

실란 커플링제를 이용하여 개질한 할로사이트 나노튜브가 함유된 에폭시 조성물의 열적·기계적 물성

김태희 · 임충선 · 김진철 · 서봉국[†]

한국화학연구원 화학산업고도화센터
(2017년 5월 3일 접수, 2017년 5월 18일 수정, 2017년 6월 21일 채택)

Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Composition Containing Modified Halosite Nanotubes with Silane Coupling Agent

TaeHee Kim · Choong-Sun Lim · Jin Chul Kim, and Bongkuk Seo[†]

Center for Chemical Industry Development, Korea Research Institute of Chemical Technology, 45
Jongga-ro Jung-gu Ulsan 44412, Korea

(Received May 3, 2017; Revised May 18, 2017; Accepted June 21, 2017)

요약: 에폭시 수지는 우수한 열적, 기계적, 화학적 성질로 인해 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며, 에폭시 수지의 기계적 물성을 향상시키기 위한 많은 소재와 함께 혼합하여 사용하고 있다. 에폭시 조성물의 경화 후 기계적 물성의 향상을 위해서 에폭시 수지에 다양한 소재를 혼합하는데, 나노소재중에서는 CNT가 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 CNT는 제조 공정 및 제조 비용적인 측면에서 한계점이 있기 때문에 천연적으로 산출되는 HNT에 대한 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서는 두 종류의 실란으로 각각 처리된 HNT가 함유된 에폭시 조성물의 열적·기계적 물성에 대해서 조사하였다. 실란처리된 HNT를 다양한 함량으로 제조하여 에폭시 조성물에 첨가한 후 금형몰드에서 경화시키고 만능재료시험기를 이용하여 기계적 물성을 측정하였으며, differential scanning calorimeter (DSC) · thermogravimetric analysis (TGA) · thermomechanical Analysis (TMA) 등의 장비를 이용하여 다양한 열적 특성을 측정하였다. 위의 실험 결과, 두 종류의 실란 화합물 중 아민으로 HNT를 표면 처리하였을 경우, 이를 포함하는 에폭시 조성물의 인장강도가 에폭시 실란으로 처리된 HNT를 포함하는 에폭시 조성물 보다 높은 것을 보였다. 또한 치수 안정성 비교를 위한 thermomechanical analysis 실험에서 얻은 선형 열팽창계수는 아민계 실란으로 처리한 HNT 조성물이 65 ppm으로 처리하지 않은 HNT 보다 낮은 값을 갖는 것을 보였다.

Abstract: Epoxy resins are widely used in various fields due to their excellent thermal, mechanical and chemical properties. In order to improve the mechanical properties of the epoxy composition after curing, various materials are mixed in the epoxy resin. Among the nano materials, CNT is the most widely used. However, CNT has limitations in terms of manufacturing process and manufacturing cost. Therefore, there is a growing interest in naturally occurring HNTs having similar structure to that of CNT. In this study, the thermal and mechanical properties of epoxy compositions containing HNTs treated with two types of silane compounds were investigated. The mechanical properties of silane-treated HNT were measured by using a universal testing machine. The differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and thermomechanical analysis (TMA) were used to measure thermal properties. As a result of the above tests, when the HNT was surface-treated with aminosilane, the tensile strength of the epoxy composition containing the HNT was higher than that of the epoxy composition containing epoxy silane treated HNT. The linear thermal expansion coefficients (CTE) obtained from the thermomechanical analysis of the two epoxy compositions for the comparison of dimensional stability showed that the HNT composition treated with aminosilane showed a lower value of CTE than that of epoxy composition including the pristine HNT.

Keywords: HNT, epoxy resin, silanes

[†] Corresponding author: Bongkuk Seo (bksea@kriict.re.kr)

1. 서 론

고분자 재료로서 에폭시 수지는 대표적인 열경화성 고분자로 다관능성 에폭시 화합물과 경화제의 반응으로 형성되는 3차원 망상구조를 가진다. 에폭시 수지는 열적, 기계적, 화학적 성질이 우수하며, 내열성, 내약품성, 치수안정성이 우수하여 접착제, 코팅제, 복합재료, 전기·전자 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다 [1-2]. 에폭시 수지는 일반적으로 기계적 물성의 보강을 위해 충전제를 혼합하여 사용하는데 [3-5], 가장 대표적인 나노 소재는 carbon nanotube(CNT) 등이 있다.

CNT는 기계적, 열적 특성이 뛰어나 최근 고분자 나노 복합 재료의 소재로 큰 관심을 가지고 있다 [6-7]. 이는 CNT가 가지는 nanostructure 및 나노튜브 형태의 구조에서 기인되는 것으로 보인다. 이전 연구 결과들을 보면 CNT가 함유된 에폭시 복합 조성물은 Young's modulus, tensile strength, flexural strength 등 여러 기계적 물성을 향상 시키는 것으로 보고 되고 있다 [7-8]. 하지만 CNT는 제조 공정 및 제조 비용이 소요되므로 산업적으로 활용하기에 효율적이라고 말할 수 없다. Halloysite nanotubes(HNT)는 천연적으로 산출되는 점토 광물로서 환경 친화적이며 그 양이 풍부하며 가격이 저렴하다. 이러한 이유로 HNT는 CNT를 대체 할 수 있는 나노 복합 재료의 소재로 주목을 받고 있다.

HNT를 에폭시 복합소재의 조성물로 사용하기 위해 많은 연구가 진행되었는데 [9-12], 에폭시 수지와와의 분산성 향상을 위해 말단의 작용기에 에폭시를 가지는 실란 에폭시와 말단의 관능기가 아민인 아미노 실란을 선정하였으며, HNT 표면의 OH기와 가수분해된 실란기 사이의 축합반응을 통해서 실란 그래프팅된 HNT를 제조하였다 [13]. 앞서 연구된 실란기의 종류로는 γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) [14], 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APS) [15-16], (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) [17-18], [3-(2-Aminoethylamino)propyl] trimethoxysilane (AEAPS) [19-20] 등이 있으며, GPTS를 사용한 경우 굴곡강도가 reference 대비 약 2배 이상 증가하는 결과를 확인할 수 있었다.

대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol-A(DGEBA)계는 단단한 구조를 지니고 있기 때문에 기계적 물성과 고온 특성이 우수하며, 내약품성 또한 우수한 것으로 알려져 있다 [21]. 에폭시 수지와 경화반응을 통해 가교구조를 이루는 경화제는 아민계 경화제가 가장 많이 사용되고 있으며, 아민경화제는 화학적 구조에 따라서 상온에서 고온까지 다양한 경화온도의 적용이 가능하다. Dicyandiamide (DICY)는 비스페놀 A 에폭시와 반응하여 상온 조건에서 안정하여 저장안정

성이 우수하여 잠재성 경화제로 분류 되어진다 [22-23].

본 연구에서는 기존의 실란으로 처리된 HNT가 함유된 에폭시 수지에 비스페놀 A 디시아네이트 경화제를 혼합한 후 물성을 비교한 연구 (M. Liu, et al. [14])와 달리 실란으로 처리된 HNT 소재를 비스페놀 A 에폭시 수지와 고온 1액형 경화제로 사용되는 dicy가 혼합된 조성물에 첨가하여 변화된 열적·기계적 물성에 대해서 조사하였다. 실란처리 된 HNT를 다양한 함량으로 제조하여 에폭시 조성물에 첨가한 후 금형몰드에서 경화시키고 universal testing machine (UTM)을 이용하여 기계적 물성을 측정하였으며, differential scanning calorimeter (DSC)·thermogravimetric analysis (TGA)·thermomechanical Analysis (TMA) 등의 장비를 이용하여 다양한 열적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Halloysite nanotube(HNT)는 Applied Minerals 사의 Dragonite HP 제품을 사용하였다. HNT의 length는 0.2 - 2 μm 이며, 외경은 50 - 70 nm, 내경은 15 - 45 nm 이다. 에폭시 수지는 모멘티브사의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EPIKOTE 828)를 사용하였으며, 에폭시 당량이 187 g/eq이다. 경화제는 상온에서 고체 상태이고 에폭시 수지와 상온에서 반응하지 않는 DICY (DICANEX 1400F)를 에어프로덕츠사로부터 구입하여 사용하였다. 또한 에폭시 수지와 경화제의 반응 활성화를 위한 반응 촉진제로 에어프로덕츠사의 우레아 유도체인 1,1-dimethyl-3-phenyl urea (AMICURE UR 7/10)를 사용하였다. HNT 표면 개질에 사용한 실란 커플링제로는 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)와 (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)를 Sigma Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였다 (Table 1). 그 외에 사용된 모든 시약은 Sigma Aldrich 사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

2.2. HNT의 표면 개질

HNT의 표면개질 방법은 M. Liu, et al. [14]의 방법을 modify 하여 다음과 같은 방법으로 실시하였다. (1) 2 L 둥근 바닥 플라스크에 HNT (100 g)를 넣은 뒤 ethanol/water mixture (50/50 vol/vol, 1,000 ml)를 주입한다. (2) acetic acid 를 이용하여 pH를 5로 보정한다. (3) 다른 비커에 silane을 ethanol/water solution (50/50 vol/vol, 100 ml) 용액 제조한다. (4) (3)의 용액을 (2)에 주입한 다음 상온에서 2 일동안 150 rpm으로 교반 한다. (5) Buchner funnel를 이용하여 감압여과 한 다음 40 $^{\circ}\text{C}$ vacuum oven에서 2 일 동안 건조한다 (Figure 1).

Table 1. HNT 표면 개질에 사용한 실란 커플링제

	(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane	(3-Aminopropyl)trimethoxysilane
약자	GPTMS	APTMS
구조		
분자량 (g/mol)	236.34 g/mol	179.29 g/mol
사용량 (g)	46	35

Table 2. 실험에 사용한 에폭시 조성물의 배합비

	Epoxy resin (phr)	DICY (phr)	Accelerator (phr)	HNT (g)	G-HNT (g)	A-HNT (g)
Binder	100	11.24	0.21	-	-	-
H1	100	11.24	0.21	1.13	-	-
H2	100	11.24	0.21	2.28	-	-
H3	100	11.24	0.21	3.45	-	-
H4	100	11.24	0.21	4.65	-	-
H5	100	11.24	0.21	5.86	-	-
G1	100	11.24	0.21	-	1.13	-
G2	100	11.24	0.21	-	2.28	-
G3	100	11.24	0.21	-	3.45	-
G4	100	11.24	0.21	-	4.65	-
G5	100	11.24	0.21	-	5.86	-
A1	100	11.24	0.21	-	-	1.13
A2	100	11.24	0.21	-	-	2.28
A3	100	11.24	0.21	-	-	3.45
A4	100	11.24	0.21	-	-	4.65
A5	100	11.24	0.21	-	-	5.86

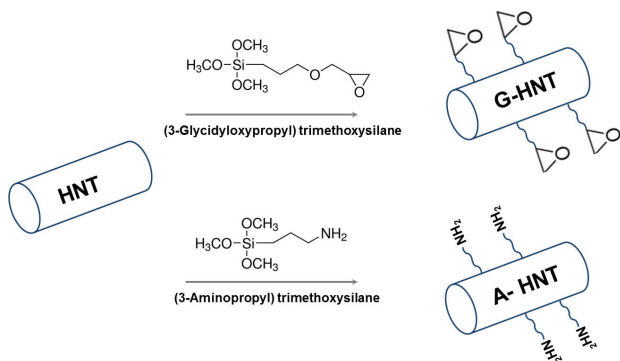


Figure 1. HNT의 표면 개질 모식도.

경화제의 당량비를 1:1로 하였으며, HNT는 total 중량의 1~5 wt%가 되도록 하였으며, G-HNT 및 A-HNT도 HNT와 같은 용량으로 각각 배합하였다. 실험에 사용된 에폭시 조성물의 배합비를 Table 2에 정리하였다.

에폭시 수지에 HNT, G-HNT 또는 A-HNT를 각각 3-roll-mill을 이용하여 잘 분산시켜준 다음, 기계 교반기 (mechanical overhead stirrer)를 이용하여 혼합물을 80°C로 가열 후, 진공 하에서 400 rpm 으로 20분간 교반하여 기포를 제거해준다. 그 후 경화제와 촉진제를 에폭시 수지에 첨가한 뒤 400 rpm으로 20분간 교반하였다. 에폭시 조성물은 폐쇄된 모양 (closed type)의 금형몰드를 사용하여 170°C에서 30분 경화, 190°C에서 2시간 후경화 시켜 주었다.

2.3. 조성물의 혼합 및 경화

에폭시-경화제 조성물 제조를 위해 에폭시 수지와

2.4. 측정 및 분석

HNT 표면 개질을 확인하기 위해서 열중량분석기 (thermogravimetric analysis, TGA, Q-500, TA)을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도와 25 - 800 °C의 온도범위로 800 °C에서의 잔류 함량을 조사하였다. 또한 원소분석기 (elemental analyzer, EA, Flash 2000, Thermo)를 사용하여 C, H, N, S, O 의 %를 확인하였다.

에폭시 수지 조성물의 반응성과 열전이성은 시차주사열량계 (differential scanning calorimetry, DSC, Q-2000, TA)를 이용하여 관찰하였다. 반응성은 질소분위기에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 조성물이 경화되는 과정 중의 엔탈피 (ΔH)와 발열최대온도 (T_{peak})를 측정하였고, T_{onset} 과 T_{peak} 의 1/2 지점을 경화 시작온도 (T_{cure})로 지정하였다.

에폭시 경화물의 굴곡강도는 만능재료시험기 (UTM 5982, INSTRON)를 사용하여 관찰하였고, ASTM D 790 M 규격에 따라 실험하였다. 시험편은 금형 몰드 내에서 경화되었고, 다이아몬드 컷터로 절단하였으며, 시편 연마기를 이용하여 60 mm x 25 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하였다. 에폭시 경화물의 인장강도는 ASTM D 638 규격에 따라 실험하였으며, 150 mm x 13 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하여 실험하였다. 기계적 강도는 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 최대값, 최소값을 제외한 값들의 평균값을 사용하였다.

에폭시 경화물의 열기계적 특성은 열기계분석기 (thermal mechanical analysis, TMA, TMA 2940, TA)를 사용하여 조사하였다. 시험편은 상기와 동일한 방법으로 가공하여 5 mm x 5 mm x 3 mm (길이 x 폭 x 두께)의 크기로 제조하였다. 측정 조건은 expansion type의 probe에 시험편을 배치하고, 질소 분위기 하에서 승온속도 2 °C/min로 25 - 200 °C의 온도 범위에서 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion, CTE)와 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)를 관찰하였다.

충격시험을 통해서 발생된 에폭시 경화물의 파단면을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(FE-SEM, MIRA 3, TESCAN)을 사용하였고, 관찰하고자 하는 면을 Pt로 코팅한 후 표면 분석을 실시하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. HNT 표면 개질 확인

실란 커플링제를 이용하여 HNT 표면이 잘 개질 되었는지를 확인하기 위해 TGA를 측정하였고, 이에 따른 중량 변화 그래프를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 약 400 °C 지점에서 급격히 중량

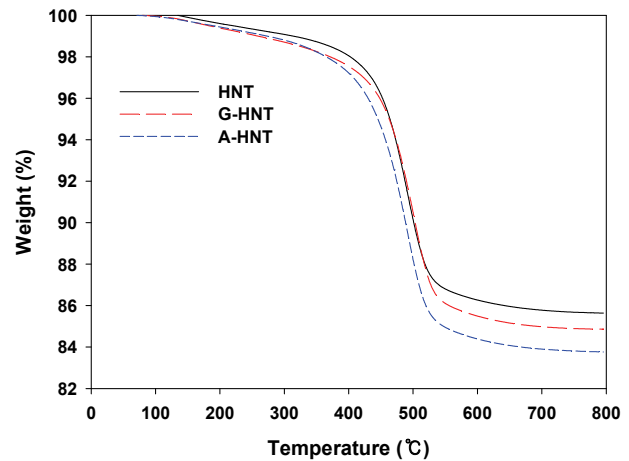


Figure 2. TGA curve of HNT.

변화가 일어나기 시작하고 더 이상 중량변화가 나타나지 않는 지점의 중량을 조사하였더니 HNT에 비해 G-HNT는 약 0.7% 중량 감소가 더 일어났고, A-HNT의 경우 약 1.9%의 중량감소가 더 일어났다. 순수한 HNT의 약 700 °C에서의 잔류량보다 A 또는 G-HNT의 잔류량이 적은 것으로 보아 표면 처리된 실레인 화합물이 HNT 표면에 붙어 있다가 고온에서 산화하여 없어진 것으로 판단된다. 또한 상대적으로 A-HNT의 잔류량이 더 적은 것으로 보아 G-HNT 보다 A-HNT의 표면 개질 효과가 상대적으로 더 크다고 할 수 있다.

또한 원소 분석기 (elemental analysis)를 사용하여 G-HNT와 A-HNT의 표면처리 후 표면에 반응한 유기물의 함량을 비교하기 위해 C, H, N, S, O 분석을 하였으며, 그 값을 Table 3에 나타내었다. Carbon의 wt.%가 증가할수록 HNT의 표면에 더 많은 실레인 화합물이 반응하여 잔류하고 있는 것으로 판단되며, 이에 따라 HNT < G-HNT < A-HNT의 순으로 탄소의 함량이 증가한 것으로 보아 A-HNT의 표면에 더 많은 실란 커플링제가 개질된 것으로 보이며 이는 TGA의 결과에서 A-HNT의 잔류량이 감소한 것과 같은 경향을 보여서, 두 실험의 결과 A-HNT에 표면 개질된 유기물이 더욱 많은 것을 알 수 있다.

Table 3. 원소 분석기를 이용한 HNT의 함량

원소	HNT	G-HNT	A-HNT
N	0.0000	0.0000	0.6215
C	0.0374	0.7866	1.8510
H	1.7268	1.7573	1.9672
S	0.0000	0.0000	0.0000
O	14.4251	13.4498	12.9393

3.2. 조성물의 열특성 분석

DSC를 이용하여 에폭시 수지 조성물을 10 °C/min의 속도로 온도를 가하였을 때의 ΔH 와 T_{peak} 의 변화를 Figure 3과 Table 4에 나타내었다.

T_{peak} 는 HNT의 개질효과가 높을수록 낮아지는 경향을 나타내었으며, 반응열의 경우 H5와 G5는 Binder보다 약간 감소하며, A5는 Binder보다 약간 증가하는 결과를 나타내었다. 에폭시 경화반응에서 반응열은 아민기에 의한 글리시딜기의 개환 반응에 의한 것으로 아민기의 양이 증가한 A5의 경우 반응열이 증가하였으며, H5와 G5는 필러 및 에폭시기의 증가로 반응열이 감소하는 것으로 보인다.

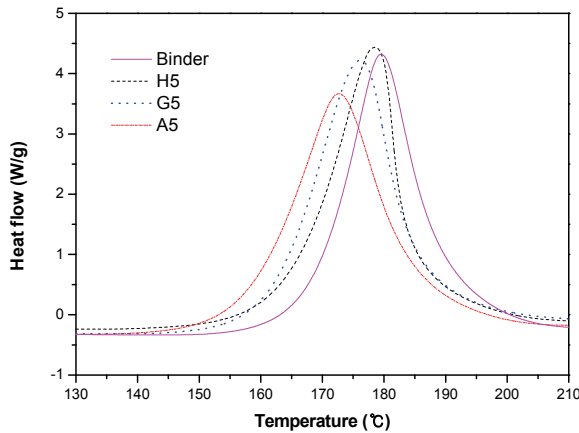


Figure 3. DSC curve exotherms at different HNT.

Table 4. ΔH and T_{peak} DSC of epoxy composition

	Binder	H5	G5	A5
ΔH (J/g)	425.2	409.2	408.2	427.7
T_{peak} (°C)	179.5	178.5	176.1	172.6
T_{onset} (°C)	166.5	162.2	160.7	156.3

3.3. 기계적 물성 측정

Mg 만능시험기를 사용하여 인장강도 (tensile strength)와 굴곡강도 (flexure strength)를 측정하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

인장 시험의 결과에서 APTMS로 표면을 개질한 HNT가 1~3 wt. % 함유되었을 때의 조성물에서 가장 높은 값을 보이고 이후 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 HNT 표면에 개질된 아민기와 에폭시 수지의 개환반응에 의하여 HNT가 에폭시-아민 경화물의 3차원 그물망 구조에 참여하여 단단히 결합하여 나타난 효과로 보이며, HNT가 4 wt.% 이상 함유되었을 때에는 HNT 자체의 응집하는 성질로 인해 오히려 인장강도를 저하시키는 것으로 보였다.

굴곡강도의 결과에서 GPTMS로 표면을 개질한 HNT가 1~4 wt.% 함유되었을 때의 조성물에서 조금 높은 값을 보이고 과량의 HNT 사용은 위와 같은 이유로 물성의 저하를 일으키는 것으로 보인다.

3.4. 경화물의 열팽창성

열팽창성 조사의 척도로 여겨지는 열팽창 계수는 온도 변화에 따른 치수변화 (dimension change)를 나타내는 그래프로 온도에 크게 의존하며, 유리전이온도를 기준으로 큰 변화가 나타난다. 일반적으로 이 그래프의 기울기 값을 계산하여 열팽창 계수의 수치화가 이루어지게 되는데, 열팽창 계수가 크다는 것은 내부 응력에 의해 경화물의 팽창 정도가 커지는 것을 의미하므로 열팽창계수의 값은 낮을수록 좋다고 할 수 있다.

Figure 5는 경화물들의 유리전이온도 이하에서의 기울기값을 나타낸 것으로 APTMS로 개질한 A1~A5 시리즈의 조성물들이 가장 낮은 열팽창성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. GPTMS는 3% 이상 들어가야 개질하지 않은 HNT와 비슷한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

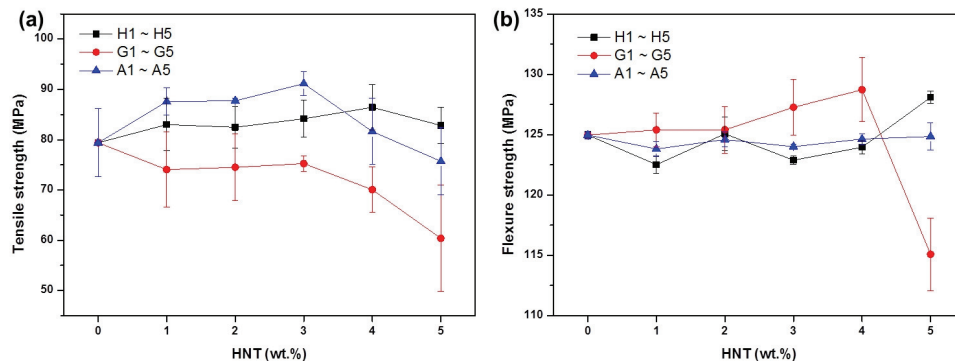


Figure 4. 에폭시 조성물의 tensile strength (a), flexure strength (b).

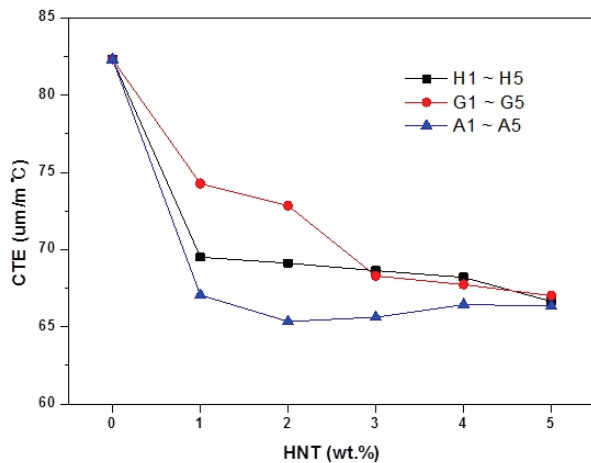


Figure 5. 에폭시 조성물의 열팽창성.

4. 결 론

본 연구에서는 두 종류의 실란으로 각각 처리된 HNT가 함유된 에폭시 조성물의 열적·기계적 물성에 대해서 조사하였다. 실험에 사용한 두종류의 실란 중 GPTMS 보다 APTMS의 개질 효과가 더 큰 것으로 확인되었고, 기계적 물성은 인장강도의 경우 APTMS로 개질된 HNT를 함유한 에폭시 조성물이, 굴곡강도의 경우 GPTMS로 개질된 HNT를 함유한 에폭시 조성물의 물성이 더 높은 것으로 확인되었다. HNT 사용량과 여러가지 열적 특성 및 기계적 특성을 고려해 보았을 때 APTMS로 개질된 HNT가 3 wt.% 함유된 조성물이 가장 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구 결과입니다.

References

- Zhang, B. L., Tang, G. L., Shi, K. Y., You, Y. C., Du, Z. J., Yang, J. F., and Huang, J., "A study on Properties of Epoxy Resin Toughened by Functionalized Polymer Containing Rigid, Rod-like Moiety", *European Polym. J.*, 36, 205-213 (2000).
- R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", AGS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, (1979).
- A. Zotti, A. Borriello, A. Martone, V. Antonucci, M. Giordano, M. Zarrelli, "Effect of sepiolite filler

- on mechanical behavior of a bisphenol A-based epoxy system", *Composites:Part B. Eng.*, 67, 400-409 (2014).
- V. Kushvaha, H. Tippur, "Effect of filler shape, volume fraction and loading rate on dynamic fracture behavior of glass-filled epoxy", *Composites:Part B. Eng.*, 64, 126-137 (2014).
- M. Harada, N. Hamura, M. Chi, Y. Agari, "Thermal conductivity of liquid crystalline epoxy/BN filler composites having ordered network structure", *Composites:Part B. Eng.*, 55, 306-313 (2013).
- Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE, "Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview", *J. Compos Mater.*, 40, 1511-1575 (2006).
- Gorga RE, Cohen RE, *J. Polym Sci Part B: "Toughness enhancements in poly (methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes", *Polymer Phys.*, 42, 2690-2702 (2004).*
- Cadek M, Coleman JN, Barron B, Hedicke K, Blau WJ, "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites", *Appl Phys Lett.*, 81, 5123-5125 (2002).
- Y. Tang, S. Deng, L. Ye, C. Yang, Q. Yuan, J. Zhang, C. Zhao, "Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites", *Composites: Part A* 42, 345-354 (2011).
- M.T. Albdiry, B. F. Yousif, "Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes", *Materials and Design* 48, 68-76 (2013).
- Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye, "High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes", *Polymer* 48, 6426-6433 (2007).
- S. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu, "Toughening epoxies with halloysite nanotubes", *Polymer* 49, 5119-5127 (2008).
- Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, Kepert CJ. "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilan", *J. Phys Chem C.*, 112, 15742-51 (2008).
- Liu MX, Guo BC, Du ML, Lei YD, Jia DM. "Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites", *J. Polym Res.*, 15, 205-212 (2008).
- Li C, Liu J, Qu X, Guo B, Yang Z. "Polymer-modified halloysite composite nanotubes", *J. Appl Polym Sci.*, 110, 3638-3646 (2008).

16. Li C, Liu J, Qu X, Yang Z. "A general synthesis approach toward halloysite based composite nanotube," *J. Appl Polym Sci.*, 112, 2647-2655 (2009).
17. Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, KepertCJ. "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane", *J. Phys. Chem. C.*, 112, 15742-15751 (2008).
18. Haroosh H, Dong Y, Chaudhary D, Ingram G, Yusa SI. "Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nano-tubes (HNT)", *Appl Phys A.*, 110, 433-442 (2013).
19. Yah WO, Takahara A, Lvov YM. "Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubularmicelle", *J. American Chem. Soc.*, 134, 1853-1859 (2012).
20. Luo P, Zhang JS, Zhang B, Wang JH, Zhao YF, Liu JD. "Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal", *Ind Eng Chem Res.*, 50:10246-10252 (2011).
21. J. Chu, E. Lee, and S. Choi, "Influences of liquid rubber on the surficial and mechanical properties of epoxy composites", *Elastomer*, 43, 2, 113-123 (2008).
22. D. Kim, S. Kim, Y.-I. Park, Y. C. Kim, and C.-S. Lim, "The physical and thermal properties analysis of the VOC free composites comprised of epoxy resin, and dicyandiamide", *J. of Adhesion and Interface*, 21, 76-82 (2014).
23. X. D., Kimura, M., Sudo, A., and Endo, T., "Accelerating effects of N-aryl-N',N'-dialkyl Ureas on Epoxy-dicyandiamide Curing System", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48, 5298-5305 (2010).