

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.006

AMPS 氨化对四元聚丙烯腈原丝结构和性能的影响

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: 利用氨水对 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS) 的磺酸基进行氨化改性以制备氨化 AMPS, 采用丙烯腈、丙烯酸甲酯、衣康酸和氨化 AMPS 为聚合单体, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 在溶剂二甲基亚砜中经溶液共聚合成了四元聚丙烯腈 (PAN) 纺丝液, 并通过湿法纺丝纺制了碳纤维前驱体四元 PAN 原丝, 分析了 AMPS 的氨化率对原丝结构和性能的影响。结果表明, AMPS 氨化改性后成功将亲水基团 NH_4^+ 引入到四元 PAN 原丝中; AMPS 氨化率为 0%~40% 时, 随着氨化率的增加, 纺丝液中共聚物的接触角逐渐减小, 原丝的孔隙率先下降后上升, 拉伸性能先增大后减小; AMPS 氨化率为 30% 时, 原丝的孔隙率最小、拉伸性能最好、截面形貌近似为圆形, 其热反应起始温度有所降低、放热峰变宽, 最终制得的原丝孔隙率为 12.3%, 拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 7.5, 123.2 cN/dtex 和 15.2%, 由此制备的碳纤维拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率达到了 4321 MPa, 211 GPa 和 2.9%, 分别较未氨化时提高了 12.4%, 6.6% 和 7.4%。

关键词: 聚丙烯腈原丝; 四元共聚; 氨化; 孔隙率; 亲水性; 截面; 力学性能

中图分类号: TQ340.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0030-06

Effect of AMPS Ammoniation on Structure and Properties of Quaternary Polyacrylonitrile Precursor

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: Ammoniation modification for sulfonic acid group of 2-acrylamide 2-methyl-propanesulfonic acid (AMPS) was done by using ammonia, the quaternary polyacrylonitrile (PAN) spinning solution was synthesized in the solvent dimethyl sulfoxide through solution copolymerization with acrylonitrile, methyl acrylate, itaconic acid and the ammoniated AMPS as polymerization monomers and azodiisobutyronitrile as initiator, then the quaternary PAN precursor was spun by wet spinning. The effects of ammoniation rate on the structure and properties of the precursor were studied. The results show that, the hydrophilic group NH_4^+ is successfully introduced into the precursor after AMPS ammoniation, when the ammoniation rate of AMPS is 0%~40%, with the increase of the ammoniation rate, the contact angle of the copolymer in the spinning solution decreases gradually, the porosity of the precursor decreases first and then increases, and the changes of tensile properties are opposite. When the AMPS ammoniation rate is 30%, the precursor has the smallest porosity and best tensile properties, the cross-section is approximate circular, the initial temperature of the thermal reaction of the precursor is decreased and exothermic peak is widened, finally, the porosity of the corresponding precursor is 12.3%, the tensile strength, modulus and elongation at break are 7.5, 123.2 cN/dtex and 15.2% respectively, the tensile strength, modulus and elongation at break of carbon fiber prepared with the ammoniated precursor reach 4321 MPa, 211 GPa and 2.9%, are increased by 12.4%, 6.6% and 7.4% respectively compared with those of un-ammoniated fiber.

Keywords: polyacrylonitrile precursor; quaternary copolymerization; ammoniation; porosity; hydrophilicity; cross section; mechanical property

碳纤维作为一种新型的增强材料, 不仅被广泛应用于军事领域, 而且逐渐被应用于民用市场^[1]。目前

碳纤维原丝的产品质量较低仍然是制约碳纤维性能的瓶颈, 这是因为原丝几乎所有的缺陷如表面裂纹、

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

通讯作者: 赵晓莉, 博士研究生, 高级工程师, 主要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. AMPS 氨化对四元聚丙烯腈原丝结构和性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 30-35.

Zhao Xiaoli, Qi Shuhua, Liu Jianjun, et al. Effect of AMPS ammoniation on structure and properties of quaternary polyacrylonitrile precursor[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 30-35.

皮芯结构、表面沉积物、并丝等都会遗传给碳纤维,导致碳纤维的力学性能下降^[2-5]。因而在制备碳纤维前,需要对原丝进行改性,以提高碳纤维的性能。目前碳纤维原丝基本是聚丙烯腈(PAN)纤维^[6],因此围绕碳纤维原丝的改性主要是对 PAN 原丝性能进行改善。PAN 原丝的改性方向主要有两个方面:一方面在生产原丝时加入其它单体^[7],大量的研究表明纯 PAN 原丝大分子链上含有强极性的 C≡N 基团,易于与相邻大分子上的氢形成氢键,共聚力很强,导致制备的碳纤维发脆易断,加入其它单体能促进环化和交联反应,缓和预氧化反应,有效提高原丝的性能;另一方面,可以通过化学改性,改善 PAN 原丝结构^[8-9]。

氨化改性是一种较为有效的 PAN 原丝改性方法^[10-12],通过氨化可以将亲水基团 NH_4^+ 引入 PAN 纺丝液中,从而提高 PAN 纺丝液中聚合物的亲水性,有效控制初生原丝在凝固浴中的相分离过程,抑制快速相分离,最终可获得取向度高、强度高、结构紧密、结晶度高的高性能 PAN 原丝。目前针对 PAN 原丝的氨化改性主要是在 PAN 纺丝液聚合反应结束后通入氨气进行改性,这无法实现靶向改性(即定向分子或基团改性)且氨化率难以控制。另一种方法是对带羧基的共聚单体如衣康酸(IA)进行氨化^[13],然后再将其与丙烯腈(AN)和其它单体共聚,以制备氨化的 PAN 纺丝液,但 IA 分子中含有两个羧基,对其进行氨化时会生成两种不同的衣康酸铵,氨化产物不唯一,对氨化率的计算和控制都比较困难。而磺酸基的亲水性比羧基更强,若将带磺酸基的单体进行氨化,再与 AN 等单体共聚,可获得亲水性更高的共聚物,从而获得高性能的原丝。

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种带有磺酸基的乙烯基单体,与 IA 相比仅有一个亲水的磺酸基(SO_3H),对其进行氨化可以靶向地将分子中的 SO_3H 转化为亲水性更强的磺酸铵($\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$),氨化产物唯一,氨化率的计算和控制更容易操作。为此,笔者采用四元溶液共聚的方法合成四元 PAN 纺丝液,除了第一单体 AN 以外,还有第二单体丙烯酸甲酯(MA)、第三单体 IA 以及第四单体氨化 AMPS,其中 MA 具有氧渗透促进作用并能改善 PAN 的可纺性,IA 具有促进环化反应的作用并能提高 PAN 的亲水性,而氨化 AMPS 可以将 $\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 引入到四元 PAN 纺丝液中。在上述基础上,采用湿法纺丝制得氨化四元 PAN 原丝,进而探讨 AMPS 氨化改性对原丝结构和性能的影响,最后通过制备

碳纤维来验证 AMPS 氨化改性的效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AN, MA: 工业级,中国石油吉林石化公司;

IA: 试剂级,浙江国光生化股份有限公司;

AMPS: 工业级,市售;

二甲基亚砜(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 28%,西安三浦试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Vertex70 型,德国布鲁克公司;

接触角测试仪: Theta Lite 型,瑞典百欧林科技有限公司;

电子分析天平: AW220 型,日本岛津公司;

金相显微镜: BX-12M 型,上海光学仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪: NETZSCH DSC 204 F1 型,德国耐驰公司;

电子万能材料试验机: Instron 3342 型,英斯特朗公司;

电子万能材料试验机: Instron 3365 型,英斯特朗公司。

1.3 试样制备

(1) 原料处理。

AN 经常压蒸馏去除阻聚剂,MA 经减压蒸馏备用。

(2) 氨化 AMPS 溶液的配制。

NH_3 的摩尔质量为 17 g/mol, AMPS 的摩尔质量为 207 g/mol,实验中 AMPS 的磺酸基和 NH_3 物质的量之比为 1,因此按式(1)计算氨化 AMPS 需要的氨水质量。

$$m_N = (m_A / 207) \times 17 \div 28\% \times \text{氨化率} \quad (1)$$

式中: m_N ——氨水质量, g;

m_A ——AMPS 质量, g。

式(1)中的氨化率按式(2)计算。

$$x = (n_1 / n_2) \times 100\% \quad (2)$$

式中: x ——氨化率, %;

n_1 ——AMPS 中被氨化的磺酸基的物质的量, mol;

n_2 ——AMPS 中总的磺酸基的物质的量, mol。

将 6 g AMPS 用 DMSO 充分溶解在约 200 mL 锥形瓶中,搅拌使 AMPS 充分溶解,再滴加氨水 1.76 g,充分搅拌溶解后待用。调控 AMPS 中的氨化率分别为 0%,10%,20%,30%,40%。

(3) 氨化四元 PAN 纺丝液的制备。

以 AIBN 作为引发剂,以 AN, MA, IA 和氨化 AMPS 作为聚合单体在 DMSO 溶剂中进行四元溶液共聚,其中单体浓度为 21%, AN/MA/IA/AMPS 质量比 = 97/1/1/1,引发剂 AIBN 浓度为 0.75%。将氨化 AMPS 溶液和其它物料在 25℃ 混合,并加热至 61℃ 反应 6 h,63℃ 反应 12 h,然后于 60℃ 下进行脱单体和脱泡各 8 h,最后经过滤得到氨化四元 PAN 纺丝液。

(4) 氨化四元 PAN 原丝的制备。

采用湿法纺丝法进行纺丝(走丝速度 10 m/min,总牵伸倍数为 12 倍,其中蒸汽牵伸倍率为 2.3 倍),纺丝液经三级凝固浴(凝固浴温度为 48℃,凝固浴浓度 30%~70%)、水洗、热水牵伸、干燥(90~140℃)、蒸汽牵伸和蒸汽热定型等工序最后制得 PAN 原丝。

(5) PAN 基碳纤维的制备。

PAN 基碳纤维的制备流程如下所示:原丝放丝(走丝速度 5 m/min)→1 段干燥(178℃/牵伸率 0.8‰)→6 段预氧化处理(195℃/牵伸率 0‰,215℃/牵伸率 20‰,232℃/牵伸率 0‰,249℃/牵伸率 0‰,254℃/牵伸率 -5‰,262℃/牵伸率 -10‰)→3 段低温碳化处理(400,570,625℃,牵伸率 30‰)→2 段高温碳化处理(1050,1350℃,牵伸率 -38‰)→上浆干燥(153℃)→卷绕。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 表征。

定量称取 28 mg 原丝, KBr 压片,然后利用 FTIR 对其结构进行表征,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。

(2) 接触角测试。

将氨化四元 PAN 纺丝液用 DMSO 稀释配成浓度为 0.5% 的稀溶液,将此溶液均匀涂抹于载玻片上,抽真空使溶剂完全挥发,在接触角测试仪上用水滴法测试合成的四元共聚物与水的接触角。

(3) 孔隙率的测定。

利用密度法测试原丝孔隙率。在真空炉中将原丝加热、抽真空去除 DMSO 溶剂和小分子低聚物,在分析天平上称重,将原丝放入微细管中的正

庚烷中,记下体积,计算得到原丝密度 ρ ,纯 PAN 均聚物的标准密度为 ρ_0 ,则原丝孔隙率 = $[(\rho_0 - \rho) / \rho_0] \times 100\%$ 。

(4) 原丝截面形貌观察。

用哈氏切片器制备带有截面的原丝试样,用双面胶将所制试样粘贴于样品座上,采用金相显微镜观察原丝截面形貌。

(5) DSC 分析。

采用 DSC 仪测试原丝的热性能,测试条件为氮气气氛,样品质量 4 mg 左右,以 10℃/min 的加热速率从 10℃ 加热到 350℃。

(6) 力学性能测试。

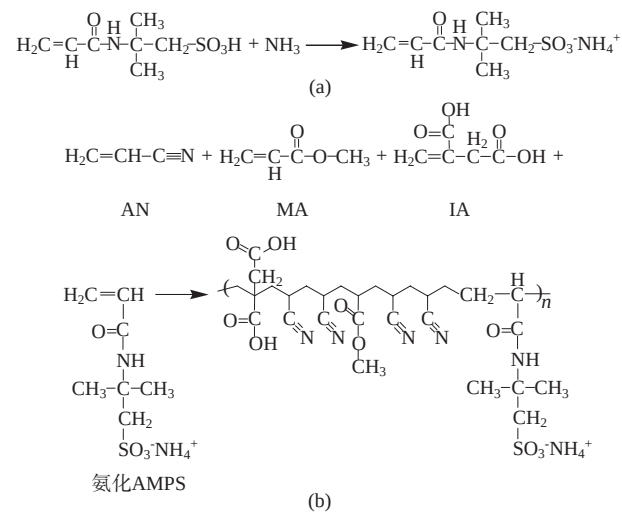
参照 GB/T 9997-1988,采用 Instron 3342 型电子万能材料试验机测定原丝的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率,拉伸速率为 20 mm/min;

参照 GB/T 3362-2005,采用 Instron 3365 型电子万能材料试验机测试碳纤维复丝拉伸强度和拉伸弹性模量,拉伸速率为 20 mm/min,试样长度要求 (310 ± 3) mm。

2 结果与讨论

2.1 原丝 FTIR 分析

AMPS 是一种不饱和的甲基丙磺酸,具有较强的酸性,可与氨水发生反应。图 1 分别列出 AMPS 的氨化过程以及四元聚合体系反应示意图。



a—AMPS 的氨化过程; b—四元聚合体系反应过程

图 1 AMPS 的氨化过程及四元聚合体系反应示意图

图 2 为氨化前后四元 PAN 原丝的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出,在 3418 cm⁻¹ 附近出现了一个较宽的吸收峰,其是 IA 羧基中 O—H 的伸缩振动峰,氨化改性后在此处出现了分峰,其是由 NH₄⁺ 的 N—H 伸缩振动与 IA 的羧基 O—H 伸缩振动叠加产生

的。2243 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰,这是 AN 的特征吸收峰。1732 cm^{-1} 附近出现的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,2941 cm^{-1} 附近出现的甲基、亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰及 1455 cm^{-1} 处亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰,均为 MA 的特征吸收峰。1626 cm^{-1} 处的酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,1395,1368 cm^{-1} 处的叔丁基的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰,以及 1258,1074,696 cm^{-1} 附近的磺酸基的 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰,均为 AMPS 的特征吸收峰。1455 cm^{-1} 处出现的是 NH_4^+ 的弯曲振动峰。通过分析 FTIR 谱图,可知氨化后的原丝在相应位置出现了 NH_4^+ 的吸收峰,说明氨化单体 AMPS 确实将亲水基团 NH_4^+ 引入到 PAN 原丝的结构中。

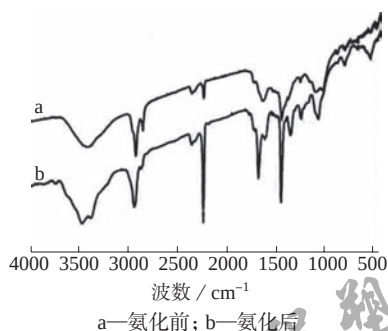


图2 氨化前后四元 PAN 原丝的 FTIR 谱图

2.2 共聚物接触角分析

图3为不同氨化率的四元共聚物与水的接触角。从图3可以看出,随着氨化率从0%增加到40%,共聚物的接触角逐渐从61.0°下降到36.1°,说明随着氨化程度的增加,AMPS分子中更多的磺酸根被氨化为磺酸铵。因为磺酸铵的亲水性更强,所以单体 AMPS 的亲水性得到了提高,通过聚合反应获得的共聚物中的亲水性基团也逐渐增多,亲水性随之增大。

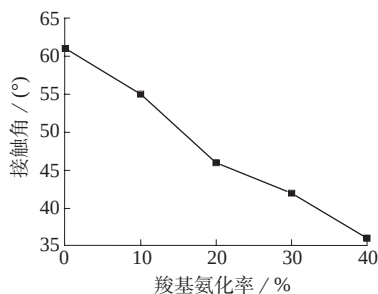


图3 不同氨化率的四元共聚物与水的接触角

2.3 原丝孔隙率分析

图4为不同氨化率的四元 PAN 原丝的孔隙率。从图4可以看出,随着氨化率从0%增加到30%,原丝的孔隙率逐渐从18.9%下降到12.3%,当氨化率

继续增大时,原丝孔隙率反而又升至15.8%。这是因为氨化 AMPS 后, AMPS 分子中的 SO_3H 转化为 $\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$,亲水性更好,经过共聚后纺丝液中的共聚物亲水性提高,缓和了初生纤维在凝固浴中的相分离过程,减少了原丝的皮芯结构、孔洞等缺陷,降低了原丝的孔隙率,从而使得氨化后的原丝结构更加均匀,致密。但当氨化率大于30%时,由于共聚物的亲水性太强而使氨化的 PAN 初生纤维凝固不完全,以致生成了较多的大孔,致密性变差,孔隙率反而变大。

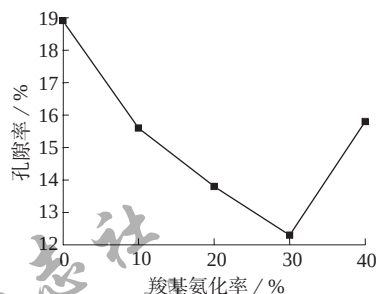
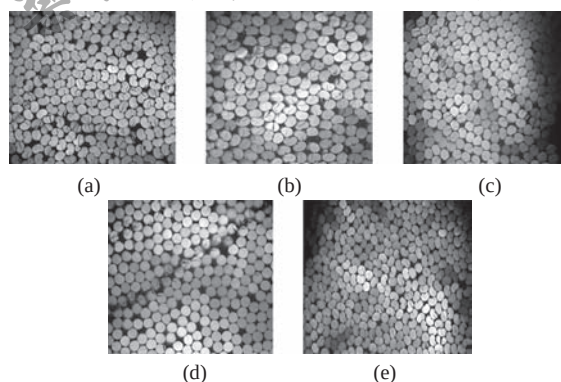


图4 不同氨化率的四元 PAN 原丝的孔隙率

2.4 原丝截面形貌分析

图5为不同氨化率的四元 PAN 原丝的截面形貌。



氨化率: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%; e—40%

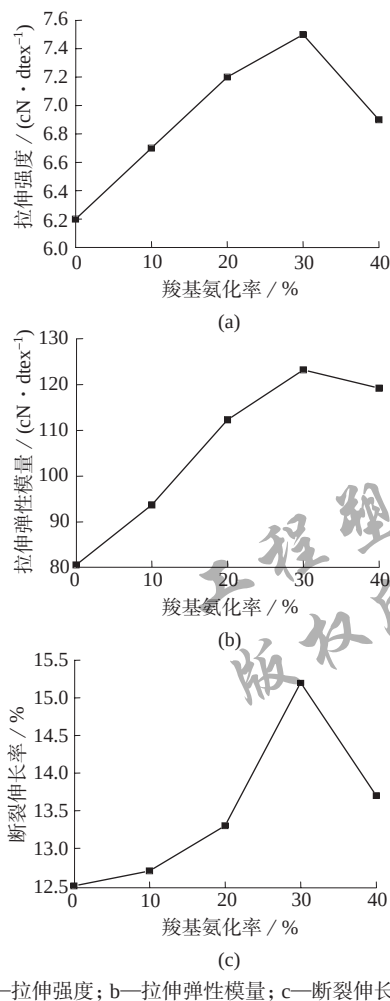
图5 不同氨化率的四元 PAN 原丝的截面形貌

从图5可以看出,在相同的凝固浴和拉伸条件下,随着氨化率从0%增加到30%,原丝的截面形状逐渐从中间凹陷的扁形(两头大,中间小)变为近圆形,氨化率继续增加到40%时,原丝的截面又变回中间凹陷的扁形。这是因为氨化后形成的 $\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 与水结合的能力相对更强,使得水向初生丝条内部扩散和 DMSO 向外扩散的阻力同时都增大而扩散速度同时都减小。随着 $\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 的含量逐渐增加,双扩散(双扩散指聚合物向纤维转变过程中的物质交换,主要是 PAN 纺丝液中 DMSO 分子不断向凝固浴扩散,凝固浴中的水分子又向纤维内部反向扩散)阻力也逐渐增大,从而减缓了凝固

过程中的双扩散,扩散过程比较均匀,形成的纤维结构也比较均匀,截面形貌逐渐趋向于圆形。但氨化率大于 30% 后,初生纤维在凝固浴中的双扩散阻力太大,导致初生纤维凝固不完全,纤维内部溶剂无法扩散出来,凝固浴中的水无法进入纤维内部,纤维产生皮芯结构,截面形貌也重新变为中间凹陷的扁形。

2.5 原丝力学性能分析

图6为不同氨化率的四元 PAN 原丝的力学性能。



a—拉伸强度; b—拉伸弹性模量; c—断裂伸长率

图6 不同氨化率的四元 PAN 原丝的力学性能

从图 6a 可以看出,随着氨化率从 0% 增加到 30%,原丝的拉伸强度由 6.2 cN/dtex 增加到 7.5 cN/dtex ,而当氨化率继续增加到 40% 时,拉伸强度降低到 6.9 cN/dtex 。从图 6b 和图 6c 可知,原丝拉伸弹性模量和断裂伸长率的变化规律与拉伸强度的变化规律一致,均随着氨化率的增加先升高后降低,氨化率为 30% 时,原丝拉伸弹性模量和断裂伸长率分别达到最大值 123.2 cN/dtex 和 15.2%。分析原因是氨化将 NH_4^+ 加入到四元聚合体系中,改变了初生纤维的亲水性,缓和了初生纤维

在凝固浴中的双扩散过程,降低了原丝的孔隙率,使氨化后的原丝较氨化前更加致密,原丝的力学性能得到了提高。但当氨化率大于 30% 时,由于亲水性太强,初生纤维内部的凝固不完全,产生皮芯和孔洞结构,纤维致密性较差,导致力学性能反而下降。

2.6 原丝 DSC 分析

PAN 原丝在热处理过程中会发生氧化反应和环化反应。氧化反应的过程中会脱去 H_2 , CO_2 , H_2O , NH_3 , HCN 等小分子,同时 $\text{C}-\text{C}$ 结构会转化为 $\text{C}=\text{C}$ 或 $>\text{C}=\text{O}$ 结构;环化反应中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团发生聚合反应形成梯形结构。在这些反应中,会放出大量热量,因此可通过热性能测试了解氨化前后原丝在预氧化和碳化过程中的反应放热变化情况。通过上述研究可知,氨化率为 30% 时,可得到结构与性能均较好的原丝,因此比较了未氨化和氨化率为 30% 的原丝的 DSC 曲线,结果如图 7 所示。

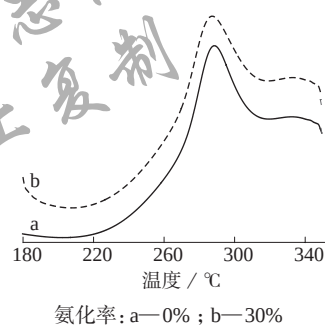


图7 未氨化和氨化率为 30% 的原丝的 DSC 曲线

由图 7 可以得出,未氨化的原丝放热峰的起始温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 288.5 $^{\circ}\text{C}$,终止温度为 313 $^{\circ}\text{C}$;氨化率为 30% 的原丝放热峰的起始温度为 214 $^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 287.5 $^{\circ}\text{C}$,终止温度为 316 $^{\circ}\text{C}$ 。可以发现,与未氨化原丝相比,氨化率为 30% 的原丝放热峰向左平移了 1 $^{\circ}\text{C}$,且放热峰变宽,这说明氨化改性降低了放热反应温度,缓和了放热反应过程。这一变化有利于原丝在预氧化和碳化过程中形成均匀的环化梯形结构。

2.7 碳纤维力学性能分析

表 1 为不同氨化率的四元 PAN 原丝经预氧化和碳化制成的碳纤维的力学性能。由表 1 可知,随着氨化率从 0% 增加到 30%,碳纤维的拉伸性能不断升高,但当氨化率继续增加到 40% 时,碳纤维的拉伸性能反而降低。这是因为原丝的缺点和优点均会传递给碳纤维,氨化率为 30% 时,原丝的截面形貌最好,孔隙率最低,亲水性较好,力学性能最好,所以这些优点均传递给碳纤维。当氨化率为 30% 时,

碳纤维的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均达到最大,分别为 4321 MPa,211 GPa 和 2.9%,较未氨化时分别提高了 12.4%,6.6% 和 7.4%。

表 1 氨化前后碳纤维的力学性能

氨化率 / %	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %
0%	3846	198	2.7
10%	4100	200	2.8
20%	4132	209	2.8
30%	4321	211	2.9
40%	3752	196	2.7

3 结论

(1) 随着氨化率的增加,合成的四元 PAN 纺丝液中共聚物的接触角逐渐减小,原丝孔隙率先减小后增大,拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率先升高后降低。氨化率为 30% 时,原丝的性能最好,孔隙率为 12.3%,拉伸强度为 7.5 cN/dtex,拉伸弹性模量为 123.2 cN/dtex,断裂伸长率为 15.2%,且此时原丝的截面形状最好,近似为圆形。

(2) DSC 分析表明,氨化率为 30% 的氨化改性降低了原丝放热反应的起始温度,拓宽了原丝的放热峰,这一变化有利于后续的预氧化处理工序。

(3) 由氨化率为 30% 的原丝制成的碳纤维的拉伸强度达 4321 MPa、拉伸弹性模量为 211 GPa,断裂伸长率为 2.9%,较未氨化时分别提高了 12.4%,6.6% 和 7.4%。

参考文献

[1] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社,2004.
He Fu. Carbon fiber and its application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2004.

[2] 郑佳,袁学敏. 碳纤维技术在不同应用领域中的发展状况研究 [J]. 高技术通讯,2016,26(1):37-44.
Zheng Jia, Yuan Xuemin. Study of the development of carbon fiber applications in several fields[J]. Chinese High Technology Letters, 2016,26(1):37-44.

[3] 陈显明. 碳纤维的性能、发展及应用研究进展 [J]. 印染助剂, 2015,32(7):1-4.
Chen Xianming. Property, development and application research of carbon fiber[J]. Textile Auxiliaries, 2015,32(7):1-4.

[4] 张新元,何碧霞,李建利,等. 高性能碳纤维的性能及其应用 [J]. 棉纺织技术,2011,39(4):65-68.
Zhang Xinyuan, He Bixia, Li Jianli, et al. Property and application of high-performance carbon fiber[J]. Cotton Textile Technology, 2011,39(4):65-68.

[5] 王成国,朱波,蔡华苏. 制约我国碳纤维工业发展的原因分析 [J]. 山东大学学报:工学版,2002,32(6):521-525.
Wang Chengguo, Zhu Bo, Cai Huasu. Analysis of restricting the

development of carbon fiber in our country[J]. Journal of Shandong University:Engineering Science Edition,2002,32(6):521-525.

[6] 陈蓉蓉,王莘蔚. 聚丙烯腈基 (PAN) 碳纤维的性能、应用及相关标准 [J]. 中国纤检,2010(11):75-79.
Chen Rongrong, Wang Xinwei. Properties, applications and relative testing standards of polyacrylonitrile-based carbon fiber[J]. China Fiber Inspection,2010(11):75-79.

[7] 王延相,王成国,朱波,等. 丙烯酸甲酯对聚丙烯腈原丝及预氧丝结构和性能的影响 [J]. 化工科技,2002,10(6):5-8.
Wang Yanxiang, Wang Chengguo, Zhu Bo, et al. The effect of MA on the structure and properties of PAN precursor and preoxidizing fiber[J]. Science & Technology in Chemical Industry,2002,10(6):5-8.

[8] 张旺玺,王艳芝,王延相,等. NiSO_4 改性对聚丙烯腈原丝及其碳纤维结构与性能的影响 [J]. 高分子学报,2001(5):670-673.
Zhang Wangxi, Wang Yanzhi, Wang Yanxiang, et al. Effect of NiSO_4 on the structure and properties of PAN precursors and resultant carbon fibers[J]. Acta Polymerica Sinica,2001(5):670-673.

[9] 郭鹏宗,白玉俊. KMnO_4 改性对聚丙烯腈原丝结构和性能的影响 [J]. 功能材料,2007,38(11):1800-1801,1805.
Guo Pengzong, Bai Yujun. The effect on structure and property of KMnO_4 modification on PAN fibers[J]. Journal of Function Materials, 2007,38(11):1800-1801,1805.

[10] 于宽,朱波,王强,等. 氨化改性 AN-IA 共聚物的表征及对制备碳纤维的影响 [J]. 功能材料,2013,44(2):299-302.
Yu Kuan, Zhu Bo, Wang Qiang, et al. Characterization of ammoniation modified AN-IA copolymer and its effect on the preparation of carbon fiber[J]. Journal of Function Materials, 2013,44(2):299-302.

[11] 李崇俊,王华,徐永花,等. 四元共聚及氨化改性 PAN 原丝及其碳纤维研究 [J]. 高科技纤维与应用,2012,37(3):11-19,36.
Li Chongjun, Wang Hua, Xu Yonghua, et al. A tetra-copolymerization and its ammoniating modification on PAN based precursors and carbon fibers[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2012,37(3):11-19,36.

[12] 金亮,刘栋,陈秋飞,等. 聚丙烯腈原液氨化程度对原丝及其碳纤维生产的影响 [J]. 合成纤维,2014,43(4):25-27.
Jin Liang, Liu Dong, Chen Qiufei, et al. The impact of different ammoniation degree on polyacrylonitrile precursor and its carbon fiber[J]. Synthetic Fiber in China,2014,43(4):25-27.

[13] 韩笑,王希杰,王增加,等. 衣康酸氨化对聚丙烯腈基碳纤维聚合和原丝性能的影响分析 [J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(1):142-147.
Han Xiao, Wang Xijie, Wang Zengjia, et al. Effect of aminated itaconic acid on the properties of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015,31(1):142-147.