

辐照与热处理时序对预氧化聚丙烯腈纤维 分子结构影响的分子动力学模拟研究

苗腾飞¹ 邵瑞琪^{1,2} 吴 蒙¹ 刘守国³ 马天帅⁴ 王 维^{1,2} 李天宇¹
石海婷¹ 徐志伟^{1,2}

1(天津工业大学 纺织复合材料教育部重点实验室 纺织科学与工程学院 天津 300387)

2(天津工业大学绍兴柯桥研究院 绍兴 312030)

3(中广核辐照技术有限公司天津东丽分公司 天津 300300)

4(长盛(廊坊)科技有限公司 廊坊 065002)

摘要 预氧化是制备聚丙烯腈基(Polyacrylonitrile, PAN)碳纤维的关键步骤, γ 辐照是热处理预氧化过程优化的有效手段。然而, 目前 γ 辐照与热处理时序对预氧化的作用效果和机制尚不明确。对此, 本研究采用分子动力学模拟方法, 从分子链形态演变、物种变化以及反应路径等方面, 分析了 γ 辐照与热处理时序对 PAN 纤维预氧化过程的结构变化的影响。结果表明, 先辐照后加热(γ -T)的处理方式使 PAN 分子链段形态更稳定, 预氧化产物种类更集中, 且这种方式可促使 PAN 分子链更早地产生较多的自由基, 以此加速环化、氧化、交联等反应进程, 并在加热过程中实现二次交联, 进而提升 PAN 纤维预氧化程度。而先加热后辐照(T- γ)的处理方式因热处理阶段 PAN 分子链形成自由基少, 导致交联结构相对较少, 在辐照过程中易造成分子链断裂, 产物种类繁多, 致使最终预氧化效果相对欠佳。本研究揭示了 γ 辐照与热处理时序对 PAN 纤维预氧化过程作用机制, 为 PAN 纤维预氧化过程中结构调控提供理论支撑。

关键词 PAN 预氧化, 辐照, 热处理, 时序, 分子动力学模拟

中图分类号 TL13, TL99

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250189

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250189

Molecular dynamics simulation of the effect of irradiation and heat treatment time-sequence on the molecular structure of pre-oxidized polyacrylonitrile fibres

MIAO Tengfei¹ SHAO Ruiqi^{1,2} WU Meng¹ LIU Shouguo³ MA Tianshuai⁴ WANG Wei^{1,2} LI Tianyu¹
SHI Haiting¹ XU Zhiwei^{1,2}

1(Key Laboratory of Advanced Braided Composites, Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Tiangong University,
Tianjin 300387, China)

2(Shaoxing Keqiao Institute of Tiangong University, Shaoxing 312030, China)

3(CGN Radiation Technology Co., Ltd., Tianjin 300300, China)

4(Changsheng (Langfang) Technology Co., Ltd., Langfang 065002, China)

国家自然科学基金(No.12205218)和纺织之光应用基础研究计划(No.J202402)资助

第一作者: 苗腾飞, 男, 2000 年出生, 2022 年毕业于中原工学院, 现为硕士研究生, 从事辐照改性纤维研究

通信作者: 邵瑞琪, E-mail: shaoruiqi@tiangong.edu.cn; 徐志伟, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 2025-04-30, 修回日期: 2025-07-14

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12205218) and Textile Vision Basic Research Program (No.J202402)

First author: MIAO Tengfei, male, born in 2000, graduated from Zhongyuan University of Technology in 2022, master student, focusing on irradiation-modified fibers research

Corresponding author: SHAO Ruiqi, E-mail: shaoruiqi@tiangong.edu.cn; XU Zhiwei, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received date: 2025-04-30, revised date: 2025-07-14

Abstract [Background] Pre-oxidation is a critical step in the fabrication of polyacrylonitrile-based (PAN) carbon fibres, during which the fibre undergoes cyclization, oxidation, dehydrogenation, and cross-linking reactions to form a thermally stable ladder structure. γ -irradiation has been demonstrated to promote pre-oxidation by generating free radicals; however, the mechanism by which the time-sequence of γ -irradiation and heat treatment affects this process remains unclear. [Purpose] This study aims to elucidate the molecular-level mechanisms by which the time-sequence of γ -irradiation and heat treatment influences the pre-oxidation behavior of PAN fibres. [Methods] Firstly, based on a ternary copolymer system, a PAN molecular bundle model (density $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 21 vol% O_2) was constructed and subjected to energy minimization and relaxation under the number-volume-temperature (NVT) ensemble. Then, two pre-oxidation sequences were simulated using ReaxFF reactive molecular dynamics: γ -irradiation followed by heating (γ -T) and heating followed by γ -irradiation (T- γ), with irradiation modelled by primary knock-on atom (PKA) bombardment at 2.5 keV (equivalent to 100 kGy) and heat treatment applied *via* gradient heating from 443 K to 603 K. Finally, molecular chain morphology, species distribution, and reaction pathways were analyzed using LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) and OVITO (Open Visualization Tool), and the simulation results were validated by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). [Results] The validation results show that the γ -T sequence generates substantially more free radicals at an earlier stage (27 H atoms released during irradiation *vs.* only 1 in the T- γ heating stage), promoting cross-linking and oxidation; at the end of pre-oxidation, the γ -T system retains only 36 residual O_2 molecules (*vs.* 71 in T- γ) and produces fewer small-chain fragments ($\text{C}_{<13}$: 57 *vs.* 161), while generating more cross-linked products ($\text{C}_{300-313}\text{O}_{>8}$ and $\text{C}_{>313}$: 6 *vs.* 0). In contrast, insufficient free radical sites in the T- γ heating stage cause the PAN chains to fracture under subsequent irradiation, yielding a more disordered and complex product distribution. [Conclusions] The γ -T pre-oxidation sequence achieves a higher degree of cross-linking, oxidation, and structural stability than the T- γ sequence, providing theoretical guidance for optimising the irradiation – heat treatment time-sequence in industrial PAN fibre pre-oxidation to produce high-performance carbon fibres.

Key words PAN pre-oxidation, Irradiation, Heat treatment, Time-sequence, Molecular dynamics simulation

碳纤维是含碳量超过 90% 的高性能纤维材料, 以其卓越的拉伸强度和模量等特性, 在多个领域得到广泛应用^[1-2]。聚丙烯腈基 (Polyacrylonitrile, PAN) 纤维作为碳纤维生产的主要前驱体, 其制备碳纤维的过程包括预氧化、碳化和石墨化等关键步骤^[3-4]。在预氧化阶段, PAN 原丝经历环化、氧化、脱氢、交联和热分解等反应, 伴随着复杂的热力学和机械性能变化, 最终形成稳定的梯型结构^[5]。因此, 预氧化过程成为影响碳纤维质量的关键。然而, 传统热处理预氧化过程, 氧气的非均匀渗透致使纤维径向形成皮芯结构, 这种径向异质结构对后续碳纤维的整体性能产生不利影响^[6-8]。

近些年来, 电离辐射技术作为一种有效的改性手段, 在高分子材料以及聚合物改性方面得到了广泛关注^[9-15]。因此, 科研人员引入高能辐照技术对 PAN 纤维预氧化进行优化。Liu 等^[16]研究了 γ 射线在真空条件下对 PAN 纤维的辐照处理及其对预氧化反应的影响。结果表明, γ 射线辐照处理能有效降低 PAN 纤维预氧化反应的起始温度, 显著缓和预氧化过程的放热行为, 并加速预氧化进程。Tan 等^[17]研究了 γ 射线辐照对 PAN 原丝的结构变化的影响。

辐照使纤维的结晶度和晶粒尺寸减小, 促进 PAN 纤维的大分子链转变为梯形结构, 证实了辐照不仅可以提高生产效率、降低能耗, 还可以优化 PAN 纤维的结构和性能。Dang 等^[7]研究了 γ 射线辐照对 PAN 纤维在热稳定化过程中径向结构非均质性的影响。研究表明, 辐照后的 PAN 纤维在热稳定化过程中氧气分布更均匀, 整体氧含量更高, 表明辐照促进了稳定化反应, 能有效降低 PAN 纤维在热处理预氧化后的径向结构非均质性。然而, 已有的研究多集中于 PAN 预氧化纤维的整体表征, 尚未深入探讨辐照与热处理之间的协同作用机制。此外, 对于 PAN 纤维在预氧化过程中纤维结构演变的微观机理, 也缺乏清晰且全面的研究。

近些年来, 分子动力学模拟技术备受关注。作为研究材料微观行为的有力工具, 分子动力学可以阐明原子水平的反应过程, 包括化学键的形成和断裂, 以及材料在各种环境中的动态行为^[18-20], 为全面、精确地研究微观机理提供了新的视角。目前, Shen 等^[21]利用分子动力学模拟预测了纺丝 PAN 纤维结晶层的分子结构。研究结果表明, 具有六方晶系和 65%~85% 主链反式分数的准结晶链是碳纤维

生产中用作前驱体的合适模型。这一发现也间接证明了分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法在研究 PAN 纤维预氧化可行性方面的有效性。Yao 等^[22]通过建立随机化学反应与分子动力学相结合的模型,详细模拟了 PAN 链段的原子稳定过程。然而,这些模拟研究主要集中于 PAN 分子模型的开发,而在探索辐照和热处理过程方面进展甚微。

对此,本文基于分子动力学模拟,通过构建 PAN 分子模型,采用初级击出原子(Primary Knock-on Atom, PKA)原子轰击和梯度升温的加热方法。针对 PAN 预氧化过程中辐照与热处理过程,从预氧化过程中的分子链形态变化、物种分布、反应路径等角度,分析辐照和热处理时序对预氧化过程中 PAN 纤维的结构演变以及对最终预氧化效果的影响。并结合扫描电镜和傅里叶变换红外光谱分析,对模拟结果进行验证分析。

1 实验和模拟方法

1.1 分子动力学模拟过程

1.1.1 分子链段的构建

本研究采用 Material Studio 软件构建 PAN 分子链模型,该模型是以 Shen 等^[21]展示的 PAN 纤维模型为基础,并通过引入衣康酸(Itaconic Acid, IA)和丙烯酸甲酯(Methyl Acrylate, MA)加以改进而成,是一种工业化生产的三元聚合 PAN 分子链束。分子单链由 2% 的 IA、3% 的 MA 和 97% 的丙烯腈共聚合而成^[23],且为间规异构。PAN 链束模型由 PAN 分子链按照六方晶系结构排布而成^[21]。建模中所用的分子单体如图 1(a)~(c)所示, PAN 链束模型如图 1(d)(主视图)和图 1(e)(侧视图)所示。

1.1.2 预氧化环境模拟

PAN 纤维预氧化过程在有氧环境中进行,刘杰

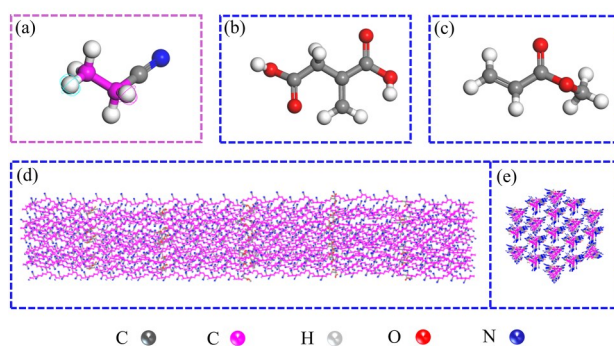


图1 建模过程中的主要分子结构 (a) 丙烯腈单体, (b) 衣康酸, (c) 丙烯酸甲酯, (d, e) PAN 分子链束的主视图和侧视图(彩图见网络版)

Fig.1 Main molecular structures in the modeling process (a) Acrylonitrile monomer, (b) Itaconic acid, (c) Methyl acrylate, (d, e) Main and side views of the PAN molecular bundle (color online)

等^[24]探讨了预氧化气氛中氧气浓度对 PAN 纤维径向结构分布的影响,提出了最佳的氧化气氛条件,即氧体积浓度为 21.15%~21.34%。因此本研究构建了体积为 20.8 nm×12 nm×12 nm 的盒子,并在盒子中加入 PAN 分子链束(由 19 条单链构成)和 84 个氧气,以保证 1.2 g·cm⁻³ 的 PAN 纤维密度和 21% 的氧气体积浓度^[21],且在盒子中氧气随机环绕在分子链束周围,便得到模拟实验的 PAN 预氧化模型,如图 2 所示。由于本文主要聚焦预氧化过程中辐照和热处理时序对 PAN 纤维结构的影响,重点关注辐照和热处理时序对预氧化过程中 PAN 分子链的微观动态。若引入氧气流动或补充机制,则需额外耦合流体力学模型模拟氧气对流扩散,这将显著增加模拟体系复杂度。因此,本研究将氧气设定为静态环境变量,在盒子中加入 84 个氧气分子后,不再对氧气在预氧化过程中进行补充来维持其恒定浓度,从而通过控制单一变量,明确辐照与加热顺序对预氧化反应动力学的独立影响。

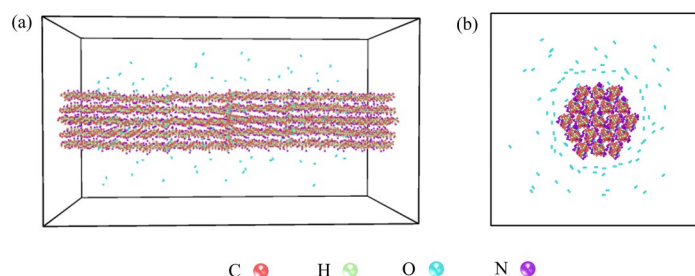


图2 密度为 1.2 g·cm⁻³、氧气含量为 21% 的 PAN 预氧化模型(彩图见网络版) (a) 主视图, (b) 侧视图

Fig.2 PAN pre-oxidation model with a density of 1.2 g·cm⁻³ and an oxygen content of 21% (color online) (a) Main view, (b) Side view

1.1.3 模拟参数设置

本文中所有模型都使用周期性边界条件,分子链束沿 X 轴轴向分布。为了模拟连续纤维之间的应

力,在分子束两端的 YOZ 平面上定义了两个厚度为 0.25 nm 的区域(如图 3 所示),并固定区域内的原子,以确保分子束沿轴向排布且不易散乱。随后对

模型进行能量最小化和弛豫过程,能量最小化采用共轭梯度法(Conjugate Gradient Method)^[25],弛豫则是在 300 K 的 NVT(恒定粒子数-体积-温度)系综条件下对系统进行,积分时间步长为 0.25 fs,共 40 000 步。

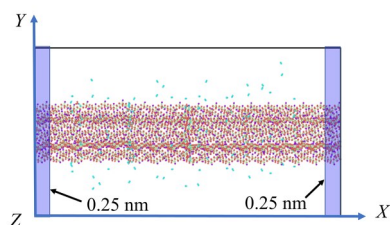


图3 PAN分子链束末端的固定区域
Fig.3 Fixed regions at the ends of PAN molecular chain bundles

对于辐照过程,本文使用 PKA 原子与 PAN 分子链的相互作用来模拟 γ 辐照,即当辐照吸收剂量为 100 kGy ($1 \text{ kGy} = 1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$),PKA 能量碰撞参数为 2.5 keV ($1 \text{ keV} = 1.6 \times 10^{-16} \text{ J}$,keV 为能量单位)。由此将 5 个氧原子设置为 PKA 原子,分别位于模拟盒子中的 (30, 2, 65)、(60, 2, 65)、(108, 2, 65)、(152, 2, 65) 和 (183, 2, 65),根据动能公式 $E = 1/2mv^2$,式中: E 为动能(J), m 为原子质量(kg), v 为初速度 ($\text{nm} \cdot \text{fs}^{-1}$),计算得到每个氧原子的速度为 $0.079 738 \text{ nm} \cdot \text{fs}^{-1}$,并设置其沿 Y 轴正方向撞击 PAN 分子链^[26]。辐照过程在 NVE 系综下进行,确保了 PKA 原子传递给分子链束的总能量保持恒定,辐照过程以 0.25 fs 的积分步长进行模拟,共 80 000 步,总持续时间为 20 ps。在此过程中,PKA 原子将其携带的能量转移到分子链束,可诱导 PAN 分子链的化学键断裂,原子或原子团脱落,产生链自由基。

加热过程中则是在 NVT 系综下采用梯度升温的方式进行,升温过程为: 443 K-463 K-483 K-503 K-523 K-543 K-563 K-583 K-603 K,升温阶梯为 20 K,每个梯度分为先升温加热后恒温保持两个过程^[6],每个过程的积分步长为 0.25 fs,积分步数为 40 000 步,时长 10 ps。加热过程使用 Nose-Hoover 恒温器对体系进行控温来确保温度均匀性。整个模拟过程采用加速算法来弥合时间尺度差异,即在势函数中通过调整体系的势能面,使得原本在常规模拟中难以跨越的高能垒过程能够更频繁地发生,从而在一定程度上加快模拟进程,让模拟在短时间内能够描述实际工艺中的反应过程。

本文中,氧原子被用作 PKA 原子,可以有效避免引入其他杂原子。由于 PAN 分子链通过脱去氢原子形成链自由基,并可结合氧发生氧化反应,因此

为了便于观察自由基的数量和分子链氧化的程度,进一步采用脱离分子链的原子或原子团的数量来间接描述自由基的数量,并用系统内消耗的氧分子的数量来描述氧化交联的程度。根据预氧化时序不同,本文将先辐照后加热的模型命名为 γ -T 组,将先加热后辐照组命名为 T- γ 组。此外,模拟计算和可视化分别使用开放性工具 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 和 OVITO (Open Visualization Tool) 完成。

1.2 实验过程

1.2.1 实验材料和设备

本实验所需要的材料及试剂为: PAN 原丝, 12K, 吉林碳谷碳纤维股份有限公司; 溴化钾, 99%, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

实验仪器及型号为: 马弗炉, KF1200, 天津玛福尔科技有限公司; 场发射扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM), GeminiSEM500, 德国 ZEISS 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet iS50, 赛默飞世尔科技。

1.2.2 辐照处理

将 PAN 原丝、热处理 PAN 纤维在空气气氛中进行 γ 射线辐照,辐照地点为北京鸿仪四方辐射技术股份有限公司,辐照源为 ^{60}Co , 本研究的辐照剂量率为 $2.7 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$,通过调节辐照时间来改变剂量。根据以往报道,偏低剂量可以明显改善预氧丝的结构并有效提升制备碳纤维的力学性能,因此本文中 PAN 原丝和热处理纤维所采用的吸收剂量为 100 kGy。

1.2.3 加热过程

PAN 纤维的热处理工艺在马弗炉中进行。在加热过程中,纤维固定在马弗炉顶部,在纤维束下方悬挂重物以对纤维施加一定的牵引力,大小为 5 N,丝束规格为 12 K,平均直径为 $12.54 \mu\text{m}$ 。加热过程采用梯度加热法,温度区间和梯度与模拟实验加热过程一致。单个升温过程和恒温过程均为 5 min,整个加热过程共 105 min。PAN 纤维辐照和热处理后命名为 γ -PAN 和 T-PAN, T-PAN 和 γ -PAN 经过辐照加热后分别命名为 T- γ -PAN 和 γ -T-PAN。

2 结果与分析

2.1 辐照与热处理时序对预氧化过程分子链段形态演变影响

图 4 和图 5 分别展示了预氧化过程中 γ -T-PAN (先辐照后加热) 和 T- γ -PAN (先加热后辐照) 两种分

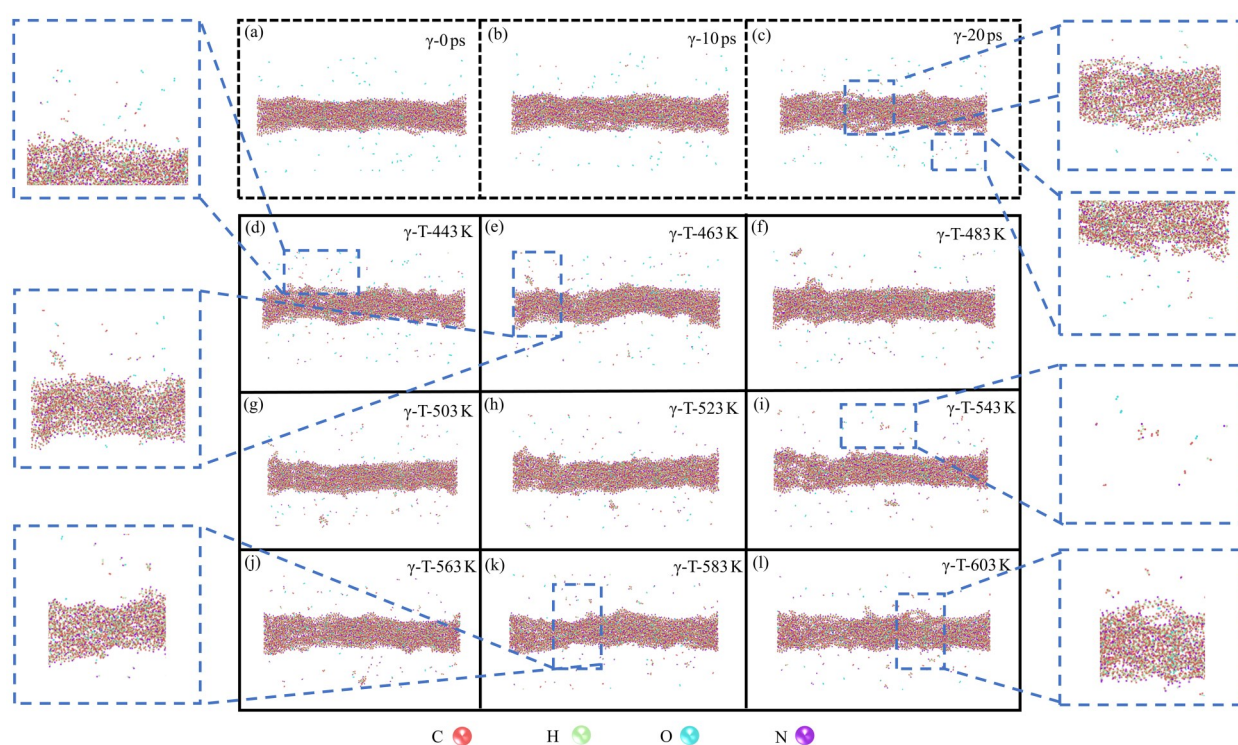


图4 γ -T-PAN组预氧化过程分子链段模拟快照(彩图见网络版) (a~c) 辐照过程0 ps、10 ps、20 ps时模拟快照,(d~l) 加热过程443 K、463 K、483 K、503 K、523 K、543 K、563 K、583 K、603 K结束时的模拟快照

Fig.4 Simulated snapshots of the molecular chain segments of the γ -T-PAN group pre-oxidation process (color online)
(a~c) The simulated snapshots at 0 ps, 10 ps and 20 ps of the irradiation process, respectively, (d~l) The simulated snapshots at the end of the heating process at 443 K, 463 K, 483 K, 503 K, 523 K, 543 K, 563 K, 583 K and 603 K, respectively

子模型的动态变化。结果表明,辐照和热处理时序的差异对PAN预氧化的作用效果有显著影响。在 γ -T-PAN组,PAN分子链通过吸收辐照能量发生脱氢反应,生成随机分布的自由基(图4(b,c))。随后,在加热阶段,温度上升导致分子链热运动增强,同时伴随小分子的逸出(图4(d~i))。相比之下,T- γ -PAN组首先通过热作用引发PAN分子链的初步反应,在局部生成少量自由基,使得分子链反应速率缓慢(图5(b~j))。当进入辐照阶段时,辐照诱导自由基在热处理后的分子链基础上发生反应。由于前期加热导致的分子链只产生局部环化交联,分子链之间强度提升较小,而分子链柔性降低,辐照能量传递的不均匀,最终在高能辐照作用下分子链发生断裂并有一定的氢原子脱出(图5(k~l)),PAN分子链相较于 γ -T-PAN体系表现出较低稳定性。

2.2 辐照与热处理时序对预氧化过程物种分布的影响

为了阐明PAN分子链在不同预氧化时序过程中分子链形态演变的原因,本节统计了 γ -T和T- γ 预氧化过程中盒子内所有物种种类和物种数量总和的变化情况。为使表述和分析明确,只对恒温加热过程的数据共100 ps进行了统计分析。

图6(a)和(b)展示了两组体系在预氧化过程中分子数量和种类的变化。在 γ -T-PAN组,物种种类数和分子数量显著增加,这是由于高能辐照导致PAN分子链发生脱氢或断链,生成多种链自由基和亚胺自由基等,从而增加了分子种类和数量。在后续加热过程中,分子数量和物种数量基本保持较小波动,这是因为辐照形成的交联使分子链较为稳定,不易在热处理过程中被破坏,同时加热过程中的热分解导致小分子释放,以及部分分子链之间发生交联,因此,物种种类和分子数量呈现出波动。相比之下,在T- γ -PAN组,加热初期分子数量和物种种类数变化缓慢,并持续增长,这是因为热处理过程中发生氧化、环化,并未对分子主链造成破坏,同时也会释放一些小分子,或者部分断链,形成持续增长的趋势。随后的辐照过程中,分子数量和物种种类快速增多,这可能是由于高能射线诱导分子链再次形成自由基,同时加热阶段形成一定数量的交联结构,这使得PAN分子链束强度增加不大,而链柔性受限,导致能量传递过程中PAN分子链受损,生成大量分子。而在预氧化结束时,T- γ -PAN组的物种数量高于 γ -T-PAN组,而分子数量却小于 γ -T-PAN组,这说明先加热后辐照,会使预氧化产物更加杂乱,这种不

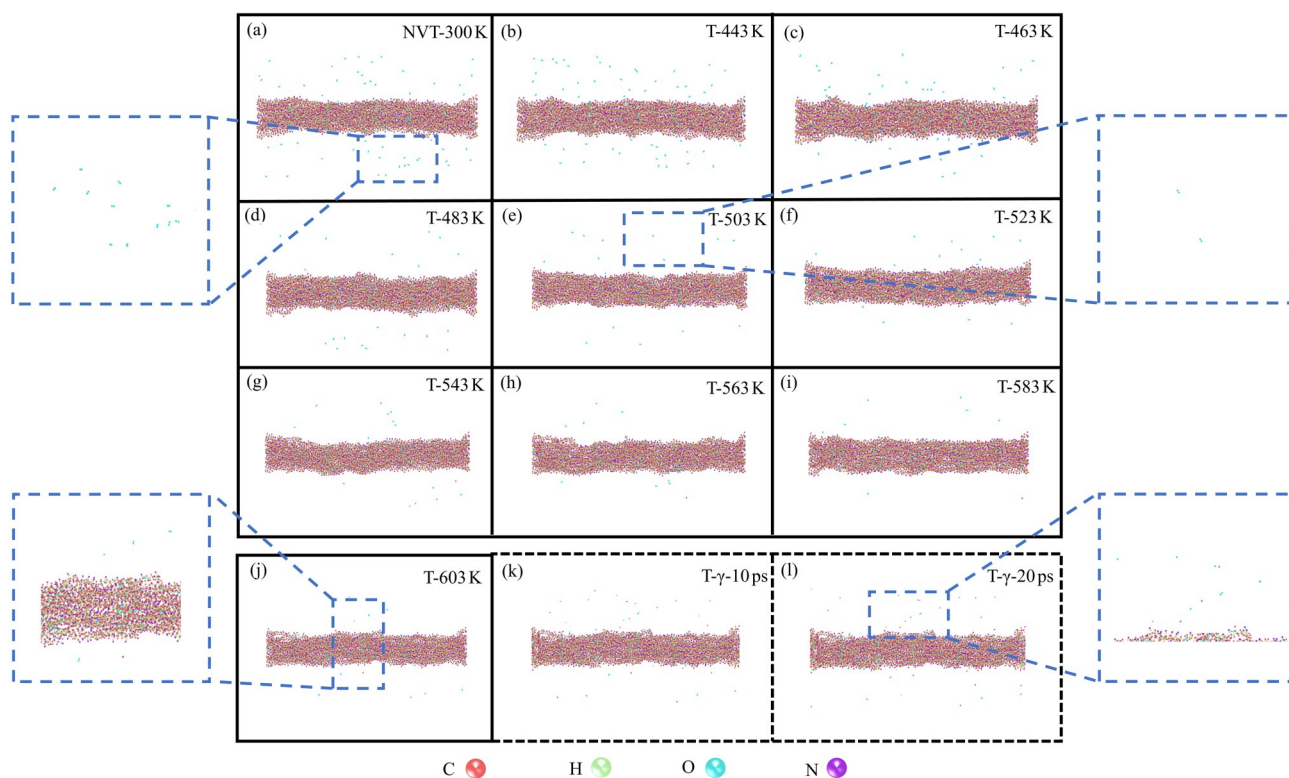


图5 T- γ -PAN组预氧化过程分子链段模拟快照(彩图见网络版) (a) 300 K弛豫结束时的模拟快照,(b~j) 加热过程443 K、463 K、483 K、503 K、523 K、543 K、563 K、583 K、603 K结束时的模拟快照,(k, l) 辐照过程10 ps、20 ps时的模拟快照

Fig.5 Simulated snapshots of the molecular chain segments of the T- γ -PAN group pre-oxidation process (color online)
(a) At the end of 300 K relaxation, (b~j) At the end of the heating process at 443 K, 463 K, 483 K, 503 K, 523 K, 543 K, 563 K, 583 K, 603 K, respectively, (k, l) At the end of the irradiation process at 10 ps and 20 ps, respectively

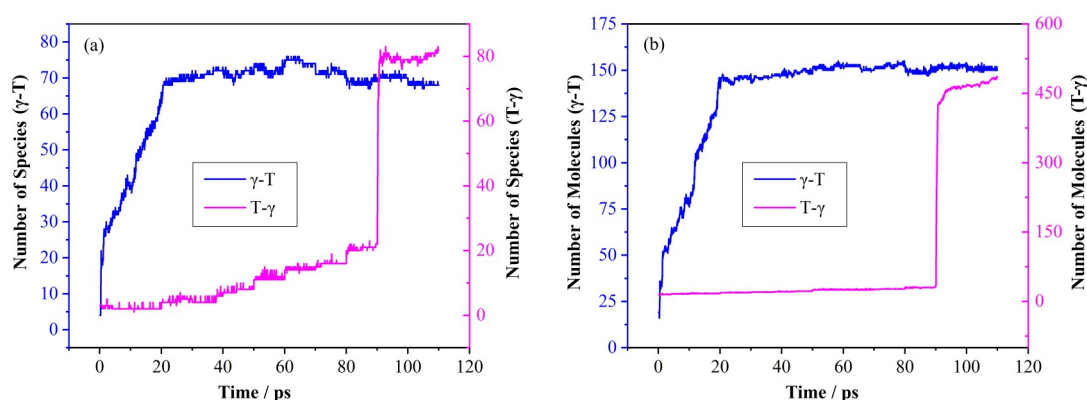


图6 物种种类与分子个数随时间变化曲线(彩图见网络版) (a) 物种数量,(b) 分子数量

Fig.6 Number of species and number of molecules over time (color online) (a) Number of species, (b) Number of molecules

均匀的产物特性会阻碍后续碳纤维性能的提升。

2.3 辐照与热处理时序对预氧化过程分子交联与小分子形成的影响

为了进一步监测预氧化过程中物种种类和数量的具体变化,本节对反应过程中的物种种类进行分类统计,以便对 γ -T-PAN和T- γ -PAN两组预氧化过程中分子链的脱氢形成自由基、氧化交联以及分子链断链形成缺陷的快慢趋势进行分析,分类结果如表1所示,各类主要物种数量统计结果如图7所示。

在 γ -T-PAN组,如图7(a)所示,辐照开始后,原始分子链 $C_{313}H_{320}N_{100}O_8$ 在 高能辐照作用下开始脱出大量的H原子和小分子基团形成 $C_{300-313}O_{<8}$ 。部分分子链继续发生分解并发生无氧交联生成交联产物如 $C_{>313}$ 和 $C_{300-313}O_{>8}$,而辐照结束大分子链主要分解为 $C_{<300}$ 的分子链和 $C_{<13}$ 的小分子链段。在辐照过程中,部分CO、CO₂、HCN、NH₃、H₂O等小分子开始出现,这表明在辐照阶段,分子链内已经出现了脱氢与环化。进入加热阶段,O₂数量开始逐渐减少,与此同

表1 物种分类结果与类别
Table 1 Species classification results and categories

分类结果 Classification results	物种类别 Species categories
$C_{313}H_{320}N_{100}O_8$	PAN 原始分子链 Original PAN molecular chain
$C_{300-313}O_{<8}$	主链碳原子数在 300~313 之间且氧原子数小于 8 Chains with backbone carbon number between 300 and 313, and oxygen number less than 8
$C_{300-313}O_{>8}$	主链碳原子数在 300~313 之间且氧原子数大于 8 Chains with backbone carbon number between 300 and 313, and oxygen number greater than 8
$C_{>313}, C_{<300}, C_{<13}$	主链碳原子数大于 313、在 13~300 之间、小于 13 Chains with backbone carbon number greater than 313, between 13 and 300, and less than 13, respectively
CO, CO_2, HCN, NH_3	含碳、含氮的气体分子 Carbon- and nitrogen-containing gaseous molecules
H_2O, H, O_2	水分子、氢原子、氧气分子 Water molecules, hydrogen atoms, and oxygen molecules

时, $C_{<13}$ 数量有所增加, $C_{<300}$ 数量略微减少, 这是由于在辐照过程中 PAN 分子链束上形成了较多的链自由基, 这为氧气提供了充足的反应位点, 促进了氧化交联的发生, 而交联结构又增强了分子链束的热稳定性, 使 PAN 分子链在加热过程中没有产生过度热解。而体系中 H 原子数量减少, HCN, NH_3, H_2O 数量有所增加, 这说明在预氧化过程中, 伴随着小分子的生成且 H 原子参与这一过程。

而在 T- γ -PAN 体系中, 如图 7(b) 所示, 在加热阶段原始分子链 $C_{313}H_{320}N_{100}O_8$ 数量减少较少, 产生 H 原子数量极少, 并且在这一阶段, 氧气消耗量也较少, 这说明在先加热过程中, PAN 分子链上不能产生足量的自由基位点, 使氧气不能及时参与反应, 而 $C_{<13}$ 、

$C_{<300}$ 以及 HCN, NH_3, H_2O 数量增加极少, 说明此时分子链较为完整但预氧化反应缓慢。当进入辐照过程, 此时 H 原子和 $C_{<13}$ 的数量增多, 这是因为加热过程中的形成的交联结构较少, 分子链无法承受和传递辐照能量, 会使 PAN 分子链发生脱氢和断链。对比两组结果, 先辐照后加热可以有效地通过辐照先产生自由基, 加速氧气参与反应, 有效降低加热过程反应发生的温度。而在先加热后辐照的过程中, 需要更高的温度才能产生自由基, 引发预氧化反应且反应频率较低, 而后续引入辐照能量又对加热过程形成的结构产生破坏, 使预氧化效果较差于 γ -T-PAN 组。

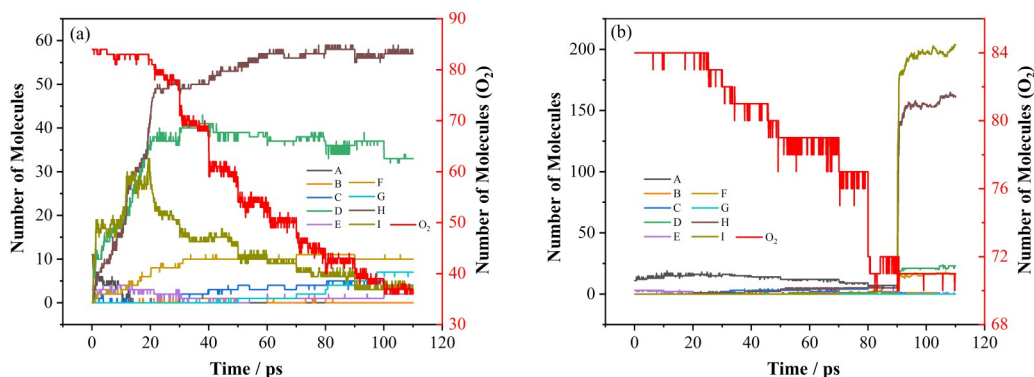


图7 主要物种数量随时间变化曲线(彩图见网络版) (a) γ -T-PAN 组物种数量, (b) T- γ -PAN 组物种数量
(图中 A: $C_{300-313}N_{100}O_8$, B: $C_{300-313}O_{<8}$, C: $C_{300-313}O_{>8}$, D: $C_{<300}$, E: $C_{>313}$, F: CO, CO_2, HCN, NH_3 , G: H_2O , H: $C_{<13}$, I: H)
Fig.7 Change curves of the number of major species over with time (color online) (a) Number of species in the γ -T-PAN group, (b) Number of species in the T- γ -PAN group, and A: $C_{300-313}N_{100}O_8$, B: $C_{300-313}O_{<8}$, C: $C_{300-313}O_{>8}$, D: $C_{<300}$, E: $C_{>313}$, F: CO, CO_2, HCN, NH_3 , G: H_2O , H: $C_{<13}$, I: H

2.4 辐照与热处理不同时序的预氧化反应路径分析

为了精确展示 PAN 预氧化过程, 本文使用 ReacNetGenerator 对模拟过程中 PAN 分子的键联关系进行统计, 并分析两组体系中 PAN 预氧化的主要反应机理。同时结合可视化分析与物种分析对两组

PAN 预氧化过程的原子迁移、反应转化过程以及反应产物结构信息和中间体结构片段进行了探究。为便于展示, 我们用化学结构式对这些过程进行描述和展示, 其中圆点表示自由基位点。

如图 8 所示, 在辐照或加热过程中 PAN 分子主链的 -C-H 脱去 H 原子形成链自由基, 即烷基自由

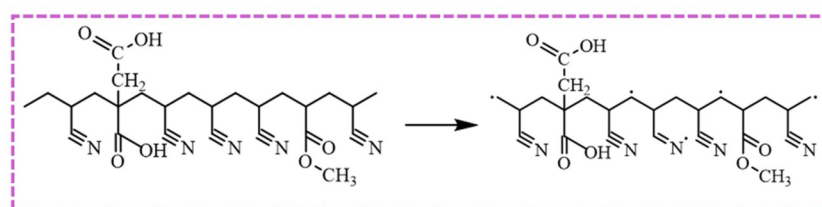


图8 链自由基的形成示意图
Fig.8 Diagram of formation of chain radicals

基,而烷基自由基又会与邻近分子链的 $-C\equiv N$ 进行加成反应,形成亚胺自由基。而在§2.3的图7中 γ -T-PAN组在辐照、加热后PAN分子链脱出的H原子数量分别为27和3,T- γ -PAN组在加热、辐照后H原子

数量分别为1和204,这说明两类自由基的形成主要集中在辐照阶段,且先辐照可较早形成更多自由基。

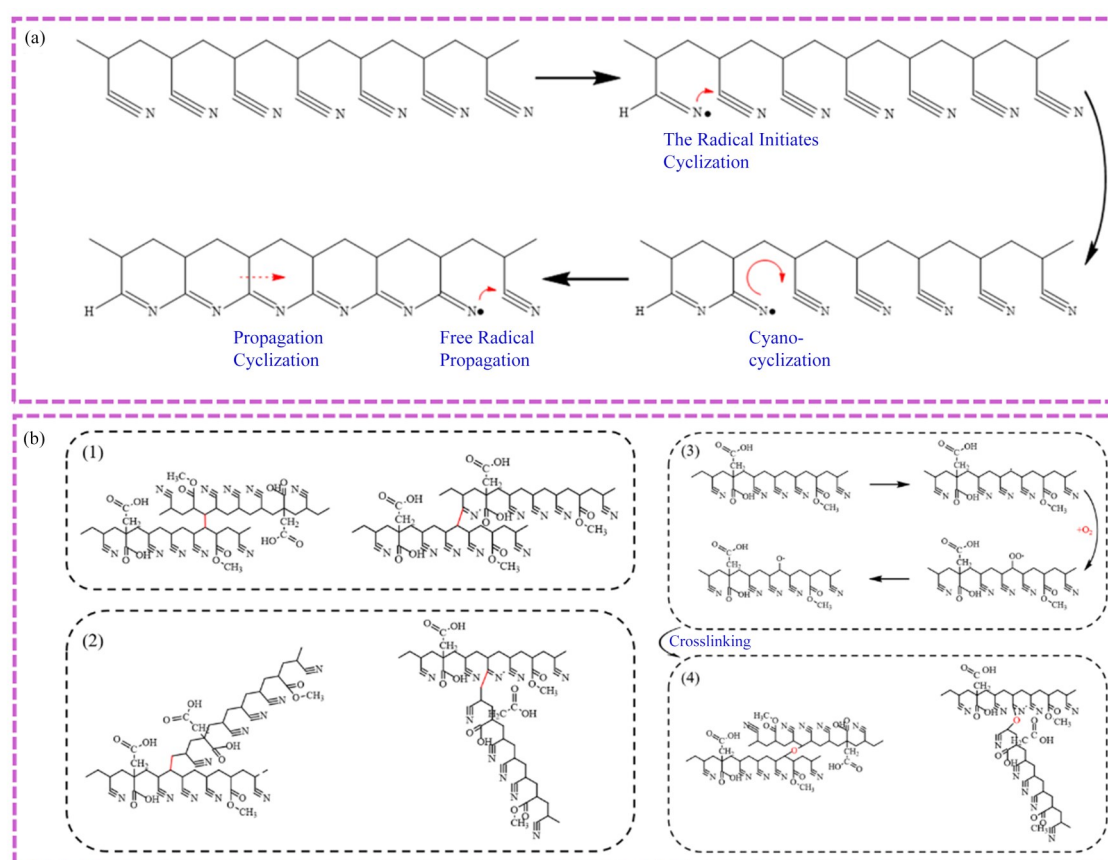


图9 分子链环化与交联示意图 (a) 环化反应,(b) 交联反应
Fig.9 Diagram of cyclization and cross-linking of molecular chains (a) Cyclization reaction, (b) Cross-linking reactions

而PAN分子链的环化又主要与自由基有关。如图9(a)所示,当一个 $-C\equiv N$ 基团电离形成一个 $-C=N$ -自由基时,该自由基中的氮原子与邻近的 sp^1 杂化碳结合,形成环状结构。随后, $-C=N$ -自由基沿着分子链传播,继续引发环化反应。而分子链第一次交联过程主要有两种类型,如图9(b)中(1)和(2)所示,在无氧参与的交联过程中,分子链之间通过自由基位点直接交联。而在有氧参与的交联过程中,如图9(b)中(3)、(4)所示,分子链先形成氧自由基,通

过醚键交联,或与相邻链的 $-C\equiv N$ 进行加成反应,形成亚胺自由基交联。而自由基的形成是这两种分子链交联的前提条件,在图7中 γ -T-PAN组在预氧化过程结束时 $C_{300-313}O_{>8}$ 和 $C_{>313}$ 的数量分别为4和2,T- γ -PAN组在预氧化过程结束时 $C_{300-313}O_{>8}$ 和 $C_{>313}$ 的数量均为0,这也说明先辐照可以通过形成更多自由基促进预氧化过程中的交联。

氧化反应机理可分为两个阶段。如图10(a)所示,PAN分子链在氧气氛围中形成 $-OH$ 基团,随后

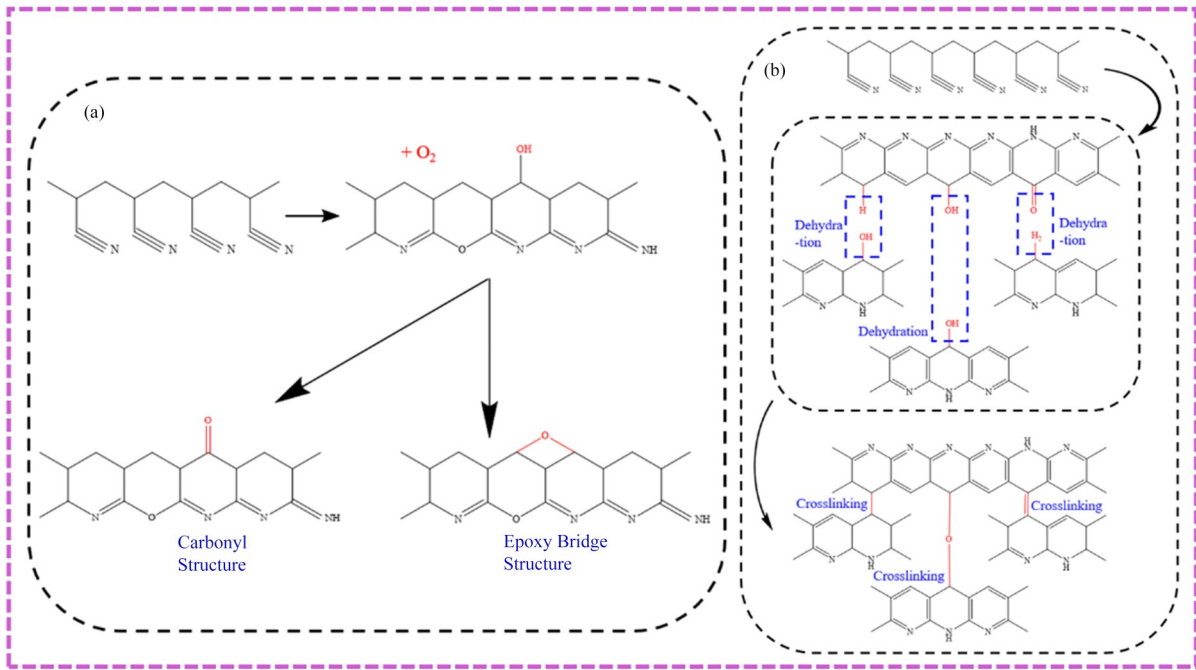


图10 氧化反应与二次交联示意图 (a) 氧化反应, (b) 二次交联反应
Fig.10 Diagram of oxidation reaction and secondary cross-linking (a) Oxidation reaction, (b) Secondary cross-linking reaction

经历二次氧化反应,生成环氧桥结构和羰基结构^[27],而这类反应也需要较多的自由基位点。在图10(b)中,进一步的预氧化使分子链形成大量的环状结构和含氧亲水基团。这些基团通过缩合和脱水,从而再次形成交联,并增加PAN分子链的交联度^[28]。同时,在图7中 γ -T-PAN组和T- γ -PAN组在预氧化过程

结束时,盒子内氧气剩余个数分别为36个和71个,这证明辐照可以使分子链产生更多自由基位点,加速分子链反应,有利于氧气参与反应并促进预氧化进程,因此先辐照后加热可以促进分子链上含氧基团的形成以及增加PAN分子链的交联度。

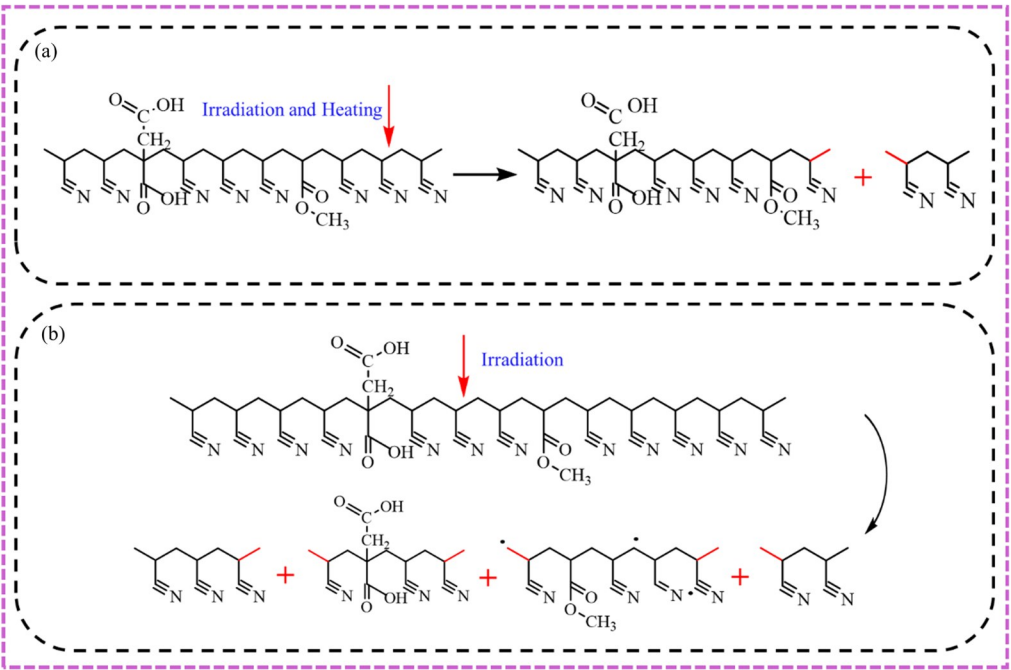


图11 分子链热解与损伤示意图 (a) 分子链热解反应, (b) 分子链损伤反应
Fig.11 Diagram of pyrolysis and damage of molecular chains (a) Pyrolysis reaction of molecular chains, (b) Damage reaction of molecular chains

此外,预氧化过程中伴随着PAN分子链的损伤和热解。如图11(a)所示,这类反应主要发生在 γ -T-PAN体系,在辐照开始时,此时分子链未发生交联,分子链之间相对独立,辐照能量能很好地在分子链中传递。因此在辐照过程中,PAN分子短链较少,而在后续加热过程中,未环化部分的分子链耐热性较低,分子链发生热解,再次形成部分短链。如图11(b)所示,在T- γ -PAN体系的加热阶段中,分子链自由基和氧化交联对较少,在后续辐照过程中无法承受和传递较高的能量,导致分子链释放出大量H原子并形成更多短链。而在图7中 γ -T-PAN组和T- γ -PAN组在预氧化过程结束时 $C_{<13}$ 的数量分别为57和161,因此先加热后辐照对PAN分子链损伤较

大,不利于预氧化结果。

2.5 实验验证

2.5.1 纤维表面形态验证分析

如图12所示,通过扫描电镜对纤维表面形貌的观察发现,原丝中的表面沟槽特征在预氧化纤维中得以保留。相较于PAN原丝, γ -PAN纤维表面更为光滑,表明辐照处理有效清除了表面污染层并减少了缺陷。对比T-PAN, γ 辐照与热处理不同时序制备的预氧化纤维(γ -T-PAN和T- γ -PAN)表现出更多且更深的表面沟槽,这归因于纤维表层发生了更为显著的氧化反应。与T- γ -PAN相比, γ -T-PAN纤维表面沟槽更为规整,表明先辐照后加热的处理方式在促进预氧化反应的同时,还能有效降低纤维损伤。

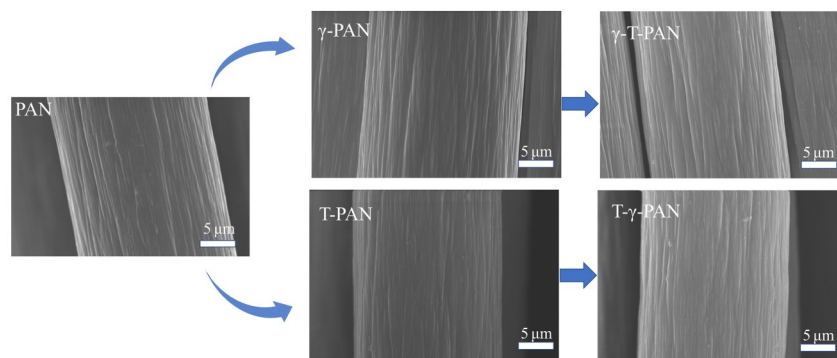


图12 纤维表面扫描电镜形貌
Fig.12 SEM morphology of fiber surface

2.5.2 红外光谱验证分析

通过红外光谱分析法,本文探讨了 γ 射线辐照协同热处理预氧化工艺对PAN纤维材料化学结构演化的影响。如图13(a)所示,PAN原丝经辐照处理后,其光谱特征峰在 2245 cm^{-1} 、 2940 cm^{-1} 及 1400 cm^{-1} 处呈现强度衰减(对应的特征峰的透过率分别由95.7%、96.4%、96.9%变为96.6%、96.9%、

97.8%),这一现象证实了 $C\equiv N$ 、 $C-H$ 和 $-CH_2$ 三种官能团含量的下降。与此同时, 1730 cm^{-1} 与 1628 cm^{-1} 两处吸收峰的增强(对应的特征峰的透过率分别由97.1%、98%变为96.3%、97.1%),则揭示了 $C=O$ 、 $C=N$ 和 $C=C$ 基团的含量增加。这些光谱数据表明,PAN原丝在 γ 辐照作用下发生了环化反应、脱氢过程以及氧化反应^[29]。热处理后预氧丝的红外光

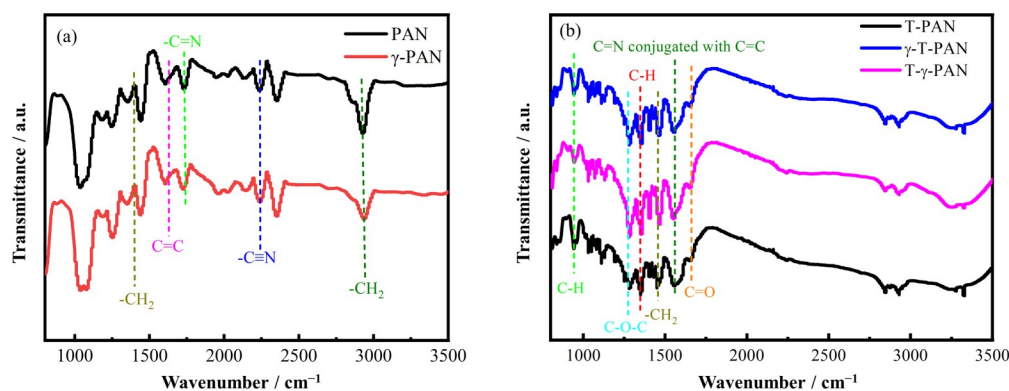


图13 不同处理工艺PAN纤维的红外光谱(彩图见网络版)
Fig.13 FTIR spectra of PAN fibres treated by different processes (color online)

谱特征,如图 13(b)所示,在 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,463\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,280\text{ cm}^{-1}$ 和 950 cm^{-1} 处均出现明显特征峰,这些峰分别对应 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{N}$ 共轭结构、 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 以及 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 中的 $-\text{CH}$ 基团^[27,30]。相较于 PAN 原丝,热处理后的预氧化纤维在化学结构上表现出显著差异,其中最明显的变化是 $\text{C}=\text{N}$ 基团几乎完全消失(对应特征峰的透过率由 96.2% 变为 98.7%)。相较于 T-PAN, γ -T-PAN 和 T- γ -PAN 展现出更高的 $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{N}$ 共轭体系(特征峰对应的透过率由 99.2% 变为 97.6%、98.3%)及 $-\text{CH}$ 基团含量(特征峰对应的透过率由 97.2% 变为 96.5%、96.2%),这证实了环化与脱氢反应更为显著^[27]。此外, γ -T-PAN 和 T- γ -PAN 中的含氧交联结构更为丰富,这归因于空气环境下 γ 辐照引发的氧化反应,促使 T- γ -PAN 中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的增多(特征峰对应的透过率由 97.1% 变为 96.2%),而 γ -PAN 中增加的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键则在最终的预氧化纤维中得以保留。在 T- γ -PAN 中, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 结构中的 $-\text{CH}$ 含量显著减少(特征峰对应的透过率由 98% 变为 98.6%),而 $-\text{CH}_2$ 含量上升(特征峰对应的透过率由 96.9% 变为 96.2%),这是由于 γ 辐照同时促进了交联与断裂过程^[27]。 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键因辐照断裂生成碳自由基,进而形成交联,优化了梯形结构。同时, $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂也导致了 $-\text{CH}_2$ 基团的增加。总体而言,通过辐射与热处理的协同作用, PAN 纤维的预氧化程度得到了显著提升,且 γ -T-PAN 的预氧化程度高于 T- γ -PAN。

3 结语

本文采用分子动力学模拟研究了 γ 辐照与热处理时序对 PAN 预氧化过程的影响,从分子链形态结构演变、物种变化以及反应路径等角度揭示了辐照和热处理时序对 PAN 预氧化效果的作用机制。并通过纤维表面形态分析和红外光谱分析对模拟结果进行验证,得出以下结论:

1) 先辐照后加热(γ -T-PAN)分子链段形态更加稳定。辐照使 PAN 分子链产生较多自由基且分布均匀,能够使分子链在加热过程中形成更多交联结构,提升分子链强度,分子链更加稳定。

2) 先辐照后加热(γ -T-PAN)的协同处理方式使 PAN 分子链预氧化产物种类更集中。辐照阶段生成的自由基和交联结构使分子链在热处理过程中保持完整,产物均匀。而先加热后辐照(T- γ -PAN)因加热阶段交联结构少,分子链强度低,后续辐照过程中形成分子链损伤,产物分子种类繁多,不利于纤维性能提升。

3) 先辐照后加热(γ -T-PAN)过程中可更早在 PAN 分子链上产生更多自由基,加速环化、交联反应及含氧基团形成,促进深度预氧化并实现二次交联,提升交联度。而先加热后辐照(T- γ -PAN)因加热阶段未产生足够自由基位点,后续辐照过程中分子链无法承受辐照能量,而产生更多分子链断裂。

以上研究结果从微观角度解释了辐照与热处理时序对 PAN 预氧化过程的作用效果和机制,并证实了先辐照后加热的预氧化工艺效果优于先加热后辐照工艺,这为工业中提升 PAN 预氧化程度以及生产高性能碳纤维提供理论帮助。

作者贡献声明 苗腾飞负责实验的实施,数据处理和分析,论文初稿撰写与修订;邵瑞琪负责研究内容总体设计及稿件修订指导;吴蒙负责参与实验和部分数据处理;刘守国、马天帅负责研究方法指导;王维、李天宇、石海婷对本文进行了校对和语言修改;徐志伟负责论文主要指导与论文审阅。全体作者均已阅读并同意最终文本。

参考文献

- Chand S. Review carbon fibers for composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(6): 1303 - 1313. DOI: 10.1023/A:1004780301489.
- Jiang B, Zhang T, Zhao L W, *et al.* Interfacially reinforced carbon fiber composites by grafting modified methylsilicone resin[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, **140**: 39 - 45. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.12.022.
- Mao Q, Rajabpour S, Kowalik M, *et al.* Predicting cost-effective carbon fiber precursors: Unraveling the functionalities of oxygen and nitrogen-containing groups during carbonization from ReaxFF simulations[J]. *Carbon*, 2020, **159**: 25 - 36. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.008.
- Rahaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(8): 1421 - 1432. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.
- Warner S B, Peebles L H, Uhlmann D R. Oxidative stabilization of acrylic fibres[J]. *Journal of Materials Science*, 1979, **14**: 556 - 564. DOI: 10.1007/BF00551029.
- Sun L H, Shang L, Xiao L H, *et al.* The influence of stabilization efficiency on skin - core structure and properties of polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(8): 3408 - 3418. DOI: 10.1007/s10853-019-04257-2.

- 7 Dang W, Liu J, Huang X Y, *et al.* Effects of γ -ray irradiation on the radial structure heterogeneity in polyacrylonitrile fibers during thermal stabilization[J]. *Polymers*, 2018, **10**(9): 943. DOI: 10.3390/polym10090943.
- 8 Shao R Q, Zhou Z D, Wang W, *et al.* Reinforcement of carbon fibers: γ -irradiation induced microporous modulation and surface defect repairing with graphene quantum dots[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2024, **57**(15): 155502. DOI: 10.1088/1361-6463/ad1ebc.
- 9 王道喜, 石海婷, 刘胜凯, 等. 电子束辐照对锂镧锆钽氧 ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) 固体电解质结构的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
WANG Daoxi, SHI Haiting, LIU Shengkai, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the structure of Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) solid electrolytes[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
- 10 董英杰, 石海婷, 王硕, 等. γ 射线辐照合成氮掺杂石墨单块/铁催化剂及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0075.
DONG Yingjie, SHI Haiting, WANG Shuo, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped graphyne/iron catalysts via γ -ray irradiation and their properties[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0075.
- 11 Zhang Y H, Huang Y D, Liu L, *et al.* Surface modification of aramid fibers with γ -ray radiation for improving interfacial bonding strength with epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**(4): 2251 - 2262. DOI: 10.1002/app.26887.
- 12 Li Y, Gao J C. Preparation of silicon nitride ceramic fibers from polycarbosilane fibers by γ -ray irradiation curing[J]. *Materials Letters*, 2013, **110**: 102 - 104. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.07.127.
- 13 甄小娟, 黄一凡, 冯展祖, 等. 500 keV 电子辐照对自支撑还原氧化石墨烯薄膜的影响[J]. *核技术*, 2025, **48**(2): 020502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240290.
ZHEN Xiaojuan, HUANG Yifan, FENG Zhanzu, *et al.* The 500 keV electron irradiation effect on free-standing reduced graphene oxide film[J]. *Nuclear Techniques*, 2025, **48**(2): 020502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240290.
- 14 张帆, 季琰琰, 沈蓉芳, 等. 灭菌剂量下 γ 射线辐照对环烯烃共聚物的影响及机理研究[J]. *核技术*, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.
ZHANG Fan, JI Zhenyan, SHEN Rongfang, *et al.* Effect and mechanism of γ -ray irradiation on cyclic olefin copolymer in the sterilization dose range[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.
- 15 冯鑫鑫, 邱龙, 张明星, 等. 偕胺肟基超高分子量聚乙烯纤维对含氟含铀溶液中铀的吸附性能研究[J]. *核技术*, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
FENG Xinxin, QIU Long, ZHANG Mingxing, *et al.* Preparation of amidoxime-based ultra-high molecular weight polyethylene fiber for removing uranium from fluorine-containing wastewater[J]. *Nuclear Techniques*, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
- 16 Liu W H, Wang M H, Xing Z, *et al.* Radiation-induced crosslinking of polyacrylonitrile fibers and the subsequent regulative effect on the preoxidation process[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**(6): 622 - 627. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.02.029.
- 17 Tan L J, Wan A J. Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by γ -ray irradiation[J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(19 - 20): 3109 - 3111. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.06.090.
- 18 Saha B, Schatz G C. Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, **116**(15): 4684 - 4692. DOI: 10.1021/jp300581b.
- 19 Mudedla S K, Vuorte M, Veijola E, *et al.* Effect of oxidation on cellulose and water structure: a molecular dynamics simulation study[J]. *Cellulose*, 2021, **28**(7): 3917 - 3933. DOI: 10.1007/s10570-021-03751-8.
- 20 Sohail T, Nakarmi S, Sweat R, *et al.* Simulation of surface asperities on a carbon fiber using molecular dynamics and Fourier series decomposition to predict interfacial shear strength in polymer matrix composites[J]. *Composite Interfaces*, 2022, **29**(8): 947 - 970. DOI: 10.1080/09276440.2022.2029314.
- 21 Shen T T, Li C Y, Haley B, *et al.* Crystalline and pseudo-crystalline phases of polyacrylonitrile from molecular dynamics: Implications for carbon fiber precursors[J]. *Polymer*, 2018, **155**: 13 - 26. DOI: 10.1016/j.polymer.

- 2018.09.026.
- 22 Yao S K, Li C Y, Jackson M, *et al.* Molecular modeling of stabilization during processing of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. *Macromolecules*, 2024, **57**(12): 5578 – 5588. DOI: 10.1021/acs.macromol.3c02487.
- 23 Sun L H, Li M, Shang L, *et al.* The influence of oxygen on skin-core structure of polyacrylonitrile-based precursor fibers[J]. *Polymer*, 2020, **197**: 122516. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122516.
- 24 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 Jie, OUYANG Xinfeng, LIAN Feng, *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.
- 25 Ashraf C, Vashisth A, Bakis C E, *et al.* Reactive molecular dynamics simulations of the atomic oxygen impact on epoxies with different chemistries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(24): 15145 – 15156. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03739.
- 26 Li T Y, Shao R Q, Shi H T, *et al.* Heterogeneous microstructure of γ -irradiated pre-oxidized PAN fiber revealed by microfocus SR-SAXS reconstruction and molecular simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, **161**(12): 124903. DOI: 10.1063/5.0229949.
- 27 Zhao W Z, Lu Y G, Zhou L X, *et al.* Effects on the oriented structure and mechanical properties of carbon fibers by pre-irradiating polyacrylonitrile fibers with γ ray [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, **51**(15): 7073 – 7084. DOI: 10.1007/s10853-016-9875-x.
- 28 Zhao W Z, Lu Y G, Jiang J Q, *et al.* The effect of γ -ray irradiation on the microstructure and thermal properties of polyacrylonitrile fibers[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(30): 23508 – 23518. DOI: 10.1039/C5RA01139F.
- 29 刘建华, 张程, 郭胜惠, 等. 聚丙烯腈基碳纤维制备过程中预氧化过程的研究进展[J]. *昆明理工大学学报: 自然科学版*, 2018, **43**(4): 20 – 29.
LIU Jianhua, ZHANG Cheng, GUO Shenghui, *et al.* Advances in the pre-oxidation process during the preparation of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2018, **43**(4): 20 – 29.
- 30 Nunna S, Naebe M, Hameed N, *et al.* Investigation of progress of reactions and evolution of radial heterogeneity in the initial stage of thermal stabilization of PAN precursor fibres[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **125**: 105 – 114. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.008.