso experimental es el hecho de que en estas mediciones no se cumple precisamente con la hipótesis de ruido de tipo normal, hipótesis que sí se verifica en las simulaciones ruidosas realizadas, donde se obtienen resultados aceptables.

Para verificar que las distribuciones obtenidas del problema fueran independientes del método de determinación del parámetro de regularización se realizó un barrido para un amplio rango de valores posibles de γ . Como resultado, se determinaron soluciones similares a las halladas por el método iterativo empleando curva L y GCV, descartándose problemas asociados a las limitaciones de los métodos empleados.

REFERENCIAS

- Bertram, W. K., Correlation Effects in Small-Angle Neutron Scattering from Closely Packed Spheres, *Journal of Appl. Cryst.*, 29:682-685, 1996.
- Bohren, C. y Huffman, D., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, 1983.
- Frontini, G. y Fernández Berdaguer, E., Inversion of Elastic Light Scattering measurements to determine Refractive Index and Particle Size Distribution of Polymeric Emulsions. *Inverse Problems in Eng.*, 11, 329, 2003.
- Frontini, G. y Fernández Berdaguer, E., Analysis of the Solution of the Elastic Light Scattering Inverse Problem for Polymeric Emulsions. *Journal of Inverse Problems in Science and Engineering*, Vol. 15, No. 2, 123-135, 2007.
- Glatter, O. y Hofer, M., Interpretation of Elastic Light Scattering Data. III. Determination of Size Distributions of Polydisperse Systems, *J. Colloid and Interface Science*, 122: 496-506, 1988.
- Golub, G. H., Heath, M. y Wahba, G., Generalized Cross Validation as a Method for choosing a good Parameter. *Technometrics*, 21, 215, 1979.
- Hansen, P. C., Regularization Tools: A Matlab package for analysis and solution of. discrete ill-posed problems. *Numerical Algorithms*, 6:1-35, 1994.
- Hansen, P. C., *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems. Numerical Aspects of Linear Inversion*. Siam, Philadelphia, 1998.
- Hobbie, E. K. y Sung, L., Rayleigh-Gans Scattering from Polydisperse Colloidal Suspensions, *Am. J. Phys.*, 64:1298-1303, 1996.
- Otero, F. A., Messineo M.G., Frontini, G. L y Eliçabe, G., Estimación paramétrica y no paramétrica de distribución de tamaños. Un problema inverso de dispersión de luz. *Anales de la Reunión en Procesamiento de la Información y Control*, 16-18 Oct. 2007, Río Gallegos.
- Pedersen, J. S., Determination of Size Distributions from Small-Angle Scattering Data for Systems with Effective Hard-Sphere Interactions. *J. Appl. Cryst.*, 27:595-608, 1994.
- Provencher, S.W., A Constraint Regularization Method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comp. Phys. Comm.* 27:213-227, 1982.
- Schnablegger, H. y Glatter, O., Sizing of Colloidal Lorenz-Mie Particles with Static Light Scattering in the Presence of Multiple Scattering. *Applied Optics*, 34:3489-3501, 1995.
- Soulé, E.R. y Eliçabe, G.E., Determination of Size Distributions of Concentrated Polymer Particles Embedded in a Solid Polymer Matrix. *Part. Part. Syst. Charact.* 25: 84-91, 2008.
- van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, 1981.