



ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ НА ПОВЕРХНОСТИ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРНО- КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

MEASUREMENT OF THICKNESS OF POLYMER SHELL ON SURFACE OF SUBMICRON FILLER PARTICLES FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS

УДК 535.36, ВАК 05.11.13, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.78.7.54.64

А.Курангышев*, Н.Шилов*, В.Курангышев* / adiasusik@gmail.com
A.Kurangyshev*, N.Shilov*, V.Kurangyshev*

Разработан метод и определены оптимальные параметры оптической системы для измерения толщины полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц оксида цинка с разрешением 20 нм.

A method has been developed and optimum parameters of the optical system for measuring the thickness of the polymer shell on the surface of submicron zinc oxide particles with a resolution of 20 nm have been determined.

Для улучшения физико-механических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются наполнители на базе субмикронных частиц [1]. Однако воспроизводимость свойств конечного материала остается низкой по различным причинам, например, из-за плохого смачивания частиц наполнителя полимерной матрицей [2]. Одним из способов повышения смачиваемости частиц наполнителя является покрытие их поверхности полимерной оболочкой с получением так называемых "двухслойных частиц". Формирование такой оболочки может осуществляться, например, в газовой фазе путем осаждения мелкодисперсных капель мономера на поверхность субмикронных частиц с последующей их полимеризацией под действием УФ-излучения. Толщину формируемой полимерной оболочки требуется контролировать, поскольку она влияет на комплекс физико-механических характеристик ПКМ [2, 3].

Среди большого числа нанодисперсных наполнителей полимерных матриц при

получении композиционных материалов особое внимание следует обратить на неорганические компоненты: диоксид титана TiO_2 , оксид цинка ZnO [4], оксид алюминия Al_2O_3 , нитрид Бора BN и т.д. При капсулировании таких частиц полимерами большую трудность представляет измерение толщины формируемой оболочки известными методами (микроскопический, седиментационный, ситовой анализы), особенно когда речь идет о контроле субмикронных частиц (100–1000 нм) в газовых потоках.

Среди огромного количества устройств для измерений размеров частиц наибольший практический интерес представляют приборы, основанные на методе нефелометрии [5–10]. Однако, при использовании подобного устройства для контроля толщины полимерной оболочки в процессе ее формирования на поверхности частиц в газовых потоках, а точнее при определении характерного размера (диаметра) двухслойных частиц путем измерения интенсивности рассеянного ими излучения,

* Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ / Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI.



возникает ряд неконтролируемых проблем, связанных как с параметрами аэрозольной среды, так и самих частиц.

В общем случае, интенсивность рассеянного излучения $I^{(s)}$ является функцией следующего ряда основных характеристик газовых потоков и самих частиц [5, 8, 10, 11]:

$$I^{(s)} = I_0 F(V_{\text{изм}}, C, f(d), n(\lambda, d^*), \lambda, \theta, r),$$

где $V_{\text{изм}}$ – измерительный объем, из которого собирается рассеянное излучение; C – концентрация рассеивающих частиц диаметром d с функцией распределения по размерам $f(d)$; $n(\lambda, d)$ – показатель преломления вещества частицы; λ – длина волны зондирующего излучения; d^* – диаметр двухслойной частицы; θ – угол наблюдения рассеянного частицей излучения, находящейся на расстоянии r .

В приведенной формуле контролируемые являются длина волны источника излучения, счетный объем (управляется путем регулировки апертур источника и приемника излучения) и другие параметры, за исключением следующих характеристик рассматриваемой среды:

- изменения средней концентрации частиц C вследствие осаждения частиц всех типов на стенки канала, а также из-за возможных вылетов через технологические отверстия камеры смешения;

- изменения функции распределения частиц по диаметрам $f(d)$ вследствие, например, роста оболочки на поверхностях субмикронных частиц, разной скорости осаждения и вылета частиц с разными характерными размерами;
- изменение показателя преломления n измеряемых частиц в процессе формирования полимерной оболочки на их поверхностях [12].

В общем случае, при контроле характерного диаметра двухслойных частиц измеряемая физическая величина – функция множества независимых друг от друга параметров, основными из которых являются концентрация, функция распределения по размерам (диаметр/радиус), показатель преломления. В связи с этим возникает ряд вопросов о выборе параметров оптической системы на основе нефелометрии для измерения характерного диаметра частиц с высокой разрешающей способностью. Целью данной работы является определение оптимальных параметров оптической установки для измерения толщины полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц оксида цинка с разрешением 20 нм в реальном масштабе времени.

Рассмотрим субмикронные частицы оксида цинка ZnO, на поверхности которых формируется полимерная оболочка в газовом потоке. Известно, что характерные размеры частиц оксида цинка, используемых в качестве наполнителей в полимерных матрицах, обычно равны

To improve the physical-mechanical properties of polymer composite materials (PCM) fillers based on sub-micron particles are used [1]. However, the reproducibility of the properties of the final material remains low for various reasons, for example, due to poor wetting of the filler particles by the polymer matrix [2]. One way to increase the wettability of the filler particles is to cover their surface with a polymer shell with obtaining so-called "two-layer particles". The formation of such a shell can be carried out, for example, in the gas phase by depositing finely dispersed

monomer droplets on the surface of submicron particles followed by their polymerization under the action of UV radiation. The thickness of the polymer shell being formed is required to be controlled, since it affects the complex of physical-mechanical characteristics of the PCM [2, 3].

Among a large number of nanodispersed fillers of polymer matrices in the production of composite materials, particular attention should be paid to inorganic components: titanium dioxide TiO_2 , zinc oxide ZnO [4], alumina Al_2O_3 , boron nitride BN, etc. When encapsulating such particles with polymers, it

is very difficult to measure the thickness of the formed envelope by known methods (microscopic, sedimentation, sieve analysis), especially when it comes to controlling submicron particles (100-1000 nm) in gas streams.

Among the vast number of devices for measuring particle sizes, the most interesting instruments are those based on the nephelometry method [5-10]. However, when using such a device to control the thickness of the polymer shell during its formation on the surface of particles in gas streams, or more precisely in determining the characteristic size (diameter)



около 100 нм [1, 2]. Примем, что толщина полимерной оболочки, формируемой на поверхности таких частиц, может составлять от 10 до 100% от их радиуса.

Параметры нефелометрических схем, например, фотоприемной части (углы наблюдения за рассеянным излучением, апертура и чувствительность фотоприемника) и параметры зондирующего источника излучения (мощность излучения, длина волны, степень монохроматичности, ширина светового пучка и его расхождение и т.д.) могут быть различными и зависят в основном от параметров среды, содержащей частицы. Как показывает обзорный анализ [7, 8, 13-15], наиболее распространены схемы измерения размеров и концентрации субмикронных частиц с малыми углами наблюдения (0-15°) и в зоне бокового рассеяния по отношению к направлению распространяющегося излучения (90°). Однако, измерения характерного размера ансамбля частиц и других физических параметров среды не ограничиваются регистрацией интенсивности рассеянного излучения в зоне малых и боковых угловых направлений. Например, существуют схемы, в которых рассеянное излучение наблюдается по всему диапазону дискретных углов множеством приемников. Последние системы более информативны при изучении различных параметров дисперсной среды по сравнению со схемами, в которых используются лишь несколько углов для наблюдения за индикатрисой рассеяния (наиболее

распространено одновременное использование 2-3 приемников, установленных в различных углах относительно главной оси распространяющегося пучка зондирующего излучения) [7, 14, 15].

Когда требуется контролировать толщину полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц (точнее - характерный диаметр двухслойных частиц) в аэрозольных потоках нефелометрическими схемами, использование традиционных способов измерения, например метода малоугловой индикатрисы (1-15°) или метода нормального рассеяния (область 80-100°), нецелесообразно. Как было сказано выше, объясняется это тем, что на измерение характерного размера субмикронных двухслойных частиц одновременно влияют изменения концентрации, функции распределения по размерам, показателя преломления и т.д. Поэтому требуется обоснованная проработка идеологии проведения измерений и особый подход к выбору параметров оптической схемы.

Влияние концентрации частиц можно устранить путем создания малого счетного объема, в котором в момент измерения будет находиться только одна частица [7, 16]. Это возможно обеспечить, например, путем использования "пробоотборного воздуховода" с малым отверстием, куда частицы будут попадать последовательно по одной (расстояние между частицами больше размера счетного объема). Однако когда объектами исследования являются частицы

of bilayer particles by measuring the intensity of the scattered radiation, a number of uncontrollable problems arise, related both to the parameters of the aerosol environment, and the particles themselves.

In general, the intensity of the scattered radiation $I^{(s)}$ is a function of the following main characteristics of the gas flows and the particles themselves [5, 8, 10, 11]:

$$I^{(s)} = I_0 F(V_{\text{изм}}, C, f(d), n(\lambda, d^*), \lambda, \theta, r),$$

where $V_{\text{изм}}$ is the measuring volume from which scattered

radiation is collected; C is the concentration of scattering particles with a diameter d with a size distribution function $f(d)$; $n(\lambda, d)$ is the refractive index of the particle matter; λ is the wavelength of the probing radiation; d^* is the diameter of the two-layer particle; θ is the angle of observation of radiation scattered by the particle at a distance r .

In the above formula, the wavelength of the radiation source, the counting volume (controlled by adjusting the apertures of the radiation source and receiver) and other parameters are controlled, with the

exception of the following characteristics of the medium under consideration:

- changes in the average concentration of particles C due to the deposition of particles of all types on the channel walls, and also because of possible escapes through technological openings in the mixing chamber;
- changes in the particle distribution function with respect to the diameter $f(d)$ due to, for example, shell growth on the surfaces of submicron particles, different deposition rates and escapes of particles



субмикронного размера в газовом потоке, такое решение не целесообразно. На практике частицы имеют несферическую форму, сложную морфологию, состав, неоднородность размеров и т.д. Для определения характерного диаметра частиц в полидисперсной среде с использованием описанного выше способа потребуется провести множество измерений. Однако в газовом потоке при капсулировании субмикронных частиц полимерной оболочкой требуются моментальные измерения.

Из теории Ми рассеяния света дисперсными слабопоглощающими субмикронными частицами известно, что с ростом размера частицы, в том числе в полидисперсной среде, суммарная интенсивность рассеянного излучения увеличивается в области малых углов и убывает в области обратных углов при постоянстве длины волны источника зондирующего излучения в видимой области спектра. То есть, при увеличении дифракционного параметра Ми интенсивность рассеянного излучения быстро растет в области малых углов по оси распространения зондирующего излучения (рассеяние вперед) и уменьшается в противоположном направлении (рассеяние назад) [5, 6]. Поэтому определение изменений характерного размера субмикронных частиц возможно по измерению отношения интенсивностей излучения, рассеянного под разными углами и с разными длинами волн. Такое решение позволит избавиться не только от влияния флуктуаций концентрации

субмикронных частиц в измерительном объеме, но и от нестабильности источника излучения, что может оказаться важным при практической реализации рассматриваемого подхода к измерению характерного размера частиц в газовых потоках. Реализовать такой подход возможно несколькими путями, например, измеряя отношения интенсивностей рассеяния дисперсной средой под двумя разными углами на одной длине волны, или под определенными углами на разных длинах волн. Каждый из этих подходов требует проведения трудоемких вычислительных процессов, поэтому рассмотрим только первый из них.

Идеология измерений заключается в следующем. Луч света на длине волны λ , испускаемый источником, просвечивает измерительный объем V . Детекторы, расположенные в различных угловых направлениях относительно главной оси распространения зондирующего излучения, собирают информацию о величине интенсивностей рассеяния I_1 и I_2 соответственно. Программная обработка отношения полученных сигналов с выходов детекторов позволяет судить о характерном размере субмикронных частиц без учета влияния их концентрации в рассматриваемом счетном объеме [17].

Таким образом, влияние концентрации частиц на измерение их характерного диаметра может быть устранено путем оценки отношения двух интенсивностей рассеяния под различными углами. Однако использование этого

with different characteristic dimensions;

- change in the refractive index n of the measured particles during the formation of the polymeric shell on their surfaces [12].

In general, when controlling the characteristic diameter of two-layer particles, the measured physical quantity is a function of a set of independent parameters, the main ones being concentration, size distribution function (diameter/radius), refractive index. In this connection, a number of questions arise about the choice of parameters of

an optical system based on nephelometry to measure the characteristic diameter of particles with high resolution. The aim of this work is to determine the optimum parameters of an optical system for measuring the thickness of a polymer shell on the surface of submicron zinc oxide particles with a resolution of 20 nm in real time.

Let's consider submicron particles of zinc oxide ZnO, on the surface of which a polymeric shell is formed in the gas stream. It is known that the characteristic dimensions of zinc oxide particles used as

fillers in polymer matrices are usually about 100 nm [1, 2]. We assume that the thickness of the polymer shell formed on the surface of such particles can be from 10 to 100% of their radius.

The parameters of the nephelometric systems, for example, of the photodetector part (the angles of observation of the scattered radiation, the aperture and the sensitivity of the photodetector) and the parameters of the probing radiation source (radiation power, wavelength, monochromaticity, beam width and its divergence, etc.) can be different and depend mainly on the



способа требует определения наиболее целесообразных параметров измерительной системы, при которых влияние непостоянных во времени показателя преломления и функции распределения частиц по размерам будет слабым, что позволит контролировать толщину полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц (характерные диаметры двухслойных частиц) с требуемым разрешением.

Проведем численные расчеты с целью определения и уточнения наиболее важных параметров измерительной схемы.

Исследование рассеяния света, в том числе поглощения дисперсными частицами, ведется путем приближенных и трудоемких математических вычислений на основе различных теорий. Каждая теория характеризуется определенными ограничениями на морфологию рассматриваемого объекта, его показатель преломления и размер по отношению к длине волны света [18]. Использование приближенных методов расчета не гарантирует правильность вычислений, так как ряд физических величин заменяется модельными параметрами.

В зависимости от свойств частиц и предъявляемых требований, для анализа используются в основном три теории, каждая из которых привязана к конкретным диапазонам отношений размеров частиц и длин волн:

- теория Релея – для мельчайших частиц, размеры которых много меньше длины волны зондирующего источника излучения;

- теория Ми – для частиц, размеры которых близки к длине волны источника излучения (модель требует знания значений оптических параметров);

- теория Фраунгофера – для больших частиц, точные оптические параметры которых неизвестны. В данной работе для исследования рассеянного излучения полидисперсной средой, содержащей частицы оксида цинка, на поверхности которых формируется полимерная оболочка, будет применена теория Ми. Она хорошо подходит для изучения рассеяния на двухслойных частицах с некоторыми допущениями и ограничениями [19].

Математические зависимости теории Ми довольно громоздки, поэтому их целесообразно упростить различными допущениями, которые, однако, в дальнейшем не должны повлиять на результаты расчета интенсивностей рассеяния света рассматриваемой средой. Примем следующие допущения:

- частицы в дисперсной среде являются сферическими и однородными;
- распределение частиц по размерам описывается логарифмически нормальным законом распределения;
- оболочка на частицах при капсулировании растет равномерно;
- многократное рассеяние излучения дисперсной средой незначительно;
- частицы являются непоглощающими и не отражающими;
- частицы не заряжены.

parameters of the medium containing the particles. As shown in the review [7, 8, 13-15], the most common are the schemes for measuring the sizes and concentrations of submicron particles with small observation angles (0-15°) and in the lateral scattering region with respect to the direction of propagating radiation (90°). However, measurements of the characteristic size of an ensemble of particles and other physical parameters of the medium are not limited to recording the intensity of scattered radiation in the zone of small and lateral angular

directions. For example, there are schemes in which scattered radiation is observed over the entire range of discrete angles by a set of receivers. The latter systems are more informative in the study of various parameters of a dispersed medium than schemes, in which only a few angles are used to observe the scattering indicatrix (the most common is the simultaneous use of 2-3 receivers installed at different angles relative to the principal axis of the propagating probe beam) [7, 14, 15].

When it is required to control the thickness of the polymer

shell on the surface of submicron particles (more precisely, the characteristic diameter of bilayer particles) in aerosol flows by nephelometric systems, the use of traditional measurement methods, for example, of the small-angle indicatrix method (1-15°) or the normal scattering method (80-100°) is inappropriate. As it was said above, this is explained by the fact that the measurement of the characteristic size of submicron two-layer particles is simultaneously affected by changes in concentration, distribution function in size, refractive index, etc.

Перечисленные выше предположения облегчают расчеты, практически не изменяя результаты вычислений интенсивности рассеяния для интересующего нас круга задач. Действительно, поскольку частицы в дисперсной среде (в аэрозольном потоке) находятся в хаотичном порядке или, во всяком случае, их взаимное расположение изменяется за время, сравнимое с временем наблюдений, то каждая мгновенная интенсивность рассеянного излучения будет усредняться и рассматриваться как рассеяние ансамблем сферических частиц [8, 20]. Причем интенсивность полного рассеянного излучения является суммой интенсивностей рассеяния каждой частицей (при условии однократности рассеяния). Таким образом, интенсивность рассеяния в любой момент времени можно охарактеризовать как рассеяние сферическими дисперсными частицами.

Для ансамбля неодинаковых по размерам частиц расчетные формулы интенсивности рассеяния на всех телесных углах усложнены, и результаты зависят от используемого закона распределения. Как установил А.Н.Колмогоров, распределение по размерам многих созданных естественным или промышленным образом частиц описывается логнормальным законом [21-23].

Предположение, что оболочка на частицах растет равномерно, не всегда верно. В технологическом процессе возможны разные

случаи полимеризации, например, на частицах больших размеров оболочка может расти с одной скоростью, а на частицах меньшего размера – с другой. В конечном итоге возможно, что результаты математического расчета будут отличны от практических измерений интенсивности рассеянного излучения. Однако, будем полагать, что технологический процесс позволяет наращивать оболочку на поверхности частиц различного размера с равной скоростью.

Что касается четвертого предположения, то чрезмерное увеличение концентрации частиц в аэрозольном потоке и уменьшение расстояния между ними может привести к невозможности капсулирования частиц оболочкой. Мы допускаем, что газовый поток контролируется, концентрация задается системой так, что расстояния между частицами больше, чем их размеры, и свет рассеивается дисперсной средой однократно.

Если частицы являются непоглощающими и неотражающими, то их комплексные показатели преломления равны нулю. Действительно, показатели преломления для частиц оксида цинка и полимера (который составляет оболочку на поверхности частицы) имеют только реальные компоненты, то есть их комплексные компоненты равны нулю.

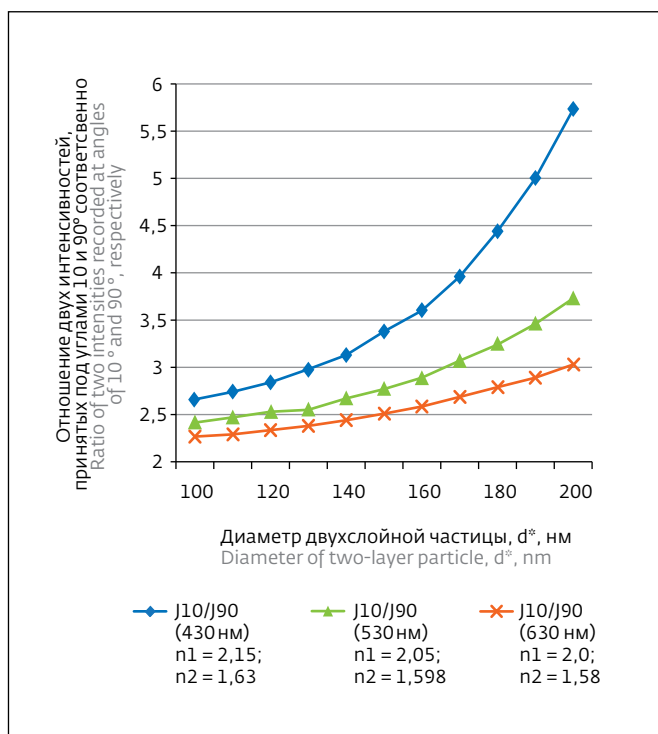
Предположение, что частицы не заряжены, основано на том, что заряд, присутствующий на поверхностях частиц в процессе

Therefore, a reasonable study of the ideology of measurement and a special approach to the choice of parameters of the optical system are required.

The effect of particle concentration can be eliminated by creating a small countable volume in which only one particle will be present at the time of measurement [7, 16]. This can be achieved, for example, by using a "sampling duct" with a small aperture, where the particles will flow in sequence one at a time (the distance between the particles is larger than the size of the counting volume).

However, when the objects of investigation are submicron-sized particles in a gas stream, such a solution is not advisable. In practice, the particles have a non-spherical shape, complex morphology, composition, heterogeneity of dimensions, etc. To determine the characteristic diameter of particle in a polydisperse medium using the above-described method, many measurements will be required. However, in a gas stream, when encapsulating submicron particles with a polymer shell, instantaneous measurements are required.

From the Mie theory of light scattering by dispersed weakly absorbing submicron particles it is known that with increasing particle size, including in a polydisperse medium, the total intensity of the scattered radiation increases in the region of small angles and decreases in the region of the inverse angles with a constant wavelength of the source of probing radiation in the visible region of the spectrum. That is, with an increase in the diffraction parameter, the intensity of the scattered radiation rises rapidly in the region of small angles along the axis of



Рабочие характеристики отношения двух интенсивностей рассеяния на различных длинах волн (430, 530, 630 нм), регистрировавшихся под углами 10° и 90° соответственно, в зависимости от диаметра двухслойной частицы (при $d = 100$ нм частица не имеет полимерной оболочки)

Operational characteristics of ratio of two scattering intensities at different wavelengths (430, 530, 630 nm) recorded at angles of 10° and 90°, respectively, depending on diameter of two-layer particle (if $d = 100$ nm, particle does not have polymer shell)

капсулирования, не влияет на интенсивность рассеянного света. Как известно, заряженная и незаряженная частицы рассеивают свет одинаково [8].

В расчетах было принято, что характерный размер субмикронных частиц (ядро), на поверхности которых образуется оболочка из полимерного материала, составляет 100 нм. Полимерная оболочка на поверхности ядер растет равномерно с шагом 10% от их характерного радиуса. При этом функция распределения частиц по размерам описывается логарифмически-нормальным законом (дисперсия 10 нм), и ее вид не меняется в процессе роста оболочки на поверхности частиц.

Требовалось качественно оценить, при каких параметрах оптической схемы контроля характерного диаметра двухслойных частиц, реализующей отношение двух интенсивностей рассеяния при различных углах на одной длине волны, обеспечивается разрешающая способность 20 нм. Длины волн источника излучения выбирались исходя из диапазона размеров рассматриваемых частиц согласно теории Ми. Для исследования частиц размером около 100 нм широко используются монохромные источники излучения с длинами волн 430, 530 и 630 нм, при этом углы наблюдения могут быть любыми в диапазоне от 5° до 170°. Показатели преломления субмикронной частицы и полистирола (оболочки на поверхности частицы) для рассматриваемых длин волн источника

propagation of the probe radiation (forward scattering) and decreases in the opposite direction (backward scattering) [5,6]. Therefore, it is possible to determine the change in the characteristic size of submicron particles from the ratio of the radiation intensities scattered at different angles and with different wavelengths. Such a solution will make it possible to get rid not only of the influence of fluctuations in the concentration of submicron particles in the measuring volume, but also of the instability of the radiation source, which may prove

to be important in the practical implementation of this approach to the measurement of the characteristic size of particles in gas flows. This approach can be implemented in several ways, for example, by measuring the ratio of scattering intensities by a dispersed medium at two different angles at the same wavelength, or at certain angles at different wavelengths. Each of these approaches requires laborious computational processes, so we will consider only the first of them.

The ideology of measurement is as follows. A ray of light at a

wavelength λ emitted by the source shines through the measuring volume V . The detectors located in different angular directions relative to the principal axis of propagation of the probe radiation collect information on the magnitude of the scattering intensities I_1 and I_2 , respectively. Software processing of the ratio of the received signals from the outputs of detectors allows us to estimate the characteristic size of submicron particles without taking into account the effect of their concentration in the countable volume under consideration [17].



зондирующего излучения выбирались согласно [24, 25].

Компьютерный анализ различных комбинаций длин волн источника излучения и углов наблюдения за рассеянным светом показал, что целесообразно использовать углы 10° и 90° и источник излучения видимого диапазона. На рисунке показаны рабочие характеристики отношения двух интенсивностей рассеяния при различных длинах волн (430, 530, 630 нм), регистрировавшихся под углами 10° и 90° соответственно, в зависимости от диаметра двухслойной частицы (при $d = 100$ нм частица ZnO не имеет полимерной оболочки). Показатели преломления оксида цинка n_1 и полистирола n_2 для различных длин волн приведены справа от графиков.

Отметим следующее. Изначально, когда толщина полимера мала по отношению к диаметру ядра (частицы оксида цинка), показатель преломления частицы в оболочке равен показателю преломления ядра. С увеличением толщины оболочки, в определенный момент, показатель преломления начинает быстро меняться и в конечном итоге становится равным показателю преломления полистирола [12, 23].

Как показали проведенные расчеты, для контроля толщины полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц оксида цинка диаметром 100 нм целесообразно использовать отношение двух интенсивностей рассеяния под углами 10° и 90° на длине волны 430 нм.

Длины волн 530 и 630 нм не позволяют измерять размер полимерной оболочки на поверхности частиц такого диаметра с разрешением 20 нм. Иными словами, параметр Ми ($q = \pi d/\lambda$) не должен быть меньше 0,75. Это значит, что, например, при использовании углов наблюдения 10° и 90° для контроля толщины оболочки на поверхности частиц оксида цинка диаметром 200 нм длина волны источника излучения не должна превышать 860 нм.

Таким образом, для контроля толщины полимерной оболочки на поверхности частиц оксида цинка (характерный диаметр 100 нм) с разрешением 20 нм требуются следующие параметры оптической схемы измерения, реализующей отношение двух интенсивностей: углы наблюдения 10° и 90° ; длина волны источника излучения 430 нм. При этом обеспечивается измерение толщины полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц оксида цинка без влияния их концентрации в счетном объеме (при условии однократности рассеяния).

Заканчивая статью, хотелось бы добавить, что правильность программных вычислений проверялась путем решения нескольких тестовых задач, сформулированных на основе опубликованных данных экспериментальных и теоретических расчетов интенсивностей рассеяния света частицами с различными параметрами (размер, форма, показатель преломления) в зависимости от угла наблюдения. В дополнение использовались проверенные математические программы,

Thus, the effect of particle concentration on the measurement of their characteristic diameter can be eliminated by estimating the ratio of the two scattering intensities at different angles. However, the use of this method requires the determination of the most appropriate parameters of the measuring system in which the influence of the time-varying refractive index and the particle size distribution function will be weak, which will allow controlling the thickness of the polymer shell on the surface of submicron particles (characteristic diameters

of bilayer particles) with the required resolution.

Let's conduct numerical calculations to determine and refine the most important parameters of the measuring system.

The investigation of light scattering, including absorption by dispersed particles, is carried out by approximate and laborious mathematical calculations on the basis of various theories. Each theory is characterized by certain restrictions on the morphology of the object under consideration, its refractive index and size relative to the wavelength of light

[18]. The use of approximate calculation methods does not guarantee the correctness of calculations, since a number of physical quantities is replaced by model parameters.

Depending on the properties of the particles and the requirements, for the analysis, basically three theories are used, each of which is tied to specific ranges of particle size and wavelength ratios:

- Rayleigh theory for the smallest particles, the dimensions of which are much smaller than the wavelength of the probing source of radiation;



предназначенные для расчета различных параметров частиц на основе уравнений Ми, в частности, MieScattering, MiePlot4600 и т.д. [26, 27].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фроня М.А.** Комплексное исследование механических свойств и структуры полимерных композиционных материалов с наполнителями в виде модификаций углерода: нанотрубки и ультрадисперсные алмазы. Дис. канд. техн. наук. ФГБУН Институт машиноведения им. А.А.Благонравова. – М., 2014.
2. **Богомолва О.Ю., Данилаев М.П., Польский Ю.Е.** Формирование сплошной полимерной оболочки вокруг субмикронных частиц // Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева. 2014. № 4. С. 68–73.
3. **Данилаев М.П., Богомолва О.Ю., Богослов Е.А., Михайлов С.А., Польский Ю.Е., Пашин Д.М.** Капсулирование полимером субмикронных частиц // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. Вып. 11–12. С. 41–44.
4. **Ситникова В.Е.** Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем // Дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. Тверской государственный университет. Тверь, 2015. 241 с.
5. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. – М.: Наука, 1970.
6. **Борен К., Хафмен Д.** Поглощение и рассеяние малыми частицами. – М.: Мир. 1986.
7. **Беляев С.П., Никифоров Н.К., Смирнов В.В., Щелчков Г.И.** Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. – М.: Энергоиздат, 1981.
8. **Шифрин К.С.** Рассеяние света в мутной среде. – М.: Издательство технико-теоретической литературы, 1951.
9. **Тихомиров И.А., Мышкин В.Ф., Власов В.А., Борисов В.А., Сосновенко В.М., Васильев А.Г.** Методы и устройства по определению индикатрисы рассеяния лазерного излучения в газодисперсной среде // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 5. С. 41–44.
10. **Ван де Хюлст Г.** Рассеяние света малыми частицами. – М.: ИЛ, 1961. 537 с.
11. **Horvath H.** Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 110. 2009. P. 787–799.
12. **Kerker M., Kaufman L.H., Faronet W.A.** Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres when the outer shell has a variable refractive index. Numerical results // J. Opt. Soc. Am. 1966. 56. № 8. P. 1053–1056.
13. **Купцов В.Д.** Оптико-электронные устройства газоанализаторов на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 142 с.
14. **Приезжев А.В., Тучин В.В., Шубочкин Л.П.** Лазерная диагностика в биологии и медицине. – М., 1989.

- Mie theory for particles whose dimensions are close to the wavelength of the radiation source (the model requires knowledge of the values of the optical parameters);

- Fraunhofer theory for large particles whose exact optical parameters are unknown.

In this paper, the Mie theory will be used to study scattered radiation with a polydisperse medium containing zinc oxide particles on the surface of which a polymeric shell is formed. It is well suited for studying scattering by bilayer particles with some assumptions and limitations [19].

The mathematical dependences of Mie theory are rather cumbersome, so it is advisable to simplify them with various assumptions, which, however, should not subsequently affect the results of calculating the scattering intensities of light by the medium under consideration. We assume the followings:

- particles in a dispersed medium are spherical and homogeneous;
- particle size distribution is described by the log-normal distribution law;
- shell on the particles grows evenly during encapsulation;

- multiple scattering of radiation by a dispersed medium is insignificant;
- particles are non-absorbent and non-reflective;
- particles are not charged.

The above assumptions facilitate calculations, practically without changing the results of calculations of the scattering intensity for the range of problems of interest to us. In fact, since the particles in the dispersed medium (in the aerosol flow) are in a chaotic order or, in any case, their mutual arrangement changes over times comparable to the observation time,



15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Часть 1. Перевод с англ. под ред. Коршака В.В. – М.: Мир, 1983. 384 с.
16. Morgurgo A., Pedersini F., Reina A. A low-cost instrument for environmental particulate analysis based on optical scattering. Department of Information Science, Universit`a degli studi di Milano.
17. Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А., Курангышев А.В., Шилов Н.С. Измерение характерного размера субмикронных частиц в технологических процессах методом светового рассеяния // Нано- и микросистемная техника. 2017. № 7.
18. Мищенко М.И. Электромагнитное рассеяние в случайных дисперсных средах: фундаментальная теория и приложения. Дис. д-ра физ.-мат. наук: 05.07.12. НАН Украины, Главная астрономическая обсерватория, Национальное управление авиации и исследования космического пространства США, Годдардовский ин-т космических исследований. К., 2007. 317 л.
19. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. – М.: Мир, 1971. 165 с.
20. Грязнова И.Ю., Иващенко Е.Н. Исследование влияния статистики распределения неоднородностей по размерам на среднюю интенсивность обратного рассеяния акустических волн // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2014. № 1 (1). С. 69–73.
21. Лысенко С.А., Кугейко М.М. Спектронефелометрические методы определения микрофизических характеристик пыли в аспирационном воздухе и отходящих газах цементных производств // Журнал прикладной спектроскопии, 2012.
22. Колмогоров А.Н. О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц на участке // Доклады Академии Наук СССР. 31, вып. 2. 1941. С. 99–101.
23. Кокорин А. Влияние влажности воздуха на характеристики рассеяния и поглощения света радиально-неоднородных частиц аэрозоля в пограничном слое над морем // Оптический журнал. 2012. 79. 12.
24. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. Оптические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1976.
25. Демин Д.Ю., Верхотурова И.В., Нецименко В.В. Исследование кинетики концентрации наведенных центров окраски в ZnO, облученного протонами // Вестник Амурского государственного университета. 2014.
26. Lock J.A., Laven P. Understanding light scattering by a coated sphere. Part 1: Theoretical considerations // Journal of the Optical Society of America. Vol. 29, № 8. August 2012. P. 1489–1497.
27. Lock J.A., Laven P. Understanding light scattering by a coated sphere. Part 2: Time domain analysis // Journal of the Optical Society of America. Vol. 29. № 8. August 2012. P. 1498–1507.

each instantaneous intensity of the scattered radiation will be averaged and regarded as scattering by an ensemble of spherical particles [8, 20]. And the intensity of total scattered radiation is the sum of the scattering intensities for each particle (under the condition of a single scattering). Thus, the scattering intensity at any instant of time can be characterized as scattering by spherical dispersed particles.

For an ensemble of particles of different sizes, the calculation formulas for the scattering intensity at all solid angles are complicated, and the results

depend on the distribution law used. As it was established by A.N.Kolmogorov, the distribution of the sizes of many naturally or industrially created particles is described by a log-normal law [21–23].

The assumption that the shell on the particles grows evenly is not always true. In the technological process, different cases of polymerization are possible, for example, on larger particles, the shell can grow at one speed, and on smaller particles on the other. Ultimately, it is possible that the results of the mathematical calculation will be different from

practical measurements of the intensity of scattered radiation. However, we will assume that the technological process allows to build up a shell on the surface of particles of different sizes with equal speed.

With regard to the fourth assumption, an excessive increase in the concentration of particles in the aerosol flow and a decrease in the distance between them may lead to the impossibility of encapsulating the particles by a shell. We assume that the gas flow is controlled, the concentration is set by the system in such a way that



the distances between the particles are larger than their sizes and the light is scattered by the dispersed medium once.

If the particles are non-absorbent and non-reflective, then their complex refractive indices are zero. Indeed, the refractive indices for the particles of zinc oxide and polymer (which makes up the shell on the particle surface) have only real components, that is, their complex components are zero.

The assumption that the particles are not charged is based on the fact that the charge present on the particle surfaces during the encapsulation does not affect the intensity of the scattered light. As is known, charged and uncharged particles scatter light equally [8].

It was assumed in the calculations that the characteristic size of submicron particles (the core) on the surface of which a shell of a polymeric material is formed is 100 nm. The polymeric shell on the surface of the nuclei grows evenly with a step of 10% of their characteristic radius. In this case, the particle size distribution function is described by a log-normal law (dispersion of 10 nm), and its form does not change during the growth of the shell on the particle surface.

It was necessary to qualitatively evaluate the parameters of the optical system for control of the characteristic diameter of two-layer particles, which realize the ratio of two scattering intensities at different angles at one wavelength and provide a resolution of 20 nm. The wavelengths of the radiation source were chosen on the basis of the size of the particles under study according to the Mie theory. Monochrome radiation sources

with wavelengths of 430, 530 and 630 nm are widely used to study particles of about 100 nm in size, and viewing angles are ranged from 5° to 170°. The refractive indices of the submicron particle and polystyrene (shells on the surface of the particle) for the wavelengths of the source of the probe radiation were chosen according to [24, 25].

Computer analysis of various combinations of the wavelengths of the radiation source and the angles of observation of scattered light has shown that it is advisable to use angles of 10° and 90° and a source of visible light. Fig. shows the operating characteristics of the ratio of two scattering intensities at different wavelengths (430, 530, 630 nm) recorded at angles of 10° and 90° respectively, depending on the diameter of the two-layer particle (if $d = 100$ nm, the ZnO particle does not have a polymer shell). The refractive indices of zinc oxide (n_1) and polystyrene (n_2) for different wavelengths are shown to the right of the graphs.

We note the following. Initially, when the thickness of the polymer is small relative to the core diameter (of zinc oxide particle), the refractive index of the particle in the shell is equal to the refractive index of the core. With an increase in the shell thickness, at some point, the refractive index begins to change rapidly and eventually becomes equal to the refractive index of polystyrene [12, 23].

As shown by the calculations, to control the thickness of the polymer shell on the surface of submicron particles of zinc oxide with a diameter of 100 nm, it is expedient to use a ratio of two scattering intensities at angles of 10° and 90° at a wavelength of

430 nm. The wavelengths of 530 and 630 nm do not allow measuring the size of the polymer shell on the surface of particles of this diameter with a resolution of 20 nm. In other words, the Mie parameter ($q = \pi d/\lambda$) should not be less than 0.75. This means that, for example, using observation angles of 10° and 90° to control the thickness of the shell on the surface of zinc oxide particles with a diameter of 200 nm, the wavelength of the radiation source should not exceed 860 nm.

Thus, to monitor the thickness of the polymer shell on the surface of zinc oxide particles (with characteristic diameter of 100 nm) with a resolution of 20 nm, the following parameters of the optical measurement system are required, realizing a ratio of two intensities: viewing angles of 10° and 90°; the wavelength of the radiation source is 430 nm. And it is possible to measure the thickness of the polymer shell on the surface of submicron particles of zinc oxide without affecting their concentration in the counting volume (under the condition of a single scattering).

Concluding the article, we would like to add that the correctness of software calculations was verified by solving several test problems, formulated on the basis of published data of experimental and theoretical calculations of the scattering intensities of particles with different parameters (size, shape, refractive index) depending on the viewing angle. In addition, we used proven mathematical programs designed to calculate various particle parameters on the basis of the Mie equations, in particular, MieScattering, MiePlot4600, etc. [26, 27]. ■