

干喷湿纺碳纤维原丝制备过程中凝固浴条件对初生纤维结构的影响

杨振华, 党延金, 巨安奇*

(东华大学材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要: 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维因高抗拉强度以及高弹性模量,在航空航天、汽车制造等领域被广泛应用。但碳纤维在制备过程中会形成缺陷结构,导致最终碳纤维的力学性能下降,而纤维的凝固成型是碳纤维制备的第一步,对纤维结构的形成有重要影响。研究利用干喷湿纺工艺对PAN进行纺丝,通过调整凝固浴[二甲基亚砜(DMSO)]温度与浓度来调控纤维凝固成型时的双扩散速率,进而探究凝固浴条件对初生纤维结构的影响,并进行扫描电子显微镜、膨润度、DMSO残留和X射线衍射(XRD)测试。结果表明:当凝固浴温度为10℃、凝固浴质量分数为30%时,得到的初生纤维截面为均匀的圆形,且其孔隙度最低,DMSO残留最少,结晶度最高,更有利于制备高性能的PAN原丝。

关键词: 聚丙烯腈;干喷湿纺;凝固浴温度;凝固浴浓度;初生纤维

中图分类号: TQ342

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0134-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.024

Effect of Coagulation Bath Conditions on Structure of Primary Fibers During Preparation Process of Dry Jet Wet Spun Carbon Fiber Precursor

YANG Zhenhua, DANG Yanjin, JU Anqi*

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers were widely used in aerospace, automotive manufacturing, and other fields due to their high tensile strength and high elastic modulus. However, defect structures formed during the preparation process led to decreased mechanical properties of the final carbon fibers. Fiber coagulation molding, as the first step in carbon fiber preparation, exerted a significant influence on fiber structure formation. In this study, PAN was spun using the dry-jet wet spinning process, and the bidirectional diffusion rate during fiber coagulation molding was regulated by adjusting the coagulation bath [dimethyl sulfoxide (DMSO)] temperature and concentration to investigate the influence of coagulation bath conditions on the structure of nascent fibers. Scanning electron microscopy, swelling degree, DMSO residue, and X-ray diffraction (XRD) tests were conducted. The results showed that when the coagulation bath temperature was 10 °C and the coagulation bath mass fraction was 30%, the obtained nascent fibers exhibited a uniform circular cross-section with the lowest porosity, minimal DMSO residue, and the highest crystallinity, which was more favorable for the preparation of high-performance PAN precursor fibers.

Keywords: PAN; Dry spray wet spinning; Coagulation bath temperature; Coagulation bath concentration; Primary fiber

碳纤维被广泛应用于航空航天、国防军工等高端领域^[1-4],受到产业界和学术界的高度关注^[5-7]。在众多碳纤维

收稿日期 Submitted date 2025-02-27;修回日期 Revised date 2025-04-17;录用日期 Accepted date 2025-05-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFB3711501);国家重点研发计划项目(2024YFB3712800);上海产业协同创新计划项目(XTCX-KJ-2023-53-2)

*联系人, anqiju@163.com

引用本文: 杨振华, 党延金, 巨安奇. 干喷湿纺碳纤维原丝制备过程中凝固浴条件对初生纤维结构的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 134-138.

Citation: YANG Z H, DANG Y J, JU A Q. Effect of coagulation bath conditions on structure of primary fibers during preparation process of dry jet wet spun carbon fiber precursor[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 134-138.

前驱体中,聚丙烯腈(PAN)纤维是制造碳纤维的最佳材料之一^[8-9]。通常采用干喷湿纺法制备高性能碳纤维^[10-13]。在纺丝工艺中,干喷湿纺与常规湿纺存在显著差异^[14]。常规湿纺是直接将纺丝液注入凝固浴,引发双向传质过程,而改良工艺在喷丝后设置空气间隙作为过渡区。这一关键改进促使纺丝液流在接触凝固介质前于气体环境中完成表层预固化,形成连续致密的皮层结构。该结构有效调控后续凝固阶段的溶剂交换速度,不仅抑制纤维截面大孔隙缺陷的产生,更显著提升材料结构的均质性。同时,空气过渡层的存在增强了纺丝流体在凝固前的牵伸稳定性,为施加更强的牵伸力创造有利条件,进而提升成品纤维的取向度与力学性能,有利于制备细旦、高性能的碳纤维原丝^[15-16]。

凝固成型是PAN原丝成纤过程中至关重要的环节^[17-19]。PAN基碳纤维的制备过程呈鲜明的结构继承特性:纺丝原液在凝固成型阶段形成的初始微结构(包括分子链排列模式、表面形貌及孔隙分布等)通过原丝最终传递至碳纤维,对碳纤维结晶取向度、缺陷密度和力学性能产生决定性作用。这种跨工艺阶段的结构延续源于凝固相变过程中建立的微观构型,在后续热处理中难以完全重构,从而形成贯穿整个制备流程的演化路径^[20-21]。相较于异形截面,圆形截面的碳纤维在相同条件下具有更加优异的力学性能,因此制备圆形截面的PAN基碳纤维原丝至关重要^[22-25]。凝固浴作为原丝成型的关键环节,其工艺参数对初生纤维的截面轮廓及原丝内在品质起着决定性作用。因此,本研究聚焦于凝固浴[二甲基亚砜(DMSO)]温度与浓度这两个核心参数,系统探究其对初生纤维截面形貌及内部微观结构形成的影响机制,最终确定最佳的凝固浴工艺参数。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯腈(AN),分析纯,经常压蒸馏去除阻聚剂,收集77~78℃馏分,冷藏备用,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,以甲醇重结晶处理后备用,国药化学试剂有限公司;DMSO、衣康酸(IA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲醇、苯甲酰氯、苯、石油醚、三氯甲烷、氯化亚砷、N,N-二甲基甲酰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氮气、氨气,纯度99.999%,文东(上海)化工有限公司。

1.2 仪器与设备

冷场发射扫描电子显微镜(SEM),SU8010,日本日立公司;电子天平,FA1104,上海菁海仪器有限公司;紫外分光光度计,UV3600,日本岛津公司;X射线衍射仪(XRD),D8 Advance,德国布鲁克公司。

1.3 样品制备

1.3.1 共聚单体3-酰胺基-3-丁烯酸甲酯(ABM)的制备

于150 mL圆底烧瓶依次加入49.56 g IA、54.14 mL无水甲醇及1.91 mL苯甲酰氯,65℃回流0.5 h,50℃旋蒸除

去过量甲醇,冷却得白色晶体;以50 mL苯溶解,过滤未反应IA后,再经50℃旋蒸脱苯,得到白色晶体;加入75 mL苯和75 mL石油醚,在85℃下回流20 min,进行重结晶,得到白色针状晶体β-衣康酸单甲酯。

在150 mL圆底烧瓶中加入1.44 g β-衣康酸单甲酯、40 mL三氯甲烷、1.10 mL氯化亚砷和数滴N,N-二甲基甲酰胺,70℃回流30 min后冷却。50℃旋蒸除过量氯化亚砷得橙红色液体,加40 mL三氯甲烷冰浴至0℃,通氨气至无沉淀。过滤反应生成的氯化铵,50℃旋蒸脱三氯甲烷,制得ABM黄色晶体。

1.3.2 聚合物溶液的制备

在DMSO为溶剂的反应体系中选用ABM为共聚单体,与AN进行溶液聚合,其AN和ABM物质的量比为98:2,ABM单体质量分数为26%,选用AIBN为引发剂,引发剂占ABM单体总质量的0.6%,在氮气气氛、60℃条件下反应18 h,制备得到(PAN-co-ABM)聚合原液,最后经过脱单和脱泡处理得到纺丝原液。

1.3.3 PAN纤维的制备

纺丝原液通过计量泵输送至喷丝头,采用干喷湿纺工艺。纺丝细流从喷丝孔挤出后经空气层,再进入凝固浴进行双扩散凝固,最后由第一牵伸辊牵伸得到初生纤维。实验中收集不同凝固浴条件下的初生纤维样本。

1.4 性能测试与表征

初生纤维截面形貌表征:使用冷场发射扫描电子显微镜观察纤维截面和表面形貌。将得到的初生纤维在液氮中进行脆断,然后经冷冻干燥去除其中的水分和DMSO残留,制样、喷金后观察其表面及截面形貌。

膨润度测定:取约10 g纤维,用去离子水充分洗涤30 min,经离心机脱水后称量质量为 m ,再将脱水样品置于120℃鼓风干燥箱中干燥2 h,待其降至室温后计质量为 m_0 ,纤维膨润度(B_G)的计算公式为:

$$B_G = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

样品DMSO残留率的测定^[26]:绘制DMSO的标准工作曲线,配制6种不同浓度的DMSO溶液,摇匀后进行紫外分光光度法测试,每个样品测试3遍,最大吸收波在207.6 nm处,分别测定各标准系列的吸光度,据此绘制工作曲线。

称取一定质量的纤维样品,对其表面进行脱水处理,并称取其质量为 m ,将其放入一定的去离子水中搅拌煮沸1 h,待溶液冷却后进行收集。对溶液样品进行紫外测试,每个样品测试3遍,得到样品的吸光度,并根据工作曲线算出溶液样品中DMSO的质量 m_1 。DMSO残留率(W)即初生纤维中DMSO所占的质量分数,其计算公式为:

$$W = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2)$$

XRD测试:CuK α 辐射, λ 为0.154 06 nm,加速电压为40 kV,电流强度为40 mA,扫描间隔为0.02 s,扫描范围为5°~60°。用Origin软件对所得曲线进行峰面积计算。结晶

度(X_c)的计算公式为:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: I_c 为晶态的衍射峰积分面积; I_a 为非晶态衍射峰的积分面积。

通过 Scherrer 公式计算晶粒尺寸(L_c), 计算公式为:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

式(4)中: K 为常数,取0.9; λ 为入射波长, nm; θ 为相应衍射峰方位角, ($^\circ$); β 为半高宽, ($^\circ$)。

2 结果与讨论

2.1 凝固浴浓度及温度对纤维截面形貌的影响

本文采用干喷湿纺工艺, 基于低温、低浓条件研究凝固浴温度和浓度对纤维截面的作用规律。在凝固浴质量分数为10%、不同温度条件下观察纤维样品截面形貌, 图1为不同凝固浴温度下初生纤维截面形貌的SEM照片。从图1可以看出, 温度上升导致初生纤维截面形态由圆形向

椭圆形转变。该形变过程由热力学与流变学协同作用驱动, 并使纺丝原液凝固成纤的双扩散速率变快^[27], 较易形成坚硬致密的皮层, 皮层与芯层收缩程度的不同导致纤维截面呈椭圆形。在较低的温度下, 聚合物可以在凝固成型的过程中更早地发生凝胶化, 当凝固浴温度处于较低水平时, 整个体系内会生成数量更多的晶粒; 同时, 由于分子运动能力大幅下降, 在相分离过程中分子运动被“冻结”, 最终能够获得具备高度交联结构的PAN原丝^[28], 使最终得到的原丝品质更高, 因而确定最佳的凝固浴温度为10 $^\circ\text{C}$ 。

在该实验条件下, 对不同凝固浴浓度下初生纤维的截面形貌展开研究。图2为不同凝固浴浓度下初生纤维截面形貌的SEM照片。从图2可以看出, 随着凝固浴浓度逐步升高, 纤维截面形状由圆形向椭圆形转变。这主要归因于凝固浴浓度增加后, 丝条内外浓度梯度减小, 致使双扩散过程速率显著降低, 纤维表皮趋于柔软, 且内部凝固应力分布不均, 进而使纤维截面向椭圆形转变。最终确定最佳凝固浴质量分数为30%。

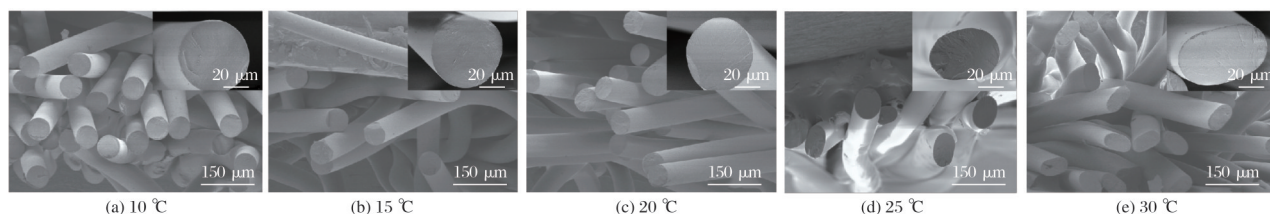


图1 不同凝固浴温度下初生纤维截面形貌的SEM照片(10 000 \times 和1 000 \times)

Fig.1 SEM images of cross-sectional morphology of primary fibers under different coagulation bath temperatures (10 000 \times and 1 000 \times)

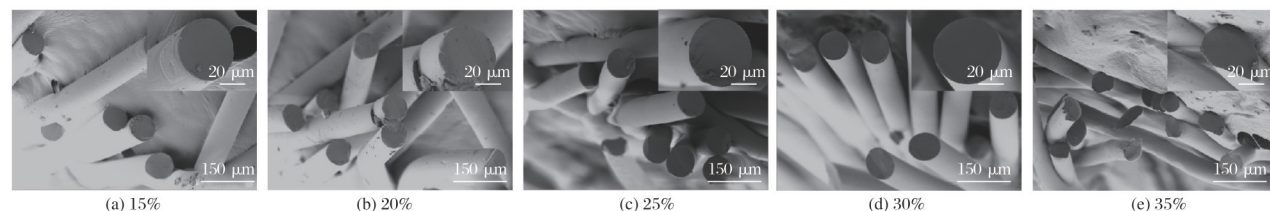


图2 不同凝固浴浓度下初生纤维截面形貌的SEM照片(10 000 \times 和1 000 \times)

Fig.2 SEM images of cross-sectional morphology of primary fibers under different coagulation bath concentrations (10 000 \times and 1 000 \times)

2.2 凝固浴温度及浓度对纤维膨润度的影响

膨润度可作为衡量凝固丝条孔隙结构与致密程度的指标, 该指标数值越高, 表明凝固丝条内部的孔隙率越高, 其致密性越差^[29]。图3为不同凝固浴温度下初生纤维的膨润度。从图3可以看出, 在凝固浴浓度固定的情况下, 初生纤维的膨润度随凝固浴温度的升高而增加, 表明纤维中孔隙率增加。原因是温度增加, 良溶剂和不良溶剂分子运动速率加快, 双扩散速率增加, 这一作用会促使纤维表面加速形成致密皮层, 该皮层的形成会对双扩散过程产生阻碍效应, 进而造成纤维内部孔隙率增加。

图4为不同凝固浴浓度下初生纤维的膨润度。从图4可以看出, 当凝固浴温度一定、凝固浴浓度逐渐增加时, 纤维的膨润度表现出先上升后下降的趋势。原因在于当浓度差较大时, 双扩散速率较快, 纤维孔隙率较小。随着凝

固浴浓度差的减小, 双扩散速率减缓, 纤维孔隙率增加。而当凝固浴浓度差进一步减小时, 双扩散进行较为平缓且充分, 使纤维孔隙率减小。当凝固浴质量分数为35%时, 纤维的孔隙率较大。这是因为较小的浓度差使双扩散速率过慢, 导致纤维无法充分凝固成型, 导致纤维中出现较多的孔隙结构。因此, 凝固浴温度为10 $^\circ\text{C}$ 、凝固浴浓度质量分数为30%时得到的初生纤维缺陷更少, 性能更好。

2.3 凝固浴温度对纤维DMSO残留率的影响

PAN纤维中残留的DMSO会对分子链起到增塑效果, 在原丝拉伸环节直接影响PAN大分子链的取向排列^[30], 因而在纺丝过程中必须尽可能减少DMSO残留。为了选取最佳的凝固浴温度, 测定了10%质量分数下不同温度条件下初生纤维的DMSO残留率。图5为不同凝固浴温度下初生纤维的DMSO残留率。从图5可以看出, 凝固浴温度

越高,得到初生纤维中的DMSO残留率越高。这是由于温度升高会加快双扩散速率,使凝固丝条快速形成坚硬致密的皮层,抑制DMSO进一步向外扩散。当凝固浴浓度固定、凝固浴温度为10℃时,纤维中的DMSO残留率较低,因此凝固浴温度以10℃为宜。

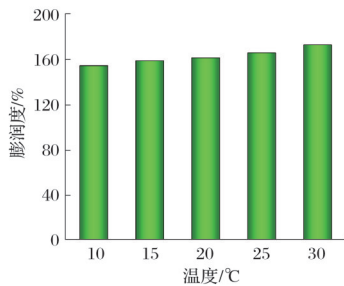


图3 不同凝固浴温度下初生纤维的膨润度

Fig.3 Swelling degree of primary fibers under different coagulation bath temperatures

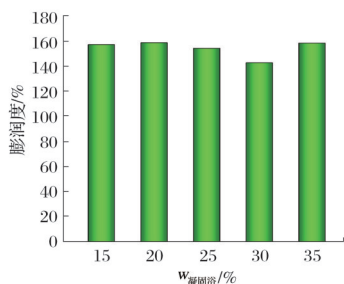


图4 不同凝固浴浓度下初生纤维的膨润度

Fig.4 Swelling degree of primary fibers under different coagulation bath concentrations

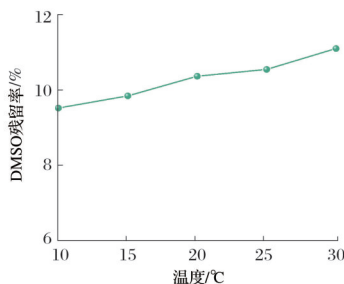


图5 不同凝固浴温度下初生纤维的DMSO残留率

Fig.5 DMSO residual rate in primary fibers under different coagulation bath temperatures

2.4 凝固浴温度及浓度对初生纤维 X_c 的影响

图6不同凝固浴温度下初生纤维XRD谱图,表1为不同凝固浴温度下初生纤维的结晶参数。从图6和表1可以看出,随着凝固浴温度的提高,纤维的 X_c 不断降低。这是因为随着凝固浴温度的提高,纤维的双扩散速率不断增加,导致纤维表面的皮层更快地形成致密皮层,从而阻碍双扩散的进行,导致在相同凝固时间里纤维的双扩散以及结晶不充分,从而使纤维 X_c 降低。纤维 X_c 的提高有利于纤维结构的规整,适当的放缓纤维双扩散的速率有利于制备

性能更好的纤维。因此,温度为10℃时所得初生纤维的性能更佳。

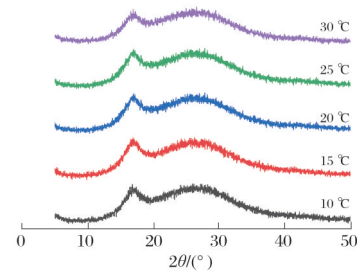


图6 不同凝固浴温度下初生纤维XRD谱图

Fig.6 XRD patterns of primary fibers under different coagulation bath temperatures

表1 不同凝固浴温度下初生纤维的结晶参数

Tab.1 Crystallization parameters of primary fibers under different coagulation bath temperatures

温度/℃	$2\theta/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	L_c/nm	$X_c/\%$
10	16.685	3.509	2.26	16.37
15	16.857	3.575	2.22	16.17
20	16.811	3.560	2.23	15.59
25	16.784	3.429	2.32	14.90
30	16.770	3.414	2.33	13.19

图7为不同凝固浴浓度下初生纤维XRD谱图,表2为不同凝固浴浓度下初生纤维的结晶参数。

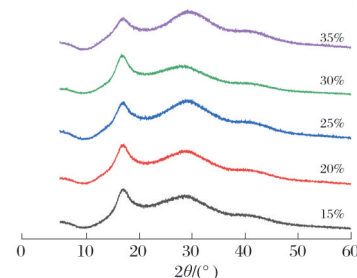


图7 不同凝固浴浓度下初生纤维XRD谱图

Fig.7 XRD patterns of primary fibers under different coagulation bath concentrations

表2 不同凝固浴浓度下初生纤维的结晶参数

Tab.2 Crystallization parameters of primary fibers under different coagulation bath concentrations

w _{凝固浴} /%	$2\theta/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	L_c/nm	$X_c/\%$
15	16.520	3.351	2.37	21.42
20	16.668	4.044	1.96	22.33
25	16.747	4.805	1.65	25.25
30	16.423	4.314	1.84	28.99
35	16.704	6.730	1.18	26.78

从图7和表2可以看出,当凝固浴浓度提升时,纤维的 X_c 呈现显著上升趋势,纤维双扩散速率的变缓使纤维的凝固双扩散更为充分,因为皮层变为致密层的速率变慢,纤

维芯部更充分进行结晶,减少皮芯之间的差异,使芯部结构更紧密。而当凝固浴温度达到35%时,由于双扩散速率过于缓慢,纤维皮层凝固过慢而产生应力变形,导致纤维内部形成缺陷结构,不利于纤维内部凝胶丝条结晶的形成,并且过慢的双扩散速率会导致纤维结晶速率降低,使纤维在一定的凝固时间内无法进行充分结晶,从而导致 X_c 降低。因此,纤维双扩散速率并不完全是越慢越好,应当在合适的范围内进行放缓。在凝固浴温度为10℃的条件下,当凝固浴的质量分数达到30%时,所得到的初生纤维具有更好的性能。

3 结论

本研究聚焦于凝固浴条件对初生纤维结构的作用。研究发现,凝固浴的浓度与温度参数均显著影响初生纤维的截面形态。随着凝固浴温度的降低,纤维内部的双扩散进程逐渐趋缓,初生纤维截面由不规整的椭圆变为规整的圆形,初生纤维孔隙率降低。当凝固浴温度为10℃时,在凝固浴质量分数为10%~30%范围内均可以获得圆形截面纤维;当凝固浴质量分数为30%时,初生纤维的孔隙率最低,更有利于纤维内部DMSO的扩散和结晶的生长。

综上所述,当凝固浴温度为10℃、凝固浴质量分数为30%时能得到性能最好的初生纤维,更有利于制备性能优异的碳纤维原丝。最终通过后续牵伸工艺制备得到拉伸强度为8.011 cN/dtex的高性能原丝。

参考文献

- [1] 杨红娟, 杨正岩, 杨雷, 等. 碳纤维复合材料损伤的超声检测与成像方法研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4295-4317.
- [2] LIU J, YUE Z R, FONG H. Continuous nanoscale carbon fibers with superior mechanical strength[J]. Small, 2009, 5(5): 536-542.
- [3] 谢芝焯, 陈友记, 欧阳琴, 等. 偶氮二氯基戊酸引发丙烯腈溶液聚合的研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(3): 13-17.
- [4] TANAKA F. Pioneering the carbon fiber frontier: A half-century of industry leadership and the road ahead[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 281: 111515.
- [5] LEE S, CHOI J, CHUNG Y S, et al. Understanding the catalytic mechanism of calcium compounds for enhancing crystallinity in carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147728.
- [6] LI C J, QIAN X, HAO M Y, et al. Outstanding electromagnetic wave absorption performance of polyacrylonitrile-based ultrahigh modulus carbon fibers decorated with CoZn-bimetallic ZIFs[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 950: 169912.
- [7] ZENG J B, ZHAO G Z, LIU J H, et al. Interaction between thermal stabilization temperature program, oxidation reaction, and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers[J]. Diamond and Related Materials, 2024, 141: 110588.
- [8] SU Z Q, LV Y, QIU L L, et al. Ni-plated viscose-based carbon fibers/biomass-derived hierarchical porous carbon for high-performance lithium-sulfur battery free-standing cathodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 970: 172593.
- [9] 李磊, 屠晓萍, 沈志刚. 聚丙烯腈预氧化纤维的制备与应用进展[J]. 合成纤维, 2023, 52(5): 21-28.
- [10] LIU Y D, KUMAR S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers[J]. Polymer Reviews, 2012, 52(3): 234-258.
- [11] LI J J, YU Y X, LI H J, et al. Polyacrylonitrile based carbon fibers: Spinning technology dependent precursor fiber structure and its successive transformation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(38): 50988.
- [12] OLSSON C, SJÖHOLM E, REIMANN A. Carbon fibres from precursors produced by dry-jet wet-spinning of kraft lignin blended with kraft pulps[J]. Holzforschung, 2017, 71(4): 275-283.
- [13] WANG F J, CHANG L L, WANG L J, et al. *In-situ* compatibilized starch/polyacrylonitrile composite fiber fabricated via dry-wet spinning technique[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 212: 412-419.
- [14] LIU Y, DAI S T, GUO P P, et al. Comprehensive research on the correlation between microstructure and mechanical properties of polyacrylonitrile-based precursor fibers prepared by wet-spinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(43): e56125.
- [15] 徐牛牛, 杭传伟, 张淑斌, 等. 纺丝工艺对T700级碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 合成纤维, 2023, 52(5): 29-33.
- [16] HE J, CHEN Q F, ZHU H Q, et al. Microstructural evolution during dry-jet wet spinning postprocessing from coagulation bath fiber to high-performance polyacrylonitrile precursor fiber[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(3): 1781-1789.
- [17] 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.
- [18] LIU Y T, DENG Z Y, XU L H, et al. Effect of coagulation conditions on the radial moduli of polyacrylonitrile nascent fibers[J]. Fibers and Polymers, 2024, 25(10): 3673-3681.
- [19] KOMAROV P, MALYSHEV M, BABURKIN P, et al. Mesoscale simulations of structure formation in polyacrylonitrile nascent fibers induced by binary solvent mixture[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(11): 9312.
- [20] PENG G Q, ZHANG X H, WEN Y F, et al. Effect of coagulation bath DMSO concentration on the structure and properties of polyacrylonitrile (PAN) nascent fibers during wet-spinning[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2008, 47(6): 1130-1141.
- [21] WANG C G, DONG X G, WANG Q F. Effect of coagulation on the structure and property of PAN nascent fibers during dry jet wet-spinning [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(6): 719-724.
- [22] 姜立军, 孙立, 邵洪芳, 等. 二甲基亚砷法与硝酸法生产聚丙烯腈原丝的优劣比较[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(5): 16-18.
- [23] 陈明仁, 瞿彩芝. 意大利DMF一步法腈纶湿纺技术简介[J]. 合成纤维工业, 1995(4): 50-53.
- [24] 庞斌. DMF干法腈纶生产工艺[J]. 广东化纤, 1997, 26(1): 7-12.
- [25] 乔福牛. 二甲基亚砷一步法碳纤维用聚丙烯腈原丝生产工艺[J]. 合成纤维工业, 1995(4): 19-23.
- [26] 潘世龙, 和淑倩, 王会杰, 等. 干喷湿纺聚丙烯腈凝固丝表征方法研究[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(5): 24-29.
- [27] 缪顺福, 谭晶, 赵儒硕, 等. 微纳层叠带状聚丙烯腈初生纤维的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(6): 89-93.
- [28] 董瑞蛟, 赵炳心, 张幼维, 等. 成形条件对PAN原丝微孔结构及热性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(3): 24-26.
- [29] 陈美玲. 干喷湿纺聚丙烯腈纤维微结构研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [30] 刘世昌, 曲文娟, 陈惠芳. 聚丙烯腈原丝超声波水洗工艺[J]. 合成纤维工业, 2007, 30(5): 54-55.