

• 综述 •

## 高取向度碳纤维原丝制备工艺研究进展

丁奇胜<sup>1</sup>, 谭晶<sup>1,2\*</sup>, 张政和<sup>1,3</sup>, 程礼盛<sup>1,2</sup>, 杨卫民<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;  
3. 深圳大学化学与环境工程学院, 深圳 518060)

**摘要:**碳纤维原丝的性能好坏在很大程度上决定着碳纤维的最终性能。缺陷少、细旦化、高取向、高纯化等是高性能原丝的基本要求。其中原丝的取向度在很大程度上决定了碳纤维在预氧化、碳化过程中形成的类石墨片层的取向结构, 这会影响碳纤维最终的强度和模量, 所以制备出高取向的碳纤维原丝具有重大意义。本文聚焦于高取向碳纤维原丝制备工艺, 首先分析了高取向原丝的重要性, 然后在原丝制备工艺上将纺丝方法以及牵伸工艺对取向度的影响进行总结分析, 同时介绍了微积分纳米层叠法和高取向复合纤维原丝的制备工艺, 指出优质的初生纤维以及具有稳定化取向排列的原丝是制备高取向碳纤维原丝的关键, 以期对提升原丝的取向度进而提升碳纤维性能的研究有所贡献。

**关键词:**碳纤维原丝; 取向度; 工艺改善; 复合纤维

## Research Progress on Preparation Technology of High Orientation Carbon Fiber Precursor

DING Qi-sheng<sup>1</sup>, TAN Jing<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Zheng-he<sup>1</sup>, CHENG Li-sheng<sup>1,2</sup>, YANG Wei-min<sup>1,2</sup>

(1. *Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 2. *State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 3. *School of Environment and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

**Abstract:** The performance of carbon fiber precursor determines the final performance of carbon fiber to a great extent. Few defects, fine denier, high orientation and high purification are the basic requirements of high-performance precursor. The orientation degree of precursor largely determines the orientation structure of graphite like lamella formed during the pre oxidation and carbonization of carbon fiber, which will affect the final strength and modulus of carbon fiber. Therefore, it is of great significance to prepare highly oriented carbon fiber precursor. This paper focuses on the preparation process of highly oriented carbon fiber precursor, first analyzes the importance of highly oriented precursor, then summarizes and analyzes the influence of spinning method and drafting process on the degree of orientation in the precursor preparation process, and introduces the calculus nano stacking method and the preparation process of highly oriented composite fiber precursor. It is pointed out that high-quality primary fiber and precursor with stable orientation arrangement are the key to the preparation of highly oriented carbon fiber precursor, which is expected to contribute to the research on improving the orientation of precursor and then improving the properties of carbon fiber in the future.

**Keywords:** Carbon fiber precursor; Degree of orientation; Process improvement; Composite fiber

收稿: 2022-05-17; 修回: 2022-08-02

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073012)

作者简介: 丁奇胜(1998-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为聚合物基复合材料加工方法。E-mail: 2021210347@mail.buct.edu.cn

\* 通讯联系人: 谭晶(1980-), 女, 教授, 主要研究方向为聚合物基复合材料加工方法及设备。E-mail: tanj@mail.buct.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.004

聚丙烯腈基碳纤维由含碳量在90%以上的类石墨结构组成,其具有高性能和低密度特点,在飞机、航天、车辆、医疗等行业广泛获得应用,尽管近几年国产化碳纤维上获得了突破性进展,在产业模式、技术、质量、应用推广与效益等领域取得了令人瞩目的进步,但生产高性能碳纤维依然是制约我国碳纤维工业发展的主要障碍<sup>[1~3]</sup>。

从源头看,碳纤维90%的性能来自于原丝遗传,缺陷少、细旦化、高取向、高纯化和致密化等是高性能原丝的基本要求<sup>[4~6]</sup>,其中原丝取向度在很大程度上决定了纤维在预氧化、碳化过程中形成的类石墨片层的取向,这会影响碳纤维最终的强度和模量,所以制备高取向的原丝是制备高性能碳纤维的关键,而高取向原丝制备主要来自于纺丝工艺,在纺丝过程中,不同的纺丝方式以及纺丝过程中的纺丝工艺都会有效地引导原丝分子链取向,得到不同取向度的原丝<sup>[7,8]</sup>,但这种通过纺丝工艺制备的碳纤维原丝取向度有限,研究表明,在纺丝过程中加入一些可以引导取向的材料也是提高原丝取向的一种新方法<sup>[9]</sup>。

在此基础上,本文分析了制备高取向碳纤维原丝的重要性,综述了近几年来国内外研究学者在提高原丝取向度上的工艺研究进展,包括在纺丝工艺上的取向度提高方法以及在纺丝中加入引导材料以制备高取向复合纤维原丝的新方法,为高取向碳纤维原丝制备提供新方法、新思路。

## 1 原丝取向对碳纤维性能的重要性

要获得高性能碳纤维的关键之一在于得到具有高度取向的类石墨片层结构,使得石墨晶面可以沿着纤维轴方向有序排列,而碳纤维的结构是由原丝遗传而来。Lu等<sup>[10]</sup>研究了PAN碳纤维微观结构与性能之间的关系,结果表明,碳纤维的性能主要受碳纤维中微孔和其他缺陷的影响,性能的提升归因于微晶的取向和生长,以及微孔的存在,而碳纤维微孔和微晶取向,来自于纺丝中原丝的遗传。因而获得高取向的原丝是制备优异碳纤维的前提。赵洪江<sup>[11]</sup>通过改变纺丝过程中各个阶段的拉伸倍率及喷丝孔直径,制备出不同取向结构的原丝,通过拉曼光谱、差热分析等表征手段研究了原丝的取向结构对碳纤维性能产生的影响。结果表明原丝的取向度越高,所制备的碳纤维的模量也就越大,同时上述理论也表明,高取向原丝所制备的碳纤维最终的拉伸模量越大,这是由于

拥有高取向原丝的碳纤维微晶取向度大,且石墨微晶堆积厚度 $L_c$ 以及石墨微晶尺寸 $L_a$ 也越大。Wang等<sup>[12]</sup>研究原丝的取向对预氧化过程中碳纤维结构与性能的影响,通过对不同取向的碳纤维原丝进行表征,结果表明取向度越高的原丝,在预氧化过程中纤维丝的结晶度更好,更有利于环化和脱氢的顺利进行,表现出更好的规整性。因此,在原丝制备上寻找提高原丝取向的方法,是目前提高碳纤维性能的关键技术之一。

尽管在纺丝流程中,提高原丝的取向度对碳纤维最终的性能十分重要,但在预氧化过程中,分子热运动会产生解取向<sup>[9,13]</sup>,这是由于原丝在拉伸成型过程中发生松弛形变,预氧化时撤销外力后,在一定的温度环境下由于分子热运动,原丝将发生形变恢复,即发生了解取向过程,这会极大降低原丝的取向度,不利于形成高取向度的碳纤维。在预氧化过程中削弱解取向作用的研究很多,例如在预氧化过程中实施一定的拉伸可以有效地削弱原丝的解取向作用,以提高原丝的取向度<sup>[14,15]</sup>,但上述研究表明,取向度越高的原丝,预氧化过程中原丝的结晶度越好,更有利于环化和脱氢的有序进行,在预氧化过程中表现出更好的规整性,因此如何在制备原丝过程中提高原丝取向度的同时还能降低原丝在预氧化过程中的解取向对于提高碳纤维的性能具有重大意义。

## 2 高取向原丝制备工艺研究进展

### 2.1 纺丝工艺对原丝取向研究进展

要制备高取向的碳纤维原丝,首先,在纺丝方法的选择上,目前制备碳纤维原丝的纺丝方法主要有湿法<sup>[17]</sup>、干喷湿法<sup>[18]</sup>、凝胶法<sup>[19]</sup>等。马雷等<sup>[20]</sup>分别采用湿法、干喷湿法以及准干喷湿法制备了PAN原丝,并采用多种表征手段比较了它们之间的差异。实验结果表明,湿法纺丝由于其喷丝板孔径小,纺丝液在喷丝道中所受的剪切力比较大,初生纤维结晶度和取向程度要高于其余两种,但湿法、干喷湿法以及准干喷湿法制备的初生纤维经过各自的牵伸工艺后,如表1所示,成品原丝的取向度有一定的差异,这主要是由各自的牵伸倍数所决定,牵伸之后的原丝通过拉伸进行了一定程度上的增强。章亚鑫<sup>[8]</sup>通过对比不同的纺丝方法发现,虽然凝胶纺丝的初生纤维取向度要低于干湿法,但凝胶纺丝在之后的牵伸中可以实

现高于干湿法、湿法的牵伸倍数,使得凝胶纺丝最终的纤维原丝具备良好的分子链取向和晶区取向。Li 等<sup>[21]</sup>采用相同的纺丝原液分别用湿法、干喷湿法以及凝胶法纺丝制备了 PAN 原丝,并通过 XRD 衍射图分析和计算得到凝胶纺丝的取向因子为 0.93,干喷湿法的取向因子为 0.92,湿法纺丝的取向因子为 0.90。以上结果表明原丝制备中湿法纺丝制备的初生纤维取向度最好,而经过后续各级牵伸工艺后,凝胶纺丝制备的原丝取向度更好。

表 1 成品原丝的结晶行为<sup>[20]</sup>

**Table 1** Crystallization behavior of primary fiber samples<sup>[20]</sup>

| 初生纤维 | 结晶度   | 晶粒尺寸/nm | 晶区取向度 |
|------|-------|---------|-------|
| 湿法   | 69.7% | 7.9     | 86.6% |
| 干喷湿法 | 70.9% | 8.2     | 88.5% |
| 准干湿法 | 68.3% | 7.7     | 88.7% |

综上可知,整个纺丝过程是一个热历程与张力场不断变化的过程,所以不同阶段的纤维取向度是不一致的,从凝固阶段的无规则状态到各级拉伸后逐步具备一定的取向度。Gao 等<sup>[22]</sup>研究了在干喷湿纺过程中,不同阶段拉伸应力场诱导微纤丝的取向演变,研究表明纺丝原液经历了凝固浴、拉伸浴、洗涤浴、热辊和蒸汽通道提供的不同拉伸应力场会逐步形成并发展出规则的折叠链晶体层。为探索微纤维的更多细节,采用 DMSO 溶液蚀刻纵向超薄切片,纺丝原液从凝固浴中形成不均匀晶体层,经过凝固浴、拉伸浴、水洗浴、热辊、蒸汽拉伸五个拉伸场,微纤内逐步形成排列整齐的折叠链晶体层。刘晓虎等<sup>[23]</sup>在湿法纺丝中研究了各个阶段的牵伸工艺对原丝取向度的影响,结果表明在凝固浴牵伸、水浴牵伸以及蒸汽牵伸上牵伸倍数越大,原丝取向度越高,在凝固浴中负牵伸率控制在 20%~40%、水浴牵伸倍数控制在 2~4 倍、蒸汽牵伸倍数控制在 2~5 倍,所制备的原丝取向度较高。因此在常规纺丝方法湿法、干喷湿法以及凝胶纺丝法等上进行高取向原丝制备,通过对纺丝方式以及牵伸工艺的调整,可以制备出高取向的碳纤维原丝。

其次,在原丝形成过程中,原丝的取向很大程度上也取决于初生纤维的质量,而初生纤维的取向度取决于其在凝固浴中的牵伸<sup>[8]</sup>。董兴广<sup>[7]</sup>研究了在干喷湿法纺丝的凝固浴中牵伸对初生纤维

的影响,结果表明在一定的条件下,随着牵伸倍数的增加,初生纤维的孔隙率逐步降低,结晶度逐步增大,并最终得到纤度为 1.01 dtex 的原丝。阮如玉等<sup>[24]</sup>通过改变温度、浓度等凝固浴参数,获得了不同取向的 PAN 原丝,进而通过声速法测定了制得的原丝取向结构。由于凝固浴温度和浓度的提高,整体上原丝的取向度呈降低趋势,通过 XRD 衍射图谱分析,取向度下降主要是由于凝固浴温度和浓度的上升导致双扩散愈加剧烈,在原丝表面形成致密表层,阻碍 PAN 大分子凝固析出,降低了初生纤维的取向度。Gao 等<sup>[25]</sup>研究了在干喷湿法凝固浴中不同拉伸条件下对初生纤维的影响,证明当凝固浴中的拉伸率超过 300%时,初生纤维的分子链易于取向,排列规则,片晶的堆积更加紧密有序,提高了初生纤维的结晶度和晶粒尺寸。但如果凝固浴中的拉伸过大时会造成初生纤维的断裂,所以如何有效抑制初生纤维在凝固浴中的双扩散形成的致密表层,是制备高取向原丝的一个突破点。

北京化工大学杨卫民等<sup>[26]</sup>首先提出了聚合物微积分纳米层叠膜法制备碳纤维原丝的方法,通过纳米层叠器对纺丝液进行层叠制膜并分割成层叠条带,之后经过各级牵伸、冷却定型、收卷等工艺形成原丝,纳米层叠膜加大了在凝固浴中的接触面积,在双扩散进行的同时,减缓了致密表层的形成,可有效抑制初生纤维在凝固浴中的双扩散形成的致密表层。刘晗<sup>[27]</sup>利用分子动力学模拟研究了螺旋状层叠碳纤维原丝的制备,从分子水平验证了层叠方案制备碳纤维原丝更有利于初生纤维在凝固浴中的双扩散过程。因此,纳米层叠法在制备高性能碳纤维原丝上具备潜在优势。

2.2 高取向复合碳纤维原丝研究进展

纺丝工艺对碳纤维原丝的取向至关重要,但原丝在预氧化过程中,由于分子热运动会产生解取向,这样会降低纤维的取向度,只有在发生环化后分子链交联形成耐热结构,这时纤维取向才会稳定下来<sup>[16]</sup>。而取向度越高的原丝,预氧化过程中碳纤维丝的结晶度才会越好,所以制备具有一定温度下热稳定性的高取向原丝,更具有研究意义。其中,刚性分子材料不但具有一定温度下的热稳定性,在高温下容易保持取向结构,而且更容易在纺丝过程中与原丝进行结合,形成高取向的复合纤维,如石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管

等<sup>[9,12,13,15]</sup>。近年来,许多学者在制备高取向复合纤维原丝上开展了一系列的研究,促进了高取向复合纤维原丝的发展。

对于氧化石墨烯来说,其具有单原子层片状结构,且相比于石墨烯,其层片及边缘含有环氧官能团,容易与 PAN 复合,在纺丝中会诱导 PAN 分子沿轴取向,而且在高温下容易保持稳定的取向结构,进而可以获得高取向碳纤维原丝<sup>[9,28,29]</sup>。Zhao 等<sup>[30]</sup>采用湿法纺丝制备了不同浓度的氧化石墨烯/碳纤维复合原丝,通过 XRD 曲线计算了碳纤维的结晶度,表明具有层状结构的氧化石墨烯在拉伸场中通过诱导聚合物链的排列,提高了复合纤维的结晶度,得到了高取向的氧化石墨烯/碳纤维原丝。巩娜娟<sup>[9]</sup>通过原位聚合法制备了氧化石墨烯和 PAN 纺丝溶液,研究了不同片层尺寸大小的氧化石墨烯对聚丙烯腈纺丝结构的影响,当氧化石墨烯的含量为 0.5% 时,较大尺寸片层的氧化石墨烯更有利于对碳纤维原丝的取向,碳纤维原丝的取向提高了 15%。因此具有层状结构的氧化石墨烯更有利于制备高取向碳纤维复合原丝。大规模的分子动力学模拟研究也表明,石墨烯的引入有利于增加含碳量,改善聚合物链的排列和结晶度。Gao 等<sup>[31]</sup>通过实验验证 0.075 wt% 的石墨烯使得石墨烯/碳纤维复合纤维的强度增加 225%,杨氏模量增加 184%,同时通过分子动力学模拟阐明了石墨烯通过促进有利的边缘化学和聚合物链排列来修饰纤维微观结构的能力。北京化工大学姚良博<sup>[32]</sup>在分子模拟中模拟了引入石墨烯纳米片前后 PAN 基碳纤维的碳化过程,研究结果表明,由于石墨烯纳米片的诱导作用,PAN 结构会提前发生键的断裂,并与其结合形成石墨片层。同时石墨烯结构在热处理前后基本保持不变,石墨烯纳米片引入之后形成了更多的石墨片层结构,且随添加数量增加而增加,这说明石墨烯纳米片在 PAN 基碳纤维碳化过程有着诱导石墨片层形成的作用,可以使 PAN 基碳纤维的性能得到改善。分子动力学模拟方法学的发展为研究碳纤维制备过程中的结构演变机理、提升其性能,提供了新的思路。

对于碳纳米管来说,其是由六边形的石墨片层卷曲而成的中空管状物质,拥有一维纳米结构,是复合材料领域中理想的补强材料,同时作为刚性金属材料,和碳纤维原丝复合,保持其在预氧化

时的稳定性,更容易减少原丝在预氧化时的解取向<sup>[33,34]</sup>。王少军等<sup>[35]</sup>比较了湿法纺原丝制备过程中在凝固浴中加入碳纳米管以及酸处理碳纳米管对原丝性能的影响,结果表明 PAN 原丝的取向度为 78.5%,加入碳纳米管以及酸处理的碳纳米管的原丝虽然导电性能提高了,但原丝取向度分别降低到了 72.1% 和 71.7%,这是由于加入的碳纳米管以及酸处理的碳纳米管会在一定程度上破坏 PAN 的链取向。但碳纳米管作为刚性分子材料,其具有热稳定性,在高温下容易保持取向结构,在原丝预氧化过程中可以抑制解取向,碳纳米管在碳纤维原丝中的有序排列是目前复合纤维研究重点。杜润红等<sup>[36]</sup>研究了外加电场对碳纳米管在正丁醇中的定向分散,研究结果显示提高电场强度和频率能够使碳纳米管的分散和定向排列在一定程度上有所提高。Ge 等<sup>[37]</sup>通过静电纺丝制备了碳纳米管/PAN 复合纳米纤维,通过 XRD 表征发现纤维内部的碳纳米管在纤维轴向有着高度取向排列,结果表明,经过静电纺的碳纳米管/PAN 复合纳米纤维原丝取向度为 90%。以上对比可知,通过施加外加电场可以提高碳纳米管/PAN 复合纳米纤维原丝的取向。

### 3 结语

高取向原丝的制备,一方面,在常规湿法、干喷湿法和凝胶法等纺丝方法上,通过对纺丝方式以及各级牵伸倍数的调整,可以制备出高取向的碳纤维原丝。其中在凝固浴中的初生纤维质量对原丝的取向度非常重要,微积分纳米层叠法在制备高质量初生纤维上具备潜在优势。

另一方面,为抑制原丝在预氧化时的解取向,制备高取向的复合碳纤维原丝,其中,氧化石墨烯不仅具有热稳定作用,而且作为模板在纺丝中会诱导 PAN 分子沿轴取向,是高取向复合原丝制备中最为理想的引入材料。碳纳米管虽然也具有热稳定作用,但其在纤维原丝中的取向难以控制,而外加电场可以引导碳纳米管的高取向排列,这为在碳纤维原丝中加入有序排列的碳纳米管提供了一种新的方法。

最后,近几年来分子动力学模拟方法学的发展为研究碳纤维制备过程中的结构演变机理以及性能的提升提供了新的思路,目前,分子动力学模拟方法在碳纤维原丝制备领域的研究尚属初期,在高取向原丝制备上,可以用于预测高取向碳纤

维原丝制备新工艺的优劣性及微观结构演变方向,为新工艺的研发提供一定的理论支撑。

### 参考文献:

- [1] 徐樑华,曹维宇,胡良全.聚丙烯腈基碳纤维.北京:国防工业出版社,2018,1-14.
- [2] Jian, M. Q.; Zhang, Y. Y.; Liu, Z. F. Graphene fibers: preparation, properties, and applications. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2020, 38(2), 2007093.
- [3] 靳高岭.我国碳纤维产业现状及发展前景.高科技纤维与应用,2021,46(3),11-14.
- [4] 葛曷一,柳华实,陈娟.PAN原丝至碳纤维缺陷的形成与遗传性.合成纤维,2009,38(2),21-25.
- [5] 孔德玉,韩旭,何焯,周怡然,徐樑华,曹维宇.碳纤维微晶结构的形成与生长.高分子通报,2016,(6),51-55.
- [6] Ahn, H.; Yeo, S. Y.; Lee, B. S. Designing materials and processes for strong polyacrylonitrile precursor fibers. *Polymers*, 2021, 13(17), 2863.
- [7] 董兴广.干喷湿纺中凝固牵伸对碳纤维前驱体PAN初生纤维的影响.广东化工,2011,38(8),48-50.
- [8] 章亚鑫.聚丙烯腈纤维凝胶纺丝初生纤维取向的红外二向色性研究.北京:北京化工大学,2019,11-15.
- [9] 巩娜娟.氧化石墨烯对聚丙烯腈纺丝及其向碳纤维结构转化的影响.上海:东华大学,2013,1-11.
- [10] Lu, J. S.; Li, W. W.; Kang, H. L.; Feng, L. B.; Xu, J.; Liu, R. G. Microstructure and properties of polyacrylonitrile based carbon fibers. *Polym. Test.*, 2020, 81, 106267.
- [11] 赵洪江.PAN原丝取向与碳纤维模量的相关性研究.北京:北京化工大学,2015,25-57.
- [12] Wang, B.; Li, C. G.; Cao, W. Y. Effect of polyacrylonitrile precursor orientation on the structures and properties of thermally stabilized carbon fiber. *Materials (Basel)*, 2021, 14(12), 3237.
- [13] 焦娜.聚丙烯腈碳纤维原丝解取向行为的研究.北京:北京化工大学,2014,25-54.
- [14] Wang, Y. X.; Wang, C. G.; Gao, Q.; Wang, Y. X.; Zhao, S. Y.; Cui, B. W.; Yue, Y. Study on the relationship between chemical structure transformation and morphological change of polyacrylonitrile based preoxidized fibers. *Eur. Polym. J.*, 2021, 159, 110742.
- [15] 华夏.聚丙烯腈基碳纤维原丝与预氧化过程结构的研究.沈阳:沈阳化工大学,2021,7-11.
- [16] 王彬.聚丙烯腈纤维取向结构对热稳定化反应的影响.北京:北京化工大学,2012,77-89.
- [17] 肖建文,杨晨,曹维宇.硝酸法和亚砷法生产PAN基碳纤维的工艺技术对比分析.合成纤维工业,2020,43(2),65-70.
- [18] Ahn, H.; Wee, J. H.; Kim, Y. M.; Yu, W. R.; Yeo, S. Y. Microstructure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fiber with dry and wet drawing process. *Polymers*, 2021, 13(10), 1613.
- [19] Ramachandran, J.; Lu, M. X.; Arias-Monje, P. J.; Kirmani, M. H.; Shirolkar, N.; Kumar, S. Towards designing strong porous carbon fibers through gel spinning of polymer blends. *Carbon*, 2021, 173, 724-735.
- [20] 马雷,黄有平.纺丝方式对PAN基碳纤维原丝形貌、结构及性能的影响.高科技纤维与应用,2021,46(6),30-35.
- [21] Li, J. J.; Yu, Y. X.; Li, H. J.; Liu, Y. D. Polyacrylonitrile based carbon fibers: spinning technology dependent precursor fiber structure and its successive transformation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138(38), 50988.
- [22] Gao, Q.; Jing, M.; Chen, M. L.; Zhao, S. Y.; Wang, W. L.; Qin, J. J.; Wang, C. G. Microfibril alignment induced by stretching fields during the dry-jet wet spinning process: reinforcement on polyacrylonitrile fiber mechanical properties. *Polym. Test.*, 2020, 81, 106191.
- [23] 刘晓虎,贾玉亭,徐金峰,林雪森.牵伸对PAN原丝取向度的影响及生产控制.高科技纤维与应用,2016,41(1),54-58.
- [24] 阮如玉,徐德华,梁子,徐樑华.PAN原丝取向行为与初生纤维结构的相关性.航空材料学报,2019,39(1),89-95.
- [25] Gao, Q.; Jing, M.; Chen, M. L.; Zhao, S. Y.; Wang, Y. X.; Qin, J. J.; Yu, M. J.; Wang, C. G. Force field in coagulation bath at low temperature induced microfibril evolution within PAN nascent fiber and precursor fiber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, 137(44), 49380.
- [26] 杨卫民,何万林,谭晶,丁玉梅.聚合物微积分纳米层叠膜法碳纤维原丝及其制备方法.高科技纤维与应用,2017,42(2),64.
- [27] 刘晗.螺旋状叠层碳纤维原丝及其制备工艺的分子动力学模拟研究.北京:北京化工大学,2021,53-74.
- [28] Papkov, D.; Goponenko, A.; Compton, O. C.;

- An, Z. ; Moravsky, A. ; Li, X. Z. ; Nguyen, S. T. ; Dzenis, Y. A. Improved graphitic structure of continuous carbon nanofibers *via* graphene oxide templating. *Adv. Funct. Mater.* , **2013**, 23(46), 5763-5770.
- [29] 李娜, 李晓屿, 黄玉东, 刘丽, 程曼芳, 王彩凤. 基于电泳沉积法碳纤维表面改性的研究进展及应用. 高分子通报, **2021**, (2), 29-37.
- [30] Zhao, R. H. ; Tian, M. W. ; Qu, L. J. ; Zhao, Y. L. ; Chen, S. J. ; Zhu, S. F. ; Han, G. T. Wet-spinning assembly of continuous and macroscopic graphene oxide/polyacrylonitrile reinforced composite fibers with enhanced mechanical properties and thermal stability. *J. Appl. Polym. Sci.* , **2019**, 136(3), 46950.
- [31] Gao, Z. ; Zhu, J. D. ; Rajabpour, S. ; Joshi, K. ; Kowalik, M. ; Croom, B. ; Schwab, Y. ; Zhang, L. W. ; Bumgardner, C. ; Brown, K. R. ; Burden, D. ; Klett, J. W. ; van Duin, A. C. T. ; Zhigilei, L. V. ; Li, X. D. Graphene reinforced carbon fibers. *Sci. Adv.* , **2020**, 6(17), eaaz4191.
- [32] 姚良博. 碳纤维激光石墨化及其反应分子动力学模拟研究. 北京: 北京化工大学, **2018**, 47-62.
- [33] 刘瑾, 张明, 张淑斌. 碳纤维表面生长纳米管及其效果的研究进展. 高科技纤维与应用, **2022**, 47(1), 49-52.
- [34] Shen, S. J. ; Yang, L. W. ; Wang, C. Y. ; Wei, L. M. Effect of CNT orientation on the mechanical property and fracture mechanism of vertically aligned carbon nanotube/carbon composites. *Ceram. Int.* , **2020**, 46(4), 4933-4938.
- [35] 王少军, 沈新元, 吉亚丽, 杨庆, 董炎明. 凝固浴中加入碳纳米管对 PAN 碳纤维原丝结构性能的影响. 南京信息工程大学学报(自然科学版), **2009**, 1(2), 142-145.
- [36] 杜润红, 闫伟, 杜春良, 张翔, 王晶晶, 赵相山. 外加电场对碳纳米管在正丁醇中的定向分散. 天津工业大学学报, **2020**, 39(4), 15-19.
- [37] Ge, J. J. ; Hou, H. Q. ; Li, Q. ; Graham, M. J. ; Greiner, A. ; Reneker, D. H. ; Harris, F. W. ; Cheng, S. Z. D. Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments; electrospun composite nanofiber sheets. *J. Am. Chem. Soc.* , **2004**, 126(48), 15754-15761.