**«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-  
технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»**

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: 14.607.21.0110

Тема: «Разработка технологии получения филосиликатных функциональных материалов нового поколения для высокоскоростного рельсового транспорта, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной устойчивостью к внешним воздействиям»

Приоритетное направление: Транспортные и космические системы

Период выполнения: 27.11.2014 - 30.12.2016

**Цель проекта**

Реализация проекта направлена на решение проблемы разработки и совершенствовании технологий создания новых многофункциональных материалов на основе слоистых минералов подкласса филлосиликатов, поиска путей повышения эксплуатационных характеристик этих материалов, разработки принципов управления их структурой и свойствами.

Целью реализуемого проекта является повышение надежности работы и увеличение эксплуатационного ресурса объектов инженерной инфраструктуры и технических средств в области наземного транспорта, включая рельсовый, посредством использования многофункциональных наноматериалов нового поколения и конструкций на их основе, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной устойчивостью к внешним воздействиям.

Реализация проекта обеспечит повышение экспортного потенциала промышленного комплекса РФ и замещению импорта путем создания промышленной технологии получения конкурентоспособных на мировом рынке многофункциональных наноматериалов нового поколения

**Ход выполнения и основные результаты проекта**

**Этап 1 Выбор направления исследований**

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 27.11.2014 № 14.607.21.0110 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 1 в период с 27.11.2014 по 31.12.2014 гг. выполнялись следующие работы:

-выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках ПНИЭР;

- проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96;

-по результатам аналитического обзора современной научно-технической, нормативной, методической литературы и патентных исследований осуществлен выбор и обоснование оптимального варианта исследования минералов подкласса филлосиликатов;

-разработаны алгоритмы компьютерного моделирования исследуемых минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе для проведения теоретических исследований;

-разработаны программные компоненты для вычисления электронной структуры молекул и атомов адсорбата при моделировании сорбционных процессов на поверхности исследуемых минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе для проведения теоретических исследований.

При этом были получены следующие результаты:

В рамках аналитического обзора современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках ПНИЭР проанализировано современное состояние и проблемы развития отечественного высокоскоростного железнодорожного транспорта. Рассмотрены основные требования, предъявляемые к материалам и конструкциям высокоскоростного рельсового транспорта. Определены основные факторы, влияющие на безопасное и бесперебойное функционирование инфраструктуры, подвижного состава и комплекса технических средств. Проведен анализ состояния публикаций последнего десятилетия, описывающих результаты исследований филлосиликатов, и дана оценка современным тенденциям ее развития. Систематизированы данные по вопросу структуры слоистых силикатов. Описаны и обсуждены некоторые специфические и уникальные свойства отдельных представителей минералов данного подкласса. Рассмотрены методы модификации структуры и свойств природных филлосиликатов. Обсуждены особенности и общие закономерности этих процессов. Представлен анализ возможностей и перспектив практического применения слоистых силикатов. Проанализирована роль этих минералов при производстве функциональных и композиционных наноматериалов.

Обобщение и анализ полученных в ходе литературного обзора данных позволили сделать следующие выводы:

а) обеспечение высокоскоростного движения с заданным уровнем безопасности является прежде всего результатом комплексного развития подвижного состава, его составных частей, должным строительно-технологическим исполнением всех элементов и подсистем инфраструктуры. Создание новой и приведение существующей инфраструктуры и комплекса технических средств к состоянию, удовлетворяющему повышенным требованиям высокоскоростного движения, невозможно без использования новых материалов и конструкций, оптимизированных по эксплуатационным характеристикам. Для дальнейшего развития и совершенствования системы высокоскоростного движения крайне необходима и актуальна разработка новых функциональных и композиционных материалов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной стойкостью к внешним воздействиям;

б) на сегодняшний день наноструктурные материалы на основе минералов подкласса филлосиликатов находят все более широкое применение во многих отраслях промышленности. Филлосиликаты являются превосходными наполнителями, катализаторами и основными компонентами многих технически важных систем и материалов. Актуальность и востребованность этих материалов оправдана доступностью их почти в любых районах нашей страны и за ее пределами, относительно низкой стоимостью, простотой применения, специфическими свойствами, возможностью их широкой вариации. Однако в большинстве случае возможности их практического использования в естественном виде ограничены. В связи с этим необходимым является создание и совершенствование методов активирования и модифицирования этих минералов с целью улучшения комплекса их физико-химических и сорбционных свойств;

в) несмотря на повышенный интерес к филлосиликатным минералам, остаются недостаточно изученными механизмы их модификации, а также технологические аспекты получения и обработки функциональных материалов на их основе. В частности, динамика интеркалированного полимера в ограниченном межпакетном пространстве филлосиликатов и механизм полимерной интеркаляции в органомодифицированных минералах являются недостаточно изученными.

Проведенные на основе патентной информации исследования технического уровня и конкурентоспособности создаваемой технологии получения филлосиликатных функциональных наноматериалов позволили определить тенденции и перспективы развития выбранного направления разработок, оценить их технический уровень, осуществить отбор наиболее конкурентоспособных результатов интеллектуальной деятельности (РИД). Результаты анализа РИД показывают, что слоистые силикатные минералы находят широкое применение в химической, нефтегазовой, автомобильной и лакокрасочной промышленности, а также строительстве и машиностроении. Существует ряд научно-технических разработок, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик продукции путем использования для ее производства чистых и модифицированных филлосиликатов (природных и синтетических). Разработка принципиально новых решений, обеспечивающих достижение в исследуемых филлосиликатных функциональных наноматериалах технико-экономических показателей, превосходящих показатели лучших отечественных и зарубежных аналогов, возможна путем модификации их структуры, направленного воздействия на сорбционные и другие физические характеристики.

По результатам литературного анализа и патентного поиска осуществлен выбор и обоснование оптимального варианта исследования минералов подкласса филлосиликатов. Установлено, что наиболее эффективными экспериментальными методами является колебательная спектроскопия, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, методы рентгеновской спектроскопии поглощения. Сведения, полученные при помощи всего комплекса этих спектроскопических методов исследования, дают представления о структуре и свойствах модифицированных филлосиликатов, что позволяет предложить конкретные области применения исследуемых минералов, в том числе для получения функциональных наноматериалов. Все это позволяет использовать рассматриваемые методы анализа в качестве базовых при проведении исследований в рамках ПНИЭР. Для проведения теоретических исследований предлагается использование стратегии многомасштабного компьютерного моделирования, предполагающая применение вычислительных методов и подходов в соответствие со следующими масштабными уровням:

- для молекулярного и супрамолекулярного уровня - ab initio расчеты электронной структуры, физических и энергетических характеристик наиболее важных фрагментов молекулярных, супрамолекулярных адсорбатов при взаимодействии с активными центрами исследуемых минералов подкласса филлосиликатов;

- для уровня наноразмерных систем - теория функционала плотности для исследования электронной структуры и свойств минералов подкласса филлосиликатов и процессов протекающих на их поверхности, в рамках периодического подхода;

- для уровня ансамблей наноразмерных систем – молекулярные методы, включающие методы молекулярной механики и динамики, а также методы статистической физики для оценки их физических свойств с учетом внешних воздействий.

Новизна разработанных алгоритмов определяется учетом специфики исследуемых слоистых силикатов и их структурных особенностей на каждом масштабном уровне, а также возможностью точного описания поведения электронов в области ядер атомов и молекул адсорбата и интеркаляционных агентов в межпакетном пространстве.

Составные части алгоритмов, касающиеся точного описания обменного взаимодействия электронов в молекулярных и супрамолекулярных фрагментах адсорбата на межфазной границе поверхностных слоев филлосиликатов, реализованы в разработанных программных компонентах.

**По итогам заседания от 10 марта 2015 года Комиссия Минобрнауки России признала обязательства на этапе №1 по Соглашению исполненными надлежащим образом.**

**Этап 2 Теоретическое исследование поставленных перед ПНИЭР задач**

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 27.11.2014 № 14.607.21.0110 и дополнительному соглашению от 07.05.2015 года с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 2 в период с 01.01.2015 по 30.06.2015 гг. выполнялись следующие работы:

-компьютерное моделирование минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе. Теоретически исследован процесс модификации слоистых силикатов, определены характеристики химические соединений для ее осуществления и условия протекания, определены физические характеристики модифицированных минералов подкласса филлосиликатов. Установлены закономерности влияющие на получение требуемых характеристик функциональных наноматериалов;

-разработаны критериев выбора перспективных классов химических соединений для модификации минералов подкласса филлосиликатов;

-разработан метод модификации структуры минералов подкласса филлосиликатов;

-разработана методика определения и прогнозирования физических свойств минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе;

-разработана программа и методика экспериментальных исследований лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов;

-разработаны программные компоненты для обработки и интерпретации результатов экспериментальных исследований.

1. Методика определения и прогнозирования физических свойств минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе содержит рекомендации по определению и прогнозированию характеристик пластичности, лиофильности и степени интеркаляции минералов подкласса филлосиликатов и функциональных наноматериалов на их основе. Методика разработана с целью обеспечения единого, научно-обоснованного, стандартизированного подхода к оценке физических свойств пластичности и лиофильности минералов подкласса филлосиликатов и наноматериалов на их основе. Положения Методики сформированы с учетом требований ГОСТ 8.010-2013 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения», ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», РМГ 29-99 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения», Федерального закона от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», а также иных положений Государственной системы обеспечения единства измерений Российской Федерации, относящихся к разработке, стандартизации, применению методик и методов измерений и метрологического контроля за ними.

2. Программа и методики экспериментальных исследований лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов разработана с целью исследование физических свойств объекта исследований и оценка соответствия характеристик объекта исследований требованиям, установленным Техническим заданием на выполнение ПНИЭР. Программа и методики экспериментальных исследований представляет собой систематическое представление технологии проведения исследований по этапу 3 ПНИЭР и служит организационно-методической основой для решения поставленных на этапе 3 перед ПНИЭР задач. Оформление программного документа «Программа и методики экспериментальных исследований лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов» произведено по требованиям ЕСПД (ГОСТ 19.301-79, ГОСТ 19.101-77, ГОСТ 19.103-77, ГОСТ 19.104-78, ГОСТ 19.105-78, ГОСТ 19.106-78, ГОСТ 19.604-78).

3. Программа для обработки и интерпретации результатов экспериментальных исследований разработана с целью интерпретация результатов экспериментальных исследований, включающих, в том числе, данных химического анализа, спектроскопических и структурных характеристики лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов. Исходным языком программы PIRES является Fortran 90. Среда разработки, компилятор - Intel Fortran Composer XE 2011. Программа PIRES реализует следующие функции:

-получение экспериментальных данных о химическом анализе, спектроскопических и структурных характеристик лабораторных образцов;

-проведение обработки данных химического анализа, спектроскопических и структурных характеристик лабораторных образцов и расчета интегральных оценок данных характеристик;

-выдача полученных данных в формате, позволяющем проведение их оценки и анализа.

Оформление программного документа «Описание программы» произведено по требованиям ЕСПД (ГОСТ 19.101-77, ГОСТ 19.103-77, ГОСТ 19.104-78, ГОСТ 19.105-78, ГОСТ 19.106-78, ГОСТ 19.402-78, ГОСТ 19.604-78).

4. В рамках компьютерного моделирования методами квантовой механики и молекулярной динамики исследованы структура и микроскопические характеристики (механические, сорбционные и др.) нанокомпозитных структур, состоящих из полимерной матрицы и нанонаполнителей на основе частиц минералов подкласса филлосиликатов, модифицированных органическими поверхностно-активными веществами. Полученные результаты позволяют решить задачу установления связи молекулярных характеристик со структурой и макроскопическими свойствами важных данных объектов, открывают дополнительные возможности направленного синтеза филлосиликатных функциональных наноматериалов транспортного назначения с заранее заданными свойствами.

5. Определен перечень критериев, позволяющий выбрать класс химических соединений для модификации филосиликатных минералов. Разработанные критерии перспективных химических соединений учитывают специфику процесса модификации, свойства минералов подкласса филлосиликатов, их структурные особенности.

6. Метод модификации структуры минералов подкласса филлосиликатов базируется на применении катионного обмена, как наиболее эффективной основы сочетающей в себе быстрое протекание реакции и высокий процент интеркаляции, а также относительную простоту реализации. Разработанный метод модификации структуры минералов подкласса филлосиликатов является эффективным и универсальным, учитывающим кристаллохимические особенности исследуемых минералов, и предназначен для экспериментальных исследований, а также исследовательских испытаний филлосиликатных функциональных материалов для нужд высокоскоростного рельсового транспорта на следующих этапах выполнения ПНИЭР.

По результатам выполнения работ получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015616872 от 25.05.2015 г. «Расчет электронной структуры молекул и атомов адсорбата», РФ

**По итогам заседания от 20 октября 2015 года Комиссия Минобрнауки России признала обязательства на этапе №2 по Соглашению исполненными надлежащим образом.**

**Этап 3 Экспериментальные исследования поставленных перед ПНИЭР задач**

В ходе реализации проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 27.11.2014 № 14.607.21.0110 с дополнительным соглашением от «25» декабря 2015 г. № 3, от «30» июня 2015 г. № 2, от «7» мая 2015 г. № 1 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 3 в период с 01.07.2015 по 31.12.2015 гг. выполнены следующие работы:

- в рамках экспериментальных исследований определены физические свойства минералов подкласса филлосиликатов различного кристаллохимического типа, используемых как основу для создания лабораторных образцов функциональных наноматериалов путем их модификации органическими поверхностно-активными соединениями, включающие водно-физические свойства (гигроскопичность, гидрофильность), химический и фазовый минеральный состав, площадь удельной поверхности.

- на основе исследованных минералов подкласса филлосиликатов (каолинит Глуховецкий, Na-монтмориллонит Вайоминг, бентониты Кутч, Зырянский и Даш-Салахнинский) изготовлены лабораторные образцы функциональных наноматериалов в количестве 29 штук, используемых на следующем этапе исследований (исследовательских испытаниях) в качестве функциональной нанодобавки к полимерным композитным материалам и элементам конструкций высокоскоростного рельсового транспорта, улучшающей их эксплуатационные характеристики и устойчивость к внешним воздействиям. В качестве интеркалируемых модификаторов использованы катионные, неионогенные и амфотерные паверхносто-активные вещества, а также перспективные в экологическом аспекте биодеградируемые бетаины и имадозолины, в т.ч.: цетилтриметиламмоний хлорид, алкилбензилдиметиламмоний хлорид, диалкилдиметиламмоний хлорид, аминоэтилалкилимидазолин, гидроксиэтилалкилимадозолин, олеиломидопропилбетаин, кокамидопропилбетаин, алкилбетаин, дидецилдиметиламмоний хлорид, алкилтриметиламмоний хлорид, алкилдиметиламиноксид. Также изготовлены лабораторные образцы с используемыми в качестве интеркалатов диметилсульфоксидом, карбамидом, фуллереном C60;

-экспериментально исследован процесс модификации филлосиликатов, определены наиболее перспективные химические соединения для ее осуществления и условия ее протекания. Установлены закономерности и факторы, влияющие на получение требуемых характеристик функциональных наноматериалов. Изготовленные лабораторные образцы филосиликатных функциональных наноматериалов в соответствии с разработанной на этапе 2 ПНИЭР Программой методиками экспериментальных исследований лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов № 643.11160006.01 51 01-ПМ1 изучены комплексом экспериментальных методов, включающих рентгеновскую дифракцию, инфракрасную спектроскопию и методы определения гидрофильности (по краевого углу смачивания);

- на основе результатов экспериментальных исследований разработан Лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов закрепленного филлосиликатными полимерными материалами балласта для конструкций верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного рельсового транспорта;

-разработана Программа и методика исследовательских испытаний экспериментальных образцов закрепленного филлосиликатами полимерными материалами балласта для конструкций верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного рельсового транспорта.

Полученные данные позволили получить информацию об относительных положениях интеркалированных молекул, оценить характер связи между ними, установить наличие интеркалированного органического модификатора в межслоевом пространстве минералов, а также оценить изменение гидрофильной природы поверхности минералов на гидрофобную;

-разработана программа и методика исследовательских испытаний экспериментальных образцов закрепленного филлосиликатными полимерными материалами балласта для конструкции верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного Разработана программа и методика экспериментальных исследований лабораторных образцов функциональных наноматериалов на основе минералов подкласса филлосиликатов.

-разработан Лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов закрепленного филлосиликатными полимерными материалами балласта для конструкции верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного рельсового транспорта.

Проведенные экспериментальные исследования обладают научной новизной, заключающейся в следующем:

- выявлены и интерпретированы основные закономерности в изменении свойств филосиликатов при интеркаляции их органическими модификаторами различной природы, включающие, в том числе, перспективные в экологическом аспекте биодеградируемые бетаины и имадозолины, а также фуллерен C60;

- разработан способ получения композитных полимерных материалов на основе синтезированных функциональных филосиликатных наноматериалов для закрепления балластной конструкции верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного рельсового транспорта, изложенный в разработанном Лабораторном технологическом регламенте;

- впервые проведен систематический сравнительный анализ эффективности модификации минералов подкласса филосиликатов органическими соединениями различной природы (катионными, неионогенными, цвитер-ионными и др.);

- установлена корреляция между кристаллохимическими особенностями филосиликатов и адсорбционными свойствами этих минералов по отношению к органическим модификаторам различной природы;

- созданы гибридных органо-неорганических наноструктуры на основе минералов подкласса филосиликатов (монтмориллонита) и нефункционализированного фуллерена С60 перспективных в качестве наполнителей полимерных нанокомпозитов с улучшенным комплексом свойств;

- исследована возможность использования цвитер-ионных соединений для модификации каолинита.

Прикладная значимость научных результатов, полученных на отчетном этапе ПНИЭР, заключается в установлении возможности создания на основе модифицированных минералов подкласса филосиликатов функциональных наноматериалов полимерных композитных материалов с регулируемым комплексом свойств. Установленные закономерности изменения свойств филосиликатов в зависимости от природы и количества модифицирующих органических соединений, которые будут использованы при создании полимерных нанокомпозитов транспортного назначения с улучшенными механическими, барьерными и термическими характеристиками.

Полнота решения поставленной цели и задач на этапе 3 ПНИЭР достигнута путем детального и комплексного изучения изготовленных лабораторных образцов функциональных филлосиликатных наноматериалов, а также процессов, протекающих на межфазных поверхностях минералов подкласса филлосиликатов при их интеркаляции органическими соединениями различной природы.

Выполненные на этапе №3 экспериментальные исследования и изготовленные лабораторные образцы функциональных филосиликатных наноматериалов будут использованы на этапе исследовательских испытаний (этап №4 ПНИЭР) для изготовления экспериментальных образцов закрепленного филлосиликатными полимерными материалами балласта для конструкций верхнего строения железнодорожного пути высокоскоростного рельсового транспорта, с целью улучшения их эксплуатационных характеристик и стойкости к внешним воздействиям в соответствии с целью и задачами ПНИЭР в целом.