

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ
по годовому этапу научно-исследовательской работы №7.2200.2014/К в рамках
проектной части государственного задания в сфере научной деятельности
за 2016 год

1. **Тема:** Наномодифицированные полимерные композиты пониженной пожарной опасности строительного назначения
2. **Номер государственной регистрации:** 114101440008
3. **Руководитель:** Аскадский Андрей Александрович
4. **Организация-исполнитель:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»
5. **Телефон руководителя:** +7 4991359398
6. **Электронная почта руководителя:** andrey@ineos.ac.ru
7. **Интернет-адрес (URL):** mgsu.ru
8. **Сроки проведения:**
 - начало: 01.01.2016
 - окончание: 31.12.2016
9. **Наименование годового этапа:** Исследование влияния природы и содержания плазмохимически обработанных порошкообразных и волокнистых наполнителей на основные физико-механические, термические и пожароопасные свойства полимерных композитов на основе гибридного связующего. Изучение долговечности разработанных композитов и огнестойкости строительных композиций на их основе.
10. **Плановое финансирование (рублей):**
 - проведения годового этапа: 4 500 000,00 руб.
11. **Фактическое финансирование (рублей):**
 - проведения годового этапа: 4 500 000,00 руб.
12. **Коды темы по ГРНТИ:** 67.09.45 67.09.55
13. **Приоритетное направление:** Индустрия наносистем и материалов
14. **Критическая технология:** Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров
15. **Полученные научные и (или) научно технические результаты:** Разработана расчетная схема для прогнозирования проницаемости воды через полимерные нанокомпозиты с учетом химического строения полимера и его концентрации, химического строения поверхности наночастиц и их концентрации в композите и концентрации полярных функциональных групп на поверхности. Установлено, что наибольшее влияние на проницаемость оказывают размер и форма наночастиц. Рассмотрены плоские наночастицы дискообразной и прямоугольной формы. Показано, что проницаемость зависит в основном от концентрации наночастиц, их длины и ориентации в полимерной матрице. Предложенная расчетная схема позволяет предсказывать проницаемость молекул воды через полимерные нанокомпозиты, содержащие плоские наночастицы различной формы и концентрации. Проанализировано влияние распределения анизометрических наночастиц по размерам и их ориентации на проницаемость. Метод расчета компьютеризован и входит в виде

специальной опции в компьютерную программу "КАСКАД", которая позволяет осуществлять расчеты и прогноз проницаемости нанокмполитов исходя из химического строения и заданных параметров наночастиц. Проведенная экспериментальная проверка показала хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Разработана модифицированная расчетная схема для оценки температуры стеклования линейных и сетчатых полимеров. Разделены вклады атомов и атомных групп, входящих в основную и боковую цепь полимера. Предлагаемая схема позволяет избежать многочисленных поправок, присущих ранее предложенным моделям расчета температуры стеклования. Расчетные и экспериментальные значения температуры стеклования полимеров самых разнообразных классов хорошо согласуются между собой. Такая схема позволяет существенно упростить расчеты, она применима к полимерам любого химического строения, повторяющееся звено которых содержит элементы С, Н, О, N, F, Cl, Si, S. Таким образом, разделение атомных констант для элементов, находящихся в основной и боковой цепи, оказалось плодотворным. Без привлечения большого количества поправочных (подгоночных) коэффициентов осуществляется расчет температуры стеклования большого количества полимеров разных классов и разнообразного строения с хорошей точностью. Предложена вычислительная модель для оценки совместимости двух полимеров с целью прогнозирования теплофизических свойств полимерных смесей, используемых для изготовления полимерных материалов. Развита расчетная схема оценки предела вынужденной эластичности и вязкости системы «полимер+растворитель (пластификатор)». Учтено химическое строение полимера и растворителя, их межмолекулярное взаимодействие, ванн-дер-ваальсов объем и молекулярный вес повторяющегося звена, концентрация растворителя. Получены температурные зависимости вязкости. Расчетная схема компьютеризирована. Изучены процессы структурообразования, технологические и эксплуатационно-технические свойства связующих на основе эпоксидно-изоцианатных олигомеров и водных растворов силикатов натрия в широком диапазоне составов. Выявлена несовместимость компонентов органо-минеральных связующих, смешение которых приводит к получению эмульсий, структура которых «наследственно» переходит при отверждении в структуру композитов. Дисперсионная среда матричных композитов образована органическими продуктами реакций, а дисперсная фаза — продуктами поликонденсации раствора силиката. Уменьшение содержания минеральных наполнителей приводит к увеличению содержания триизоциануратов и снижению полиуретанов в композите, а увеличение силикатного модуля (переход из области жидких стёкол в область полисиликатов) - к снижению среднего размера дисперсной фазы с 10 мкм до 2 мкм. Предложено и установлено общее направление повышения физических и физико-механических свойств одноосно-армированных материалов на основе плазмохимически модифицированных волокнистых наполнителей различной химической природы (базальтового, стекло- и углеволокна) в сочетании с композиционными гибридно-органо-минеральными матрицами на основе изоцианатно-эпоксидных олигомеров с дисперсно-распределенным минеральным полимером на основе водных растворов силикатов щелочных металлов. Установлено влияние ультразвуковой обработки в процессе получения органо-минеральных олигомерных эмульсий на основе исходных сырьевых компонентов на микроструктуру и свойства отвержденных матриц, а также на их адгезионные свойства к плазмомодифицированным волокнистым наполнителям. Разработана опытная лабораторная установка по модификации волокнистых и дисперсных порошкообразных минеральных наполнителей низкотемпературной неравновесной плазмой (НТП) непрерывным способом. Данная установка применима к действующим технологиям получения армированных композиционных полимерных материалов методом пултрузии. Оригинальность технического решения установки обусловлена возможностью создания регулируемого тороидального потока ионизированного газа в межкатодной области плазмотрона, что позволяет достичь высокой эффективности комплексной модификации поверхностных и приповерхностных слоев наполнителей. Установлено влияние НТП модификации на гидрофильные и прочностные характеристики волокнистых наполнителей. При этом воздействие НТП распространяется только на поверхностный слой обрабатываемых волокон с возможностью регуляции свойств материала на глубине от 10 нм до нескольких микрон, что позволяет сохранять эксплуатационные характеристики обрабатываемого материала. Величина модифицирующего эффекта зависит от химической природы обрабатываемых материалов, времени обработки и собственных

характеристик разряда. Установлено увеличение адгезии плазмомодифицированных волокон по отношению к разработанным гибридным органо-минеральным матрицам более чем в два раза. Определено влияние степени структурных изменений разработанных полимерных композитов, которая зависит от направленно измененных свойств армирующих волокнистых наполнителей и параметров их обработки в НТНП. Полученные отвержденные гибридные связующие стабильны до 290°C. КИ составляет от 36.2 до 41.3, что позволяет отнести такие связующие к группе Г1. Установлено, что большей тепло- и термостойкостью обладают связующие на основе полисиликатов натрия. Определено влияние химических добавок, минеральных наполнителей на горючесть, дымообразующую способность и снижение кислородного индекса строительных материалов на основе различных связующих. Экспериментально установлено, что определяющим параметром, устанавливающим влияние минеральных наполнителей на воспламеняемость композита, является удельная теплоемкость наполнителя. Установлено, что производные ферроценов могут активно использоваться как эффективные дымоподаватели и антипирены за счет создания защитного слоя на поверхности материала. Такой слой предотвращает проникновение продуктов пиролиза и снижает распространение пламени. Использование диацетилферроцена и оксиэтилферроцена в эпоксидных композитах позволяет снижать коэффициент дымообразования на 49 и 60 % соответственно. Использование броммодифицированных эпоксидных олигомеров в сочетании с плазмомодифицированными дисперсными наполнителями на основе гидроксидов алюминия и магния позволяет получать матрицы с КИ 41,2, что позволяет отнести их к слабогорючим материалам группы Г1. Полученные одноосно-армированные полимерные композиты на основе разработанных составов позволили снизить расход органических полимерных сырьевых компонентов в 2 раза при увеличении прочностных показателей до 20%, повысить термостойкость более чем в 2 раза по сравнению с промышленно выпускаемыми аналогами. Разработаны и оптимизированы составы для получения полимерных композитов нового поколения на основе плазмомодифицированных сырьевых компонентов. На основании проведенного технико-экономического анализа и полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее целесообразно использование базальтового волокна для получения дисперсно-, дву- и одноосноармированных полимерных композиционных материалов строительного назначения пониженной пожарной опасности. Разработано научное обоснование химической и физической модификации структуры и свойств ПСМ с целью снижения их пожарной опасности и повышения эксплуатационных характеристик, подтвержденное экспериментально. За счет применения реакционноспособных замедлителей горения, дымоподавателей (производные ферроцена) и неорганических наномодификаторов, а также обработки минеральных наполнителей и пигментов низкотемпературной неравновесной плазмой, приводящих к изменению механизма и макрокинетики пиролиза ПСМ, росту коксообразования материалов при горении, снижению выхода горючих и токсичных газов, улучшению их эксплуатационных свойств; На основании установленных зависимостей КИ материалов от относительного содержания разлагающихся и неразлагающихся минеральных наполнителей, диэфирных и фосфатных пластификаторов, бром- и фосфорсодержащих антипиренов разработан метод оценки эффективности антипиренов, наполнителей, пластификаторов и других целевых добавок в снижении горючести ПСМ; Показана перспективность применения нанодобавок (фториды щелочных и щелочноземельных металлов, фторидов и борфторидов металлов переменной валентности) и реакционноспособных ФОС в повышении эксплуатационных показателей и снижении пожарной опасности при получении полимерных композитов. Полученные данные по созданию пожаробезопасных полимерных композиционных строительных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками показали эффективность развития плазмохимической обработки широкого круга тонкодисперсных и волокнистых наполнителей, модифицирующего влияния низкотемпературной неравновесной плазмы на физико-химические свойства макро- и микроструктуру поверхности и фазовый состав наполнителей и способности наномодифицированных веществ влиять на структуру и свойства полимерных композиционных материалов.

16. Полученная научная и (или) научно-техническая продукция: В соответствии с планом выполнения работ на 2016 г. были получены следующие результаты, представляющие научный и

научно-технический интерес. На основании полученных данных за предыдущие отчетные периоды были разработаны способ и установка для модификации в НТП поверхностных и приповерхностных слоев различных наполнителей (на нано- и микроуровне), подобран и оптимизирован состав связующего, обладающего пониженной пожарной опасностью для создания композиционных материалов строительного назначения. Для проектирования состава и дальнейшей его оптимизации была адаптирована компьютерная программа «Каскад», основанная на методе Аскадского-Матвеева. В настоящее время программа позволяет рассчитывать около 60 физических характеристик линейных и сетчатых полимеров, а также низкомолекулярных органических жидкостей, которые являются растворителями для полимеров, осуществлять компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами, интервалы которых введены пользователем, получать зависимости свойств от температуры, концентрации пластификаторов и наночастиц, их формы и размеров, а кроме того это единственная программа, позволяющая рассчитывать физические свойства полимерных сеток. Для расчета физических свойств полимеров на основе химического строения повторяющегося звена использован метод атомных физических констант, в котором фундаментальной характеристикой является ван-дер-ваальсов объем атомов, составляющих повторяющееся звено линейного полимера или повторяющийся фрагмент сетчатого полимера. Разработаны эффективные способы снижения пожарной опасности и повышения физико-механических показателей полимерных композиционных материалов различного функционального назначения с использованием в качестве полимерных матриц различных типов полимеров - как термопластов, так и реактопластов. На основании установленного влияния реакционноспособных фосфорорганических соединений (ФОС) на технологические, эксплуатационные и пожарно-технические свойства полимерных композиционных материалов показана возможность получения слабогорючих, не тлеющих после удаления пламени изделий с высокими эксплуатационными показателями. Разработаны теоретические положения и экспериментально подтверждена возможность оценки горючести полимерных композиционных материалов методом кислородного индекса (КИ) с учетом термодинамических и термохимических показателей материала, тепловых потерь различной природы при горении полимерных материалов и других параметров. Это позволяет прогнозировать горючесть разрабатываемых материалов на основе различных полимеров. Разработано научное обоснование химической и физической модификации структуры и свойств полимерных композиционных материалов с целью снижения их пожарной опасности и повышения эксплуатационных характеристик, подтвержденное экспериментально. За счет применения реакционноспособных замедлителей горения, дымоподавителей (производные ферроцена) и неорганических наномодификаторов, а также обработки минеральных наполнителей и пигментов низкотемпературной неравновесной плазмой, приводящих к изменению механизма и макрокинетики пиролиза полимерных композиционных материалов, росту коксообразования материалов при горении, снижению выхода горючих и токсичных газов, улучшению их эксплуатационных свойств. На основании установленных зависимостей КИ материалов от относительного содержания разлагающихся и неразлагающихся минеральных наполнителей, диэфирных и фосфатных пластификаторов, бром- и фосфорсодержащих антипиренов разработан метод оценки эффективности антипиренов, наполнителей, пластификаторов и других целевых добавок в снижении горючести полимерных композиционных материалов. Разработаны оптимальные составы и технология производства модифицированных конструкционных и отделочных материалов, защитных монолитных покрытий и покрытий пола, защитно-покровных материалов для тепловой изоляции на основе различных полимеров, обладающих пониженной пожарной опасностью и улучшенными эксплуатационными показателями за счет химической модификации связующих, изменения структуры и характера взаимодействия между основными компонентами. Установлена корреляция КИ материалов с предельной концентрацией кислорода при распространении пламени по горизонтальной поверхности, критической плотностью теплового потока воспламенения и другими показателями горючести. Это позволяет использовать метод кислородного индекса для разработки ПСМ пониженной горючести различного целевого назначения. Осуществлена оптимизация составов гибридных связующих для базальтопластиков. Сравнительный анализ свойств разработанных полимерных композиционных материалов с выпускаемыми аналогами с одноосно армированными волокнистыми наполнителями

на основе полиуретановых или эпоксидных полимерных матриц выявил, что по прочностным характеристикам разработанные составы находятся на уровне или выше аналогов, а по щёлочестойкости и теплостойкости превосходят их до двух раз.

17. Ключевые слова и словосочетания, характеризующие результаты (продукцию):

Гибридные органо-минеральные связующие, дымоподаватели, заливочные пенофенопласты, изоционаты, кислородный индекс (КИ), компьютерная программа «Каскад», компьютерный синтез полимеров, метод Аскадского-Матвеева, модификация поверхностных и приповерхностных слоев, наполнители, неорганические наномодификаторы, низкотемпературная неравновесная плазма (НТНП), олигомеры, оценка горючести, повышение эксплуатационных характеристик, полимерные строительные материалы, полимеры, полиуретаны, прогнозирование горючести, производные ферроцена, реакционноспособные фосфорорганические соединения (ФОС), резольные пенофенопласты, способ модификации в НТНП, снижение пожарной опасности, способы повышения физико-механических показателей полимерных строительных материалов, способы снижения пожарной опасности, установка для модификации в НТНП, химическая и физическая модификация структуры и свойств ПСМ, эпоксидные связующие.

18. Наличие аналога для сопоставления результатов (продукции): В качестве аналога взят патент SU 1761903 «Полимерное связующее для композитной арматуры» от 20.10.2013 г. Было проведено сравнение характеристик аналога и композитной арматуры на основе гибридных органо-минеральных полимерных матриц и модифицированного волокнистого минерального наполнителя. Установлено увеличение значений теплостойкости по Вика с 200 град до 260 град, модуля упругости при изгибе - с 75000 до 83000 МПа, КИ - с 18,6 до 41,3 по сравнению с аналогом. По группе горючести аналог можно отнести к горючим материалам (Г4), а разработанный материал - к слабогорючим (Г1). В следствие замены 50%полимерной составляющей композитной арматуры на доступное и дешевое неорганическое сырье снижение стоимости конечного продукта может достигать до 25%.

19. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР:

- а) по новизне: результаты являются новыми
- б) по широте применения: в рамках организации или предприятия
- в) в области получения новых знаний: в области создания новых материалов, продуктов, процессов, устройств, услуг, систем, методов, технологий (для экспериментальной разработки)

20. Степень готовности полученных результатов к практическому использованию (для прикладного научного исследования и экспериментальной разработки): выполнен прототип (установки, методики, системы, программы и т.д.)

21. Предполагаемое использование результатов и продукции: Полученные результаты предполагается использовать для производства конструкционных (разнообразные стекло-, базальто- и углепластики, полимеррастворы и полимербетоны) и отделочных материалов для стен и пола, сантехнического оборудования, полимерных труб, кровельных, антикоррозионных и гидроизоляционных материалов. Полимерные материалы широко применяют для восстановления и усиления разрушенных вследствие коррозии и механических нагрузок бетонных и железобетонных конструкций, для защиты от радиации и обеспечения длительной работоспособности сооружений, эксплуатируемых в коррозионно-активных и техногенных средах. Создание полимерных композиционных материалов с пониженной пожарной опасностью, обладающих высокими эксплуатационными показателями позволит снизить выделение дыма и токсичных продуктов при их пиролизе и горении, приводящих к гибели людей при пожарах и сократить материальный ущерб от возгорания.

22. Форма представления результатов: Аннотированный отчет, отчет о выполнении показателей проекта, финансовый отчет, научно-технический отчет.

23. Использование результатов в учебном процессе: использование в преподавании существующих дисциплин

24. Предполагаемое развитие исследований: Введение различных химических соединений в область низкотемпературной неравновесной газоразрядной плазмы для обеспечения целенаправленной модификации поверхности материалов, в том числе и за счет образования наноразмерных покрытий для повышения их адгезии к полимерной матрице. Дальнейший поиск путей снижения горючести и повышения эксплуатационных характеристик изделий на основе полимерных связующих. Разработка новых типов гибридных органо-минеральных матриц для полимерных композиционных материалов.

25. Количество сотрудников, принимавших участие в выполнении работы и указанных в научно-технических отчетах в качестве исполнителей приведено в приложении №1

26. Библиографический список публикаций, отражающих результаты научно-исследовательской работы приведен в приложении №2

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный
исследовательский Московский
государственный строительный университет»

М.П.

Руководитель проекта

(подпись)

А.А. Волков

(подпись)

А. А. Аскадский