

Известия вузов. Строительство. 2022. № 4. С. 5–13.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2022; (4): 5–13.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.175:678.01

DOI: 10.32683/0536-1052-2022-760-4-5-13

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Анатолий Петрович Пичугин<sup>1</sup>, Владимир Федорович Хританков<sup>2</sup>,  
Александр Владимирович Пчельников<sup>1</sup>, Ольга Евгеньевна Смирнова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный аграрный университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,  
Новосибирск, Россия

**Аннотация.** Исследованы реологические характеристики полимерных лакокрасочных материалов с наноразмерными добавками, что является важным в технологическом отношении свойством. Показано, что введение различных наноразмерных добавок в определенном сочетании способствует изменению реологических свойств лакокрасочных составов, а также многих эксплуатационных параметров. При изучении процесса полимеризации лакокрасочной композиции в присутствии наноразмерных добавок установлено непропорциональное влияние на вязкость композиций, что приводит к увеличению толщины покрытия и перерасходу защитного материала на металлических поверхностях. Введение углеродных нанодобавок в сочетании с другими компонентами позволяет получить эффективный состав лакокрасочной композиции, обладающий высокой сопротивляемостью к эксплуатационным воздействиям.

**Ключевые слова:** полимерные лакокрасочные материалы, реологические характеристики, наноразмерные добавки, углеродные нанотрубки, кремнезоль, оксид висмута, металлическая поверхность

**Для цитирования:** Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В., Смирнова О.Е. Реологические свойства полимерсодержащих композиций с наноразмерными добавками // Известия вузов. Строительство. 2022. № 4. С. 5–13. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-760-4-5-13.

Original article

## **RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER-CONTAINING COMPOSITIONS WITH NANOSCALE ADDITIVES**

**Anatoliy P. Pichugin<sup>1</sup>, Vladimir F. Khritankov<sup>2</sup>, Alexander V. Pchelnikov<sup>1</sup>, Olga E. Smirnova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia

**Abstract.** Rheological characteristics of polymer paint and varnish materials with nanoscale additives, which is an important property in terms of technology, have been studied. It is shown that the introduction of various nanoscale additives in a certain combination contributes to a change in the rheological properties of paint compositions, as well as many operational parameters. When studying the polymerization process of the paint composition in the presence of nanoscale additives, a disproportionate effect on the viscosity of the compositions was found, which leads to an increase in the thickness of the coating and overspending of the protective material on metal surfaces. The introduction of carbon nanoadditives in combination with other components makes it possible to obtain an effective composition of the paint composition with high resistance to operational impacts.

**Keywords:** polymer paint and varnish materials, rheological characteristics, nanoscale additives, carbon nanotubes, silica, bismuth oxide, metal surface

**For citation:** Pichugin A.P., Khritankov V.F., Pchelnikov A.V., Smirnova O.E. Rheological properties of polymer-containing compositions with nanoscale additives. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2022; (4): 5–13. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2022-760-4-5-13.

**Введение.** Полимерные материалы обладают набором положительных качеств: высокой коррозионной устойчивостью, технологичностью переработки, хорошими защитными показателями, эксплуатационной надежностью, санитарно-гигиеническими характеристиками, эстетичностью и пр. Особое внимание занимают процессы формирования защитных полимерсодержащих покрытий, способных сопротивляться химически агрессивным жидкостям и другим эксплуатационным воздействиям. Повысить качество полимерных лакокрасочных материалов можно путем использования наноразмерных добавок. Происходящие при этом реакции взаимодействия могут быть оценены на этапах подготовки композиций из полимерных материалов, что в первую очередь отражается на реологических параметрах систем [1–3].

**Цель работы** заключается в выявлении влияния наноразмерных добавок на реологические характеристики полимерсодержащих защитных композиций.

**Теоретический анализ.** Одной из важнейших реологических характеристик жидкостей является вязкость, представляющая собой степень разрыва (истечения) вещества или сдвига элементарных слоев относительно друг друга у густой жидкости. Для большинства «ньютоновских» жидкостей наблюдается линейная зависимость между напряжением и скоростью сдвига. «Неньютоновские» жидкости кроме проявления линейной зависимости между напряжением и скоростью сдвига могут при возбуждении потока ослаблять напряжение сдвига. Кроме этих двух видов имеются жидкости,

подчиняющиеся степенному закону, у которых проявляется «кажущаяся» вязкость, меняющаяся с изменением скорости сдвига. К таким жидкостям относятся полимерштитые и многие загущенные композиции [4, 5].

Теоретическое описание реологических свойств полимерсодержащих композиционных материалов с определением вязкости системы ( $\eta_r$ ) может быть представлено уравнением Эйнштейна [4]

$$\eta_r = 1 + 2,5V. \quad (1)$$

По этому закону представляется, что в композициях, например, в суспензиях, относительная вязкость является функцией только от объемной концентрации ( $V$ ) без учета размера частиц. Учитывая, что  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ , можно представить закон Эйнштейна в следующем виде

$$\eta_{sp} = 2,5V. \quad (2)$$

Однако уравнение (2) не оправдывается для полимерсодержащих растворов, так как макромолекулы не представляют собой отдельные одинаковые несвязанные частицы. Заменяв принятую константу 2,5 на некоторую эмпирическую постоянную  $K$ , а  $V$  – произведением  $Mc$ , где  $M$  – молекулярный вес, а  $c$  – концентрация, г/л, получим

$$\eta_{sp} = KMc. \quad (3)$$

Формула (3) есть известное выражение Штаудингера, оценивающее молекулярный вес полимеров. Разделив ее на  $c$ , получим следующую зависимость, представляющую собой приведенную вязкость [6]

$$\eta_{sp}/c = KM. \quad (4)$$

При экстраполяции значения  $\eta_{sp}/c$  до нулевой концентрации получится величина, называемая характеристической вязкостью  $[\eta]$ , и зависимость (4) примет следующий вид

$$[\eta] = KM^a. \quad (5)$$

Хаггинсом установлены значения  $a$  для различных видов частиц, входящих в композицию, и выведены соответствующие значения от 0 до 2. При этом высокие значения присущи системам с распрямленными макромолекулами, а низкие величины характерны для свернутых в клубок полимерных цепей [4–6].

**Материалы и методы исследований.** Объектом исследований явился акриловый лакокрасочный материал АК-1301, широко применяемый для техники и оборудования аграрно-промышленного комплекса. В качестве наномодификаторов использовали пасту с углеродными нанотрубками (УНТ) Matrix 203 фирмы OcSiAl, оксид висмута  $Bi_2O_3$  отечественного производства, гидроксид магния, гидроксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния, оксид церия, оксид цинка, а также минеральные тонкомолотые порошки асбеста и алюмосиликатных микросфер [6–8]. Основные свойства наноразмерных добавок представлены в табл. 1.

Оценку свойств и характеристик получаемых композиций проводили на поверенном оборудовании в соответствии с действующими стандартами. Определение толщины покрытий осуществляли магнитным толщиномером МТ-201. Твердость покрытий определяли прибором «Константа ТК», адгезионную проч-

Таблица 1. Основные характеристики наноразмерных добавок

Table 1. Main characteristics of nanoscale additives

Показатель	Составы с УНТ	Диоксид титана	Оксид висмута	Оксид церия	Оксид цинка	Гидроксид магния	Диоксид кремния
Размерность, нм	1,2–50	До 100	30–50	40–80	10–80	20–100	До 60
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,4–2,9	3,9–4,3	8,5–9,8	7,2–7,7	5,3–5,65	2,1–2,45	1,96–2,6
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	140–550	700–1000	4200–5000	1200–1300	400–450	300–600	80–320
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	90–120	25–70	18–35	20–30	8–17	5–15	314–438

ность – гидравлическим адгезиметром Defelsko AT-A. Кроме того, использованы некоторые запатентованные авторские разработки [3–5].

На первом подготовительном этапе в лабораторных испытаниях использовался вискозиметр ВЗ-4, а дальнейшие исследования осуществляли на консистометре Хёппера при комнатной температуре 20 °С с различными диапазонами нагрузок. Измерения производились по второму методу с использованием конического штампа (линзы) при длине измеряемого расстояния 5 мм и объеме системы 1 см<sup>3</sup>. Для определения результатов измерений пользовались уравнением, данным в описании к прибору

$$\eta = \frac{G}{V}K = \frac{Gt}{S} \cdot 100, \quad (6)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость, сантипуаз;

$G$  – нагрузка, г;

$V$  – скорость текучести, см/с;

$S$  – путевой проход, см;

$t$  – время течения, с;

$K$  – постоянная прибора; для измерительного устройства по второму методу  $K = 100$ .

**Результаты исследований.** При проведении реологических исследований было установлено, что различные виды наноразмерных добавок по-разному влияют на вязкость материала. Были построены кривые распределения вязкости полимерной лакокрасочной композиции от количества введенной нанодобавки (рис. 1).

При введении большинства добавок в количестве до 1 % вязкость системы практически изменяется незначительно за исключением углеродных нанотрубок, что объясняется их повышенной активностью, а также высокой удельной поверхностью частиц – 90–120 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, были подтверждены оптимальные расходы нанодобавок в полимерсодержащую композицию: для углеродных нанотрубок – не более 0,10 %, а для всех остальных компонентов – от 0,01 до 1,5–2,0 %, а для оксида висмута и оксида цинка – до 5 %.

Важными технологическими и эксплуатационными показателями защитных покрытий являются укрывистость и толщина защитной пленки, что напрямую связано с расходом полимерсодержащей композиции. Стандартная толщина лакокрасочного покрытия, обеспечивающая равную плотную защитную пленку, находится в пределах от 50 до 60 мкм. Испытания защит-

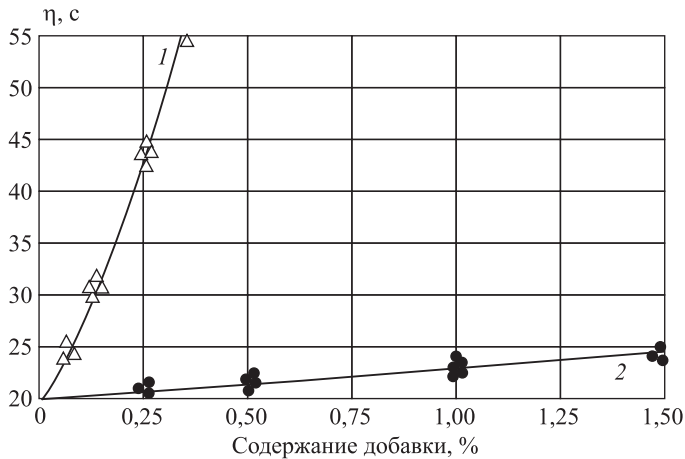


Рис. 1. Зависимость вязкости ( $\eta$ ) лакокрасочной акриловой композиции от расхода нанодобавок

1 – углеродные нанотрубки; 2 – оксид висмута, гидроксид магния, диоксид титана, гидроксид алюминия и др.

Fig. 1. Dependence of the viscosity ( $\eta$ ) of the acrylic paint composition on the consumption of nano-additives

1 – carbon nanotubes; 2 – bismuth oxide, magnesium hydroxide, titanium dioxide, aluminum hydroxide, etc

ных покрытий с нанодобавками показали, что при содержании этих компонентов более 1 % получаются покрытия с требуемыми параметрами толщины защитной пленки (рис. 2).

Однако повышенное содержание нанодобавок (более 1 %) приводит к завышенной толщине покрытия, и, как следствие, к перерасходу всей компози-

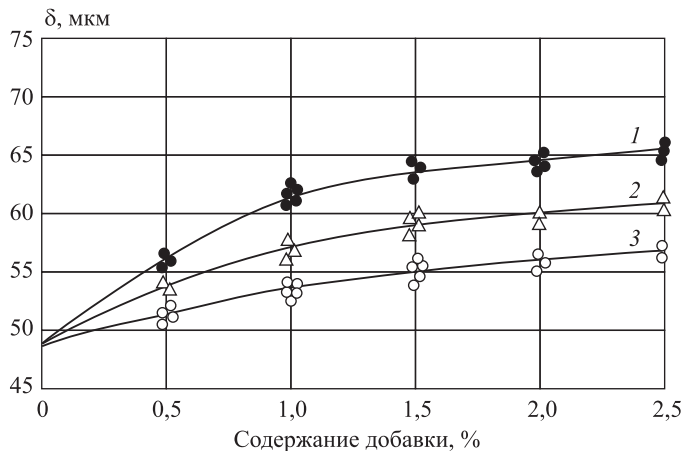


Рис. 2. Зависимость толщины лакокрасочного покрытия от содержания наноразмерных добавок

1 – оксид висмута; 2 – гидроксид магния, гидроксид алюминия; 3 – диоксид титана, диоксид кремния

Fig. 2. Dependence of the thickness of the paint coating on the content of nanoscale additives

1 – bismuth oxide; 2 – magnesium hydroxide, aluminum hydroxide; 3 – titanium dioxide, silicon dioxide

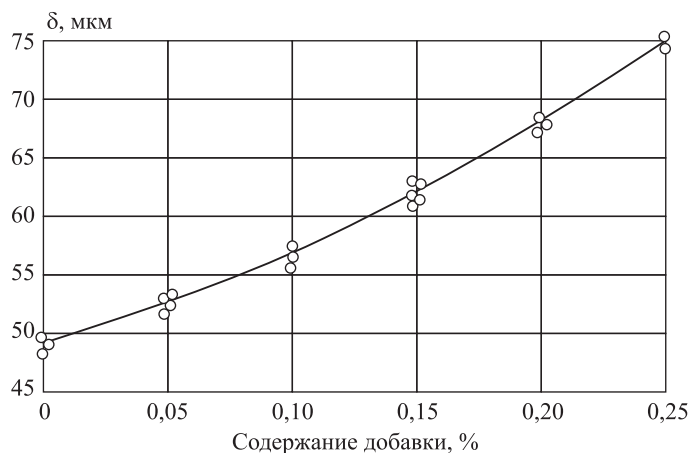


Рис. 3. Зависимость толщины лакокрасочного покрытия от содержания углеродных нанотрубок

Fig. 3. Dependence of the thickness of the paint coating on the content of carbon nanotubes

ции. Для углеродных нанотрубок содержание в композиции должно быть ограничено максимум 0,10–0,12 %, так как при большем расходе происходит резкое утолщение защитной пленки (рис. 3).

Анализ результатов реологических исследований полимерсодержащей композиции установил значительное увеличение касательного напряжения для всех составов с нанодобавками, однако самые большие показатели отмечены при введении углеродных нанотрубок и оксида висмута. Измерение исследуемых композиций при различных температурах не дало больших изменений в характере поведения композиций, хотя в целом отмечено некоторое снижение показателей динамической вязкости систем для всех составов (табл. 2).

Таблица 2. Реологические свойства акриловой лакокрасочной композиции с наноразмерными добавками

Table 2. Rheological properties of acrylic paint composition with nanoscale additives

Добавка	Содержание, %	Время, с	Касательное напряжение, дин./см <sup>2</sup>	Скорость деформации, 1/с	Вязкость, сантипуаз
Составы с УНТ	0,1	14,40	3164	1,80	243800
Диоксид титана	1,0	10,70	2366	1,80	186500
Оксид висмута	1,0	12,30	2823	1,80	213400
Оксид церия	1,0	10,10	2209	1,80	175800
Оксид цинка	1,0	11,20	2301	1,80	173900
Гидроксид магния	1,0	10,10	2455	1,80	166600
Диоксид кремния	1,0	10,20	2113	1,80	147700
Без добавок	—	8,30	1986	1,80	135200

Полученные результаты реологических исследований выявили максимальные показатели динамической вязкости для составов с углеродными нанотрубками и висмутом, что может быть отнесено за счет активности полимерной акриловой основы и возможными физико-химическими взаимодействиями этих нанодобавок. Ранее нами были разработаны составы с бинарными добавками, обеспечивающими повышенные показатели, поэтому было интересно проверить, как ведет себя лакокрасочная композиция в их присутствии. С этой целью были подготовлены композиции для реологических испытаний, в которых варьировало содержание компонентов бинарных добавок (табл. 3) [8–11].

Оказалось, что при совмещении углеродных нанотрубок с оксидом висмута наблюдается некоторое снижение касательного напряжения и динамической вязкости для всех композиций, что может быть вызвано пластифицирующим эффектом. Так, касательное напряжение композиции с бинарной добавкой составило менее 2500 дин./см<sup>2</sup>, что значительно ниже значений с монодобавками. Аналогичным образом отмечено и снижение показателя динамической вязкости до значений, не превышающих 200 000 сантипуаз. Дополнительным положительным моментом для всех составов с бинарными нанодобавками явились улучшенные технологические свойства по укрывистости и расходу композиции на единицу площади, что привело к получению устойчивых показателей толщины защитной пленки от 50 до 60 мкм. Следует также отметить, что лучший состав ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 1,0\%$  + УНТ = 0,1 %) с максимальной адгезией 4,4 МПа и твердостью по Шору 90, имеет также оптимальную толщину пленки в пределах 60 мкм.

Таблица 3. Результаты испытаний при совместном введении оксида висмута и состава с углеродными нанотрубками

Table 3. Test results for the combined introduction of bismuth oxide and composition with carbon nanotubes

Содержание, %	Средняя толщина, мкм	Твердость по Шору	Истираемость, г	Адгезионная прочность, МПа	Характер отрыва (адгезионный – когезионный), %
Без добавок	50–52	63–65	0,036–0,039	2,2–2,4	100–0
С добавками					
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 0,5 УНТ 0,05	53–55	65–68	0,030–0,033	3,6–3,8	30–70
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 0,5 УНТ 0,1	52–55	60–63	0,038–0,042	1,0–1,2	100–0
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 0,5 УНТ 0,25	51–54	70–74	0,027–0,030	3,3–3,6	80–20
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 1 УНТ 0,05	57–61	80–85	0,028–0,032	3,4–3,7	40–60
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 1 УНТ 0,1	55–59	87–90	0,021–0,025	4,1–4,4	30–70
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 1 УНТ 0,25	55–60	64–67	0,033–0,038	1,8–2,1	20–80



Таким образом, исследования подтвердили правомерность выбора лучшего сочетания при бинарном введении добавок, которое наблюдается при концентрациях  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  1 % и УНТ 0,1 %, что позволяет получать покрытие, превышающее по адгезии и другим эксплуатационным показателям композиции с монокомпонентами. На наш взгляд, это объясняется синергетическим эффектом от совместного введения  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  1 % и УНТ 0,1 %, проявляемом не только в эксплуатационных параметрах, но и по реологическим характеристикам, обеспечивающим лучшие показатели защитного лакокрасочного покрытия.

#### Список источников

1. *Каргин В.А.* Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров // Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969. 731 с.
2. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
3. *Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 330 с.
4. *Северс Э.Т.* Реология полимеров. М.: Химия, 1966. 200 с.
5. *Соколова Ю.А., Готтлиб Е.М.* Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. М.: Стройиздат, 1990. 174 с.
6. *Staudinger H.* Die hochmolecularen organischen Verbindungen. Berlin: J.Springer, 1932.
7. *Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С.* Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов. Воронеж: Науч. кн., 2016. 132 с.
8. *Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Банул В.В., Кудряшов А.Ю.* Влияние наноразмерных добавок на адгезионную прочность защитных полимерных покрытий // Строительные материалы. 2018. № 1-2. С. 39–44.
9. *Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е.* Роль нанодобавок в формировании прочного контактного слоя защитных покрытий // Строительные материалы. 2022. № 7. С. 24–30.
10. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П.* Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 280 с.
11. *Пичугин А.П., Банул В.В., Пчельников А.В.* Эффективная полимерная защита металлических объектов агропромышленного комплекса. Новосибирск, НГАУ-РАЕН, 2022. 125 с.

#### References

1. *Kargin V.A.* The role of structural phenomena in the formation of polymer properties. Progress of polymer chemistry. Moscow, 1969. 731 p. (In Russ.).
2. *Lipatov Yu.S.* Interphase phenomena in polymers. Kiev: Naukova dumka, 1980. 260 p. (In Russ.).
3. *Malkin A.Ya., Askadskiy A.A., Kovriga V.V.* Methods of measuring mechanical properties of polymers. Moscow, 1978. 330 p. (In Russ.).
4. *Severs E.T.* Rheology of polymers. Moscow, 1966. 200 p. (In Russ.).
5. *Sokolova Yu.A., Gottlieb E.M.* Modified epoxy adhesives and coatings in construction. Moscow: Stroyizdat, 1990. 174 p. (In Russ.).
6. *Staudinger H.* Die hochmolecularen organischen Verbindungen. Berlin: J.Springer, 1932.
7. *Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S.* Nanomodification of hardening systems in the structure of building composites. Voronezh, 2016. 132 p. (In Russ.).



8. Pichugin A.P., Khritankov V.F., Banul V.V., Kudryashov A.Yu. The effect of nanoscale additives on the adhesive strength of protective polymer coatings. *Stroitel'nyye materialy = Building Materials*. 2018; (1-2): 39–44. (In Russ.).
9. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Smirnova O.E. The role of nano-additives in the formation of a strong contact layer of protective coatings. *Stroitel'nyye materialy = Building materials*. 2022; (7): 24–30. (In Russ.).
10. Deryagin B.V., Krotova N.A., Smilga V.P. Adhesion of solids. Moscow, 1973. 280 p. (In Russ.).
11. Pichugin A.P., Banul V.V., Pchel'nikov A.V. Effective polymer protection of metal objects of the agro-industrial complex. Novosibirsk, 2022. 125 p. (In Russ.).

#### Информация об авторах

**А.П. Пичугин** – доктор технических наук, профессор, gmunsau@mail.ru

**В.Ф. Хританков** – доктор технических наук, профессор

**А.В. Пчельников** – кандидат технических наук, доцент

**О.Е. Смирнова** – кандидат технических наук, доцент

#### Information about the authors

**A.P. Pichugin** – DSc, Professor, gmunsau@mail.ru

**V.F. Khritankov** – DSc, Professor

**A.V. Pchel'nikov** – PhD, Ass. Professor

**O.E. Smirnova** – PhD, Ass. Professor

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Contribution of the authors:** the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 28.02.2022  
Одобрена после рецензирования 28.03.2022  
Принята к публикации 04.04.2022

The article was submitted 28.02.2022  
Approved after reviewing 28.03.2022  
Accepted for publication 04.04.2022