

ТКАЧ Е.В.¹, БИЧАЕВ М.И.¹¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г.Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ГАЛЛУАЗИТОВЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация. Еще начиная со второй половины XX века во всем мире было предпринято не мало попыток по созданию полимерных композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками путем их модификации такими добавками, как каучук, минеральный наполнитель, а также органические и неорганические частицы [2–3]. Для достижения повышенных эксплуатационных свойств композитов производители вводят в эпоксидные матрицы комбинации различных добавок-модификаторов, применение которых позволяет решить большинство проблем, связанных с эксплуатацией и долговечностью полимерных материалов. На данный момент из наиболее известных наполнителей эпоксидных систем самыми успешными являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые по праву считаются идеальными добавками для полимеров из-за их высокой прочности и трубчатой структуры [18–20]. В данном исследовании проводилось изучение влияния галлуазитовых нанотрубок (ГНТ) на механические свойства отвержденных образцов на эпоксидной основе. Механические испытания проводились согласно методике national standard of the Russian Federation GOST R 56800-2015 «Polymer composites. Determination of mechanical tensile properties of unreinforced and reinforced materials» (ASTM D638-10 «Standard test method for tensile properties of plastics»). Были получены следующие результаты: предел прочности при одноосном растяжении был улучшен на +18,58%, модуль упругости - на +6.90%, относительное удлинение уменьшилось на -15,57% в образцах, содержащих 10% по масс. ГНТ. В данном исследовании галлуазитовые нанотрубки продемонстрировали свою эффективность в качестве наполнителя эпоксидной смолы, по сравнению с УНТ - частицы галлуазита являются более предпочтительным вариантом, по причине их существенной дешевизны.

Ключевые слова: галлуазит, эпоксидная смола, механические свойства.

ТКАЧ Е.В.¹, БИЧАЕВ М.И.¹¹National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia

INFLUENCE OF HALLOYSITE NANOTUBES ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES

Since the second half of the 20th century, many attempts have been made all over the world to create polymer composites with enhanced performance characteristics by modifying them with additives such as rubber, mineral filler, and also organic and inorganic particles [2–3]. To achieve enhanced performance properties of composites, manufacturers introduce combinations of various modifier additives into epoxy matrices, the use of which allows solving most of the problems associated with the operation and durability of polymeric materials. Currently, the most successful fillers of epoxy systems are the most successful carbon nanotubes (CNTs), which are rightly considered ideal additives for polymers because of their high strength and tubular structure [18–20]. In this study, we studied the effect of halloysite nanotubes (HNTs) on the mechanical properties of cured epoxy-based samples. Mechanical tests were carried out according to the methodology of national standard of the Russian Federation GOST R 56800-2015 “Polymer composites. Determination of mechanical tensile properties of unreinforced and reinforced materials” (ASTM D638-10 “Standard test method for tensile properties of plastics”). The following results were obtained: uniaxial tensile strength was improved by + 18.58%, elastic modulus - by + 6.90%, elongation decreased by -15.57% in samples containing 10 wt% halloysite. In this study, halloysite nanotubes have been shown to be effective as an epoxy filler compared to CNTs - halloysite particles are more preferred because of their low cost.

Keywords: halloysite, epoxy resin, composite, mechanical properties

Введение

По данным Отдела народонаселения ООН в 1950 году на планете было 2.5 миллиарда человек. Сейчас в 2020 году их насчитывается 7.7 миллиарда, а в 2050 году будет 9.8 миллиардов. К концу столетия ООН ожидает, что население мира составит 11.2 миллиарда человек [1].

Очевидно, что с ростом населения, будет происходить и рост в потреблении ресурсов, которых у планеты недостаточно, чтобы в нынешней парадигме обеспечить всех жителей Земли благами современной цивилизации. Единственным мирным и рациональным выходом из сложившейся ситуации может послужить разработка различных технологических решений, способных повысить производительность глобального производства.

В связи с этим возникает вопрос, а возможно ли реформировать материальную основу жизни человечества таким образом, чтобы, например, к 2050 году можно было обеспечивать 9.8 миллиардов человек по всей планете всеми необходимыми благами современной цивилизации, а к 2100 году? Ответ на этот вопрос – конечно да, однако для его разрешения необходимо уменьшить производство материалов и энергии в два раза, но для этого необходимо повысить свойства основных материалов примерно в 4 раза. Решение данной задачи возможно через создание суперкомпозитов. Если компоненты суперкомпозита идеально сопряжены, то свойство конечного продукта является средним между свойствами его компонентов пропорционально их массовой доле.

Одним из представляющих интерес направлений в современном материаловедении, считается физико-химическая модификация эпоксидных смол при помощи различных наполнителей. Эпоксидные смолы широко используются в различных областях техники благодаря его уникальным характеристикам: высокой адгезионной прочности, относительно высокой прочности, жесткости и твердости, а также превосходной химической и термостойкости. Однако большинство отвержденных эпоксидных систем имеют низкую вязкость разрушения (трещиностойкость) и низкую ударпрочность и повышенную склонность к расслоению.

Еще начиная со второй половины XX века во всем мире было предпринято не мало попыток по созданию полимерных композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками путем их модификации такими добавками, как каучук, минеральный наполнитель, а также органические и неорганические частицы [2–3].

Для достижения повышенных эксплуатационных свойств композитов производители вводят в эпоксидные матрицы комбинации различных добавок-модификаторов, применение которых позволяет решить большинство проблем, связанных с эксплуатацией и долговечностью полимерных материалов. Однако известно, что введение различных наполнителей может приводить как к повышению, так и снижению механических свойств модифицированных полимерных материалов [4].

В последние годы было проведено достаточно много исследовательских работ, посвященных модификации полимеров с применением жестких наночастиц или нановолокон. Было обнаружено, что неорганические добавки, такие как кремнезем, глинозем и частицы стекла, являются перспективными модификаторами для повышения свойств эпоксидных смол [5–9]. Полученные эпоксидные нанокомпозиты, ожидаемо, имели повышенные механические характеристики относительно обычных полимерных композитов [8,10]. В частности, частицы из каучука со структурой ядро-оболочка являются превосходными материалами для упрочнения эпоксидных материалов [11–14].

С целью улучшения свойств эпоксидных смол в исследовании [15] изучались частицы монтмориллонита (ММТ) в качестве потенциального модификатора. Однако до сих пор не было обнаружено значительного положительного изменения механических свойств эпоксидных нанокомпозитов, модифицированных ММТ.

В исследовании [16] было обнаружено, что добавление вискеро-титаната калия (ВТК) позволяет улучшить износостойкость композитов. Эпоксидная смола с наполнителем ВТК 15 по мас.% имеет самую низкую удельную скорость износа и самый высокий коэффициент тре-

ния по сравнению с другими испытательными образцами. ВТК оказали положительное влияние на плотность, твердость и жесткость композитов. Однако, с увеличением содержания ВТК прочностные свойства эпоксидных образцов снижаются.

В работе [17] изучалось совместное влияние наночастиц каучука (100 нм) с SiO₂ (16 нм) на механические свойства отвержденной эпоксидной смолы. Было обнаружено, что при достижении оптимального содержания частиц каучука значительно повышаются ударная вязкость и относительное удлинение отвержденных полимеров, в то время как добавление частиц нано-SiO₂ ведет к повышению прочности и модуля упругости эпоксидной смолы. При добавлении 2 % по масс. наночастиц SiO₂ в смесь эпоксидной смолы с частицами каучука 10 % по масс. («ядро оболочка») достигается самый лучший эффект: модуль упругости 3.5 ГПа и предел прочности при растяжении 89 МПа.

На данный момент из наиболее известных наполнителей эпоксидных систем самыми успешными являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые по праву считаются идеальными добавками для полимеров из-за их высокой прочности и трубчатой структуры [18-20].

В комплексном исследовании [21] был разработан композитный материал путем объединения углеродной ткани и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в эпоксидной матрице. Различные концентрации МУНТ гомогенизировали в эпоксидной смоле и наносили на углеродную ткань с последующим отверждением. Испытания на растяжение и изгиб проводились с целью изучения влияния МУНТ на механические свойства композитного материала (КМ). В результате, было установлено, что добавление в эпоксидную матрицу 0.25% по масс. многостенных УНТ привело к росту прочности на растяжение и изгиб на 46 и 32%, соответственно. Это улучшение было связано с эффектом преодоления микротрещин у УНТ, которые действовали как нано-швы, сохраняя целостность полимерной матрицы, тем самым повышая прочностные характеристики отвержденных композитов.

Однако у УНТ есть существенный недостаток – это его стоимость и сложность в синтезе. В частности, графеновые нанотрубки (одностенные углеродные нанотрубки), производимые компанией OCSIAL (Российская Федерация), стоят 870 долл. США за 100 г наноматериала [22]. Мировое производство на уровне 15-20 тонн данных нанотрубок вполне достаточно для изготовления суперкомпозитов для массового потребления. Но на данный момент сдерживающим фактором для промышленного внедрения УНТ является очень высокая стоимость [23]. По этой причине разработка технологий производства полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками с УНТ на сегодняшний день является трудновыполнимой задачей.

На сегодняшний день, существует необходимость в поиске более доступного универсального в применении наполнителя – аналога УНТ со схожими физико-механическими показателями, но при этом дешевого, биосовместимого, не токсичного, способствующего к повышению механических свойств отвержденных полимеров.

Таким наполнителем может являться галлуазитовая глина, в основном состоящая из трубчатых частиц. Галлуазитовые нанотрубки – это двухслойный алюмосиликат природного происхождения со спиральной конформацией (рис. 1) и структурной формулой (Al₂Si₂O₅(OH)₄*nH₂O). Расстояние между слоями зависит от степени гидратации: при n=0 межслоевое расстояние составит 0.7 нм и 1 нм при n=2. Известно, что галлуазит обладает слоистой структурой: внутренняя – Al-OH и внешняя – Si-O-Si поверхности имеют положительный и отрицательный заряды соответственно [24].

Стоимость данного наноматериала, по мнению ученого Львова, существенно ниже УНТ и находится в диапазоне от 4-5 \$ США. [25].

В последние годы наноглина стала предметом особого интереса для многих ученых и исследователей в области химии, физики, техники и биологии из-за их превосходных свойств и стабильности [26-29]. Именно с них началась разработка новых «умных» материалов: галлуазитовые нанотрубки применялись в качестве контейнера с контролируемым десорбцией различных веществ [30-32].

Создание полимерного композита с повышенными эксплуатационными характеристиками основано на уникальном строении алюмосиликатного наполнителя – это наличие на поверхности ГНТ покрова из гидроксильных групп [33-37], данный факт является условием возможного протекания химического взаимодействия между поверхностными ОН-группами алюмосиликата и полимером, итогом которого является образование прочных негидролизуемых связей [1].

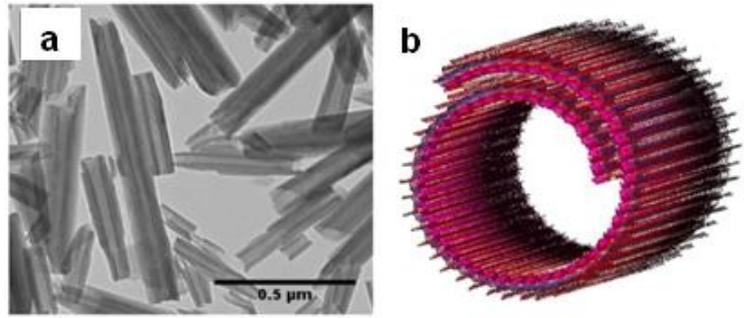


Рисунок 1 – Изображение ГНТ: а) ТЭМ фото галлуазитовых трубок, б) модель спиральной конфигурации галлуазитовой трубки (б) [35]

Цель исследования – продемонстрировать возможность эффективного применения ГНТ в качестве наполнителя эпоксидных систем. Задачи, которые необходимо решить для достижения данной цели, состоят в проведении серии испытаний по определению механических характеристик наполненных образцов при их растяжении.

Модели и методы

Изготовление композитов осуществлялось путем смешивания полимерного состава АЭ-1 («Интер Аква», Москва, Российская Федерация, см. таблицу 1) с нанотрубками галлуазита (Imerys Ceramics, New Zealand – Kerikeri, см. таблицу 2) в количестве 5%, 10% по массе от эпоксидной смолы.

АЭ-1 представляет собой двухкомпонентный эпоксидный компаунд холодного отверждения, изготовленный на основе эпоксидно-диановых компонентов – растворимых, плавких и реакционноспособных олигомерных продуктов на базе эпихлоргидрина дифенилопропана (компонент «А» - эпоксидная смола) и модифицированного алифатического полиамина (компонент «Б» - отвердитель).

Таблица 1 – Технические характеристики эпоксидного состава АЭ-1, заявленные производителем

Внешний вид компонентов	Однородная тиксотропная система - паста	
Цвет материала	Компонент А – светло-жёлтый;	Компонент Б – темно-серый
Соотношение компонентов	100	50
Плотность эпоксидной системы А+Б при температуре (20±2)°С, г/см ³ , не более	1,65	
Время жизнеспособности при температуре (20±2)°С, мин, не менее	60	
Прочность сцепления (адгезия), МПа, не менее	2,7 (разрушение по бетону)	
Модуль упругости, ГПа	2,5-2,9	

Таблица 2 – Морфологические характеристики ГНТ

Месторождение	L, (нм)	D (нм)	d, (нм)	T, (нм)	Суд, (м ² /г)	П, (см ³ /г)	R
Matauri Bay, New Zealand	100–3000	50–200	15–70	20–100	22.1	0.06	12,4

L – длина нанотрубки. D – внешний диаметр. d – внутренний диаметр. T – толщина стенки. Суд – удельная площадь поверхности. П – пористость. R – соотношение сторон, где $R = L_{cp} / D_{cp}$

Изготовления образцов производилось в следующем порядке: ГНТ были добавлены в емкость к компоненту А, где затем производилось перемешивание при 20 °С в течении 5 часов. После этого отвердитель (компонент Б) добавляли к гомогенной системе (ГНТ + «А») в

пропорции «А»:«Б»=100:50 по массе и перемешивали до получения однородной массы. Затем полученные смеси были залиты в формы для изготовления плоских образцов с последующим отверждением в нормальных условиях в течение суток. Для сравнения полученных механических характеристик также готовили контрольные образцы без алюмосиликатной добавки.

Спустя сутки отвержденные образцы были извлечены из силиконовых форм и направлены на фрезерный станок для получения образцов (рис. 2) соответствующих геометрических размеров, указанных в [39]. После обработки готовые образцы направлялись на универсальную машину Instron 150 LX, где осуществлялось их растяжение.

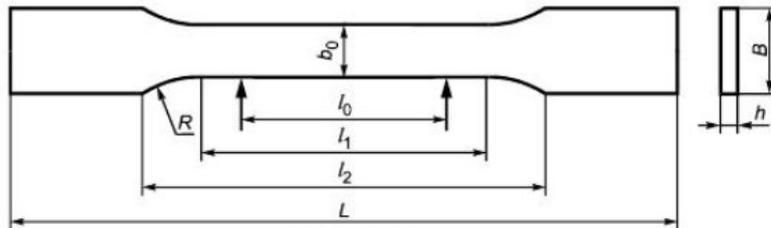


Рисунок 2 – Плоский образец для испытания на одноосное растяжение

Типоразмер образцов назначался исходя из предварительно известного или предполагаемого модуля упругости (в нашем случае эпоксидный состав, из которого были изготовлены плоские образцы в виде лопаток, имеет модуль упругости свыше 700 МПа), испытываемого материала и скорости нагружения мм/мин, указанных в таблице 4 [39].

Таким образом, нам известны следующие данные для проведения испытания плоских образцов на одноосное растяжение:

Скорость проведения испытания 1 мм/мин;

Вид образца: плоский с прямоугольным сечением;

Типоразмер образца: тип 5

Минимальная толщина: $h=4$ мм;

Геометрические размеры образца: $b_0=3,18$ мм; $l_1=9,53$ мм; $l_2=9,53$ мм; $L=63,5$ мм; $l_0=7,62$ мм; $l_2=25,4$ мм; $R=12,7$ мм; $R_1=25$ мм.

Площадь поперечного сечения: $S=12,72$ мм².

Механические исследования на растяжение производились на универсальной испытательной машине Instron 150 LX (см. рисунок 3, а) с применением соответствующих захватов: для одноосного растяжения (см. рисунок 3, б). Механические испытания проводились с целью определения модуля упругости, относительного удлинения после разрыва и предела прочности при разрыве по методике [39].

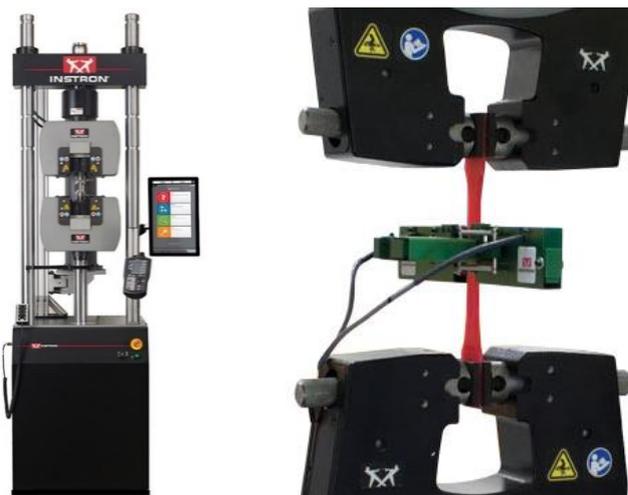
Результаты исследования и их анализ

По результатам исследования, было установлено, что в ненаполненных образцах разрушение начинается с дефекта на поверхности образца или внутри него, испытывая постоянную растущую деформацию вплоть до окончательного разрушения. Однако для эпоксидных смол, модифицированных галлуазитом, напряжения, при которых начинают расти трещины, выше из-за армирующего эффекта нанотрубок галлуазита, хотя трещины также возникают из-за дефектов, развивающихся на поверхности образца или внутри его. Также было обнаружено, что поверхности модифицированных образцов в зоне максимального растяжения более шершавые, чем у отвержденной чистой эпоксидной смолы, что показывает влияние частиц галлуазита.

В последние годы были опубликованы впечатляющие результаты по упрочнению эпоксидных смол такими наполнителями как углеродные нанотрубки или фибра, частицы монтмориллонита. Изменения механических свойств образцов в зависимости от выбранного наполнителя показано в таблице 3.

Анализируя результаты различных исследований, было обнаружено, что улучшения свойств для эпоксидных смол, модифицированных частицами галлуазита, не столь значительны, по сравнению с МУНТ [21], однако нанокompозиты на основе эпоксидной смолы, модифицированные необработанными частицами галлуазита, в настоящем исследовании демонстрируют эквивалентное улучшение по сравнению с образцами, модифицированными комплексным наполнителем, состоящим из nano-SiO_2 + частицы каучука со структурой ядро-оболочка [17].

Кривые зависимости деформации от приложенной нагрузки для образцов с различным содержанием ГНТ показаны на рис. 4. Очевидно, что композиты, содержащие частицы галлуазита, имеют повышенные прочность и модуль упругости по сравнению с не модифицированными образцами.



а) б)

Рисунок 3 – Оборудование для механических испытаний:
 а) универсальная испытательная машина Instron 150 LX,
 б) захваты образца-лопатки для одноосного растяжения с датчиком определения относительных поперечных и продольных деформаций

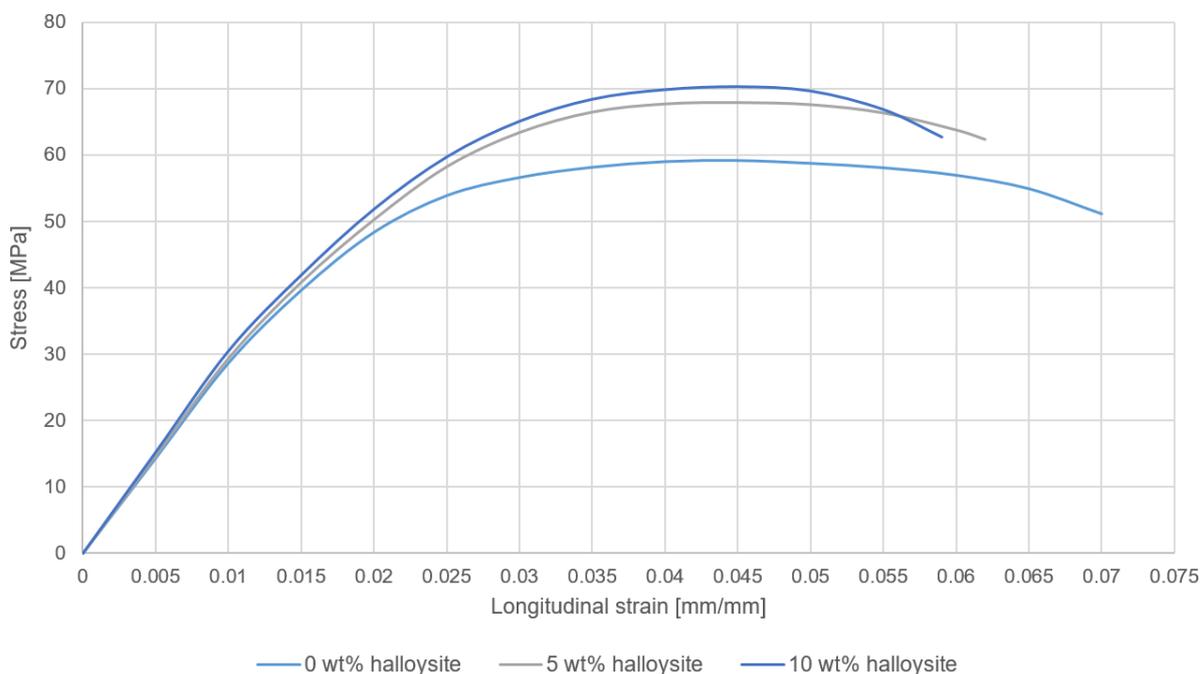


Рисунок 4 Кривые «напряжение-деформация» при испытании образцов эпоксиполимера на одноосное растяжение.

Таблица 3 Сравнение улучшений механических свойств для нанокompозитов на эпоксидной основе с различными наполнителями

Наименование наполнителя	Материалы образцов	Содержание наполнителя, %	Предел прочности на растяжение, МПа		Модуль упругости, ГПа		Относительное удлинение после разрыва, %	
			Факт. значение	Изменение, %	Факт. значение	Изменение, %	Факт. значение	Изменение, %
Вискеры титаната калия [16]	Вискеры титаната калия + эпоксидная смола	0	64	0.00	1.77	0.00	5.48	0.00
		5	57	-10.94	1.95	10.17	4.72	-13.87
		10	54	-15.63	2.29	29.38	4.11	-25.00
		15	51	-20.31	2.49	40.68	3.78	-31.02
Нано SiO ₂ с частицами каучука 10% по масс. [17]	Наночастицы каучука (ядро-оболочка) + нано-SiO ₂ + эпоксидная смола	0	82	0.00	3.10	0.00	5.5	0.00
		1	87	6.10	3.20	3.23	5.2	-5.45
		2	89	8.54	3.50	12.90	4.9	-10.91
		3	80	-2.44	3.60	16.13	4.5	-18.18
Многослойные углеродные нанотрубки [21]	Углеродная ткань + МУНТ + эпоксидная смола	0	415	0.00	51.90	0.00	-	-
		0.15	541	30.36	60.80	17.15	-	-
		0.25	606	46.02	65.10	25.43	-	-
		0.5	579	39.52	55.60	7.13	-	-
Однослойные углеродные нанотрубки [38]	ОУНТ + эпоксидная смола	0.75	530	27.71	52.10	0.39	-	-
		0	54	0.00	1.75	0.00	-	-
		0.05	28	-48.15	0.85	-51.43	-	-
		0.1	36	-33.33	1.15	-34.29	-	-
		0.2	41	-24.07	1.30	-25.71	-	-
		0.4	43	-20.37	1.40	-20.00	-	-
Многослойные углеродные нанотрубки [38]	МУНТ + эпоксидная смола	0.6	25	-53.70	0.80	-54.29	-	-
		1	20	-62.96	0.70	-60.00	-	-
		0	54	0.00	1.75	0.00	-	-
		0.05	30	-44.44	1.00	-42.86	-	-
		0.1	40	-25.93	1.30	-25.71	-	-
		0.2	44	-18.52	1.45	-17.14	-	-
Галлуазитовые нанотрубки (текущее исследование)	ГНТ + эпоксидная смола	0.4	47	-12.96	1.50	-14.29	-	-
		0.6	48	-11.11	1.55	-11.43	-	-
		1	55	1.85	1.76	0.57	-	-
		0	59.2	0.00	2.90	0.00	6.99	0.00
		5	67.9	14.70	2.92	0.69	6.19	-11.44
		10	70.2	18.58	3.10	6.90	5.91	-15.57

Выводы

Галлуазитовые нанотрубки в текущем исследовании использовались в качестве наполнителя эпоксидной смолы с целью создания композита с повышенными механическими свойствами. Прочностные показатели отвержденных образцов были определены экспериментально согласно методике [39].

Были сделаны следующие выводы:

1. Значения предела прочности при одноосном растяжении (σ_b) полимерных композитов для отвержденных образцов следующие: с 0% по масс. ГНТ – 59.2 МПа; с 5% по масс. ГНТ – 67.9 МПа; с 10% по масс. ГНТ – 70.2 МПа.

2. Значения модуля упругости полимерных композитов для отвержденных образцов следующие: с 0% по масс. ГНТ – 2.90 ГПа; с 5% по масс. ГНТ – 2.92 ГПа; с 10% по масс. ГНТ – 3.10 ГПа.

3. Значения относительного удлинения после разрыва для отвержденных образцов следующие: с 0% по масс. ГНТ – 6.99 %; с 5% по масс. ГНТ – 6.19 %; с 10% по масс. ГНТ – 5.91 %.

4. Предел прочности при одноосном растяжении был улучшен на +18,58%, модуль упругости - на +6,90%, относительное удлинение уменьшилось на -15,57% в образцах, содержащих 10% по масс. ГНТ.

5. В данном исследовании галлуазитовые нанотрубки продемонстрировали свою эффективность в качестве наполнителя эпоксидной смолы, по сравнению с УНТ - частицы галлуазита являются более предпочтительным вариантом, по причине их существенной дешевизны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Max Roser, Hannah Ritchie and Esteban Ortiz-Ospina (2020) – «World Population Growth». Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: <https://ourworldindata.org/world-population-growth> [Online Resource]
2. Гаврилов М.А. Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства : Монография. – Пенза: ПГУАС, 2014. - 132 С.
3. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Composites Science and Technology*. 2005. № 65(15-16). P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021
4. Du, C., Ming, P., Hou, M., Fu, J., Shen, Q., Liang, D., Yi, B. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2010. № 195(3). P. 794–800. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.033
5. Balakrishnan, S., Start, P. R., Raghavan, D., & Hudson, S. D. The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites // *Polymer*. 2005. № 46(25). P. 11255–11262. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.053
6. Imanaka, M.; Takeuchi, Y.; Nakamura, Y.; Nishimura, A.; Iida, T. Fracture Toughness of Spherical Silica-filled Epoxy Adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2001. № 21. P. 389-396. DOI: 10.1016/S0143-7496(01)00016-1
7. Kinloch, A. J., Lee, J. H., Taylor, A. C., Sprenger, S., Eger, C., & Egan, D. Toughening structural adhesives via nano- and micro-phase inclusions // *The Journal of Adhesion*. 2003. № 79(8-9). P. 867–873. DOI: 10.1080/00218460309551
8. Kinloch, A. J., & Taylor, A. C. *Journal of Materials Science Letters*. 2003. 22(20), P. 1439–1441. DOI: 10.1023/a:1025719715808
9. Koh, S.-W., Kim, J.-K., & Mai, Y.-W. Fracture toughness and failure mechanisms in silica-filled epoxy resin composites: effects of temperature and loading rate // *Polymer*. 1993. № 34(16). P. 3446–3455. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90474-o
10. Njuguna, J., Pielichowski, K., & Alcock, J. R. (2007). Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites // *Advanced Engineering Materials*. 2007. № 9(10). P. 835–847. DOI: 10.1002/adem.200700118
11. Lee, M. W., An, S., Lee, C., Liou, M., Yarin, A. L., & Yoon, S. S. Hybrid Self-Healing Matrix Using Core-Shell Nanofibers and Capsuleless Microdroplets // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. № 6(13). P. 10461–10468. DOI: 10.1021/am5020293
12. Klingler, A., Bajpai, A., & Wetzel, B. The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites // *Engineering Fracture Mechanics*. 2018. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2018.06.044
13. Tsang, W. L., & Taylor, A. C. Fracture and toughening mechanisms of silica- and core-shell rubber-toughened epoxy at ambient and low temperature // *Journal of Materials Science*. 2019. DOI: 10.1007/s10853-019-03893-y
14. Keller, A., Chong, H. M., Taylor, A. C., Dransfeld, C., & Masania, K. Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2017. № 147. P. 78–88. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.05.002
15. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview // *Journal of Composite Materials*. 2006. № 40(17), P. 1511–1575. DOI:10.1177/0021998306067321
16. Sudheer, M., Prabhu, R., Raju, K., & Bhat, T. Effect of Filler Content on the Performance of Epoxy/PTW Composites // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. P. 1–11. DOI:10.1155/2014/970468
17. Di, C., Yu, J., Wang, B., Lau, A. K. T., Zhu, B., & Qiao, K. Study of Hybrid Nanoparticles Modified Epoxy Resin Used in Filament Winding Composite // *Materials*. 2019. № 12(23). P. 3853. DOI:10.3390/ma12233853
18. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Composites Science and Technology*. 2005. № 65(15-16). P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021

19. Ganguli, S., Bhuyan, M., Allie, L., & Aglan, H. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy // *Journal of Materials Science*. 2005. № 40(13), P. 3593–3595. DOI: N10.1007/s10853-005-2891-x
20. Mikhalchan, A., Gspann, T., & Windle, A. Aligned carbon nanotube–epoxy composites: the effect of nanotube organization on strength, stiffness, and toughness // *Journal of Materials Science*. 2016. № 51(22), P. 10005–10025. DOI:10.1007/s10853-016-0228-6
21. Tariq, F., Shifa, M., & Baloch, R. A. Mechanical and Thermal Properties of Multi-scale Carbon Nanotubes–Carbon Fiber–Epoxy Composite // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2018. DOI:10.1007/s13369-018-3091-8
22. Интернет-магазин Ocsial [Электронный ресурс]. URL: <http://shop.ocsial.com/usa/product/tuball-100g/>. (Дата обращения: февраль 2020)
23. Интернет журнал «Эксперт-online» [Электронный ресурс] URL: <https://expert.ru/expert/2020/09/nanotrubki-na-nizkom-starte/>. (Дата обращения: февраль 2020).
24. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. Halloysite clay minerals — a review // *Clay Minerals*. 2005. № 40(04). P. 383–426. DOI: 10.1180/0009855054040180.
25. Lvov, Y. M., Shchukin, D. G., Möhwald, H., & Price, R. R. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents // *ACS Nano*. 2008. № 2(5), P. 814–820. DOI:10.1021/nn800259q
26. Lazzara, G., Cavallaro, G., Panchal, A., Fakhrullin, R., Stavitskaya, A., Vinokurov, V., & Lvov, Y. An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2018. № 35. P. 42–50. DOI: 10.1016/j.cocis.2018.01.002
27. Cavallaro, G., Chiappisi, L., Pasbakhsh, P., Gradzielski, M., & Lazzara, G. A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence // *Applied Clay Science*. 2018. №160, P. 71–80. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.044
28. Lvov, Y., Wang, W., Zhang, L., & Fakhrullin, R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced Materials*. 2015. № 28(6). P. 1227–1250. DOI: 10.1002/adma.201502341
29. Vergaro, V., Abdullayev, E., Lvov, Y. M., Zeitoun, A., Cingolani, R., Rinaldi, R., & Leporatti, S. Cyto-compatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes // *Biomacromolecules*. 2010. № 11(3), P. 820–826. DOI: 10.1021/bm9014446
30. Santos, A. C., Ferreira, C., Veiga, F., Ribeiro, A. J., Panchal, A., Lvov, Y., & Agarwal, A. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. № 257, P. 58–70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
31. Abdullayev, E., & Lvov, Y. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. № 20(32). P. 6681. DOI: 10.1039/c0jm00810a
32. Cavallaro, G., Danilushkina, A., Evtugyn, V., Lazzara, G., Milioto, S., Parisi, F., Fakhrullin, R. Halloysite Nanotubes: Controlled Access and Release by Smart Gates // *Nanomaterials*. 2017. № 7(8), P. 199. DOI: 10.3390/nano7080199
33. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. Halloysite clay minerals — a review // *Clay Minerals*. 2005. № 40(04). P. 383–426. DOI: 10.1180/0009855054040180.
34. Lvov, Y. M., Shchukin, D. G., Möhwald, H., & Price, R. R. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents // *ACS Nano*. 2008. № 2(5), P. 814–820. DOI:10.1021/nn800259q
35. Lisuzzo, L., Cavallaro, G., Parisi, F., Milioto, S., & Lazzara, G. Colloidal stability of halloysite clay nanotubes // *Ceramics International*. 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.289
36. Liu, M., Guo, B., Du, M., Cai, X., & Jia, D. Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems // *Nanotechnology*. 2007. № 18(45), 455703. DOI:10.1088/0957-4484/18/45/455703
37. Ye, Y., Chen, H., Wu, J., & Ye, L. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes // *Polymer*. 2007. № 48(21). P. 6426–6433. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.08.035
38. Ghaleb, Z., Mariatti, M., & Ariff, Z. Synergy effects of graphene and multiwalled carbon nanotubes hybrid system on properties of epoxy nanocomposites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. № 36(9). P. 685–695. DOI: 10.1177/0731684417692055
39. Национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 56800-2015 «Композиты полимерные. Определение механических свойств при растяжении неармированных и армированных материалов

REFERENCES

1. Max Roser, Hannah Ritchie and Esteban Ortiz-Ospina (2020) – «World Population Growth». Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: <https://ourworldindata.org/world-population-growth> [Online Resource]
2. Gavrilov M.A. Osobo plotnyye epoksidnyye kompozity na osnove otkhodov proizvodstva : Monografiya. – Penza: PGUAS, 2014. - 132 S.

3. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Composites Science and Technology*. 2005. № 65(15-16). P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021
4. Du, C., Ming, P., Hou, M., Fu, J., Shen, Q., Liang, D., Yi, B. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2010. № 195(3). P. 794–800. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.033
5. Balakrishnan, S., Start, P. R., Raghavan, D., & Hudson, S. D. The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites // *Polymer*. 2005. № 46(25). P. 11255–11262. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.053
6. Imanaka, M.; Takeuchi, Y.; Nakamura, Y.; Nishimura, A.; Iida, T. Fracture Toughness of Spherical Silica-filled Epoxy Adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2001. № 21. P. 389-396. DOI: 10.1016/S0143-7496(01)00016-1
7. Kinloch, A. J., Lee, J. H., Taylor, A. C., Sprenger, S., Eger, C., & Egan, D. Toughening structural adhesives via nano- and micro-phase inclusions // *The Journal of Adhesion*. 2003. № 79(8-9). P. 867–873. DOI: 10.1080/00218460309551
8. Kinloch, A. J., & Taylor, A. C. *Journal of Materials Science Letters*. 2003. 22(20), P. 1439–1441. DOI: 10.1023/a:1025719715808
9. Koh, S.-W., Kim, J.-K., & Mai, Y.-W. Fracture toughness and failure mechanisms in silica-filled epoxy resin composites: effects of temperature and loading rate // *Polymer*. 1993. № 34(16). P. 3446–3455. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90474-o
10. Njuguna, J., Pielichowski, K., & Alcock, J. R. (2007). Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites // *Advanced Engineering Materials*. 2007. № 9(10). P. 835–847. DOI: 10.1002/adem.200700118
11. Lee, M. W., An, S., Lee, C., Liou, M., Yarin, A. L., & Yoon, S. S. Hybrid Self-Healing Matrix Using Core-Shell Nanofibers and Capsuleless Microdroplets // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. № 6(13). P. 10461–10468. DOI: 10.1021/am5020293
12. Klingler, A., Bajpai, A., & Wetzel, B. The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites // *Engineering Fracture Mechanics*. 2018. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2018.06.044
13. Tsang, W. L., & Taylor, A. C. Fracture and toughening mechanisms of silica- and core-shell rubber-toughened epoxy at ambient and low temperature // *Journal of Materials Science*. 2019. DOI: 10.1007/s10853-019-03893-y
14. Keller, A., Chong, H. M., Taylor, A. C., Dransfeld, C., & Masania, K. Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2017. № 147. P. 78–88. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.05.002
15. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview // *Journal of Composite Materials*. 2006. № 40(17), P. 1511–1575. DOI:10.1177/0021998306067321
16. Sudheer, M., Prabhu, R., Raju, K., & Bhat, T. Effect of Filler Content on the Performance of Epoxy/PTW Composites // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. P. 1–11. DOI:10.1155/2014/970468
17. Di, C., Yu, J., Wang, B., Lau, A. K. T., Zhu, B., & Qiao, K. Study of Hybrid Nanoparticles Modified Epoxy Resin Used in Filament Winding Composite // *Materials*. 2019. № 12(23). P. 3853. DOI:10.3390/ma12233853
18. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Composites Science and Technology*. 2005. № 65(15-16). P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021
19. Ganguli, S., Bhuyan, M., Allie, L., & Aglan, H. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy // *Journal of Materials Science*. 2005. № 40(13), P. 3593–3595. DOI: N10.1007/s10853-005-2891-x
20. Mikhailchan, A., Gspann, T., & Windle, A. Aligned carbon nanotube-epoxy composites: the effect of nanotube organization on strength, stiffness, and toughness // *Journal of Materials Science*. 2016. № 51(22), P. 10005–10025. DOI:10.1007/s10853-016-0228-6
21. Tariq, F., Shifa, M., & Baloch, R. A. Mechanical and Thermal Properties of Multi-scale Carbon Nanotubes-Carbon Fiber-Epoxy Composite // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2018. DOI:10.1007/s13369-018-3091-8
22. Internet-magazin Ocsial [Elektronnyy resurs]. URL: <http://shop.ocsial.com/usa/product/tuball-100g/>. (Data obrashcheniya: fevral 2020)
23. Internet zhurnal «Ekspert-online» [Elektronnyy resurs] URL: <https://expert.ru/expert/2020/09/nanotrubkina-nizkom-starte/>. (Data obrashcheniya: fevral 2020).
24. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. Halloysite clay minerals — a review // *Clay Minerals*. 2005. № 40(04). P. 383–426. DOI: 10.1180/0009855054040180.
25. Lvov, Y. M., Shchukin, D. G., Möhwald, H., & Price, R. R. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents // *ACS Nano*. 2008. № 2(5), P. 814–820. DOI:10.1021/nn800259q

26. Lazzara, G., Cavallaro, G., Panchal, A., Fakhrullin, R., Stavitskaya, A., Vinokurov, V., & Lvov, Y. An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2018. № 35. P. 42–50. DOI: 10.1016/j.cocis.2018.01.002
27. Cavallaro, G., Chiappisi, L., Pasbakhsh, P., Gradzielski, M., & Lazzara, G. A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence // *Applied Clay Science*. 2018. №160, P. 71–80. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.044
28. Lvov, Y., Wang, W., Zhang, L., & Fakhrullin, R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced Materials*. 2015. № 28(6). P. 1227–1250. DOI: 10.1002/adma.201502341
29. Vergaro, V., Abdullayev, E., Lvov, Y. M., Zeitoun, A., Cingolani, R., Rinaldi, R., & Leporatti, S. Cyto-compatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes // *Biomacromolecules*. 2010. № 11(3), P. 820–826. DOI: 10.1021/bm9014446
30. Santos, A. C., Ferreira, C., Veiga, F., Ribeiro, A. J., Panchal, A., Lvov, Y., & Agarwal, A. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. № 257, P. 58–70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
31. Abdullayev, E., & Lvov, Y. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. № 20(32). P. 6681. DOI: 10.1039/c0jm00810a
32. Cavallaro, G., Danilushkina, A., Evtugyn, V., Lazzara, G., Milioto, S., Parisi, F. Fakhrullin, R. Halloysite Nanotubes: Controlled Access and Release by Smart Gates // *Nanomaterials*. 2017. № 7(8), P. 199. DOI: 10.3390/nano7080199
33. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. Halloysite clay minerals — a review // *Clay Minerals*. 2005. № 40(04). P. 383–426. DOI: 10.1180/0009855054040180.
34. Lvov, Y. M., Shchukin, D. G., Möhwald, H., & Price, R. R. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents // *ACS Nano*. 2008. № 2(5), P. 814–820. DOI:10.1021/nn800259q
35. Lisuzzo, L., Cavallaro, G., Parisi, F., Milioto, S., & Lazzara, G. Colloidal stability of halloysite clay nanotubes // *Ceramics International*. 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.289
36. Liu, M., Guo, B., Du, M., Cai, X., & Jia, D. Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems // *Nanotechnology*. 2007. № 18(45), 455703. DOI:10.1088/0957-4484/18/45/455703
37. Ye, Y., Chen, H., Wu, J., & Ye, L. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes // *Polymer*. 2007. № 48(21). P. 6426–6433. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.08.035
38. Ghaleb, Z., Mariatti, M., & Ariff, Z. Synergy effects of graphene and multiwalled carbon nanotubes hybrid system on properties of epoxy nanocomposites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. № 36(9). P. 685–695. DOI: 10.1177/0731684417692055
39. National standard of the Russian Federation GOST R 56800-2015 «Polymer composites. Determination of mechanical tensile properties of unreinforced and reinforced materials»

Информация об авторах

Ткач Евгения Владимировна

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва, Россия,
д-р техн. наук., профессор, профессор кафедры строительных материалов и материаловедения
E-mail: ev_tkach@mail.ru

Бичаев Максим Игоревич

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва, Россия,
Аспирант кафедры строительных материалов и материаловедения
E-mail: bichaev.maxim@gmail.com

Information about authors

Tkach Evgeniya V.

National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia,
doctor in tech. sc., prof., prof. of the dep. of building materials and materials science
E-mail: ev_tkach@mail.ru

Bichaev Maxim I.

National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia,
postgraduate student of the dep. of building materials and materials science
E-mail: bichaev.maxim@gmail.com