

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.022

聚丙烯腈纤维预氧化过程结构演变及与碳纤维结构比较

华夏¹, 崔野¹, 郭万元², 史颖¹, 刘立志¹, 宋立新^{1,2}

(1. 沈阳化工大学高分子产业高端制造研究院, 沈阳 110142; 2. 沈阳先进涂层材料产业技术研究院有限公司, 沈阳 110326)

摘要: 聚丙烯腈 (PAN) 在预氧化过程中取向度、晶体结构和微孔结构的变化直接影响碳纤维的性能。通过模拟连续产线上保持牵引张力的 PAN 原丝的预氧化过程, 研究阶梯升温的预氧化过程中纤维取向度、晶体结构和微孔结构的变化。结果表明, 通过保持张力可以使 PAN 大分子链发生环化反应的温度升高, 预氧化前期 (240℃以下), PAN 原丝较好地保持了晶体结构和取向, 纤维内微孔呈尖细形态, 并沿着纤维轴方向取向; 预氧化后期 (270℃), PAN 晶体熔融和分子链转化成梯形结构同时发生, 使纤维在晶体熔化的同时保持了较好的取向。预氧化处理后的纤维微孔长径比有所下降, 受解取向影响, 微孔形态略微变圆, 但微孔取向有所提高, 纤维整体保持了较好的取向度。通过预氧化过程, 使纤维在进一步高温碳化中能够保持良好的取向, 使得到的碳纤维具有较高的力学性能。因此, 预氧化过程高温阶段的取向调控是得到高性能碳纤维的重要因素。

关键词: 聚丙烯腈纤维; 碳纤维; 预氧化; 晶体取向; 微孔结构

中图分类号: TQ342+.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0125-06

Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers During Pre-oxidation and Comparison with Carbon Fiber Structure

Hua Xia¹, Cui Ye¹, Guo Wanyuan², Shi Ying¹, Liu Lizhi¹, Song Lixin^{1,2}

(1. Advanced Manufacturing Institute of Polymer Industry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Shenyang Advanced Coating Material Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110326, China)

Abstract: The changes in orientation, crystal structure and void structure of polyacrylonitrile (PAN) during the pre-oxidation process directly affect the performance of carbon fibers. By simulating the pre-oxidation process of PAN precursor yarns that maintain traction tension on a continuous production line, the changes in fiber orientation, crystal structure and void structure during the pre-oxidation process with stepped heating were studied. The results show that by maintaining tension, the temperature of the cyclization reaction of PAN macromolecular chains can be increased. In the early stage of pre-oxidation (below 240 °C), the PAN precursor better maintains the crystal structure and orientation, and the voids in the fiber are pointed. In the late stage of pre-oxidation (270 °C), the melting of PAN crystals and the transformation of molecular chains into trapezoidal structures occur simultaneously, so that the fibers maintain a good orientation while the crystals are melted. After the pre-oxidation treatment, the fiber void length-to-diameter ratio decreases. Affected by the de-orientation, the void morphology become slightly rounded, but the void orientation increases, and the fiber maintains a good degree of orientation. Through the pre-oxidation process, the fiber can maintain good orientation during further high-temperature carbonization, so that the obtained carbon fiber has higher mechanical properties. Therefore, the adjustment of the orientation in the high-temperature stage of the pre-oxidation process is an important factor for obtaining high-performance carbon fibers.

Keywords: polyacrylonitrile fiber; carbon fiber; pre-oxidation; crystal orientation; voids structure

聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维及其复合材料具有优异的性能, 被广泛应用于化工、机械、汽车和医疗器械等领域^[1-2]。在生产过程中, 预氧化是生产高性能 PAN 基碳纤维的关键步骤, 其目的是使经过预

基金项目: 辽宁省攀登学者项目, 辽宁省教育厅青年科技人才项目 (LQ2020007)

通信作者: 史颖, 教授, 主要研究方向为高分子结晶行为与结构

收稿日期: 2021-03-17

引用格式: 华夏, 崔野, 郭万元, 等. 聚丙烯腈纤维预氧化过程结构演变及与碳纤维结构比较 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 125-130.

Hua Xia, Cui Ye, Guo Wanyuan, et al. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers during pre-oxidation and comparison with carbon fiber structure[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 125-130.

氧化的原丝在碳化的高温下保持纤维形态^[3-4]。在预氧化过程中,停留时间、温度和张力牵伸都会影响 PAN 原丝晶体取向和微孔结构,并最终影响碳纤维的性能^[5-8]。因此对预氧化过程中结构变化一直以来是研究热点。

赵根祥等^[9]使用 X 射线衍射研究了 PAN 纤维的低温热氧化过程,观察到梯形聚合物的衍射峰。华中等^[10]对预氧化纤维微晶结构进行研究,发现微晶尺寸随着预氧化温度的升高先增大后减小。Li Xiaoyun 等^[11]对不同阶段 PAN 纤维的微孔进行研究,确定了微孔为具有择优取向的圆柱状。Zhu Caizhen 等^[12]研究了 PAN 纤维在预氧化过程不同温度下纤维微孔的变化,发现微孔的体积含量随温度升高而增加。

尽管前人做了许多关于预氧化过程中不同停留温度下预氧化丝的研究,但使用同一束 PAN 原丝进行模拟预氧化过程所进行的研究甚少。笔者选取了高性能国产 PAN 原丝,基于加热装置与同步辐射 X 射线散射装置联用,进行模拟预氧化过程。通过差示扫描量热分析(DSC)、广角 X 射线衍射(WAXD)和小角 X 射线衍射(SAXS)探究了 PAN 原丝在预氧化过程中的热性能、晶体取向和微孔结构的变化,并和碳纤维成品做比较。研究结果对高性能 PAN 基碳纤维生产工艺的改善具有指导意义。

1 实验部分

1.1 原材料

PAN 原丝: T700 生产线原丝,中国石油化工集团有限公司;

CF: 国产类 T700 碳纤维,中国石油化工集团有限公司。

1.2 仪器及设备

拉伸热台: TST-350 型,英国 Linkam 科学仪器有限公司;

DSC 仪: Q200 型,美国 TA 公司;

同步辐射 WAXD 仪: BSRF 1W2A 型,中国科学院高能物理研究所;

同步辐射 SAXS 仪: BSRF 1W2A 型,中国科学院高能物理研究所。

1.3 预氧化模拟方法

使用拉伸热台进行预氧化模拟实验。纤维样品束的尺寸约为 $5\text{ cm} \times \varnothing 0.2\text{ cm}$, 保证厚度均一。使用热台的样品夹固定 PAN 原丝,使其保持张力。采用升温程序控制升温过程,在升温至 180, 220, 240,

270℃时,进行同步辐射测试,测试后每个温度节点保温 15 min。升温过程结束后降温至室温(25℃)再进行测试并回收。

1.4 性能测试

DSC 测试: 氮气气氛, 气流量 50 mL/min, 温度范围 40 ~ 350℃, 升温速率 10℃/min。

WAXD 测试: 光源波长 0.1542 nm, 采集时间为 200 s, 样品到检测器的距离设置为 154.7 mm。

SAXS 测试: 光源波长 0.1542 nm, 采集时间 60 s, 样品到检测器的距离设置为 1533.39 mm。

2 结果与讨论

2.1 PAN 原丝预氧化过程热分析方法的改进及热性能

在预氧化过程中, PAN 原丝发生环化反应,使线形分子链向梯形结构转变,产生化学收缩^[13]。预氧化热环境还会使高取向的 PAN 产生物理收缩,如果让 PAN 原丝自由收缩,其强度和取向会降低^[14]。所以保持张力可以控制化学和物理收缩,防止 PAN 原丝解取向。为了更接近生产线上的材料形态,在做热力学分析时,就要尽量保持纤维处于张力状态。为了深入研究纤维张力对热性能的影响,通过自制固定铝片使 PAN 原丝保持张力来模拟 PAN 原丝在预氧化过程中的热力学性能。图 1 为未固定纤维 DSC 实验和固定纤维 DSC 实验的坩埚对比示意图。使用工具剪出“弓”形铝片,把原丝放在铝片上,使突出的部分翻转至原丝两端固定住原丝,使用镊子轻轻勾起原丝以确保其保持张力。

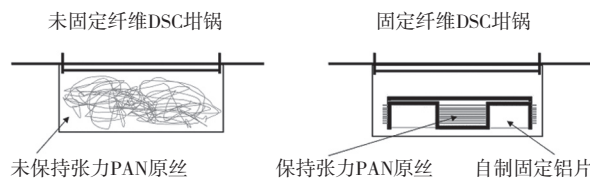


图1 普通 DSC 实验和固定纤维 DSC 实验的坩埚对比示意图

未固定 PAN 原丝和固定 PAN 原丝的 DSC 曲线如图 2 所示。两种纤维的 DSC 曲线峰形基本相似,而固定 PAN 纤维放热峰相对较宽。这是因为 PAN 纤维中,晶体熔融温度和环化反应温度发生在相近的区间,因此未固定的样品晶体熔化时,伴随着解取向,纤维迅速收缩。收缩后分子链自由移动,能够更迅速集中地发生环化反应。而固定的样品在晶体熔融温度下能够保持取向,抑制纤维收缩,因此环化反应进行得慢一些(放热峰更加宽,放热开始到放热

结束温度跨度大)。在张力影响下, PAN 原丝的晶体分解峰位置发生偏移,由未固定纤维时的 274℃ 变为固定纤维时的 276℃,这是由于外力阻止分子链自由移动,需要在较高温度才能发生环化反应。

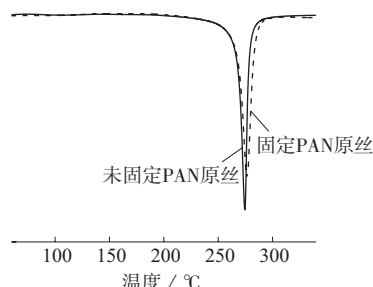


图2 未固定 PAN 原丝和固定 PAN 原丝的 DSC 曲线

2.2 PAN 纤维在模拟预氧化过程中晶体取向变化

同步辐射技术相较于普通 X 光技术,具有光源强度大、测试精度高、速度快和样品适用范宽等优点,广泛用于高分子材料的研究中^[15]。在实验中,使用同步辐射技术可以使用较少的 PAN 纤维束,能有效避免高取向的 PAN 纤维交叠带来的取向影响。高测试速度能在模拟预氧化过程中及时测试,从而使预氧化过程时间设定更加灵活。图 3 为 PAN 纤维方向与同步辐射示意图。纤维垂直于入射光路,在赤道方向 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=30^\circ$ 附近有两组明显的衍射弧(100 晶面和 110 晶面)^[16],而子午方向没有明显衍射弧。这说明原丝中的大分子链在生产过程中受牵伸力的作用,沿纤维轴高度取向,使分子链侧向有序排列形成结晶区,而垂直于纤维轴纵向仍是无序排列。

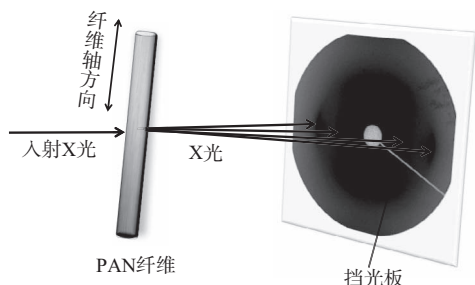


图3 PAN 纤维二维衍射花样与同步辐射光路示意图

图 4 为 PAN 原丝模拟预氧化过程中不同温度的 WAXD 衍射曲线。由图 4a 可以看到, TD 方向有较强的 $2\theta=17^\circ$ 衍射峰,对应 PAN 晶体的 (100) 晶面,随温度升高,衍射峰向低角度方向移动,对应晶面间距变大。由于 (100) 晶面平行于纤维轴方向,晶面间距变大对应 c 轴方向取向有所下降,这表明随着温度升高,纤维取向有所下降。当温度达

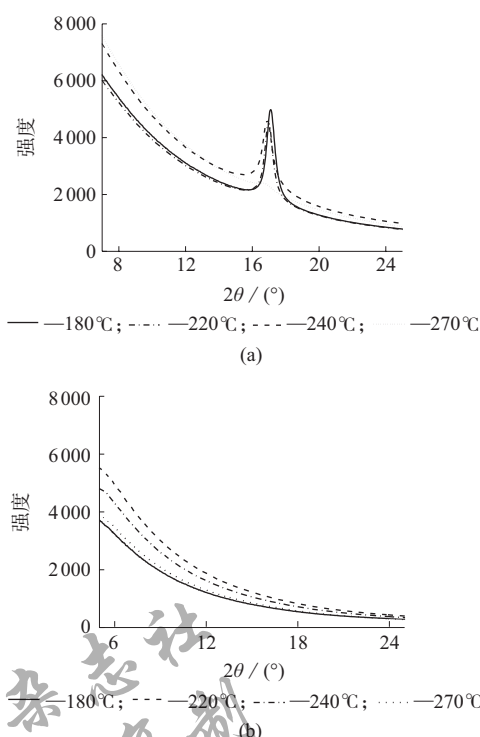


图4 PAN 原丝模拟预氧化过程中不同温度的 WAXD 曲线

到 270℃ 时,如图 4a 所示,衍射峰强度大幅度降低。此阶段是预氧化阶段的最后阶段,在温度的作用下使 PAN 分子链的 $-C\equiv N$ 基团向 $-C=N$ 基团发生低聚反应,一维线性分子链转换成更稳定的二维梯形结构,产生了化学收缩破坏 (100) 的晶体,导致了 (100) 衍射峰强度大幅度降低。由图 4 可以看出,由于 PAN 原丝在预氧化之前就沿纤维轴方向已经高度取向,MD 方向并没有晶体信号。

取向因子 f 是一个能很好描述晶体取向的参数。(100) 晶面通常用于计算 PAN 纤维中的晶体取向。根据 Herman 的取向函数计算出沿纤维轴的晶体取向(计算方向 TD),如式 (1) 所示^[17]。

$$f = \frac{3(\cos^2 \theta)_{hkl} - 1}{2} \quad (1)$$

其中

$$(\cos^2 \theta)_{hkl} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{hkl} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{hkl} \sin \theta d\theta} \quad (2)$$

式中 $I_{hkl}(\theta)$ 是 (hkl) 晶面的衍射强度, θ 是 $0 \sim 90^\circ$ 角。

在计算取向因子时,将 MD 方向的强度选择为基线。计算结果列于表 1。

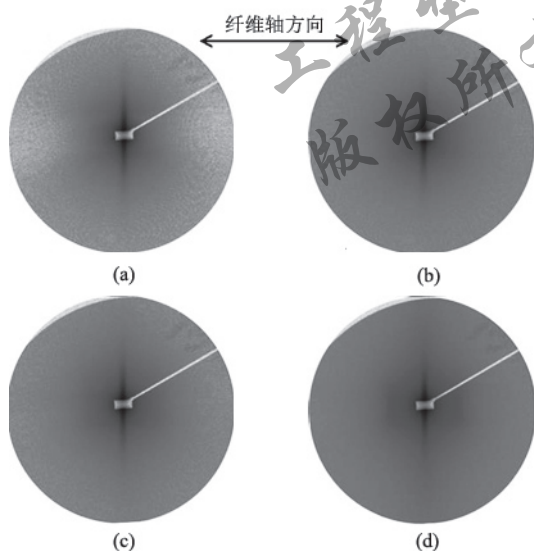
表1 PAN 纤维不同温度 (100) 晶面的取向因子

项目	温度 / °C			
	180	220	240	270
取向因子	0.51	0.51	0.49	0.47

由表1可以看出,预氧化温度为180℃和220℃时,取向因子较高,为0.51。这是因为在220℃以下,PAN原丝发生物理收缩,分子链要发生解取向,但是,预氧化过程中,纤维在生产线上处于受牵拉伸状态,由前面DSC结果看到,可以有效抑制产生的物理收缩。所以直至220℃,PAN原丝能够较好地维持取向。当温度从220℃升温到270℃过程中,晶体熔融,但由于大分子链内发生环化反应,生成的梯形结构对于晶体取向有较好的保持作用,因此取向因子变大幅度不大,纤维依旧保持了较好的取向。

2.3 PAN 纤维在模拟预氧化过程中微孔结构变化

在PAN原丝的制造过程阶段,会形成大量微孔结构。在随后的处理中,这些微孔结构发生变化,并影响PAN原丝和碳纤维的质量。因此,研究微孔结构的演变非常重要。图5为PAN原丝在模拟预氧化过程中不同温度下的SAXS散射花样。



a—180℃; b—220℃; c—240℃; d—270℃

图5 PAN 原丝不同温度下的SAXS 散射花样

PAN原丝SAXS的散射强度主要由微孔结构提供。根据图5可以判断微孔呈高取向,且平行于纤维轴的牵伸方向。针对PAN预氧化丝的微孔特点,假定被拉长的微孔洞沿纤维轴择优取向,微孔形状为圆柱体,圆柱体的长度为 L ,直径为 L_p ,微孔取向角度为 B_{eq} ,这样纤维内的微孔和纤维构成一个各向异性的稀疏体系,如图6所示。

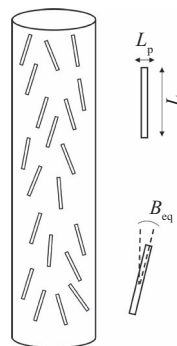


图6 纤维内部微孔示意图

采用Ruland Streak方法计算微孔参数^[18]:

$$S^2 B_{\pi/2}^2(S) = 1/L^2 + S^2 B_{eq}^2 \quad (3)$$

式中 $B_{\pi/2}(S)$ 为在赤道方向上的宽度分布, $S = 2\sin\theta/\lambda$ 。

对散射图作 $S^2 - S^2 B_{\pi/2}^2(S)$ 图并进行线性拟合求得 L 和 B_{eq} ,而 $L_{(S, \pi/2)}$ 可以写为:

$$L_{(S, \pi/2)} \propto n \rho_m \frac{L}{\sqrt{L + (SLB_{eq})^2}} \frac{L_p^4}{[1 + (2\pi L_p)^2]^{3/2}} \quad (4)$$

式中 n 为散射体的数量, ρ_m 为碳纤维基体的电子密度。

采用实际数据进行拟合,可得到 n 和 L_p 。通过公式即可得到微孔的相对体积 V_{rel} 。

根据不同预氧化温度PAN原丝的SAXS图(图5),计算得到不同温度下微孔体积参数,见表2。

表2 PAN 纤维在预氧化过程中微孔结构参数

温度 / °C	L / nm	$B_{eq} / (^\circ)$	L_p / nm	L/L_p	V_{rel}
180	92.28	9.92	2.27	40.65	1.17
220	94.63	9.84	2.21	42.82	1
240	92.17	9.56	2.06	44.74	1.69
270	97.01	10.36	1.89	51.33	2.40

如表2所示,在220℃之前,微孔取向角度 B_{eq} 降低,长径比 L/L_p 提高,相对体积 V_{rel} 减小,这是因为较低温度时PAN原丝仅发生物理收缩,微孔在牵伸的作用下沿着纤维轴方向取向,然而在220~270℃,微孔的长径比 L/L_p 保持上升的趋势,而且相对体积大幅度增加。这表明在预氧化后期,环化反应较剧烈,氧化反应和环化反应同时放热,引起PAN大分子链的断裂并出现中空等大型结构性缺陷,导致微孔的相对体积大幅度增加,并且取向角也增加。降低了纤维轴(100晶面)的取向度,这与WAXD的结果一致。

2.4 PAN 纤维预氧化后的晶体取向和微孔结构

在碳纤维生产中,预氧化过程是重要的中间步骤。因此对PAN原丝,预氧化过程后的PAN原丝

和碳化后碳纤维成品晶体取向和微孔结构进行分析,有助于理解整个预氧化过程对 PAN 原丝的影响。图 7 为 PAN 原丝、预氧化过程后的 PAN 原丝和碳纤维成品的 WAXD 曲线。

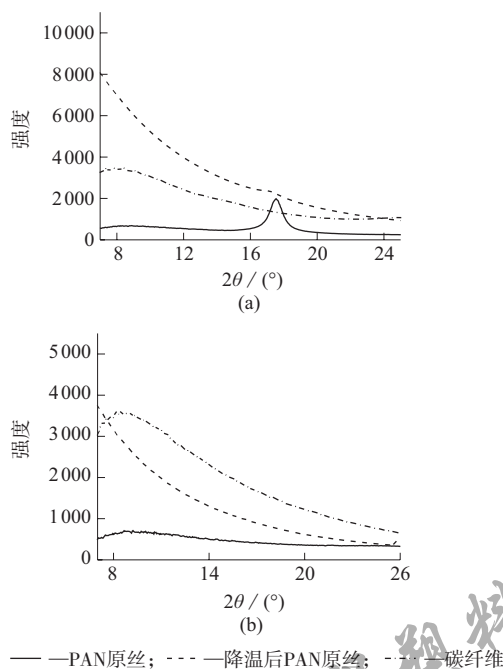


图 7 PAN 原丝、预氧化过程后的 PAN 原丝和碳纤维的 WAXD 曲线
a—垂直纤维轴方向 (TD 方向); b—纤维轴方向 (MD 方向)

从图 7 可以看到,预氧化后 (100) 晶面的衍射强度也对应减少。这是由于预氧化后晶体已经基本消失,只有少量残余,碳化后 PAN 晶体几乎完全消失。由此可见,在预氧化过程中 PAN 晶体会发生熔融。所以在预氧化过程中对预氧化丝进行适当张力牵伸可以抑制预氧化过程中产生的收缩,以保持纤维取向,是获得高取向 (对应高强度) 碳纤维的重要因素。

表 3 为 PAN 原丝、PAN 原丝预氧化过程后和碳纤维的微孔结构参数。由表 3 可以看出,预氧化结束后,纤维中微孔的长径比 L/L_p 下降,孔略微变圆,但微孔的相对体积 V_{rel} 变化不大。这是由于预氧化过程中晶体熔融,导致纤维张力下降,因此孔形态有所改变。但是微孔取向角 B_{eq} 预氧化结束后降低,说明微孔结构排列更加规整,这可能是预氧化过程中环化反应的进行形成了更规整的梯形结构。碳化过程后,微孔相对体积 V_{rel} 明显增大,说明随着高温烧结过程存在有机物的脱出,微孔在逐渐扩展。微孔取向角 B_{eq} 略有降低,说明由于高性能碳纤维在预氧化过程中保持了较好的取向,因此碳化过程

中取向也没有损失。在碳化结束后长径比 L/L_p 略有提升,说明在牵引力的作用下,碳化过程中微孔变得更加尖锐。

表 3 PAN 原丝、PAN 原丝预氧化过程后和碳纤维的微孔结构参数

样品	L/nm	$B_{eq}/(^{\circ})$	L_p/nm	L/L_p	V_{rel}
PAN 原丝	123.03	14.77	2.05	60.03	1.012
预氧化后 PAN 原丝	95.36	9.26	2.04	46.71	1
碳纤维	105.84	8.78	2.12	49.83	4.46

3 结论

(1) 未固定 PAN 原丝和固定的 PAN 原丝热性能之间存在差别,保持张力阻止纤维收缩能够使环化反应温度升高,提升纤维的热性能。

(2) 在预氧化阶梯升温过程中, PAN 原丝在 240°C 以下都较好地保持了晶体结构和取向,在 270°C 下, PAN 晶体熔融和分子链转化成梯形结构同时发生,使纤维在晶体熔化的同时保持了较好的取向。

(3) 预氧化过程中,纤维中微孔呈尖细形态,并沿着纤维轴方向取向。随着预氧化温度增加,微孔长径比不断提升,微孔形状更加细长。微孔取向角在 270°C 下呈现明显上升趋势,这是由于高温下纤维晶体熔融,发生了一定程度的解取向造成的。

(4) 预氧化处理后的纤维微孔长径比有所下降,受解取向影响,微孔形态略微变圆,但微孔取向有所提高,纤维整体保持了较好的取向度。碳化后的纤维微孔取向度和长径比都得到了很好的保持并略有提升,说明通过预氧化过程,使纤维在进一步高温碳化中能够保持良好的取向,因此得到的碳纤维具有较高的力学性能。

(5) 在预氧化过程的高温阶段 (270°C), PAN 原丝的晶体熔融和环化反应的动态平衡是保持纤维取向的关键因素,调控预氧化工艺条件,能够有效保持原丝纤维的取向度,是得到高性能碳纤维的重要因素。

参考文献

- [1] 张蕊英,刘明. 碳纤维复合材料的发展及应用[J]. 工程塑料应用, 2015,43(11):132-135.
Zhang Hanying, Liu Ming. Development and applications of carbon fiber reinforced polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2015,43(11):132-135.
- [2] 方圆,马其华,胡润超,等. 钢/碳纤维复合材料混合管式全地形车架设计[J]. 工程塑料应用,2019,47(8):73-77,81.
Fang Yuan, Ma Qihua, Hun Runchao, et al. Design of steel/CFRP hybrid tubular all-terrain vehicle frame[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(8):73-77,81.

- [3] 吕春祥,吴刚平,吕永根,等.聚丙烯腈原丝氧化工艺的研究[J].新型炭材料,2003,18(3):186-190.
Lyu Chunxiang, Wu Gangping, Lyu Yonggen, et al. Study on oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers[J]. New Carbon Materials, 2003(3):186-190.
- [4] 韩曙鹏,徐樑华,曹维宇,等.成纤过程中PAN纤维聚集态结构的形成[J].新型炭材料,2006(1):54-58.
Han Shupeng, Xu Lianghua, Cao Weiyu, et al. Aggregate states of PAN in the process of fiber formation[J]. New Carbon Materials, 2006(1):54-58.
- [5] 张利珍,吕春祥,吕永根,等.聚丙烯腈纤维在预氧化过程中的结构和热性能转变[J].新型炭材料,2005(2):144-150.
Zhang Lizhen, Lyu Chunxiang, Lyu Yonggen, et al. The structure and thermal performance of PAN fibers during oxidative stabilization[J]. New Carbon Materials, 2005(2):144-150.
- [6] 岳奇伟,吕永根,徐敏端,等.聚丙烯腈纤维预氧化工艺条件对孔隙结构的影响[J].合成纤维,2010,39(2):18-20,30.
Yue Qiwei, Lyu Yonggen, Xu Minduan, et al. The effects of thermal stabilization processing on the pore structure of polyacrylonitrile fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2010, 39(2):18-20, 30.
- [7] 朱才镇,郭靖,刘小芳,等.高性能聚丙烯腈碳纤维中纳米级微孔分析表征研究[J].高分子通报,2014(2):117-121.
Zhu Caizhen, Guo Jing, Liu Xiaofang, et al. Study on nano-scale microvoid characterization for typical carbon fibers[J]. Polymer Bulletin, 2014(2):117-121.
- [8] 朱镇,何州文,白会涛,等.牵伸对聚丙烯腈纤维晶态结构的影响及调控[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):50-53.
Zhu Zhen, He Zhouwen, Bai Huitao, et al. Influence and regulation on the crystal structure of polyacrylonitrile fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(10):50-53.
- [9] 赵根祥,陈顺英. PAN纤维低温热氧化过程的结构变化[J].合成纤维工业,1999(2):13-16.
Zhao Genxiang, Chen Shunying. Study on structural transformation of pan fiber during low-temperature thermo-oxidative process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 1999(2):13-16.
- [10] 华中,杨玉蓉,袁媛,等.聚丙烯腈纤维预氧化过程中微观结构的演变[J].材料工程,2009(9):61-65.
Hua Zhong, Yang Yurong, Yuan Yuan, et al. Microstructure evolution of polyacrylonitrile fibers during preoxidation[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(9):61-65.
- [11] Li Xiaoyun, Tian Feng, Gao Xueping, et al. WAXD / SAXS study and 2D fitting (SAXS) of the microstructural evolution of PAN-based carbon fibers during the pre-oxidation and carbonization process[J]. New Carbon Materials, 2017, 32(2):130-136.
- [12] Zhu Caizhen, Yu Xiaolan, Liu Xiaofang, et al. 2D SAXS / WAXD analysis of pan carbon fiber microstructure in organic / inorganic transformation[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(5):823-832.
- [13] 于美杰.聚丙烯腈纤维预氧化过程中的热行为与结构演变[D].济南:山东大学,2007.
Yu Meijie. Thermal behavior and structural evolution during oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers[D]. Jinan: Shandong University, 2007.
- [14] 王彬,赵纯,张静,等.聚集态结构对聚丙烯腈纤维物理收缩的影响[J].北京化工大学学报:自然科学版,2012,39(1):48-52.
Wang Bin, Zhao Chun, Zhang Jing, et al. Effect of aggregation structure on the physical shrinkage of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2012, 39(1):48-52.
- [15] 许璐,柏莲桂,颜廷姿,等.同步辐射小角和广角X射线散射在 高分子材料研究中的应用[J].高分子通报,2010(10):1-26.
Xu Lu, Bai Liangui, Yan Tingzi, et al. Application of synchrotron radiation small and wide angle x-ray scattering in the research of polymer materials[J]. Polymer Bulletin, 2010(10):1-26.
- [16] Gupta A, Maiti A. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(7):2 409-2 416.
- [17] Kaburagi M, Bin Y, Zhu D, et al. Small angle X-ray scattering from voids within fibers during the stabilization and carbonization stages[J]. Carbon, 2003, 41(5):915-926.
- [18] Thünemann A F, Ruland W. Microvoids in polyacrylonitrile fibers: A small-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2000, 33(5):1 848-1 852.