

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20171003108

静电纺聚丙烯腈/石墨烯碳纳米纤维的 结构与性能

田银彩, 张浩鹏, 李博琛, 康广杰, 李根宇

(河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要 为研究石墨烯和不同预氧化条件对碳纳米纤维结构的影响, 采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈(PAN)/石墨烯纳米纤维, 然后通过预氧化和炭化处理获得碳纳米纤维。借助傅里叶红外变换光谱仪、X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、激光显微拉曼光谱仪和扫描电子显微镜研究预氧化丝和碳纳米纤维的结构变化。结果表明: 预氧化处理过程中, PAN 分子发生脱氢、环化和氧化反应, 最终形成稳定的梯形结构; 随着预氧化温度的升高, PAN 纤维的相对环化率、芳构化指数和环化度逐渐提高; 石墨烯的加入提高了碳纳米纤维的石墨化程度, 对脱氢、环化反应有一定的抑制作用, 从而降低碳纳米纤维的断裂程度; 当预氧化温度为 260 °C 时, 新的纤维结构已基本形成。

关键词 聚丙烯腈; 石墨烯; 静电纺丝; 预氧化处理; 炭化处理

中图分类号: TQ 342 文献标志码: A

Structure and properties of electrospun polyacrylonitrile/ graphene carbon nanofibers

TIAN Yincai, ZHANG Haopeng, LI Bochen, KANG Guangjie, LI Genyu

(Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract In order to study the effect of graphene addition and different preoxidation conditions on the structure of pre-oxidized fibers and carbon nanofibers, polyacrylonitrile (PAN) nanofibers were prepared by electrospinning. And then carbon nanofibers were obtained by preoxidation and carbonization. Finally, the structural change of pre-oxidized fibers and carbon nanofibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, Raman spectrometer and scanning electron microscopy. The results show that a stable trapezoidal structure is formed by the dehydrogenation, cyclization and oxidization reactions of PAN molecules during the preoxidation process. The relative cyclization rate, aromatization index and degree of cyclization of PAN fibers gradually increase with the rise of preoxidation temperature. The addition of graphene improves the graphitization degree of carbon nanofibers and has a certain inhibition effect on the dehydrogenation and cyclization reaction. Therefore, the fracture degree of carbon nanofibers reduces. When the preoxidation temperature is 260 °C, a new structure of the fibers is substantially formed.

Keywords polyacrylonitrile; graphene; electrospinning; preoxidation treatment; carbonization treatment

碳纳米纤维具有比表面积大、质轻、导电导热性能良好等特点, 在复合材料、超级电容器、传感器等领域具有广阔的应用前景。静电纺丝法成本低, 工艺简单, 是目前制备大比表面积、连续纳米纤维最有效、简单的方法之一^[1]。

聚丙烯腈(PAN) 作为制备碳纤维的主要原

料, 由于其在预氧化过程中放热集中, 限制了预氧化速度的提高, 使得预氧化过程耗时长, 因此, 对 PAN 原丝的改性成为制备碳纤维的一个重要研究方向。石墨烯是一种碳原子以 sp^2 杂化轨道组成呈蜂巢状晶格结构的纳米材料, 该特殊结构赋予其优异的力学性能和良好的导电导热性能^[2]。以

收稿日期: 2017-10-12 修回日期: 2018-05-24

基金项目: “纺织新产品开发”河南省工程实验室 2016 年度开放基金项目(GCSYS201610)

第一作者简介: 田银彩(1988—), 女, 讲师, 博士。主要研究方向为高性能纤维及复合材料。E-mail: tianyincai@126.com。

石墨烯作为纳米填料,制备 PAN/石墨烯纤维成为研究的热点。

目前,关于 PAN/石墨烯复合材料的研究主要集中在: PAN/石墨烯复合材料的制备^[3],石墨烯最优添加量的筛选^[4-6]和 PAN/石墨烯复合纤维功能化的研究^[7-10]。且以 PAN/石墨烯纳米纤维为前驱体制备碳纳米纤维的研究主要集中在石墨烯对碳纳米纤维结构和性能的影响^[11-13],而针对石墨烯存在条件下预氧化温度对预氧化丝、碳纤维结构的影响研究较少。本文在 PAN/石墨烯纳米纤维研究的基础上,选取石墨烯质量分数为 0.1%,研究石墨烯的添加以及不同预氧化温度对 PAN 纳米预氧化丝和碳纳米纤维结构的影响,以期对制备优质的碳纳米纤维提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯腈(数均分子量为 80 000),上海金山石油化工股份有限公司; N,N-二甲基乙酰胺,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司; 石墨烯, SE1432,常州第六元素材料科技股份有限公司。

1.2 碳纳米纤维的制备

采用 TL-Pro-10 W 型高压静电纺丝机,分别制备 PAN(质量分数为 15%) 纤维和 PAN(质量分数为 15%)/石墨烯(质量分数为 0.1%) 纤维,分别记为 P₀ 和 P₁。静电纺丝工艺参数为:溶液挤出速度 0.6 mL/h,接收距离 20 cm,电压 21 kV。

采用 OTF-1200X 型管式电阻炉在空气气氛中对 2 种 PAN 纤维膜进行预氧化处理。首先以 3 °C/min 从室温分别升到 180、210、240、260、280 °C,然后在相应温度下处理 1 h,得到不同预氧化温度下的预氧化丝。将不同预氧化温度下得到的预氧化丝在 N₂ 气氛中进行炭化处理,以 5 °C/min 的从预氧化温度升至 600 °C,再以 10 °C/min 升至 900 °C,高温处理 30 min 后得到碳纳米纤维。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 分子结构表征

采用 Nicolet iS5 型傅里叶红外变换光谱仪的 ATR 全反射附件对预氧化丝进行红外表征,扫描范围为 4 000 ~ 500 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

环化率 η 计算公式^[14]为

$$\eta = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \times 100\%$$

式中: I_1 和 I_2 分别表示预氧丝在 1 630、2 240 cm⁻¹ 处的吸光度。

1.3.2 晶体结构表征

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,测试管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,样品扫描范围为 10° ~ 70°,扫描步长为 0.08(°)/s。

芳构化指数 A 计算公式^[15]为

$$A = \frac{I_a}{I_a + I_p} \times 100\%$$

式中 I_a 、 I_p 分别为纤维在 $2\theta \approx 25.5^\circ$ 、 $2\theta \approx 17^\circ$ 处的衍射强度。

1.3.3 热性能表征

采用 STA 449 F3 型同步热分析仪在 N₂ 气氛下对预氧化丝热性能进行表征,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 30 ~ 400 °C。

环化度 C 计算公式^[16]为

$$C = \frac{H_u - H_o}{H_u} \times 100\%$$

式中 H_u 、 H_o 分别为 PAN 纳米纤维和预氧化丝在氮气中的放热量 J/g。

1.3.4 石墨结构表征

采用 InVia 型激光显微拉曼光谱仪对碳纳米纤维的结构进行表征,激光波长为 500 nm(氩离子),拉曼位移范围为 2 000 ~ 100 cm⁻¹,光谱分辨率为 1 cm⁻¹。

1.3.5 纤维表观形貌表征

采用 Quanta250 型扫描电子显微镜观察纤维表面形貌,并利用 digimizer 软件随机选取 100 根纤维测量直径,计算纤维直径的统计平均值及标准偏差(SD)。

2 结果与分析

2.1 预氧化纤维的结构与性能分析

2.1.1 预氧化纤维分子结构分析

图 1 示出 PAN 纳米纤维在不同预氧化温度下的红外光谱图。可知, PAN 纤维的主要特征吸收峰位于 1 450、2 240 和 2 940 cm⁻¹ 处,分别代表了一 CH₂ 弯曲振动吸收峰、—C≡N 伸缩振动吸收峰和一 CH₂ 伸缩振动吸收峰^[17],这 3 个峰随着预氧化温度的升高而逐渐减弱。与此同时, 1 580 cm⁻¹ 处附近产生新的吸收峰,说明 PAN 原丝中—CH₂、—C≡N 随着预氧化温度的升高发生脱氢、环化反应而被消耗掉,形成了含有一 C=N、C=C、N—H 的梯形结构^[18-21]。此外,在 1 258 和 810 cm⁻¹ 处附近的吸收峰在预氧化温度为 240 °C 时明显增强, 260 °C 时梯形结构已基本形成,前者为甲基的面内

弯曲振动^[22] ,后者为预氧化过程中发生环化、脱氢反应的结果。

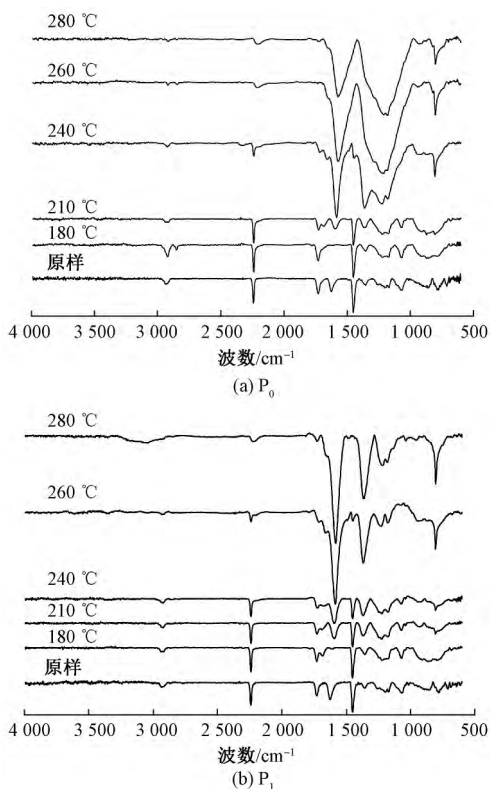


图 1 PAN 纳米纤维在不同预氧化温度下的红外光谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of PAN nanofibers at different preoxidation temperatures

对比图 1 (a)、(b) 发现 ,石墨烯的加入使 1 580 cm⁻¹附近的吸收峰逐渐锐化 ,说明形成更为稳定的 —C=C—C=N— 共轭结构^[23]。1 580、1 258和 810 cm⁻¹处附近的吸收峰在 260 °C 才变得明显 ,说明石墨烯的加入对于氧化反应有一定的抑制作用。

为进一步说明不同预氧化温度下 PAN 纤维发生环化反应的程度 结合图 1 计算其环化率 结果如图 2 所示。

由图 2 可知 ,PAN 纤维的环化率随着预氧化温度的升高而增大 260 °C 后增长速率变得缓慢 ,这主要是因为温度越高 ,氰基发生环化反应的数量越多 相对环化率就越高^[24]。温度为 280 °C 时 ,P₀ 和 P₁ 的环化率分别为 94.7% 和 87.25% ,说明仍有部分氰基残留。对比 P₀、P₁ 发现 ,石墨烯的添加会对 PAN 分子的脱氢、环化反应产生一定的抑制作用。

2. 1. 2 预氧化纤维晶体结构分析

图 3 示出 PAN 纳米纤维不同预氧化温度处理后的 XRD 谱图。可见 与 PAN 纳米纤维相比 ,低温预氧化时 ,在 2θ 为 17°和 29°附近处的 2 个衍射峰

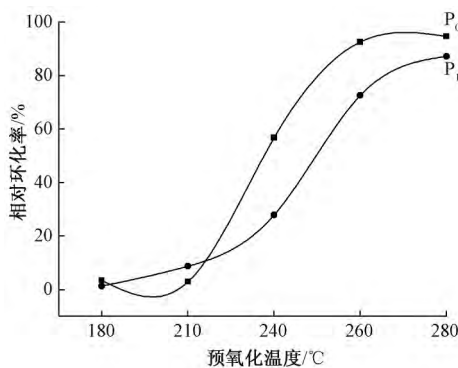


图 2 不同预氧化温度下 P₀、P₁ 的相对环化率
Fig. 2 Relative cyclization rate of P₀ and P₁ at different preoxidation temperatures

随着预氧化温度的升高而逐渐增强 峰宽变窄 ,主要是因为低温预氧化处理为 PAN 分子链的运动提供了足够能量和充分时间 ,使得微晶结构得到完善 晶粒尺寸增大^[25]。当预氧化温度高于 240 °C 时 2 个衍射峰的强度逐渐减弱直至消失 ,表明纤维的有序性和结晶度降低。同时 ,在 2θ 为 25.5°处出现新的衍射峰 ,这主要是 PAN 的无定形峰 ,说明 PAN 分子的晶区结构被破坏 ,开始形成新的结构。

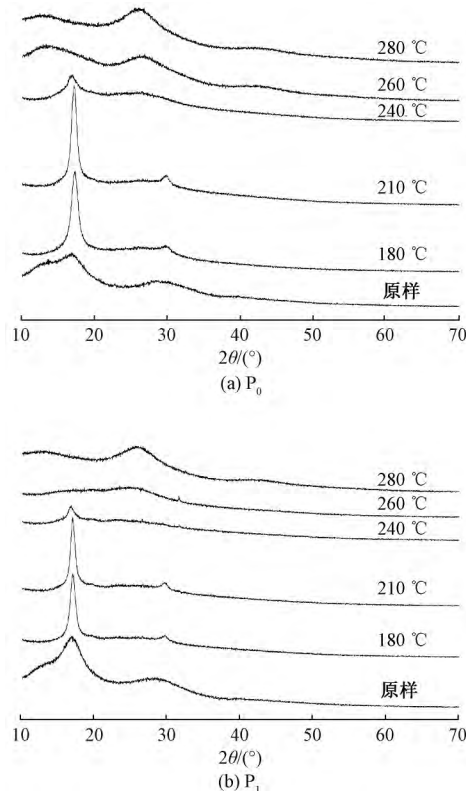


图 3 PAN 纳米纤维不同预氧化温度的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of PAN nanofibers at different preoxidation temperatures

PAN 纤维在 2θ 为 17°和 25.5°附近有 2 个典型的特征峰 ,后者主要为无定型结构 ,表明环化反应后形成新的结构 ,因此 ,根据芳构化指数计算 PAN 纤

纤维的预氧化反应的程度^[15],结果如图 4 所示。可见,石墨烯的添加并没有对预氧化程度产生较大的影响,180~210℃时芳构化指数呈降低趋势,主要是因为低温预氧化处理阶段 2θ 在 25.5° 附近的衍射峰较为微弱,几乎分辨不出来,很难得到精确的 A 值,所以芳构化指数指标适合反映高温预氧化条件对 PAN 纤维预氧化程度的影响。当预氧化温度高于 210℃时,预氧化程度随着温度升高而递增,表明纤维原有的晶体结构逐渐向非晶转变,逐渐形成新的序态结构,石墨烯的芳构化指数为 52.73%,当预氧化温度为 260℃时,其芳构化指数已接近石墨烯,当预氧化温度为 280℃时, P_1 的芳构化指数为 55.47%。

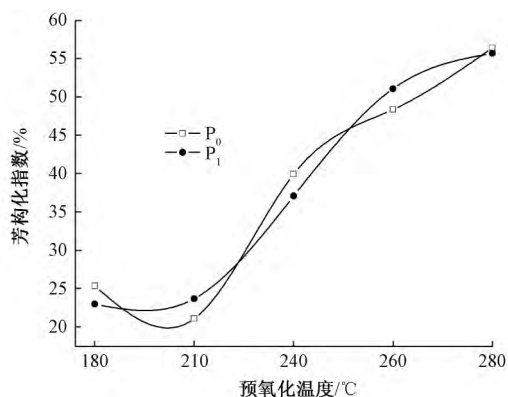


图 4 PAN 纳米纤维 P_0 和 P_1 在不同预氧化温度下的芳构化指数

Fig. 4 Aromatization index of PAN nanofibers at different preoxidation temperatures

2.1.3 预氧化纤维热性能分析

图 5 示出 PAN 纳米纤维不同预氧化温度处理后的 DSC 曲线。可见,随着预氧化温度的升高,放热峰的面积逐渐减小,说明氰基的含量随着预氧化温度的升高逐渐减少。另外,添加石墨烯后,随着预氧化温度的升高,放热峰向低温方向偏移且发生宽化,说明石墨烯的添加对环化反应有一定的抑制作用。

氰基的环化反应为放热反应, P_0 和 P_1 在不同预氧化温度下的环化度计算结果如图 6 所示。可知,随着预氧化温度的升高, P_0 和 P_1 的环化度逐渐增加,但对于 P_0 预氧化温度在 210~240℃时环化度出现大幅提高,而 P_1 预氧化温度在 240~260℃时才出现大幅增加,再次印证了石墨烯的添加对环化反应有一定的抑制作用。这可能是因为 PAN 与石墨烯之间 $\pi-\pi$ 相互作用阻碍了电荷的传递,抑制环化反应的进行;另一种原因可能是由于石墨烯具有良好的导电导热性,使得预氧化过程中各种反应产生的热量能够及时释放到环境中,降低反应的

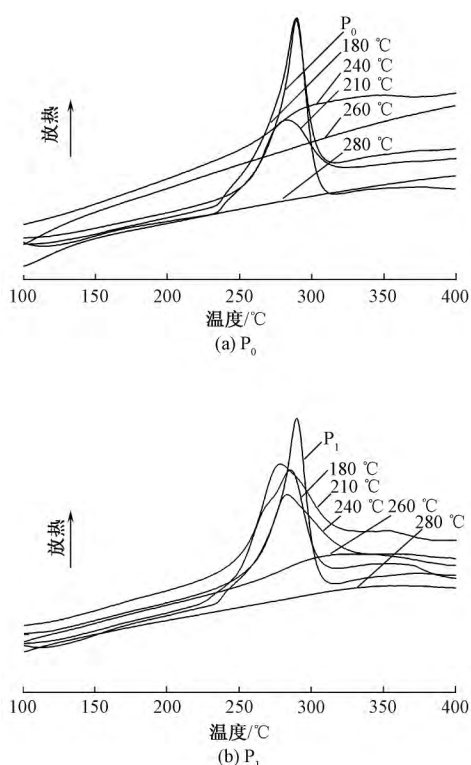


图 5 PAN 纳米纤维不同预氧化温度下的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of PAN nanofibers at different preoxidation temperatures

总热量,显示出石墨烯的添加使得 PAN 的放热反应变得缓和。

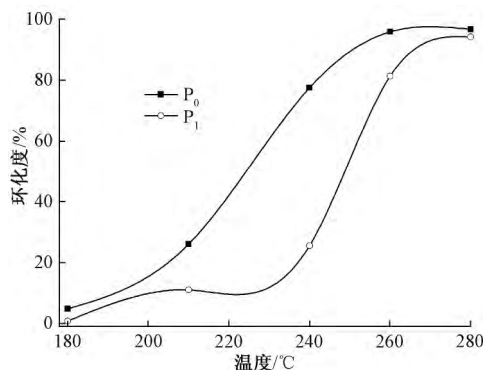


图 6 PAN 纳米纤维在不同预氧化温度下的环化度
Fig. 6 Cyclization degree of PAN nanofibers at different preoxidation temperatures

2.2 碳纳米纤维的结构与性能分析

2.2.1 石墨结构分析

图 7 示出碳纳米纤维的拉曼光谱图。可知,PAN 纤维经过低温炭化处理在拉曼光谱图中会出现 2 个强峰。如果碳材料中具有完整的 sp^2 杂化结构,在 1580 cm^{-1} 处会出现 1 个强的共振峰(G 峰),其峰的强度用来表征碳材料石墨结构的完整性;如果石墨化程度较低,除 G 峰外,在 1360 cm^{-1} 处还会有 1 个 D 峰,该峰的强弱主要用来表征材料

结构的无序度。基于 G 峰与 D 峰物理意义,常用相对强度比值 $R(I_D/I_G)$ 来表示碳纤维的石墨化程度^[26], R 值越小,表示碳纤维的石墨化程度越高^[27]。

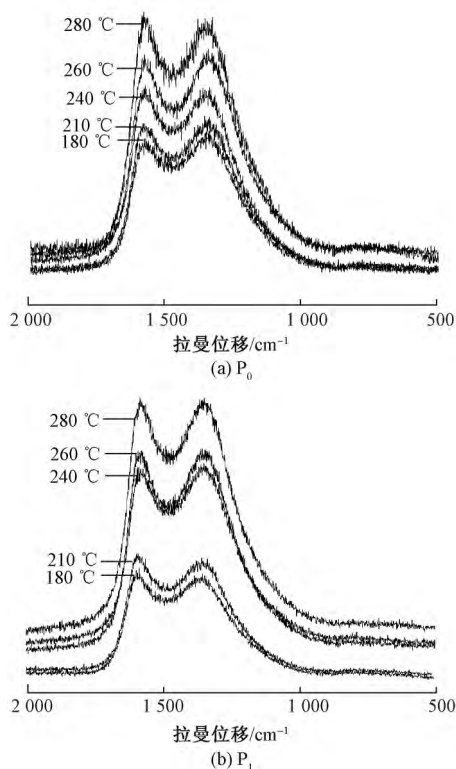


图 7 碳纳米纤维在不同预氧化温度下的拉曼光谱图
Fig. 7 Raman spectra of carbon nanofibers at different preoxidation temperatures

表 1 示出碳纳米纤维的拉曼光谱参数。可知,随着预氧化温度的升高和石墨烯的添加,碳纳米纤维的 R 值未发生显著变化。这主要是因为对预氧化纤维进行的是低温炭化,使得碳纳米纤维的石墨化程度较低,表明高温炭化是提高碳纤维石墨化程度的有效手段。随着相对强度比值 R 的增加,D 峰和 G 峰的拉曼位移向长波方向移动,这与张新等^[28]提出的拉曼光谱中 D 峰和 G 峰蓝移的多少与碳纤维石墨化程度的大小成反比的观点相吻合。

表 1 P_0 和 P_1 不同预氧化温度处理后炭化的拉曼光谱参数
Tab. 1 Raman spectra parameters of P_0 and P_1 at different preoxidation temperatures

预氧化温度/°C	D 峰位移/cm ⁻¹		G 峰位移/cm ⁻¹		R	
	P_0	P_1	P_0	P_1	P_0	P_1
180	1 367.1	1 378.6	1 586.5	1 592.9	1.05	1.02
210	1 365.5	1 373.4	1 584.4	1 589.6	1.02	1.02
240	1 337.3	1 366.5	1 582.6	1 583.3	1.01	1.01
260	1 358.2	1 364.1	1 584.9	1 582.7	1.01	1.01
280	1 352.4	1 364.6	1 582.1	1 582.1	0.97	0.98

2.2.2 碳纳米纤维晶体结构分析

图 8 为碳纳米纤维的 XRD 谱图。可见,随着预氧化温度的升高,在 2θ 为 25.5° 附近的衍射峰强度出现先增加后降低的趋势,说明碳纳米纤维的结构在达到一定石墨化程度后稳定性提高。石墨烯的加入使该峰衍射强度提高,说明石墨烯的加入有利于纤维在炭化过程中碳网平面的生长^[11],而且加入石墨烯后在 260°C 时衍射峰强度取得最大值。

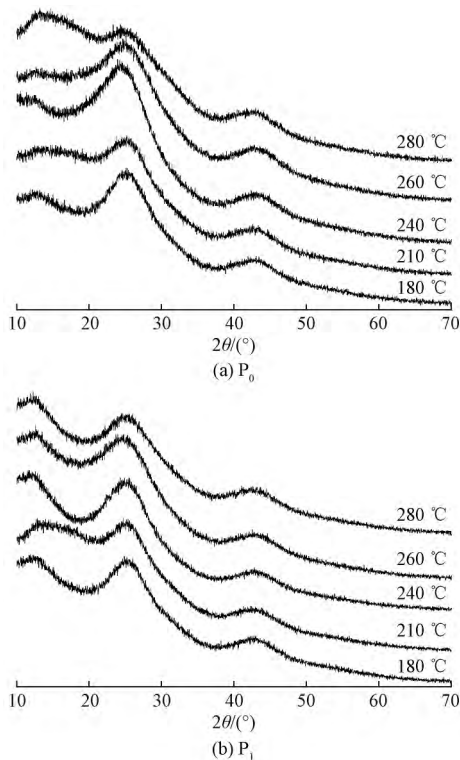


图 8 P_0 和 P_1 在不同预氧化温度下的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of P_0 和 P_1 nanofibers at different preoxidation temperatures

2.2.3 表面形貌分析

图 9 分别示出预氧化丝和对应的碳纳米纤维的表面形貌,图 10 示出对应图 9 中各分图所示的预氧化丝和碳纳米纤维的平均直径分布。由图 9 可知,碳纳米纤维的直径明显小于预氧化丝的,由图 10 可知,经测量预氧化丝直径分布范围为 $600 \sim 760 \text{ nm}$,碳纳米纤维的直径分布范围为 $470 \sim 500 \text{ nm}$,其中添加石墨烯预氧化温度为 240°C 和未添加石墨烯预氧化温度为 280°C 这 2 个条件的预氧化丝直径标准偏差(SD)较小,说明纤维直径更均匀,而对于碳纳米纤维预氧化温度为 240°C 时,纤维直径的 SD 值均较小。当预氧化温度达到 280°C 时,添加石墨烯的碳纳米纤维发生断裂的程度明显减弱,这主要是因为石墨烯具有良好的导热能力,加快热量的释放,使得纤维不至于熔断。

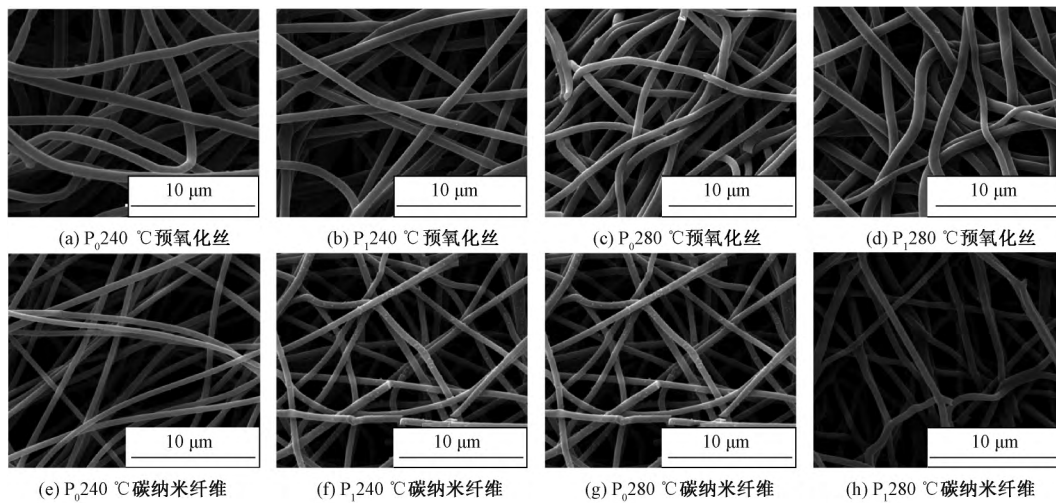


图 9 预氧化丝和对应碳纳米纤维表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of preoxidative fibers and corresponding carbon nanofibers.

- (a) Preoxygen wire of P_0 at 240 °C; (b) Preoxygen wire of P_1 at 240 °C; (c) Preoxygen wire of P_0 at 280 °C;
 (d) Preoxygen wire of P_1 at 280 °C; (e) Carbon nanofibers of P_0 at 240 °C; (f) Carbon nanofibers of P_1 at 240 °C;
 (g) Carbon nanofibers of P_0 at 280 °C; (h) Carbon nanofibers of P_1 at 280 °C

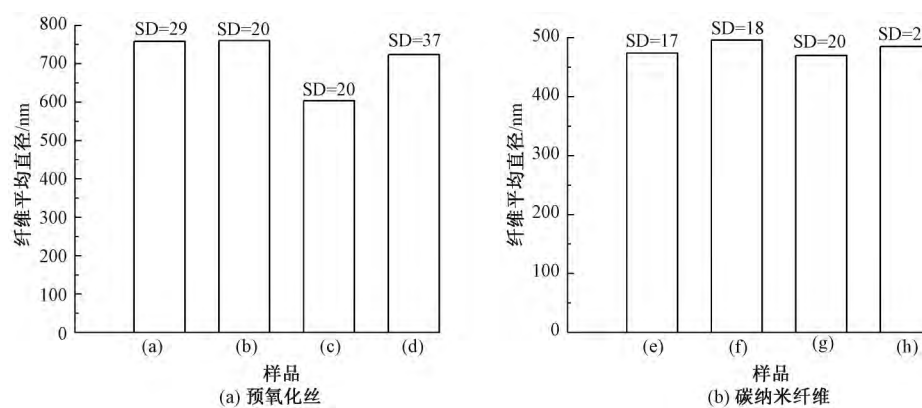


图 10 预氧化丝和对应碳纳米纤维平均直径分布图

Fig. 10 Mean fiber diameter of preoxidative fibers (a) and corresponding carbon nanofibers (b)

3 结 论

1) 随着预氧化温度的升高,聚丙烯腈分子发生脱氢、环化反应的程度加深,碳纳米纤维的石墨化程度提高,当预氧化温度为 260 °C 时,PAN 分子的结构变化基本完成,其环化率为 92.57%。

2) 石墨烯的加入对脱氢、环化反应有一定的抑制作用,当预氧化温度为 280 °C 时,碳纳米纤维的断裂程度低。

3) 石墨烯的加入有利于碳网平面的生长,有助于提高碳纳米纤维的石墨化程度,使碳纳米纤维的结构在达到一定石墨化程度后稳定性有很大的提高。

FZXB

参考文献:

- [1] 迟长龙,杨柳,梁真真. 聚丙烯腈基多孔碳纳米纤维的制备及其结构与性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2016, 39(5): 28 - 32.
 CHI Changlong, YANG Liu, LIANG Zhenzhen. Study on preparation and structural properties of polyacrylonitrile-based porous carbon nanofibers [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(5): 28 - 32.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666 - 669.
- [3] 陈宜波,陈友汜,欧阳琴. 聚丙烯腈/石墨烯纳米复合物的制备、表征及其热性能 [J]. 功能材料, 2012, 17(43): 2312 - 2316.
 CHEN Yibo, CHEN Youshi, OU Yangqin. Preparation, characterization and thermal property of polyacrylonitrile/graphene nanocomposites [J]. Journal

- of Functional Materials, 2012, 17(43): 2312–2316.
- [4] 张平, 张金宁, 王清清. 聚丙烯腈/氧化石墨烯复合纳米纤维的制备与性能研究[J]. 高分子通报, 2013(7): 56–61.
ZHANG Ping, ZHANG Jinning, WANG Qingqing. Preparation and properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers [J]. Polymer Bulletin, 2013(7): 56–61.
- [5] 余改丽, 张弘楠, 覃小红, 等. 石墨烯/PAN 纳米复合膜的制备及其力学性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2017, 43(3): 309–315.
YU Gaili, ZHANG Hongnan, QIN Xiaohong, et al. Preparation and mechanical property of graphene/PAN composite membrane [J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2017, 43(3): 309–315.
- [6] WANG Qingqing, DU Yuanzhi, FENG Quan. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(2): 1152–1157.
- [7] 余改丽, 张弘楠, 张娇娇. 高效低阻聚丙烯腈/石墨烯纳米纤维膜的制备及其抗菌性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(2): 26–33.
YU Gaili, ZHANG Hongnan, ZHANG Jiaojiao. Preparation and antibacterial property of high-efficiency low-resistance polyacrylonitrile/graphene nanofiber membrane for gas filtration [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(2): 26–33.
- [8] LEE J, YOON J, KIM J H, et al. Electrospun PAN-GO composite nanofibers as water purification membranes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(7): 458–468.
- [9] 施其权, 吴焕岭, 权静. 湿法纺丝制备聚丙烯腈/氧化石墨烯复合纤维及其抗紫外性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 115–117.
SHI Qiquan, WU Huanling, QUAN Jing. Preparation and ultraviolet resistant performance of polyacrylonitrile/graphene oxide composite fiber by wet spinning [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 115–117.
- [10] ZHANG Jianqiang, PAN Xinglong, XUE Qingzhong. Antifouling hydrolyzed polyacrylonitrile/graphene oxide membrane with spindle-knotted structure for highly effective separation of oil-water emulsion [J]. Journal of Membrane Science, 2017(532): 38–46.
- [11] 孔庆强, 杨芒果, 陈成猛, 等. 石墨烯改性聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备及其性能[J]. 新型炭材料, 2012, 27(3): 188–193.
KONG Qingqiang, YANG Mangguo, CHEN Chengmeng, et al. Preparation and characterization of graphene-reinforced polyacrylonitrile-based carbon nanofibers [J]. New Carbon Materials, 2012, 27(3): 188–193.
- [12] GERGI N I, ISMAR E, SARAC A S. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide: a spectroscopic and electrochemical study [J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2017(8): 1616–1628.
- [13] KIM B H, YANG K S. Structure and electrochemical properties of electrospun carbon fiber composites containing graphene [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3474–3479.
- [14] 雷帅, 张校, 钟珊, 等. 聚丙烯腈热稳定化纤维的裂解行为[J]. 材料工程, 2017, 45(5): 59–63.
LEI Shuai, ZHANG Xiao, ZHONG Shan, et al. Degradation behavior of thermal stabilized polyacrylonitrile fibers [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(5): 59–63.
- [15] 温月芳, 李辉, 曹霞, 等. 聚丙烯腈纤维预氧化程度的表征[J]. 纺织学报, 2008, 29(12): 1–5.
WEN Yuefang, LI Hui, CAO Xia, et al. Evaluation of preoxidation extent of polyacrylonitrile fibers [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(12): 1–5.
- [16] 张旺奎, 刘杰, 吴刚. 聚丙烯腈原丝的预氧化[J]. 合成技术及应用, 2003, 18(4): 23–30.
ZHANG Wangxi, LIU Jie, WU Gang. Preoxidation of polyacrylonitrile precursors for resultant carbon fibers [J]. Synthetic Technology and Application, 2003, 18(4): 23–30.
- [17] 卢伟. PAN 纤维预氧化过程的研究及其环化竞争过程的探讨[D]. 北京: 北京化工大学, 2011: 24–26.
LU Wei. Study of PAN fiber pre-oxidation process and discussion of PAN fiber cyclization competition process [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011: 24–26.
- [18] 魏昆. 聚丙烯腈基碳纤维预氧化工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010: 24–25.
WEI Kun. Study of PAN-based carbon fiber preoxidation processing [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010: 24–25.
- [19] CHATTERJEE N, BASU S, PALIT S K. XRD characterization of the thermal degradation polyacrylonitrile [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995, 33(16): 1750–1712.
- [20] GUPTA A K, PALIWAL D K. Acrylic precursors for carbon fibers [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, 31(1): 1–89.
- [21] HIDEOTO K, KOHJI T. Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers: IV: effects of atmosphere on isothermal DSC thermograms and FTIR spectral changes during stabilization reaction of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer [J]. Polymer Journal, 1998, 30(6): 463–469.
- [22] 余阳, 周美华, 薛刚. PAN 基静电纺纳米纤维毡的预氧化、碳化研究[J]. 材料导报, 2009, 23(20):

- 111 - 114.
YU Yang , ZHOU Meihua , XUE Gang. Study on process of preoxidation and carbonization for PAN-based electrospinning carbon nanofiber mat [J]. *Materials Review* , 2009 , 23(20) : 111 - 114.
- [23] KO T H , CHEN C Y. Raman spectroscopic study of the microstructure of carbon films developed from cobalt chloride modified polyacrylonitrile [J]. *Journal of Apply Polymer Science* , 1999 , 7(1) : 19 - 22.
- [24] 于晓强 , 庄光山 , 丁洪太 , 等. 聚丙烯腈基碳纤维预氧化过程中环化机理 [J]. *山东工业大学学报* , 1995 , 25(4) : 301 - 305.
YU Xiaoqiang , ZHUANG Guangshan , DING Hongtai , et al. Investigation on the mechanism of cyclization during pre-oxidation of PAN-based carbon fiber [J]. *Journal of Shandong University of Technology* , 1995 , 25(4) : 301 - 305.
- [25] 杨于兴 , 汪嘉荣 , 刘常林. 碳纤维的 X 射线显微结构分析 [J]. *上海交通大学学报* , 1988 , 27(5) : 46 - 49.
YANG Yuxing , WANG Jiarong , LIU Changlin. X-ray microstructural analysis of carbon fibres [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University* , 1988 , 27(5) : 46 - 49.
- [26] 王浩静 , 王红飞 , 李东风 , 等. 石墨化温度对碳纤维微观结构及其力学性能的影响 [J]. *新型炭材料* , 2005 , 20(2) : 157 - 163.
WANG Haojing , WANG Hongfei , LI Dongfeng , et al. The effect of graphitization temperature on the microstructure and mechanical properties of carbon fibers [J]. *New Carbon Materials* , 2005 , 20 (2) : 157 - 163.
- [27] NILIEL L , JAGODZINSKI P W. Raman spectroscopic characterization of graphites: a re-evaluation of spectra structure correlation [J]. *Carbon* , 1993 , 31 (8) : 1313 - 1317.
- [28] 张新 , 马雷 , 李常清 , 等. PAN 基碳纤维微观结构特征的研究 [J]. *北京化工大学学报* , 2008 , 35(5) : 57 - 58.
ZHANG Xin , MA Lei , LI Changqing , et al. Study of the microstructure of PAN-based carbon fibers [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology* , 2008 , 35(5) : 57 - 58.