

열 이력이 나일론66의 물성에 미치는 영향

이봄이 · 조찬우 · 심창업* · 임수정* · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공, *공주대학교 산학협력단 에나인더스트리 기술연구소
(2013년 11월 14일 접수, 2013년 12월 12일 심사, 2013년 12월 20일 채택)

Effect of Thermal History on the Physical Properties of Nylon66

Bom Yi Lee, Chan Woo Jo, Chang Up Shim*, Su Jung Lim*, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

*Technical Research Center, ENA Industry, Cheonan 330-717, Korea

(Received November 14, 2013; Revised December 12, 2013; Accepted December 20, 2013)

이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 나일론66 압출시료를 압출횟수에 따라 제조하였다. 압출횟수에 따른 화학 구조, 열적 특성, 용융지수, 결정구조, 인장특성, 충격특성 및 유변학적 특성을 FT-IR, ¹H-NMR 용융지수 측정기, DSC, TGA, XRD, 만능시험기, Izod 시험기, 그리고 유변물성측정기를 이용하여 분석하였다. FT-IR과 ¹H-NMR을 이용하여 확인한 결과 압출시편에서의 화학구조 변화는 확인되지 않았다. 압출횟수에 따라 분자량이 감소하는 것을 용융지수를 이용하여 확인하였으며, 열 이력이 용융온도와 분해온도에는 큰 영향을 주지 않는 것을 DSC와 TGA를 이용하여 확인하였다. 압출시편의 기계적 특성 평가결과 인장강도, 충격강도 및 탄성률은 유사한 값을 보이나, 신율의 경우 큰 폭으로 감소하였다. 유변학적 특성 측정결과 낮은 주파수에서의 복합점도 값이 압출 횟수에 따라 감소하였다. 압출시편의 G'-G'' 곡선의 기울기나 형태가 변하지 않는 것으로부터 압출시편에 가교와 같은 구조변화가 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다.

Nylon66 extrudates as a function of the extrusion number were prepared by a twin screw extruder. Chemical structures, thermal properties, melt index, crystal structures, mechanical properties such as the tensile strength, elongation at break and impact strength, and rheological property were measured by FT-IR, ¹H-NMR, melt indexer, DSC, TGA, XRD, universal tensile tester, Izod impact tester, and rheometer. FT-IR and ¹H-NMR characterizations indicated that the number of extrusions did not affect the chemical structure. The decrease in the molecular weight was checked by the melt index of extrudates. There were no effects of the thermal history on the melting and degradation temperature. The tensile and impact strength and modulus were found to be similar, regardless of the number of extrusions, but the elongation decreased significantly. The complex viscosity of extrudates at low frequencies decreased with the extrusion number. No structural changes after extrusion were confirmed from the fact that there was no change in the slope and shape of G'-G'' plot.

Keywords: Nylon66, thermal history, extrudate, rheological and physical properties

1. 서 론

최근 산업 전반에 걸쳐 지구 온난화 방지와 환경문제에 대한 규제가 강화되고 있고, 특히 자동차의 연비와 배기에 대한 규제가 선진국을 중심으로 강화되고 있다. 또한 휘발유 가격이 매년 상승하고 있어, 이에 각국에서는 저 CO₂ 차량개발, 엔진 효율향상 등의 해결책을 제시하고 있으나, 차량 경량화가 가장 시급한 문제로 대두되고 있다. 우리나라의 경우, 자동차 산업이 주요 국가 기간산업으로 주목 받으면서 꾸준한 설비투자과 기술개발에 노력을 기울인 결과, 자동차 생산량 및 판매량

규모면에서는 세계적인 수준의 위치에 있으나, 강화되는 국제 환경기준을 만족시키면서 국제 경쟁력을 확보하기 위해서는 연비 향상을 위한 부품 소재의 경량화가 시급한 현실이다.

친환경, 고연비로 소재 패러다임이 변화됨에 따라 자동차용 소재의 플라스틱 채용이 증가하고 있는 추세에 있고, 환경규제 강화에 따라서 적용 소재의 재활용에 대한 기술 개발이 활발히 진행되고 있으며, 실제로 EU를 중심으로 재활용에 대한 법규를 강화하고 있다. 자동차의 경량화를 위해 내·외장 부품소재에 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리우레탄(polyurethane), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(acrylonitrile butadiene styrene, ABS) 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate), 나일론 등과 같은 복합재료가 많이 사용되고 있다[1,2].

고분자 소재의 자동차 부품 적용은 경량화라는 부분에서는 장점이 있지만 이들 수지가 석유화학 제품이므로 총 탄소(이산화탄소) 관리 측면에서는 환경문제로 인식될 수도 있다. 따라서 자동차 부품용 고분자재료의 재활용성을 높이기 위해 많은 노력들이 진행되어 왔고,

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Major in Polymer Science and Engineering
275 Budae-Dong, Cheonan 330-717, Korea
Tel: +82-41-521-9395 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

Table 1. Summaries for Formulation and Basic Properties

Sample	No. of extrusion	T _m (°C) ¹	ΔH (J/g) ²	T _d (°C) ³	T _c (°C) ⁴	Melt index (g/10 min)	Power law index (n)
PA-0	0	256.1	51.6	402	211.42	8.2	0.61
PA-1	1	260.7	53.6	403	232.17	8.4	0.78
PA-2	2	262.0	53.8	401	231.85	9.8	0.78
PA-3	3	261.8	64.5	396	232.78	11.0	0.57

¹ T_m : melting temperature, ² ΔH : heat of fusion, ³ T_d : degradation temperature at 5 wt% loss, ⁴ T_c : crystallization temperature

한 예로서 소재변경 및 구조개선의 일환으로 PU 대신 올레핀계인 PP 품을 개발 일체화하여 door trim이나 head liner 등과의 라미네이팅에 적용되고 있다.

자동차용 부품을 가공할 때 스크랩의 발생은 필수적이다. 자동차 부품 업체에서는 경영 및 환경개선의 일환으로 이들 스크랩의 재이용에 대한 관심이 증가하고 있다. 고분자 소재 중 나일론66 및 나일론66/유리섬유 복합재료의 경우 상대적으로 열과 충격에 강한 특성을 가지고 있어, 현재 플라스틱 소재로 변경이 진행되고 있는 엔진 마운트용 브라켓, worm wheel 등에 적용 가능하기 때문에 사용이 증가 추세에 있다. 따라서 이들 나일론66 스크랩의 재이용 가능성에 대한 학술적 연구가 필요하며, 이들 학술적 연구를 위해서는 나일론66의 열 이력(thermal history)에 따른 화학적, 분자량, 열적, 기계적 및 유변학적 특성 등에 대한 고찰이 요구된다. 나일론66의 수분 및 열에 의한 분해 메커니즘에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나[3-10], 열 이력에 따른 기계적 물성이나 유변학적 물성 변화에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실제 산업현장에서 나일론66을 사출가공할 때의 가공온도로 설정된 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여, 1, 2, 3차 압출시료를 제조하고, 순수 나일론66과의 화학구조, 분자량 특성, 열적특성, 기계적 특성 및 유변학적 특성 등을 FT-IR, ¹H-NMR, 용융지수 측정기, DSC, TGA, 만능시험기, 동적유변측정기(ARES), Izod 충격시험기 등을 이용하여 비교 분석하여, 열 이력이 나일론66의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 압출시편 제조

나일론66은 Rhodia Engineering Plastics SA의 Technyl A 402 HI (밀도 1.14 g/cm³)을 사용하였으며, 1, 2, 3차 나일론66 압출시편은 twin screw extruder (Bautech, BA-11, 한국)를 이용하여 스크류 속도 200 rpm, 압출 온도 조건 305/290/273/268/265/260 °C에서 L/D = 40/11의 다이(die)를 이용하여 제조하였다. Table 1에 압출시편의 시료명 및 열적특성을 나타내었다.

2.2. 시험 방법

압출시편의 화학구조 변화를 알아보기 위해 FT-IR (Perkin Elmer spectrum 1000)을 사용하였고, 분자량 변화를 확인하기 위해 오션과학의 용융지수 측정기(Model : Coad. 1001)를 이용하여 275 °C, 2.16 kg 조건에서 측정하였다. 용융온도 및 용융엔탈피는 냉각장치가 부착된 TA Instruments사의 Q20 시차주사열용량분석기(DSC)를 이용하였고, 승온 및 냉각속도를 10 °C/min으로 -50 °C에서 300 °C의 온도범위에서 2차 승온곡선의 결과를 사용하였다. 열중량분석기(TGA)는 TA Instruments사의 TGA Q50을 이용하였으며, 승온속도를 10 °C/min으로 하여 상온

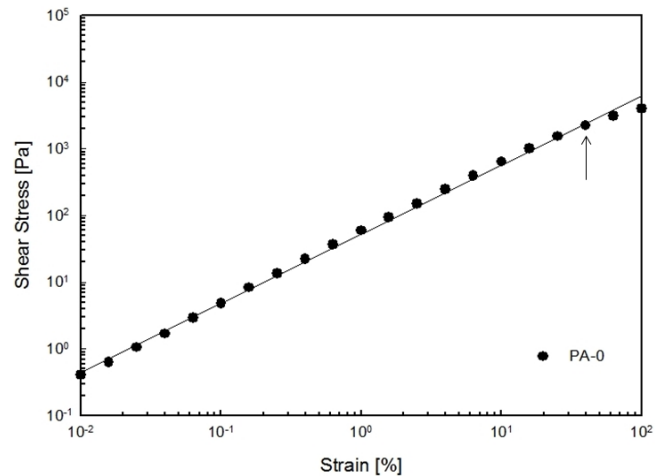


Figure 1. Strain sweep curve of PA-0.

에서 800 °C의 온도범위에서 실험을 실시하였고, 모든 열분석은 질소 분위기 하에서 실시하였다. 압출시료의 결정구조 변화를 알아보기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였으며, X-선 회절 분석기는 Rigaku사의 D/MAX-2500 (Cu K α radiation with $\lambda = 0.15406$ nm) 장비를, 2 θ 범위는 2~40°, 스캔 속도는 2 °/min이었다. 인장강도는 만능시험기(Hounsfield, H10KS, 영국)를 이용하여 1 mm 두께의 시편을 속도 10 mm/min로 실험하였고, 충격강도는 충격 시험기(대형 C&T, 한국)를 이용하여 2 mm 두께의 시편에 노치를 준 다음 측정하였다. 유변물성측정기(Anton Parr MCR 301, 미국)를 이용하여 복소점도(complex viscosity), 저장탄성률(storage modulus, G') 그리고 손실탄성률(loss modulus, G'') 등을 측정하였다. ARES 실험은 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 주파수 0.1~100 Hz, gap size 0.9 mm의 조건으로 280 °C에서 수행하였다. Strain의 경우 Figure 1의 나일론66 실험결과 25~30%까지 선형점탄성 거동이 유지되어 20%로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나일론66의 열 이력에 따른 화학구조, 열적 특성 및 기계적 물성

나일론66의 열 이력에 따른 화학구조 분석을 위해 FT-IR 실험을 실시하여 Figure 2에 나타내었다. 나일론66과 비교할 때 흡수에 상관 없이 압출시편 모두에서 피크 종류 및 위치에 큰 차이를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 기존의 연구결과에 의하면[7-9] 나일론66의 열분해는 아미드기에 인접한 N-C 또는 β 위치의 C-C 결합이 절단되어, 아미드 결합의 NH가 말단 NH₂ 형태로 바뀌거나, 말단에 2중결합이 생성되거나, 또는 추가적인 반응을 통해 이소시아네이트(-N=C=O, NCO)와 니트릴(-CN)기 등을 생성하는 것으로 알려져 있다. 또한

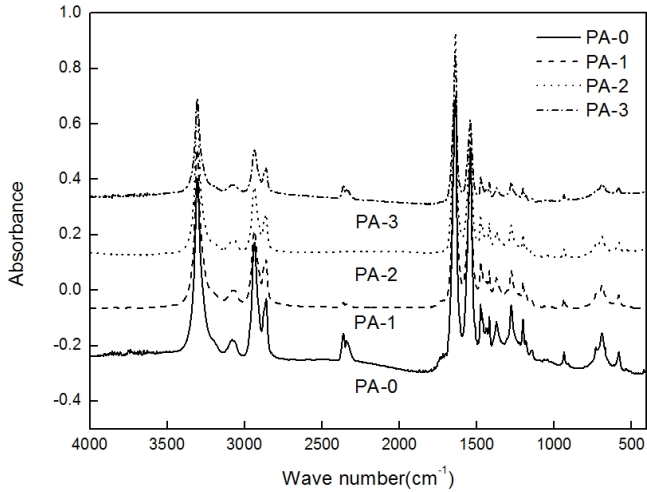


Figure 2. FT-IR spectra of Nylon66 extrudates.

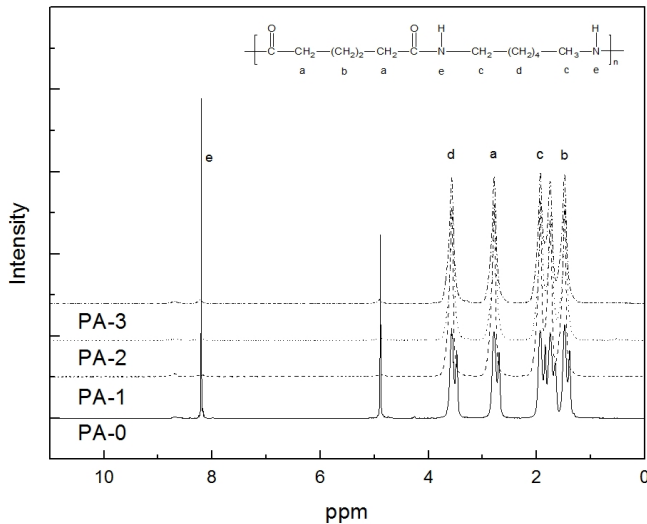


Figure 3. ¹H-NMR spectra of Nylon66 extrudates.

NCO 등의 반응으로 가교구조가 생성될 수 있다고 예측하였으나, 가교반응이 소량으로 분광기 측정으로 확인할 수 없음을 보고하였다. 일반적으로 NCO와 니트릴의 FT-IR 피이크는 2000에서 2260 cm⁻¹ 근처에서 나타난다. Figure 2의 FT-IR 스펙트럼에서 모든 압출시편들이 NCO와 니트릴의 피이크를 보이지 않는 것을 확인할 수 있는데, 이는 압출반응에 의해 분해가 일어나도 NCO나 니트릴 등이 생성되지 않거나 NCO와 니트릴이 생성되어도 매우 소량이기 때문으로 판단된다.

다음 Figure 3은 나일론66 신재와 1, 2, 3차 압출시료의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 나일론66의 경우 8.2 ppm에서 N-H 피이크를 나타내고 있고, 1.3~3.7 ppm 사이에 C-H 피이크를 보여주고 있다. 1, 2, 3차 압출시편의 경우도 나일론66 신재와 거의 유사한 ¹H-NMR 스펙트럼 거동을 보여주고 있다. 이들 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 종합하면, 3차 압출시편까지는 나일론66의 분해반응이 크게 나타나지 않는 것으로 해석할 수 있다. M. J. Lozano-Gonzalez 등은 [11] 나일론6의 10회 압출시편에 대한 시험 결과 3회까지는 인장강도, 가교정도 등에서 신재와 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보고하였다. 본 논문의 나일론66에 대한 3회 압출 실험결과도 분해반응에 의한 분

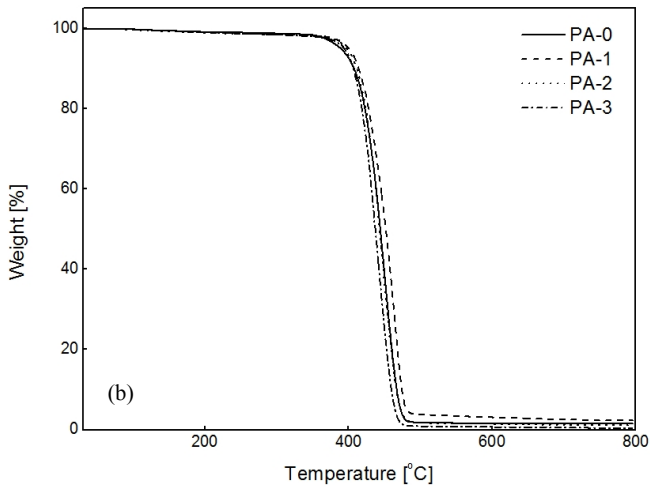
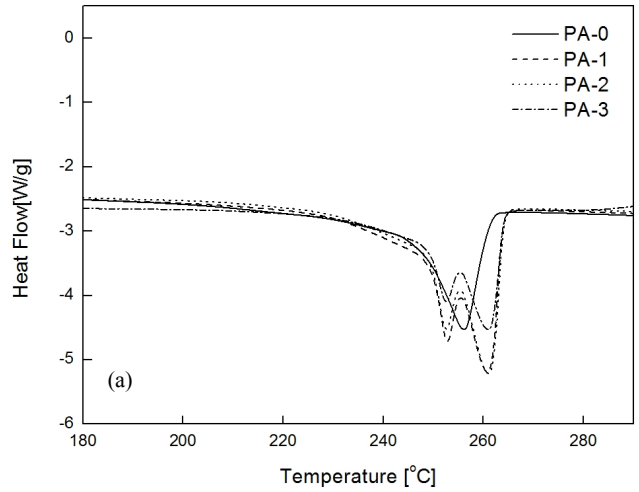


Figure 4. DSC (a) and TGA (b) thermograms of Nylon66 extrudates.

자구조 변화가 크지 않아 나일론 스크랩의 재활용에 큰 문제가 없을 것으로 예측할 수 있다.

나일론 및 나일론 복합체들은 사출제품으로 많이 사용되기 때문에 사출조건에 영향을 줄 수 있는 용융온도, 용융엔탈피 및 분해온도 등에 대한 열적특성에 대한 검토가 필수적이라 할 수 있다. 나일론66 압출시편의 열적특성을 분석하기 위하여 DSC와 TGA를 이용하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 나일론66과 압출시편의 2차 승온곡선을 비교할 때 압출시편의 경우 두 개의 피이크로 분리되어 나타나고 있는데, 이는 압출시편 제조시 이축압출기에서 열이력 의한 것으로 해석할 수 있다. 나일론66에 대한 기존 연구[12,13]에서 낮은 온도는 나일론66의 원래 결정에 의한 것이고 높은 온도는 가열과정에서 형성된 재배열 결정에 의한 것으로 설명하고 있다. 다음으로 압출시편의 열분해거동을 고찰하기 위해 TGA를 측정하고, 그 결과를 Figure 4(b)에 나타내었다.

압출시편의 경우 나일론66의 402 °C와 유사하게 396~403 °C 정도에서 분해온도를 보이고 있으며, 압출횟수 3회 시편의 경우 다른 시료보다 낮은 396 °C의 분해온도를 보이는데, 이는 압출횟수가 증가함에 따라 분자량이 점차 감소하면서 나타나는 현상으로 유추할 수 있고, 실제 용융지수 측정결과와도 일치하고 있다. 압출횟수에 따른 분자량 변화를 살펴보기 위해 용융지수 변화를 측정하여 Table 1에 나타내었

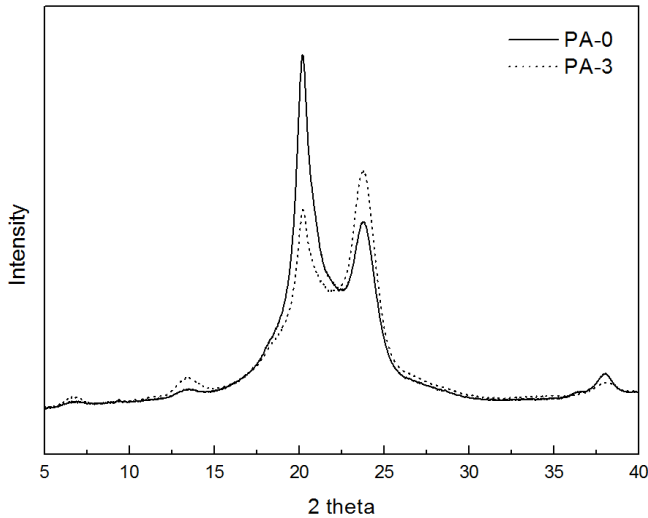


Figure 5. XRD patterns of PA-0 and PA-3.

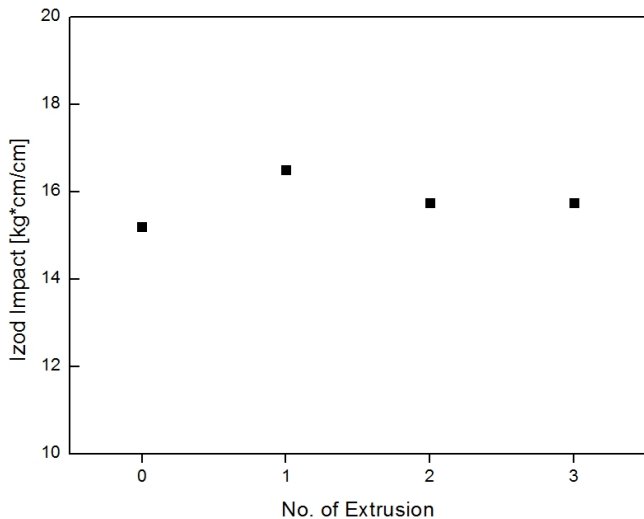


Figure 6. Impact strength of Nylon66 extrudates.

다. 압출횟수가 증가할수록 압출시편의 용융지수가 증가하였고, 3차 시료의 경우 용융지수가 상당히 증가하고 있는 것을 알 수 있으며, 이는 다른 물성에 영향을 줄 수 있는 수준으로 고려된다.

용융거동시 두 개의 피크를 보인 압출시료의 결정구조 확인을 위해 XRD 분석결과를 Figure 5에 나타내었다.

기존의 나일론66에 대한 XRD 연구에서[14,15], 20.1° 부근의 피크는 (100) plane으로 inter-chain 수소결합에 의해 강하게 결합된 것이고, 23.8° 부근의 피크는 (010) plane으로 inter-sheet의 배열에 의한 것으로 해석하고 있다. 나일론66과 비교하여 압출시편의 XRD 결과에서는 (010) 피크가 크게 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 압출기에서의 열 이력에 의해 inter-sheet의 층진 및 배열이 진행되어 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 이와 같은 inter-sheet의 층진 및 배열에 의해 압출시료의 DSC에서의 용융거동 분리를 설명할 수 있다.

나일론66 및 복합체의 응용시 주요 요구물성 중 하나인 충격특성을 고찰하기 위해 Izod 충격시험을 실시하여 Figure 6에 나타내었다. 나일론66의 충격강도인 15.2 kg-cm/cm와 비교할 때 압출시편의 충격

Table 2. Tensile and Impact Properties of the Samples

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kg-cm/cm)
PA-0	54.7	145	15.2
PA-1	55.7	34	16.5
PA-2	56.9	16	15.8
PA-3	48.2	8	15.8

강도는 큰 차이를 보이지 않거나 약간 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 압출시편의 경우 일부 소량의 분해반응으로 저분자량의 고분자가 만들어지고, 이로 인해 분자량분포도가 증가하여 소량이지만 충격 특성이 증가하는 것으로 예측된다.

다음은 인장특성 변화를 평가하기 위해 시료당 7개 시편에 대해 실험을 실시하여 인장강도와 신율의 평균값을 Table 2에 나타내었다. 인장강도, 탄성률의 경우 나일론66과 압출시편에서 큰 차이가 없으나, 신율의 경우 압출횟수에 따라 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 재압출품의 이용시 최종용도의 요구물성에 신율의 고려가 필수적이라 할 수 있다.

고분자의 분자량 특성을 고찰하기 위해서는 GPC를 이용하는 것이 일반적이지만, 용융상태에서 동적유변측정기를 이용한 복합점도의 zero shear viscosity와 shear thinning effect를 이용하여 평가하기도 한다. 나일론66의 경우 대부분의 용매가 산으로 GPC 사용이 어렵고, GPC에 사용 가능한 용매의 경우 매우 고가로 사용에 제약을 받아, 분자량의 경우 용융지수를 이용하여 상대적으로 고찰하였고 추가적으로 분자량과 분자량분포특성에 대해서 다음의 복합점도 거동을 이용하여 고찰하고자 하였다.

3.2. Nylon66의 유변학적 특성

나일론66과 같은 선형고분자의 용융점도(melt viscosity) 거동은 전단 속도(shear rate)가 낮은 영역과 중간 영역 그리고 전단속도가 매우 큰 영역 등으로 나누어진다. 이 중 전단속도가 낮은 영역을 lower Newtonian region이라 하는데, 일반적으로 고분자의 분자량과 분자구조 등에 크게 의존하는 영역으로 알려져 있다[16-19]. 선형고분자의 분자량이 증가할수록 lower Newtonian region에서의 복합점도가 증가하게 되는데, 이는 일반적으로 전단응력이 낮은, 즉 전단속도(또는 주파수)가 낮은 부분에서는 분자량이 큰 고분자사슬이 반응하기 때문이다. 다음으로 중간영역의 경우 주파수에 따라 복소점도(complex viscosity, η^*)가 감소하는 영역(shear thinning)이다. 마지막 부분, 즉 주파수가 큰 영역에서는 저분자량의 고분자가 반응하여 복합점도가 감소하여 shear thinning 현상이 증가하게 되고, shear thinning effect는 power law index(n)를 통하여 수치적으로 예측할 수 있다.

Figure 7은 나일론66과 압출시편의 주파수(frequency)에 따른 복소점도를 나타낸 것이다. 낮은 주파수(전단) 영역에서 복소점도를 살펴보면, 압출시편들이 나일론66보다 상대적으로 낮게 나타나는데, 이는 분해반응에 의한 분자량 감소에 의한 것으로 설명할 수 있다. 다음으로 중간 영역에서의 주파수에 따른 복소점도의 민감도, 즉 shear thinning effect를 살펴보면 나일론66과 1, 2차 압출시편에서 큰 차이를 보이지 않고 있는데, 이는 가교 또는 분자화와 같은 분자구조의 변화가 크지 않음에 대한 간접적인 증거로 해석할 수 있다. 또한 3차 시료의 경우 높은 주파수 영역에서 복소점도의 감소를 나타내고 있는데, 이는 압출횟수 증가에 따른 분자량의 감소로 추정할 수 있고 이는 Table 2의

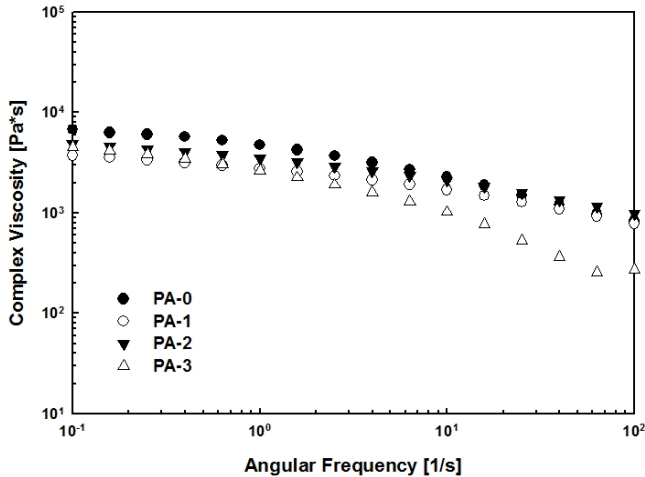


Figure 7. Complex viscosities of Nylon66 extrudates.

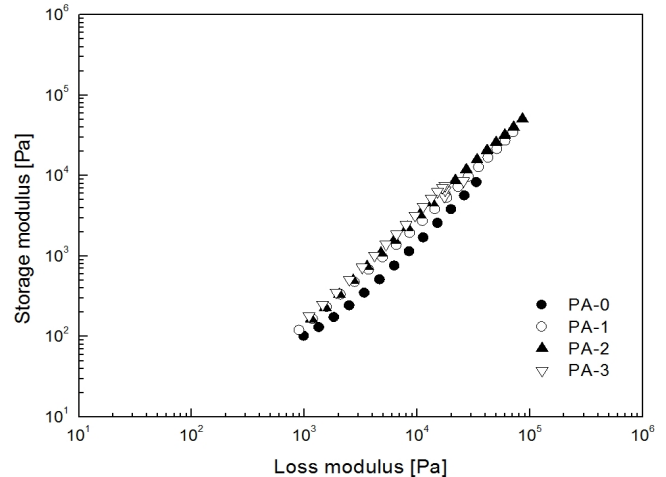


Figure 8. G'-G'' plot of Nylon66 extrudates.

용융지수 값에 의해 확인되었다.

Figure 8은 저장탄성률(storage modulus, G')과 손실탄성률(loss modulus, G'')에 대한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 G'-G'' 곡선의 형태가 왼쪽으로 많이 치우치거나 기울기가 감소하면 탄성특성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 나일론66의 열분해 메카니즘 연구에서 NCO 등에 의한 가교반응으로 불용성겔 형성을 예측하고 있는데[8], 나일론66이 열 이력을 받아 가교반응이 일어나게 되면 G'-G'' 곡선의 기울기 감소하거나 G'-G'' 곡선이 왼쪽으로 치우쳐 나타날 것이다. 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 고분자의 분지제 및 전자선 조사 등에 의한 분지화나 가교 반응시 G'-G'' 곡선의 기울기가 감소하는 것을 확인하였다[20]. Figure 8에서 나일론66과 비교할 때 압출시편에 대한 G'-G'' 곡선의 형태나 기울기가 거의 변화가 없음을 알 수 있는데, 이는 열 이력에 의한 가교반응이 없거나 있어도 소량으로 존재하여 나일론의 G'-G'' 곡선 형태 변화에 영향을 미치지 못하기 때문으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

실제 사출가공온도에서 이축압출기를 이용하여 나일론66의 압출시편을 압출횟수에 따라 제조하였고, 화학구조 변화, 열적 특성, 기계적 물성, 용융지수, 결정구조 및 유변학적 특성을 분석하였다. 압출시편이 제조된 압출 조건에서 C-N결합의 분해반응이나, NCO와 가교반응 같은 추가적인 반응은 FT-IR과 ¹H-NMR로 관측되지 않았다. 압출시편의 용융온도와 분해거동은 큰 차이를 보이지 않았으나, 압출시편의 경우 새로운 용융 피크를 나타내었고, 이는 열 이력에 따른 inter-sheet 층진과 배열에 의한 것으로 판단된다. 나일론66과 압출시편의 기계적특성 평가결과 인장강도, 충격강도 및 탄성률은 유사한 값을 보이나, 신율의 경우 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었다. 낮은 주파수에서의 복소점도 값이 압출횟수에 따라 감소하는데, 이는 분자량의 감소에 의한 것으로 해석할 수 있고, 이는 분해반응에 의한 저분자량 사슬의 생성에 의한 것으로 해석된다. 압출시편의 G'-G'' 곡선의 기울기나 형태가 변하지 않는 것으로부터 압출시편에 가교와 같은 구조변화가 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 지역산업기술개발사업(과제번호 : R0000991)의 지원으로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. C. H. Hong, B. W. Nam, and D. S. Han, The present situation and prediction of biomass-based nylon, *Polymer Science and Technology*, **21**, 321-325 (2010).
2. K. S. Kim, K. M. Bae, S. Y. Oh, M. K. Seo, C. G. Kang, and S. J. Park, Trend of carbon fiber-reinforced composites for light-weight vehicles, *Elastomers and Composites*, **47**, 65-74 (2012).
3. B. J. Holland and J. N. Hay, Thermal degradation of nylon polymers, *Polym. Int.*, **49**, 943-948 (2000).
4. C. H. Do, E. M. Pearce, and B. J. Bulkin, FT-IR spectroscopic study on the thermal and thermal oxidative degradation of nylons, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2409-2424 (1987).
5. U. S. Ishiaku, H. Hamada, M. Mizoguchi, W. S. Chow, and Z. A. Mohd Ishak, The effect of ambient moisture and temperature conditions on the mechanical properties of glass fiber/carbon fiber/nylon6 sandwich hybrid composites consisting of Skin-Core morphologies, *Polym. Composites*, 52-59 (2005).
6. A. Valle's-Lluch, W. Camacho, A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, Influence of water on the viscoelastic behavior of recycled nylon6,6, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2211-2218 (2002).
7. R. P. Singh, S. M. Desai, and G. Pathak, Thermal decomposition kinetics of photooxidized nylon66, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2146-2150 (2003).
8. M. A. Schaffer, K. B. McAuley, E. K. Marchildon, and M. F. Cunningham, Thermal degradation kinetics of nylon66 : experimental study and comparison with model predictions, *Macromol. React. Eng.*, **1**, 563-577 (2007).
9. S. V. Levchik, E. D. Weil, and M. Lewin, Thermal decomposition of aliphatic nylons, *Polym. Int.*, **48**, 532-557 (1999).
10. Z. A. Alothman, M. M. Alam, and M. Naushad, Heavy toxic metal ion exchange kinetics : Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon6,6 Zr(IV) phosphate, *J. Indus. Eng. Chem.*, **19**, 956-960 (2013).

11. M. J. Lozano-Gonzalez, M. T. Rodriguez-Hernandez, E. A. G.-D. L. Santos, and J. V. Olmos, Physical-mechanical properties and morphological study on nylon6 recycling by injection molding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 851-858 (2000).
12. H. Mitomo, K. Nakazato, and I. Kuriyama, Stepwise lamellar thickening of nylon66 crystal by annealing in glycerol, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 915-919 (1977).
13. H. Mitomo, Estimation of Lamellar thickness of nylon66 single crystal by hydrolysis and gel permeation chromatography, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 467-472 (1988).
14. Y. Li, D. Yan, and E. Zhou, In situ Fourier transform IR spectroscopy and variable-temperature wide-angle X-ray diffraction studies on the crystalline transformation of melt-crystallized nylon1212, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 124-129 (2002).
15. E. C. Botelho, C. L. Nogueira, and M. C. Rezende, Monitoring of nylon6,6/carbon fiber composites processing by X-ray diffraction and thermal analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3114-3119 (2002).
16. R. K. Ayyer and A. I. Leonov, Comparative rheological studies of polyamide-6 and its low loaded nanocomposite based on layered silicates, *Rheol Acta*, **43**, 283-292 (2004).
17. G. Xu, G. Chen, Y. Ma, Y. Ke, and M. Han, Rheology of a low-filled polyamide6/montmorillonite nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1501-1505 (2008).
18. B. Schartel, P. Potschke, U. Knoll, and M. Abdel-Goad, Fire behaviour of polyamide6/multiwall carbon nanotube nanocomposites, *Euro. Polym. J.*, **41**, 1061-1070 (2005).
19. L. Zonder, A. Ophir, S. Kenig, and S. McCarthy, The effect of carbon nanotubes on the rheology and electrical resistivity of polyamide12/high density polyethylene blends, *Polymer*, **52**, 5085-5091 (2011).
20. K. H. Yoon, J. W. Lee, and Y. C. Kim, Rheological properties and foaming behaviors of modified PP/nano-filler composites, *Polymer (Korea)*, **37**, 494-499 (2013).