

# Poly(1,4-diaminobutane-co-adipic acid-co- $\epsilon$ -caprolactam-co-diethylenetriamine)공중합체 섬유의 결정거동

## Crystallization of Poly(1,4-diaminobutane-co-adipic acid-co- $\epsilon$ -caprolactam-co-diethylenetriamine) Copolymer Fiber

## \*Corresponding author

Hyo Jung Kim  
hyojkim@pusan.ac.kr

조국현, 송지현, 조현욱, 장순호<sup>1</sup>, 이현휘<sup>2\*</sup>, 김남철<sup>3</sup>, 김효정\*

부산대학교 유기소재시스템공학과, <sup>1</sup>한국섬유개발연구원, <sup>2</sup>포항가속기연구소, <sup>3</sup>성균관대학교 화학공학과

## \*Co-corresponding author

Hyun Hwi Lee  
hhleec@postech.ac.kr

Kuk Hyun Jo, Jihyeon Song, Hyun-Hok Cho, Soon-Ho Jang<sup>1</sup>, Hyun Hwi Lee<sup>2\*</sup>, Nam Cheol Kim<sup>3</sup> and Hyo Jung Kim\*

Department of Organic Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

<sup>1</sup>Korea Textile Development Institute, Daegu, Korea

<sup>2</sup>Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

Received August 16, 2016

Revised September 12, 2016

Accepted December 01, 2016

## Textile Coloration and Finishing

TCF 28-4/2016-12/231-238

©2016 The Korean Society of

Dyers and Finishers

**Abstract** We investigated the evolution of crystal formation as a function of drawing ratio in poly(1,4-diaminobutane-co-adipic acid-co- $\epsilon$ -caprolactam-co-diethylenetriamine)(nylon 466T) copolymer formed by four monomers, i.e 1,4-diaminobutane, adipic acid,  $\epsilon$ -caprolactam, diethylenetriamine(DETA), using synchrotron X-ray scattering measurement. In case of pristine(as spun) nylon 466T fiber, it was consisted with unoriented nylon 6  $\alpha$  and unoriented nylon 46  $\alpha$  phases. As increase the drawing ratio, unoriented nylon 6  $\alpha$  was transformed to oriented  $\gamma$  phase, while unoriented nylon 46  $\alpha$  changed to oriented 46  $\alpha$  phase. The effect of the addition of DETA was not observed in the pristine fibers. However, DETA affected to restrict the formation of crystals at the maximum drawing condition, and as a result it had a role to increase the moisture regain.

**Keywords** synchrotron X-ray, nylon 46, nylon 6, diethylenetriamine, crystal structure

## 1. 서 론

기존 고분자 소재가 가지는 구조와 물성의 한계를 극복하기 위해 두 가지 이상의 단위체를 공중합하여 이상적인 물리적 성질을 가지는 공중합물을 만들 수 있다<sup>1-4)</sup>. 두 가지 단위체를 공중합 하는 경우가 일반적이지만 필요에 따라서 두 가지 이상의 단위체로 공중합 하는 경우도 있다. 두 개 이상의 단위체로 구성된 고분자 공중합물의 물리, 화학적 특성은 단위체 구성 비율에 따라 각각의 고유한 구조를 가지거나 단위체들이 상호작용하여 복잡한 구조를 형성하기 때문에 크게 달라진다.

이 연구에서는 4가지 단위체인 1,4-diaminobutane, adipic acid,  $\epsilon$ -caprolactam, diethylenetriamine를 공중합해 만든 수분율 6.56%인 poly(1,4-diaminobutane-co-adipic acid-co- $\epsilon$ -caprolactam-co-diethylenetriamine)(nylon 466T) 섬유의 연신에 따른 결정화 거동을 연구했다.

잘 알려진 바와 같이 연신에 따른 섬유의 결정화는 일정 강도 이상의 물리적 성질을 얻기 위한 필수 과정이다<sup>5-9)</sup>. 두 개 이상의 단위체로 구성된 고분자 공중합물의 경우 단위체 비율에 따라 결정화 및 물성이 영향을 받는다<sup>10-12)</sup>. 이를 연구하기 위해 nylon 466T 토출

사를 기준으로 diethylenetriamine(DETA) 3mol%, 4mol%, 5mol%에 따른 결정화 거동을 연구하였다. DETA를 첨가하면 분자 간 3차원 구조를 많이 형성해 분자간 거리를 넓히고 결정성을 낮출 것이고, 이를 통해 결과적으로 결정성을 제어할 수 있을 것으로 예상하였다.

일반적으로 섬유의 결정 구조와 거동화 연구에 있어 특정한 권취속도로 섬유를 방사하거나 낮은 속도로 방사한 이후 추가적인 연신에 따른 결정 거동을 분석한다<sup>13,14</sup>. 이렇게 특정 권취속도 혹은 낮은 속도로 방사한 섬유는 섬유 및 조건에 따라 차이가 있지만 1차로 약한 연신과정을 거쳤다고 할 수 있다. 엄밀하게 말하면, 이후의 연신 과정은 이미 결정화에 영향을 줄 수도 있는 1차 연신 이후에 일어나는 2차 연신이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 경우 연신 과정에 따른 결정화는 실제 연신에 따른 결정화 과정을 구현했다고 하기 어렵다.

이 연구에서는 diethylenetriamine 함량에 따른 거동을 이해하고자 결정화가 전혀 이뤄지지 않은 토출사를 기준으로 실제 연신에 따른 결정화 과정을 연구하였다. 토출사를 기준으로 연신에 따른 구조 변화를 측정함으로써 전혀 연신되지 않은 초기 미연신 상태를 기준으로 한 연신비에 따른 섬유의 구조연구를 진행 할 수 있었다. 방사광 X-선 산란법을 이용해 측정된 결과 공중합물 nylon 466T는 nylon 46  $\alpha$  형과 nylon 6  $\alpha$  형이 섞인 구조였다<sup>15-21</sup>. 연신에 따라 두 구조는 서로 경쟁하면서 형성됐고, nylon 6  $\alpha$  형은  $\gamma$  형 구조로 변했다<sup>22</sup>.

## 2. 실험

### 2.1 Nylon 466T

Nylon 466T는 nylon 46를 구성하고 있는 1,4-diaminobutane, adipic acid과 nylon 6의 단위체인  $\epsilon$ -caprolactam, 수분율을 높이기 위한 첨가물인

diethylenetriamine(DETA), 이렇게 4가지 단위체를 축합중합해서 제작하였다. 각 단위체 몰 비율은 1,4-diaminobutane과 adipic acid가 각각 20%이고  $\epsilon$ -caprolactam은 60%였다. 1,4-diaminobutane, adipic acid,  $\epsilon$ -caprolactam의 총량을 100%로 했을 때, DETA를 각각 3mol%, 4mol%, 5mol%로 조절하여 3가지 종류의 시편을 제작하였다. 합성된 고분자는 한국섬유개발연구원에서 230℃ 조건으로 권취하지 않고 용융방사기 사출기로 토출한 후 응고하여 토출사로 제작하였다. 이렇게 제작된 세 종류의 nylon 466T DETA 3mol%, 4mol%, 5mol% 토출사는 90℃ 조건에서 30초 동안 열처리 한 뒤, 동일한 온도 조건에서 수동연신기를 사용해 연신비 2, 3, 4로 연신하였다. 최대 연신비는 4이다.

### 2.2 방사광 X-선 산란 실험

Nylon 466T 섬유의 연신에 따른 미세구조를 분석하기 위해 연신비 1(연신하지 않은 시편), 2, 3, 4로 연신한 섬유를 PLS-II 5A 빔라인에서 X-선 회절 실험을 진행하였다. X-선이 한 가닥의 섬유를 관통하도록 실험 장치를 구성한 뒤, 2차원 X-선 회절 이미지를 얻었다. 이때 섬유의 축 방향은 Figure 1의 a, b에 표시되어 있듯이 측정된 회절 이미지의 수평 방향이다. 측정에 사용한 X-선 파장은 1.0716 Å이었다. X-선 회절 강도 I는 식(1)과 같이 섬유의 부피 V에 영향을 받는다. 또한 섬유의 부피는 식(2)와 같이 섬유의 단면적(A)과 길이(L)로 나타낼 수 있다.

$$I \propto V \dots\dots\dots(1)$$

$$V = A \times L \dots\dots\dots(2)$$

섬유의 길이는 X-선의 빔 크기가 일정하므로 이번

**Table 1.** Diameter of nylon 466T fiber as DETA contents and draw ratio(unit:  $\mu$ m)

	DETA contents	3mol%	4mol%	5mol%
Draw ratio	1	122.25	114.15	100.56
	2	76.65	77.19	77.42
	3	75.57	66.36	66.36
	4	60.53	59.57	59.33

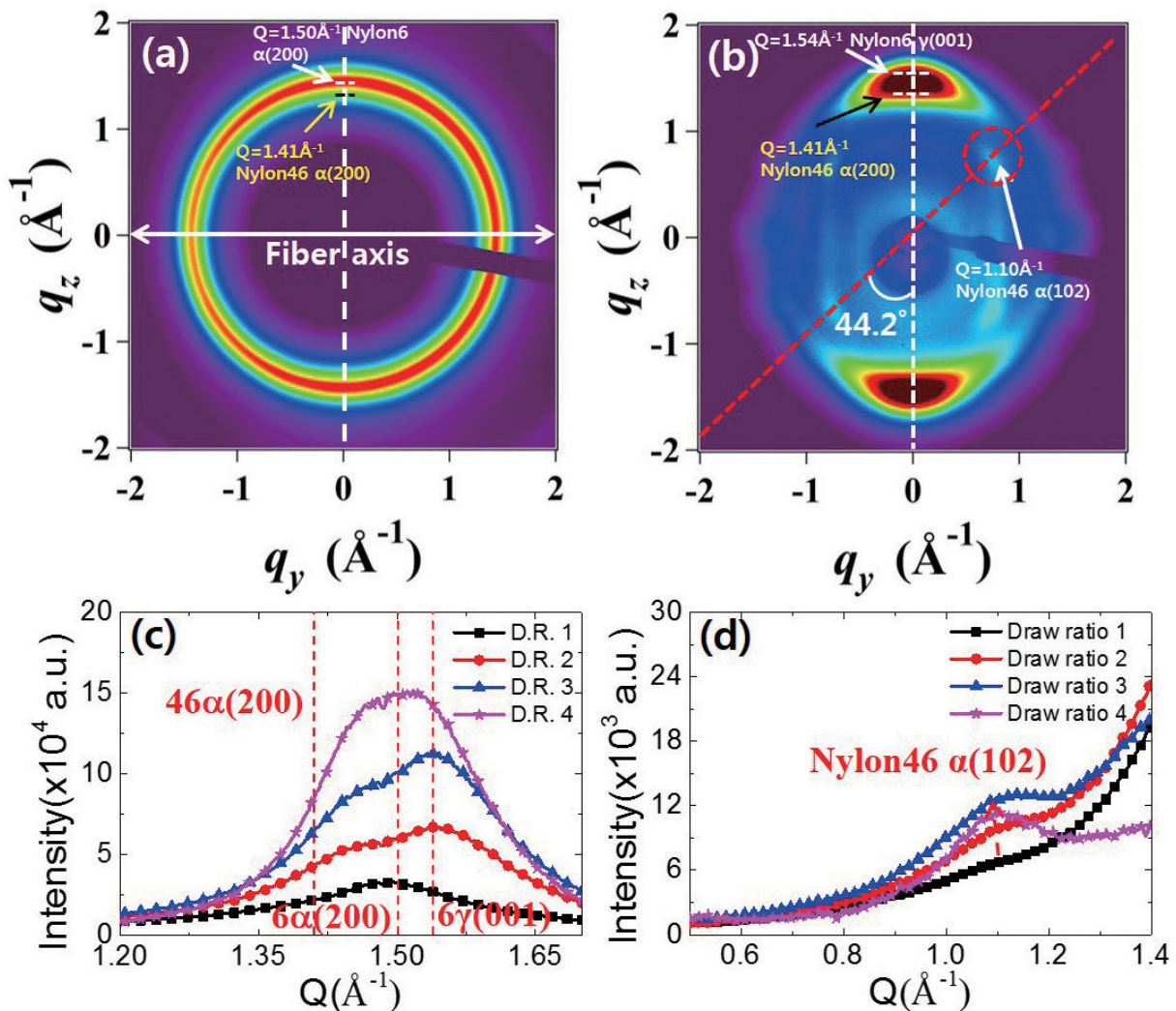
실험에서 상수 값을 가지고 따라서 X-선 회절 강도는 섬유의 단면적에 비례한다. 연신에 따른 두께 변화를 미연신 DETA 3mol% nylon 466T 섬유의 직경(D)인  $122.25\mu\text{m}$ 을 기준으로 식(3)을 이용하여 각각 다른 직경들이 나타낸 회절 강도를 직경  $122.25\mu\text{m}$ 일 때 가질 수 있는 회절 강도를 기준으로 보정하였다.

$$I \propto V = A \times L \propto A \propto (D/2)^2 \dots\dots\dots(3)$$

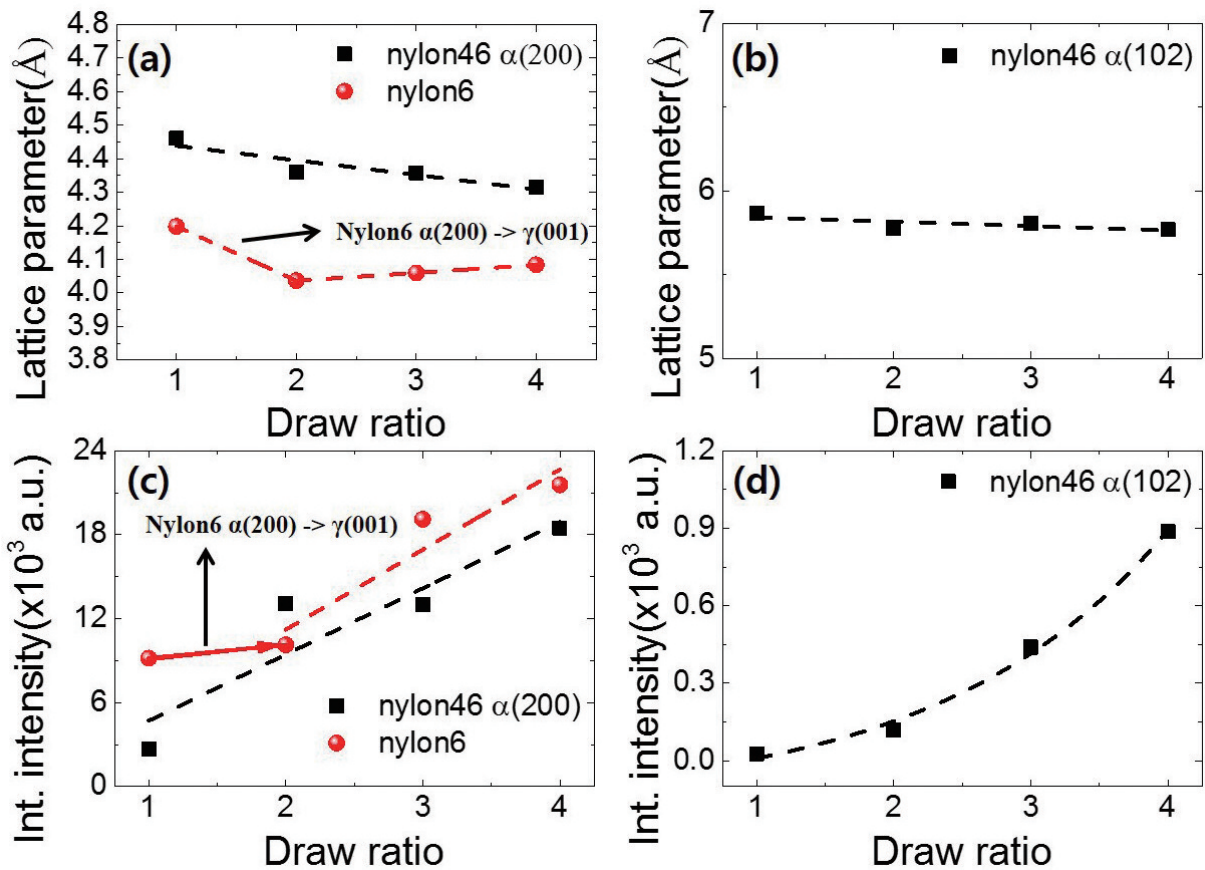
연신비에 따른 nylon 466T 섬유의 두께는 Table 1과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 nylon 466T DETA 5mol% 토출사의 X-선 회절 이미지와 연신에 따른 회절 피크의 변화를 나타낸 그래프이다. Figure 1(a)는 미연신 토출사의 회절 이미지이고, (b)는 4배 연신한 이후 측정된 회절 이미지이다. 연신을 하지 않았을 때 nylon 466T DETA 5mol%의 경우 nylon 6와 nylon 46의  $\alpha(200)$  회절이 각각  $Q = 1.41\text{\AA}^{-1}$ ,  $1.50\text{\AA}^{-1}$ 에서 고리형태로 나타난다.  $\alpha(200)$  결정 면의 방향은 nylon분자들 간에 수소결합이 형성되는 방향이다. 이러한  $\alpha(200)$  회



**Figure 1.** (a), (b) are 2D X-ray diffraction images of nylon 466T fibers containing 5mol% diethylenetriamine(DETA). (a) is from as-spun fiber and (b) is from drawn fiber with the draw ratio 4. The fiber axis was horizontal direction as shown in a. (c) and (d) are vertical (white dotted line in b) and  $44.2^\circ$  tilted (red dotted line in b) 1D diffraction data from 2D diffraction images as shown in b as a function of drawing ratio. (c) shows the evolution of nylon 6  $\alpha(200)$  and nylon 46  $\gamma(001)$ , while (d) shows the evolution of nylon 46  $\alpha(102)$ .



**Figure 2.** (a), (b) and (c), (d) are lattice parameters and integrated intensities of nylon 466T obtained from vertical (a, c) and 44.2° tilted (b, d) directions as draw ratio, respectively.

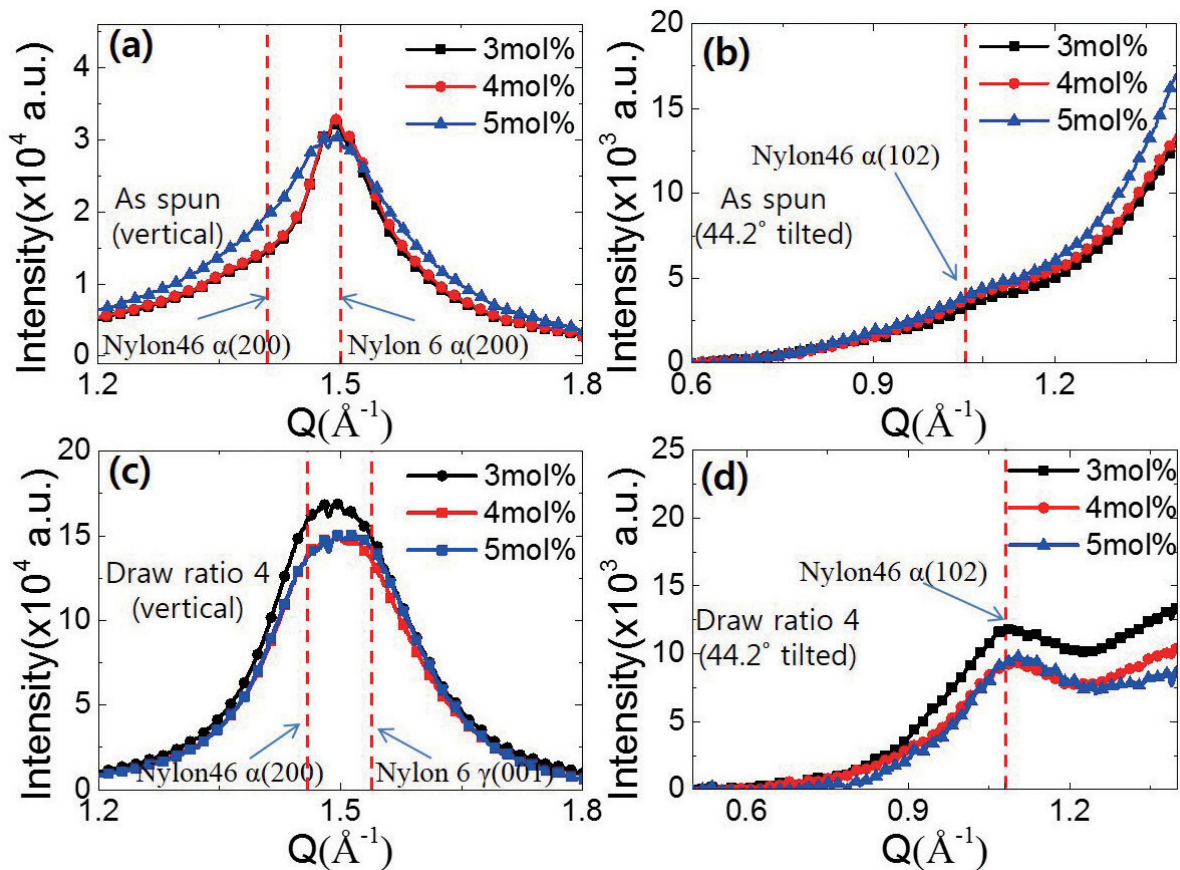
절이 고리 모양으로 원을 이루고 있는데, 이는  $\alpha(200)$  결정이 특정한 방향으로 배향하지 않고 임의의 방향으로 존재한다는 것을 의미한다. 연신 이후에는 Figure 1(b)에서 나타났듯이 수직 방향으로 회절 패턴이 강하게 나타나는데, 이는 섬유를 이루고 있는 nylon 466T 분자들이 연신에 의해 섬유 축 방향으로 배향하기 때문이다. Nylon 46의  $\alpha(200)$  회절( $Q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ )은 연신 이후에도 계속 관측되는 반면, 미연신 상태의 nylon 466T 구조에서 나타났던 nylon 6  $\alpha(200)$  회절( $Q = 1.50 \text{ \AA}^{-1}$ )은 연신 후에 사라지고 nylon 6  $\gamma(001)$  회절( $Q = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$ ) 피크가 형성되었다. 이는 nylon 466T 섬유의 연신이 nylon 6의  $\alpha$  형 결정을  $\gamma$  형으로 전이시킨다는 것을 의미한다.

Figure 1(c)와 (d)는 각 연신 비에 따른 수직 방향과 수직선에서 44.2° 기울어진 위치에서 나타나는 회절 피크를 나타낸 그래프다. 앞서 설명했듯이 Figure 1(c)에서 미연신 상태에 나타나는 nylon 6  $\alpha(200)$  회절( $Q = 1.50 \text{ \AA}^{-1}$ ) 피크는 2배 연신부터 사라지고, nylon 6

$\gamma(001)$  회절( $Q = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$ )이 형성된다. 그 이후 연신 비에서  $\gamma(001)$  회절 피크의 세기는 강해지면서 왼쪽으로 이동한다. 반면 nylon 46  $\alpha(200)$  회절은 피크 위치가 오른쪽으로 움직여 결정상이 변하지 않는다.

Figure 1(d)는 수직 방향에서 44.2° 기울어진 위치에(Figure 1(b) 붉은 점선) 나타나는 회절 피크를 나타내고 있다. 이 회절 피크는 nylon 46의  $\alpha(102)$  회절( $Q = 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ )이고 섬유 축 방향으로의 결정성을 나타내는데, 연신하면 이 피크의 세기가 증가한다.

Figure 2는 Figure 1에서 나타난 회절 피크들의 격자상수와 적분강도를 이용하여 격자간 거리와 결정 양을 분석한 결과이다. Figure 2(a)에서는 nylon 46와 nylon 6 결정의 격자 상수를 분석했다. Nylon 46는 아마이드간 결합이 견고한 구조를 가지기 때문에 수소결합 면의 적층 구조인  $\alpha$  형 결정을 잘 형성하지만 nylon 6는 상대적으로 견고한 수소결합을 가지지 못하기 때문에  $\gamma$  형 결정을 가지기 쉽다<sup>23)</sup>. 이러한 차이 때문에 nylon 6는 2배 연신에서  $\gamma$  형으로 전이했고, nylon



**Figure 3.** (a), (b) show the changes of nylon 466T diffraction data in as-spun fibers, while (c), (d) show the changes in the drawing fibers with draw ratio 4 from vertical and 44.2° tilted lines in 2D diffraction images as shown in Figure 1.

46는 결정상은 변하지 않고 (200) 격자상수만 감소했다. 이는 연신이 섬유축 방향으로 이뤄지기 때문에 힘을 주는 방향의 수직 방향으로 연신에 따라 수소결합면이 적층되면서 격자 상수가 감소하기 때문이다<sup>24</sup>).

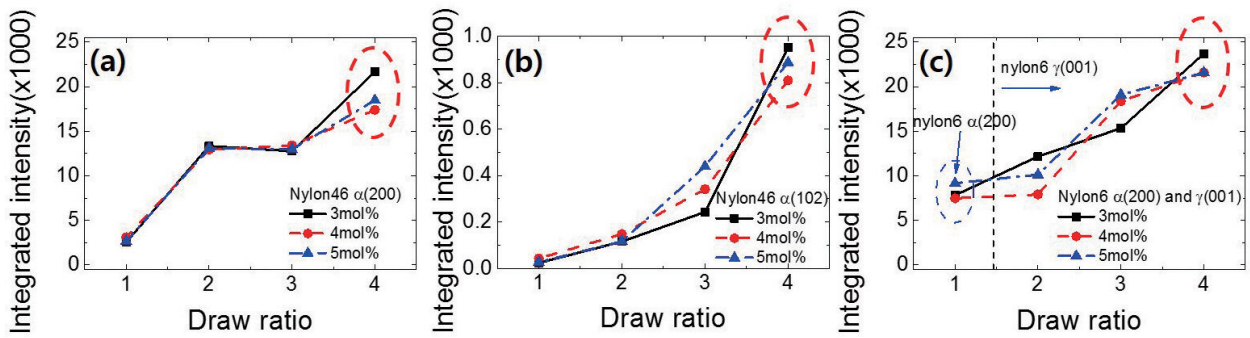
Figure 2(b)에서 보듯이 nylon 46  $\alpha$  (102)는 (200)에 비해 연신에 따른 수소결합면의 적층 효과가 상대적으로 적게 나타나고, 결과적으로 격자 상수 변화가 거의 일어나지 않는다.

Figure 2(c)에서 보듯이 nylon 46와 nylon 6의 결정의 양을 적분강도를 이용해 비교하면 nylon 46는 미연신과 최대 연신비에서 6.9배 증가했다. Nylon 6  $\gamma$  (001)는 최대 연신비에서 2배연신 기준으로 2.4배 증가했다. Figure 2(d)에서 nylon 46  $\alpha$  (102) 결정의 양 또한 연신비가 4일 때 미연신 보다 33.2배 증가했다.

앞서 서론에서 기술하였듯이 DETA를 첨가함으로써 분자 간 3차원 구조를 많이 형성하여 분자간 거리를 넓혀서 결정성을 낮추어 궁극적으로 공중합 고분자의 결

정 구조를 제어 하고자 하였다. 이를 확인하기 위하여, Figure 3과 같이 DETA 함양에 따른 결정성 변화를 연구하였다. DETA 3mol%, 4mol%, 5mol%가 첨가된 3가지 시편에 대해 미연신과 최대 연신인 연신비 4에서 나타나는 nylon 46와 nylon 6의 X-선 회절 피크를 분석했다.

Figure 3(a)에서 미연신 상태일 때 3mol, 4mol%에서 보다 5mol% 일 때 피크 면적이 훨씬 넓은데, 이는 nylon 46와 nylon 6 결정 양이 상대적으로 많다는 것을 의미한다. 따라서 DETA 함량이 미연신 상태에서는 기대한 것과 같은 효과를 나타내지 못했음을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 3(b)에서도 동일한 경향을 보인다. 그러나 최대 연신비에서의 거동을 보면 Figure 3(c), (d)에서 보듯이, 3mol% 대비 4mol%와 5mol%의 결정량이 작았다. DETA 효과는 최대 연신조건에서 기대한 것과 같이 결정성을 낮추는 결과는 보였으나 4mol%와 5mol%는 거의 차이가 나타나지 않았다.



**Figure 4.** (a), (b) show the integrated intensity changes of nylon 46 crystal as draw ratio. (c) shows the integrated intensity changes of nylon 6 crystal as draw ratio.

Figure 4는 DETA의 비율에 따른 nylon 466T에서 nylon 46와 nylon 6의 결정량이 연신비에 따라 어떻게 변하는지 보여주고 있다. DETA 함량에 무관하게 연신비가 증가하면 결정성은 증가한다. 그리고 nylon 46  $\alpha$  (200), nylon 46  $\alpha$  (102), nylon 6  $\gamma$  (001) 모두 최대 연신비에서 DETA 3mol%가 결정성이 가장 높았고, 4mol%와 5mol%는 차이가 크게 나타나지 않았다.

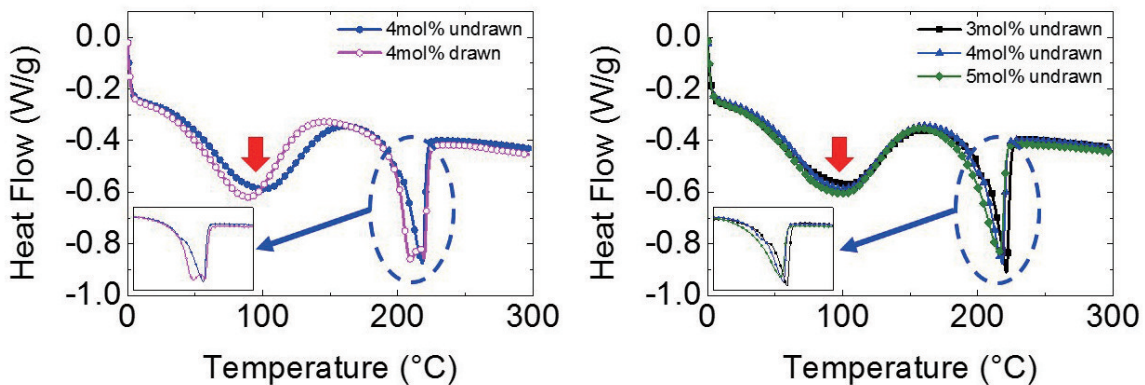
Figure 5(a)는 4mol%의 DETA가 포함되어 있는 nylon 466T의 미연신과 최대연신 상태에서 나타나는 DSC 곡선이고, Figure 5(b)는 미연신 상태에서 DETA 3mol%, 4mol%, 5mol% 함량에 따른 DSC 곡선 그래프이다.

Figure 5(a)에서 DETA 4mol% nylon 466T 토출사의 용점은 218.0°C에서 최대 연신시 219.3°C로 소폭 증가한다. 최대 연신과정에서 나타나는 가장 큰 변화는 미연신 상태에서 비교적 적은 존재로 있던 결정에 관련된 용해 피크가 크게 증가하고 용점 또한 기존에 있던 결정의 증가에 비해 눈에 띄게 증가한다는 것이다.

이러한 결과는 nylon 466T 섬유에서 연신과정이 기존에 주로 형성하고있는 결정을 더욱 성장시키는 것이 아니라, 비교적 적은 양으로 존재하던 결정들을 성장시키는 것을 의미한다.

Figure 5(b)에서 DETA의 비율이 증가할 때 용점은 221.1, 218.0, 214.8°C로 감소한다. 이는 DETA의 결정성 방해 효과를 의미한다. 하지만 용점 피크의 면적을 살펴보면 3mol%, 4mol%의 피크 면적은 3mol%에서 50.7 J/g과 4mol%에서 50.1 J/g으로 차이가 거의 없지만 5mol%의 용점 피크가 55.3 J/g으로 3mol%, 4mol%에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 이는 5mol%의 DETA가 함유되어있는 nylon 466T는 결정의 완성도가 떨어지지만 전체적인 결정의 양은 많다는 것을 의미한다.

Figure 5(a), Figure 5(b) 그래프의 100도 영역에서 나타나는 피크는(붉은 화살표) 일반적으로 고분자 Tg와 수분에 의한 흡열반응이 같이 나타나기 때문에 관측되는 피크이다<sup>25,26</sup>.



**Figure 5.** The DSC curve of nylon 466T in (a) w/o drawing sample and (b) DETA containing ratio.

## 4. 결론

Nylon 466T의 연신에 따른 결정화 거동을 살펴보고, 단위체 중 하나인 DETA 함량에 따른 결정화 거동 차이를 분석했다. 용융방사기의 사출기에서 나온 토출사를 연신하지 않으면 nylon 46와 nylon 6 α (200) 결정들은 배향성이 없는 고리형 X-선 회절 패턴으로 나타난다. 이렇게 배향성이 없는 토출사는 연신을 하게 되면 nylon 46의 결정성은 증가하고, nylon 6 α는 γ로 변하면서 결정성이 증가한다. 단위체 중 하나인 DETA는 최대 연신조건에서 분자간 3차원 망상구조를 형성해 결정성을 감소시켰다. 그러나 DETA 함량이 4mol% 이상이 되면 큰 차이는 나타나지 않았다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

## References

1. N. Minoru and K. Tsuyoshi, Nylon-6 Copolymer: Copolymerization with α-amino Acids, *European Polymer J.*, **28**(9), 1069(1992).
2. R. A. Lofquist, P. R. Saunders, T. Y. Tam, and I. C. Twilley, Hydrophilic Nylon for Improved Apparel Comfort, *Textile Research J.*, **55**(6), 325(1985).
3. M. S. Park, The Mechanical Properties and Alkali Hydrolysis on Composition Ratio of Nylon 6-Polyester Split-Type Yarn, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(4), 331(2014).
4. J. Y. Kim, J. Y. Woo, M. H. Min, S. H. Yoon, and J. H. Yeum, Study of Dye Encapsulated Microcapsule Polymerization Using Polyurethane Prepolymer Synthesis and Textile Finishing, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 184(2015).
5. J. Gianchandani, J. E. Spruiell, and E. S. Clark, Polymorphism and Orientation Development in Melt Spinning, Drawing, and Annealing of Nylon-6 Filaments, *J. of Applied Polymer Science*, **27**(9), 3527(1982).
6. S. Gogolewski and A. J. Pennings, High-Modulus Fibres of Nylon-6 Prepared by a Dry-Spinning Method, *Polymer*, **26**(9), 1394(1985).
7. S. Akihiro and E. Akira, Preparation of High Modulus Nylon 46 Fibres by High-Temperature Zone-Drawing, *Polymer*, **38**(12), 3085(1997).
8. S. H. Lee and H. H. Cho, Fine Structure and Physical Properties of Nylon 4 Copolymer ( I ), *Textile Science and Engineering*, **48**(2), 91(2011).
9. H. H. Cho, J. W. Jeon, M. H. Lee, S. H. Lee, and S. T. Kwon, Structure and Physical Properties of Various Drawn Nylon 6-ran-Nylon 4 Copolymer Fibers ( I ), *Textile Science and Engineering*, **48**(3), 150(2011).
10. J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler, and J. S. Lin, Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers, *Macromolecules*, **31**(8), 2593(1998).
11. N. Shuichi, K. Kazunori, Y. Satoru, and A. Tamaichi, Crystallization of Block Copolymer I. Small-Angle X-ray Scattering Study of a Epsilon.-Caprolactone-Butadiene Diblock Copolymer, *Macromolecules*, **25**(8), 2237(1992).
12. Y. A. Eltahir, H. A. Saeed, C. Yuejun, Y. Xia, and W. Yimin, Effect of Hot Drawing on the Structure and Properties of Novel Polyamide 5, 6 Fibers, *Textile Research J.*, **84**(16), 1700(2014).
13. R. F. Stepaniak, A. Garton, D. J. Carlsson, and D. M. Wiles, An Examination of the Crystal Structures Present in Nylon-6 Fibers, *J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **17**(6), 987(1979).
14. Y. A. Eltahir, H. A. M. Saeed, C. Yuejun, Y. Xia, and W. Yimin, Effect of Hot Drawing on the Structure and Properties of Novel Polyamide 5,6 Fibers, *Textile Research J.*, **84**(16), 1700(2014).
15. J. M. Samon, J. M. Schultz, and B. S. Hsiao, Study of the Cold Drawing of Nylon 6 Fiber by In-situ Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Techniques, *Polymer*, **41**(6), 2169(2000).
16. J. M. Samon, J. M. Schultz, J. Wu, B. Hsiao, F. Yeh, and R. Kolb, Study of the Structure Development during the Melt Spinning of Nylon 6 Fiber by On-Line Wide-Angle Synchrotron X-ray Scattering Techniques, *J. of Polymer*

- Science Part B: Polymer Physics*, **37**(12), 1277(1999).
17. N. S. Murthy, R. G. Bray, S. T. Correale, and R. A. F. More, Drawing and Annealing of Nylon-6 Fibres: Studies of Crystal Growth, Orientation of Amorphous and Crystalline Domains and Their Influence on Properties, *Polymer*, **36**(20), 3863(1995).
  18. M. Bermudez, S. Leon, C. Aleman, and S. Munoz-Guerra, Structure and Morphology of Nylon 46 Lamellar Crystals: Electron Microscopy and Energy Calculations, *J. of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **38**(1), 41(2000).
  19. M. Bermudez, S. Leon, C. Aleman, and S. Munoz-Guerra, Comparison of Lamellar Crystal Structure and Morphology of Nylon 46 and Nylon 5, *Polymer*, **41**(25), 8961(2000).
  20. E. D. T. Atkins, M. Hill, S. K. Hong, A. Keller, and S. Organ, Lamellar Structure and Morphology of Nylon 46 Crystals: a New Chain Folding Mechanism for Nylons, *Macromolecules*, **25**(22), 917(1992).
  21. F. C. Chiu and G. F. Kao, Polyamide 46/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites with Enhanced Thermal, Electrical, and Mechanical Properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(1), 208(2012).
  22. H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, and Y. Chatani, Crystal Structure of the  $\gamma$ -Form of Nylon 6, *J. of Polymer Science Part A: General Papers*, **3**(1), 317(1965).
  23. Y. Kinoshita, An Investigation of the Structures of Polyamide Series, *Die Makromolekulare Chemie*, **33**(1), 1(1959).
  24. D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith, The Crystal Structure of Polycapromide: Nylon 6, *J. of Polymer Science*, **17**(84), 159(1955).
  25. W. Camacho, A. Vallés-Lluch, A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, Determination of Moisture Content in Nylon 6, 6 by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics, *J. of Applied Polymer Science*, **87**(13), 2165(2003).
  26. M. A. Imam, S. Jeelani, V. K. Rangari, M. G. Gome, and E. A. Moura, Electron-Beam Irradiation Effect on Thermal and Mechanical Properties of Nylon-6 Nanocomposite Fibers Infused with Diamond and Diamond Coated Carbon Nanotubes, *International J. of Nanoscience*, **15**(1,2), 1650004(2016).