

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 聚丙烯腈原丝预氧化过程中空气压力的作用机理

兰泽铖, 周航, 王宇, 徐樾华

(碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**聚丙烯腈(PAN)纤维在预氧化过程中,环境中氧气向纤维内部扩散的行为会导致纤维径向方向的氧气含量存在差异,使得纤维径向预氧化反应程度不同,形成不均匀的结构,且后续的炭化和石墨化并不能矫正预氧化带来的缺陷,最终影响碳纤维的性能。通过增加环境压力提供氧气向纤维内部扩散的动力,研究了压力对PAN纤维预氧化程度和径向结构的影响,同时提高氧气浓度也会影响氧气在纤维径向的扩散,将不同压力与氧气浓度下制备的预氧纤维进行对比,分析了氧含量改变方式对纤维预氧化行为的影响机制。结果表明,235 °C预氧化,热处理时间为20 min时,压力在10~20 kPa范围,纤维的预氧化反应程度从30.65%增加到35.49%,大幅促进了纤维的预氧化反应,同时明显减弱了纤维的皮芯结构。超过20 kPa,压力对纤维预氧化反应和皮芯结构的影响减弱。热处理时间延长到40 min时,压力主要促进纤维环化指数增加,预氧化程度更高。相比于氧气浓度变化,在235 °C-20 min等效氧含量下,10 kPa下纤维的预氧化程度(30.65%)大于23%下纤维的预氧化程度(22.80%),压力对纤维预氧化反应程度及径向结构差异影响更大。

**关键词:**聚丙烯腈预氧纤维;压力;氧气浓度;预氧化程度;径向结构

中图分类号: TQ342<sup>+</sup>31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0078-09

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维有轻质高强、耐高温、耐腐蚀、抗压抗弯等优秀的特点,是碳纤维市场的主流产品,占碳纤维总量的90%以上<sup>[1]</sup>。PAN基碳纤维的生产流程工艺复杂,主要分为3个阶段,即PAN原丝的制备、PAN纤维的预氧化处理及炭化石墨化过程<sup>[2]</sup>。PAN纤维预氧化是碳纤维生产过程中的关键环节,在预氧化过程中,主要发生环化反应、氧化反应、脱氢反应等多个化学反应<sup>[3-8]</sup>,纤维结构会发生根本性转变,其结构转变情况、结合氧的量及结合形式都将影响碳纤维的性能<sup>[9-12]</sup>。PAN原丝在预氧化过程中,氧气会影响纤维的预氧化反应,受到氧气扩散的影响,容易形成径向结构存在差异的现象,称为皮芯结构。这种皮芯结构会影响到后续的炭化和石墨化,最终导致碳纤维力学性能的下降<sup>[13-15]</sup>。因此,改变氧气在纤维径向方向的扩散,减弱或消除纤维的皮芯结构,能有效提高碳纤维的力学性能。

张慧敏<sup>[16]</sup>研究发现,在梯度升温条件下,气体压

力对PAN大分子的环化反应有着阻碍作用,但会促进大分子的氧化反应,从而有利于减弱预氧化纤维皮芯结构的形成。Shen等<sup>[17]</sup>研究了恒温条件下,正压力对纤维径向结构的作用。发现压力超过22 kPa,预氧纤维皮部占比增大,皮芯结构现象减弱,同时压力会促进纤维发生化学反应,其中氧化反应和脱氢反应明显增强。对预氧纤维径向氧气扩散的调控,不仅有调节空气压力的方式,还可以改变氧气浓度。刘杰等<sup>[18]</sup>采用连续化实验装置,控制预氧化温区中的氧体积浓度( $V_0$ ), $V_0$ 在21.15%~21.34%时,对纤维的环化和径向结构都存在促进作用,后续碳纤维的拉伸性能提高了12.22%。Zhou等<sup>[19]</sup>通过提高氧气浓度研究了氧含量对径向结构的作用机理,得到不同时期预氧化结构与氧气的耦合作用对纤维径向结构的影响,其中中期预氧化结构和氧气的耦合作用对纤维径向结构的改善效果最好。

对比2种氧含量改变方式,压力不仅有着等效氧

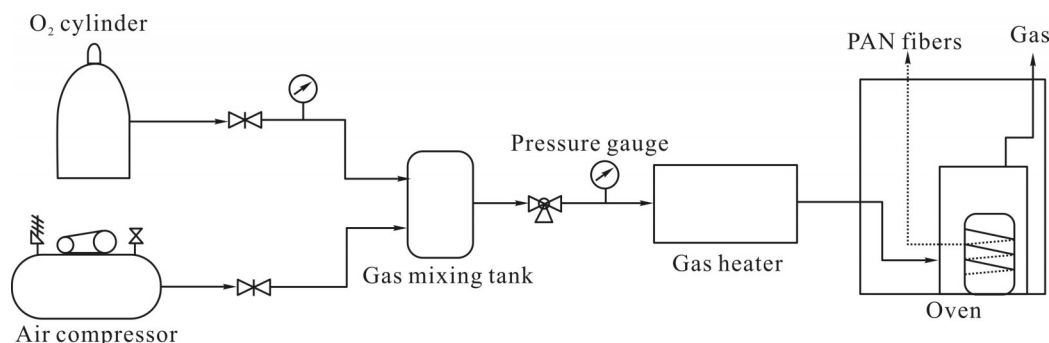


Fig. 1 Schematic diagram of PAN fiber pre-oxidation device

含量的作用,还可以提高分子动能,提高纤维的预氧化反应程度,并改善纤维的径向结构差异。因此本文深入研究了PAN原丝在正压下的预氧化行为,与提高氧气浓度的预氧纤维进行对比,分析了氧含量改变方式对纤维预氧化行为的影响及机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

国产湿法纺制的PAN原丝:12K,线密度为1.5108 g/m。

### 1.2 实验过程

在Fig.1所示装置中进行预氧化,由空气压缩机调控压力,烘箱控制纤维的预氧化温度。温度控制为235 °C,热处理时间为20 min和40 min,压力控制从10 kPa到50 kPa,等效氧气浓度调整从23%~31%,得到不同氧含量改变方式的预氧纤维。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 核磁共振分析:**采用德国Bruker公司的AVANCE NEO 600WB型<sup>13</sup>C固体核磁共振分析仪,样品质量为150 mg左右。测试参数为:3.2 mm的CP/MAS探头,20 kHz的魔角转速,150.93 MHz的<sup>13</sup>C共振频率;5 s的循环延迟时间和3.5 ms的接触时间,扫描800次;选用甘氨酸(176.03 mg/L)为化学位移参照物。通过Lorentz分峰拟合得到纤维核磁谱图中各基团的特征峰强度。利用式(1)和式(2)计算环化指数和脱氢指数

$$R_{Cl} = \frac{I_{(C=N)}}{I_{(C=N)} + I_{(C=O)}} \quad (1)$$

$$G_h = \frac{I_{(C-CR_2)} + I_{(C-CRH)}}{I_{(CH+CH_2)} + I_{(C-CR_2)} + I_{(C-CRH)}} \quad (2)$$

式中: $I_{CH+CH_2}$ ,  $I_{C=N}$ ,  $I_{C=O}$ ,  $I_{C-CR_2}$ 和 $I_{C-CRH}$ ——分别表示 $\delta$ 在30 mg/L, 153 mg/L, 122 mg/L, 115 mg/L和139 mg/L处<sup>13</sup>C-NMR光谱的特征峰强度。

**1.3.2 形貌表征:**采用EM TRIM2型超薄切片机,将PAN预氧纤维浸胶包埋后在60 °C固化2 h所得样品进行切片。切片厚度为400 nm,切片速率60 mm/s<sup>[20]</sup>。在BX53M型高倍光学显微镜下,选用50×物镜,通过Oplenic软件的灰度定标功能固定图片背景灰度值为140,使用ImageJ处理纤维径向各区域光密度值,如图2所示。

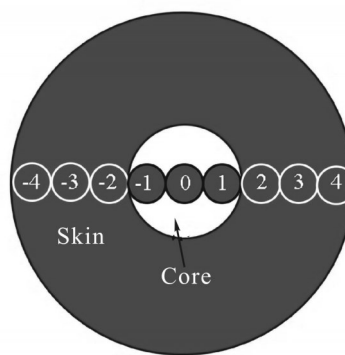


Fig. 2 Schematic diagram of the selection of optical density cross-section of the pre-oxidized fiber

每个点取直径1 μm的圆区域平均光密度作为该点的光密度数值, $OD_{-4}$ 代表纤维皮部光密度, $OD_0$ 代表纤维芯部光密度。利用式(3)计算纤维径向方向的光密度值。

$$OD_m = 1 - A = 1 - \lg \frac{G_0}{G_i} \quad (3)$$

式中： $OD_m$ ——某点的光密度值； $A$ ——吸光度； $G_0$ ——照片背景灰度值； $G_r$ ——纤维样品所测部分的平均灰度值。

**1.3.3 热性能分析：**采用美国TA公司Q2000型DSC分析仪进行分析。将预氧纤维制成粉末，样品质量为3 mg左右，在空气气氛中以10 °C/min从50 °C升至400 °C，使用美国TA公司的Universal Analysis软件计算DSC曲线中150~400 °C的放热峰积分面积。利用式(4)计算纤维的预氧化反应程度。

$$D = 1 - \frac{H_o}{H_p} \quad (4)$$

式中： $D$ ——PAN纤维的预氧化反应程度； $H_o$ ——预氧化纤维在空气中的反应热； $H_p$ ——PAN原丝的反应热，为1899 J/g。

采用美国TA公司的Q600型热重分析仪(TG)进行分析。将预氧纤维制成粉末，样品质量在5~10 mg，在氮气气氛中以10 °C/min从50 °C升至800 °C，以100 °C的样品质量为基准，得到纤维的质

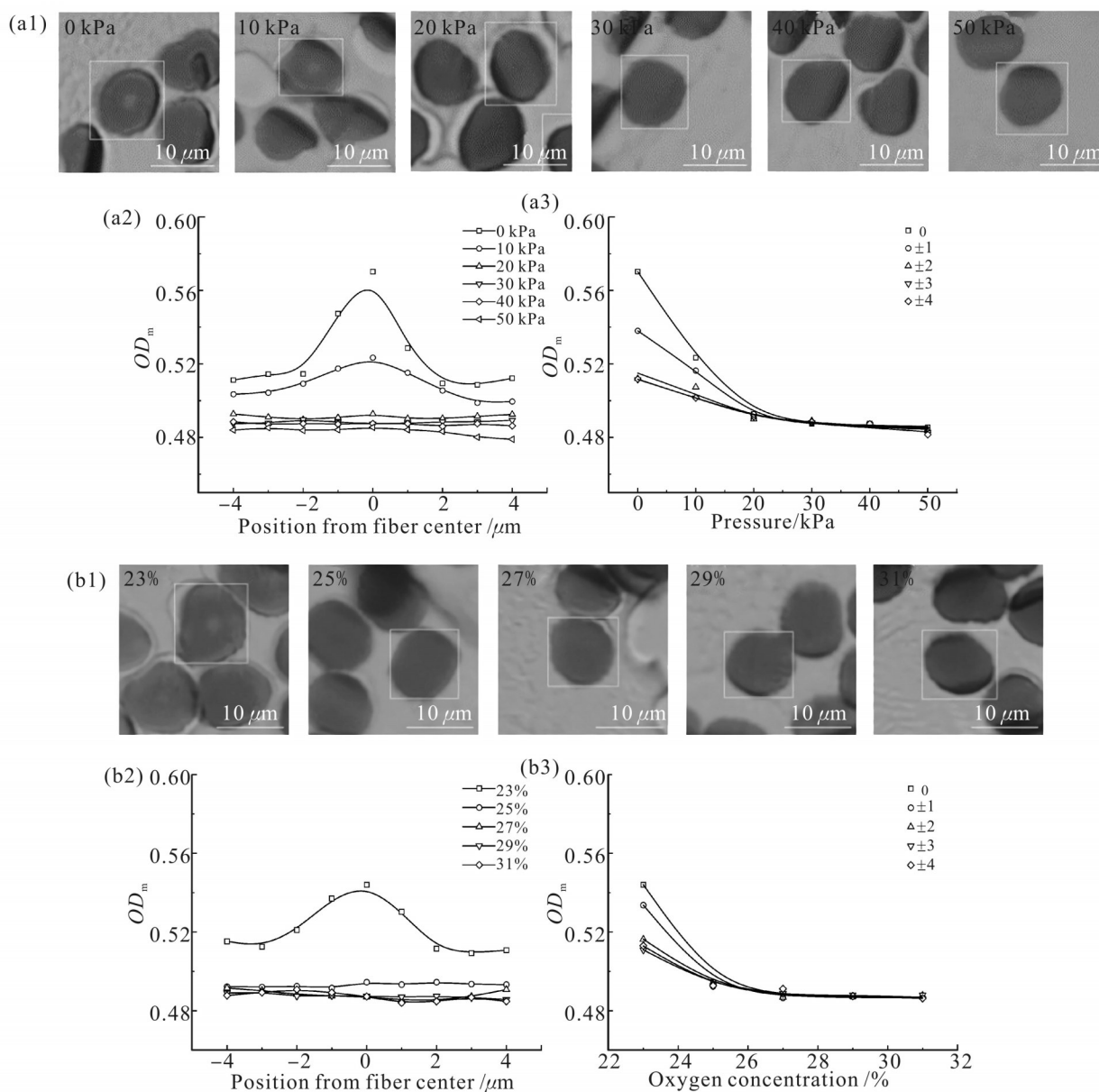


Fig. 3 (a1~a3) Cross-section micrographs, optical density curves and radial optical density values in each region of pre-oxidized fibers at different pressures of 235 °C-20 min; (b1~b3) cross-section micrographs, optical density curves and radial optical density values in each region of pre-oxidized fibers at different oxygen concentrations

量保留率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空气压力对PAN预氧化纤维径向结构的影响

采用超薄切片法对温度为235 °C,热处理时间20 min不同压力的预氧纤维进行光密度分析,了解在压力条件下纤维径向方向的预氧化反应, Fig.3(a1)为预氧纤维的显微镜截面图。观察显微镜截面图发现,随着压力的增大,纤维的颜色逐渐加深,说明压力促进了纤维的预氧化程度。图中20 kPa纤维的皮芯结构不明显,说明压力会同时促进纤维径向方向的预氧化反应,减弱纤维预氧化皮芯结构。

采用式(3)进一步对纤维进行光密度处理,得到纤维的光密度曲线和径向各区域光密度值,如 Fig.3(a2, a3)所示。根据光密度曲线分析,芯层光密度值高于皮层,表示芯层的预氧化程度低于皮层,预氧纤维存在明显皮芯结构;压力增加光密度值逐渐减小,其预氧化程度逐渐增加。压力增大后,同时促进了芯部皮部预氧化反应,纤维芯部的预氧化程度增加幅度更明显,皮芯差异变小。压力增加到20 kPa,预氧纤维的光密度值大幅度减小,预氧化程度大幅增

加,同时光密度曲线逐渐平滑,纤维的径向结构差异基本消除,这是因为预氧化过程中,存在氧气向纤维内部的扩散和氧气与纤维皮部的反应2种过程,这2种过程相互竞争形成皮芯结构。在较低压力下,主要进行氧气和纤维皮部的反应,纤维的皮芯结构较为明显,而当压力超过20 kPa后,氧气向纤维内部的扩散成为主导因素,纤维芯部的氧气含量增加,促进纤维皮部反应的同时,大幅促进了纤维芯部的预氧化反应,纤维的皮芯结构现象基本消失。

将PAN纤维在等效氧气浓度下进行预氧化,对预氧纤维进行光密度表征,不同氧气浓度的预氧纤维如 Fig.3(b1~b3)所示。在高氧条件下,纤维的预氧化程度与氧气浓度呈正相关,随着氧气浓度增加到25%,等效于压力增加到20 kPa,纤维的预氧化程度明显增加,纤维的皮芯结构现象基本消除,超过25%后,氧气浓度对纤维的预氧化程度与径向结构的影响基本不变,说明增加氧气浓度与提高压力增加纤维氧气含量的作用规律基本相同。

将不同氧含量方式的预氧纤维进行光密度对比分析,如 Fig.4所示。不同氧含量方式对预氧纤维的促进效果不同。在10~20 kPa范围内,压力对纤维预

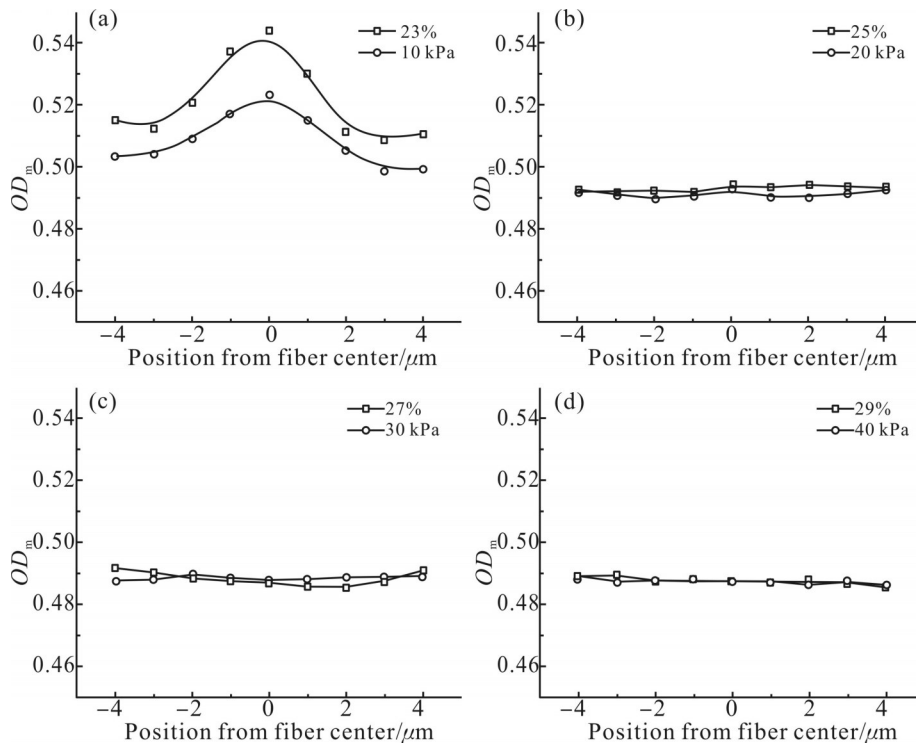


Fig. 4 (a~d) Optical density curves of PAN pre-oxidized fibers with different oxygen contents (pressure and oxygen concentration) at 235 °C-20 min



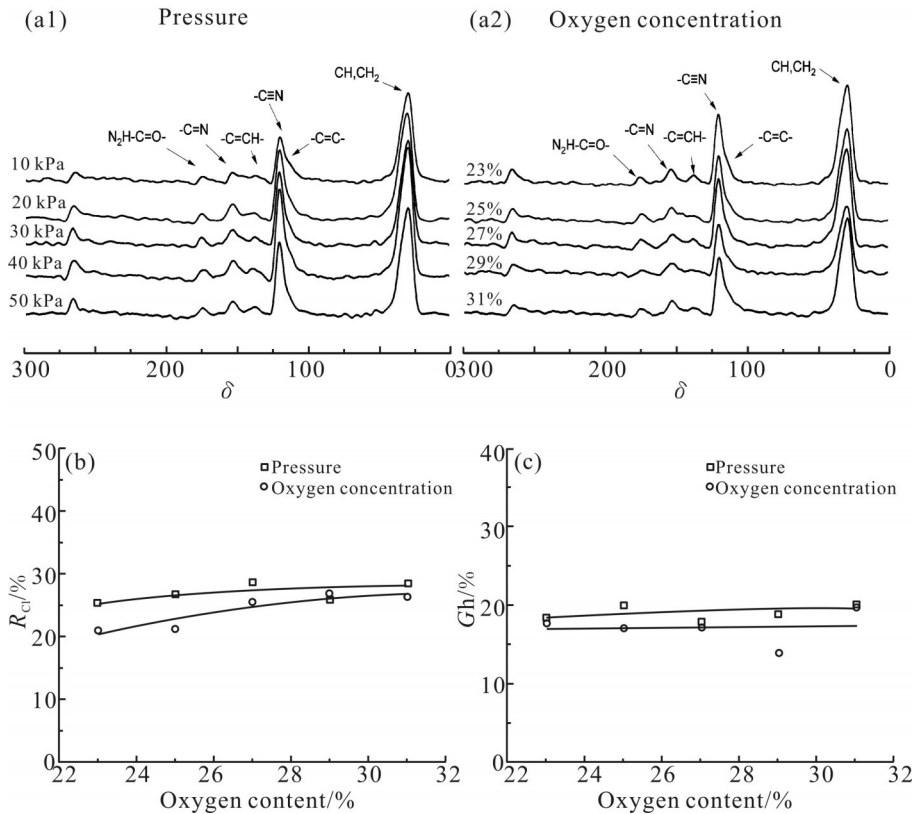


Fig. 5 (a1, a2)  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR spectra; (b)  $R_{ct}$  and (c)  $G_c$  of pre-oxidized fibers with different oxygen contents at 235 °C-40 min

氧化程度和径向结构的影响更大,会更显著促进纤维的预氧化反应,同时促进氧气在纤维径向方向的扩散,预氧纤维的径向结构差异更小,这是因为压力增加提供了气体分子动能,增加了气体分子能量,使得等效氧气含量下压力的作用效果更大。压力超过 20 kPa 后,235 °C-20 min 纤维的预氧化反应速率基本不变,氧含量增加对纤维的预氧化反应程度影响减弱,纤维的皮芯结构现象基本消除。此时氧含量增加对纤维的预氧化反应影响效果基本相同,预氧纤维径向结构差异消除。

## 2.2 空气压力对 PAN 纤维化学结构的影响

采用固体核磁谱图分析了 PAN 原丝在一定热处理温度与时间条件下, PAN 纤维化学结构随空气压力的变化情况。随着热处理时空气压力增加,谱图中代表特征单元结构的谱峰特征没有明显变化,纤维中代表  $\text{-CN}$  基环化和  $\text{C-C}$  间脱氢的谱峰强度增大,表明在确定的温度与时间条件下,空气压力增加并没有增加纤维中的新特征结构,但环化与脱氢反应程度提高,如 Fig.5 所示。

将纤维在相同温度和时间不同氧气浓度下进行预氧化,对预氧纤维进行固体核磁分析,与相同条件下不同压力的核磁谱图进行对比,采用相同的计算公式得到预氧纤维在不同氧含量下的结构变化。从图中可以看出,预氧化过程中,提高纤维的氧气浓度,预氧纤维的环化指数随之逐渐增加,脱氢指数基本不变。

不同氧含量方式进行处理,等效氧含量下,不同压力制备预氧纤维的环化指数和脱氢指数大于不同氧气浓度下的环化指数和脱氢指数,这是因为在纤维预氧化过程中,压力不仅提高了氧气浓度,同时也改变了气体中其他组分的含量,提供了分子动能,对纤维预氧化过程中环化反应和脱氢反应有着促进作用,说明压力不仅会促进纤维芯部的环化和脱氢反应,还能促进纤维皮部的预氧化反应。但纤维的环化指数随氧气浓度增加变化趋势更为明显,脱氢指数的变化基本一致,同时随着氧含量的增加,2 种氧含量方式预氧纤维的环化指数差异逐渐减小,脱氢指数基本不变。这是因为在 235 °C-40 min 下,纤维

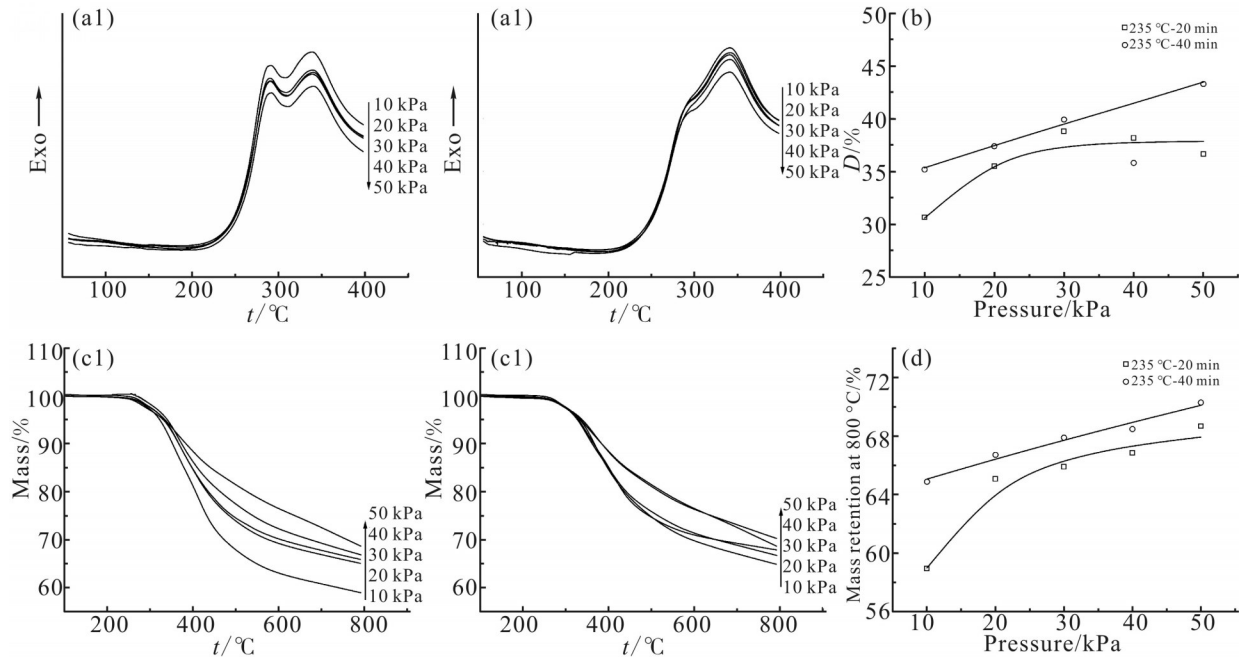


Fig. 6 (a1, a2) DSC spectra, (b) degree of pre-oxidation curves, (c1, c2) TG curves and (d) 800 °C mass retention curves of pre-oxidized fibers with different pressures at 235 °C

Tab. 1 Remaining enthalpy of pre-oxidized fibers obtained by heat treatment at different pressures

Pressure/kPa	10	20	30	40	50
235 °C-20 min	1317	1225	1162	1174	1203
235 °C-40 min	1231	1189	1141	1219	1077

受到热处理温度的影响,产生环化结构含量较少,氧含量增加先促进纤维发生环化反应,再在环结构上发生氧化脱氢反应,因此环化指数对氧含量增加更为敏感。

### 2.3 空气压力对PAN纤维结构热稳定性的影响

将不同压力下预氧纤维进行DSC和TG分析,进一步揭示压力对PAN纤维预氧化程度及热稳定性的影响,如图6所示。在预氧纤维的DSC谱图中,纤维预氧化存在2个放热峰,较低温度下主要为氰基的环化反应,较高温度下主要为环结构的脱氢反应和含碳结构的氧化反应。相同热处理时间下,预氧纤维的压力增加,纤维的预氧化反应放热峰强度逐渐下降,说明纤维内部发生的预氧化反应增加,纤维的剩余热焓减小。相比与20 min的预氧纤维,预氧化时间延长,纤维内部发生环化反应明显增加,纤维剩余热焓中较低温度下氰基的环化反应大幅减小。分析不同压力预氧纤维的热失重曲线,随着压力的

增加,预氧纤维的热失重不断减小,结合预氧化程度(D)分析,说明压力促进纤维进行预氧化反应,预氧纤维的耐热结构逐渐增多,随着热处理时间的增加,预氧纤维的热失重逐渐减小。

Tab.1为不同压力下预氧纤维的剩余热焓,进一步计算得到不同压力下预氧纤维的预氧化反应程度D。Fig.7(b, d)为纤维的预氧化程度曲线和800 °C质量保留率。在纤维的预氧化程度曲线中发现,纤维的预氧化程度随压力的增加逐渐增加,从10 kPa时的30.65%增加到50 kPa时的36.65%。但不同压力下压力的影响效果不同,在压力低于20 kPa时,纤维的预氧化程度受压力的影响较大,超过20 kPa后,压力对纤维的预氧化程度影响减弱,结合纤维径向结构差异,压力增加主要促进了纤维芯部的预氧化反应,随着压力增加,纤维的径向结构差异减小,纤维的预氧化程度增加趋势减弱。热处理时间延长到40 min,压力的作用效果不同,纤维的预氧化程度随

Tab. 2 Remaining enthalpy of pre-oxidized fibers obtained by heat treatment at different oxygen contents

Oxygen content/%	23	25	27	29	31
235 °C-20 min	1466	1272	1296	1085	1256
235 °C-40 min	1334	1190	1198	1109	1064

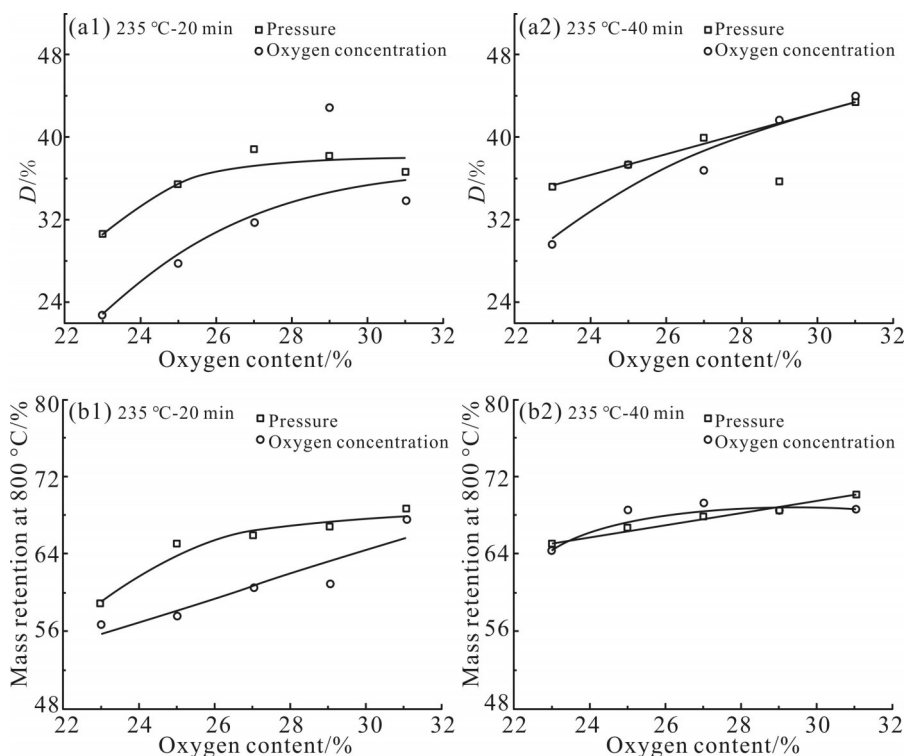


Fig. 7 (a1, a2) Degree of pre-oxidation and (b1, b2) 800 °C mass retention curves of pre-oxidized fibers with different oxygen contents at 235 °C

压力的增加线性增加,结合纤维的化学结构变化,压力增加纤维的环化指数和脱氢指数增加。

对于预氧纤维在 800 °C 的质量保留率,在较短时间(20 min)下,压力低于 20 kPa 时对纤维的热失重减小有着较为明显的影响,随着压力的增加,纤维的热失重减小趋势趋于平缓;热处理时间的延长,压力的作用效果改变,压力和质量保留率基本呈线性增加,这与预氧化程度曲线的趋势基本一致。

对等效氧气浓度下的进行预氧化纤维进行相同的 DSC 和 TG 表征,计算了不同氧含量下的预氧化程度,见 Tab.2。将不同氧含量方式的预氧纤维的预氧化程度与 800 °C 的质量保留率进行对比。

热处理温度 235 °C,时间为 20 min,氧气浓度从 23% 提高 31%,预氧纤维的剩余热焓逐渐减小,纤维的预氧化程度从 22.80% 增加到 33.86%,同时质量保

留率也增加。氧气浓度超过 25%,纤维的预氧化反应程度随氧气浓度的变化影响减小,但纤维的质量保留率随氧气浓度增加接近线性增加。随着预氧化时间的延长(40 min),纤维内部发生大量的环化反应,纤维预氧化反应程度随氧气浓度提高增加趋势逐渐减小,氧气浓度超过 25%,质量保留率随氧气浓度的提高基本不变。

对 235 °C-20 min 不同氧含量下的预氧纤维,压力对预氧化程度的影响大于氧气浓度,氧含量超过 25%,压力和氧气浓度对纤维预氧化程度的影响逐渐减小,不同氧含量方式的纤维预氧化程度之间差异逐渐减小。预氧化时间延长,纤维整体的预氧化程度增加,不同氧含量方式对纤维预氧化程度的影响规律不同,纤维预氧化程度随着压力的增加接近线性增加,但预氧化程度随着氧气浓度的提高增加

趋势减小,而两者之间的预氧化程度差异逐渐减小。

2种氧含量方式对800℃的质量保留率的影响规律也存在差异,氧含量增加导致纤维内部产生更多有利于纤维热稳定的共轭结构,纤维的质量保留率随着氧含量的增加逐渐增加,但压力的质量保留率大于氧气浓度。在235℃-20min下氧含量超过25%,压力增加时纤维质量保留率增加趋势减小,但氧气浓度对质量保留率影响基本不变,2种氧含量方式下,纤维质量保留率差异逐渐减小,说明纤维在此温度和时间下,形成耐热环结构增多。预氧化时间延长,压力增加时纤维质量保留率接近线性增加,而氧气浓度增加时纤维的质量保留率增加趋势减缓,说明压力增加会促进纤维形成更多的耐热梯形结构,而氧气浓度对耐热梯形结构的影响效果有限。

### 3 结论

本文通过提供压力来改善气体在PAN纤维中的扩散动力达到纤维径向氧含量分布的改善,结果表明,压力不仅能提高单位体积内的氧气浓度,还能提供分子动能,增加纤维的预氧化程度。增加压力,纤维径向会存在浓度差和压力差,提高氧含量向纤维内部扩散动力,改善纤维的径向结构。PAN原丝预氧化过程中,在235℃-20min条件下,压力增加到20kPa对纤维预氧化反应的促进效果最好,同时预氧纤维的径向结构差异基本消除。与提高气体中氧含量的方式相比,压力低于20kPa,压力对预氧纤维的径向结构影响较大,预氧化程度更大。压力超过20kPa后,氧含量改变对纤维径向结构差异基本不变。纤维的预氧化反应随着氧含量的增加促进效果减弱。

#### 参考文献:

- [1] 徐樛华,王宇. 国产高性能聚丙烯腈基碳纤维技术特点及发展趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 43-51.  
Xu L H, Wang Y. Technical characteristics and development trend of polyacrylonitrile-based high performance carbon fiber in China [J]. Science & Technology Review, 2018, 36(19): 43-51.
- [2] Houtz R C. The thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. Textile Research Journal, 1950, 20: 786-791.
- [3] Watt W, Johnson W. Mechanism of oxidisation of polyacrylonitrile fibres[J]. Nature, 1975, 257: 210-212.

- [4] Clarke A J, Bailey J E. Oxidation of acrylic fibres for carbon fibre formation[J]. Nature, 1973, 243: 146-150.
- [5] Cui Y, Hua X, Liu L Z, *et al.* Evaluating polyacrylonitrile precursor structure effects on carbon fiber production[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80: 8321-8338.
- [6] Zhang W L, Wang M L, Zhang W F, *et al.* Significantly reduced pre-oxidation period of PAN fibers by continuous electron beam irradiation: optimization by monitoring radical variation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 158: 72-82.
- [7] Zeng J B, Liu J H, Zhao G Z. Study on the structure evolution and temperature zone regulation mechanism of polyacrylonitrile fibers during pre-oxidation process[J]. Iranian Polymer Journal, 2023, 32: 1511-1522.
- [8] Dang W, Liu J, Wang X, *et al.* Structural transformation of polyacrylonitrile (PAN) fibers during rapid thermal pretreatment in nitrogen atmosphere[J]. Polymers, 2020, 12: 63-63.
- [9] 刘杰,张月义,马兆昆,等. 250℃下时间效应对PAN纤维热氧稳定化反应的影响及关联[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 80-84.  
Liu J, Zhang Y Y, Ma Z K, *et al.* Influence and correlation of time effects on the thermo-oxidative stabilization reaction of PAN fibers at 250℃ [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(6): 80-84.
- [10] 昌志龙,石鑫,肖士洁,等. PAN纤维热稳定化过程中环化反应对氧化反应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(3): 71-74.  
Chang Z L, Shi X, Xiao S J, *et al.* Influence of cyclization on oxidation reactions during thermal stabilization of PAN fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(3): 71-74.
- [11] Nunna S, Creighton C, Hameed N, *et al.* Radial structure and property relationship in the thermal stabilization of PAN precursor fibres[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 203-211.
- [12] Cui Y, Liu L, Song L, *et al.* In situ study and improvement of the temperature increase and isothermal retention stages in the polyacrylonitrile (PAN) fiber pre-oxidation process[J]. Polymers, 2024, 16: 547.
- [13] Watt W, Johnson W. Mechanism of oxidisation of polyacrylonitrile fibres[J]. Nature, 1975, 257: 210-212.
- [14] Zhao G Z, Liu J H, Xu L, *et al.* Comparative study of conventional and microwave heating of polyacrylonitrile-based fibres[J]. Journal of Polymer Engineering, 2021, 41: 175-183.
- [15] 王云峰. PAN预氧纤维皮芯结构对碳纤维结构的影响[D]. 北京:北京化工大学, 2020.  
Wang Y F. Effect of PAN pre-oxidized fibers skin-core structure on carbon fiber structure[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.



- [16] 张慧敏. 减缓聚丙烯腈预氧化纤维皮芯结构形成的策略研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.  
Zhang H M. Research on the strategies for alleviating the skin-core structure of pre-oxidized polyacrylonitrile fibers[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021.
- [17] Shen Z Y, Lan Z C, Wang Y, *et al.* Effects of ambient pressure on structural characteristics of polyacrylonitrile pre-oxidized fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 53240.
- [18] 刘杰, 欧阳新峰, 连峰, 等. PAN基碳纤维形成过程中热氧稳定化气氛对纤维径向结构演变的关联性研究[J]. *高分子学报*, 2012(11): 1326-1334.  
Liu J, Ouyang X F, Lian F, *et al.* Effect of oxidative stabilization atmosphere on the radial structure of polyacrylonitrile fibers during their conversion to carbon fibers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(11): 1326-1334.
- [19] Zhou H, Lan Z C, Xiao J, *et al.* Effect of oxygen content on the preoxidation structure of polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: 54241.
- [20] 钟珊, 徐帆, 徐樛华, 等. PAN预氧纤维径向结构的光密度法研究[J]. *材料工程*, 2017, 45(2): 65-71.  
Zhong S, Xu F, Xu L H, *et al.* Optical density method of radial structure of PAN-based pre-oxidized fibers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(2): 65-71.

## Mechanism of Air Pressure in Polyacrylonitrile Precursor Pre-Oxidation Process

Ze Cheng Lan, Hang Zhou, Yu Wang, Lianghua Xu

(Carbon Fiber and Functional Polymer Key Laboratory of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT:** During the pre-oxidation process of polyacrylonitrile (PAN) fibers, the behaviour of oxygen diffusion from the environment to the interior of the fibers led to differences in the oxygen content in the radial direction of the fibers, which resulted in different degrees of pre-oxidation reaction in the radial direction of the fibers and the formation of an inhomogeneous structure, whereas the subsequent carbonation and graphitization can not correct the defects brought about by the pre-oxidation, which ultimately affected the performance of carbon fibers. The effect of pressure on the degree of pre-oxidation and radial structure of PAN fibers was investigated by increasing the ambient pressure to provide the driving force for oxygen diffusion into the interior of the fibers, and at the same time, purely increasing the oxygen concentration also affected the diffusion of oxygen in the radial direction of the fibers, and the pre-oxygenated fibers prepared under the pressure and oxygen concentration were compared to analyze the mechanism of effect of different ways of changing the oxygen content on the pre-oxidation behaviour of the fibers. The results show that the degree of pre-oxidation reaction of the fibers increases from 30.65% to 35.49% when pre-oxidation is performed at 235 °C with a heat treatment time of 20 min, and the pressure is in the range of 10~20 kPa, which substantially promotes the pre-oxidation reaction of the fibers, while significantly weakening the skin-core structure of the fibers. Above 20 kPa, the effect of pressure on the pre-oxidation reaction and skin-core structure of the fibers is weakened. When the heat treatment time is increased to 40 min, the pressure mainly promotes an increase in the epoxidation index of the fibers and a higher degree of pre-oxidation. Compared to the oxygen concentration change, the degree of pre-oxidation of fibers at 10 kPa (30.65%) is greater than that of fibers at 23% (22.80%) at 235 °C-20 min equivalent oxygen content, and the pressure has a greater effect on the degree of pre-oxidation reaction of the fibers as well as the difference of radial structure.

**Keywords:** polyacrylonitrile pre-oxygenated fiber; pressure; oxygen concentration; pre-oxidation degree; radial structure