



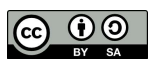
IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Nanopartikulen sintesian
zeharreko tamainaren neurketa
denbora errealean**

*Usue Olatz Aspiazu Iturbe,
Jose Ramon Leiza Rekondo
eta Maria Paulis Lumbreras*

45-51 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.05>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Nanopartikulen sintesian zeharreko tamainaren neurketa denbora errealean

Usue Olatz Aspiazu, Jose Ramon Leiza, Maria Paulis

POLYMAT, Kimika Aplikatua saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Joxe Mari Korta zentroa, 20018 Donostia-San Sebastián
usue.aspiazu@polymat.eu

Laburpena

Partikulen tamaina eta partikulen tamainaren banaketa (PSD) latex polimerikoen ezaugarri garrantzitsuak dira, besteak beste filmaren eraketari eta latexaren erreologiari eragiten baitiete. Beraz, euren kontrola oso garrantzitsua da ur dispersio polimerikoak ekoiztean. Kontrol-estrategia aurreratuek (berrelikadura-kontrola) partikulen tamaina lerroan neurtzea eskatzen dute, ibilbide optimoak jarraitu ahal izateko. Hainbat teknologia daude eskala nanometrikoko partikula sakabanatuen tamainak neurtu ahal izateko, baina guztiek kontzentrazio oso baxuetan lan egitea eskatzen dute. Arazo honi aurre egiteko, NanoPAT europar proiektua sortu zen, zeinen helburua partikula mota desberdinak denbora errealean eta lerroan monitorizatzeko zenbait teknika aztertzea den.

Hitz gakoak: lerroko monitorizazioa, emulsio polimerizazioa, partikula tamaina, partikula tamainaren banaketa, nanomaterialen karakterizazioa.

Abstract

Particle size and particle size distribution (PSD) are important properties of polymer latexes because they strongly affect the film formation and the rheology of the latexes. Thus, controlling them is of paramount importance during the production of waterborne polymeric dispersions. Advanced control strategies (feedback control) require online/inline measurements of the particle size to be able to track optimal trajectories. A number of technologies exist for the characterization of particles in suspension at the nanoscale. However, these techniques need highly diluted particle concentration samples. To overcome this problem, NanoPAT European Project was created, whose aim is to test the suitability of some new technologies to monitor the size of different type of particles in real time production.

Keywords: inline/online monitoring, emulsion polymerization, particle size, particle size distribution, nanomaterial characterization.

1. Sarrera eta motibazioa

Latexa, koloide polimeriko edo polimeroen ur-dispersio ere deitua, uretan modu egonkorrean sakabanaturik dauden polimero partikula egonkorrek osatzen duten sistema da. Polimeroak pisu molekular handiko materialak dira eta lotura kobalente bidez elkarri loturiko monomero i zeneko egitura unitate txikiagoez osaturik daude. Monomero horiek polimeroen unitate errepikakorrek dira.

Polimeroen ur dispersioak hainbat aplikaziotan erabiltzen dira, hala nola, apaintzeko edo babes estaldurak sortzeko, litografian, itsasgarrietan, eraikuntzan edota ehungintzan (Azpeitia, 2012). Hormak, egunerokoa erabiltzen ditugun gailu teknologiko gehienak, mahaiak, sukaldeko tresnak, zapatak eta egunero ikusi, erabili eta ukitzen ditugun beste gauza asko, guk ia nabaritu ezin dugun geruza mehe batez estalirik daude (Alonso, 2016). Geruza fin hori, mota honetako barreiaketetan oinarriturik dago eta izan behar dituen ezaugarrien arabera, dispersioa material mota desberdin batekin sortuko da.

Latexak sintesi prozesuan eratutako materialak dira, sintesi prozesu honetan jasandako egoeraren arabera propietate batzuk edo beste batzuk erakusten dituztenak (Asua, 2004). Horregatik, prozesuan oinarrituriko materialak (*products-by-process*) direla esaten da, euren propietateak (pisu molekularra, tamaina edota biskositatea, besteak beste) prozesuan bertan, errektore barnean, erabakitzen baitira. Latex partikuletan eragina duten ezaugarri garrantzitsuenak ondorengoak dira: konposizio kimikoaren banaketa (*Chemical Composition Distribution*, CCD), polimeroaren arkitektura (barne egitura), gainazalaren konposizioa, pisu

molekularraren banaketa (*Molecular Weight Distribution*, MWD), partikulen morfologia (partikula osatzen duten faseen banaketa) eta partikulen tamainaren banaketa (*Particle Size Distribution*, PSD).

Material hauen bereizgarri esanguratsuenetako batzuk (biskositatea eta paketatze gaitasuna, esaterako), hein handi batean, tamainaren araberakoak dira. Horregatik, batez besteko tamaina eta tamainen banaketa karakterizatzea eta polimerizazio prozesuan kontrolatzea alderdi kritikoak dira fabrikazio prozesuen kalitate kontrolerako eta egonkortasunerako. Partikula tamainen banaketa funtsezkoa da latexaren biskositatea kontrolatzen duelako eta filmaren eraketari eta honek izango dituen propietateei zuzenean lorturik baitago (zenbat eta partikula txikiagoak, orduan eta txikiagoa da mintza eratzeko behar duen gutxieneko tenperatura (*Minimum Film Formation Temperature*, MFFT)). Halaber, filmaren kalitatea hobetu egiten da partikulen tamaina txikitzen den heinean. Partikulen tamainaren banaketa egokitzen bada, biskositate txikiagoak lor daitezke solido edukin berarekin eta honek solido eduki handiagoetara heltzen lagundu dezake (Mariz et al, 2011). Industria mailako jardueran, solido eduki handiko latexak (pisuaren % 55 inguruko fase sakabanatua dutenak) sintetizatzen dira, ekoizpenean erreaktorearen ahalmena maximizatzen baitute. Horrez gain, garraio kostuak minimizatzen dituzte eta lehortze-abiadura arinagoak ahalbidetzen dituzte. Aipatzen ari garen parametroak kontuan hartu beharreko ezaugarri garrantzitsuenetako batzuk dira, gainera formulazio komertzialek (pinturak eta tintek, besteak beste) aplikagarriak izateko behar dituzten propietate erreologikoak lortzeko bidea ere baitira (Asua, 2007). Gai hau mesprezatzeak produktua erabiltzean pintzel markak edota nibel desberdineko filmak sortzea ekar ditzake. Erreologia emultsio polimerizazio prozesuan zehar ere oso ezaugarri kritikoa da, erreaktore barneko nahastearen homogeneousuna eta bero transferentzian eragin zuzena baitu.

Latexek gure inguruan duten erabilgarritasuna eta garrantzia ikusirik eta latexeko fase sakabanatuaren ezaugarriek bere aplikazioetan duten esangura kontuan hartuz, barreiatu dauden partikula polimerikoen tamaina kontrolatzeko gai izatea ezinbestekoa da gaur egun. Lortu nahi den helbururako latexak izan behar dituen ezaugarriak ezagutuz eta partikula tamainari buruzko informazioa denbora errealean lortuz, bi hauek erlazionatu eta sistema desiratako egoerara bideratuko duen kontrol sistema itxi bat garatzeko aukera dago, ekoiztuko den latexak espero diren ezaugarriak beteko dituela ziurtatuz. Horregatik, lan honetan denbora errealeko monitorizazio beharrari buruz eta hau gainditzeko ematen ari diren pausuei buruz hitz egingo da, orain arte izandako aurrerakuntzak erakutsiz eta ondorengo pausuak zeintzuk izango diren zehaztuz.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Aurretik aipatu den bezala, latexaren amaierako ezaugarriak, emango zaion erabileraren araberakoak izango direnak (biskositatea eta filma sortzeko gaitasuna, adibidez), erreakzioan zehar lortutako partikula tamainaren menpekotasun zuzena dute (Mariz, 2011; Alonso, 2016; Asua, 2007). Gainera, dispertsio hauek sortaka sintetizatzen dira eta, sorta guztiek desiratako tamaina izango dutela eta sorta guztietako produktua berdina izango dela ziurtatzeko, denbora errealeko eta tokian tokiko karakterizazio tekniken beharra dago. Ondorioz, erreakzioaren bilakaera monitorizatu beharra dago, arazoren bat ikusiz gero, erreakzioa berbideratu ahal izateko.

Oraingoz, emultsioekin frogatuak izan diren partikula tamaina neurtzeko lerroz kanpoko teknikak daude eskuragarri gehien bat, zeintzuek diluzio altuak eskatzen dituzten. Online sistemei dagokienez, gutxi batzuk badaude merkaturatuta, baina guztiek diluzio altuak eskatzen dituzten, honek analizatzen ari garen partikulen egoera aldatu dezaketelarik. Lerroko sistemei dagokienez, erreaktore barnean zunda bat sartuz sintetizaturiko latexa bere horretan neurtzen dutenak, oraingoz ez dago merkaturatutako teknologiarik, horretarako gai diren teknikak garapen prozesuan daude oraindik.

Erabilera zehatz baterako sintetizatu beharreko latexaren partikula tamaina definitua badago, latexa ekoizteko erabiliko den prozesuan zehar partikula tamainaren bilakaera egokia zein den

ezagutu daiteke (*set-point-a*). Partikula tamainaren bilakaera hau unean uneko datuekin alderatu daiteke prozesua egoki bideratua dagoen edo arazorik duen jakiteko. Unean uneko datuak eta esperotakoak (teorikoki kalkulatuak) bat ez badatoz, kontrol sistema itxi baten bidez prozesuan eragiten duten parametroetan eragiteko aukera dago, sorta galdu aurretik arazoa konpondu ahal izateko. Horretarako, materialen elikaduretan eragin daiteke, adibidez. Modu honetan, prozesuak denbora errealeko karakterizazio sistema bat eta erantzuna emango duen denbora errealeko kontrol sistema itxi bat atxikiturik izango lituzke. Horrela, unean uneko ekoizpenaren eta ereduaren arteko desorekak kudeatu daitezke, espero ez diren perturbazioak zuzendu eta erreproduzigarritasuna hobetu.

Hainbat teknologia daude nano eskalako partikula barreiatuen tamainak eta partikula tamainen banaketak neurtu ahal izateko, besteak beste, argi estatikoaren edo dinamikoaren sakabanaketa (SLS edo DLS) eta mikroskopia elektronikoa (EM) (Zhang et al, 2021). Hala ere, teknika horiek partikulen kontzentrazio baxuekin soilik egin dezakete lan, lagina diluitzeko beharra azaltzen delarik, honek dakartzan eragozpenekin. Alde batetik, denbora eragozpenak azaltzen dira, lagina atera eta emaitza lortzen den momentuaren arteko denbora tartea handitzen baita, lorturiko datuak denbora errealetik aldenduz eta erabilitako ekipoaren araberakoa izango den denbora tarte bateko atzerapena sortuz. Aztertu nahi den sistemaren arabera, denbora atzerapen hau onargarria izan daiteke edo ez. Bestetik, lagina diluitu beharrak dakartzan eragozpenak ezin dira ahaztu, honek ekipo berrien beharra eta diluzio mailaren kontrol zehatza eskatzen baititu. Azkenik, diluzioak analizatu nahi den materialean bertan sortu ditzakeen aldaketak ezin dira baztertu, besteak beste, partikulen putzea. Ondorioz, lerroz kanpoko ekipo hauek ez dira egokiak lerroko prozesu industrialetarako eta denbora errealean eta lekuan bertan egin nahi diren neurketetarako. Laburbilduz, neurketak erreaktorean zuzenean egin ezin izateak denbora eta diru asko eskatzen duten lagina prestaketako urratsen beharra dakartzate eta, askotan, lagina atera eta ondoren analizatzeak dakarren denbora atzerapena ere kontuan hartzekoa da, honek denbora errealeko datuak ez izatea eragiten baitu, momentuko egoeraren kontrol eza ekarriz.

Lerroko monitorizazioak, besteak beste, ondorengo onurak ekar ditzake industria mailan: momentuko datuen eskuragarritasuna, kalitatearen kontrola prozesuan zehar, erantzun azkarraren ahalbidetzea, sorta desegokien murrizketa eta prozesu denboraren optimizazioa. Honek, aldi berean, ekoiztutako sorta guztiek nahi den partikula tamaina izatea ekarriko luke, sorta desegokien kantitatea gutxituz, eta dispersioaren sintesian zehar sortu daitezkeen arazoak momentuan antzemanaz, zenbait arazo, hala nola, partikulen agregazioak edota koagulazioak, larriago bihurtu baino lehen konpontzea ahalbidetzen du.

Denbora errealeko monitorizazioak ekar ditzakeen onurak kontuan izanik, jada existitzen diren hainbat teknikak eta beste zenbait teknika berri denbora errealeko partikulen tamaina lerroan eta denbora errealean karakterizatzea ahalbidetzeko, NanoPAT europar proiektua sortu zen (NanoPAT, 2020). Proiektuaren helburu nagusia nanopartikula mota desberdinak denbora errealean eta lerroan monitorizatzeko zenbait teknika aztertzea eta euren garapenean laguntzea da, industria prozesuaren amaieran, esperotako partikula tamaina duten dispersioak lortu ahal izateko.

Aztertzen ari diren hiru teknikak Fotoi dentsitateko uhinen espektroskopia (*Photon Density Wave (PDW) spectroscopy*), Uhertasun espektroskopia (*Turbidity Spectroscopy (TUS)*) eta Indar optofluidikoaren indukzioa (*OptoFluidic Force Induction (OF2i)*) dira.

Lehenengoa, lerroko eta tokian tokiko teknika bat da, zeinetan igorritako argi batek barreiatuak dauden partikulekin talka egin ondoren jasandako anplitude eta fase aldaketak kontuan hartuz, materialaren sakabanatze eta absortzio propietateak ezagutzeko aukera dagoen. Azkenik, sakabanatze propietateetan oinarrituz, partikula tamaina ezagutu daitekeelarik.

Bigarrena, lerroko eta tokitik kanpoko teknika bat da, zeinetan uraren uhertasuna uhin luzera desberdinetako argiaz aztertuz, partikula tamainarekin lotu daitezkeen. Metodo honen mugetako bat, uhertasun altuetan argiaren transmisioa nulua denez, diluitu beharra dagoela da. Hau da, laginaren

uhertasunak uhin luzerarekin duen aldaketak partikula tamainari buruzko informazioa ezkututzen du bere barnean, baina informazio hori lortu ahal izateko, argiaren transmisioak ezin du nulua izan.

Hirugarrena ere lerroko eta tokitik kanpoko teknika bat da, non partikulek kontrolaturiko fluxu batean mugitzen direnean duten abiadura eta direkzioa aztertuz, partikulen ibilbidea ezagutuz, euren partikula tamaina kalkulatu daitekeen. Partikula bakunen ibilbidea aztertu beharra dagoenez, teknika honek lagina diluitzea eskatzen du baita ere.

Ondorengo lanean, lerroko eta tokian tokiko nahiz kanpoko eta lerroz kanpoko tekniken arteko konparaketa bat aurkeztuko da. Horretarako, industria mailan hedaturik dagoen polimero sintesi bat laborategi eskalan sintetizatu eta prozesuan zeharreko partikula tamainaren aldaketa teknika desberdinekin aztertuko delarik, zehazki lerroko eta tokian tokiko Fotoi dentsitateko uhinaren espektroskopia (PDW) eta lerroz kanpoko Argi dinamikoaren sakabanaketa (DLS) teknikekin.

3. Ikerketaren muina

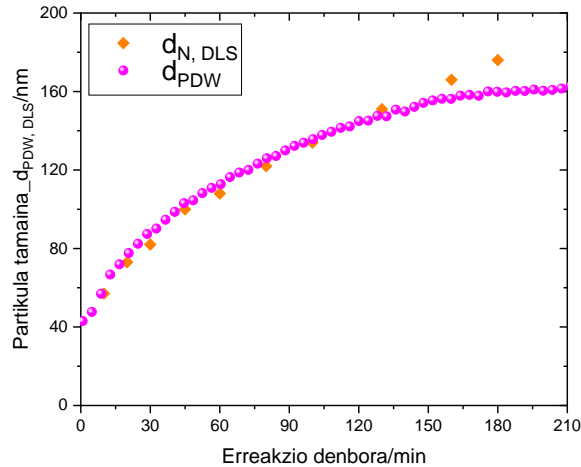
Zuzeneko neurketak lerroz kanpokoarekin konparatuz, honek dakartzan onurak erakusteko, proiektuan zehar aztertutako polimero sintesi bat eta bere analisia aurkeztuko dira jarraian. Aurkeztutako datuak lerroko Fotoi dentsitateko uhinaren espektroskopiarekin (PDW) eta lerroz kanpoko Argi dinamikoaren sakabanaketarekin (DLS) lorturikoak dira.

Koloide polimerikoak metodo desberdinak jarraituz lor daitezke, erabiltzen den teknika nagusienetako bat emultsio bidezko polimerizazioa delarik. Emultsio bidezko polimerizazioan, uretan disolbagarrtasun txikia duen monomero bat (edo gehiago), emultsionatzailea, hasarazlea eta ura nahasten dira. Nahaste honetan (emultsioa) monomero tantak eta surfaktanteak sorturiko monomeroz puztutako mizelak eratzen dira eta hasarazlea eta monomeroaren zati disolbagarria uretan disolbaturik izango dira. Emultsioa erreakzio tenperaturara igoaz hasarazlearen deskonposizioa gertatuko da erradikalak sortuz. Erradikalak uretan disolbatutako monomeroarekin erreakzionatuko du oligomero aktibo eta gainazal-aktiboan diren espeziak sortuz. Hauek mizeletara adsorbatuko dira eta hauek polimero partikula bihurtu monomeroa polimerizatuaz.

Zehazki, ondorengoa da lan honetan aztertu den sintesi prozesua: metil metakrilato, butil akrilato eta azido metakriliko monomeroen arteko emultsio kopolimerizazioa ereindun erreaktore erdi-jarraituan. Bertan, 50 nm-ko tamainako polimero partikula txikietatik hasi eta monomeroa, surfaktantea, ura eta hasarazlea 180 minutuz elikatuz, partikulen hazkuntza eman da, 160 nm-ko partikulak lortzeko helburuarekin. Behin erregaien elikadura burututa, prozesua beste 30 minutuz mantendu da erreakzio tenperaturan monomero guztia kontsumitu dadin eta ahalik eta monomero konbertsio handienak lortzeko. Prozesu hau lerroko PDW espektroskopiaz jarraitu da eta prozesuan zehar zenbait lagin atera dira, lerroz kanpoko DLS bidez analizatu eta bi tekniken bidez lorturiko emaitzak konparatzeko.

Lorturiko emaitzak ondorengo irudian aurkezten dira (1. Irudia):

- 1. irudia. Ereindun emultsio polimerizazio erdi jarraituaren sintesian zehar lorturiko partikula tamainaren analisia, lineako eta denbora errealeko PDW espektroskopia eta lineaz kanpoko DLS bidez.**

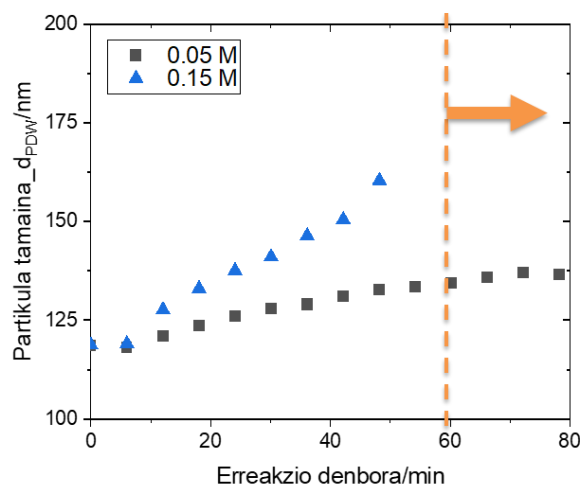


Irudian ikus daitekeen bezala, bi teknikekin lorturiko emaitzak bat datoz prozesu guztian zehar. Honek, etorkizun handiko teknikak sortzen ari direla erakusten du, orain arte erabili izan direnekin alderatuz, zehaztasun handiko emaitzak erakusten baitituzte. Horrez gain, zehaztasuna mantentzeaz gain, datu gehiago, arinago eta inguruko egoera fisiko eta kimikoa eraldatu gabe neurtzea lortzen da.

Bestalde, lerroko eta denbora errealeko monitorizazioak analisi puntu gehiago izatea ahalbidetzen du, prozesu guztiaren jarraipena gertutik egitea eskaintzen duelarik. Prozesuan zehar arazorik aurkituz gero, segundo gutxiren buruan datuetan desbideraketa ikusiko litzateke eta hau nabaria bihurtu aurretik zuzenketak egin eta konpondu ahalko litzateke, produkzio sisteman eraginik izan ez dezan eta prozesu amaieran lortutako produktuak esperotako propietateak izan ditzan.

Arazoak antzemateko ahalmena aztertze aldera, latex bateko partikulen agregazioa behartu da. Horretarako, latex egonkor bat hartu eta honen gainean gatz disoluzio bat (NaCl 0,05 eta 0,15 M kontzentrazioetan) gehitu da, ondorengo datuak lortu direlarik (2. Irudia):

2. irudia. Partikulen agregazio saiakuntzaren analisia lineazko eta denbora errealeko PDW espektroskopiaren bidez.

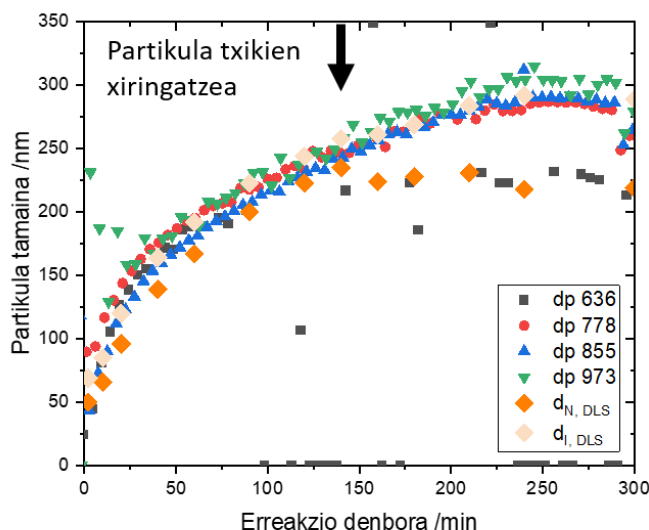


Bigarren irudian ikus daitekeen bezala, partikulen agregazioa hasierako unetik antzemateko gaitasuna erakusten du denbora errealeko teknika honek, bai gatz poliki elikatzen denean,

zeinetan agregatu txikiak sortzen diren, nahiz gatza azkar elikatzen denean, zeinetan agregatu handiagoak sortzen diren.

Horrez gain, nukleazio berriak antzemateko ahalmena ere aztertu da. Horretarako, nukleazio berrien sorrera simulatu nahian, sintesiaren erdian partikula txikiak xiringatu dira eta honek datuetan zuen eragina aztertu da. Lorturiko emaitzak 3. irudian erakusten dira.

3. irudia. Nukleazio berrien sorrera antzemateko saiakuntzan zehar lortutako emaitzak lerroko eta denbora errealeko PDW espektroskopiaren bidez.



Ikus daitekeen bezala, nukleazio berrien sorrera antzemateko gaitasunak zenbait limite ditu, nano eskalan partikula handiek txikien baino gehiago sakabanatzen baitute argia, txikien sakabanaketa ezkutatu.

4. Ondorioak

Lanean zehar ikusi ahal izan den bezala, azken urteetan aurrerapauso handiak eman dira nano eskalako materialen monitorizazio prozesuen inguruan. Hala ere, neurketa sistema hauek duten konplexutasuna dela medio, euren industria mailako garapena nahiko mugatua da oraindik.

Lan honetan erakutsi den bezala, garapen prozesuan dauden zenbait teknika lineaz kanpoko teknikak bezain fidagarriak dira eta lineaz kanpokoak baino datu jarraiagoak ematen dituzte. Hortaz, lineako analisia egiteko teknologia berrien garapena bide onetik doala esan genezake.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Gero eta ezagunagoak dira monitorizazio prozesuek izan ditzaketen onurak eta hauek erabilgarri bihurtzea ezinbestekoa da modu zabal baten aplikatzea lortzeko. Gauzak horrela, jada garapenean dauden zenbait teknikek partikulen tamainaren analisirako eskaintzen duten laguntza ikusirik, teknika hauek laborategian aztertu eta ahalik eta azkarren industria mailan inplementatzeko apustua egin beharra dago.

Etorkizunari begira, bi norabide planteatzen dira. Alde batetik, orain arte sortuak diren tekniken garapenean jarraitu nahi da, hauen erabilera material mota eta egoera desberdinetan aztertuz. Bestetik, monitorizazio sistema hauen industria mailako aplikazioan sakonduko da, laborategi eskalan eta industria eskalan dauden beharrak desberdinak bait dira. Gainera, industria mailan lan egiten duten ekipoek behar dituzten segurtasun ziurtagiri zehatzak direla eta, zenbait ekipo ingurune hautan lan egin ahal izateko moldatu beharra dago.

6. Erreferentziak

- Alonso, Z (2016). Water-borne coatings and pressure sensitive adhesives produced with polymerizable surfactants. *PhD*, UPV/EHU.
- Asua, J. M. (2004). Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Development. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1025–1041.
- Asua, J.M. (2007). *Polymer Reaction Engineering. s.l. : BlackWell Publishing.*
- Azpeitia, M. (2012). Monitorización, modelado y seguridad de procesos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilato de butilo. *PhD. POLYMAT (UPV/EHU).*
- Mariz, I. Leiza, J.R., de la Cal, J.C. (2011). Competitive particle growth: A tool to control the particle size distribution for the synthesis of high solids content low viscosity latexes. *Chemical Engineering Journal*, 168, 938-946.
- NanoPAT European Project (HORIZON 2020, GA number: 862583). Process Analytical Technologies for Industrial Nanoparticles Production.
- Zhang, S., Zhang, Q., Shang, J., Mao, Z., Yang, C. (2021). Measurement methods of particle size distribution in emulsion polymerization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 39, 1-15

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak NanoPAT proiektu europarrari (proiektu zenbakia 862583) proiektu hau aurrera eramateko emandako laguntza ekonomikoagatik eta projektuan parte hartzen ari diren enpresa, unibertsitate eta zentro teknologiko guztiei.