

Synthesis of Poly(para-phenylene terephthalamide) and Preparation of Short Fibers: Effect of Sodium Sulphate on the Fibers

M. A. Semsarzadeh* and A. Dadkhah

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 5 February 2011, accepted 31 July 2011

ABSTRACT

Kevlar is one of the fibers which is used in heavy industrial productions such as, shipping, military and weaving for reinforcement of composites. Initial polymer of Kevlar or poly(para-phenylene terephthalamide) is an oriented liquid crystal polymer. Existence of aromatic group in the main chain leads to formation of rigid-rod molecules in the polymer, high strength and high modulus in it is fibers. Impurities in the polymer lead to decrease in fibers performance. In this research, poly(para - phenylene terephthalamide) was synthesized from polycondensation of phenylene diamine and terephthaloyl dichloride in n-methyl pyrrolidone and calcium chloride (NMP-CaCl₂) solution. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) tests were carried out to characterize chemical bonds and crystalline plates of the polymer, respectively. Concentrated sulfuric acid is a solvent of poly(phenylene terephthalate) therefore, this polymer was dissolved in concentrated sulfuric acid (96%) and the polymer solution was injected into the cylindrical tank contain water. Sulfuric acid was transferred into water and the polymer was solidified. After solidification, tensile force of vortex led to orientation of rigid-rod polymer molecules in direction of water rotation and long fibers were formed from the polymer. The fibers were broken to short fibers by the same force of vortex. The short fibers were dried. SEM images showed the regular particles on the surface of fibers. Results of FTIR and XRD proved that the regular particles are sodium sulphate salt. The effect of sodium sulphate salt as an impurity on the short fibers was studied.

Key Words:

synthesis,
sulfuric acid,
short fibers,
sodium sulphate salt,
poly(para-phenylene
terephthalamide)

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

سنتز پلی پارافنیلن ترفتالامید و ساخت الیاف با طول کم: بررسی اثر نمک سدیم سولفات بر این الیاف

محمد علی سمسارزاده*، آرزو دادخواه

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۸۹/۱۱/۱۶، پذیرش: ۹۰/۵/۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۲،
صفحه ۱۲۰-۱۱۳، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

چکیده

کولار از الیافی است که به منظور تقویت کامپوزیت‌ها در صنایع مهم از قبیل کشتیرانی، نظامی و نساجی استفاده می‌شود. پلیمر اولیه کولار یا پلی آرامید پارافنیلن ترفتالامید از دسته پلیمرهای آرایش یافته بلورماید است. وجود گروه‌های آروماتیک در زنجیر اصلی منجر به تشکیل مولکول‌های میله‌ای صلب در این پلیمر می‌شود و استحکام و مدول زیادی را در الیاف آن ایجاد می‌کند. وجود ناخالصی در الیاف این پلیمر منجر به کاهش بازده و کارایی الیاف می‌شود. در این پژوهش، پلی پارافنیلن ترفتالامید (PPTA) از پلیمر شدن تراکمی فنیلن دی آمین و ترفتالوئیل دی کلرید در محلول متیل پیرولیدون و نمک کلسیم کلرید ($NMP-CaCl_2$) ساخته شد. آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) به ترتیب برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و صفحات بلوری این پلیمر استفاده شد. سولفوریک اسید غلیظ، حلال پلی پارافنیلن ترفتالامید است. بنابراین، پلیمر در سولفوریک اسید ۹۶٪ حل شد. محلول پلیمر پس از تزریق به مخزن آب مجهز به هم‌زن مغناطیسی جامد شد. هم‌زمان با جامد شدن پلیمر، نیروی کششی حاصل از دوران گرداب منجر به آرایش یافتگی مولکول‌های میله‌ای صلب PPTA در جهت جریان دورانی آب شد و آن را به شکل الیاف درآورد که بلافاصله به کمک نیروی همان گرداب به الیاف با طول کم شکسته و این الیاف خشک شدند. تصاویر SEM تهیه شده از الیاف، ذرات منظمی را بر سطح آنها نشان داد. نتایج آزمون‌های FTIR و XRD نشان داد، جنس این ذرات منظم، نمک سدیم سولفات است. اثر نمک سدیم سولفات به عنوان ناخالصی در الیاف با طول کم مطالعه شد.

واژه‌های کلیدی

سنتز،
پلی پارافنیلن ترفتالامید،
سولفوریک اسید،
الیاف با طول کم،
نمک سدیم سولفات

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

وسیله اصلاح شیمیایی یا به عبارتی عامل دار کردن سطح الیاف انجام می شود [۱۴]. وجود هر نوع ناخالصی در الیاف این پلیمر، کاهش برهم کنش میان الیاف و ماتریس پلیمر را در پیش دارد. شناخت ناخالصی و بررسی اثر آن می تواند بر کاربرد الیاف این پلیمر در کامپوزیت ها مؤثر باشد. در این پژوهش، پلی پارافنیلن ترفتالامید از پلیمر شدن تراکمی دو مونومر فنیلن دی آمین و ترفتالوئیل دی کلرید سنتز و با استفاده از تزریق محلول (PPTA) حل شده در سولفوریک اسید غلیظ (درین جریان گردابی آب، الیاف با طول کم از این پلیمر ساخته شد. وجود نمک سدیم سولفات به عنوان ناخالصی در این الیاف بررسی شد.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در جدول ۱ آمده است. تمام مواد استفاده شده محصول شرکت Merck بودند.

دستگاه ها

پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در واکنش به کمک طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) شناسایی شد. طیف های FTIR به وسیله دستگاه Nicolet-IR100 در محدوده ۵۰۰ تا 3900 cm^{-1} در حالت عبوری ثبت شد. حدود ۵ mg پودر نمونه با پودر KBr مخلوط شد و زیر پرس به شکل قرص در آمد. پس از برداشت طیف FTIR پیک های حاصل مقایسه شدند. برای تعیین مشخصات و تشخیص صفحات بلوری پلیمر ساخته

پلیمرهای آرایش یافته و به ویژه پلی آرامیدها به دلیل داشتن خواص ویژه و منحصر به فرد، به طور گسترده در صنایع مهم استفاده می شوند [۱]. پلی پارافنیلن ترفتالامید پلیمر بلورماید آرایش یافته است که الیاف آن با نام های توآرون (ساخت شرکت Teijin) و کولار (ساخت شرکت Dupont) شناخته شده است. این پلیمر برای اولین بار توسط Kwolek (۱۹۶۵) ساخته شد و پس از آن الیاف کولار که بسیار آرایش یافته بودند، از ریسندگی تر - خشک پلی پارافنیلن ترفتالامید (PPTA) توسط شرکت Dupont (۱۹۷۲) ساخته و تجاری شد [۲]. بعدها پژوهش های بسیار زیادی روی ساخت این پلیمر انجام شد، به طوری که در سال ۱۹۸۱ سنتز PPTA از پارافنیلن دی آمین هیدروکلرید و ترفتالوئیل کلرید در محلول نمک لیتیم کلرید و دی متیل آمین توسط Sokolov مطالعه شد.

Jingsheng و همکاران در سال ۱۹۸۴ عوامل مؤثر بر سنتز این پلیمر را بررسی کردند [۳]. در ایران برای اولین بار میرزا طاهری و باریکانی این پلیمر را سنتز و عوامل مؤثر بر ساخت آن را بررسی کردند [۴، ۵]. آرایش یافتگی PPTA در نتیجه ناهمسانگردی شدید ناشی از مولکول های صلب این پلیمر در سولفوریک اسید غلیظ است [۶]. الیافی که از PPTA حاصل می شوند، مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، مقاومت شیمیایی زیاد، چقرمگی خوب و رسانایی الکتریکی کم نسبت به الیاف فلزی و کربنی دارند. به دلیل وجود چنین خواص ویژه، این الیاف در تقویت کامپوزیت ها به کار می روند [۷-۱۱]. خواص مزبور نتیجه ساختار شیمیایی و حالت بلوری پلیمر است. گاهی اصلاحات انجام شده روی اندازه بلورهای این پلیمر منجر به تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی الیاف آن می شود [۱۲، ۱۳]. به منظور استفاده از الیاف PPTA در کامپوزیت ها، باید برهم کنش بین الیاف و ماتریس پلیمر تا حد ممکن افزایش یابد که این امر اغلب به جدول ۱- مواد استفاده شده در این پژوهش.

نام ماده	فرمول شیمیایی	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)	چگالی (g/cm^3)
ترفتالوئیل دی کلرید	$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$	۸۳ - ۸۱/۵	۲۶۵	۱/۳۴
۴،۱ - دی آمینوبنزن	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	۱۴۵ - ۱۴۳	۲۶۷	-
۱- متیل - ۲- پیروئیدون	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	-۲۴	۲۰۲-۲۰۴	۱/۰۲۸
۴- متیل پیریدین	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	۲/۴	۱۴۵	۰/۹۷۵
کلسیم کلرید	CaCl_2	۷۷۲	>۱۶۰۰	۲/۱۵
سولفوریک اسید ۹۶٪	H_2SO_4	-	۲۹۰	-
سدیم هیدروکسید ۲۰٪	NaOH	-	-	-
نیتروژن خالص (گاز)	N_2	-	-	-

بازده واکنش ۹۲٪ بود. از پلیمر ساخته شده طیف FTTR و XRD تهیه شد.

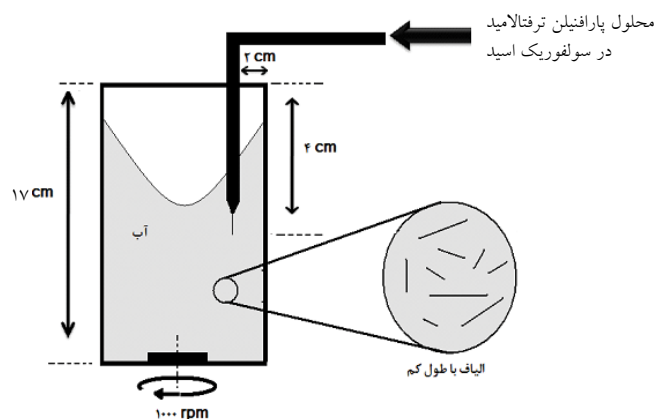
ساخت الیاف با طول کم از پلی پارافیلین ترفتالامید

۹ mL از محلول ۰.۴٪ وزنی PPTA در سولفوریک اسید در مدت زمان ۱۲۳ s (سرعت تزریق = ۰/۰۷ mL/s) در ۳۰۰۰ mL آب ۳۰°C به وسیله سوزنی از جنس فولاد زنگ نزن با قطر داخلی ۱ mm و طول ۴۰ mm درون آب تزریق شد. مدت زمان چرخش آب با سرعت ۱۰۰۰ rpm بود. با تزریق محلول در آب، سولفوریک اسید موجود در محلول، به درون آب انتقال یافت و هم‌زمان با انتقال سولفوریک اسید، الیاف جامد زرد رنگ با طول متوسط ۱۰۰ mm به وسیله جریان کششی گرداب ایجاد شدند. سپس، این الیاف با نیروی حاصل از گرداب آب در ۱۰۰۰ rpm، به الیاف با طول بسیار کم شکسته شدند. باید توجه داشت، PPTA پلیمری بلور مایع است که به محض قرارگیری در یک جریان کششی به وسیله گرداب، مولکول‌های میله‌ای صلب آن به سرعت در جهت چرخش آب آرایش می‌یابند در نتیجه، پلیمر به شکل لیف در می‌آید. در شکل ۱ نحوه ساخت این الیاف نشان داده شده است. الیاف PPTA در دمای محیط به مدت ۲۴ h خشک و سپس آزمون FTIR، SEM و XRD انجام شد.

نتایج و بحث

شناسایی پلی پارافیلین ترفتالامید

برای شناسایی پلیمر ساخته شده از آزمون FTIR استفاده شد (شکل ۲).



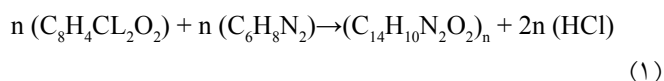
شکل ۱- نمایی از نحوه ساخت الیاف پلی پارافیلین ترفتالامید با طول کم در آب دارای گرداب با سرعت هم‌زن ۱۰۰۰ rpm.

شده، آزمون پراش پرتو X (XRD) به وسیله دستگاه Philips-Xpert MPD با آند مس در زاویه ۲θ بین ۶۰-۱ انجام شد. میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت Philips مدل XL30، با حداکثر ولتاژ ۳۰ kV و دستگاه لایه نشانی طلا مدل SCDOOS ساخت شرکت BAL-TEC به کار گرفته شد (زمان طلاکاری نمونه‌ها ۲۵۰ s بود).

روش‌ها

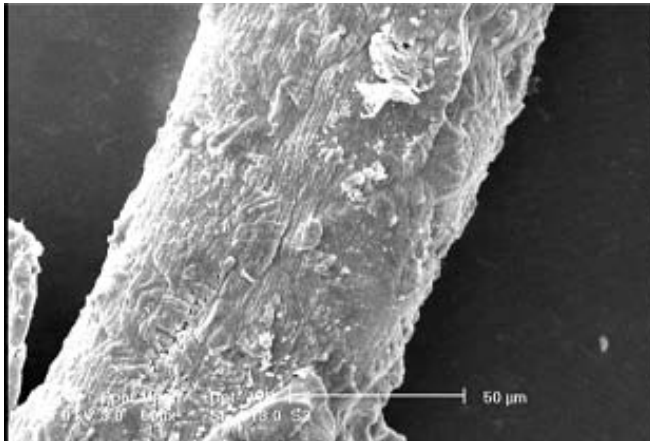
سنتر پلی پارافیلین ترفتالامید

خالص‌سازی مواد اولیه در مرجع ۴ ذکر شده است. برای ساخت پلی آرامید پلی پارافیلین ترفتالامید (PPTA) از هم‌زن مدل Heidolph-Rezr2041 مجهز به هم‌زن U شکل، راکتور سه دهانه با ورودی گاز نیتروژن به منظور پوشش دادن سطح مواد و جلوگیری از رسیدن رطوبت، هوا و اکسیژن به مونومرها هنگام تشکیل پلیمر، ورودی برای هم‌زن و یک ورودی دیگر برای وارد کردن مواد و چگالنده استفاده شده است. ۴،۱ - دی آمینوبنزن و ترفتالوئیل دی‌کلرید به ترتیب خیلی سریع اکسید و آب کافت می‌شود. بنابراین، هنگام ساخت پلیمر برای جلوگیری از اکسید و آب‌کافت آنها و به دست آوردن بازده زیاد، از گاز نیتروژن استفاده شد. پیش از واکنش، کلسیم کلرید در دمای ۶۶°C خشک شد. دور هم‌زن ۷۰۰ rpm تنظیم شد. مقدار ۱۸۰ mL حلال متیل پیرولیدون (NMP) به همراه ۱۵/۷ g NMP کلسیم کلرید اضافه شد. برای انحلال سریع کلسیم کلرید در NMP از حمام آب گرم با دمای ۵۶°C و پس از انحلال کامل، از حمام آب نمک و یخ با دمای ۸°C تا پایان واکنش استفاده شد. مقدار ۱۲/۲۵ g از ۴،۱ - دی آمینوبنزن به عنوان مونومر اولیه و پس از انحلال کامل، ۲۳ g ترفتالوئیل کلرید در مدت زمان ۳ تا ۴ min (به آرامی) و ۲۱ mL از کاتالیزور ۴- متیل پیریدین اضافه شد. سرعت هم‌زن ۹۰۰ rpm تنظیم شد. به دلیل گرمازا بودن واکنش و جلوگیری از تبخیر مواد از چگالنده استفاده شد. پلیمر در مدت زمان ۲۰ min طبق واکنش (۱) ساخته شد:

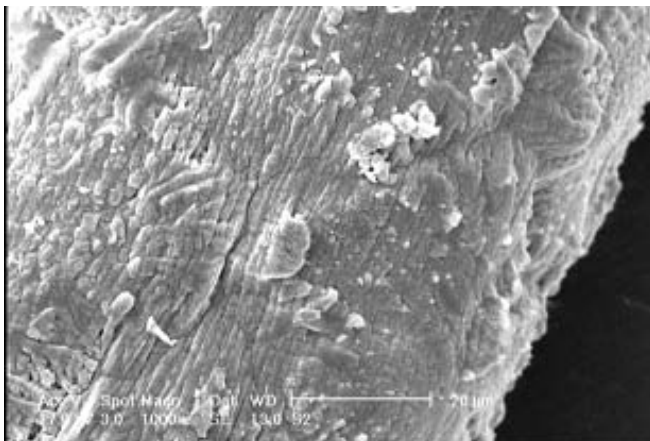


پلیمر تشکیل شده دارای حالتی گرانبه و زرد رنگ بود. این پلیمر در آب یون زدوده در دمای ۲۵°C به آرامی رسوب داده شد. سپس به منظور خنثی سازی کلریدریک اسید حاصل از واکنش، در صافی خلاء چند مرتبه با سدیم هیدروکسید و آب یون زدوده شسته و سپس در ۵۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. وزن محصول خشک شده ۳۲/۷ g و

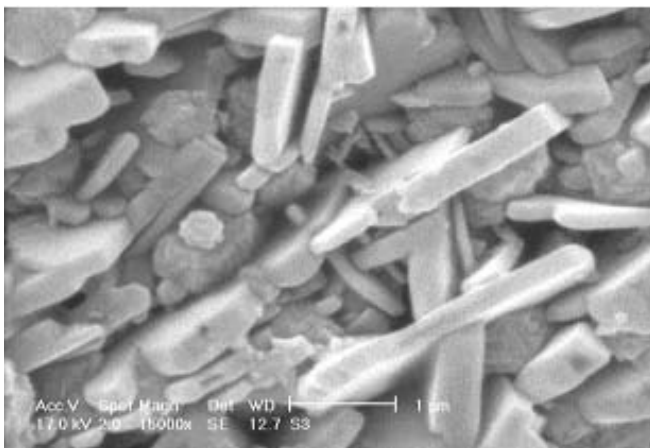
این پلیمر تابعی از موقعیت پارا، مربوط به حلقه بنزنی است که a ، b و c منحصر به بلورهای PPTA است. حالت میله‌ای صلب a ، b و c بین سه جهت $a=7/87 \text{ \AA}$ ، $b=5/18 \text{ \AA}$ و $c=12/9 \text{ \AA}$ با زاویه 90° جهت



(الف)

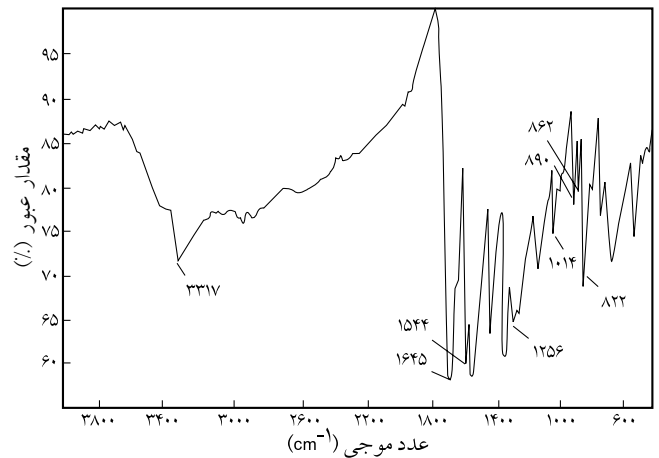


(ب)



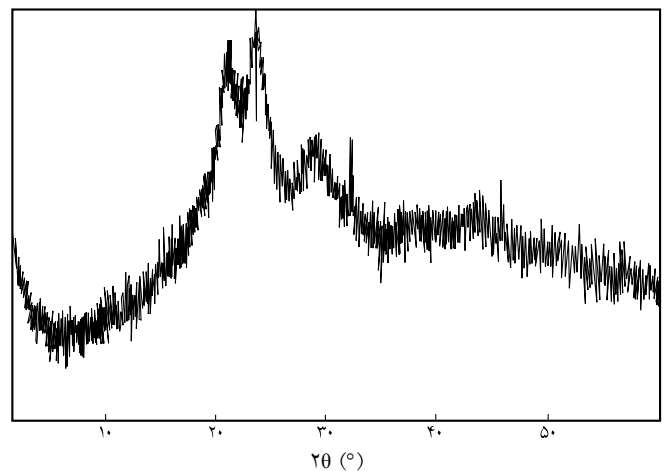
(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM تهیه شده از الیاف با طول کم PPTA: (الف) بزرگ‌نمایی ۵۰۰، (ب) بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ و (ج) بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰.

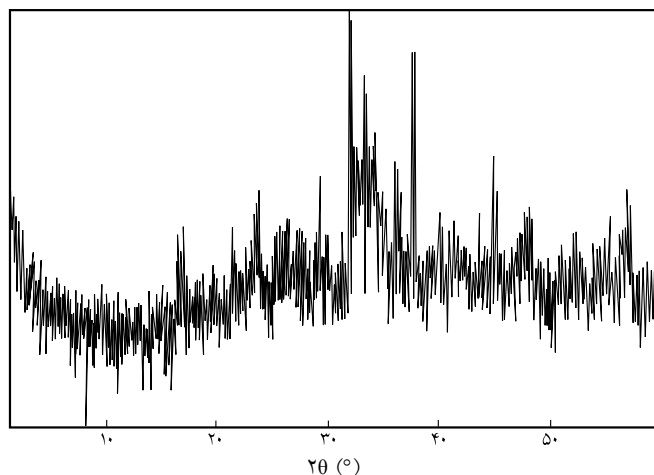


شکل ۲- طیف FTIR پلیمر ساخته شده (پلی پارافنیلین ترفتالامید).

پیک جذبی در 3317 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه N-H است. ارتعاش کششی گروه کربونیل، C=O، در 1645 cm^{-1} ظاهر شده است. نواحی جذب در 1544 cm^{-1} مربوط به ارتعاش هم‌زمان گروه‌های C-N و N-H و 1014 cm^{-1} مربوط به ارتعاش هم‌زمان گروه‌های N-H و C=O است. ارتعاش گروه‌های C-H متصل به حلقه بنزنی، پیک‌هایی را در 890 ، 862 و 822 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک جذبی در 1256 cm^{-1} نمایانگر آمیدهای نوع دوم است [۱۷-۱۵، ۱۱، ۱۰، ۴]. نمودار پراش پرتو X پلیمر ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در دو برابر زاویه (2θ) در $23/5$ ، $20/5$ و $28/5^\circ$ به ترتیب مربوط به پراش پرتو X از صفحات بلوری (110) ، (200) و (004) در پلیمر PPTA است [۱۸]. برای هر بلور سه جهت استاندارد a ، b و c تعریف می‌شود. در یک بلور PPTA، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بین C=O و N-H در جهت b هستند. پارامترهای شبکه بلوری به ترتیب



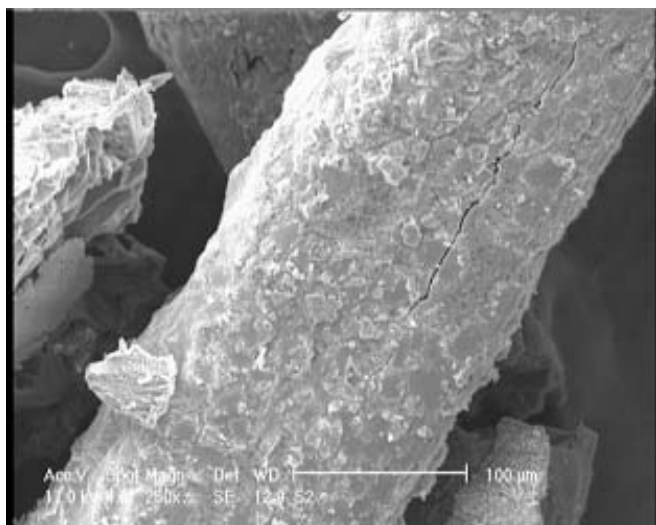
شکل ۳- نمودار پراش پرتو X (XRD) پلی پارافنیلین ترفتالامید.



شکل ۶- پراش پرتو X الیاف PPTA با طول کم دارای نمک سدیم سولفات.



نمودار XRD در شکل ۶ پیک‌هایی را نشان می‌دهد که وجود نمک سدیم سولفات را در این الیاف اثبات می‌کند. پیک‌هایی که در زوایای ۲۳/۶، ۲۵/۵، ۳۷/۹، ۴۶/۳ و ۴۸/۹° دیده می‌شوند، مربوط به نمک سدیم سولفات هستند [۲۰]. بنابراین، نتایج آزمون‌های FTIR و XRD نشان می‌دهد، ذرات مشاهده شده بر الیاف PPTA در آزمون SEM، ذرات نمک سولفات سدیم هستند. با توجه به وجود گروه‌های C=O و N-H در پلی پارافنیلن ترفتالامید و وجود نمک سدیم سولفات در الیاف این پلیمر، نقاط فعالی برای جذب آب در الیاف ایجاد و منجر به تورم الیاف می‌شوند. تورم الیاف، ایجاد ترک و در نهایت

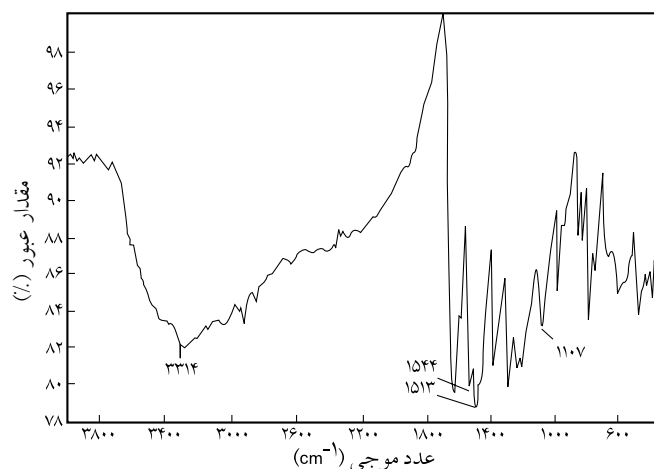
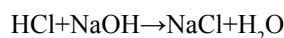


شکل ۷- تصویر SEM تهیه شده از لیف PPTA دارای نمک (وجود سدیم سولفات منجر به ایجاد ترک روی لیف شده است).

منجر به افزایش استحکام پیوندها در جهت C می‌شود [۱۵]. نتایج آزمون‌های XRD و FTIR نشان می‌دهد، پلیمر ساخته شده پلی پارافنیلن ترفتالامید است.

شکل‌گیری و اثر نمک سدیم سولفات در الیاف با طول کم پلی پارافنیلن ترفتالامید

تصاویر SEM گرفته شده از یک نمونه لیف با طول کم PPTA ذراتی را بر سطح لیف نشان داد (شکل ۴). به منظور آگاهی از جنس ذرات، آزمون‌های FTIR و XRD بر این الیاف، انجام شد. همان طور که در طیف FTIR (شکل ۵) مشاهده می‌شود، پیک‌های جذب در 3314 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند N-H، 1512 cm^{-1} مربوط به ارتعاش هم‌زمان گروه‌های N-H و C=O، 1547 cm^{-1} مربوط به ارتعاش هم‌زمان گروه‌های N-H و C-N و پیک‌هایی که در 1107 cm^{-1} مشاهده می‌شود، مربوط به نمک سدیم سولفات است [۱۹]. هنگام ساخت پلیمر PPTA، کلریدریک اسید تشکیل می‌شود. به منظور خنثی‌سازی کلریدریک اسید موجود در پلیمر، این پلیمر چند مرتبه با سدیم هیدروکسید و آب یون زدوده شست و شو شد. با وجود شست و شوی مداوم با آب یون زدوده احتمال وجود مقادیری نمک سدیم کلرید در پلیمر به دلیل واکنش کلریدریک اسید با سدیم هیدروکسید وجود دارد. پس از انحلال این پلیمر در سولفوریک اسید به منظور ساخت الیاف با طول کم از آن، سدیم کلرید با سولفوریک اسید واکنش داده و نمک سدیم سولفات تشکیل شده است. بنابراین، الیاف مزبور دارای بلورهای نمک سدیم سولفات است. این موضوع در واکنش (۲) نشان داده شده است:



شکل ۵- طیف FTIR الیاف با طول کم پلی پارافنیلن ترفتالامید.

پلیمر در سولفوریک اسید حل و درون آب دارای جریان گردابی با سرعت معینی تزریق شد. در ابتدا الیاف با طول بلند ایجاد شد، اما این الیاف در اثر نیروی حاصل از جریان گردابی آب به الیاف با طول کم شکسته شدند. تصاویر SEM تهیه شده از الیاف با طول کم، ذراتی را بر سطح آنها نشان داد. با بررسی‌های بیشتر به کمک دو آزمون FTIR و XRD ثابت شد، این ذرات منظم از نوع نمک سدیم سولفات هستند که پس از انحلال پلیمر در اسید به دلیل واکنش بین سولفوریک اسید و نمک سدیم کلرید، تشکیل شده‌اند. ذرات مزبور می‌توانند بلورهای نمک سدیم سولفات باشند. وجود نمک سدیم سولفات منجر به ایجاد ترک بر سطح لیف و تضعیف خواص مکانیکی الیاف می‌شود. هم‌چنین، مشکلاتی را در کاربرد آن به ویژه به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌ها به وجود می‌آورد. بنابراین، به دست آوردن راه حلی برای حذف این ناخالصی از اهدافی است که در پژوهش آتی دنبال می‌شود.

کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی را در پی خواهد داشت. در شکل ۷، تصویر SEM از لیف دارای ترک نشان داده شده است.

نتیجه گیری

پلی پارافنیلن ترفتالامید، پلیمر اولیه کولار است. کولار در صنایع مهم نظامی، نساجی و هوافضا در کشورهای پیش رفته استفاده می‌شود. با وجود این کاربردها، در ایران پژوهش اندکی در زمینه این پلیمر انجام شده است. در این پژوهش، پلی پارافنیلن ترفتالامید از پلیمر شدن تراکمی در محلول فنیلن دی آمین و ترفتالویل دی کلرید در حلال $NMP-CaCl_2$ ساخته شد. آزمون‌های FTIR و XRD به ترتیب برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و صفحات بلوری به کار گرفته شد. این

مراجع

- Garcia J.M., Garcia F.C., Serna F., and Pena J.L., High-Performance Aromatic Polyamide, *J. Prog. Polym. Sci.*, **5**, 623-686, 2010.
- Nakajima T., *Advanced Fiber Spinning Technology*, Wood Head, England, 130-146, 1994.
- Jingsheng B., Chaochou X., and Qiuhua Z., The Polycondensation of Terephthaloyl Chloride and p-Phenylenediamine Hydrochloride in $NMP-CaCl_2$ Solvent System, *J. Polym. Commun.*, **2**, 170-175, 1985.
- Mirzataheri M. and Barikani M., Synthesis of Poly(p-phenyleneterephthalamide) for Producing Kevlar Super-Fibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **3**, 163-166, 1997.
- Mirzataheri M. and Barikani M., Role of Effective Factors on Laboratory Synthesis of Poly(p-phenyleneterephthalamide) Fibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **2**, 75-84, 1998.
- Wong C.P., Ohnuma H., and Berry G.C., Properties of Some Rod-Like Polymer in Solution, *J. Polym. Sci: Polym. Sympos.*, **1**, 173-192, 2007.
- Lange P.J., Akker P.G., Maas A.J.H., Knoester A., and Brongersma H.H., Adhesion Activation of Twaron Aramid Fibers Studied with Low-Energy Ion Scattering and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Surf. Interf. Anal.*, **31**, 1079-1084, 2001.
- Akbarian M., Hassanzadeh S., and Moghri M., Short Twaron Aramid Fiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane, *J. Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1894-1900, 2008.
- Ahmad I., Wong P.Y., and Abdullah E., Effect of Fiber Composition and Graft-Copoly(ethylene/maleicanhydride) on Thermoplastic Natural Rubber Composites Reinforced by Aramid Fiber, *J. Polym. Compos.*, **27**, 395-401, 2006.
- Park S.J., Seo M.K., Ma T.J., and Lee D.R., Effect of Chemical Treatment of Kevlar Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Composites, *J. Coll. Interf. Sci.*, **252**, 249-255, 2002.
- Mukherjee M., Das C.K., and Kharitonov A.P., Fluorinated and Oxyfluorinated Short Kevlar Fiber-Reinforced Ethylene Propylene Polymer, *J. Polym. Compos.*, **27**, 205-212, 2006.
- Haraguchi K., Kajiyama T., and Takayanagi M., Coagulation Conditions on Crystal Modification of Poly(p-phenyleneterephthalamide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 915-926, 2003.
- Takahashi T., Lwamoto H., Tsujimoto I., and Inoue K., Quiescent and strain- Induced Crystallization of Poly(p-phenyleneterephthalamide) from Sulfuric Acid Solution, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1**, 115-122, 2003.
- Rajabian M. and Dubois C., Polymerization Compounding of HDPE/Kevlar Composites. I. Morphology and Mechanical Prop-

- erties, *J. Polym. Compos.*, **27**, 129-137, 2006.
15. James W., Downing J., and James A., Characterization of Structural Changes in Thermally Enhanced Kevlar-29 Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 417- 424, 2004.
 16. Chen W.C., Sauer J.A., and Hara M., Ionic Poly(p-phenylene terephthalamide)s: Preparation and Characterization, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **139**, 2653–2663, 2001.
 17. Williams D.H. and Fleming L., *Spectroscopic Methodes in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, England, 35-74, 1995.
 18. You X., Liu Z., Hu Z., and Fu Q., On the Formation of Poly(p-phenylene terephthalamide) Pulps from Stirred Solution, *J. Polym. Mat.*, **11**, 959-970, 2004.
 19. Infrared Spectra Study Booklet, [http:// www.Avogadro.chem.iastate.edu](http://www.Avogadro.chem.iastate.edu), 20 January 2011.
 20. Linnow K., Zeunert A., and Steiger M., Investigation of Sodium Sulfate Phase Transition in a Porous Material Using Humidity and Temperature Controlled X-ray Diffraction, *J. Anal. Chem.*, **78**, 4683-4689, 2006.