

TPM 表征 PAN 凝固丝孔结构的影响因素

潘世龙^{1a,1b} 史纪友² 张玥^{1a,1b} 张育红² 张玉梅^{1a,1b} 刘俊彦²

1. 东华大学 a. 材料科学与工程学院, b. 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;
2. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208

摘要:热孔计法(TPM)可根据受限空间内液-固相转变温度的变化程度,推算材料中的孔径尺寸和分布、孔体积及内表面积。以湿法纺丝制备的聚丙烯腈(PAN)凝固丝为研究对象,通过优化试样处理方法和测试条件,建立 TPM 表征 PAN 凝固丝孔结构参数的方法。研究表明:TPM 的可测孔径范围为 1.7~50 nm;制样方法和测试条件均影响 TPM 的测试结果,测试前须对 PAN 凝固丝进行冷冻干燥,且制样时还需控制水分比不小于 2.84 g/g;PAN 凝固丝的孔结构参数适合通过连续法升温方式进行表征,且最佳升温速率为 1.0 °C/min。

关键词:孔尺寸;孔结构;热孔计法(TPM);聚丙烯腈(PAN);凝固丝

中图分类号:TQ 342⁺.31

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)12-0042-08

Factors affecting the characterization of pore structure of PAN coagulated fibers by TPM

Pan Shilong^{1a,1b}, Shi Jiyou², Zhang Yue^{1a,1b}, Zhang Yuhong², Zhang Yumei^{1a,1b}, Liu Junyan²

a. College of Materials Science and Engineering, b. State Key Laboratory for Material Modification of Chemical Fibers,

1. Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China

Abstract: Thermoporometry (TPM) can be used to calculate the pore size and distribution, pore volume and internal surface area of materials according to the change degree of liquid-solid phase transition temperature in confined space. Taking wet-spun polyacrylonitrile (PAN) coagulated fiber as the research object, a set of methods for characterizing the pore structure parameters of PAN coagulated fiber by TPM were established through optimizing the sample treatment methods and test conditions. The results showed that the measurable pore size of TPM ranged from 1.7 nm to 50 nm. Both the sample preparation methods and the test conditions affected the test results of TPM. The PAN coagulated fibers should be freeze-dried before test, and the water ratio should be controlled not less than 2.84 g/g during the sample preparation. The pore structure parameters of PAN coagulated fibers were suitable to be characterized by continuous heating method, and the optimal heating rate was 1.0 °C/min.

收稿日期:2024-09-02

作者简介:潘世龙,男,2000年生,博士研究生,主要研究方向为聚丙烯腈基碳纤维原丝, pansl0522@163.com

通信作者一:张玉梅,教授,主要研究方向为化学纤维, zhangym@dhu.edu.cn

通信作者二:刘俊彦, liujy.sshy@sinopec.com

Keywords: pore size; pore structure; thermoporometry (TPM); polyacrylonitrile (PAN); coagulated fiber

目前,已实现工业化生产的聚丙烯腈(PAN)纤维都是采用溶液纺丝方法制备的。根据凝固方式的不同,熔液纺丝法又分为湿法纺丝和干法纺丝 2 种。无论是干法纺丝还是湿法纺丝,都会因溶剂的扩散而在纤维中形成孔洞结构,且湿法纺丝所得凝固丝表现更为明显。这种孔洞结构会在凝固丝后续的拉伸、水洗、干燥、热定型等过程中发生尺寸、数量和排布状态的变化,直接影响最终纤维的性能及其后加工与应用^[1]。因此,测试分析凝固丝中孔的尺寸及其分布至关重要。

常用于表征 PAN 凝固丝孔结构的方法主要有压汞法^[2]、气体吸附法^[3-4]、扫描电镜(SEM)观察法^[4-5]、透射电镜(TEM)观察法^[6-7]、小角 X 射线散射(SAXS)分析法^[8-9]及热孔计法(TPM)^[10-11]等。这些方法用于表征孔结构时,在尺寸范围、样品制备及数据处理等方面各具优缺点。其中,TPM 是利用差示扫描量热仪(DSC)测量孔内流体的过冷度与相变焓这 2 组参数,并建立其与孔体积的关系实现孔结构表征的。TPM 通常用于表征纳米级至亚微米级的孔结构参数,已在硅凝胶玻璃^[12-13]、混凝土^[14]、木材^[15-16]、水凝胶^[17-18]等材料的孔结构表征中得以应用。TPM 同样适用于 PAN 纤维的孔结构表征。Cohen-Addad 等^[19]在研究 PAN 共聚物中空纤维膜时,采用 TPM 表征其孔尺寸,并比较了泡沫型和中空纤维型膜的孔尺寸大小。Arbab 等^[11]采用 TPM 表征通过湿法纺丝制备的 PAN 纤维的孔尺寸和孔隙率,探讨纺丝液浓度、喷头拉伸比及热拉伸倍数对孔结构演化的影响;Sobhanipour 等^[20]探究了凝固浴温度对 PAN 凝固丝孔尺寸和分布的影响,并发现 TPM 只能获得直径小于 100 nm 的孔结构参数,但通过 SEM 还能够观察到凝固丝中直径高达 150 nm 的孔;郝俊杰等^[10]比较了压汞法和 TPM 测得的 PAN 初生纤维的孔隙率和孔尺寸,发现 TPM 测得的孔径分布在 3~150 nm,且该法测得的孔隙率大于压汞法,表明 TPM 能够测得封闭孔的尺寸,但不适用测量直径小于 1 nm 和大于 150 nm 的孔结构;Salim 等^[21]同样证实了 TPM 可以测得封闭孔的结构参数。

上述研究表明,利用 TPM 可以测试 PAN 纤维中孔径为 1~100 nm 的孔结构,且该方法可以测试封闭孔。然而,从不同研究者的试验中不难发现,其测试条件不尽相同,如:郝俊杰等^[10]采用的是-30~10 ℃的升温范围、1 ℃/min 的升温速率;Arbab 等^[11]采用的是-60~10 ℃的升温范围、1 ℃/min 的升温速率;Sobhanipour 等^[20]和 Salim 等^[21]采用的是-60~5 ℃的升温范围、0.1 ℃/min 的升温速率;Cohen-Addad 等^[19]采用的是 200~300 K 的升温范围、10 K/min 的升温速率。测试条件不同影响测试结果。此外,过往的研究并未对 TPM 测试 PAN 纤维孔结构的影响因素进行深入分析。为确定适用于 PAN 凝固丝的最佳测试条件,本文尝试探讨升温方式、扫描速率、试样处理方式及液体质量对 TPM 表征 PAN 凝固丝孔结构参数的影响。

1 试验

1.1 原料

PAN 凝固丝,中石化(上海)石油化工研究院有限公司,其是以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂通过湿法纺丝制备的;去离子水,实验室自制,电导率小于 0.1 μs/cm。

首先,使用液氮对含有水和 DMSO 的原始 PAN 凝固丝(PAN-OR)进行预冻,然后,在-40 ℃的冻干仓内对其进行真空干燥,制得冷冻干燥后的 PAN 凝固丝(PAN-VFD)。将 PAN-VFD 浸泡在装有 50 mL 去离子水的锥形瓶中,使水分进入凝固丝的孔隙中并达到饱和状态,浸泡试样直至其水分比(R)达到平衡。浸泡期间使用玻璃棒不断搅拌,消除凝固丝表面产生的气泡,制得饱水处理 PAN 凝固丝(PAN-WS)。水分比按式(1)计算。

$$R = \frac{m_{\text{水}}}{m} \quad (1)$$

式中: $m_{\text{水}}$ 为试样中所含水的质量,g; m 为干态试样的质量,g。

PAN-VFD 水分比与浸泡时间的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,当浸泡时间为 5 min 时,PAN-

VFD 的水分比达到平衡, 此时的水分比为 2.84 g/g。

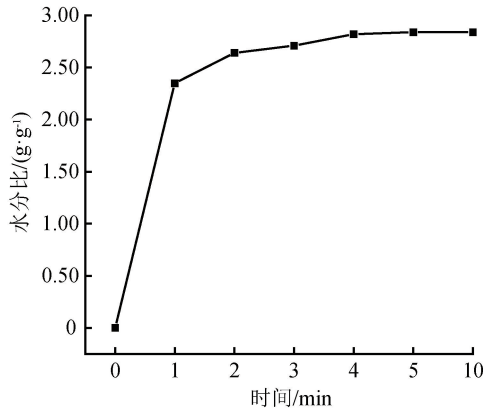


图1 PAN-VFD 水分比与浸泡时间的关系

Fig. 1 Relationship between moisture ratio of PAN-VFD and soaking time

1.2 孔结构参数测试与计算

采用 Thermal Advantage 仪器公司的 Q 20 型 DSC 测试 PAN-VFD 的孔结构。各孔结构参数的计算方法如下: 以球形孔隙为模型, PAN-VFD 的孔径分布 dV_p/dr_p 、孔容 V_p 和内表面积 S_p 的计算式分别如式(2)~式(5)所示。

$$\Delta T \cong \frac{2T_0\gamma_{sl}}{\rho_l\Delta H_f} \cdot \frac{\cos\theta_{sl}}{r_p - \delta} \quad (2)$$

$$\frac{dV_p}{dr_p} = \frac{dQ}{dt} \frac{dt}{d(\Delta T)} \frac{d(\Delta T)}{dr_p} \frac{1}{m\Delta H_f\rho_l} \quad (3)$$

$$V_p = \int_0^\infty \left(\frac{dV_p}{dr_p} \right) dr_p \quad (4)$$

$$S_p = \int_0^\infty \frac{3}{r_p} \left(\frac{dV_p}{dr_p} \right) dr_p \quad (5)$$

式中: ΔT 为水的三相点温度的降低程度, $^{\circ}\text{C}$; T_0 为常压下水的固液相变温度, $^{\circ}\text{C}$; γ_{sl} 为固液相表面张力系数, $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 时为 $40.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}^{[12]}$; ρ_l 为水的密度, g/cm^3 ; ΔH_f 为水的标准热焓, 334 J/g ; θ_{sl} 和 δ 分别为接触角和浸润层厚度(靠近孔壁且无法冻结的水^[22]), $\theta_{sl} = 180^{\circ}$, $\delta = 0.8 \text{ nm}^{[20]}$; r_p 为孔径, nm ; dQ/dt 为热流, mW ; $dt/d(\Delta T)$ 为升温速率的倒数; $d(\Delta T)/dr_p$ 由式(2)的微分确定; m 为干态试样的质量, mg 。

2 结果与讨论

根据 Gibbs-Duhem 相转变理论^[12,23], 受限于

PAN-VFD 孔结构内部的流体的三相点温度会出现降低的情况, 在 DSC 曲线上可表示出温度与热流的关系, 再通过熔融温度和面积来推算相应的孔结构参数。然而, 升温方式、升温速率、试样预处理方式及液体质量均影响测试结果, 为此, 后文就这 4 方面分别进行讨论。

2.1 升温方式

利用 TPM 测试试样中流体的相变特性时, 测试程序主要可分为 2 种升温方式: 连续升温(连续法)和间歇升温(非连续法)。连续法的测试程序: 将 PAN-WS 冷却至 -30°C , 保温 5 min, 然后以 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升高至 10°C 。非连续法的测试程序: 以一定的升温速率分段升温, 每次升至阶段目标温度时, 保持一定时间后开启下一段的升温, 直至达到探针液体的本征平衡温度。具体如下: 首先, 将试样冷却至 -30°C 并保温 5 min, 随后以 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度分别升高至 -25 、 -20 、 -15 、 -10 、 -8 、 -6 、 -4 、 -2 、 -1 、 -0.5 、 -0.1 、 0 和 10°C , 升温至每个目标温度后均保温 5 min。

连续法与非连续法测得 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线如图 2 所示。可以看出, 连续法 DSC 升温曲线上呈现出一个宽的熔融峰, 而非连续法曲线上则出现了多个熔融峰, 2 种升温方式的熔程均为 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$, 该温度范围内的熔融峰代表了因毛细渗透效应而限制在多孔结构中的毛细管水的熔融过程。通过计算这些熔融峰面积, 可获得毛细管水的质量, 并推算出相应的孔尺寸及其分布。

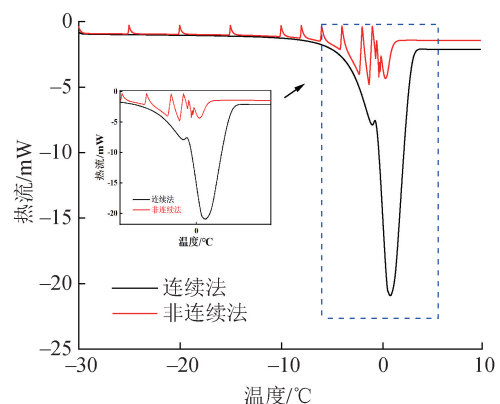


图2 连续法与非连续法测得 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线
Fig. 2 DSC heating curves of water in PAN-WS by continuous method and discontinuous method

DSC 连续升温曲线上, 0°C 以下的熔融峰对应

孔径为 1.7~396 nm 的孔隙中水的熔化,0 °C 以上的熔融峰对应孔径大于 400 nm 的孔隙内或凝固丝表面自由水的熔化。利用式(2)~式(5)计算得 PAN-VFD 的孔结构参数,结果如图 3 所示。可以看出,PAN-VFD 中的孔洞以微孔(孔径小于 2 nm)和介孔(孔径为 2~50 nm)为主,其中,连续法获得的微孔的总孔容为 0.95 cm³/g,总内表面积为 1.44 m²/g,介孔的总孔容为 1.73 cm³/g,总内表面积为 1.30 m²/g。尽管 2 种升温方式获得的孔径分布趋于一致,但非连续法获得的孔容与内表面积均小于连续法,这可能与非连续法中假定水在各独立目标温度下全部发生熔化,但事实上这些独立目标温度区间内液体的相转变并不明确有关^[16]。

此外,非连续法虽然可采用分段积分的方式计算不同温度范围内试样的焓变,并据此推算不同尺度的孔结构参数,但这无疑也增加了测试流程与数据处理的复杂性。此外,非连续法通常需要设置众多目标温度,多段保温程序的设置大大延长了测试所需时间。故综合考虑,表征 PAN-VFD 的孔结构参数时,宜选择连续法 DSC 升温程序。

2.2 升温速率

升温速率影响 TPM 测试时的信噪比^[13],以及量热曲线上液体熔融峰或凝固峰的位置与峰面积^[24-25]。以连续法为例,设计 TPM 测试程序如下:首先,将试样冷却至-30 °C 并保温 5 min;然后,分别以 0.1、0.5、1.0 和 2.0 °C/min 的升温速率将温度升至 10 °C;最后,采用 DSC 对试样进行测试,计算孔结构参数。

不同升温速率(q)下 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出, q 小于等于 1.0 °C/min 时,随着升温速率的增加,孔隙中水的熔融峰位置基本保持不变,升温速率继续增加至 2.0 °C/min 时,水的熔融峰位置开始向高温方向偏移,而由式(2)和式(3)可知,熔融峰位置影响由水的三相点温度降低程度 ΔT 确定的孔径值。升温速率增加还会使熔融峰面积增大,而熔融峰面积大小影响微分孔体积 dV_p/dr_p 和内表面积 S_p 的大小。不同升温速率下获得的 PAN-WS 的孔结构参数如图 5 所示。由图 5b) 可以看出,升温速率为 2.0 °C/min 时 PAN 凝固丝的孔容和内表面积最大,但此时水的熔融峰位置开始向高温方向偏移,影响

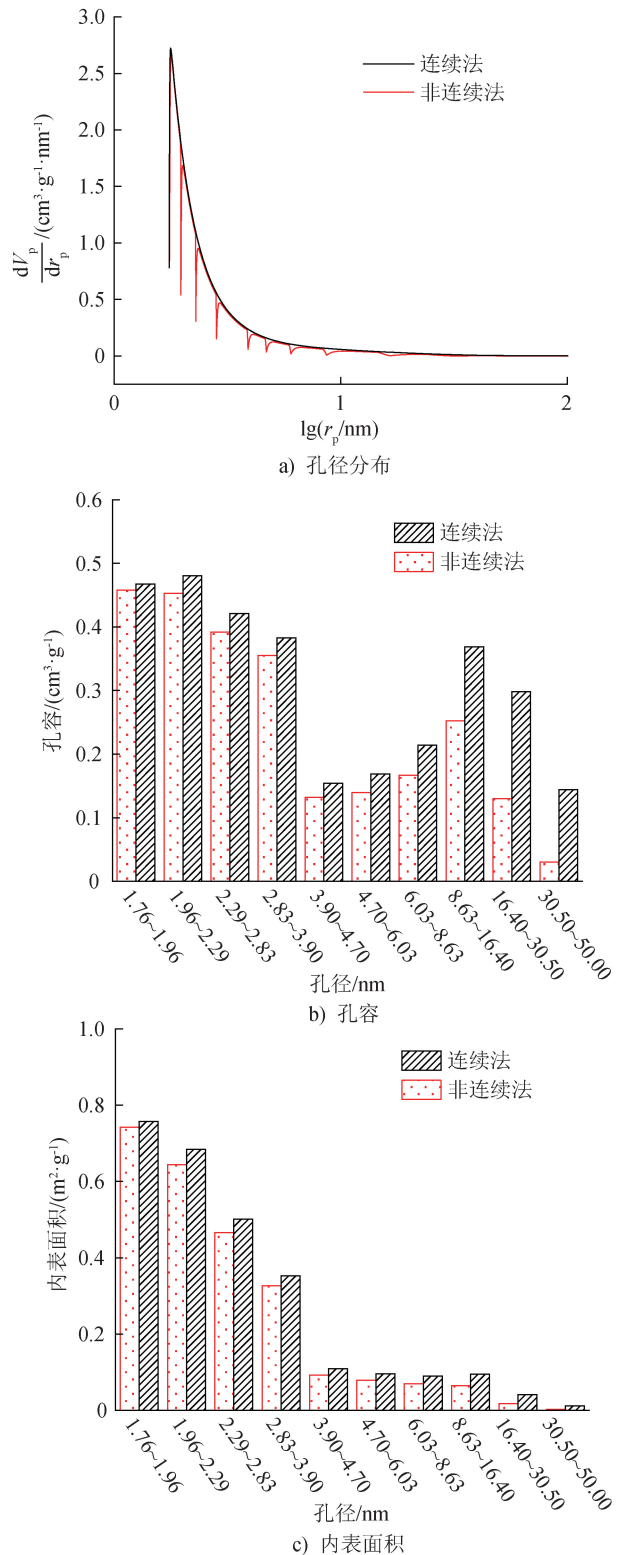


图 3 连续法与非连续法获得的 PAN-WS 的孔结构参数
Fig. 3 Pore structure parameters of PAN-WS obtained by continuous method and discontinuous method

孔径测试结果。因此,为缩短测试时间,同时减小后续数据处理时孔结构参数的计算误差,优选 TPM 测

试的升温速率为 1.0 °C/min。

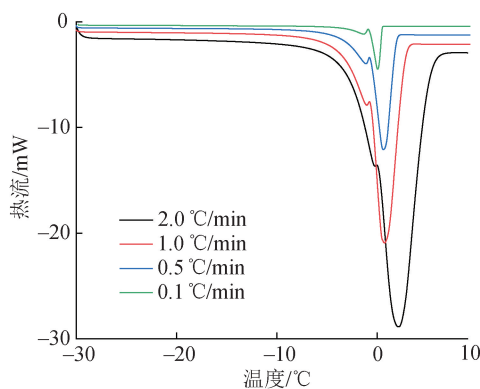


图4 不同升温速率下 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线
Fig. 4 DSC heating curves of water in PAN-WS at different heating rates

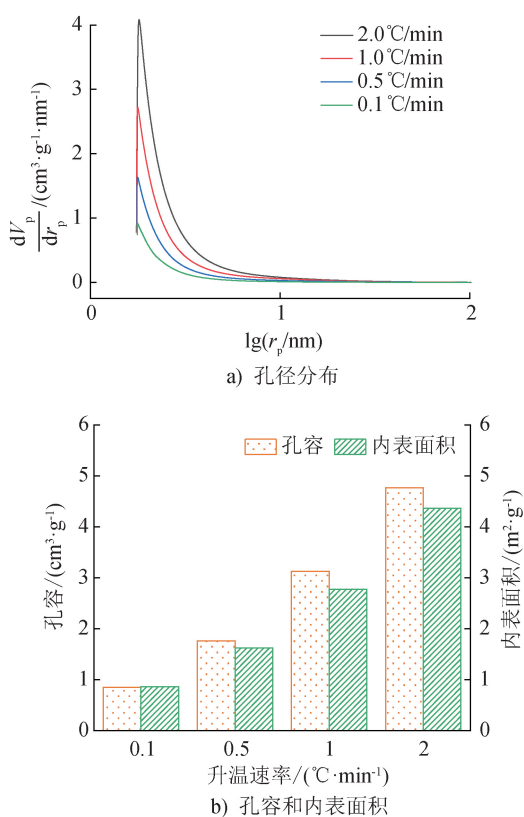


图5 不同升温速率下获得的 PAN-WS 的孔结构参数
Fig. 5 Pore structure parameters of PAN-WS obtained at different heating rates

2.3 试样预处理方式

以 DMSO 为溶剂制备的 PAN-OR 主要由 PAN、DMSO 和水组成,其各组分的质量分数如表 1 所示。

PAN-OR 与 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线如图 6 所示。可以看出,对 PAN-OR 直接进行测试,获得的 DSC 曲线无明显的吸热相转变现象,原因可能

表 1 PAN-OR 的组分及其质量分数

Tab. 1 Composition and mass fraction of each component of PAN-OR

试样名称	PAN 质量分数/%	DMSO 质量分数/%	H ₂ O 质量分数/%
PAN-OR	31.7	30.4	37.9

是:一方面,与水的标准热焓(334 J/g)相比,DMSO 的标准热焓较小(178.4 J/g),这导致 DSC 测试孔参数时的灵敏度下降,从而测试精度有所下降;另一方面,DMSO 的硫氧双键中氧原子上的电子云密度较高,DMSO 因溶剂化而产生阳离子^[26],使得亚砷结构的 α -H 呈一定的酸性,继而增大了水中的离子浓度,而低温下孔隙入口处盐的沉淀导致水进入 PAN 凝固丝的孔隙受阻^[27],因此孔隙中水的含量减少,DSC 曲线上无明显的相变过程。综合而言,对于试样 PAN-OR,需通过冷冻干燥将 DMSO 去除,以免其对测试结果产生不利影响。

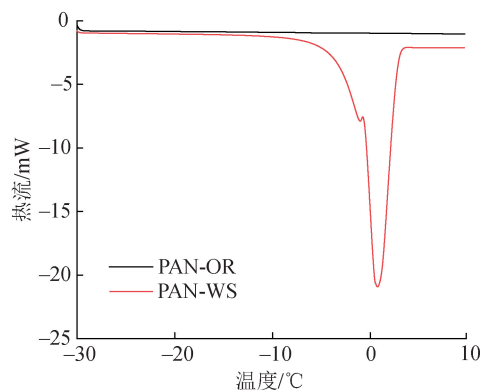


图6 PAN-OR 与 PAN-WS 中水的 DSC 升温曲线
Fig. 6 DSC heating curves of water in PAN-OR and PAN-WS

2.4 液体质量

为控制试样的含水量,对于具有刚性孔结构的材料,如介孔二氧化硅^[28]、混凝土等,可先使其达到浸润饱和,然后采用加热蒸发的方式控制多孔材料中液体的质量。但对于 PAN-VFD,蒸发过程中液体产生的毛细管效应会使试样原有的孔结构形貌发生改变^[24]。针对这一情况,可准确称取一定质量的 PAN-VDF,并向其中滴加不同质量的去离子水,通过式(1)计算并制备不同水分比的测试试样。TPM 测试程序如下:首先,将试样冷却至 -30 °C 并保持 5 min;然后,以 1.0 °C/min 的升温速率将温度升高至 10 °C;最后,采用 DSC 对试样进行测试,计算孔

结构参数。不同水分比 PAN-VFD 中水的 DSC 升温曲线如图 7 所示。

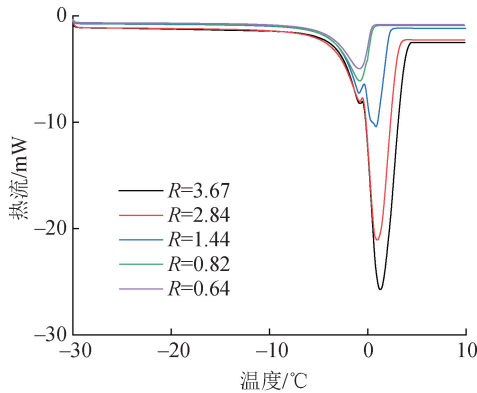


图 7 不同水分比 PAN-VFD 中水的 DSC 升温曲线
Fig. 7 DSC heating curves of water in PAN-VFD with different water ratios

试样中可冻结水(毛细管水和自由水)的质量分数可按式(6)计算。

$$F = \frac{\Delta H \cdot m_{\text{总}}}{\Delta H_f \cdot m} \quad (6)$$

式中: F 为可冻结水的质量分数, g/g ; $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$; ΔH 为可冻结水的熔融焓, J/g ; $m_{\text{总}}$ 为水和干态试样的总质量, g ; m 为干态试样的质量。

不同水分比 PAN-VFD 中可冻结水的质量分数计算结果如表 2 所示。

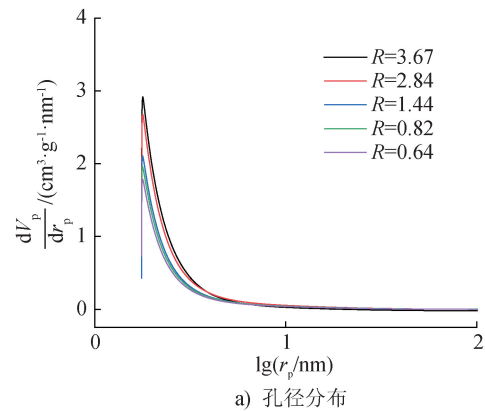
表 2 不同水分比 PAN-VFD 中可冻结水的质量分数

Tab. 2 Freezable water mass fraction in PAN-VFD with different water ratios

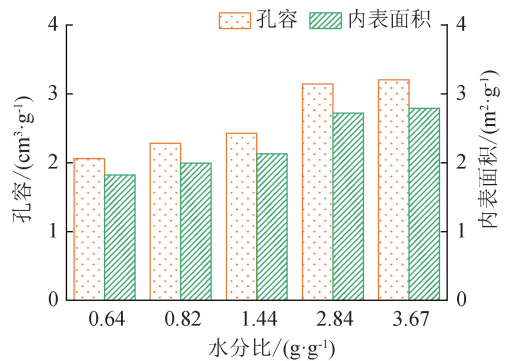
不同水分比试样	制样时添加的水的质量/mg	$F/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	DSC 测得的含水量/mg
$R = 3.67$	16.5	3.2	14.4
$R = 2.84$	12.8	2.4	10.8
$R = 1.44$	6.5	1.3	5.9
$R = 0.82$	3.7	0.7	3.2
$R = 0.64$	2.9	0.6	2.7

图 7 中,各部分熔融峰面积对应 PAN-VFD 中不同分布状态的水的质量分数。可冻结水质量分数小于 0.7 g/g 时,含水量较小,水分不能完全填充 PAN-VFD 中的多尺度非连续孔隙结构,因此, DSC 曲线上仅存在孔隙中毛细管水的熔融单峰。随着可冻结水质量分数的增加,熔融峰的面积逐渐增大。可冻结水质量分数继续增加至 1.3 g/g 时,孔隙外开始出现自由水。可冻结水质量分数达 2.4 g/g

时,水已将 PAN-VFD 中的孔隙结构填满,毛细管水质量分数不再发生变化,该含水量条件下能够获得完整的孔结构参数。若继续增加水分比至 3.67 g/g ,此时自由水的含量将继续增大,而 DSC 法是根据毛细管水的质量分数来计算孔隙率的,多余的自由水并不会对 PAN-VFD 孔容和内表面积的计算结果造成影响,如图 8b) 所示。因此,制样时应控制水与试样的质量比,确保水分比不小于 2.84 g/g 。



a) 孔径分布



b) 孔容和内表面积

图 8 不同水分比 PAN-VFD 的孔结构参数

Fig. 8 Pore structure parameters of PAN-VFD with different water ratios

从图 8a) 还可以看出,由 DSC 法推算的孔径尺寸为 $1.7 \sim 100 \text{ nm}$,但这并不意味着测得 PAN-VFD 中只存在该尺寸范围的孔结构,从 PAN-VFD 截面 SEM 图(图 9)可以发现, PAN-VFD 内部存在孔径大于 100 nm 的孔洞,但大孔中水的三相点温度降低程度很小^[10],以至于 DSC 无法检测到大孔中水的相转变。另外,尺寸小于 1.7 nm 的微孔中的水,以及通过渗透作用进入 PAN 大分子链段间的自由体积内的水,其通常以结合水的状态存在^[29],在 DSC 测试过程中并不发生相转变,亦无法测得。因此,TPM

测得的水的质量小于制样时添加的水的质量。

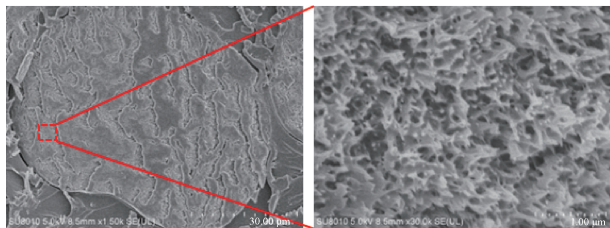


图9 PAN-VFD 截面 SEM 图
Fig. 9 SEM images of cross section of PAN-VFD

3 结论

(1) 利用 TPM 可以表征 PAN-VFD 的孔径尺寸和分布、孔体积及内表面积等一系列孔结构参数,其最佳孔径测试范围为 1.7~50 nm。本文测试的 PAN-VFD 中的孔以微孔和介孔为主,微孔的总孔容为 0.95 cm³/g,总内表面积为 1.44 m²/g,介孔的总孔容为 1.73 cm³/g,总内表面积为 1.30 m²/g。由于测试原理的差异,TPM 获得的孔尺寸范围小于 SEM 测试获得的孔尺寸范围。

(2) 表征 PAN-VFD 的孔结构参数时,使用 DSC 连续升温程序可缩短测试时间,且测孔数据的分析更为简便,升温速率以 1.0 °C/min 为宜。

(3) 测试前必须通过冷冻干燥去除纤维中的 DMSO 溶剂。PAN-VFD 的含水量影响孔容和内表面积计算结果,可在不破坏 PAN-VFD 原有孔结构的情况下,可制备一定水分比的试样后,再进行测试。PAN-VFD 水分比不小于 2.84 g/g 时,可获得完整的测孔数据。



参考文献

- [1] 和淑倩. 干喷湿纺聚丙烯腈凝固丝结构性能的表征方法及影响因素探讨[D]. 上海: 东华大学, 2021.
- [2] 唐伟家, 齐志强. 用压汞仪测聚丙烯腈原丝微孔结构[J]. 合成纤维工业, 1984(1): 29-30.
- [3] 杜壮. 丙三醇体系下 PAN 初生纤维结构特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [4] GAO Q, JING M, CHEN M, et al. Effect of drying method on the microstructures and mechanical strength of polyacrylonitrile nascent fibers [J]. Drying Technology, 2022, 40(7): 1329-1337.
- [5] 邓卓寅. 凝固条件对聚丙烯腈初生纤维径向性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [6] GAO Q, WANG Z H, ZHOU Y F, et al. Direct measurement of microfibril structures in polyacrylonitrile fibers during carbon fiber manufacturing process [J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 33(9): 1245-1255.
- [7] GAO Q, WANG C G, ZHAO S Y. Interior morphological feature of PAN nascent fibers and precursor fibers revealed by ultrathin section and solution etching [J]. Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 2022, 239: 124431.
- [8] LEE J E, CHAE Y K, LEE D J, et al. Microstructural evolution of polyacrylonitrile fibers during industry-mimicking continuous stabilization [J]. Carbon, 2022, 195: 165-173.
- [9] 田银彩, 韩克清, 余木火. 不同纺丝法制备的聚丙烯腈纤维的结构与性能 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2017, 43(3): 322-327.
- [10] 郝俊杰, 吕春祥, 周普查, 等. 聚丙烯腈基初生纤维孔结构的分析 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(10): 133-135.
- [11] ARBAB S, NOORPANA H P, MOHAMMADI N, et al. Simultaneous effects of polymer concentration, jet-stretching, and hot-drawing on microstructural development of wet-spun poly (acrylonitrile) fibers [J]. Polymer Bulletin, 2011, 66(9): 1267-1280.
- [12] BRUN M, LALLEMAND A, QUINSON J F O, et al. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores [J]. Thermochimica Acta, 1977, 21(1): 59-88.
- [13] NEFFATI R, RAULT J. Pore size distribution in porous glass: fractal dimension obtained by calorimetry [J]. European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems, 2001, 21(2): 205-210.
- [14] 蒋正武, 张楠, 杨正宏. 热孔计法表征水泥基材料孔结构的热力学计算模型 [J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 194-199.
- [15] GRIGSBY W J, KROESE H, DUNNINGHAM E A. Characterisation of pore size distributions in variously dried pinus radiata: analysis by thermoporosimetry [J]. Wood Science & Technology, 2013, 47(4): 737-747.

- [16] ZHONG X, MA E. A novel approach for characterizing pore size distribution of wood cell wall using differential scanning calorimetry thermoporosimetry [J]. Thermochemica Acta, 2022, 718: 179380.
- [17] RAJA I S, FATHIMA N N. Thermoporometry and impedance analysis to study dynamics of water and polymer present in hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 437-444.
- [18] YAMAMOTO T, MUKAI S R, NITTA K, et al. Evaluation of porous structure of resorcinol-formaldehyde hydrogels by thermoporometry [J]. Thermochemica Acta, 2005, 439(1/2): 74-79.
- [19] COHEN-ADDAD J P, PRUNELET A, BAZILE J P, et al. Acrylonitrile-sodium methallylsulfonate copolymer. DSC approach to membrane porosity of foam and hollow fibers [J]. Biomaterials, 2003, 24(1): 173-179.
- [20] SOBHANIPOUR P, CHERAGHI R, VOLINSKY A A. Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology [J]. Thermochemica Acta, 2011, 518(1/2): 101-106.
- [21] SALIM N V, EDRINGTON S E, MORRIS E A, et al. Analyses of closed porosity of carbon fiber precursors using a robust thermoporosimetric method[J]. Polymer Testing, 2018, 67: 151-158.
- [22] MAO Z P, YU H, WANG Y F, et al. States of water and pore size distribution of cotton fibers with different moisture ratios[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(21): 8927-8934.
- [23] DEFAY R I, PRIGOGINE I, BELLEMANS A, et al. Surface tension and adsorption [M]. London: Longmans, 1966.
- [24] PARK S, VENDITTI R A, JAMEEL H, et al. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(1): 97-103.
- [25] LANDRY M R. Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications [J]. Thermochemica Acta, 2005, 433(1/2): 27-50.
- [26] MACGREGOR W S. The chemical and physical properties of DMSO [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1967, 141(1): 3-12.
- [27] BEDNARSKA D, KONIORCZYK M. Freezing of partly saturated cementitious materials: insight into properties of pore confined solution and microstructure[J]. Construction and Building Materials, 2020, 251: 118895.
- [28] ISHIKIRIYAMA K, TODOKI M. Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry [J]. Thermochemica Acta, 1995, 256(2): 213-226.
- [29] FAROONGSARNG D, PECK G E. Thermal porosity analysis of croscarmellose sodium and sodium starch glycolate by differential scanning calorimetry [J]. Aaps Pharmscitech, 2003, 4(4): 531-538.

欢迎订阅 2025 年《国际纺织导报》

《国际纺织导报》(双月刊),大 16 开,全彩色印刷,定价 12.00 元/册,全年 72.00 元,中国标准连续出版物号

ISSN 1007-6867, 邮发代号 4-245。
CN 31-1743/TS

《国际纺织导报》由东华大学主办,德国著名的专业出版机构协办,东华大学期刊中心出版。期刊已入编中国学术期刊(网络版)、万方数据-数字化期刊群、中文科技期刊数据库、超星期刊域出版平台及长江文库,入选 CACJ 中国应用型入库期刊,为第五届上海市高校科技期刊案例库特色科技期刊。

《国际纺织导报》报道国内外纺织、服装、产业用纺织品及其相关领域科研、生产和技术应用的最新成果,介绍行业内的重要学术会议、展览及技术、经济信息,依托东华大

学纺织、纤维材料等优势学科,开设有纤维原料、纤维与纱线、纤维生产、纺纱、机织、针织、非织造技术、产业用纺织品、印染与整理、测试与标准、服装与面料、营销与管理、环境保护及纺织资讯等栏目。

《国际纺织导报》将利用丰富的信息源架起中国与世界纺织业间的桥梁,推进中国纺织业的进一步发展。

《国际纺织导报》承接相关广告,并热诚为客户宣传,欢迎有意者来电、来函或 E-mail 联系。

地址:上海市延安西路 1882 号

东华大学第三教学楼 15 楼

电话:021-62373227

E-mail:mc@dhu.edu.cn

采编平台:http://gfzb.cbpt.cnki.net

