

PAN 纤维热松弛行为控制与聚集态结构调控

Regulation of thermal relaxation behavior and aggregation structure of polyacrylonitrile fiber

康 宸, 刘 倓, 武 帅, 赵雅娴, 徐樛华
(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部
重点实验室, 北京 100029)

KANG Chen, LIU Tan, WU Shuai, ZHAO Ya-xian,
XU Liang-hua

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers
(Ministry of Education), Beijing University of Chemical
Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 聚丙烯腈(PAN)纤维在纺丝过程中会形成受迫高弹形变,在受热条件下会出现物理收缩为代表的热松弛行为,发生解取向。通过热力学分析仪(TMA),动态力学分析仪(DMA),广角 X 射线衍射法(WAXD)等手段研究 PAN 纤维的热松弛行为,并且通过张力和温度对其进行控制。结果表明: PAN 纤维纺丝过程形成的高弹形变约占 10% 以上,在高温下会迅速回复发生解取向。通过施加适当的张力和提高温度可以在不损失取向结构的同时将高弹形变转化为塑性形变。在张力和温度的作用下,纤维内部聚集态结构重排,分子链取向进一步提高,晶态结构进一步完善,纤维尺寸稳定性提高 50% 以上。研究表明经此方法处理的碳纤维微晶沿分子链排列更加规整,性能得到了有效提升。

关键词: PAN 纤维;碳纤维;热松弛;聚集态结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001600

中图分类号: TQ342.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)04-0165-07

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN) fibers which formed high-elastic deformation during the spinning process, have thermal relaxation behavior in the heat conditions, such as thermal shrinkage with disorientation. The thermal relaxation behavior of PAN fibers was investigated by thermomechanical analyzer (TMA), dynamic mechanical analyzer (DMA), wide-angle X-ray diffraction (WAXD). And PAN fibers aggregation structure changed by tension and temperature were analyzed. The results show that the forced high-elastic deformation in PAN fibers accounts for more than 10% which leads to disorientation at high temperature. With structure rearrangement under controlled conditions, the high-elastic deformation in PAN fibers can be transferred to plastic deformation by appropriate tension and temperature imposed to fibers without orientation structure loss. By imposing tension and temperature, further improvement is achieved in the regularity of aggregation structure and the orientation of the molecular chain, crystalline structure, and dimensional stability increase by more than 50%. The crystallites of PAN based carbon fibers treated by this method are more regularly arranged along the molecular chain, and the performance has been improved effectively.

Key words: polyacrylonitrile fiber; carbon fiber; thermal relaxation; aggregation structure

碳纤维是一种高比强度、高比模量的重要纤维材料,一般由特定前驱体经过炭化制得^[1-2]。聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)纤维是制备碳纤维的重要前驱体之一。PAN 制备碳纤维的过程属于固相成炭,在

炭化过程中除了有机向无机转化发生的复杂的化学反应之外,还存在着同样复杂的物理变化过程。近年来,学者对 PAN 基碳纤维的预氧化炭化中化学变化的研究较多,但是对其中的物理变化的关注相对有限。特

别是 PAN 纤维在纺丝和预氧化阶段,在高温作用下纤维内部会存在较明显的松弛行为。这种在热的作用下分子运动状态的改变会影响纤维取向结构和晶态结构,进而对纤维模量等力学性能产生影响。

尺寸稳定性是化学纤维需要关注的性能指标之一,不仅因为这代表了温度和应力作用下纤维的应变表现,而且因为在内部熵弹回复力和外部应力的联合影响下纤维聚集态结构会发生显著改变,最终导致纤维性能的变化^[3-4]。经研究发现,PAN 纤维的取向结构在炭化过程中逐步“遗传”至碳纤维^[5-6]。因此,纺丝阶段“在线”控制 PAN 纤维的热松弛行为,促进形成良好取向与晶态结构至关重要。本工作通过热力学分析仪、动态力学分析仪和广角 X 射线衍射等手段研究了 PAN 纤维的热松弛行为,并利用张力和温度对其进行控制。

1 实验

1.1 样品制备

本工作所用样品是实验室制备的三元共聚 PAN 聚合物经湿法纺丝制得,共聚物的组成为丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和衣康酸(IA),摩尔比为 99 : 0.5 : 0.5,纺丝液固含量为 22%。

样品分为原丝组和热松弛控制组。原丝组为不同分子量和不同牵伸倍数的原丝样品。由纺丝液经过凝固浴、沸水牵伸、水洗、蒸汽牵伸、热定型制得。样品具体见表 1。

表 1 不同分子量和牵伸 PAN 纤维样品参数

Table 1 Parameters of PAN fibers with various molecule mass and stretching

Sample	\bar{M}_n	Stretching ratio
LMW4	17150	4
LMW6	17150	6
MMW6	43356	6
HMW6	48723	6

热松弛控制组样品在纺丝热定型阶段分别利用张力、温度处理后制得。由于实际纺丝过程控制应变而非控制应力,因此张力的处理通过调整前后辊速来实现。未经热定型处理的样品记为 UT,张力控制样品处理温度为 155 ℃,应变分别为 -5%,0,+5%的样品记为 SC,DC,JZ;温度控制的样品均为 +10%牵伸,处理温度分别为 155,166,180,190,210,230 ℃。

1.2 样品表征方法

对得到的 10 组样丝,进行动态力学热分析

(DMA),声速法,热力学分析(TMA),DSC,XRD 测试,通过纤维的内应力变化、宏观尺寸收缩、全取向因子、玻璃化转变温度和晶区取向因子的变化,从各个方向和角度对通过改变热处理温度和张力控制后的 PAN 纤维的热松弛行为和控制聚集态结构的变化进行表征与研究。

DMA 采用 Q800 动态力学分析仪,升高温度的范围为 40~200 ℃,空气气氛,升温速率为 5 ℃/min,频率为 50 Hz,泊松比为 0.44,测试时取 15~20 mm 样丝,将样品束丝纤维固定在夹具中,在定长模式下升温,测试内应力随温度的变化。利用多频应变模式升温,测试损耗角正切 $\tan\delta$ 与温度的关系。

TMA 主要采用 Q400 热力学分析仪测定 PAN 纤维宏观尺寸的变化,升温温度范围对应动态热力学分析法的 40~200 ℃,在空气气氛下,和 DMA 一样的速率升温,纤维的原始长度通过测量确定为 22 mm 左右(由仪器夹具测定),测定其尺寸变化量与温度之间的关系。

声速法测试采用中国科学院化学所研制的声速仪(声频 3900 Hz),通过声速法测定 PAN 原丝的全取向因子。声速法原丝总取向公式:

$$f_{\text{total}} = 1 - \left(\frac{C_u}{C_x}\right)^2 \tag{1}$$

式中: C_u 为 PAN 在各向同性状态下的理论声速,取 2.1 km/s; C_x 为样品实测的声速。

将制好样的 PAN 纤维或粉末样品放在样品台上,XRD(PertPRO 型)的扫描角度 5°~55°,扫描速率 0.089 (°)/s,从而得到样品的 XRD 扫描曲线,并利用结晶度和晶粒尺寸的公式进行计算,然后用软件对 XRD 谱图进行分峰拟合,可得到相关参数。

利用式(2)计算晶区取向:

$$f_c = \frac{180^\circ - H}{360^\circ} \tag{2}$$

式中: H 为方位角曲线半宽高。

利用式(3)计算结晶度:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \tag{3}$$

式中: A_c 为结晶峰的面积; A_a 为非结晶峰的面积。

利用谢乐公式计算晶粒尺寸:

$$L_{(100)} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{4}$$

式中: λ 为 X 射线衍射波波长,为 0.1541 nm; K 为形状因子,为 0.89; β 为(100)晶面衍射峰的半高宽; θ 为(100)晶面对应的 Brag 衍射角。

碳纤维力学性能测试:样品用环氧 618 胶液制成

样条烘干,然后采用万能材料试验机对碳纤维的力学性能进行测试。

2 结果与分析

2.1 PAN 纤维热松弛行为

PAN 纤维在纺丝成纤的过程中经过凝固浴置换和导辊牵伸,纤维内部经由双扩散和牵伸取向建立起相对稳定的聚集态结构。在纤维纺丝过程中,PAN 分子链在牵伸剪切作用下逐步伸展,这种状态只是暂时被保留。在高温长时间的情况下,分子链将松弛到平衡状态——“无规线团”的构象^[6-7]。这种在温度和时间作用下的松弛行为就是 PAN 纤维的热松弛现象。热松弛行为的主要表现为内应力的释放和宏观尺寸的收缩^[8-10]。

图 1 是 PAN 原丝从室温到 200 ℃ 的 DMA 和 TMA 曲线。首先从 DMA 曲线中可以观察到,在温度达到约 55 ℃ 以上时纤维出现了指向其内部的应力,并且随着温度升高逐渐增大,一直到 160 ℃ 左右达到最大值后开始下降。这说明在温度升高后,纤维内部会出现显著的回缩趋势。同时在原丝 TMA 曲线可以得到佐证,纤维宏观尺寸在约 55 ℃ 开始收缩,随着升温收缩加快,之后在 160 ℃ 附近趋于缓和。

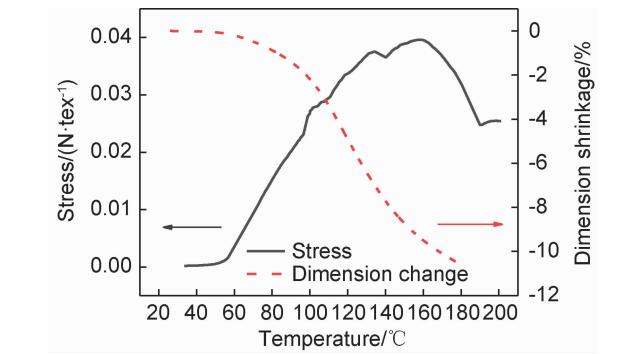


图 1 PAN 纤维 DMA 和 TMA 曲线
Fig. 1 DMA and TMA curves of PAN fiber

对于 PAN 分子而言,由于其结晶熔融温度高于分解温度,在 PAN 分子出现黏流态之前已经发生了分解。所以 PAN 分子只有两态,即玻璃态和高弹态。图 2 是 PAN 原丝 $\tan\delta$ 温度曲线。从图 2 可以看到,PAN 分子主要存在两种转变: β 松弛和 α 松弛。 β 松弛是小结构单元的转变,一般认为是纤维晶区发生一定的晶区相转变所致; α 松弛是较大的结构单元开始发生运动,大部分学者认为此时发生了非晶区分子链的解缠结^[11-12]。其中, α 松弛温度下,链段开始运动,PAN 分子进入橡胶态。在该温度以上时,被拉伸取向

的 PAN 分子呈现类似橡胶拉伸回复的熵弹回复行为。PAN 分子的 DMA 测得的 $\tan\delta$ 转变可以看到 PAN 分子的 α 松弛温度和 β 松弛温度分别约为 80 ℃ 和 120 ℃。

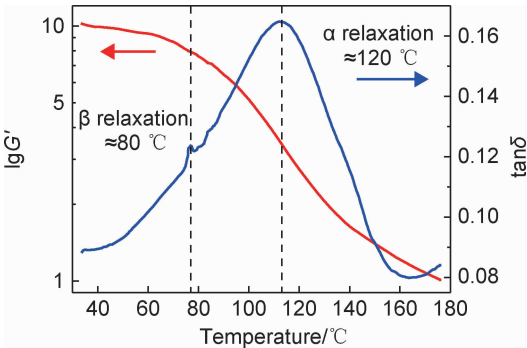


图 2 PAN 原丝 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 2 $\tan\delta$ -temperature curves of PAN fiber

图 3 为不同分子量和不同牵伸倍数制得的 PAN 原丝样品的 TMA 曲线,反映了纤维室温到 200 ℃ 的尺寸收缩变化。从图 3 可以看到,PAN 纤维在高温下都会发生收缩而且收缩量较大。其中 PAN 纤维牵伸倍数越大则高温下尺寸收缩量越大。在牵伸倍数一致的情况下,分子量对尺寸收缩量的影响相对有限,但是初始收缩温度随分子量增大而降低。总体来看,PAN 纤维在室温到 200 ℃ 区间内尺寸收缩量可以达到 8%~10% 左右。其具体的收缩量受聚合物分子量、立构规整度、牵伸倍数、纺丝工艺的影响^[4,8]。由此可见,PAN 原丝在 PAN 的高温下物理收缩过程就是 PAN 分子的热松弛过程,该过程也是纺丝形成的受迫高弹形变的回复过程。因此,测试纤维的高温尺寸收缩量可以表征出 PAN 纤维中高弹形变的情况,从而达到控制并逐渐消除的目的,进而提升 PAN 纤维的聚集态结构稳定性和产品尺寸稳定性。

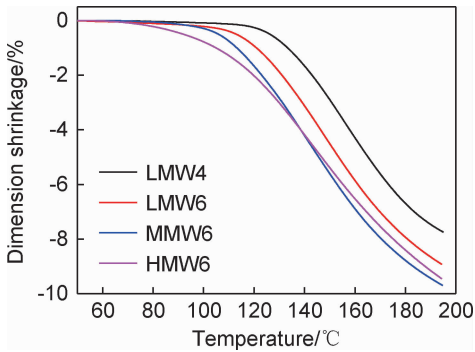


图 3 不同 PAN 纤维样品的尺寸收缩对比
Fig. 3 Thermal shrinkage of various PAN fibers

2.2 热松弛行为控制

高分子材料的最大特点之一就是本身具有黏弹性,按照经典的黏弹性理论,线性聚合物加工过程中的总形变可以看成由弹性形变、高弹形变和塑性形变三部分所组成。从形变性质来看包括可逆形变(弹性形变,高弹形变)和不可逆形变(塑性形变)两部分,当加工温度高于玻璃化转变温度以致聚合物处于黏流态时,聚合物的形变发展则以黏性形变为主。此时,聚合物黏度低流动性大,易于成型;同时由于塑性形变的不可逆性,提高了制品的长期使用过程中的尺寸稳定性。流动中大分子因伸展而储藏了弹性能,当引起流动的外力消除后,伸展的大分子恢复蜷曲的过程就产生了高弹形变,如果这种弹性能储存于制品中,还会引起纤维的形状或尺寸的改变,降低制品的尺寸稳定性,有时还使制品出现内应力^[12-13]。PAN 分子的热松弛行为就是受迫高弹形变回复的过程。

PAN 纤维在纺丝阶段,牵伸作用对纤维施加张力,使得纤维发生形变,由于 PAN 具有黏弹性,形变响应相对复杂。这种形变有可以瞬时回复的弹性形变,在纺丝结束后可以马上得到回复,而且这种形变占比相对较小。相对较大的是在牵伸过程中发展出来的塑性形变,这部分是纤维各结构单元在牵伸张力的作用下移动重排,形成择优取向的规整结构,是构成纤维结构的主要部分。还有一部分是受迫高弹形变,纤维在纺丝过程中工艺温度一般在玻璃化转变温度之下,

这时纤维内部的聚合物分子处于玻璃态,各种结构单元还不能自由运动,主要存在小结构单元的振动和转动状态。在纺丝过程中,纤维内部 PAN 分子的各种结构单元受拉伸应力沿着纤维轴向拉伸运动,到达新的位置^[6-7]。该过程类似于橡胶被拉伸后分子链向着外力方向被拉直,发生了较大的形变。纤维在多级牵伸的作用下,总牵伸倍数可以达到 10 倍以上,相较于初生纤维而言,形变量可谓十分巨大。同时,这种形变在纤维到达玻璃化转变温度以上即进入橡胶态(或高弹态)以后可以回复到初始状态。因此,纤维这时发生的是高弹形变,这部分形变是可以回复的。

这种受迫高弹形变回复的过程可以用 Burger 方程描述^[13]。根据该理论公式,对热松弛行为的控制可以从两个方向入手。

首先,可以提升热处理过程的张力,当张力提升时,处理阶段新产生的塑性形变和高弹形变会进一步增长,可以部分抵消原有高弹形变恢复所造成的不利影响。通过 DMA 和 TMA 对不同张力处理纤维的热应力和尺寸收缩进行测试对比,结果见图 4,可见采用更大的张力处理纤维,不仅不能有效地消除纤维内部存在的热应力,尺寸收缩量也进一步增加。这是因为当张力施加后,原有的高弹形变恢复被一定程度上抑制,同时新的高弹形变被发展出来。因此,这种单纯施加张力手段并不能有效抑制 PAN 纤维的热松弛行为。

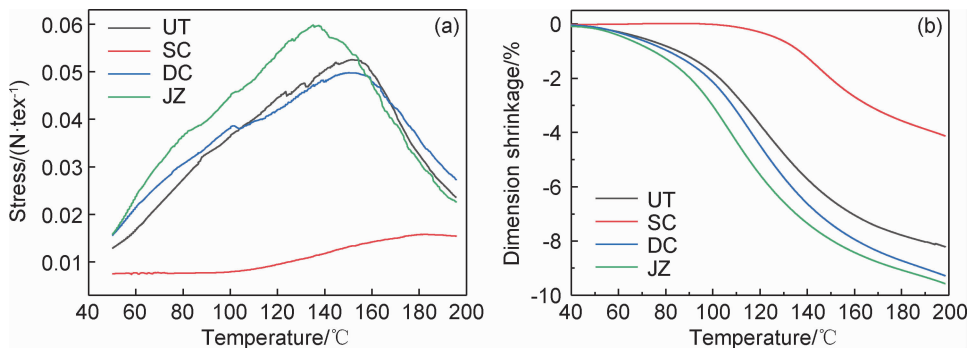


图 4 不同张力处理纤维的热应力对比(a)和尺寸收缩对比(b)

Fig. 4 Thermal stress(a) and thermal shrinkage(b) of fibers with various treat tensions

其次,温度和时间也可以作为转化高弹形变的手段。在温度上升时,分子的链段黏度、高弹模量等结构参数会显著下降,分子运动更倾向于呈现类似黏流特性。有研究表明,升高热处理温度可以更加高效地消除纤维内应力^[14-15]。因此在施加适当张力的前提下,采用提高热处理温度来对纤维进行处理。图 5 是施加 +10% 牵伸并提高处理温度样品的 DMA 和 TMA 曲线。可以看到,随着热处理温度的提高,纤维的内应力

和尺寸收缩量都有显著下降。处理温度从 155 °C 提高到 210 °C 后,纤维最大热应力和最大尺寸收缩量降低了 50% 左右。

2.3 控制热松弛行为对聚集态结构的影响

黄显雯等^[16]研究了热定型阶段牵伸率对 PAN 原丝全取向因子的影响,发现随着热定型张力的增加,分子链取向随之增加。本工作通过对不同张力处理纤维样品进行声速取向测试后,结果见表 2,规律与文献报

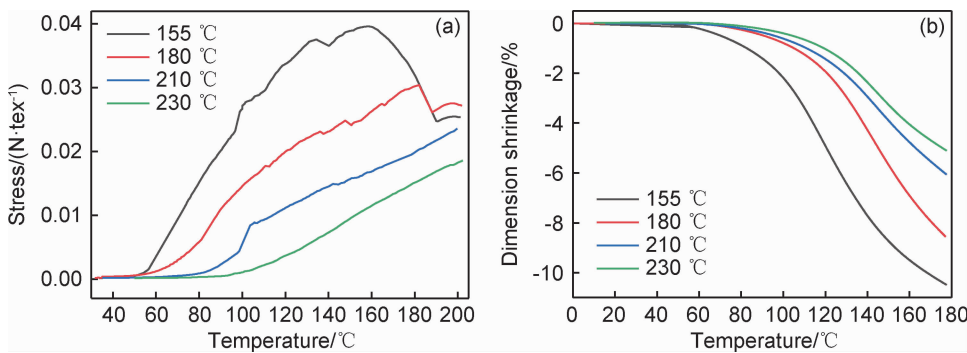


图 5 不同温度处理纤维的热应力对比(a)和尺寸收缩对比(b)
Fig. 5 Thermal stress(a)and thermal shrinkage(b) of fibers with various treat temperatures

表 2 不同张力处理纤维结构参数

Table 2 Structure parameters of fibers with various stress treated

Sample	f_{total}	f_c	$X_c/\%$	L_c/nm
UT	0.4825	0.9541	71.62	8.73
SC	0.3916	0.9435	67.42	9.36
DC	0.5909	0.9579	72.17	8.49
JZ	0.6571	0.9588	76.37	7.68

道一致。说明热处理阶段牵伸对纤维的全取向因子有较大影响。但是该研究中没有指明晶区取向和非晶区取向的影响。利用 XRD 测试不同张力处理纤维的晶区取向发现(表 2),纤维的晶区取向与分子链取向变化趋势一致,但是变化幅度有限,与分子链取向的变化幅度相比,晶区取向相对变化较小,说明取向的变化主要来自非晶区取向变化的贡献。因此,热处理阶段张力对取向的影响主要作用于纤维的非晶区。经 WAXD 测试的不同张力的晶态结构变化,可以发现不施加张力处理纤维,其结晶度有所下降,但是晶粒尺寸有所上升。当施加适当张力后,纤维结晶度随之上升,由此可以看到在张力作用下,分子内部发生结构重排,部分非晶区分子在张力作用下排列进入晶区^[12,17];从表 2 可以看到,纤维中总取向因子随张力提高,但是晶粒尺寸却出现一定程度的下降,说明只施加张力可以有效提高分子链取向,但不利于晶粒尺寸的增长。

图 6 为张力和温度同时作用下 PAN 原丝分子链取向度的变化。在一致的张力水平下,随着处理温度的升高,分子链在抑制热松弛的情况下,整体更倾向于沿纤维轴向择优排列,分子链的总取向水平进一步提升,分子链规整性得到提高。

图 7,8 是不同温度处理纤维的晶态结构变化。从图中可以看到:随着热处理温度的上升,纤维的结晶度几乎没有变化,且结合分子链取向的上升可以看出,随着热处理温度的提升,伴随着张力的作用,非晶区分子规整度提升,使得纤维内部结构更加完善。同时,晶粒

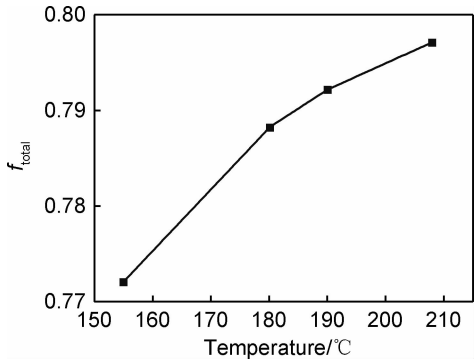


图 6 不同温度处理纤维的分子链取向变化
Fig. 6 Changes in orientation degrees of fibers with various treat temperatures

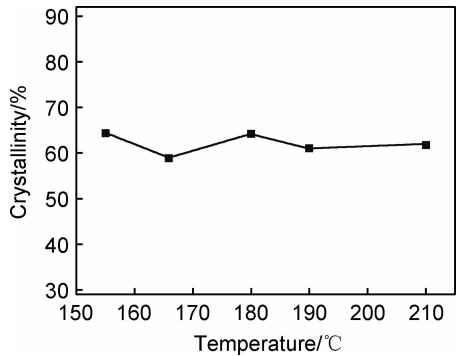


图 7 不同温度处理纤维结晶度变化
Fig. 7 Changes in degree of crystallinity of fibers with various treat temperatures

尺寸随处理温度的上升而增大,这也侧面说明了利用高温和牵伸张力共同作用可以使得纤维内部结构得到重排。

2.4 聚集态结构变化对性能的影响

采用施加张力高温热处理的 PAN 纤维经过最优炭化工艺制成碳纤维,再将碳纤维样品制样后在万能拉力机上测试其拉伸强度,结果见图 9(a)。随着热处理温度的上升,相应碳纤维的拉伸强度呈现出上升趋势,但是在更高温度下拉伸强度有所下降。

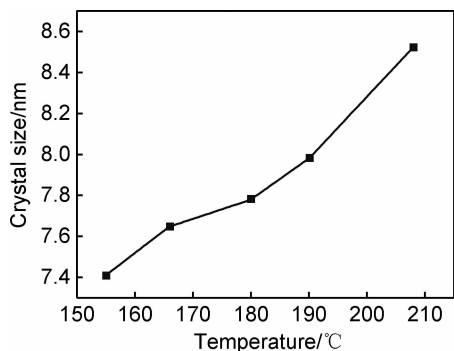


图 8 不同温度处理纤维晶粒尺寸变化

Fig. 8 Crystal size of fibers with various treat temperatures

利用 WAXD 对碳纤维样品进行方位角扫描,根

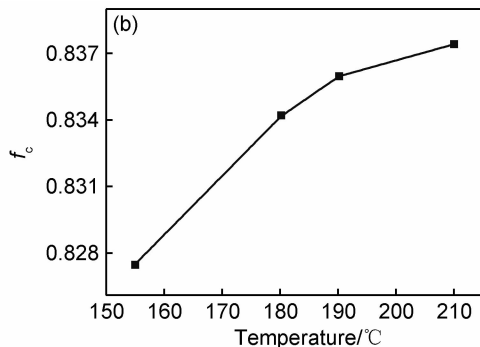
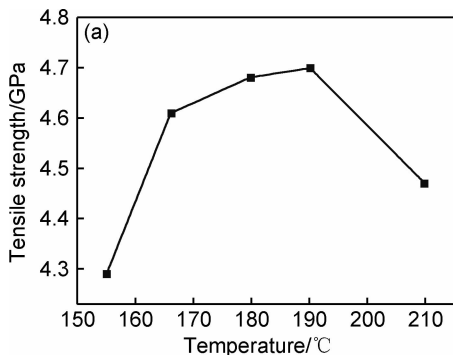


图 9 碳纤维纤维力学性能与结构 (a)拉伸强度;(b)晶区取向

Fig. 9 Mechanical property and structure of carbon fibers

(a) tensile strength; (b) crystalline orientation

3 结论

(1) PAN 纤维纺丝过程会形成受迫高弹形变,该形变受热后迅速回复导致纤维发生尺寸收缩。PAN 纤维在 180 °C 左右尺寸收缩量可达到 10% 以上,同时纤维内部发生解取向,部分破坏了纺丝过程所建立的聚集态结构。

(2) 通过施加适当张力和提高温度处理 PAN 纤维,可以在不损失取向结构的同时将纤维内部的可回复形变转化为不可回复形变。利用施加牵伸的方式热处理可以发展出新的高弹形变,但是可以进一步发展 PAN 纤维取向结构,纤维的总取向度和非晶区取向会有所上升。

(3) 纤维热定型过程中,在张力和温度的作用下,纤维内部聚集态结构重排,分子链取向进一步提高,晶态结构进一步完善,纤维尺寸稳定性提高 50% 以上,达到了调控聚集态结构的目的。

(4) 经过高温和施加张力的方式热处理后的 PAN 纤维制得的碳纤维微晶沿分子链排列更加规整,纤维晶区取向随处理温度提高而提高。一定范围内,碳纤

据公式计算其晶区取向,结果见图 9(b)。从图中可以看到,随着热处理温度的提高,碳纤维晶区取向有着明显的上升趋势。这说明在施加适当的张力和温度处理后,PAN 原丝的热松弛行为部分被抑制,其良好的取向结构可以被保持,并遗传到碳纤维上^[18]。但是在更高温度下,拉伸强度和取向的增长不一致。根据分析,这种强度的下降可能由于在高温下结构变化较快,温度和张力出现一定程度的不匹配,使得纤维内部产生结构缺陷,这种缺陷遗传到碳纤维上,造成了强度的下降。综上所述,在一定范围内,抑制 PAN 原丝热松弛行为可以获得良好的取向结构,并有助于提升碳纤维的力学性能。

维力学性能随处理温度有所上升。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 189.
HE F. Carbon fiber and graphite fiber [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 189.
- [2] PARK S J, LEE S Y. History and structure of carbon fibers[M]// Carbon Fibers. Berlin: Springer, 2015: 1-30.
- [3] 王占武, 韩健, 张永明, 等. 聚丙烯腈基原丝的沸水收缩率对碳纤维性能的影响[J]. 新型炭材料, 1996, 11(4): 32-34.
WANG Z W, HAN J, ZHANG Y M, et al. Effect of boiling water shrinkage of polyacrylonitrile precursor fibers on properties of carbon fibers[J]. New Carbon Materials, 1996, 11(4): 32-34.
- [4] 王启芬, 王成国, 于美杰, 等. XRD 研究沸水热处理对 PAN 原丝结构与性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1458-1461.
WANG Q F, WANG C G, YU M J, et al. Effect of boiling water heat treatment on the microstructure and properties of polyacrylonitrile precursor fibers investigated by XRD[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(9): 1458-1461.
- [5] 赵洪江. PAN 原丝取向与碳纤维模量的相关性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
ZHAO H J. Study on correlation between polyacrylonitrile precursor orientation and tensile modulus of carbon fiber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.

- jing;Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [6] 焦娜. 聚丙烯腈碳纤维原丝解取向行为的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
- JIAO N. The dissociation behavior of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [7] 华幼卿,金日光. 高分子物理[M]. 4版. 北京:化学工业出版社, 2013:139.
- HUA Y Q, JIN R G. Polymer physics[M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013:139.
- [8] TRZNADEL M, KRYSZEWSKI M. Thermal shrinkage of oriented polymers[J]. Journal of Macromolecular Science: Part C, 1992, 32(3/4):259-300.
- [9] BAHL O P, MANOCHA L M. Shrinkage behaviour of polyacrylonitrile during thermal treatment[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 1975, 48(1):145-159.
- [10] QIAN B, WU Z, HU P, et al. Studies on macromolecular entanglement II modification of macromolecular entanglements by heat treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(10): 1881-1895.
- [11] SAWAI D, KANAMOTO T, YAMAZAKI H, et al. Dynamic mechanical relaxations in poly(acrylonitrile) with different stereo regularities[J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2839-2846.
- [12] SABET E N, NOURPANAH P, ARBAB S. Quantitative analysis of entropic stress effect on the structural rearrangement during pre-stabilization of PAN precursor fibers [J]. Polymer, 2016, 90:138-146.
- [13] 祖立武. 化学纤维成型工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2014:368.
- ZU L W. Chemical fiber molding technology [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2014:368.
- [14] ZHANG A, JIANG H, WU C, et al. Effect of internal stress on lattice strain in relaxed heat set pet filaments[J]. Textile Research Journal, 1985, 55(7):387-393.
- [15] GUPTA A K, MAITI A K. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(7): 2409-2416.
- [16] 黄显雯,王微霞,欧阳琴,等. 热定型张力对 PAN 原丝结构与性能的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2011, 36(6):13-16.
- HUANG X W, WANG W X, OUYANG Q, et al. Effect of heat setting tension on the structure and properties of polyacrylonitrile precursor fibers [J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2011,36(6):13-16.
- [17] MEINL J, KIRSTEN M, CHERIF C, et al. Influence of PAN-fiber stretching during thermal treatment on the stabilization reactions[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2016, 7(3):282-293.
- [18] OUYANG Q, CHEN Y, WANG X, et al. Supramolecular structure of highly oriented wet-spun polyacrylonitrile fibers used in the preparation of high-performance carbon fibers[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(12):1-10.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金联合基金项目(U1362205);国家高技术研究发展计划项目(2015AA03A202)
- 收稿日期:**2017-12-25;**修订日期:**2019-11-17
- 通讯作者:**徐桦华(1960—),男,研究员,博士生导师,主要从事高性能聚丙烯腈基碳纤维的研究,联系地址:北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学碳纤维及复合材料研究所(100029),E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

(本文责编:解 宏)