



eНано

Самовосстанавливающиеся связующие из биовозобновляемого сырья

Полежаев Александр Владимирович
Заведующий лабораторией
Функциональных композиционных
материалов МИЦ «Композиты России»

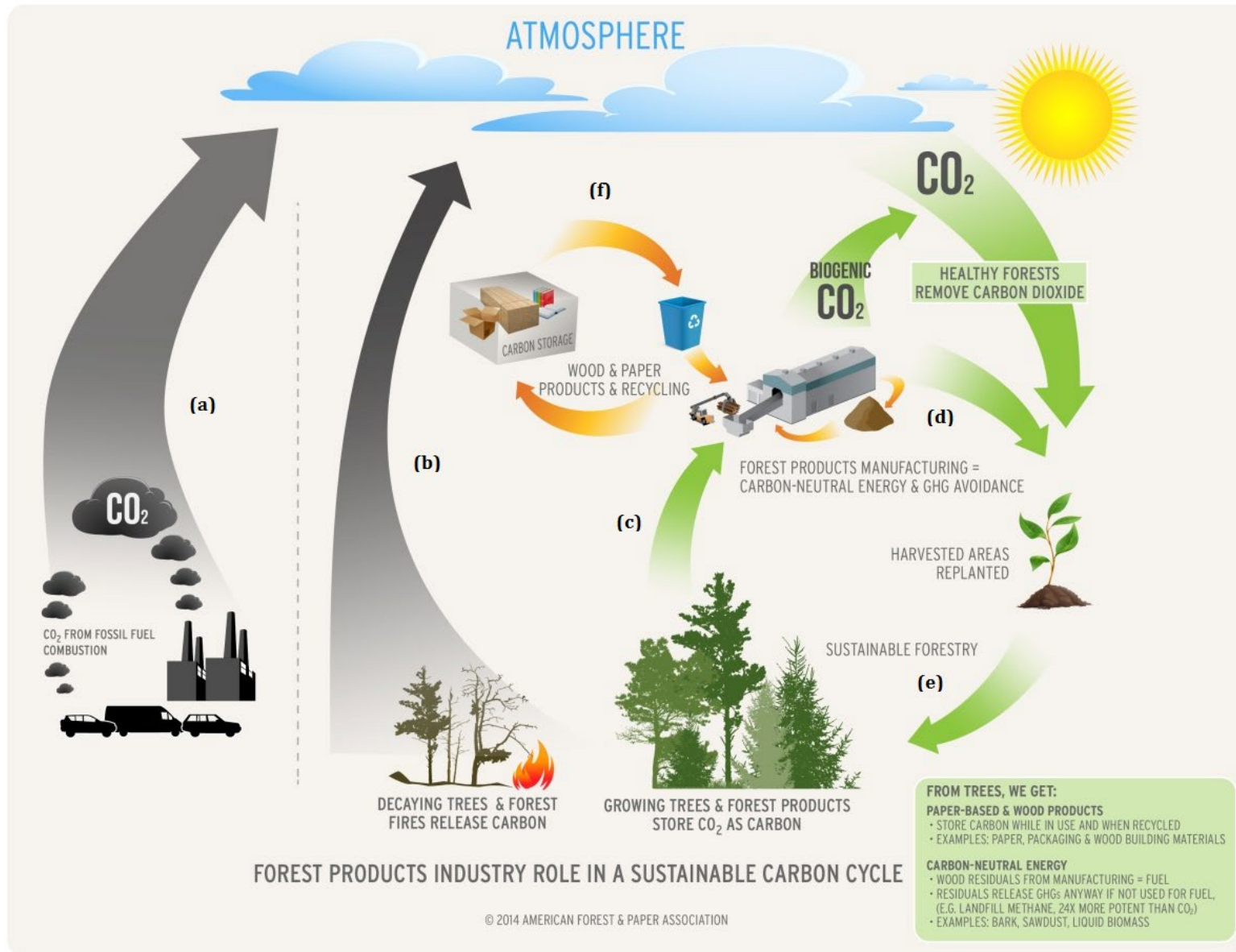




О СПИКЕРЕ

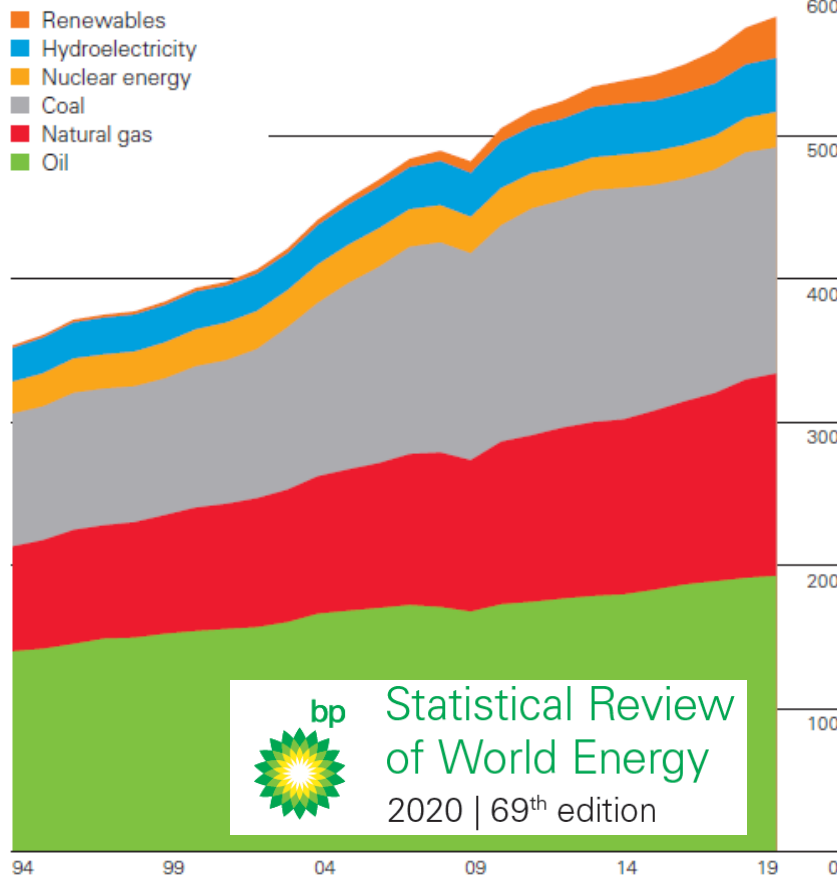
Кандидат химических наук, доцент кафедры СМ-13 МГТУ им. Баумана, заведующий лабораторией функциональных композиционных материалов центра МИЦ «Композиты России», заведующий лабораторией гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН

Углерод-нейтральный цикл

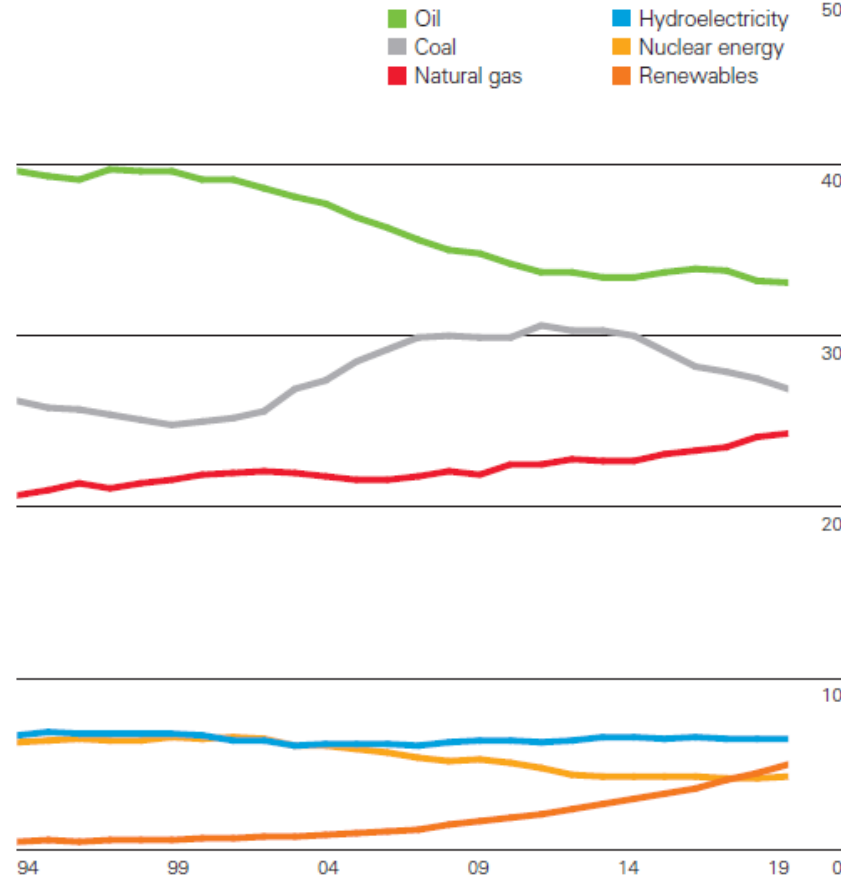


Мировое потребление энергии

World consumption
Exajoules

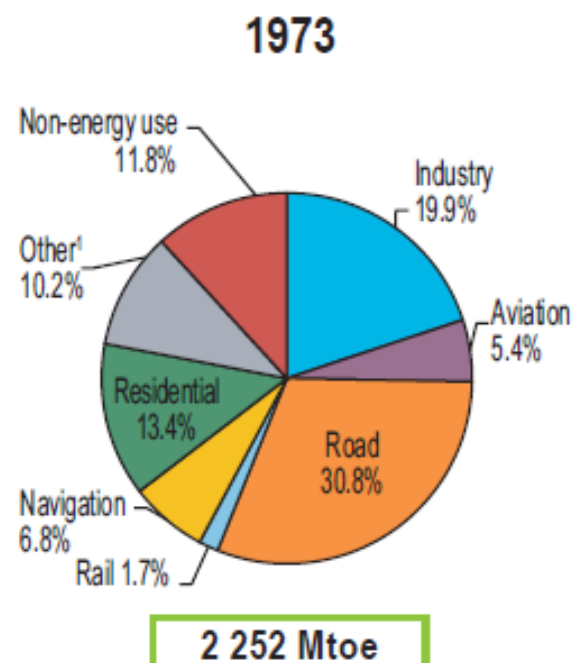
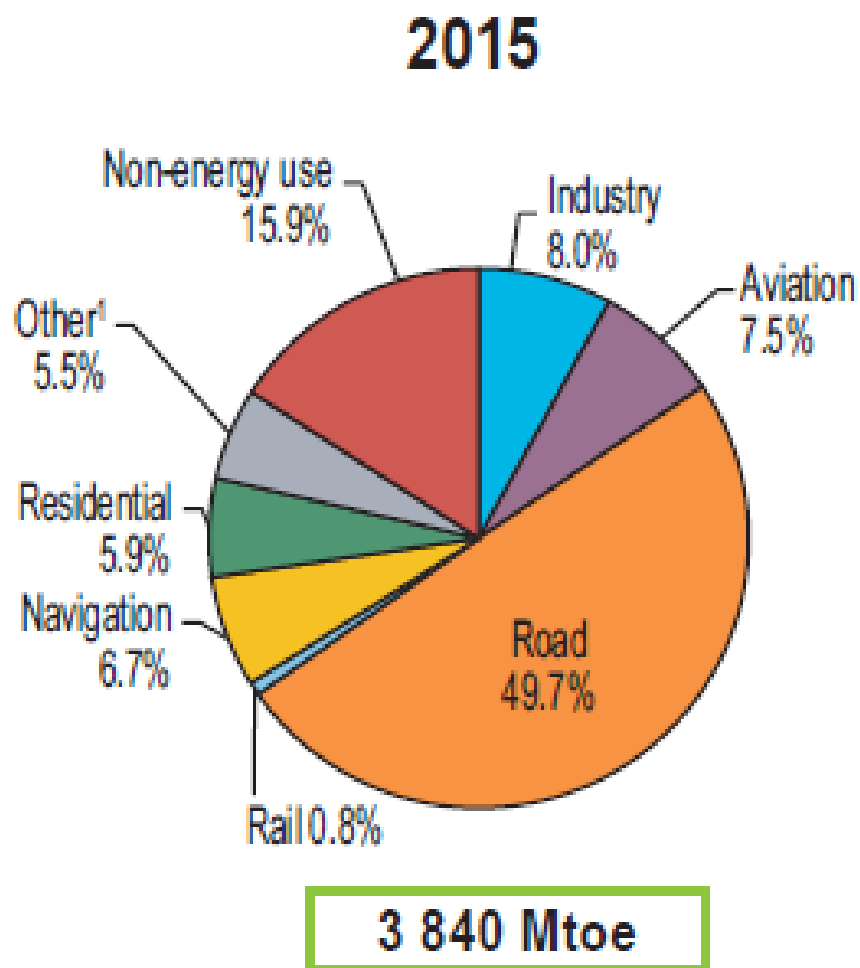


Shares of global primary energy
Percentage



~ 15% энергии, ~ 10% химикатов и ~ 2% полимеров были произведены из неископаемого сырья в 2019 г.

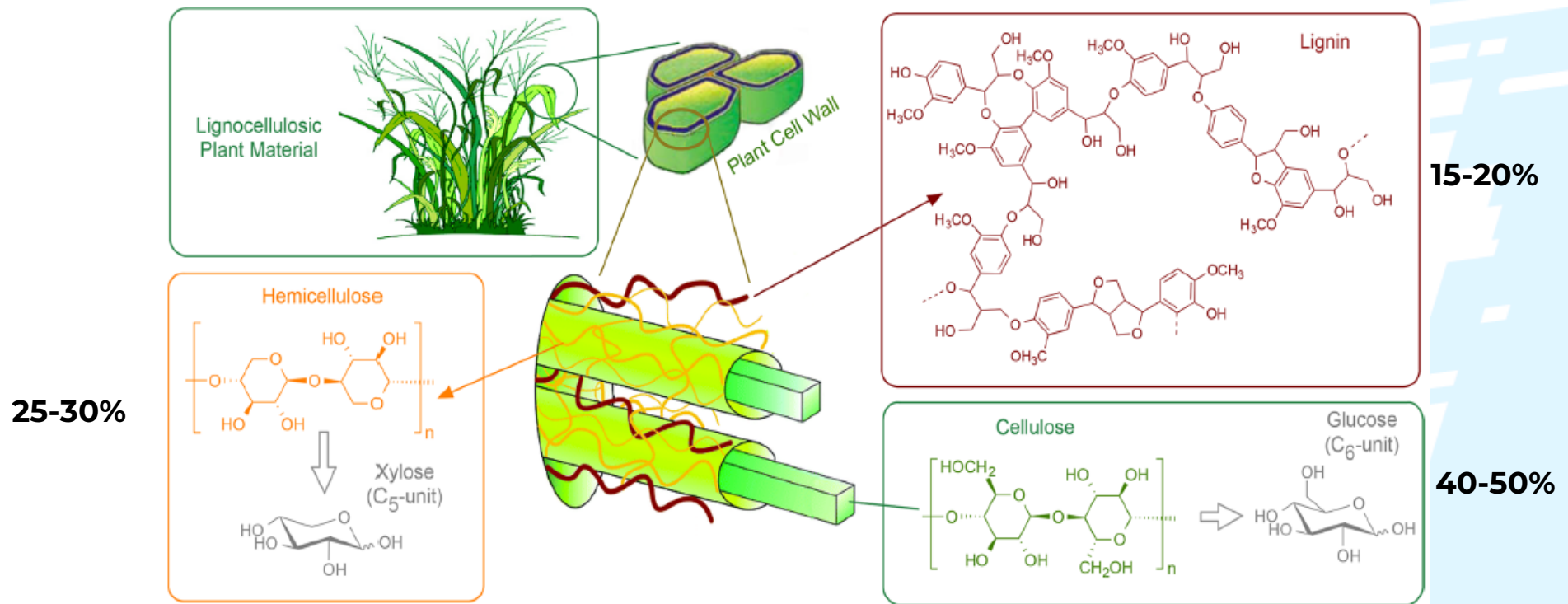
Пути использования ископаемого углерода



1. Includes agriculture, commercial and public services, non-specified other, pipeline and non-specified transport.

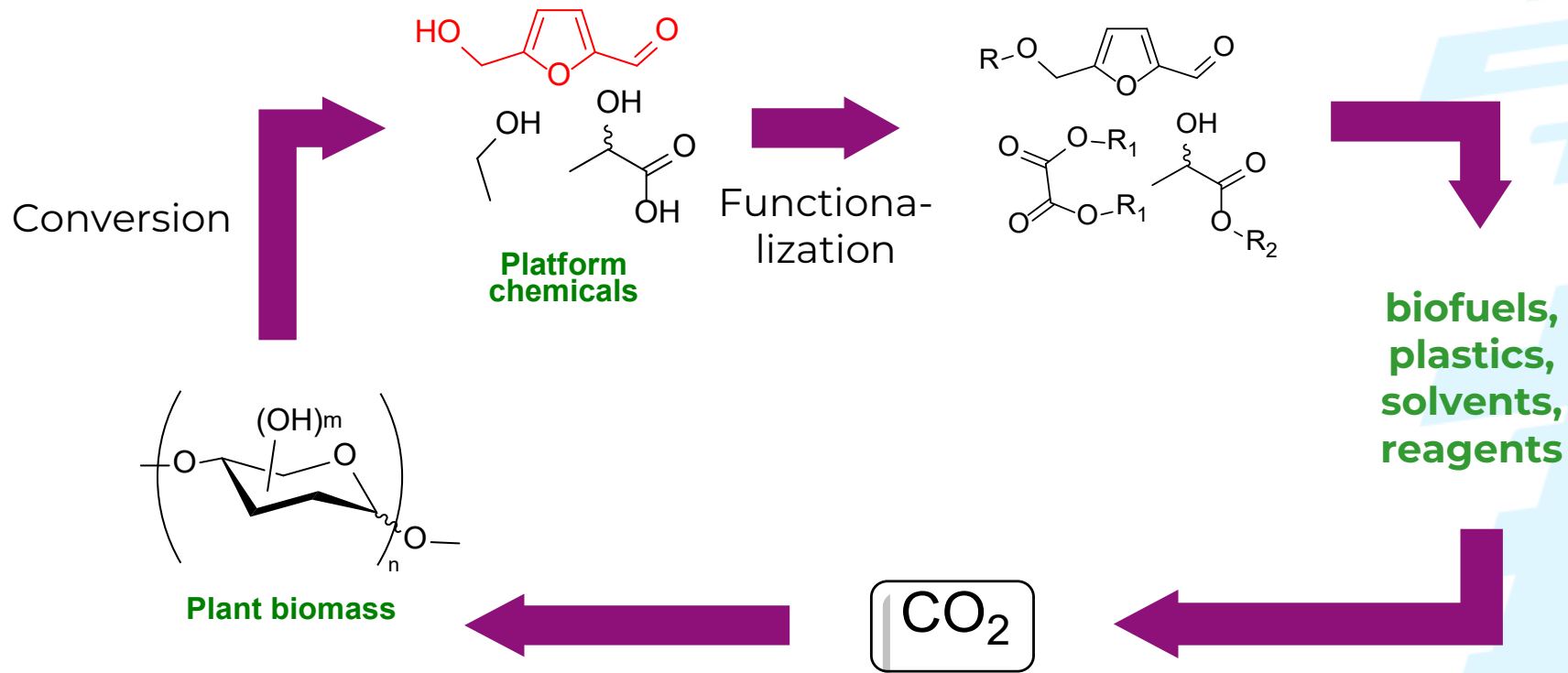


Основные компоненты растительной биомассы



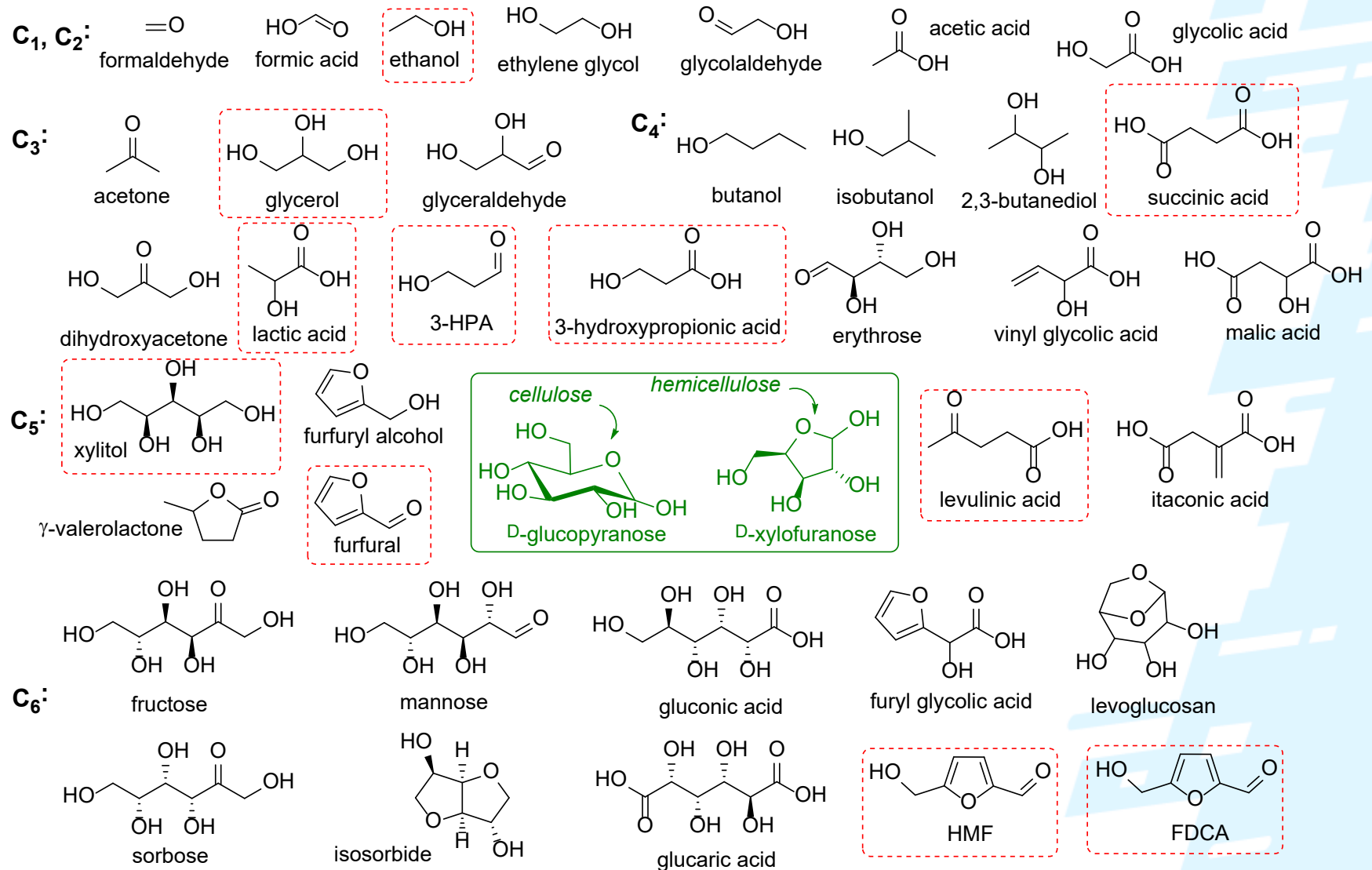
- **Мировой запас биомассы $2.4 \cdot 10^{12}$ тонн**
- **Ежегодное воспроизводство 10^{11} тонн, что эквивалентно 25 трлн кВт энергии, в 1.4 раз больше чем мировое потребление**

Растительная биомасса = возобновляемый углерод



- Производство растительной биомассы 1×10^{11} тонн углерода в год
- Платформенные химикаты для химической промышленности 21 века

Основные продукты конверсии биомассы



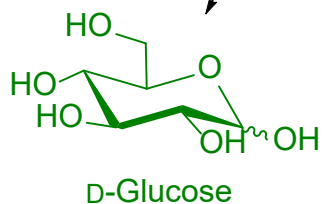
 platform chemicals

Химические платформы из биосырья

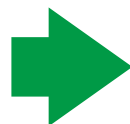
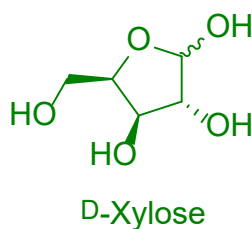
BIOMASS



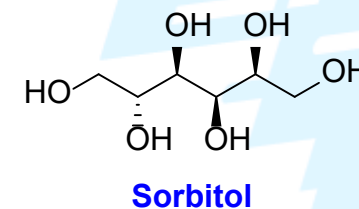
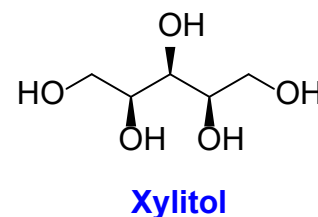
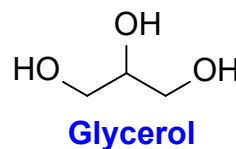
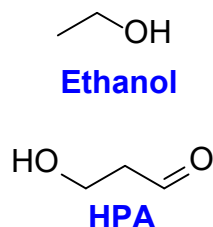
Cellulose



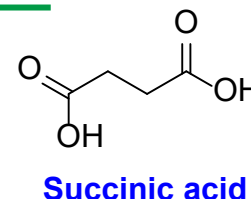
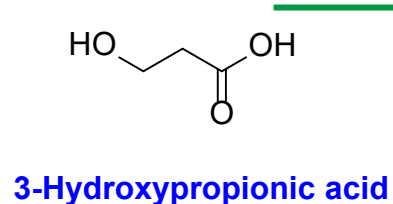
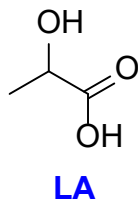
Hemicellulose



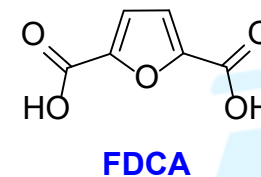
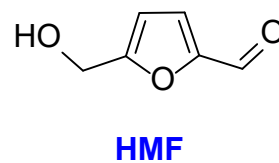
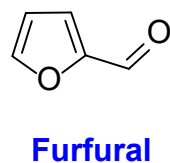
alcohols



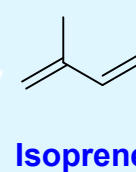
acids



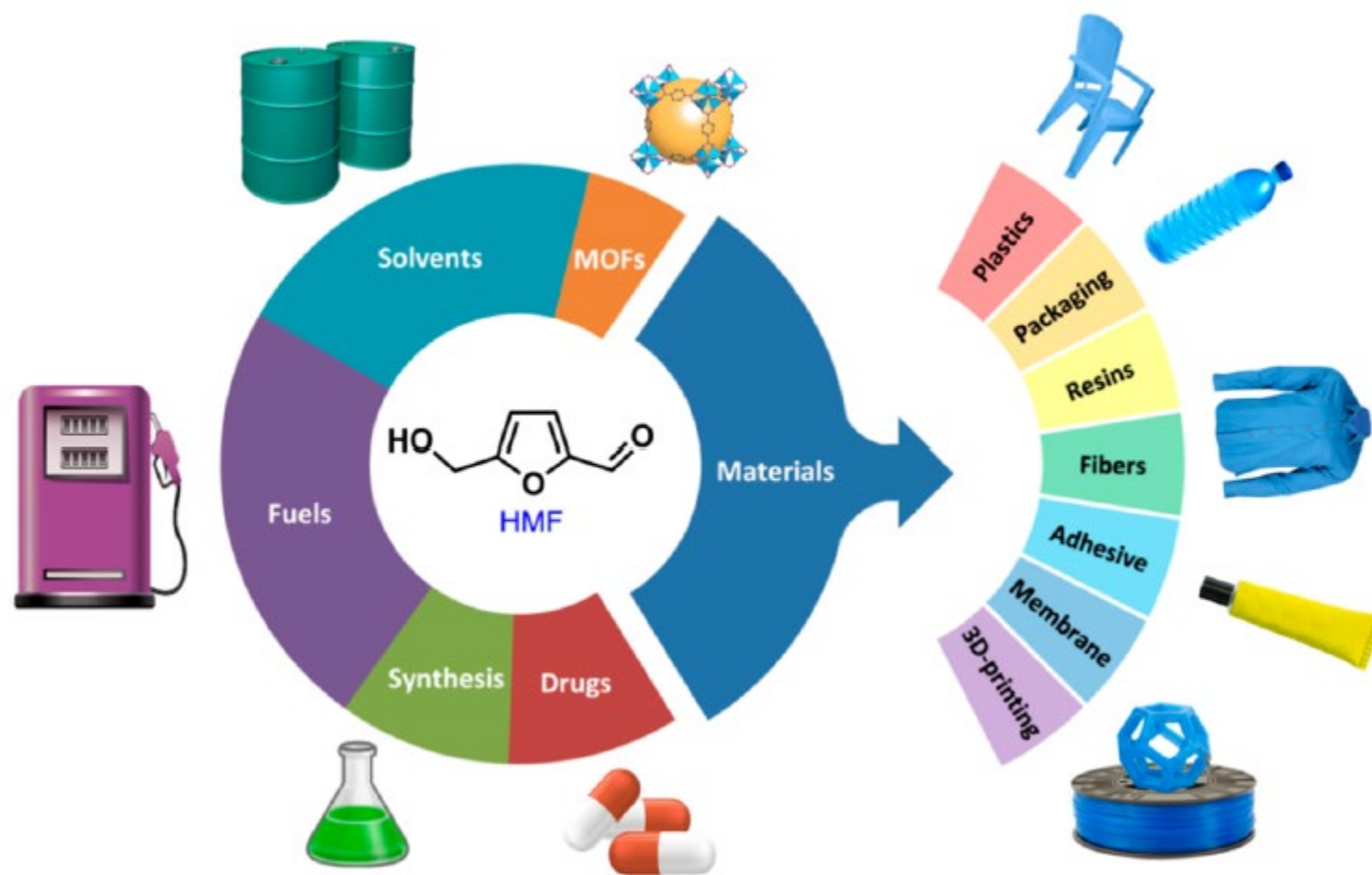
furanics



bio hydrocarbons



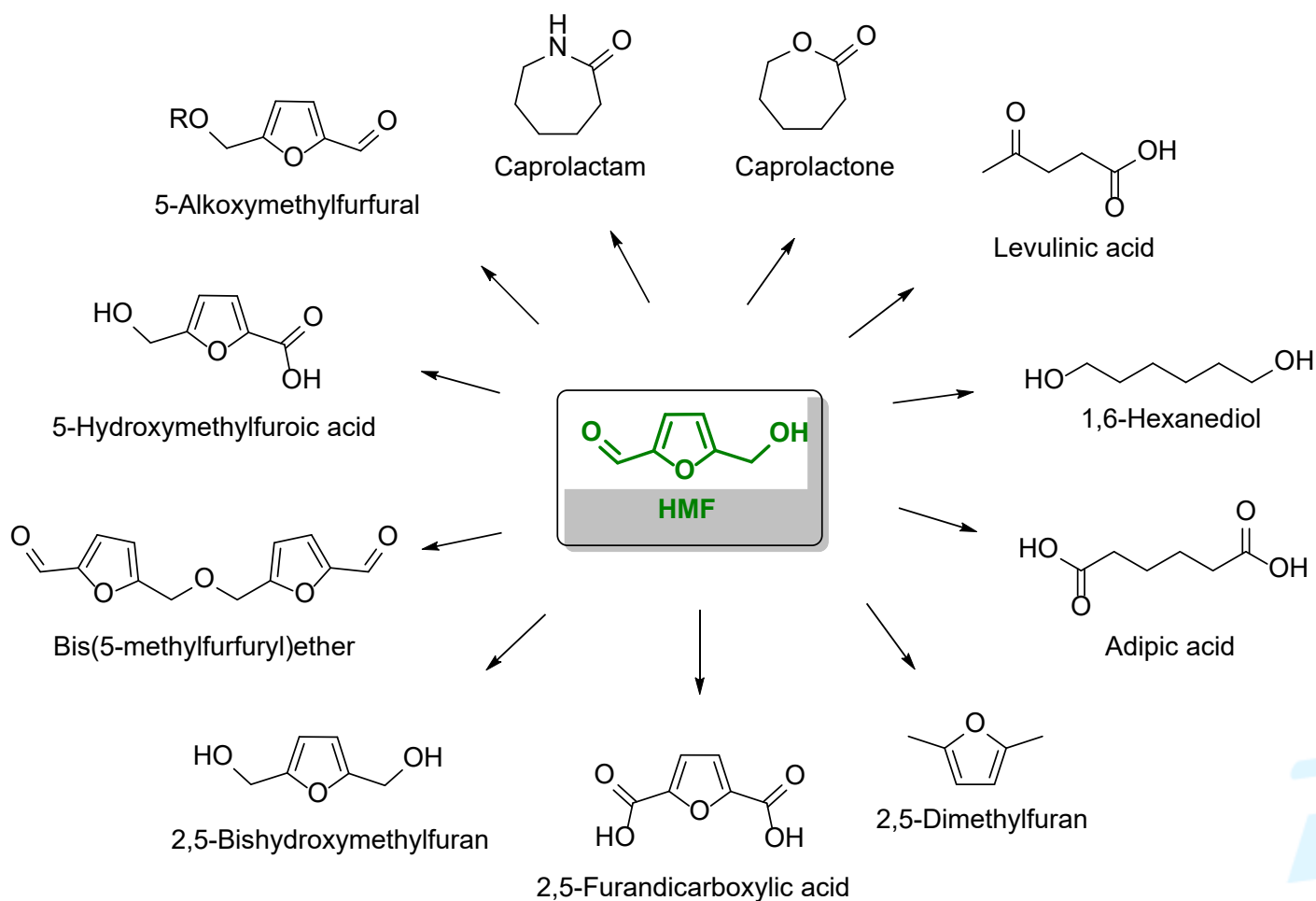
Спящий гигант устойчивой химии



~20000
научных
статей
за 2010-2020

Мономеры для полимеров и связующих

промышленное
производство HMF
200 ТОНН В ГОД



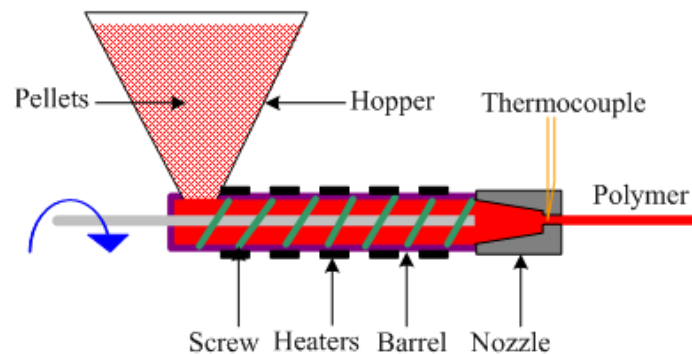
Термопласты и реактопласты

Линейные полимеры

Переработка – плавление

Полиэтилен
Полиметилметакрилат
Полистирол
Поливинилхлорид
Полиамиды
Полиэтилентерефталат

Extrusion of polymers

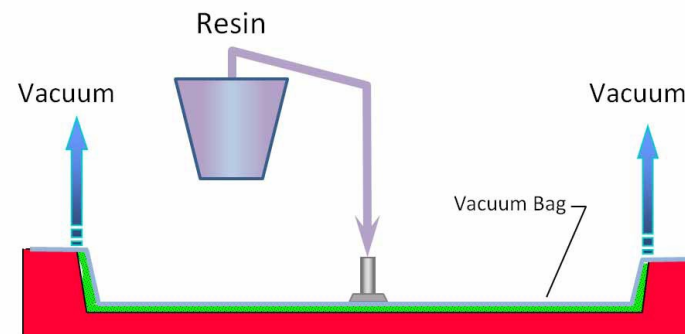


Сшитые полимеры

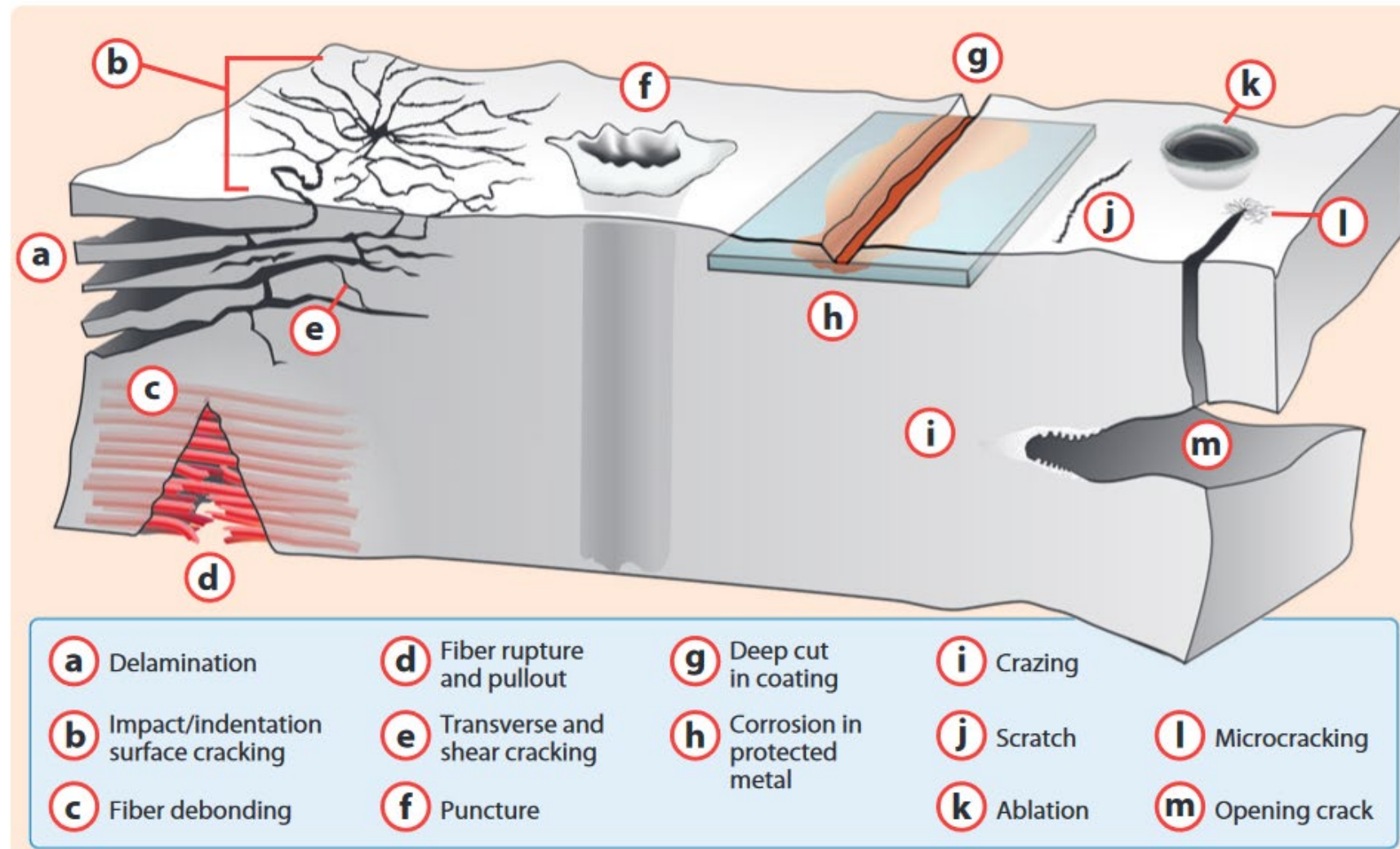
Processing – curing

Эпоксидные смолы
Фенолформальдегидные смолы
Полиуретаны
Резина
SMC/BMC

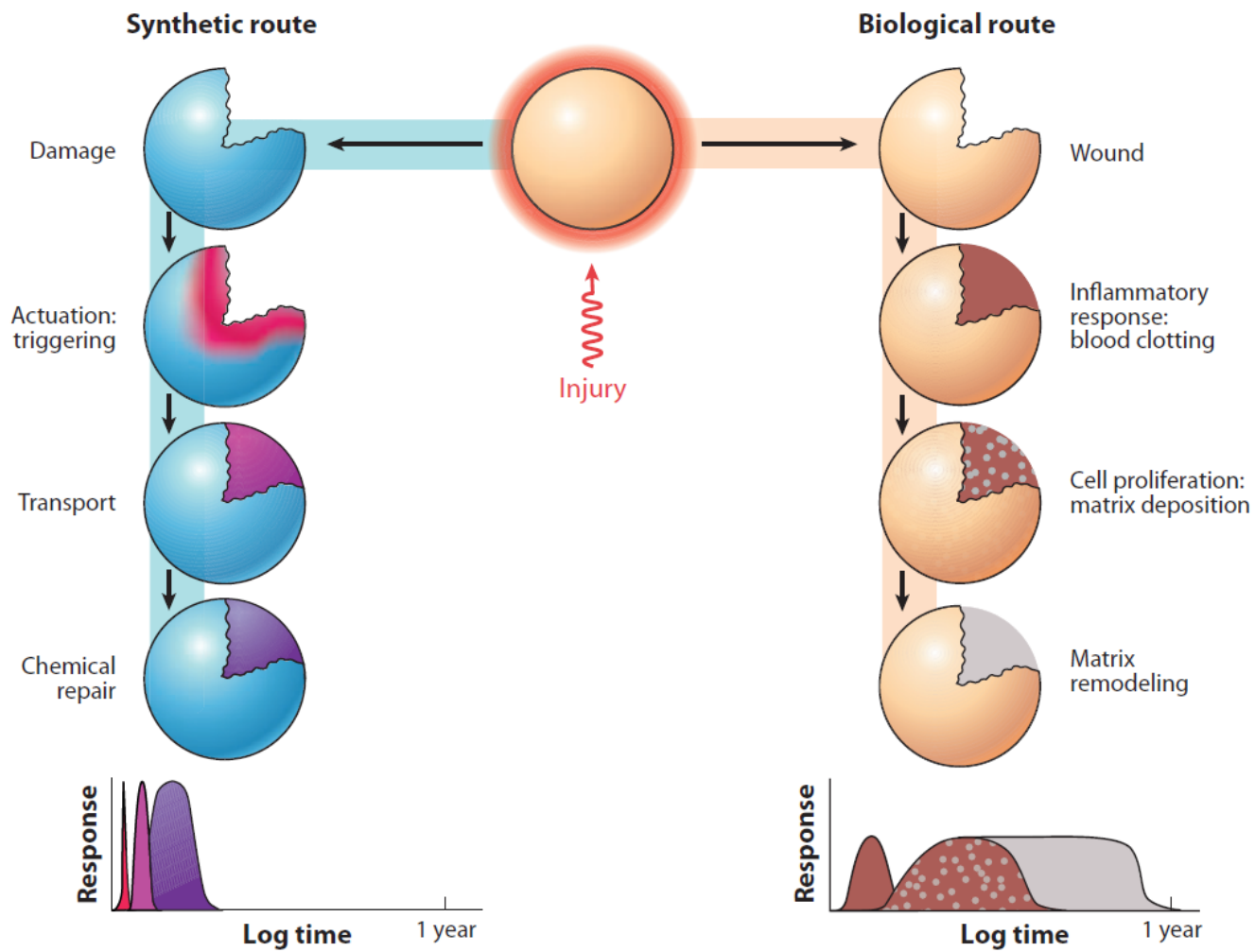
Vacuum Infusion Processing



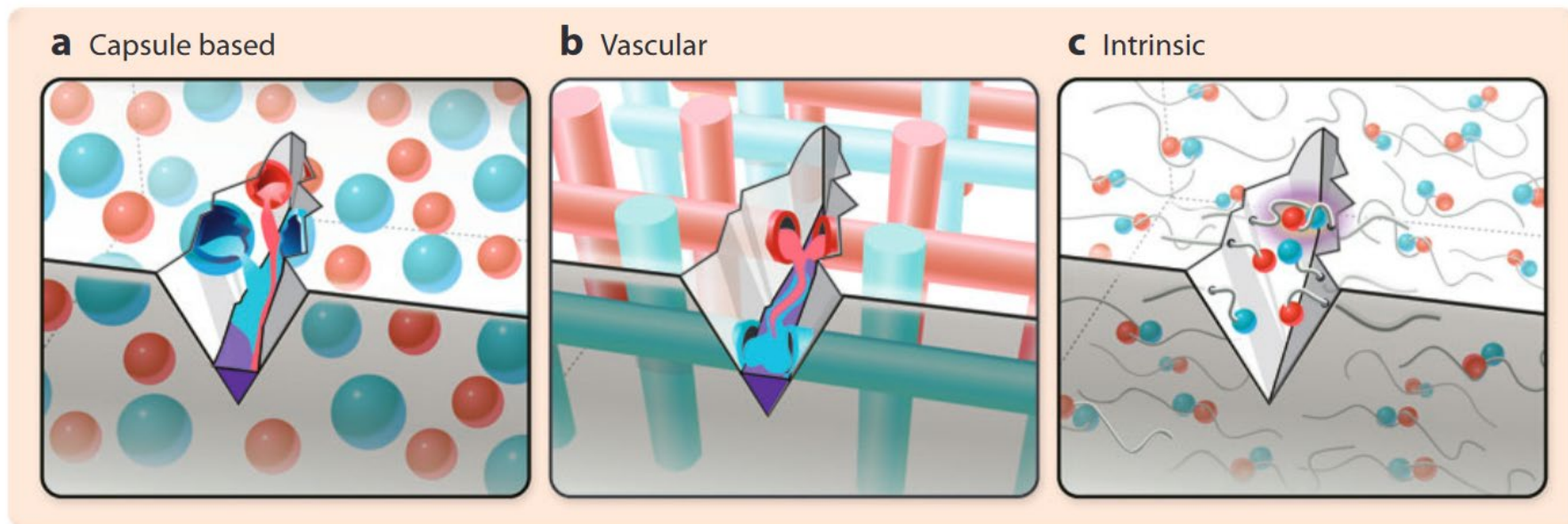
Проблемы реактопластов и ПКМ из них



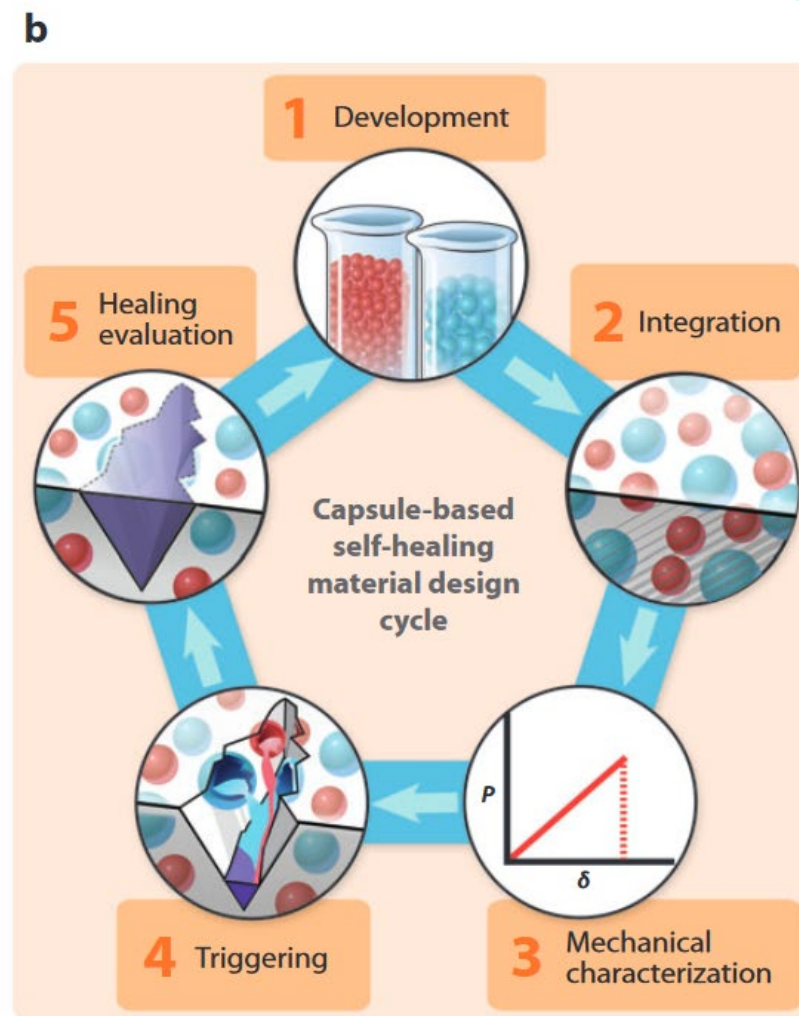
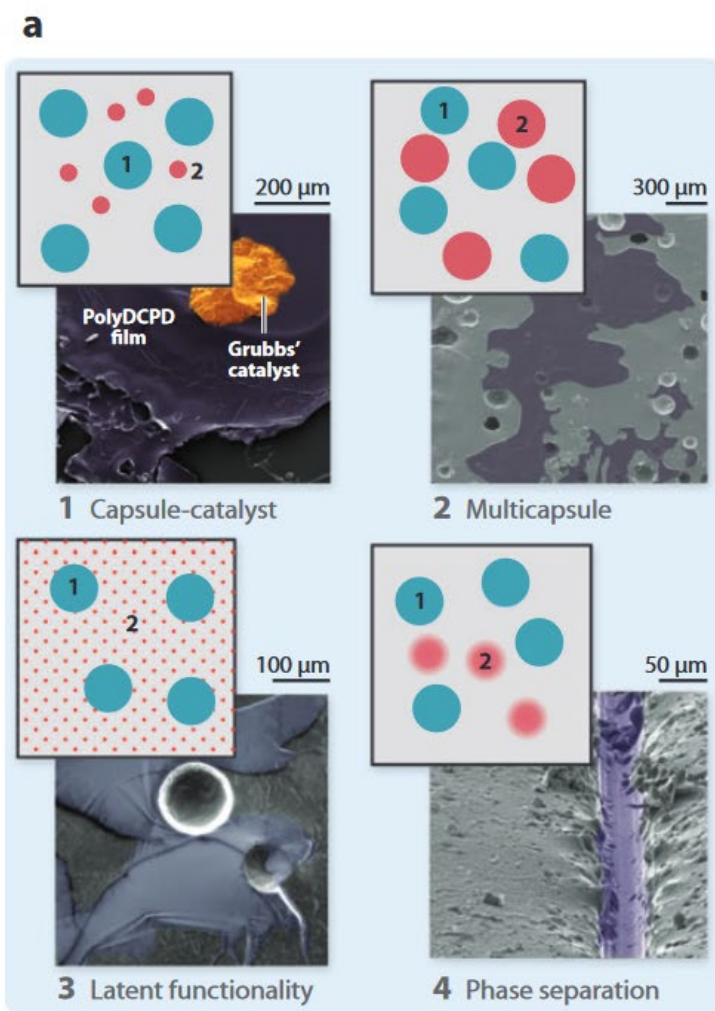
Самовосстановление: как в природе?



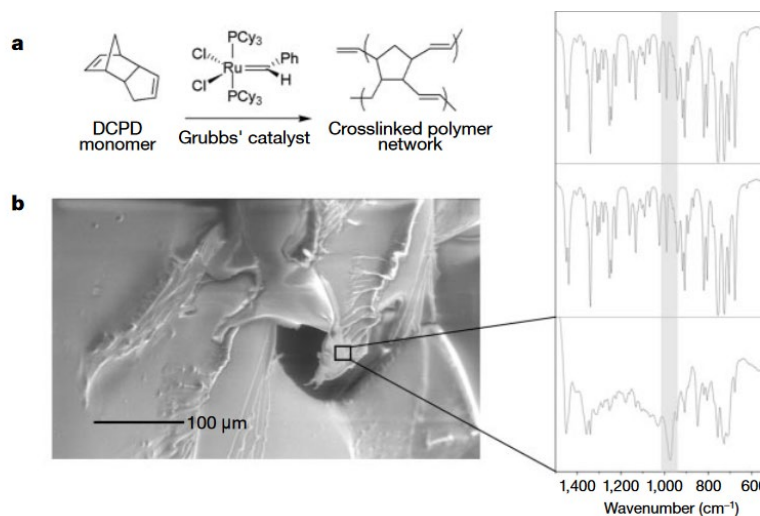
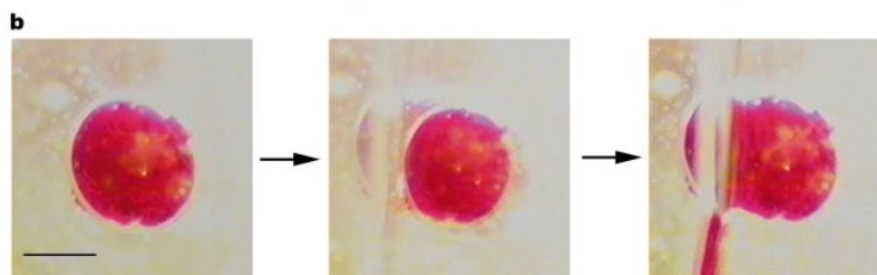
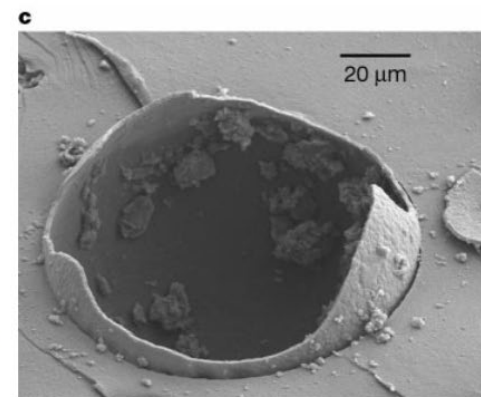
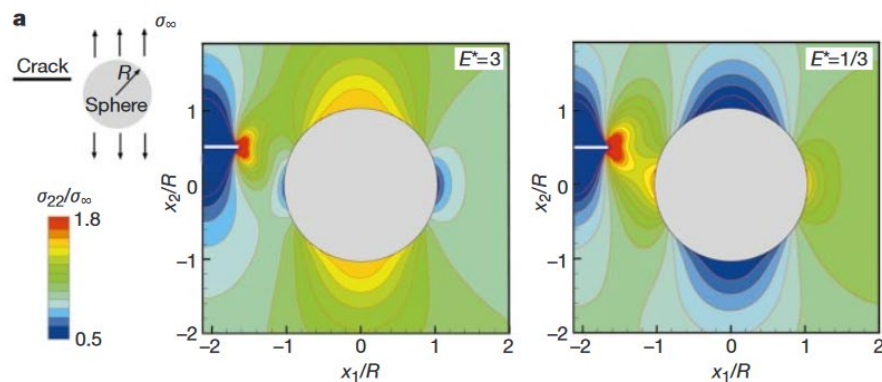
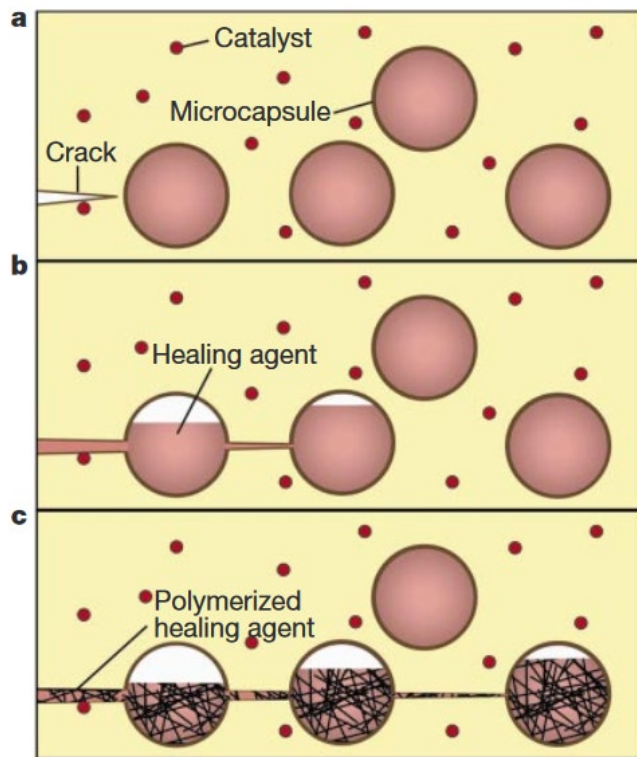
Подходы к самовосстановлению



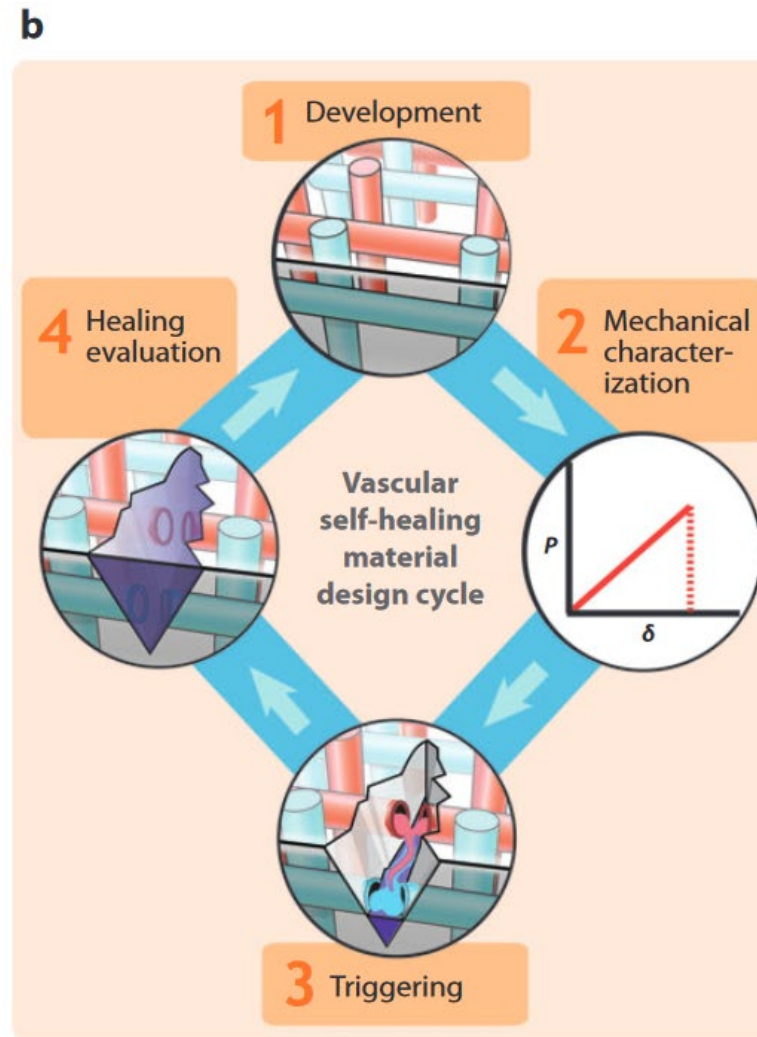
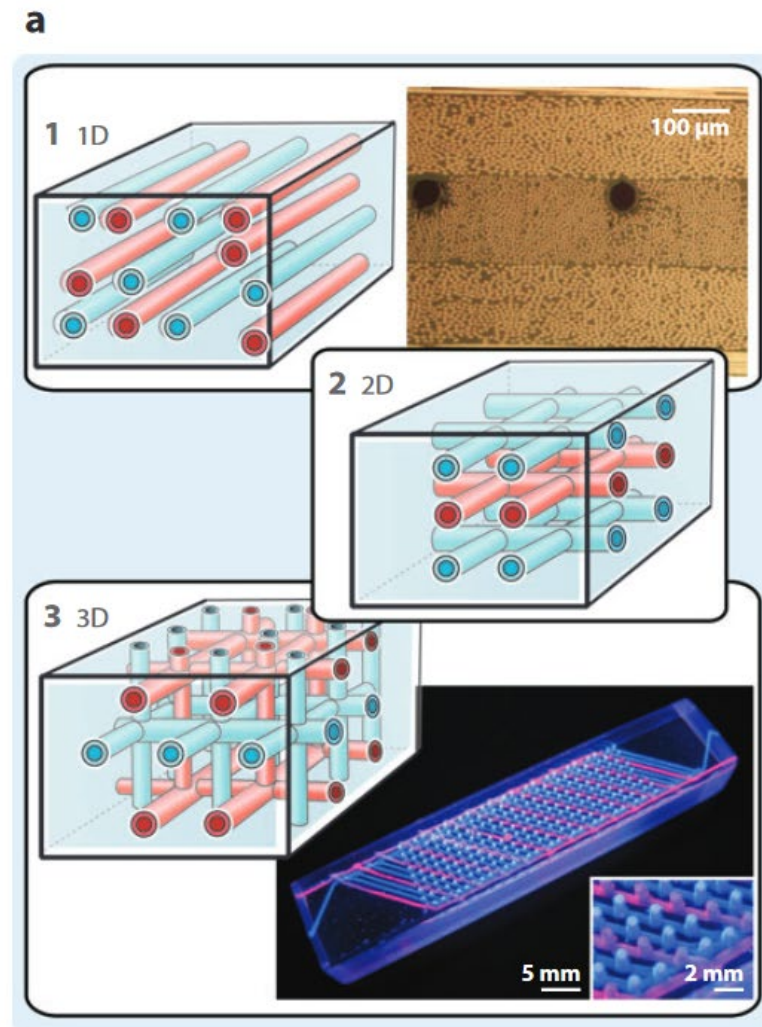
Микрокапсулирование



Микрокапсулирование



Микроканальный подход



Микроканальный подход

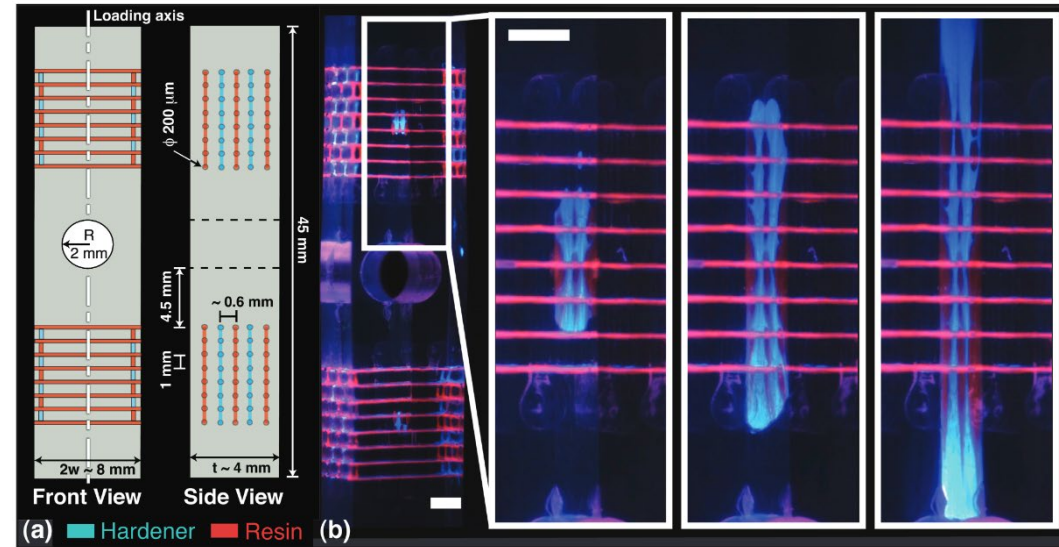
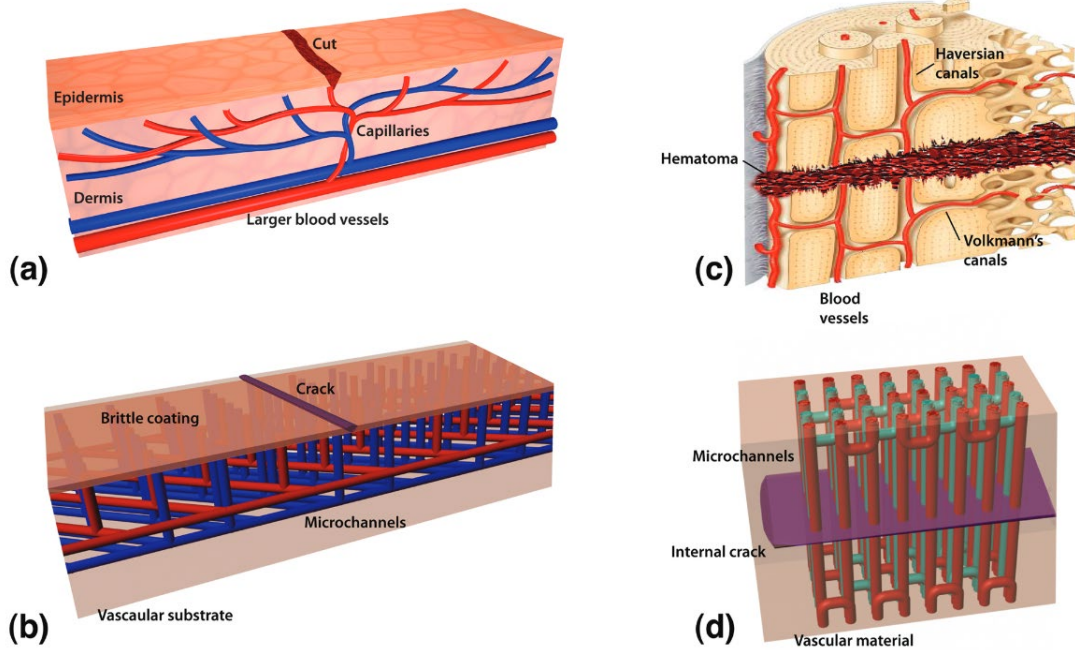


Figure 2. a) Microvascular DCDC sample geometry and vascular design (not drawn to scale). b) Evolution of healing agents (resin and hardener) released into the crack plane of a fractured DCDC sample. Resin and hardener were dyed with Nile red and perylene, respectively. Scalebars are 2 mm.

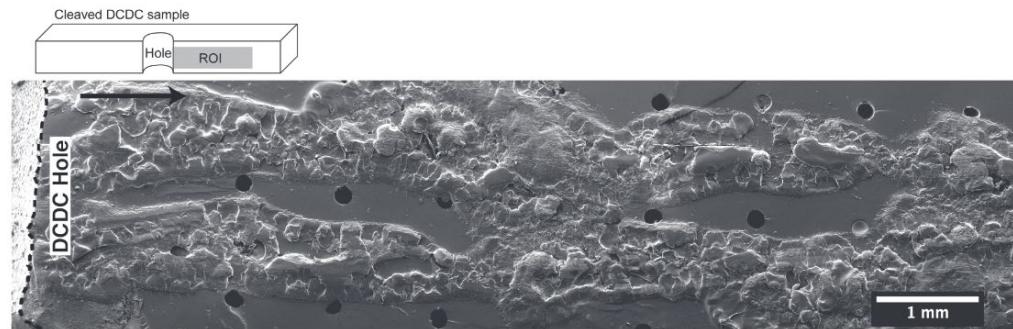
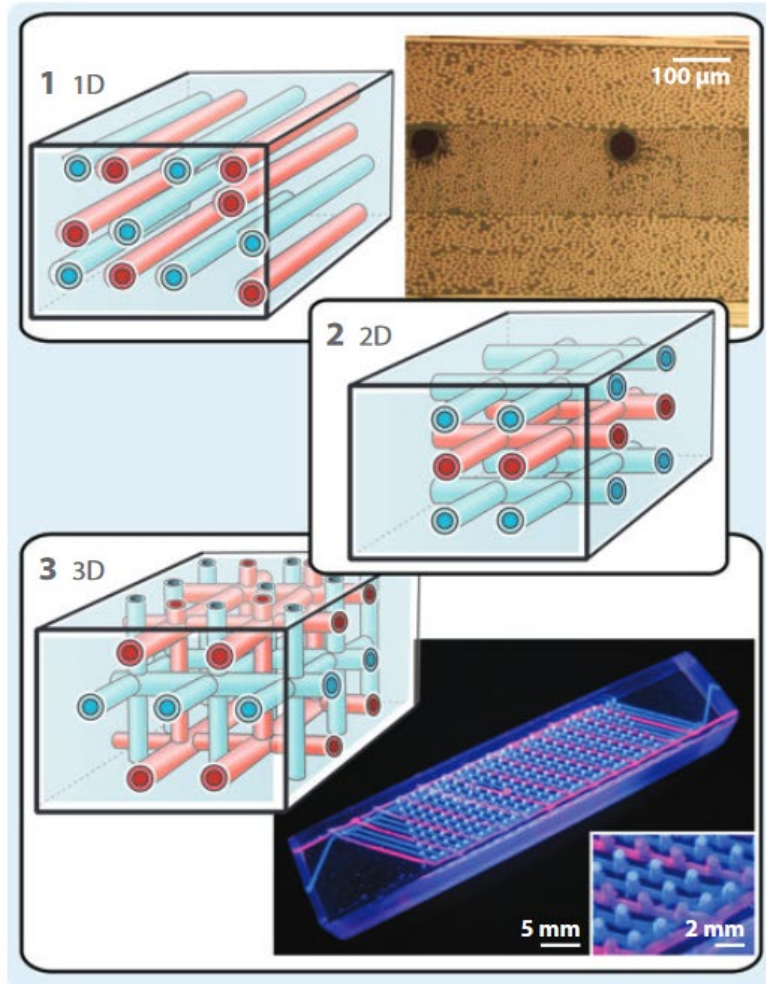


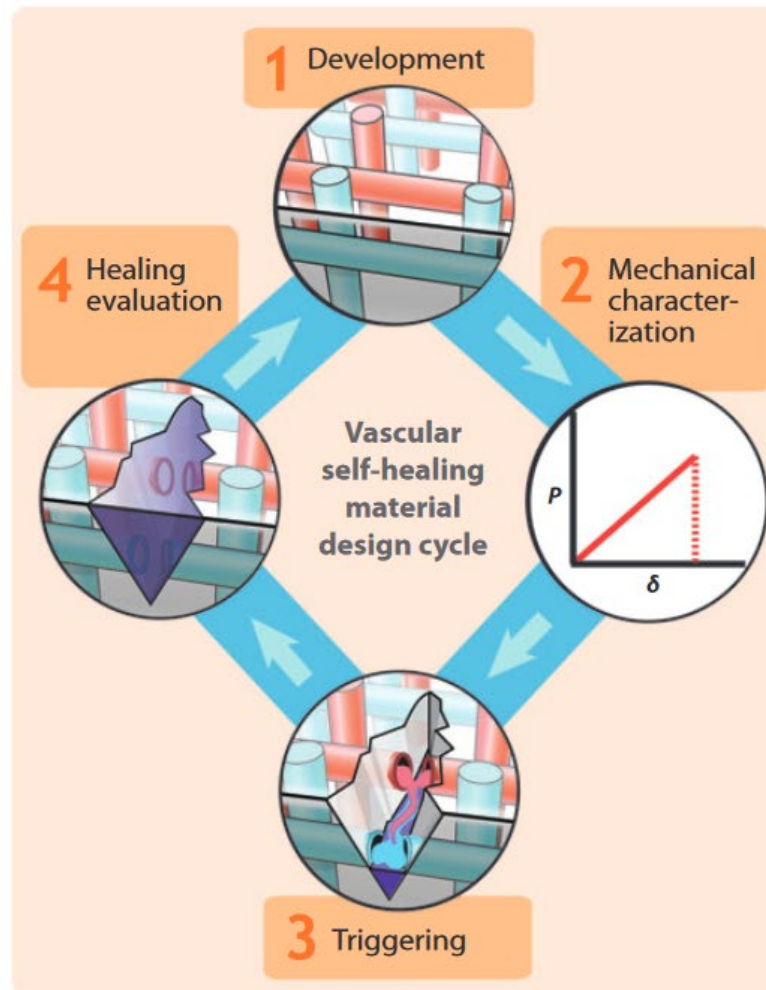
Figure 4. Scanning electron micrograph of the fracture surface of a self-healing sample showing coverage of healed polymer film in the crack plane after 10 cycles of damage and healing.

Беспримесное самовосстановление

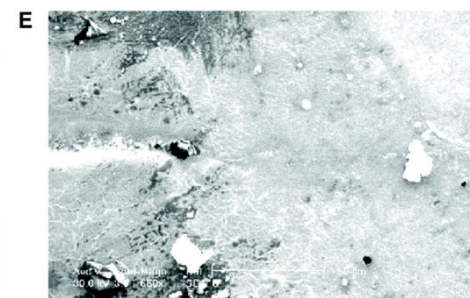
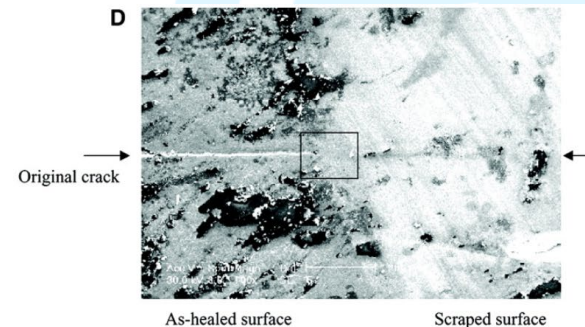
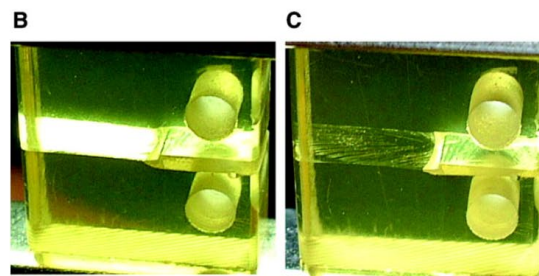
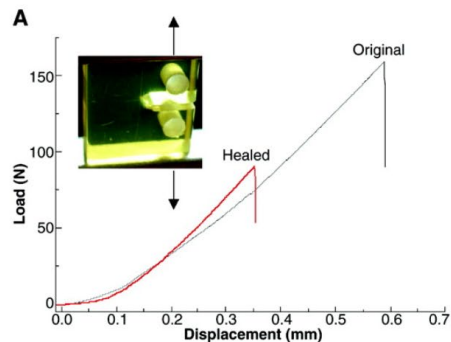
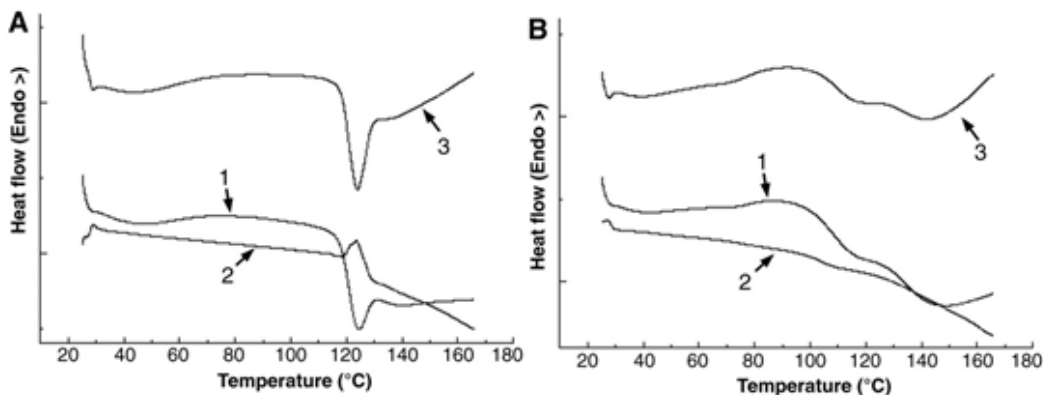
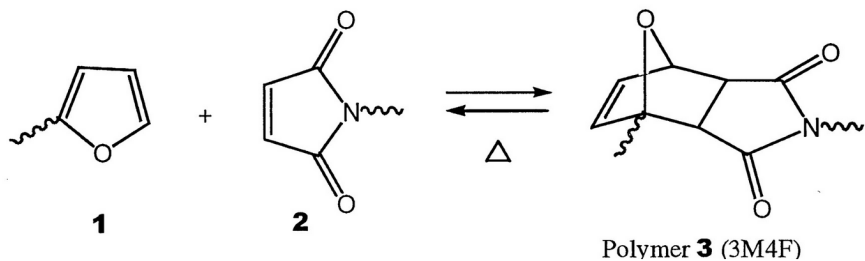
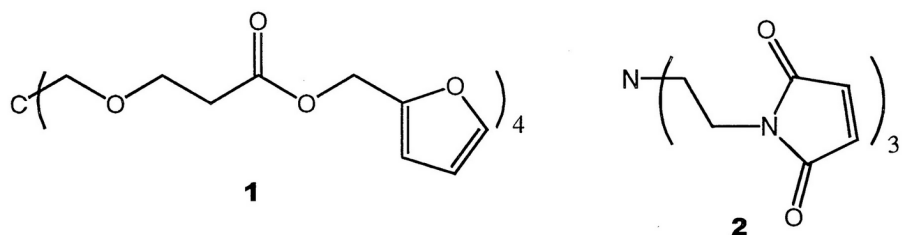
a



b

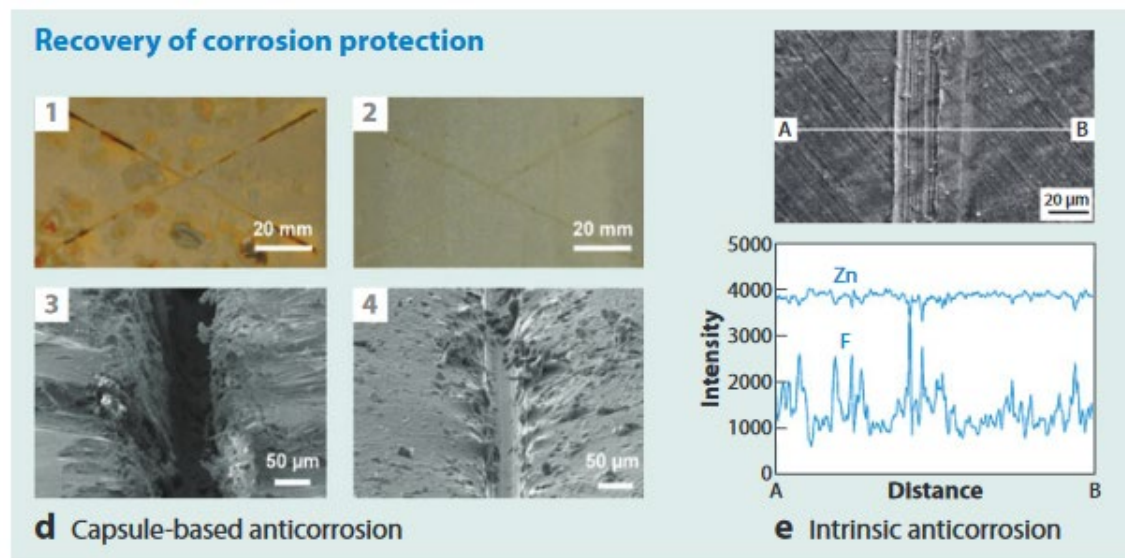
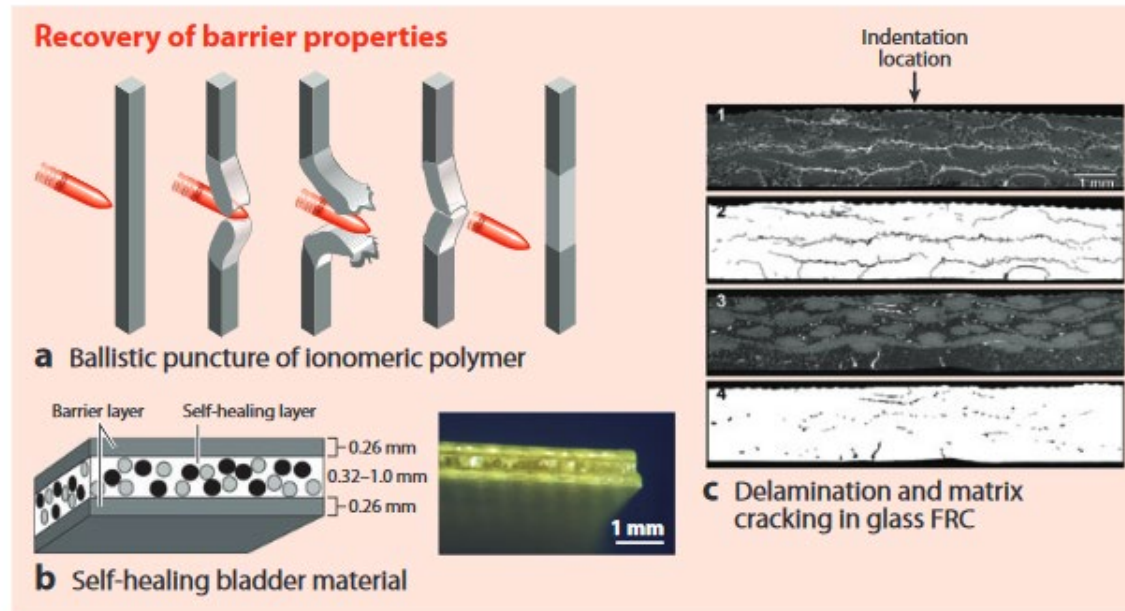


Беспримесное самовосстановление



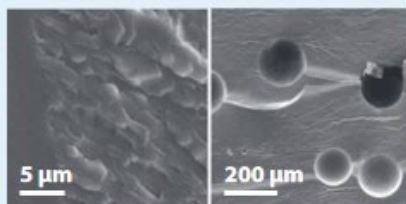
Mending efficiency of polymer 3. **(A)** Mending efficiency obtained by fracture toughness testing of compact tension test specimens. Values for the original and healed fracture toughness were determined by the propagation of the starter crack along the middle plane of the specimen at the critical load. **(B)** Image of a broken specimen before thermal treatment. **(C)** Image of the specimen after thermal treatment. **(D)** SEM image of the surface of a healed sample: the left side is the as-healed surface and the right side is the scraped surface. **(E)** Enlarged image of the boxed area in (D).

Коррозия и баллистика

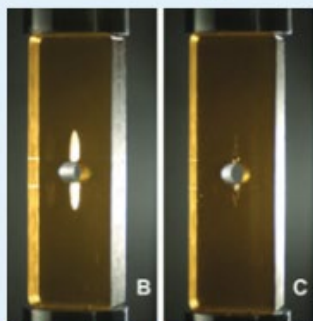


Испытания образцов

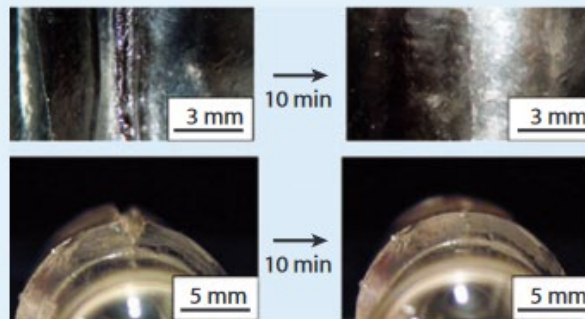
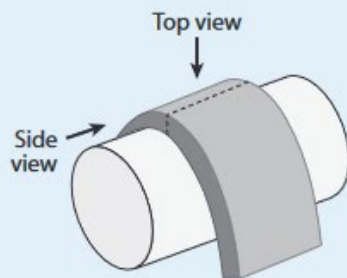
Quasi-static fracture



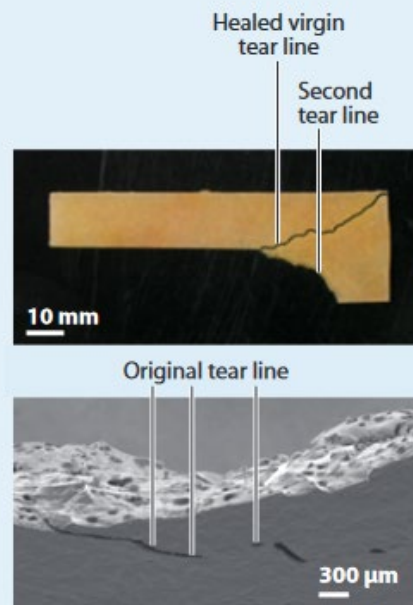
a TDCB Mode I plane



b DCDC Mode I

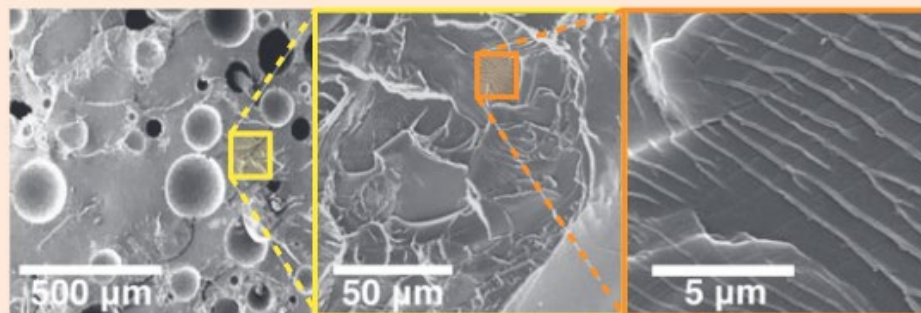


c Mixed-mode cutting



d Mode III tearing

Fatigue



e TDCB Mode I fatigue crack plane morphology

Сравнение подходов

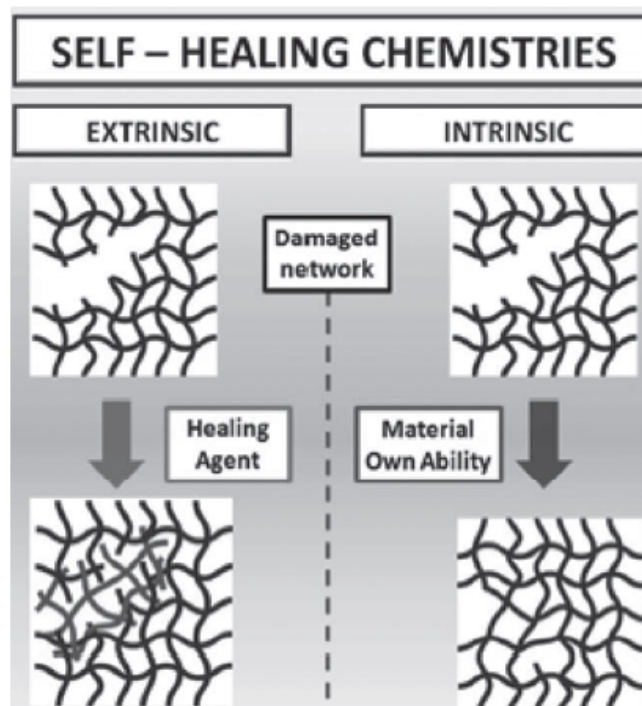
Беспримесное самовосстановление

Самовосстанавливающиеся полимеры на основе обратимых ковалентных связей

Самовосстанавливающиеся полимеры на основе супрамолекулярных взаимодействий

Самовосстанавливающийся бетон

Самовосстанавливающиеся металлы

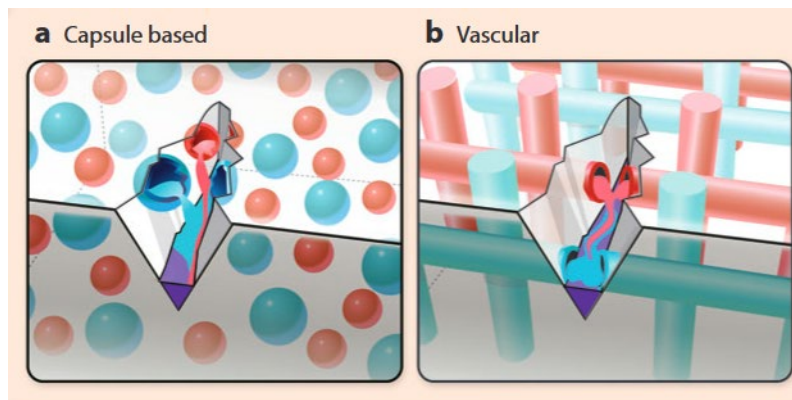


Примесное самовосстановление

Инкапсулированные лечебные агенты

Антикоррозийные солнцезащитные покрытия

Примесное или беспримесное?

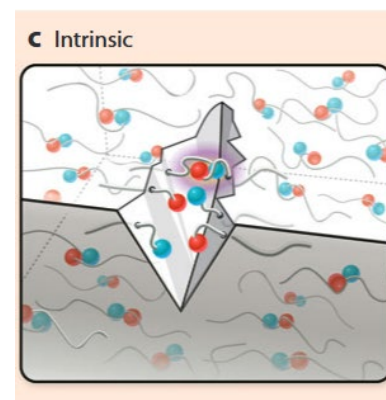


Преимущества

- Залечивание больших трещин
- Отсутствие триггера

Недостатки

- Один цикл залечивания
- Неполнота восстановления механических свойств
- Слишком сложно для производства
- Сложное моделирование



Преимущества

- Многократное восстановление
- Полнота восстановления
- Подходит для традиционных методов производства ПКМ
- Хорошие прочностные свойства

Недостатки

- Залечивание малых трещин
- Нужен триггер процесса восстановления

Первые эпоксидные смолы: история

Первые патенты:

P. Schlack, U.S. Patent 2,131,120 (1938)

P. Castan, Swiss Patent 211,116 (1940); U.S. Patent 2,324,483 (1943)

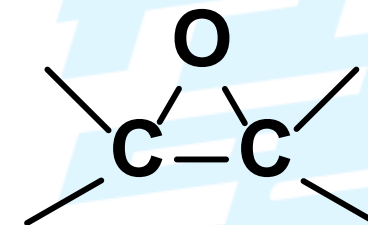


отделка Empire State Building

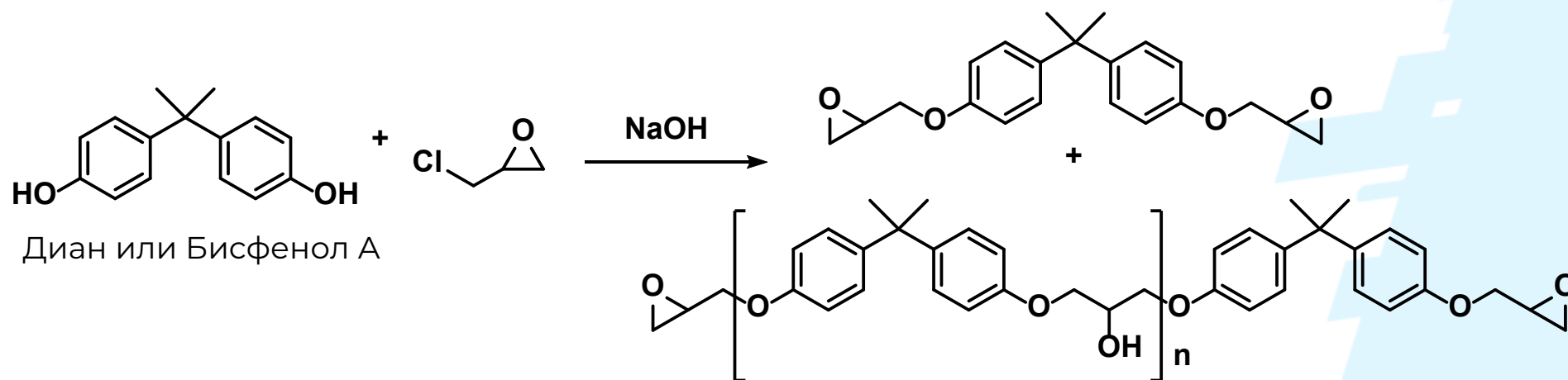
Эпоксидиановые смолы: история

Эпоксидиановые смолы (bisphenol A epoxy resin)

Продукты конденсации диана (бисфенола А)
с эпихлоргидрином



Эпоксидная группа



Александр Дианин (1851 - 1918)
открыл Бисфенол А (диан) в 1889 г.

Эпоксидные олигомеры

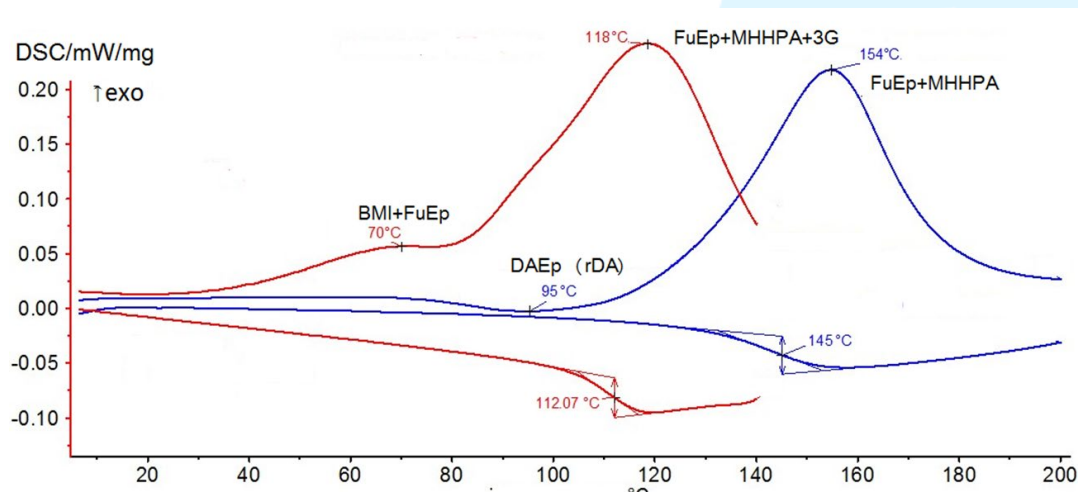
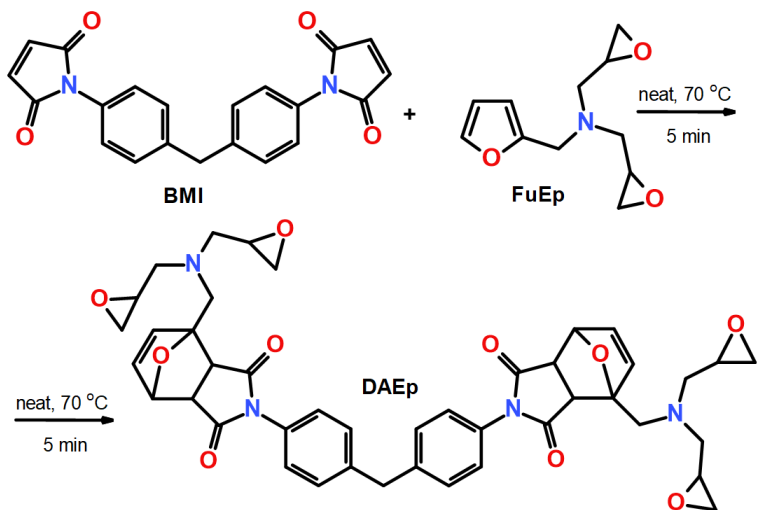
Преимущества

1. Возможность получать смолы в жидком и твердом состоянии
2. Способность отверждаться в широком диапазоне температур
3. Высокие адгезионные свойства
4. Хорошие механические и диэлектрические свойства отвержденных смол
5. Значительная химическая стойкость к действию воды, кислот и щелочей
6. Технологичность

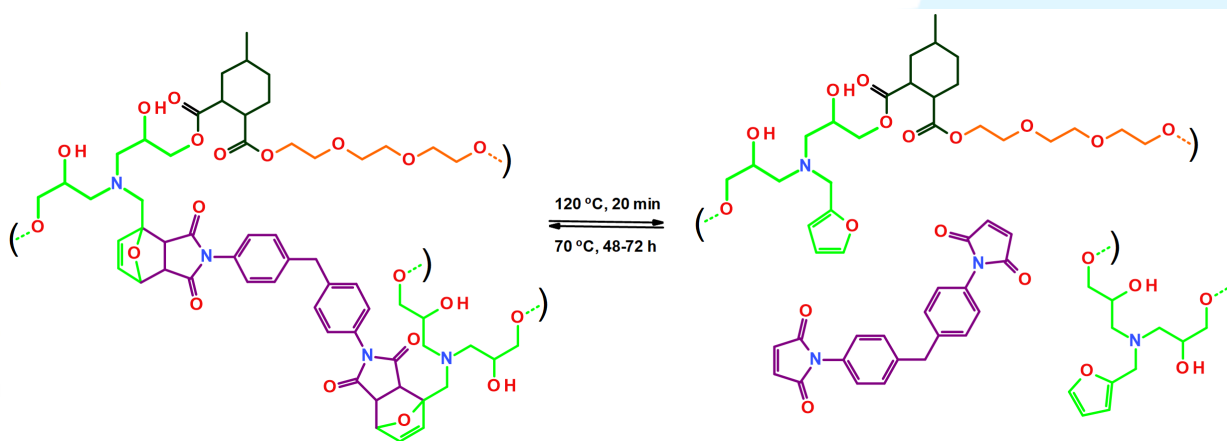
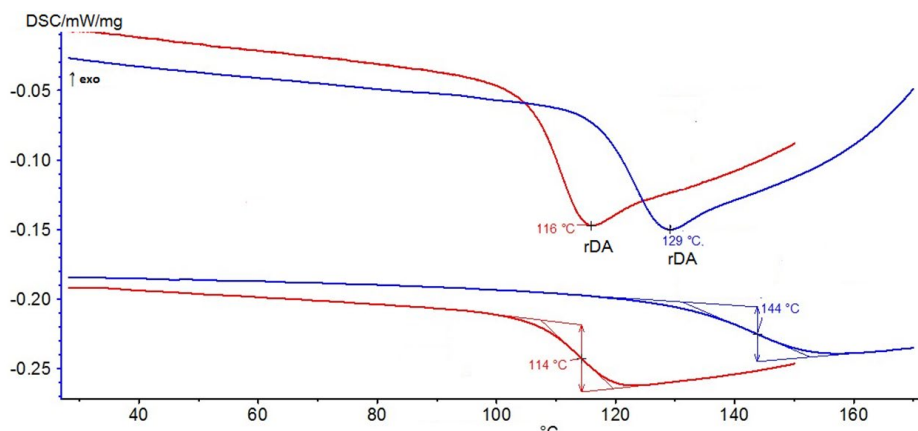
Недостатки

1. Высокая хрупкость
2. Высокий коэффициент линейного расширения ($65 \cdot 10^{-6}$ 1/град)
3. В процессе отверждения может иметь место экзотермическая реакция, сопровождающаяся сильным разогревом (например, при использовании отвердителя – дициандиамида)
4. Низкая теплостойкость (как правило, не более 200°C)

Самовосстанавливающаяся эпоксидная смола



Смесь 1 (синий) FuEp и МННРА.
Смесь 2 (красный) FuEp, BMI, МННРА и 3G.

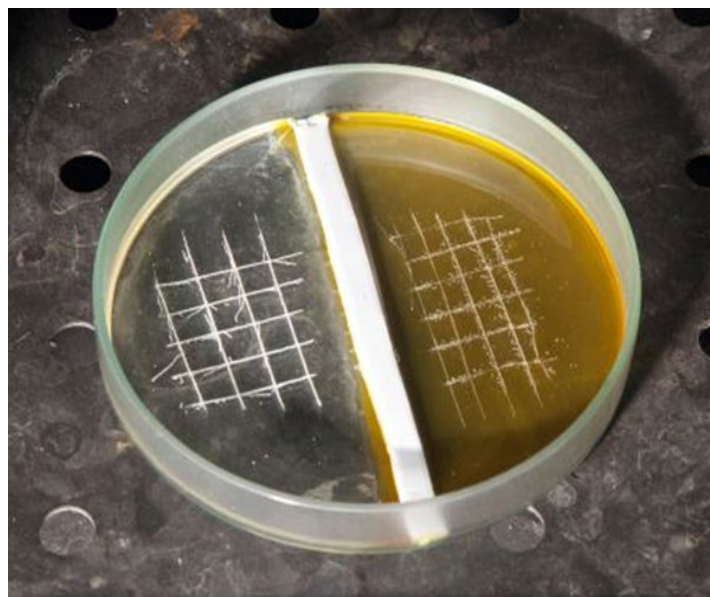


Смесь 1 (синяя) после термообработки при 70 ° C в течение 72 часов.
Смесь 2 (красная) после термообработки при 70 ° C в течение 48 часов.

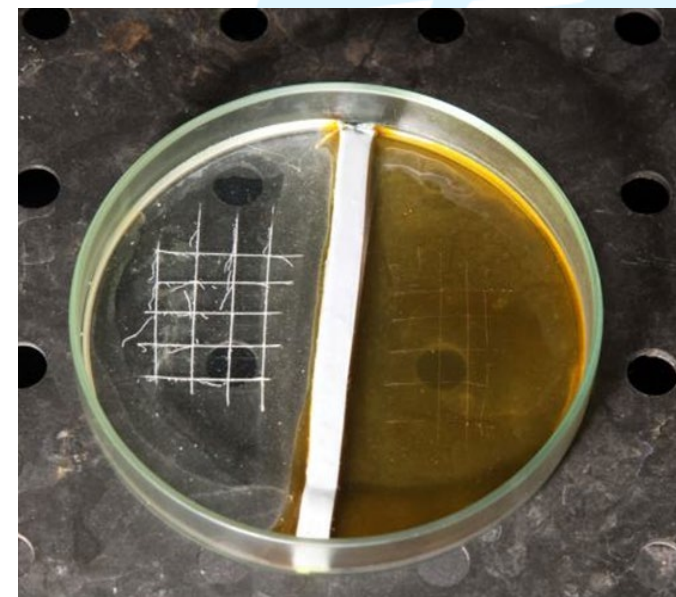
Как выглядит результат?



обычная эпоксидная смола (слева) и самовосстановление эпоксидной смолы (справа) через 8 часов при 70 ° C



поцарапанная обычная эпоксидная смола (слева) и поцарапанная самовосстанавливающаяся эпоксидная смола (слева)



поцарапанная обычная эпоксидная смола (слева) и самовосстановление эпоксидной смолы (слева) через 20 минут после обработки при 120 ° C, чем через 72 часа при 70 ° C



Спасибо за внимание

117036, г. Москва,

пр. 60-летия Октября, 10А,

Тел.: +7 495 988 53 88

Email: info@edunano.ru

www.edunano.ru

