

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ПО ПОСТОЯННОЙ ВРЕМЕНИ СЕДИМЕНТАЦИИ

*Хуссейн Сафаа Мохаммед Ридха Хуссейн¹, К.Г. Каримов², Б.И. Валеев²,
Мохаммед Р. Т. М. Каид², М.Ш. Салахутдинов², А.Ж. Сахабутдинов²*

¹Университет Кербелы, 56001, Кербела, Ирак

²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

Аннотация. В статье предложена математическая модель измерения плотности полимерных частиц, используемых в качестве наполнителя в композитных материалах. Математическая модель описывает связь между постоянной времени седиментации, плотностью и вязкостью жидкости, плотностью и размерами частиц в процессе их седиментации. Модель учитывает влияние сил тяжести, гидростатической подъемной силы, сил сопротивления движению. Концентрация частиц оценивается на основе моделирования рэлеевского рассеяния. Получены аналитические зависимости, позволяющие оценить плотность частиц при известных размерах частиц или размеры частиц при известной их плотности на основе экспериментально определяемой постоянной времени седиментации.

Ключевые слова: седиментация, осаждение частиц в жидкости, измерение молекулярной массы, измерение наночастиц, измерение концентрации, рэлеевское рассеяние.

Введение

Применение полимерных волокон в качестве армирующего компонента композитных материалов привлекает внимание многих исследователей в мире. Применение различных видов наполнителей в композитных материалах позволяет повысить существенные свойства композитов. Различные виды волокон, используемые в качестве наполнителя: нано- [1] и микро-волокна, одностенные [2] и многостенные [3] углеродные волокна, углеродные частицы [4], углеродные нанотрубки [5] - позволяют моделировать композитные материалы с заданными свойствами. Использование различных полимерных волокон позволяет увеличить прочность на растяжение или сжатие, повысить упругость, огнестойкость, измерить электрическое сопротивление, повысить устойчивость к трещинам, изменять тензометрические и структурные свойства армированных материалов [6]. Химические примеси и полимерные волокна часто добавляют для улучшения механических характеристик и долговечности материала. Кроме того, использование полимерных волокон расширяет возможности для неразрушающего контроля конструкций и изделий [7–21].

Один из подходов к управлению механическими свойствами дисперсно-армированных полимерных композитов основан на формировании полимерной оболочки на поверхности дисперсных частиц их наполнителя [22–24]. При формализации математических моделей механических свойств таких композитов учитываются механические свойства полимерной матрицы, дисперсных частиц, а также полимерной оболочки на поверхности этих частиц [24]. В то же время вопрос определения механических свойств полимерных оболочек остается открытым. Это связано с тем, что толщина полимерной оболочки может варьироваться от единиц до десятков нанометров. Непосредственно измерить механические свойства (например, модуль Юнга, коэффициент Пуассона и ряд других) полимерных оболочек весьма трудно. Вместе с тем, существует подход, позволяющий определить механические характеристики полимерных частиц путем оценки молекулярной массы полимера и уточнения их механических характеристик по табличным данным [23].

Один из подходов к измерению молекулярной массы полимера основан на анализе процесса и продолжительности осаждения молекул полимера и частиц наполнителя в растворителе. Молекулы полимера легче частиц наполнителя, поэтому в растворителе сначала осаждаются частицы наполнителя, а затем частицы полимера. Определение постоянной времени седиментации основано на анализе временной зависимости концентрации частиц. А время седиментации является исходным параметром для оценки средней молекулярной массы полимера.

В работе предложена математическая модель, описывающая возможность построения зависимости постоянной времени седиментации от плотности осаждаемых частиц, взвешенных в растворителе, основанная на контроле рассеяния лазерного луча при прохождении его через растворитель с частицами. Рассмотрена измерительная система, состоящая из кварцевого контейнера с растворителем, в котором находится взвесь полимерных частиц. Через кварцевый контейнер пропускается лазерный луч, излучение которого принимается на фотодетекторе. Наличие частиц в жидкости вызывает рэлеевское рассеяние лазерного луча, вследствие которого на фотоприемник попадает лишь часть излучения, не подвергнутого рассеянию. Под действием силы тяжести частицы осаждаются, тем самым концентрация частиц в растворе снижается, одновременно с этим и уменьшается величина рэлеевского рассеяния. Анализ интенсивности светового потока, принятого на фотодетекторе в зависимости от времени, позволяет определить время седиментации, которое зависит от плотности и размеров частиц. В математической модели исследована зависимость скорости осаждения частиц от их размеров и плотности. Скорость осаждения в свою очередь связывается с постоянной времени седиментации. Приведены аналитические зависимости постоянной времени седиментации от плотности и размеров частиц.

Математическая модель

На рисунке 1, *a* приведена схема измерительной системы, на котором показан источник лазерного излучения (Laser), проходящий через кварцевый контейнер с жидкостью и взвешенными в нем частицами (выделено зеленым), излучение которого принимается на фотодетекторе (PD). Обозначим высоту контейнера как H , диаметр лазерного луча обозначим как R , положение лазерного луча по вертикали - h . Выходной ток фотоприемника пропорционален расстоянию, пройденному через контейнер, оптической плотности жидкости с частицами и мощности исходного лазерного излучения. Для того, чтобы исключить влияние мощности исходного лазерного излучения и расстояния, пройденного лучом через контейнер, а также потерь, вызванных при прохождении излучения через стенки контейнера, оптическое излучение перед контейнером делится на две части, одна из которых направляется в контейнер, а вторая мимо него. Измерения проводятся на дифференциальном фотоприемнике, который измеряет относительное затухание лазерного луча. Оптическая схема дифференциальных измерений для простоты на рисунке 1, *a* не показана. Здесь и далее, подразумевается, что все измерения проводятся по дифференциальной схеме измерения относительного затухания. Исходя из измерений относительного затухания светового потока, можно сделать вывод о концентрации частиц в жидкости [22, 23] и определить постоянную времени седиментации в процессе осаждения частиц.

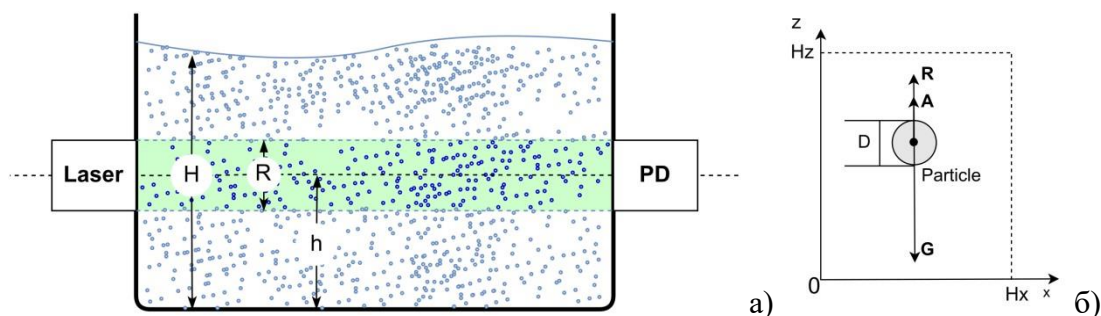


Рис.1. Схема измерительной системы (а); силы, действующие на частицу в жидкости (б): G – сила тяжести, A – сила Архимеда, R – сила гидродинамического сопротивления жидкости, D – диаметр частицы

Для упрощения математической модели предположим, что все частицы полимера в жидкости имеют одинаковый размер и массу. Движение каждой частицы в жидкости происходит под действием сил гравитации, гидростатической подъемной силы и гидродинамической силы сопротивления жидкости. Воспользовавшись вторым законом Ньютона, запишем уравнение движение частицы:

$$M \frac{dW}{dT} = \mathbf{P} + \mathbf{A} + \mathbf{F}, \quad (1)$$

где \mathbf{A} – гидростатическая подъемная сила Архимеда, \mathbf{P} – сила гравитации, \mathbf{F} – гидродинамическая сила сопротивления жидкости, \mathbf{W} – скорость и M – масса частицы, T – время. Выберем правостороннюю систему координат, направив ось oz вверх, ось ox вправо и распишем систему уравнений, определив силы.

Сила гравитации зависит от массы частицы $P = -Mg$, где g ускорение свободного падения, знак минус в силе гравитации обусловлен выбором направления оси oz . Сила Архимеда направлена в направлении, противоположном вектору силы тяжести, и равна весу жидкости, вытесненной частицей:

$$A = \rho_0 g V = \rho_0 g \frac{\pi}{6} D^3, \quad (2)$$

где V – объем частица, D – ее диаметр, а ρ_0 – плотность жидкости.

Сила сопротивления движению направлена против скорости частицы, зависит от квадрата скорости частицы, плотности жидкости, площади поперечного сечения частицы и числа Рейнольдса, которое определяет вязкость жидкости, которое при малых числах Рейнольдса запишется в виде [24]:

$$F = -3\mu\pi DW, \quad (3)$$

Знак минус связан с тем, что сила гидродинамического сопротивления всегда направлена против направления скорости движения частицы.

Получим уравнение движения в естественных переменных [24]:

$$M \frac{dW}{dT} = -Mg + \frac{\pi}{6} D^3 \rho_0 g - 3\mu\pi DW, \quad (4)$$

Преобразуем уравнение (4), записав его в безразмерной форме. Введем безразмерные переменные скорость w , и время τ , определив характерные параметры задачи размер L_0 и время T_0 . Тогда после необходимых преобразований и упрощения уравнение движения в безразмерных переменных примет вид [24]:

$$\frac{dw}{d\tau} = \alpha - \beta w, \quad (5)$$

В (5) введены обозначения для безразмерных комплексов α и β [24]:

$$\alpha = \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \frac{T_0^2 g}{L_0}, \quad \beta = \frac{18\mu T_0}{\rho D^2}, \quad (6)$$

которые полностью определяют формулировку задачи, где ρ_0 – ранее введенная плотность жидкости, ρ – плотность и D – диаметр частицы, и L_0 и T_0 – характерные расстояние и время. Параметр α определяет влияние сил гравитации и гидростатической подъемной силы, а параметр β – влияние гидродинамических сил сопротивления движению.

Характерные параметры задачи можно выбрать произвольно, вместе с тем их можно выбрать так, чтобы безразмерные комплексы α и β были одного порядка, например, $\alpha = \beta = 1$ [24]:

$$T_0 = \frac{\rho D^2}{18\mu}, \quad L_0 = \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) T_0^2 g. \quad (7)$$

Решение уравнения (5) позволяет определить зависимость скорости осаждения частицы от времени:

$$w(\tau) = \frac{\alpha}{\beta} + \left(w(0) - \frac{\alpha}{\beta} \right) e^{-\beta\tau}. \quad (8)$$

Можно показать, что последнее слагаемое в (8) с ростом безразмерного времени очень быстро затухающая функция, и скорость осаждения частиц практически мгновенно принимает свое максимальное значение:

$$w_{\text{Max}} = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (9)$$

Следовательно, можно считать, что все частицы в жидкости осаждаются с постоянной скоростью w_{Max} , определяемой соотношением (9).

Определим постоянную времени седиментации τ_0 как время, пройденное частицами от верхней границы кюветы до середины лазерного луча, и полное время осаждения τ_1 как время, пройденное частицами от верхней границы кюветы до нижней границы лазерного луча. Времена τ_0 и τ_1 определяется исходя из геометрии задачи и скорости осаждения:

$$\tau_0 = \frac{H - h}{w_{\text{Max}} \cdot L_0}, \quad \tau_1 = \frac{H - h + R}{w_{\text{Max}} \cdot L_0}. \quad (10)$$

Относительную интенсивность светового потока, проходящего через лазерный луч, в зависимости от концентрации частиц можно связать с площадью поперечного сечения луча, закрываемую частицами. Считая поперечное сечение лазерного луча кругом, и связав верхнюю границу осаждаемых частиц с максимальной скоростью осаждения w_{Max} , получим,

$$c(w\tau) = 1 - \frac{1}{\pi R^2} \int_{H-(h+R)}^{w\tau} \sqrt{R^2 - (\xi - h)^2} d\xi, \quad (11)$$

где, $c(w\tau)$ относительная интенсивность светового потока, H – высота кюветы, h – высота положения лазерного луча, R – его радиус, $w\tau$ – верхняя граница осаждаемых частиц. Интеграл (11) может быть взят аналитически, тогда зависимость $c(w\tau)$ примет вид:

$$c(w\tau) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \left(\arcsin\left(\frac{w\tau - h}{R}\right) + \frac{w\tau - h}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{w\tau - h}{R}\right)^2} \right), \quad (12)$$

что позволяет построить зависимость кривой для относительного изменения концентрации от времени.

На рисунке 2 приведена зависимость кривой относительного изменения концентрации частиц в зоне лазерного луча в безразмерных переменных. Данные приведены для кюветы высотой 0.05 м, лазерный луч с диаметром 0.01 м, расположен на высоте 0.03 м.

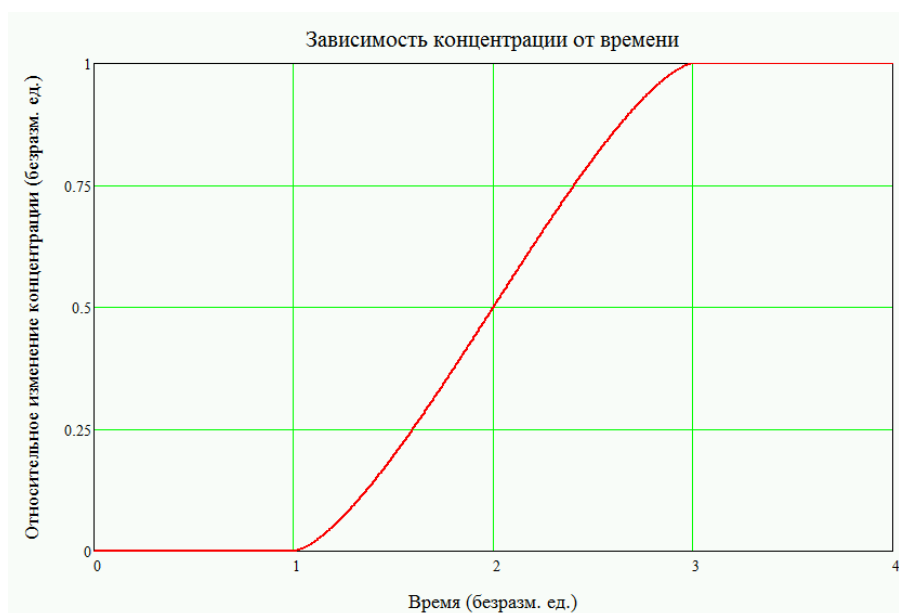


Рис. 2. Относительное изменение концентрации частиц в зоне лазерного луча в безразмерных переменных

На рисунке 3 приведены кривые прогнозируемых значений постоянной времени седиментации для частиц полимера (размером 50, 100, 150 нм) в зависимости от их плотности. По вспомогательной оси пунктирной линией того же цвета приведена максимальная скорость осаждения.

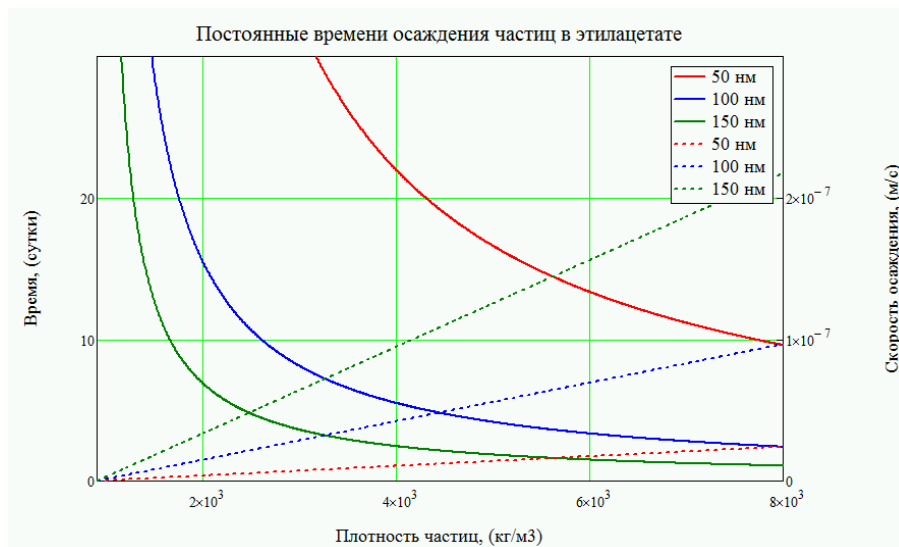


Рис. 3. Прогнозируемое значение постоянной времени седиментации и скорость осадения в зависимости от плотности частиц для частиц с диаметром 50, 100 и 150 нм (непрерывной линией обозначены кривые времени осаждения; пунктирной – скорости осаждения)

Как можно видеть из данных, приведенных на рис.3, скорость осадения частиц линейно зависит от их плотности и возрастает с увеличением размера частиц. При этом постоянная времени седиментации нелинейно убывает с ростом плотности частиц и для частиц большего диаметра постоянная времени седиментации меньше. Однако, и в том и в другом случае, постоянная времени седиментации измеряется в сутках.

Полученные зависимости были частично подтверждены экспериментальными данными, полученными в КНИТУ-КАИ на кафедре электронных и квантовых средств передачи информации.

Выводы

По результатам проведенной работы можно сформулировать следующие выводы. Была поставлена и решена задача по построению зависимости постоянной времени седиментации в зависимости от плотности жидкости, коэффициента ее динамической вязкости, плотности и размеров осаждаемых частиц. Возможность измерения постоянной времени седиментации в ходе эксперимента позволяет однозначно определить плотность, а вместе с ним и молекулярный вес частиц, при условии, что их размеры известны. Одновременно с этим можно определить и размер частиц, при условии, что известна их плотность. Эти данные должны быть полезны для экспериментаторов для верификации условий и результатов экспериментов по данным математической модели.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение номер 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020, номер темы fzsu-2020-0021) в части постановки физической задачи моделирования, верификации данных и полученных результатов и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение номер 075-03-2020-051, номер тему fzsu-2020-0020) в части построения математической модели и её реализации.

Список литературы

1. *Hoheneder, J.* The performance of stress-sensing smart fibre reinforced composites in moist and sodium chloride environments / J. Hoheneder, I. Flores-Vivian, Z. Lin, P. Zilberman, K.Sobolev // *Composites Part B: Engineering*. - 2015. – V.73. - P. 89-95, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.028>.
2. *Han, B.* A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring / B. Han, X. Yu, E. Kwon // *Nanotechnology*. - 2009. – V.44. - P. 445501, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445501>.
3. *Kim, H.K.* Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume / H.K. Kim, I.W. Nam, H.K. Lee // *Composite Structures*. - 2014. - V.107. - P.60-69, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.07.042>.
4. *Shi, L.* Mechanical and Electrical Characterisation of Steel Fibre and Carbon Black Engineered Cementitious Composites / L. Shi, Y. Lu, Y. Bai // *Procedia Engineering*. - 2017. - V. 188. - P. 325-332, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.491>.
5. *Sanchez, M.* Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fibre/epoxy composites manufactured by VARIM / M. Sanchez, M. Campo, A. Jimenez-Suarez, A. Urena // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. - V.45, (1). - P.1613-1619, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.063>.
6. *Cholker, Arvind Kumar.* Influence of Carbon Fibres on Strain Sensing and Structural Properties of RC Beams without Stirrups / Cholker, Arvind Kumar and Tantray, Manzoor Ahmad // *Karbala International Journal of Modern Science*. - 2020. - V.6, Iss.2. - Article 4. Available at: <https://doi.org/10.33640/2405-609X.1389>.
7. *Kang, I.* Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials / I. Kang, Y.Y. Heung, J.H. Kim, J.W.Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam et al. // *Composites Part B: Engineering*. - 2006. – V.37 (6). - P. 382-394.
8. *Park, J.-M.* Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission / J.-M. Park, P.-G. Kim et al. // *Composites Part B: Engineering*. - 2008. – V.39 (7–8). - P. 1170-1182.
9. *Banthia, N.* Fiber reinforced concrete for sustainable and intelligent infrastructure. In: *SBEIDCO – 1st international conference on sustainable built environment infrastructures in developing countries ENSET Oran (Algeria)*. - 2009. - V. 14.
10. *Cao, J.Y.* Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement / J.Y. Cao, D.D.L. Chung // *Cement and Concrete Research*. - 2004. – V.34 (3). - P. 481-485.
11. *Chen, B.* Damage in carbon fiber-reinforced concrete, monitored by both electrical resistance measurement and acoustic emission analysis / B. Chen, J.Y. Liu // *Construction Building Materials*. - 2008. – V.22 (11). - P. 2196-2201.
12. *Chung, D.D.L.* Piezoresistive cement-based materials for strain sensing / D.D.L. Chung // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. - 2002. – V.13 (9). - P. 599-609.
13. *Fu, X.* Contact electrical resistivity between cement and carbon fiber: its decrease with increasing bond strength and its increase during fiber pull-out / X. Fu, D.D.L. Chung // *Cement and Concrete Research*. - 1995. - 25 (7). - P. 1391-1396.
14. *Nevers, D.* Investigation of strain-sensing materials based on EM surface wave propagation for steel bridge health monitoring / D. Nevers, J. Zhao, K. Sobolev, G. Hanson // *Construction Building Materials*. - 2011. – V. 25 (7). - P. 3024-3029.

15. Hou, T.C. Electrical impedance tomographic methods for sensing strain fields and crack damage in cementitious structures / T.C. Hou, J.P. Lynch // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. - 2009. – V. 20 (11). - P. 1363-1379.
16. Hou, T.C. Conductivity-based strain monitoring and damage characterization of fiber reinforced cementitious structural components / T.C. Hou, J.P. Lynch // In: Proceedings of SPIE 12th annual international symposium on smart structures and materials. - 2005. - Proc. SPIE 5765, <https://doi.org/10.1117/12.599955>
17. Karhunen, K. Electrical resistance tomography imaging of concrete / K. Karhunen, A. Seppanen, A. Lehtikoinen, P.J.M. Monteiro, J.P. Kaipio // Cement and Concrete Research. - 2010. – V. 40 (1) - P. 137-145.
18. Li, V.C. Tensile strain-hardening behavior of polyvinyl alcohol engineered cementitious composite (PVA-ECC) / V.C. Li, S. Wang, C. Wu // ACI Materials Journal. - Am Concr Institute. - 2001. – V. 98 (6). - P. 483-492.
19. Metaxa, Z.S., Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P. Mechanical properties and nanostructure of cement-based materials reinforced with carbon nanofibers and polyvinyl alcohol (PVA) microfibrils. - 2010. – V. 270 (ACI Special Publication)
20. Wen, S.H. Electrical-resistance-based damage self-sensing in carbon fiber reinforced cement / S.H. Wen, D.D.L. Chung // Carbon. - 2007. – V. 45 (4). - P. 710-716.
21. Nguyen, D.L. Comparative electromechanical damage-sensing behaviors of six strain-hardening steel fiber-reinforced cementitious composites under direct tension / D.L. Nguyen, J. Song, C. Manathamsombat, D.J. Kim // Composites Part B: Engineering. – 2015. – V. 69 (2). - P. 159-168.
22. Хуссейн, С.М.Р.Х. Математическая модель измерения концентрации наночастиц в жидкости в процессе их осаждения. Результаты расчетов / С.М.Р.Х. Хуссейн, И.И. Нуреев, М.П. Данилаев и др.// Международный научно-исследовательский журнал. - 2021. - № 3-1 (105). - С. 89-106.
23. Akhmadeev, A.A. Influence of the Thickness of a Polymer Shell Applied to Surfaces of Submicron Filler Particles on the Properties of Polymer Compositions / A.A. Akhmadeev, E.A. Bogoslov, M.P. Danilaev et al. // Mechanics of Composite Materials. – 2020. – V.56. - P. 241–248. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11029-020-09876-4>.
24. Хуссейн, С.М.Р.Х. Математическая модель измерения концентрации наночастиц в жидкости в процессе их осаждения / С.М.Р.Х. Хуссейн, О.Г. Морозов, М.П. Данилаев и др.// Международный научно-исследовательский журнал. - 2020. - 12(102). - С. 94. DOI: 10.23670/IRJ.2020.102.12.016.

OPTICAL METHOD FOR NANOPARTICLES DENSITY DETERMINATION BY SEDIMENTATION TIME CONSTANT

Hussein Safaa Mohammed Ridha Hussein¹, K.G. Karimov², B.I. Valeev², Mohammed R.T.M. Kaid², M.Sh. Salakhutdinov², A.Zh. Sakhabutdinov²

¹University of Kerbala, 56001, Kerbala, Iraq

²Kazan National Research Technical University, A.N. Tupolev
Russian Federation, 420111, Kazan, K. Marx, 10

Annotation. The article proposes a mathematical model for measuring the density of polymer particles used as a filler in composite materials. The mathematical model describes the relationship between the sedimentation time constant, the density and viscosity of the liquid, the density and size of particles in the process of their sedimentation. The model takes into account the influence of gravity, hydrostatic lift, and resistance to movement. The particle concentration is estimated based on the simulation of

Rayleigh scattering. Analytical dependences have been obtained that make it possible to estimate the density of particles at known particle sizes or particle sizes at a known density based on the experimentally determined sedimentation time constant.

Key words: sedimentation, sedimentation of particles in liquid, measurement of molecular weight, measurement of nanoparticles, measurement of concentration, Rayleigh scattering.

Статья поступила в редакцию 08 апреля 2022г.