

doi : 10.3969 / j.issn.1001-3539.2019.01.012

干喷湿纺法制备 T700 级聚丙烯腈基碳纤维

赵晓莉¹, 齐暑华¹, 刘建军², 韩笑²

(1. 西北工业大学, 西安 710072; 2. 西安康本材料有限公司, 西安 710025)

摘要: 采用丙烯腈、氯化试剂 A、丙烯酸甲酯为聚合单体, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 在溶剂二甲基亚砷中合成了聚丙烯腈原丝纺丝液, 经干喷湿纺法纺丝制得聚丙烯腈原丝, 经预氧化和炭化得到了 T700 级高性能聚丙烯腈基碳纤维。采用扫描电子显微镜, 差示扫描量热仪, 电子万能材料试验机对纤维的性能进行了研究。研究了空气层距离、喷丝头长径比、凝固浴浓度、空气拉伸比对干喷湿纺法制备纤维性能的影响。在空气层距离为 40 mm、凝固浴浓度为 70%、喷丝头长径比为 10.0、空气拉伸比为 1.8 条件下, 采用干喷湿纺法制得的 T700 级聚丙烯腈基原丝及碳纤维的表面光滑、无沟槽, 截面形貌为圆形; 原丝的拉伸强度可达 8.7 cN/dtex, 拉伸弹性模量可达 154.7 cN/dtex, 碳纤维的拉伸强度可达 5 750 MPa, 拉伸弹性模量可达 220 GPa。

关键词: 干喷湿纺; 聚丙烯腈基碳纤维; 空气层距离; 长径比; 凝固浴浓度; 空气拉伸比

中图分类号: TQ340 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0067-05

Preparation of T700 Grade PAN Carbon Fiber by Dry Spray Wet Spinning

Zhao Xiaoli¹, Qi Shuhua¹, Liu Jianjun², Han Xiao²

(1. North Western Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Carbon Material Co., Ltd., Xi'an 710025, China)

Abstract : The polyacrylonitrile (PAN) spinning solution was synthesized by the monomer acrylonitrile, ammoniation reagent A, and methyl acrylate with dimethyl sulfoxide as solvent and azodiisobutyronitrile for initiator, and PAN carbon fiber precursor was prepared by dry spray wet spinning. T700 grade high performance PAN carbon fiber was prepared by preoxidation and carbonization. The properties of PAN carbon fiber were studied by scanning electron microscope, differential scanning calorimeter and electronic universal material tester. The effects of the air layer distance, the length and diameter ratio of spinneret, the coagulation bath concentration and the air drawing ratio on the properties of PAN carbon fiber prepared by dry spray wet spinning were studied. When the air layer distance is 40 mm, the length and diameter ratio of spinneret is 10.0, the coagulation bath concentration is 70% and the air drawing ratio is 1.8, the surface of PAN carbon fiber is smooth without grooves, the cross section of the PAN precursor and carbon fiber are circular, the tensile strength of PAN precursor can reach 8.7 cN/dtex, the tensile elastic modulus of PAN precursor can reach 154.7 cN/dtex, the tensile strength of PAN carbon fiber can reach 5 750 MPa and the tensile elastic modulus of PAN carbon fiber can reach 220 GPa.

Keywords : dry spray wet spinning ; polyacrylonitrile carbon fiber ; air layer distance ; length and diameter ratio ; coagulation bath concentration ; air drawing ratio

干喷湿纺法纺丝, 顾名思义就是纤维从喷丝板挤压出来后先经过一段空气层然后再进入凝固浴进行纺丝。与湿法纺丝相比, 干喷湿纺法可进行高速拉伸, 纺丝速度较快, 比湿法纺丝高 5~10 倍, 纺速可高达 200~400 m/min。干喷湿纺法可采用直径

较大的喷丝孔 (孔径为 0.15~0.3 mm) 和黏度较大的纺丝液; 湿法纺丝液黏度一般为 20~50 Pa·s, 而干喷湿纺法的黏度一般可达 50~100 Pa·s, 甚至高达 2000 Pa·s 或更高。

干喷湿纺法使初生纤维在空气层中形成一层

基金项目: 军民两用 T700 级高性能碳纤维制备技术开发 (JZM009)

通讯作者: 赵晓莉, 博士, 高级工程师, 从事高性能碳纤维研究 E-mail : 414790831@qq.com

收稿日期: 2018-11-02

引用格式: 赵晓莉, 齐暑华, 刘建军, 等. 干喷湿纺法制备 T700 级聚丙烯腈基碳纤维 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1) : 67-71, 95.

Zhao Xiaoli, Qi Shuhua, Liu Jianjun, et al. Preparation of T700 grade PAN carbon fiber by dry spray wet spinning[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1) : 67-71, 95.

薄薄的致密层,对初生纤维施加正牵伸,把从喷丝板出来的胀大部分牵伸变细后进入凝固浴,纺出的原丝表面较平滑、无沟槽,制备的碳纤维内部结构比较均匀、致密、孔洞少、截面近似圆形,纤维表面光滑,体积密度较高,力学性能较好,性能优于湿法制备的碳纤维。干喷湿纺法是近年来发展起来的一种新型聚丙烯腈(PAN)基碳纤维用原丝的纺丝方法,由于其同时兼有干法纺丝和湿法纺丝的优点,目前正在逐渐被应用于碳纤维用原丝的工业生产中。尽管目前已经有厂家采用干喷湿纺法进行批量化生产,宣称碳纤维技术指标可以达到T700级甚至T800级的规格,甚至宣称可以达到甚至超越国外一些技术与市场领先的公司,但事实上国内碳纤维行业名义产能规模大,实际产出低是不争的事实,所以有必要继续深入研究干喷湿纺法的关键技术,提高碳纤维批量化生产的稳定性^[1-11]。董兴广^[12]研究了干喷湿纺中凝固浴牵伸对初生纤维结构与性能的影响,但对干喷湿纺的其它关键因素未做讨论。笔者着重讨论了空气层距离、喷丝头长径比、凝固浴浓度和空气拉伸四个关键因素对T700级碳纤维用PAN原丝和碳纤维性能的影响,以期得到结构均匀、性能优异的T700级PAN基碳纤维。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA):工业级,中国石油吉林石化公司;

试剂A:工业级,进口;

二甲基亚砷(DMSO):工业级,湖北兴发化工集团股份有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):工业级,牡丹江市平安化工厂;

氨水:试剂级,浓度为25%,西安三浦试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

声速取向度测定仪:Som-II型,中国纺织大学;

电子万能材料试验机:Instron 3342型,Instron 3365型,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204 F1型,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6460LV型,日本电子株式会社。

1.3 PAN原丝纺丝液的制备

(1) AN经常压蒸馏、MA经减压蒸馏后,备用。

(2) 氨化试剂A的制备:将6.3 g试剂A用DMSO溶解在200 mL锥形瓶中,搅拌,使试剂A充分溶解,再滴加2.0696 g氨水,盖塞,充分搅拌溶解后,待用。

(3) 以DMSO为溶剂,以AIBN为引发剂,以AN, MA和氨化试剂A为聚合物单体;单体占溶液总浓度的21%;AN:MA:氨化试剂A的质量比为97.5:2:0.5, AIBN的用量为单体质量的0.75%。在聚合釜中于25℃下混合,在61.3℃反应6 h,升温至63.3℃,继续反应12 h后,将温度降为60℃,脱单8 h,使聚合液进入脱泡釜,在60℃脱泡8 h,经过滤,制得PAN原丝纺丝溶液。

1.4 T700级PAN基碳纤维的制备

采用干喷湿纺法进行纺丝(走丝速度8 m/min),纺丝溶液经空气层(空气层距离20~60 mm),进入凝固浴(温度48℃,浓度10%~70%)后,再经6段水洗(60℃/牵伸1.0倍),2段热水牵伸(80℃/牵伸1.3倍、90℃/牵伸1.1倍),2段干燥(90℃,135℃),上油,加压蒸汽牵伸(压力0.20 MPa,温度100℃/牵伸2.3倍)及蒸汽定型,卷绕,放丝(走丝速度3 m/min),再经1段干燥(178℃/牵伸率0.8‰),6段预氧化处理(195℃/牵伸率10‰,215℃/牵伸率8‰,232℃/牵伸率7‰,249℃/牵伸率5‰,254℃/牵伸率4‰,262℃/牵伸率2.5‰),3段低温炭化处理(400℃/牵伸率6.8‰,570℃/牵伸率6.8‰,625℃/牵伸率6.8‰),2段高温处理(1050℃/牵伸率-22‰,1350℃/牵伸率-22‰),上浆干燥(153℃),卷绕,最终得到T700级高性能碳纤维。

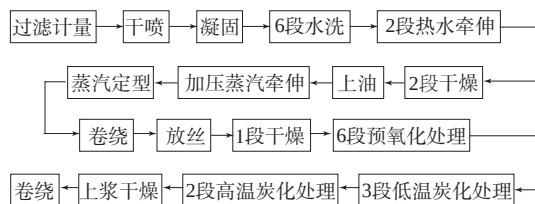


图1 T700级PAN基碳纤维的制备工艺

1.5 性能测试与表征

(1) 取向度。

采用声速取向测定仪测试,测试条件:样品长40 mm,张力0.1 cN/dtex。

(2) DSC分析。

采用DSC仪对原丝进行分析,测试条件:氮气气氛,样品质量4 mg左右,以10℃/min的升温速

率从 10℃加热到 350℃。

(3) 截面形貌。

采用 SEM 观察原丝和碳纤维截面形貌。

(4) 力学性能。

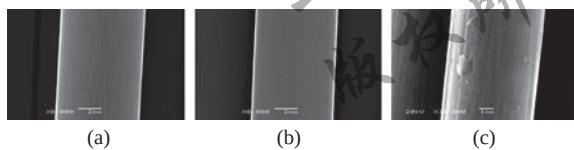
参照 GB 9997-1988,采用 Instron3342 型电子万能材料试验机测试原丝的拉伸强度及拉伸弹性模量。实验温度为 15~35℃,相对湿度为 40%~80%,加载速率为 20 mm/min,标距长度为 (20.00 ± 0.10) mm。

参照 GB 3362-2005,采用 Instron3365 型测试碳纤维的拉伸强度及拉伸弹性模量。实验温度为 15~35℃,相对湿度为 40%~80%,加载速率为 20 mm/min,试样长度为 (310 ± 3) mm。

2 结果与讨论

2.1 空气层距离对纤维表面形貌的影响

干喷湿纺纺丝液经喷丝头挤出后先经过空气层,然后进入凝固浴凝固成形^[3]。喷丝头表面至凝固浴面之间的距离即为空气层距离。空气层距离虽然很短,但对纺丝液凝固成形有着重要的影响。在室温下,当喷丝头长径比为 5、空气拉伸比为 1.5、凝固浴浓度为 40% 时,改变空气层距离,研究空气层距离对纤维表面形貌的影响,结果如图 2 所示。



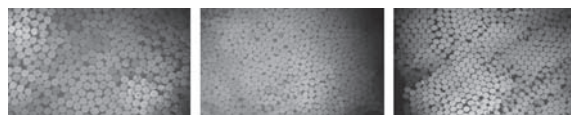
空气层距离: a—20 mm; b—40 mm; c—60 mm

图 2 不同空气层距离下碳纤维的表面形貌

由图 2 可知,空气层距离为 20 mm 时,碳纤维表面有明显的沟槽;空气距离为 40 mm 时,碳纤维表面光滑、无沟槽;空气距离为 60 mm 时,碳纤维表面出现了粘连的情况。主要是因为空气层距离为 20 mm 时,由于距离过短,初生纤维表面还没来得及形成薄膜,就已经进入凝固浴,所以碳纤维表面沟槽明显;当空气层距离为 40 mm 时,初生纤维停留在空气层中的时间足以使纤维表面形成一层致密、光洁的薄膜,后续经炭化所得的碳纤维的表面也光洁、平滑;而当空气层距离增大到 60 mm 时,距离过大导致初生纤维表面形成的薄膜厚度过厚,影响初生纤维在凝固浴中的双扩散,使初生纤维中的溶剂很难从纤维中扩散出来,最终导致碳纤维出现粘连的情况。所以合适的空气层距离对碳纤维表面形貌至关重要。

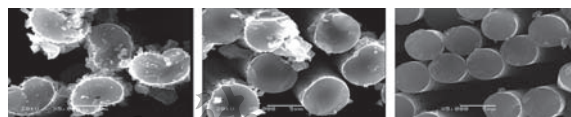
2.2 凝固浴浓度对纤维微观结构的影响

凝固浴浓度是影响纤维形貌的重要参数,对初生纤维在凝固浴中的相分离影响比较显著^[13]。在室温下,当喷丝头长径比为 5、空气层距离为 40 mm、空气拉伸比为 1.5 时,改变凝固浴浓度,研究凝固浴浓度对纤维微观结构的影响,结果如图 3、图 4 所示。



凝固浴浓度: a—10%; b—40%; c—70%

图 3 不同凝固浴浓度下原丝的截面形貌



凝固浴浓度: a—10%; b—40%; c—70%

图 4 不同凝固浴浓度下碳纤维的截面形貌

从图 3 可以发现,当凝固浴浓度为 10% 时,原丝截面是近圆形(见图 3a);随着凝固浴浓度升高到 40%,原丝截面变为腰子形(见图 3b);随着凝固浴浓度继续升高到 70%,原丝截面又变为圆形(见图 3c)。这是因为在凝固浴浓度为 10% 时,由于凝固浴与初生纤维之间的浓度差太大,使双扩散十分剧烈,初生纤维表面快速形成致密、坚硬的表层,保持了从喷丝头挤压出来时细流的圆形形状,使原丝的截面为圆形,但此时纺得的原丝内部微孔洞较多,皮芯结构明显;随着凝固浴浓度逐渐升高到 40%,双扩散变缓,初生纤维内部凝固产生不均匀应力,导致原丝截面变为腰子形;随着凝固浴浓度升高到 70%,初生纤维的芯部和表层同时缓慢收缩,原丝截面又变回圆形。但凝固浴浓度过高($> 80\%$),凝固浴与初生纤维之间的浓度差太小,则双扩散会过于缓慢,使初生纤维在凝固浴中难以有效凝固,整体结构疏松,对原丝和碳纤维的性能都会产生明显的不良影响。

由图 4 可以看出,随着凝固浴浓度从 10% 升高到 70%,碳纤维的截面形貌的变化规律与原丝截面形貌的变化规律一样,也是先从近圆形变为腰子形,再变为圆形。

2.3 凝固浴浓度对纤维热性能的影响

在室温下,当喷丝头长径比为 5、空气层距离为 40 mm、空气拉伸比为 1.5 时,改变凝固浴浓度,研究凝固浴浓度对纤维热性能的影响,结果如图 5 所示。

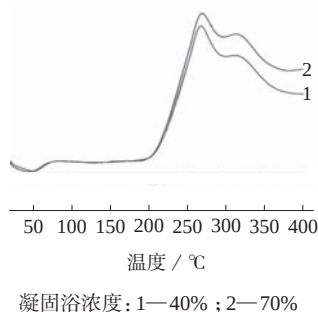


图5 不同凝固浴浓度下原丝的DSC曲线

从图5可以看出,凝固浴浓度为40%时,纺得原丝的放热峰的起始温度为215.01℃,峰值温度为268.14℃,终止温度为295.60℃;凝固浴浓度为70%时,纺得原丝的放热峰的起始温度为212.62℃,峰值温度为269.43℃,终止温度为300.01℃。随着凝固浴浓度从40%升高到70%,放热峰逐渐向高温方向移动,且放热峰由尖锐变宽平,起始温度降低了2.39℃,峰值温度升高了1.29℃,终止温度升高了4.41℃。说明提高凝固浴浓度可以降低放热反应的起始温度、放热量和放热速率,拓宽放热峰,缓和放热反应,这一变化有助于原丝在预氧化和炭化过程中形成均匀的环化梯形结构^[8-10]。而提高凝固浴浓度之所以会导致DSC曲线不同,是因为在不同凝固浴浓度下纺得原丝的结构不同,凝固浴浓度为70%时纺得原丝的结构致密,内部缺陷少,热反应过程比较缓和;而凝固浴浓度为40%时纺得原丝的结构比较疏松,且内部缺陷多,热反应过程比较剧烈。

2.4 喷丝头长径比对纤维取向度和拉伸强度的影响

喷丝头的长径比越大,纺丝液在孔道中停留的时间越长,越有助于弹性形变的松弛,最大膨胀直径就会越小,漫流发生的几率就越小。在室温下,当空气层距离为40 mm、空气拉伸比为1.5、凝固浴浓度为70%时,改变喷丝头的长径比,研究喷丝头长径比对纤维取向度和拉伸强度的影响,结果如图6所示。

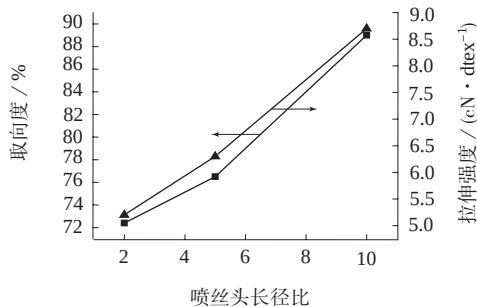


图6 不同长径比下原丝的取向度和拉伸强度

由图6可以看出,随着长径比从2.0增大到10.0,原丝的取向度从72.4%增大到89.0%,拉伸强度从5.2 cN/dtex增大到8.7 cN/dtex。这是因为随着长径比的增大,最大膨胀率逐渐减小。当长径比为2.0时,大分子弹性形变在喷丝孔道中的松弛较少,孔口胀大效应明显;而当长径比为10.0时,大分子弹性形变松弛较多,孔口胀大效应不明显。纺丝液在喷丝孔道中流动时受到的剪切力使大分子链产生取向,喷丝头的长径比越大,剪切力作用时间越长,大分子链排列越规整,原丝的取向度和拉伸强度越高,进而碳纤维的取向度和拉伸强度也越高^[14-17];但长径比太大,获得的原丝的内部结构会比较疏松。

2.5 空气拉伸比对纤维力学性能的影响

在室温下,当喷丝头长径比10、空气层距离为40 mm、凝固浴浓度70%时,改变空气拉伸比,研究空气拉伸比对纤维力学性能的影响,结果如图7、图8所示。

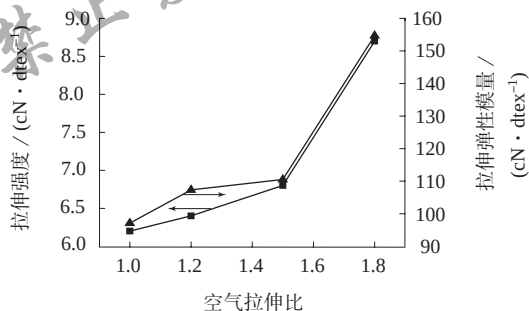


图7 不同空气拉伸比下原丝的力学性能

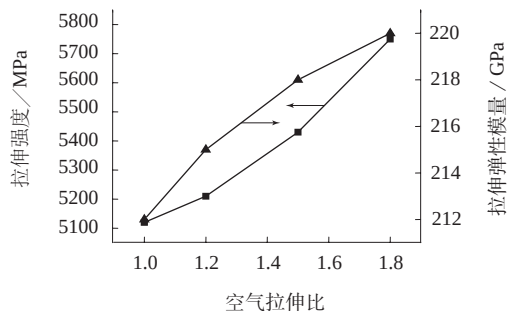


图8 不同空气拉伸比下碳纤维的力学性能

由图7、图8可知,随着空气拉伸比的增加,原丝和碳纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量增大。当空气拉伸比为1.8时,制得原丝的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为8.7 cN/dtex和154.7 cN/dtex,碳纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为5750 MPa和220 GPa。这是因为干喷湿纺法可对喷丝头挤出

的液态细流施加正牵伸。干喷湿纺时初生纤维中存在的水、DMSO 等低分子物质可使大分子间的距离拉开,作用力减小,链段以及大分子链等结构单元的运动能力变强。此时对初生纤维进行空气拉伸,则大分子链随着空气拉伸比的增大,沿纤维轴向排列越整齐,取向度越高,制得的原丝和碳纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量越大。但空气拉伸比过大会造成初生纤维内部出现空洞等缺陷,造成原丝和碳纤维存在结构缺陷。

3 结论

(1) 空气层距离对纤维的表面形貌起着重要的作用。空气层距离越大,纤维表面形貌越好,但空气层距离不宜过大,过大将使碳纤维表面会出现粘连的情况。空气层距离为 40 mm 时,碳纤维表面光滑、无沟槽。

(2) 喷丝头长径比对纤维的取向度有着重要影响。喷丝头长径比越大,原丝的取向度越好,但长径比太大,形成的原丝内部结构就会比较疏松。当喷丝头长径比为 10.0 时,原丝的取向度和拉伸强度分别达到了 89.0% 和 8.7 cN/dtex。

(3) 凝固浴浓度对纤维的截面形貌有着决定性的影响。随着凝固浴浓度的逐渐升高,原丝和碳纤维的截面形貌从近圆形先变为腰子形,然后再变为圆形。当凝固浴浓度为 70% 时,原丝和碳纤维的截面为圆形且内部结构均匀致密。

(4) 凝固浴浓度对纤维的热性能有着一定的影响。提高凝固浴浓度能够降低放热反应的起始温度、放热量和放热速率,拓宽放热峰,缓和放热反应,这一变化有助于原丝在预氧化和炭化过程中形成均匀的环化梯形结构。

(5) 空气拉伸比是影响纤维力学性能的重要因素。空气拉伸比越大,纤维的力学性能越好,但是空气拉伸比太大,会导致纤维内部孔洞较多。当空气拉伸比为 1.8 时,原丝的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为 8.7 cN/dtex 和 154.7 cN/dtex,碳纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为 5 750 MPa 和 220 GPa。

参考文献

- [1] 李翔,党晓楠.增塑法制备聚丙烯腈基碳纤维原丝的研究进展[J].科技资讯,2018(26):1-4.
Li Xiang, Dang Xiaonan. Progress in preparation of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor by plasticization[J]. Science & Technology Information, 2018(26): 1-4.
- [2] 贾晓龙,还献华,齐鹏飞,等.碳纤维树脂基复合材料的高性能化[J].科学通报,2018,63(34):3555-3569.
Jia Xiaolong, Huan Xianhua, Qi Pengfei, et al. Performance improvement in carbon fiber reinforced polymer-based composites[J]. Chin Sci Bull, 2018, 63(34): 3555-3569.
- [3] 王鹏,张苗苗,张宁超.碳纤维复合材料的应变测量试验方法[J].科学技术与工程,2018,18(31):131-137.
Wang Peng, Zhang Miaomiao, Zhang Ningchao. Testing method for strain properties of carbon fiber composite material[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(31): 133-137.
- [4] 杨夸,于晓彩,聂志伟,等.碳纤维功能材料的应用及其再生的研究进展[J].应用化工,2018,doi:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20181101.027.
Yang Hang, Yu Xiaocai, Nie Zhiwei, et al. Progress of application as functional material and regeneration of activated carbon fiber. applied[J]. Applied Chemical Industry, 2018, doi: 10.16581/j.cnki. issn1671-3206.20181101.027.
- [5] 袁金丽,曹恒喜,堵莎莎,等.具有高抗拉强度的碳纤维 EV 锂电池材料[J].当代化工研究,2018(11):157-158.
Yuan Jinli, Cao Hengxi, Du Shasha et al. Carbon fiber EV lithium battery material with high tensile strength[J]. Modern Chemical Research, 2018(11): 157-158.
- [6] 汪传生,张鲁琦,等.碳纤维/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2018,65(11):1243-1247.
Wang Chuansheng, Zhang Luqi, Bian Huiguang, et al. Study on properties of carbon fiber/NR composites[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(11): 1243-1247.
- [7] 武卫莉,王骏.碳纤维/硅橡胶复合材料的制备[J].橡胶工业,2017,64(2):94-98.
Wu Weili, Wang Jun. Preparation of carbon fiber/silicone rubber composite[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(2): 94-98.
- [8] 杜帅,何敏,刘玉飞,等.碳纤维表面改性研究进展[J].纺织导报,2017(6):58-61.
Du Shuai, He Min, Liu Yufei, et al. Research Progress on Surface Modification of PAN Carbon Fiber[J]. China Textile Leader, 2017(6): 58-61.
- [9] 刘强.碳纤维复合材料在航空航天领域的应用[J].科技与企业,2015(22):221.
Liu Qiang. Application of carbon fiber composites to aeronautics and astronautics fields[J]. Science and Technology, 2015(22): 221.
- [10] 蔺绍玲,张士卫,张云露,等.碳纤维复合材料在发射装置上的应用研究[J].航空制造技术,2017,527(8):104-109.
Lin Shaoling, Zhang Shiwei, Zhang Yunlu, et al. Applied research of carbon fiber composite in launcher[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 527(8): 104-109.
- [11] Nguyen D C T, Oh D H, Oh W C. Immobilization of Bi₂O₃ Par-

- CAE technology in injection mold design of the roller comb[J].Plastics Science and Technology, 2016(8):70-74.
- [8] 冯炳尧,韩泰荣,殷振海,等.模具设计与制造简明手册[M].上海:科学技术出版社,1995,251-434.
- Feng Bingyao, Han Tairong, Yin Zhenhai, et al. Concise manual for die design and manufacture[M]. Shanghai:Science and Technology Press, 1995, 251-434.
- [9] 徐生.电磁治疗仪盖多侧孔特征抽芯机构及注塑模具设计[J].工程塑料应用,2018,46(3):87-93.
- Xu Sheng. Design of core pulling mechanisms with multi side hole feature and injection mould for electromagnetic therapy instrument cover[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):87-93.
- [10] 包荣华.汽车仪表板下部注射模设计[J].模具工业,2018,44(2):53-57.
- Bao Ronghua. Design of injection mould for automobile internal instrument panel[J]. Die & Mould Industry, 2018, 44(2):53-57.
- [11] 沈言锦,刘海渔.基于 PRO/E 的鼠标底壳注塑模设计[J].工程塑料应用,2016,44(4):82-85.
- Shen Yanjin, Liu Haiyu. Mouse bottom shell injection mold design based on PRO / E[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):82-85.
- [12] 王得胜,王秉昱.汽车副仪表板注塑模设计[J].工程塑料应用,2017,45(10):76-81.
- Wang Desheng, Wang Bingyu. Design of injection mold for auxiliary console of automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):76-81.
- [13] 孙丽丽,苏学满.基于 MPI 的汽车内置储物盒注塑模具优化设计[J].中国塑料,2018,32(4):125-131.
- Sun Lili, Su Xueman. Optimization design of injection molds of automobile built-in storage boxes based on MPI[J]. China Plastics, 2018, 32(4):125-131.
- [14] 孙肖霞,唐友亮.多种抽芯机构脱模的护套注塑模设计[J].工程塑料应用,2018,46(3):82-86,116.
- Sun Xiaoxia, Tang Youliang. Design of injection mold with various pulling core demoulding mechanism for sheath[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):82-86, 116.
- [15] 麻春英.基于 CAD/CAE 筋帘连接电脑电池薄壳件的注塑模具设计[J].塑料科技,2015,43(5):73-76.
- Ma Chunying. Design of the injection mold for laptop battery cover based on CAD/CAE[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(5):73-76.
- [16] 苏瞧忠,王得胜,沈昊杰.浇口对注塑件流痕的影响[J].中国塑料,2015,29(12):106-109.
- Su Qiaozhong, Wang Desheng, Shen Wujie. Influence of gates on flow marks of injection molded parts[J]. China Plastics, 2015, 29(12):106-109.
- [17] 杨双华.轿车雾灯座注塑工艺 CAE 与成对模具设计[J].塑料工业,2018(3):61-66.
- Yang Shuanghua. CAE and Paired mold design of injection molding process for automobile fog lamp seat[J]. China Plastics Industry, 2018(3):61-66.
- [18] 苏瞧忠,王得胜.汽车轮罩塑件注射模具设计[J].机电工程技术,2014(5):103-105,179.
- Su Qiaozhong, Wang Desheng. Plastic mould design of automobile wheel cowling plastic parts[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2014(5):103-105, 179.

(上接第 71 页)

- articles on Activated carbon fiber and its photodegradation performance for pollutant dyes[J]. Asian Journal of Chemistry, 2018, 30(3):491-498.
- [12] 董兴广.干喷湿纺中凝固牵伸对碳纤维前驱体 PAN 初生纤维的影响[J].广东化工,2011,38(8):48-50.
- Dong Xingguang. Study on the effect of coagulation drawing on polyacrylonitrile nascent fibers during dry-jet wet spinning[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(8):48-50.
- [13] Banaie K A, Mirjalili M, Eslami-Farsani R. The study of the correlation between ascending and descending rates of the imposed specific stress and transposition of chemical reaction during PAN precursor fibers of chemical reaction during PAN precursor fibers stabilization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 156:234-244.
- [14] 侯富彬,唐跃,崔龙.影响 PAN 基碳纤维原丝取向因素的探究[J].合成材料老化与应用,2015,44(3):89-91,116.
- Hou Fubin, Tang Yue, Cui Long. Research of factors affecting orientation of pan precursor used in carbon fiber[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(3):89-91, 116.
- [15] 贺福.高性能碳纤维原丝与干喷湿纺[J].高性能碳纤维与应用,2004,29(4):6-12.
- He Fu. Precursors for high performance carbon fibers and dry-jet wet spinning[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2004, 29(4):6-12.
- [16] Bddii K, Church J S, Golkarnarenji G, et al. Chemical structure based prediction of PAN and oxidized PAN fiber density through a non-linear mathematical model[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 131:53-61.
- [17] Pham H H, Lim Y, Cho C, et al. Hydrodynamics of low temperature carbonization furnace for production of polyacrylonitrile(PAN)-based carbon fiber[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 18:192-204.