

에폭시/나일론6 블렌드의 경화 동력학 및 열안정성에 관한 연구

김동규^{*,**} · 김관우^{*} · 한 웅^{*} · 꺾이규^{**} · 김병주^{*,†}

*한국탄소융합기술원 연구개발본부, **전주대학교 탄소융합공학과
(2015년 2월 4일 접수, 2015년 4월 26일 심사, 2015년 8월 25일 채택)

Studies on Cure Kinetics and Thermal Stability of Epoxy/Nylon 6 Blend

Dong-Kyu Kim^{*,**}, Kwan-Woo Kim^{*}, Woong Han^{*}, Lee-Ku Kwac^{**}, and Byung-Joo Kim^{*,†}

**R&D Division, Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea*

***Department of Carbon Fusion Engineering, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea*

(Received February 4, 2015; Revised April 26, 2015; Accepted August 25, 2015)

초 록

본 연구에서는 epoxy (Diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA)에 대한 nylon 6의 혼합비가 각각 0, 10, 20, 30, 40 wt%로 블렌딩한 혼합 수지를 시차 주사 열량계(DSC)와 열 중량 분석(TGA)을 사용하여 경화 동력학 및 열안정성에 관하여 연구하였다. 실험 결과, nylon 6의 함량이 증가함에 따라 최대 발열 온도(T_{max})가 낮아지며, 경화 활성화 에너지(E_a) 값은 감소하였다. 이는, nylon 6의 함량이 증가함에 따라 DGEBA와 결합이 빠르게 이루어져 최대 발열 온도에 영향을 미친다고 판단된다. DGEBA/nylon 6의 TGA 분석 결과 nylon 6의 함량이 증가할수록 열안정지수($A^* \cdot K^*$) 및 적분 열분해 진행 온도(IPDT)에 입각한 열안정성이 증가하였다. 이러한 결과는 내열성이 우수한 nylon 6가 DGEBA와 결합하여 DGEBA/nylon 6 내부에 유입되는 열을 흡수하고, 열전달 및 확산을 제어하여 열안정성 인자들의 값이 증가되는 것으로 판단된다.

Abstract

In this work, effects of the blend composition composed of 0, 10, 20, 30 and 40 wt% of nylon 6 to epoxy (diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA) resin were investigated in terms of cure kinetics and thermal stability by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). As the content of the nylon 6 increased, the maximum exothermic temperature (T_{max}) and the value of cure activation energy (E_a) decreased. The maximum exothermic temperature of the blending samples decreased with increasing in nylon 6 content, resulting in the decrease in curing activation energy of them due to the rapid curing reaction with epoxy resin in this system. From TGA analysis results of the DGEBA/nylon 6, the thermal stability based on the thermal stability index ($A^* \cdot K^*$) and integral procedure decomposition temperature (IPDT) increased with increase in the nylon 6 content. This was because of the combination of DGEBA and nylon 6 having good heat resistance, resulting in improving thermal stability of the DGEBA/nylon 6.

Keywords: DGEBA, nylon 6, blending, cure kinetics, thermal stability

1. 서 론

최근 저렴한 재료로부터 원래의 소재보다 우수한 열적·기계적 특성을 갖는 제품을 개발하기 위하여 둘 이상의 고분자를 결합시키는 일반적인 기술로 고분자 블렌딩이 사용되고 있다[1,2]. 일반적으로 고분자 블렌딩은 열경화성 수지와 열가소성 수지를 블렌딩하여 열용력을 감소시키고 고분자 네트워크를 강화하는 수단 등 여러 방면으로 연구되어 왔다[3]. 열경화성 재료는 자동차 공업, 우주 및 전기 전자 공업 등 다양한 산업 분야에서 사용되는 복합재료의 기지체로서 사용되고 있다. 에폭시 수지, 아미노 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테

르 수지 등 다양한 열경화성 수지들 중 에폭시 수지는 경화과정을 통하여 3차원적 망상구조를 가지는 대표적인 열경화성 수지로 코팅제, 접착제, 섬유강화복합체의 기지체 등과 같은 엔지니어링 플라스틱으로 널리 쓰이고 있다[4-7]. 또한 에폭시 수지는 반응성이 큰 에폭시기의 영향으로 경화제 및 첨가제의 선택에 따라 넓은 범위의 경화특성을 가지고 있으며, 그중에서도 비스페놀-A계 에폭시의 경우 강인성, 내열성, 그리고 내약품성 등 우수한 성질을 가지고 있다. 그러나 에폭시 수지는 높은 가교밀도 때문에 취성이 낮아 균열저항성이 낮은 단점을 가지고 있다[8-10]. 이러한 단점을 보완하기 위해서 고무나 열가소성 수지와의 결합이 연구되어 왔다[11]. 고무는 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile (CTBN)[12]과 amine terminated butadiene acrylonitrile (ATBN)[13] 등이 널리 사용되고 있지만 열안정성 및 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다[11]. Polysulfone[14], polyester[15], 그리고 polyamide[16]와 같은 열가소성 수지의 경우 기계적 물성을 유지하며 열안정성을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[11].

† Corresponding Author: R&D Division, Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea
Tel: +82-63-219-3720 e-mail: kimbj2015@gmail.com

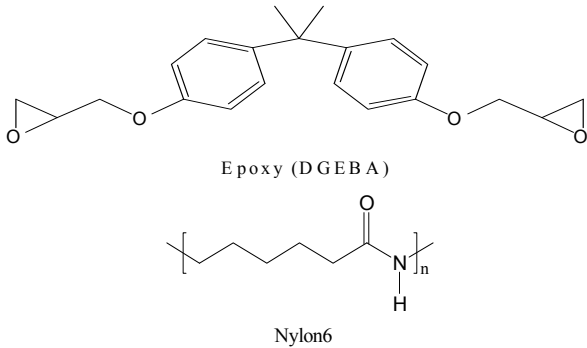


Figure 1. Chemical structures of DGEBA and nylon 6.

대표적인 열가소성 수지인 nylon (polyamide)은 내유성, 내열성, 마찰, 내충격성 등 특성이 우수한 고성능 엔지니어링 플라스틱으로 전기·전자 제품 및 자동차 등 널리 사용되고 있으며 중합된 원자 결합 상태에 따라서 nylon 6[16], nylon 6/6[17], 그리고 nylon 12[18] 등으로 구분된다[19]. 그중 nylon 6은 높은 인장 강도, 뛰어난 내마모성, 그리고 내약품성 등 많은 장점 때문에 자동차 산업뿐만 아니라 포장 및 섬유산업에서도 널리 사용되고 있다[20]. Nylon과 같은 열가소성 플라스틱은 열처리에 의해 에폭시와 1급 아민의 수소가 반응하고 견고한 가교 구조를 형성하여 에폭시 수지의 물성이 개선되는 것으로 알려져 있다[16,21,22]. 이러한 블렌드 시스템의 DSC와 TGA를 사용한 열분석에 대한 연구는 혼합 과정 중 일어나는 물리, 화학적 변화의 관계를 예측하고 새로운 측면을 이해하는 관점에서 중요하다. 반응의 진행에 따른 유연화적인 특성은 제품의 물리적 특성을 결정하는 중요 요인으로 최종 물질의 반응 진행정도 예측과 물성 예측을 할 수 있는 중요한 변수로 작용한다[9,23].

따라서 본 연구는 이관능성 에폭시인 DGEBA와 nylon 6을 블렌드하여 DSC, TGA 열분석을 통해 경화온도와 혼합조성비에 따른 경화 동력학과 열안정성에 대해 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA, KUKDO Chem., Korea, YD-128, E.E.W = 184~190 g/eq, Viscosity 11,500~13,500 cps)를 사용하였고, nylon 6 (Elvamide® 8061, DuPont. Co., USA)를 사용하였으며, nylon 6의 용제로는 ethanol (99.5%, SIGMA-ALDRICH, USA)을 사용하였다. DGEBA와 nylon 6의 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 시편제조

DGEBA/nylon 6 블렌드의 열분석에 의한 경화 동력학 및 열안정성을 알아보기 위해 DGEBA와 nylon 6의 혼합 비율을 각각 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4 (wt%)로 제조하였다. 제조 샘플은 E/N10-0, E/N9-1, E/N8-2, E/N7-3, 그리고 E/N6-4로 각각 명명하였다. 먼저 nylon 6을 에탄올에 약 4 h 동안 60 °C에서 교반시킨 후 nylon 6이 완전히 용해된 후 DGEBA를 함량에 맞게 첨가하고 30 min 동안 교반시켜 충분한 교반자 시술간에 물리적 고분 분산을 유도하였다. 교반이 끝난 후 nylon 6의 용제로 사용된 에탄올을 진공상태에서 100 °C로 24 h 동안 제거하였다. DGEBA와 nylon 6의 결합은 Figure 2에 나타내었다.

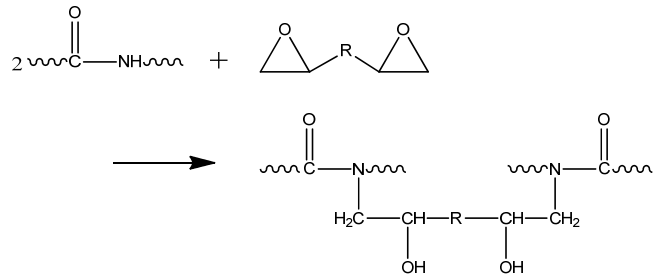


Figure 2. Reaction mechanism of DGEBA/nylon 6.

2.3. 경화 동력학

시차주사 열량계(DSC-60, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 DGEBA/nylon 6의 최대 발열 온도(T_{max})와 경화 활성화 에너지를 분석을 하였다. DSC 분석은 질소 분위기(50 cc/min)에서 각 샘플에 대해 승온 속도를 각각 10, 15, 20, 25, 30 °C/min으로 하고 40~400 °C 범위에서 측정하였다.

2.4. 열안정성

열중량 분석기(TGA-50, SHIMADZU, Japan)는 DGEBA/nylon 6의 열안정성을 알아보기 위하여 질소 분위기(25 cc/min)에서 각 제조 샘플에 대해 상온에서 800 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 초기 열분해 온도(IDT), 최대 중량 감소 온도(T_{max}), 열안정지수($A^* \cdot K^*$), 그리고 적분 열분해 온도(IPDT)를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화 동력학

동적 DSC의 실험결과 얻은 데이터를 활성화 에너지 같은 동적 계수를 구하는 방법으로는 단일 주사 방법과 다중 주사 방법이 있다. 단일 주사방법으로는 Barrett method[24]가 있고, 다중 주사 방법으로는 Ozawa[25] 및 Kissinger[26] method가 있다. 본 실험에서는 동적 DSC로 얻어진 최대 발열온도(T_{max})로부터 경화 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있는 다중 주사 방법 Kissinger식을 이용하여 분석하였다. Kissinger식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[\frac{\phi}{T_{max}^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_{max}} \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 승온속도, T_{max} 는 최대 발열 온도, A는 속도 상수, R은 기체 상수, 그리고 E_a 는 경화 활성화 에너지를 나타낸다. Kissinger식에서 경화 활성화 에너지는 $\ln[\phi/T_{max}^2]$ vs. $1/T_{max}$ 그래프의 기울기로 구할 수 있다.

Figure 3는 DGEBA/nylon 6 블렌드의 각 함량별 동적 DSC 측정에 의한 발열곡선을 나타내었다. Figure 3를 통해서 nylon 6의 함량이 증가 할수록 최대 발열 온도가 저온으로 이동하고 발열곡선이 완만해지는 것을 볼 수 있는데, 일반적으로 epoxy/nylon 블렌드의 경화 반응은 nylon의 함량이 증가함에 따라 최대 발열 온도는 급격하게 감소하게 된다. 이러한 현상은 nylon 6의 함량이 증가함에 따라 DGEBA와의 결합이 빠르게 이루어져 최대 발열 온도가 감소한다고 판단된다[11,27].

Figure 4에 $\ln[\phi/T_{max}^2]$ vs. $1/T_{max}$ 의 관계를 나타냈고 그래프의 기울기와 외삽값으로 승온 속도에 의한 경화 활성화 에너지를 구해 Table

Table 1. Activation Energies Obtained by Kissinger Equation

Compositions	Kinetic factors	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	Cure activation energy E _a (kJ/mol)
E/N9-1	1/T _{max} (×10 ³)	2.80	2.77	2.70	2.67	2.62	41.6
	ln[φ/T _{max} ²]	-9.45	-9.07	-8.83	-8.63	-8.49	
E/N8-2	1/T _{max} (×10 ³)	2.91	2.83	2.76	2.71	2.66	31.3
	ln[φ/T _{max} ²]	-9.38	-9.03	-8.79	-8.60	-8.46	
E/N7-3	1/T _{max} (×10 ³)	2.94	2.84	2.79	2.76	2.70	30.0
	ln[φ/T _{max} ²]	-9.36	-9.02	-8.77	-8.57	-8.43	
E/N6-4	1/T _{max} (×10 ³)	3.13	2.99	2.91	2.84	2.80	22.3
	ln[φ/T _{max} ²]	-9.23	-8.92	-8.68	-8.51	-8.35	

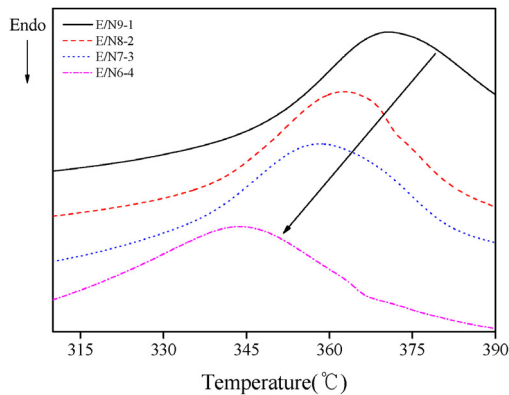


Figure 3. DSC curves of DGEBA/nylon 6 blend by exothermic.

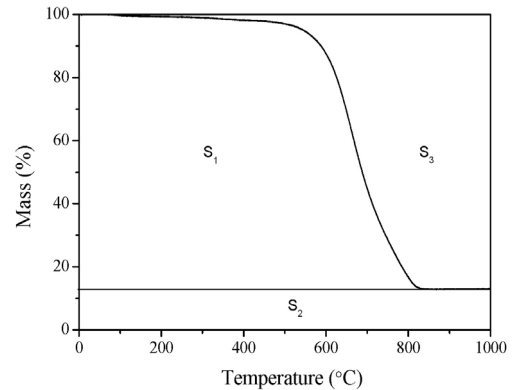


Figure 5. Schematic representation of S₁, S₂, and S₃ for A* and K*.

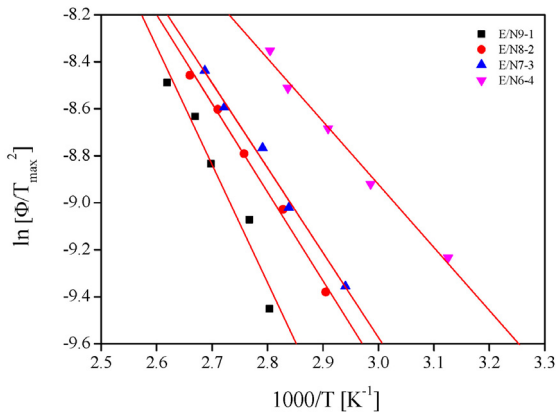


Figure 4. Plots of ln[φ/T_{max}²] vs. 1/T_{max}.

1에 나타내었다. Table 1을 보면 경화 활성화 에너지 값이 점점 감소하는데, 이는, nylon 6의 함량이 증가함에 따라 DGEBA의 함량이 감소하여 고분자 블렌딩계 총량대비 경화 가능한 함량의 감소 때문으로 판단된다. 또한 경화 활성화 에너지는 반응 온도에 많은 영향을 받기 때문에 nylon 6의 함량이 증가할수록 최대 발열온도가 감소하므로 활성화 에너지 값이 작아졌다고 판단된다[9,10].

3.2. 열안정성

열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 불활성분위기에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보뿐만 아니라 활성분위기에서 연소과정에 대한 연구가 가능한 분석으로 조성의 분석 그리고 열안정성 등을 측정할 수 있다. 그중 적분 열분해 진행 온도(IPDT)는 Doyle[28]에 의해 제안된 방법으로 TGA에 의해 단일 혹은 다단계 분해가 진행

되어도 열분해속도의 면적비로 얻어지는 정량적인 값으로 열안정성에 대해 매우 재현성 있는 결과를 제공해 준다[29]. TGA로부터 얻은 열분해속도의 면적비로 정의되는 A*와 K*를 구성하고 있는 각 영역별 면적으로 열분해 개시온도(IDT), 최대 중량 감소 온도(T_{max}), 열안정지수(A* · K*), 그리고 적분 열분해 진행 온도(IPDT) 등을 구할 수 있다.

$$IPDT (°C) = A^* \cdot K^* (T_f - T_i) + T_i \tag{2}$$

$$A^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \tag{3}$$

$$K^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \tag{4}$$

여기서 A*는 열분해속도의 전체 면적에 대한 곡선의 면적비[(S₁ + S₂)/(S₁ + S₂ + S₃)], K*는 A*의 계수[(S₁ + S₂)/S₁], T_i는 초기 실험온도, 그리고 T_f는 최종 실험온도를 나타낸다.

Figure 5에 열분해속도의 각 영역별 면적을 나타내었다. A*는 전체 열분해속도의 면적(S₁ + S₂ + S₃)과 전체 곡선 면적(S₁ + S₂)의 비로 나타낼 수 있고, K*는 A*의 계수로 사용되는 값으로 전체 곡선 면적에서 잔존량의 면적을 뺀 곡선의 면적(S₁)과 전체 곡선 면적(S₁ + S₂)의 비로 나타낼 수 있다. A* · K*는 고유 열안정성 지수로 값이 클수록 높은 열안정성을 갖는다[10,27].

Figure 6은 DGEBA/nylon 6의 TGA로부터 얻은 열분해도를 나타냈으며, 이로부터 IDT, T_{max}, A* · K*, 그리고 IPDT를 구하여 Table 2에 나타냈다. 그 결과 nylon 6의 함량이 증가함에 따라 A* · K*와 IPDT의

Table 2. Thermal Stability of DGEBA/nylon 6 Blend

Compositions	IDT (°C)	T _{max} (°C)	A* · K*	IPDT (°C)
E/N10-0	210	383	0.4681	343
E/N9-1	289	441	0.6539	468
E/N8-2	320	447	0.6663	476
E/N7-3	289	440	0.6924	494
E/N6-4	290	439	0.7113	507

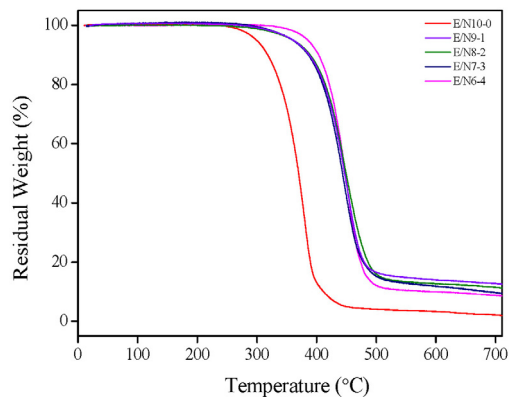


Figure 6. TGA thermograms of DGEBA/nylon 6 blend.

값이 미약하게 증가하였다. 이는, DGEBA의 관능기와 nylon 6의 아마이드의 결합으로 내열성이 우수한 nylon 6이 DGEBA/nylon 6 내부에 유입되는 열을 흡수하고 열전달 및 확산을 제어하여 A* · K*, 그리고 IPDT의 값이 증가하는 것으로 판단된다[9].

4. 결 론

본 연구에서는 epoxy (Diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA)에 nylon 6의 함량을 각각 0, 10, 20, 30, 40 wt%까지 변화시켜 블렌드 시스템의 경화 동력학, 열안정성을 동적 DSC와 TGA를 이용하여 알아보았다. 동적 DSC 분석 결과, nylon 6의 함량이 증가할수록 DGEBA와의 결합이 빠르게 이루어져 발열 온도는 저온 쪽으로 이동하고 발열곡선은 완만해진다. Kissinger식을 통해 구한 경화 활성화 에너지는 nylon 6의 함량이 증가함에 따라 DGEBA의 함량이 감소하여 고분자 블렌딩계 총량대비 경화 가능한 함량의 감소로 판단된다. 또한 반응 온도에 많은 영향을 받기 때문에 nylon 6의 함량이 증가할수록 최대 발열온도가 낮아지므로 활성화 에너지 값이 작아졌다고 판단된다. TGA 분석 결과, nylon 6의 함량이 증가할수록 A* · K*, 그리고 IPDT의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는, DGEBA의 관능기와 nylon 6의 아마이드의 결합으로 내열성이 우수한 nylon 6이 DGEBA/nylon 6 내부에 유입되는 열을 흡수하고 열전달 및 확산을 제어하여 열안정성 인자들의 값이 증가되는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 전라북도 기술인프라연계 기술개발사업 및 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 광역경제권거점지원사업인 “탄소섬유 복합재료의 수증기 열분해법을 이용한 95% 이상 탄소섬유 고생산성

회수기술 및 수지분해물 응용기술 개발(과제번호 : R0003404)”과 “탄소섬유 waste를 재활용한 방전가공용 전극 제품화 기술개발(과제번호 : R0003407)” 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. M. Zurina, H. Ismail, and C. T. Ratnam, The effect of HVA-2 on properties of irradiated epoxidized natural rubber (ENR-50), ethylene vinyl acetate (EVA), and ENR-50/EVA blend, *Polym. Test.*, **27**, 480-490 (2008).
2. N. Polypechara, P. Suppakul, D. Atong, and C. Pechyen, Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application : physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties, *Energy Procedia*, **56**, 201-210 (2014).
3. S. Poncet, G. Boiteux, J. P. Pascault, H. Sautereau, G. Seytre, J. Rogozinski, and D. Kranbuehl, Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends, *Polymer*, **40**, 6811-6820 (1999).
4. S. J. Park, F. L. jin, and J. S. Shin, Physicochemical and mechanical interfacial properties of trifluoromethyl groups containing epoxy resin cured with amine, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**, 240-245 (2005).
5. F. Mustata, N. Tudorachi, and I. Bicu, Thermosetting resins obtained via sequential photo and thermal crosslinking of epoxy resins. Curing kinetics, thermal properties and morphology, *Composites : Part B*, **55**, 470-478 (2013).
6. F. L. Jin and S. J. Park, Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer, *Mater. Sci. Eng. A*, **478**, 402-405 (2008).
7. G. C. Huang and J. K. Lee, Cure Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of an Epoxy/Polyoxypropylene Diamine System, *Polymer(Korea)*, **35**, 196-202 (2011).
8. S. J. Park, H. Y. Lee, M. J. Han, and S. H. Hong, Studies on Cure Behavior and Thermal Stability of DGEBA/PMR-15 Blend System, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 176-181 (2003).
9. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, Cure Kinetics, Thermal Stabilities and Rheological Properties of Epoxy/Phenol Resin Blend System Initiated by Cationic Thermal Latent Catalyst, *Korea-aust. Rheol. J.*, **11**, 135-142 (1999).
10. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pak, Studies on Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy/Polyurethane Blend System, *Text. Sci. Eng.*, **36**, 664-672 (1999).
11. S. H. Park, T. V. Phuong, H. W. Song, K. N. Park, B. M. Kim, and Y. S. Choe, Mechanical Properties and Morphology of Epoxy/Polyamide/DDS/2E4MZ-CNS Reactive Blends, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 471-476 (2008).
12. G. Tripathi and D. Srivastava, Effect of carboxyl-terminated

- poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin, *Mater. Sci. Eng. A*, **443**, 262-269 (2007).
13. G. Levita, A. Marchetti, and E. Butta, Influence of the temperature of cure on the mechanical properties of ATBN/epoxy blends, *Polymer*, **26**, 1110-1116 (1985).
 14. P. Huang, S. Zheng, J. Huang, and Q. Guo, Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends, *Polymer*, **38**, 5565-5571 (1997).
 15. M. Kalaei, S. Akhlaghi, A. Nouri, S. Mazinani, M. Mortezaei, M. Afshari, D. Mostafanezhad, A. Allahbakhsh, H. A. Dehaghi, A. Amirsadri, and D. P. Gohari, Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 173-180 (2011).
 16. H. C. Kim, Study on the Compatibility of Brominated Epoxy Resin with Nylon 6 and the Characterization of the Blends, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **22**, 155-162 (2010).
 17. K. S. Jeon, R. Nirmala, R. Navamathavan, and H. Y. Kim, Mechanical behavior of electrospun nylon 66 fibers reinforced with pristine and treated multi-walled carbon nanotube fillers, *Ceram. Int.*, **39**, 8199-8206 (2013).
 18. M. Fernandez de Velasco-Ruiz, I. Quijada-Garrido, R. Benavente, and J. M. Barrales-Rienda, Miscibility studies of erucamide (13-cis-docosenamide)/poly(lauro lactam) (nylon12) (PA-12) blends, *Polymer*, **41**, 5819-5828 (2000).
 19. L. Gendre, J. Njuguna, H. Abhyankar, and V. Ermini, Mechanical and impact performance of three-phase polyamide6 nanocomposites, *Mater. Des.*, **66**, 486-491 (2015).
 20. P. Kucharczyk, V. Sedlarik, N. Miskolczi, H. Szakacs, and T. Kitano, Properties enhancement of partially biodegradable polyamide/polylactide blends through compatibilization with novel polyalkenyl-poly-maleic-anhydride-amide/imide-based additives, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **31**, 189-202 (2012).
 21. J. An, J. Ge, and Y. Liu, Special Effect of Epoxy Resin E-44 on compatibility and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Polyamide-6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1803-1810 (1996).
 22. S. C. Kim, J. K. Kim, S. H. Lim, W. H. Jo, and C. R. Choe, Effects of Mixing Temperatures on the Morphology and Toughness of Epoxy/Polyamide Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1055-1063 (1999).
 23. C. Zhao, P. Zhang, L. Yi, F. Xu, X. Wang, and J. Yong, Study on the non-isothermal crystallization kinetics of novel polyamide 6/silica nanocomposites containing epoxy resins, *Polym. Test.*, **27**, 412-419 (2008).
 24. K. E. Barrett, Determination of rates of Thermal Decomposition of Polymerization Initiators with a Differential Scanning Calorimeter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617-1626 (1967).
 25. T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 1881-1886 (1965).
 26. H. E. Kissinger, Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, **57**, 217-221 (1956).
 27. Z. Zhong and Q. Guo, Miscibility and cure kinetics of nylon/epoxy resin reactive blends, *Polymer*, **39**, 3451-3458 (1998).
 28. C. D. Doyle, Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis, *Anal. Chem.*, **33**, 77-79 (1961).
 29. S. J. Park, H. C. Kim, and P. K. Pak, Studies on the Thermal Stability and Electrical Properties of Conductive Acetylene Black/High Density Polyethylene Composites, *Text. Sci. Eng.*, **38**, 14-20 (2001).