

SIFAT MEKANIKAL KOMPOSIT EPOKSI MONTMORILLONITE TERAWAT DIPERKUKUH CECAIR GETAH ASLI TEREPOKSIDA

Ku Zarina Ku Ahmad^{a*}, Sahrim Ahmad^b, Rozaidi Rasid^b

^a Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, National Defence University of Malaysia, Sungai Besi Camp, 57000 Kuala Lumpur, Malaysia

^b Materials Science Programme, School of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, 43600 Kajang, Selangor, Malaysia

ARTICLE INFO

ARTICLE HISTORY

Received: 19-01-2021

Revised: 14-03-2021

Accepted: 22-04-2021

Published: 30-06-2021

KEYWORDS

Cecair getah asli terepokside

Montmorillonite

Kekuatan hentaman

Keliatan patah

ABSTRACT

Kajian ini telah dijalankan dengan menghasilkan dua sistem komposit iaitu komposit epoksi berpengisi montmorillonite (MMT) dengan dan tanpa cecair getah asli terepokside (LENR) secara kaedah pencampuran in situ. Komposit telah di pra-matang pada tiga suhu iaitu pada suhu 30°C, 50°C atau 70°C. Kedua dua sistem dimatang pada suhu 130°C atau 140°C. Ujian hentaman Izod dan ujian keliatan patah ke atas komposit yang dihasilkan menunjukkan peningkatan maksimum sebanyak 44% dengan penambahan MMT dan 29% peningkatan dengan penambahan getah asli terepokside. Selain kandungan MMT, suhu pra matang 70°C memberikan kesan yang ketara terhadap kekuatan hentaman dan keliatan patah sistem epoksi berpengisi MMT. Suhu pra-matang 50°C merupakan suhu yang optimum dan berupaya memberikan kekuatan hentaman dan keliatan patah yang baik kepada sistem epoksi berpengisi MMT getah asli terepokside. Suhu matang bagi kedua dua sistem tidak memberikan kesan yang ketara kepada sifat mekanikal kedua dua sistem komposit ini. Pemeriksaan mikrostruktur melalui mikroskop elektron transmisi menunjukkan MMT tertabur dengan susunan interkalasi. Peningkatan kandungan MMT melebihi 1% berat menunjukkan kehadiran taktoid dan penggumpalan silikat.

ABSTRACT

This study was conducted by producing two composite systems, namely montmorillonite-containing epoxy composites (MMT) with and without epoxidized natural rubber liquid (LENR) by in situ mixing method. The composite was pre-cure at three temperatures at 30°C, 50°C or 70°C. Both systems are cured at a temperature of 130°C or 140°C. Izod impact test and fracture toughness test on the resulting composite showed a maximum increase of 44% with the addition of MMT and a 29% increase with the addition of epoxidized natural rubber. In addition to the MMT content, the pre-cure temperature of 70°C has a significant effect on the impact strength and fracture toughness of the MMT-filled epoxy system. The pre-cure temperature of 50°C is the optimum temperature and is able to provide good impact strength and fracture toughness to the epoxy system containing MMT epoxidized natural rubber. The curing temperatures of both systems do not significantly affect the mechanical properties of these two composite systems. Observation of the microstructure through the transmission electron microscope showed that MMT was dispersed in an intercalation arrangement. An increase in the content of MMT above 1% by weight indicates the presence of tactoids and silicate aggregation.

1.0 INTRODUCTION

Komposit polimer yang mengandungi pengisi nanozarah merupakan salah satu penyelidikan yang memberikan keputusan yang memberangsangkan dalam bidang bahan termaju [1]. Kelebihan bahan ini adalah ketumpatan yang rendah, pemrosesan yang ringkas dan sifat yang mudah diubahsuai. Terdapat banyak polimer sama ada termoset atau termoplastik di dalam pasaran yang boleh dijadikan pilihan sebagai matrik. Epoksi merupakan salah satu resin daripada kumpulan termoset yang mendapat perhatian di pasaran kerana sifat mekanik yang baik serta rintangan terhadap kakisan dan kimia [2]. Selain itu, ia juga mempunyai sifat terma yang sangat bersesuaian dengan kebanyakan aplikasi dalam industri. Walau bagaimanapun, sifat kerapuhan yang tinggi menghadkan keupayaan epoksi untuk digunakan dalam aplikasi yang memerlukan ketahanan yang baik [3-4]. Justeru itu, banyak kaedah dan teknik telah digunakan untuk meningkatkan ketahanan epoksi termasuklah penggunaan pelbagai jenis pengisi dengan pelbagai variasi dalam bentuk, saiz dan dimensi [5-7]. Selain itu penggunaan partikel getah juga menunjukkan peningkatan dalam nilai ketahanan patah komposit epoksi yang dihasilkan [8-9].

Penambahan getah di dalam epoksi telah diperakui dapat meningkatkan ketahanan patah komposit. Penambahan getah ini dibuat dengan pelbagai kaedah dan teknik. Namun begitu penggunaan cecair getah didapati memberikan kepelbagaian dalam sifat komposit epoksi yang dihasilkan. Antara cecair getah yang digunakan secara meluas adalah LENR [10-11], cecair ATBN [12-14], CTBN [15-16], HTPB [17-19], ETBN [20-22] dan akrilonitril [23-25] telah menunjukkan peningkatan dalam ketahanan komposit epoksi yang terhasil. Montmorillonite (MMT) merupakan nanozarah yang paling banyak digunakan dalam penyelidikan berdasarkan morfologi interkalasi dan pengelupasan yang telah meningkatkan sifat matriks polimer. Komposit polimer MMT ini didapati memberikan sifat mekanik, sifat sawar dan perencat nyalaan yang baik [26-29]. Sejak berdekad yang lalu, banyak kajian telah dijalankan dengan menggunakan partikel MMT disebabkan kosnya yang lebih murah, mudah di ubahsuai dan mudah didapati di pasaran. Penambahan pengisi dan LENR di dalam projek ini disasarkan mampu memperbaiki sifat kerapuhan matriks epoksi supaya komposit ini dapat digunakan dalam aplikasi struktur mekanikal yang lebih fleksibel.

2.0 METODOLOGI

2.1 Bahan

Cecair getah terepoksi telah disediakan daripada ENR 50 yang diperolehi daripada Lembaga Getah Malaysia (LGM) manakala resin epoksi jenis Morcote BJC 39 dengan ketumpatan 1.421 gcm^{-3} dan pematang amina. MMT yang digunakan dalam kajian ini adalah daripada jenis tanah liat montmorillonite (MMT) dengan nama komersil Cloisite 30B. MMT ini diperolehi daripada Syarikat Southern Clay (M). Cloisite 30B adalah MMT terawat permukaan dengan pemodifikasi organik: garam kuantinari ammonium metil tallow bis (hidroksietil), (MT2EtOH).

2.2 Kaedah

Penyediaan Komposit sistem epoksi berpengisi MMT terawat dan komposit epoksi berpengisi MMT cecair getah asli terepoksida disediakan berpandukan beberapa langkah. MMT terawat telah dicampurkan dengan aseton yang bertindak sebagai agen penyerak dan disonikasi. Resin epoksi kemudiannya dicampurkan, dikacau dengan pengaduk mekanik dengan kelajuan 1000 rpm selama 30 minit dan disonikasi kali kedua. Campuran kemudiannya dinyahgas selama 2 jam untuk mengeluarkan agen penyerak yang masih tertinggal dan membuang gelembung udara yang terperangkap. Seterusnya agen pematang dimasukkan ke dalam campuran dengan nisbah epoksi kepada agen pematang ialah 3:1 dan diaduk selama 3 minit. Campuran tersebut dinyahgas kali kedua dan dituang ke dalam acuan plat keluli tahan karat berukuran panjang * lebar (13mm*13mm) berketebalan 3mm untuk ujian hentaman dan berketebalan 5mm untuk ujian ketahanan patah. Campuran komposit ini kemudiannya telah melalui proses pra-matang pada suhu 30°C, 50°C, 70°C dan juga dimatang pada suhu 130°C dan 140°C.

Bagi komposit epoksi berpengisi MMT terawat cecair getah asli terepoksida, 5% berat LENR akan dicampur terlebih dahulu dengan agen penyerak dan diaduk selama 30 minit diikuti oleh penambahan (0.5%, 1.0%, 1.5%) berat MMT. Campuran ini kemudiannya disonikasi. Resin epoksi kemudiannya dicampurkan, dikacau dengan pengaduk mekanik 1000 rpm selama 30 minit dan disonikasi serta dinyahgas. Campuran dicampurkan dengan agen pematang dan dinyahgas dan dituang ke dalam acuan

keluli tahan karat. Campuran di pra-matang dan dimatang pada suhu yang telah ditetapkan. Label bagi setiap spesimen dinyatakan di dalam Jadual 1.

Jadual 1. Label spesimen bagi setiap pencirian

Label spesimen	Suhu pra-matang (°C)	Suhu matang (°C)
30 130	30	130
50 130	50	130
70 130	70	130
30 140	30	140
50 140	50	140
70 140	70	140

2.3 Pencirian

Ujian kekuatan hentaman Izod dijalankan menggunakan mesin Ray Ran Pendulum Impact Sistem berdasarkan ASTM D256-10 pada suhu bilik. Berat penukul yang digunakan adalah 0.459 kg, kelajuan penukul adalah 3.46 ms^{-1} manakala tenaga hentaman adalah 2.76 Joule. Mod ujian dijalankan menggunakan sampel berlekuk di mana kegagalan daripada hentaman dihadkan berlaku pada lokasi pelekukan sahaja.

Ujian ketepatan patah pula dilakukan dengan mesin testometrik berdasarkan piawaian ASTM D5045. Panjang tolak yang digunakan adalah 80 mm dengan kelajuan kepala rentas 2 mm/min. Ketepatan patah, K_{1C} bagi spesimen ujian ini dikira berdasarkan persamaan 1 dan 2 berikut:

$$K_{1C} = (PS/tw^{3/2})y \quad (1)$$

$$y = 3\sqrt{\frac{a}{w}} 1.99 - \frac{\left(\frac{a}{w}\right) \left[1 - \left(\frac{a}{w}\right) \left[2.15 - 3.93 \left(\frac{a}{w}\right) + 2.7 \left(\frac{a}{w}\right)^2 \right] \right]}{2 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{w}\right) \right] \left[1 - \left(\frac{a}{w}\right) \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

di mana:

P = beban maksimum, S = jarak tolak, t = tebal spesimen, w = lebar spesimen, a = panjang rekahan dan y = faktor geometri

Morfologi permukaan patahan akan dikaji menggunakan mikroskop pancaran medan imbasan electron (FESEM). Mesin FESEM yang digunakan dalam kajian ini adalah Zeiss Supra-55VP. Spesimen di dalam kajian ini disaluti dengan lapisan emas yang bertindak sebagai lapisan konduktor untuk meningkatkan kecekapan pemerhatian mikroskopi. Mikroskop transmisi elektron (TEM) mempunyai magnifikasi yang lebih tinggi mikroskop imbasan electron akan digunakan bagi analisis yang dijalankan. Selain itu, sampel yang disediakan amat nipis dan memerlukan ketelitian semasa proses pemotongan. Ketebalan sampel adalah di antara 50nm-100nm. Dalam kajian ini model TEM yang digunakan adalah Philips – CM12.

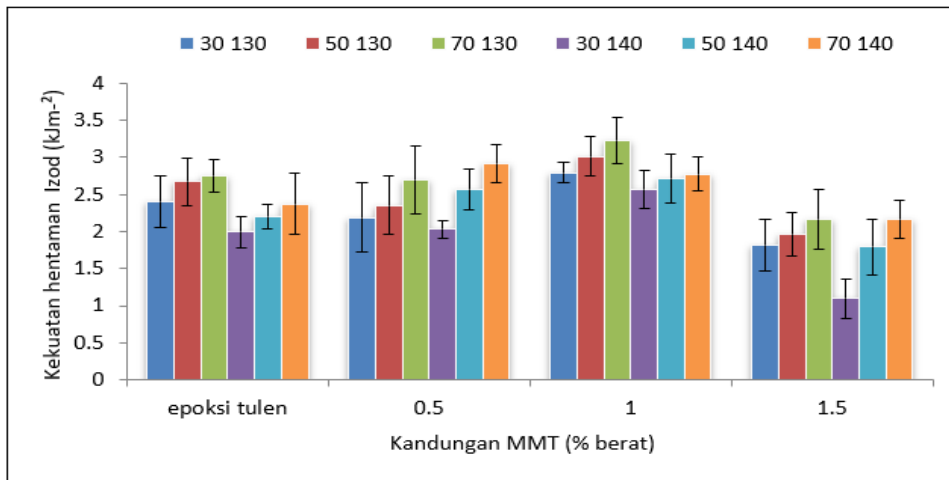
3.0 Keputusan dan Perbincangan

3.1 Kekuatan Hentaman

Rajah 1 menunjukkan graf kekuatan hentaman komposit epoksi berpengisi MMT terawat. Kekuatan hentaman akan meningkat dengan penambahan kandungan MMT. Keputusan ujian menunjukkan kandungan MMT 1.0% berat adalah merupakan kandungan optimum bagi kedua-dua suhu matang. Penambahan pengisi dilihat dapat meningkatkan kekuatan hentaman namun begitu kekuatan hentaman telah menurun dengan ketara apabila pertambahan MMT adalah 1.5% berat kerana MMT ini telah agglomerat dan bertindak sebagai pemula tegasan yang akan melemahkan kekuatan hentaman [25, 30].

Agglomerat MMT terhasil disebabkan oleh terjadinya pembentukan fasa terpisah antara matrik dan pengisi. Struktur interkalasi yang terhasil juga berpotensi menghasilkan agglomerat apabila ruang antara

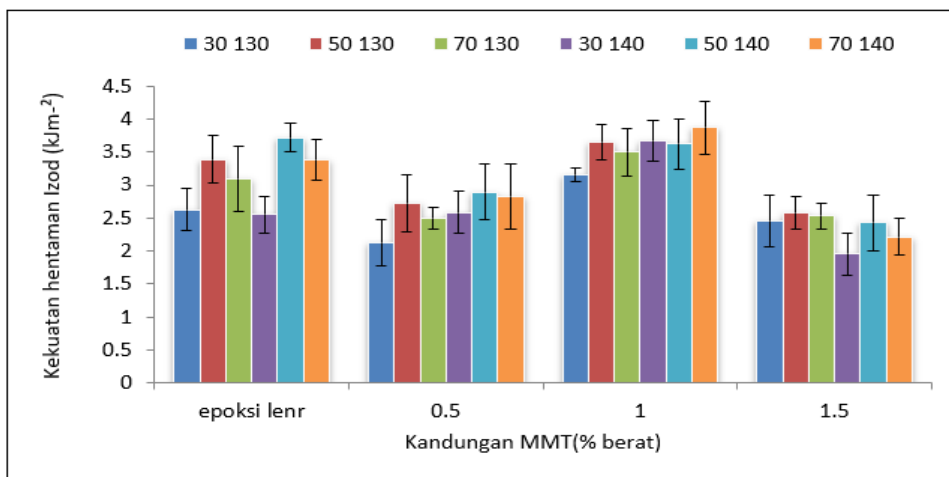
lapisan silikat meningkat dan wujudnya daya tarikan antara lapisan menyebabkan lapisan bertindan dan terhasilnya agglomerat MMT yang menjejaskan sifat mekanik komposit [25, 31]. Kehadiran agglomerat ini dapat dibuktikan daripada pemerhatian mikroskopi.



Rajah 1. Kesan kandungan MMT dan suhu pra-matang ke atas kekuatan hentaman bagi komposit epoksi MMT terawat yang dimatangkan pada suhu 130°C dan suhu 140°C

Selain kesan penambahan pengisi MMT terawat, suhu pra-matang juga memberikan kesan yang ketara terhadap nilai kekuatan hentaman. Peningkatan suhu pra-matang memberikan nilai kekuatan hentaman yang lebih baik pada kedua dua suhu matang. Keadaan ini boleh dijelaskan oleh pergerakan molekul yang pantas pada suhu yang lebih tinggi. Molekul epoksi yang bergerak pantas membenarkan penembusan yang lebih baik di dalam ruang antara lapisan MMT yang dapat membantu menyerakkan lapisan tersebut. Pada suhu pra-matang yang lebih tinggi, pergerakan molekul agen pematang yang pantas membenarkan penembusan antara ruang antara lapisan MMT dan bertindak dengan molekul epoksi yang telah terdapat di situ. Ini juga membantu menyerakkan lapisan MMT [32].

Rajah 2 menunjukkan kekuatan hentaman epoksi berpengisi MMT terawat diperkukuh LENR pada suhu matang 130°C dan suhu 140°C. Sistem ini memberikan tren yang berbeza berbanding sistem sebelumnya di mana kekuatan hentaman dilihat terjejas apabila nanozarah ditambah ke dalam sistem. Namun begitu, peningkatan seterusnya telah meningkatkan kekuatan hentaman. Namun begitu peningkatan seterusnya telah menurunkan kekuatan hentaman yang mungkin berpunca daripada interaksi yang lemah antara matriks, pengisi dan juga LENR yang bertindak sebagai agen pengukuhan [33]. Kandungan 1% berat masih dilihat sebagai kandungan optimum di dalam sistem ini. Jadual 2 menunjukkan perbandingan nilai kekuatan hentaman Izod bagi sistem MMT terawat tanpa LENR dan diperkukuh LENR.



Rajah 2. Kesan kandungan MMT dan suhu pra-matang ke atas kekuatan hentaman bagi komposit epoksi MMT terawat LENR yang menjalani proses pematangan pada suhu 130°C dan suhu 140°C

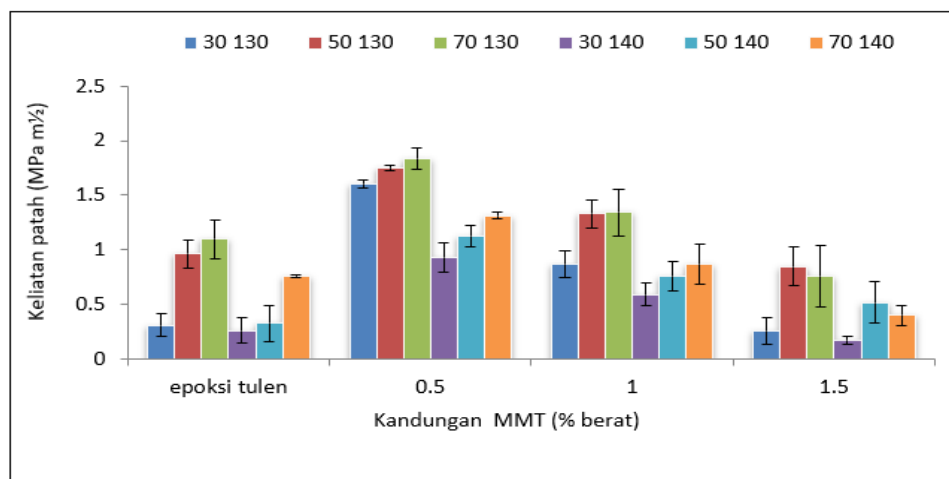
Jadual 2. Kekuatan hentaman Izod bagi sistem tanpa LENR dan diperkukuh LENR

Kandungan MMT terawatt (% berat)	Kekuatan hentaman Izod epoksi MMT terawatt tanpa LENR (kJm^{-2})				Kekuatan hentaman Izod epoksi MMT terawatt diperkukuh LENR (kJm^{-2})			
	epoksi tulen	0.5	1.0	1.5	epoksi LENR	0.5	1.0	1.5
30 130	2.4	2.2	2.8	1.8	2.6	2.1	3.2	2.4
50 130	2.7	2.4	3.0	2.0	3.4	2.7	3.7	2.6
70 130	2.8	2.7	3.2	2.2	3.1	2.5	3.5	2.5
30 140	2.0	2.0	2.6	1.1	2.5	2.6	3.7	2.0
50 140	2.2	2.6	2.7	1.8	3.7	2.9	3.6	2.4
70 140	2.4	2.9	2.8	2.2	3.4	2.8	3.9	2.2

Bagi kajian kesan suhu pra-matang, 50°C memberikan keputusan ujian kekuatan hentaman yang paling baik berbanding dua suhu pra-matang yang lain. Manakala suhu matang dilihat tidak memberikan kesan yang ketara terhadap kekuatan hentaman sistem komposit yang dikaji. Namun begitu ternyata penambahan LENR telah meningkatkan kekuatan hentaman sistem berbanding sistem epoksi MMT terawatt yang tidak diperkukuh LENR. Kehadiran kumpulan berfungsi seperti -OH, C-O dan C=O di dalam LENR telah memperbaiki ikatan antara muka di antara matriks dan MMT. Dalam kajian lain juga melaporkan perkara yang sama di dalam kajian mereka terhadap sistem epoksi [34-36].

3.2 Keliatan Patah

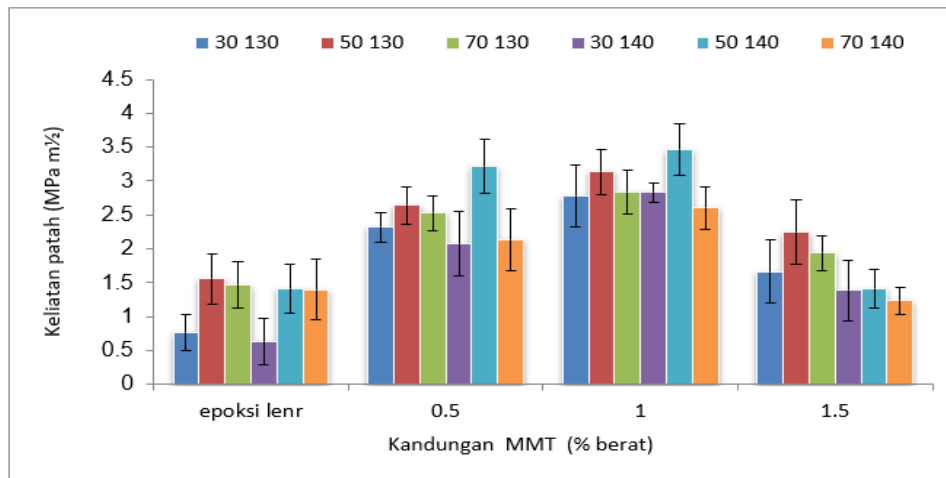
Rajah 3 adalah keputusan ujian keliatan patah yang dijalankan ke atas sampel epoksi MMT terawatt pada suhu matang 130°C dan 140°C. Keputusan ujian keliatan patah memberikan tren yang hampir sama dengan ujian hentaman. Penambahan MMT terawatt memberikan peningkatan kepada nilai keliatan patah dan nilai ini kemudiannya menurun dengan peningkatan pengisi. Namun begitu, berdasarkan rajah yang dipaparkan, kandungan optimum MMT pada kedua dua suhu matang adalah 0.5% berat berbanding 1.0% berat di dalam ujian hentaman. Kedua dua ujian memberikan perbezaan disebabkan teknik dan prinsip pengujian yang berbeza. Namun begitu, kandungan 1.0% berat MMT masih memberikan peningkatan dibandingkan dengan 1.5% berat MMT. Peningkatan suhu pra-matang juga telah meningkatkan keliatan patah namun begitu, sistem yang dimatang pada suhu 130°C mempunyai nilai keliatan patah yang lebih tinggi berbanding suhu 140°C. Tren yang sama juga dipamerkan di dalam nilai kekuatan hentaman sistem ini.



Rajah 3. Kesan kandungan MMT dan suhu pra-matang ke atas keliatan patah bagi komposit epoksi MMT yang dimatang pada suhu 130°C dan 140°C

Keliatan patah epoksi MMT terawatt LENR yang dimatang pada suhu pra-matang dan suhu matang berbeza ditunjukkan di dalam Rajah 4. Nilai keliatan patah memberikan peningkatan dengan penambahan pengisi sehinggalah kandungan optimum dicapai, keliatan patah menunjukkan penurunan selepas nilai tersebut. Tren yang sama seperti yang dipaparkan di dalam spesimen epoksi MMT terawatt (Rajah 3). Kandungan optimum pengisi di dalam sampel diperkukuh LENR adalah 1.0%. Peningkatan

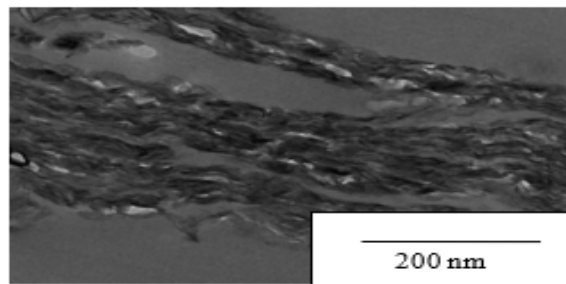
pengisi seterusnya menjejaskan nilai keliatan patah dengan pengurangan nilai K_{IC} menunjukkan sampel semakin rapuh. Spesimen epoksi LENR menunjukkan peningkatan pada suhu pra-matang 50°C pada kedua dua suhu matang. Suhu matang tidak memberikan kesan yang ketara terhadap keliatan patah.



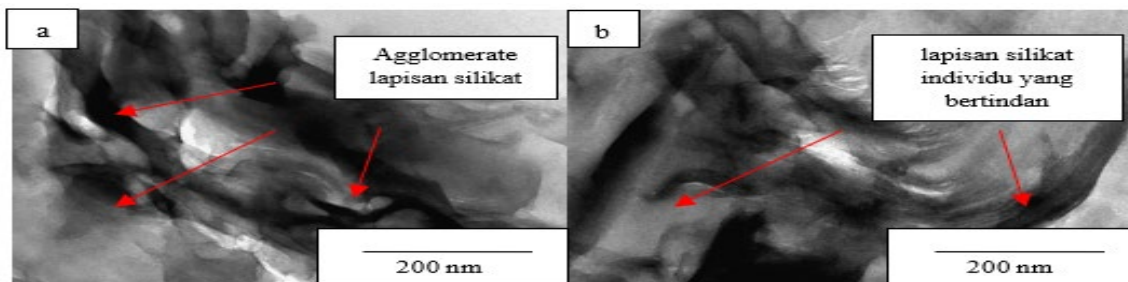
Rajah 4: Kesan kandungan MMT dan suhu pra-matang ke atas keliatan patah bagi komposit epoksi MMT terawat LENR dimatang pada suhu 130° dan suhu 140°C

3.3 Pemeriksaan Morfologi

Hasil daripada pemeriksaan TEM (Rajah 5), penggumpalan silikat pada komposisi 1.5% berat MMT terawat adalah ketara. Morfologi yang hadir adalah interkalasi secara rawak. Melalui pemerhatian TEM, penyerakan MMT terawat dapat dilihat dengan lebih ketara pada suhu pra-matang berbeza (Rajah 6). Pada suhu pra-matang 70°C, MMT dilihat mempunyai struktur interkalasi yang lebih ketara manakala pada suhu pra-matang suhu bilik, morfologi yang hadir adalah gabungan struktur interkalasi yang terdiri daripada lapisan platelet MMT terawat bertindan dan juga taktoid silikat. Ini berpunca daripada peresapan epoksi ke dalam lapisan silikat adalah lebih baik pada ketika proses pra-matang pada suhu tinggi. Dalam kajian lain juga mencatatkan pemerhatian yang sama di dalam kajiannya terhadap sistem epoksi MMT di mana peningkatan komposisi MMT menyebabkan agglomeration [34, 37].



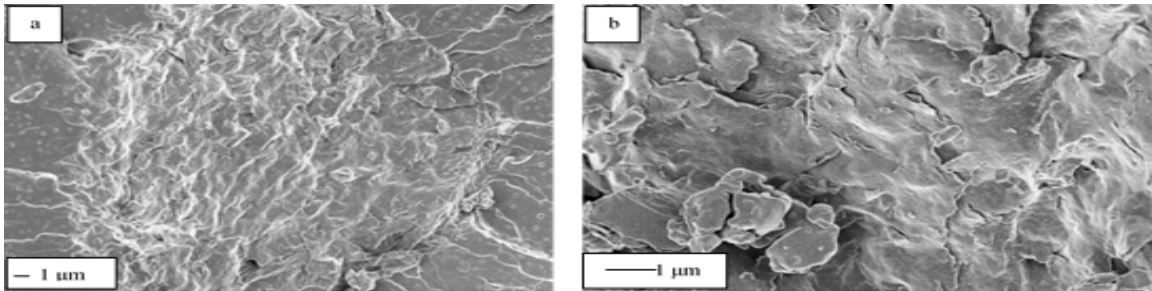
Rajah 5: Epoksi binari berpengisi 1.5 % berat MMT terawat yang dipra-matang pada suhu 70°C



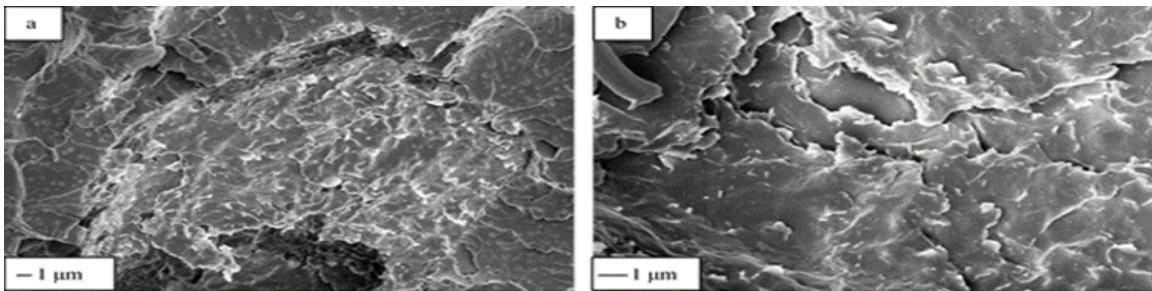
Rajah 6: Epoksi binari berpengisi 1.0 % berat MMT terawat yang dipra-matang pada suhu (a) 30°C dan (b) 70°C

Mikrograf bagi sistem epoksi MMT terawat LENR, ditunjukkan pada Rajah 7 dan Rajah 8. Dapat dilihat bahawa terdapat perbezaan pada permukaan patah spesimen yang dipra-matang pada suhu berbeza. Spesimen yang di pra-matang pada suhu yang lebih tinggi menunjukkan permukaan MMT tidak diselaputi oleh LENR membuktikan ikatan antaramuka yang lemah. Keadaan ini telah menjejaskan keupayaan MMT semasa pemindahan tegasan semasa beban dikenakan.

Struktur mikro bagi spesimen epoksi MMT terawat LENR adalah lebih baik kerana MMT terawat bersifat hidrofilik atau cita air yang berpunca daripada dua kumpulan hidroksietil yang wujud di dalam MMT ini. Cecair getah terepoksi yang digunakan di dalam kajian mempunyai kekutuban yang amat serasi dengan epoksi. LENR merupakan getah asli yang diepoxidakan daripada 1,4 isoprena dan merupakan antara agen pengukuhan yang digunakan secara meluas sekarang [38-39]. Kajian lain juga melaporkan bahawa ENR mempunyai sifat polar yang jauh lebih tinggi daripada getah asli [9]. Ini merupakan salah satu penyebab peningkatan dan keseimbangan kekuatan mekanik yang dihasilkan oleh sistem LENR berbanding sistem tanpa LENR. Selain itu juga, kewujudan kumpulan berkutub di dalam epoksi memudahkan interkalasi ke dalam lapisan galeri MMT terawatt [40].

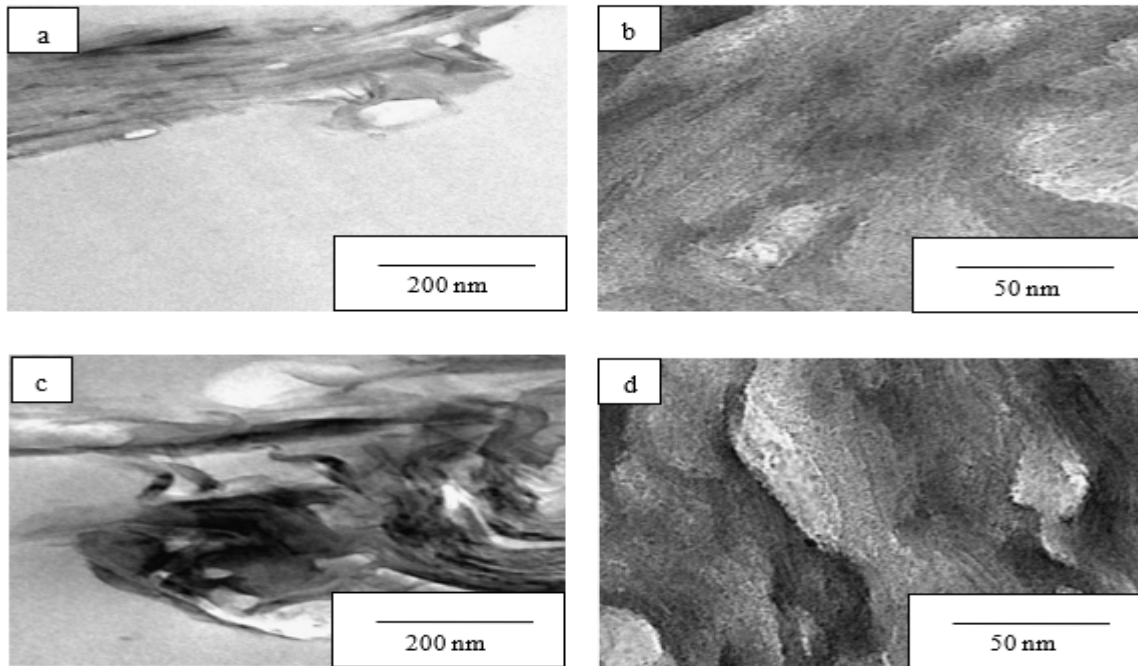


Rajah 7. Epoksi binari MMT terawat LENR yang dipra-matang pada suhu 50°C (a) pembesaran 2000X; (b) pembesaran 5000X



Rajah 8. Epoksi MMT terawat LENR yang dipra matang pada suhu 70°C (a) pembesaran 2000X; (b) pembesaran 5000X

Rajah 9 menunjukkan mikrograf TEM epoksi MMT terawat LENR di pra matang pada suhu 50°C mempunyai morfologi interkalasi yang lebih seragam berbanding spesimen yang di pra-matang pada suhu 70°C yang menunjukkan tindanan lapisan silikat. Mikrostruktur yang terhasil adalah dapat ditafsirkan berdasarkan kesan keserasian dan tindakbalas organo tanah liat ini dengan rangkaian polimer. Tindakbalas ikatan hidrogen yang kuat dan reaksi kimia antara epoksi dan kumpulan hidroksil yang berada pada galeri organo tanah liat memudahkan interkalasi resin epoksi menjurus kepada pengembangan jarak antara lapisan galeri yang akhirnya melemahkan tindakbalas antara lapisan silikat. Ini akan menghasilkan penyerakan lapisan silikat individu dengan struktur terkelupas [41]. Keserasian dan tindakbalas yang optimum antara matriks polimer, pengubahsuaian organik dan permukaan lapisan silikat adalah faktor utama dalam penghasilan morfologi sama ada interkalasi ataupun terkelupas.



Rajah 9. (a) dan (b) Epoksi MMT terawat LENR yang dipra-matang pada suhu 50°C; (c) dan (d) Epoksi MMT terawat LENR yang dipra-matang pada suhu 70°C pada pembesaran berbeza

4.0 KESIMPULAN

Berdasarkan analisis mekanik yang dijalankan, penambahan MMT terawat memberikan kesan yang ketara terhadap sifat mekanik nanokomposit epoksi. Secara amnya penambahan sehingga 1.0% berat MMT terawat telah meningkatkan kekuatan hentaman dan keliatan patah, penambahan seterusnya telah menjejaskan sifat mekanik yang diuji. Apabila LENR ditambah sebagai pengukuh matriks epoksi, kekuatan hentaman dan keliatan patah menunjukkan peningkatan yang lebih baik. Peningkatan suhu pramatang meningkatkan sifat mekanik sistem epoksi berpengisi MMT terawat manakala suhu 50°C merupakan suhu terbaik untuk pra-matang sistem epoksi berpengisi MMT terawat LENR.

5.0 PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia dan Universiti Pertahanan Nasional Malaysia di atas pembiayaan kewangan untuk menjayakan kajian ini.

Senarai Rujukan

- [1] Okada, A., & Usuki, A. (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular materials and Engineering*, 291(12), 1449-1476.
- [2] Donnet, J. B. (2003). Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites science and technology*, 63(8), 1085-1088.
- [3] Kumar, K. D., & Kothandaraman, B. (2008). Modification of (DGEBA) epoxy resin with maleated depolymerised natural rubber. *Express Polym. Lett*, 2, 302-311.
- [4] Zhou, Y., Pervin, F., Biswas, M. A., Rangari, V. K., & Jeelani, S. (2006). Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy. *Materials letters*, 60(7), 869-873.
- [5] Liao, Y. H., Marietta-Tondin, O., Liang, Z., Zhang, C., & Wang, B. (2004). Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 385(1-2), 175-181.
- [6] Rodgers, R. M., Mahfuz, H., Rangari, V. K., Chisholm, N., & Jeelani, S. (2005). Infusion of SiC nanoparticles into SC-15 epoxy: an investigation of thermal and mechanical response. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(5), 423-429.
- [7] Farhana, P., Yuanxin, Z., & Biswas, M. A. (2006). Rangari Vijaya K., Jeelani Shaik: Fabrication and Characterization of Clay/epoxy nanocomposite. *Materials Letters*, 60.

- [8] Osman, M. J., Yunus, W. M. Z. W., & Faris, N. (2018). A Short Review of Polylactic Acid Blends Properties for Improvement and Innovation. *Zulfaqar Journal of Defence Science, Engineering & Technology*, 1(2).
- [9] Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Valentin, J. L., & Carretero, J. (2007). Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites science and technology*, 67(7-8), 1330-1339.
- [10] Abu Bakar, M. A., Ahmad, S. H., & Kuntjoro, W. (2011). Effects of LENR addition on mechanical properties of kenaf fibre reinforced epoxy composites. *International Journal of Plastics Technology*, 15, 33-42.
- [11] Ratim, S., Ahmad, S., Bonnia, N. N., & Yahaya, S. M. (2018). Mechanical properties of hybrid SiC/CNT filled toughened epoxy nanocomposite. In *IOP conference series: Materials science and engineering* (Vol. 290, No. 1, p. 012005). IOP Publishing.
- [12] Kelnar, I., Zhigunov, A., Kaprálková, L., Krejčíková, S., Dybal, J., & Janata, M. (2020). Nano-modified epoxy: the effect of GO-based complex structures on mechanical performance. *RSC advances*, 10(19), 11357-11364.
- [13] Norizan, Y. N. A., Din, M. F. M., Zamri, W. F. H. W., Hashim, F. R., Jusoh, M. T., & Rahman, M. R. A. (2018, February). The effects of different heat treatment annealing on structural properties of LaFe11. 5Si1. 5 compounds. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1930, No. 1). AIP Publishing.
- [14] Szymańska, J., Bakar, M., Białkowska, A., & Kostrzewa, M. (2018). Study on the adhesive properties of reactive liquid rubber toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites. *Journal of Polymer Engineering*, 38(3), 231-238.
- [15] Auad, M. L., Frontini, P. M., Borrajo, J., & Aranguren, M. I. (2001). Liquid rubber modified vinyl ester resins: fracture and mechanical behavior. *Polymer*, 42(8), 3723-3730.
- [16] Vijayan P, P., Puglia, D., Vijayan P, P., Kenny, J. M., & Thomas, S. (2017). The role of clay modifier on cure characteristics and properties of epoxy/clay/carboxyl-terminated poly (butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) hybrid. *Materials Technology*, 32(3), 171-177.
- [17] Kou, Y., Zhou, W., Li, B., Dong, L., Duan, Y. E., Hou, Q., ... & Dang, Z. M. (2018). Enhanced mechanical and dielectric properties of an epoxy resin modified with hydroxyl-terminated polybutadiene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, 97-106.
- [18] Ozturk, A., Kaynak, C., & Tincer, T. (2001). Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. *European Polymer Journal*, 37(12), 2353-2363.
- [19] Yi, H., Hu, M., Yao, D., Lin, H., & Zheng, B. (2020). Tribological and thermomechanical properties of epoxy-matrix nanocomposites containing montmorillonite nanoclay intercalated with polybutadiene-based quaternary ammonium salt. *Plastics, Rubber and Composites*, 49(9), 389-399.
- [20] Shivakumar Gouda, P. S., Chatterjee, V., Siddaramaiah, Barhai, P. K., & GB, V. K. (2017). Fracture toughness of glass epoxy laminates using carbon nano particles and ETBN rubber. *Materials Performance and Characterization*, 6(1), 488-499.
- [21] Li, Y., Zeng, Z., Peng, K., & Du, H. PROPERTY AND MORPHOLOGY STUDY OF AN EPOXY RESIN MODIFIED WITH ETBN.
- [22] Verchere, D., Pascault, J. P., Sautereau, H., Moschiar, S. M., Riccardi, C. C., & Williams, R. J. J. (1991). Rubber-Modified epoxies. IV. Influence of morphology on mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 43(2), 293-304.
- [23] Din, M. F., Wang, J. L., Norizan, Y. N. A., Shamba, P., Hashim, F. R., Idris, N. H., & Zamri, W. F. H. (2018, September). Systematically study on the magnetism and critical behaviour of layered NdMn1. 4Cu0. 6Si2. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2016, No. 1). AIP Publishing.
- [24] Ozdemir, N. G., Zhang, T., Aspin, I., Scarpa, F., Hadavinia, H., & Song, Y. (2016). Toughening of carbon fibre reinforced polymer composites with nano rubber for advanced industrial applications. *Express Polymer Letters*, 10(5), 394-407.
- [25] Rafiq, A., Merah, N., Boukhili, R., & Al-Qadhi, M. (2017). Impact resistance of hybrid glass fiber reinforced epoxy/nanoclay composite. *Polymer Testing*, 57, 1-11.
- [26] Cheng, L., Jincheng, W., Wen, Z., & Shiqiang, S. (2020). Application properties of cyclophosphamide-core polyamidoamine dendritic montmorillonite in natural rubber composites. *Polymers and Polymer Composites*, 28(5), 356-366.
- [27] Chotisuwan, S., Wannarit, K., Kaewna, P., Kardae, S., Chaisuksan, Y., & Roumcharoen, J. (2019). Fire-retardant paper is based on montmorillonite and oil palm trunk fibres. *Applied Science and Engineering Progress*, 12(4), 277-285.
- [28] Liu, L., & Wagner, H. D. (2005). Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 65(11-12), 1861-1868.

- [29] Zhou, L., Du, J. & Yang, R., (2018) Preparation and Flame Retardance of P-Containing Nano-Flameretardant/ Polyurethane Elastomer Composite, *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*.
- [30] Isik, I., Yilmazer, U., & Bayram, G. (2003). Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization. *Polymer*, 44(20), 6371-6377.
- [31] Utracki, L. A. (2004). Clay-containing polymeric nanocomposites (Vol. 1). iSmithers Rapra Publishing.
- [32] Ngo, T. D., Ton-That, M. T., Hoa, S. V., & Cole, K. C. (2007). Curing kinetics and mechanical properties of epoxy nanocomposites based on different organoclays. *Polymer Engineering & Science*, 47(5), 649-661.
- [33] Wang, L., Wang, K., Chen, L., Zhang, Y., & He, C. (2006). Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37(11), 1890-1896.
- [34] Kusmono, Wildan, M. W., & Mohd Ishak, Z. A. (2013). Preparation and properties of clay-reinforced epoxy nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 2013(1), 690675.
- [35] Mohammad, N. A., Ahmad, S. H., Mohammad, N. E. N. A., & Hassan, N. H. M. (2018). Mechanical properties of epoxy matrix composites toughened by liquid epoxidized natural rubber (LENR). *International Journal of Integrated Engineering*, 10(8), 160-163.
- [36] Thomas, R., Yumei, D., Yuelong, H., Le, Y., Moldenaers, P., Weimin, Y., ... & Thomas, S. (2008). Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer*, 49(1), 278-294.
- [37] Muralishwara, K., Kini, U. A., & Sharma, S. (2019). Epoxy-clay nanocomposite coatings: A review on synthesis and characterization. *Materials Research Express*, 6(8), 082007.
- [38] Bussi, P., & Ishida, H. (1994). Partially miscible blends of epoxy resin and epoxidized rubber: structural characterization of the epoxidized rubber and mechanical properties of the blends. *Journal of applied polymer science*, 53(4), 441-454.
- [39] Hong, S. G., & Chan, C. K. (2004). The curing behaviors of the epoxy/dicyanamide system modified with epoxidized natural rubber. *Thermochimica Acta*, 417(1), 99-106.
- [40] Kornmann, X., Lindberg, H., & Berglund, L. A. (2001). Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, 42(10), 4493-4499.
- [41] NOUM, S. Y. E., AHMAD, S., RASID, R., & HOCK, Y. C. (2014). Penyediaan dan Pencirian Nanokomposit Epoksi Berpenguat Getah Asli Terepoksida. *Sains Malaysiana*, 43(8), 1231-1237.