

特约专栏

# 高性能 PAN 基碳纤维国产化进展及发展趋势

徐樑华

(北京化工大学, 北京 100029)

**摘 要:** 总结归纳了国际 PAN 基碳纤维发展历史, 对我国四十余年碳纤维发展历程进行了分析解读。研究表明, 随着 20 世纪末以二甲亚砜为溶剂的丙烯腈间歇溶液聚合、湿法纺丝制备碳纤维原丝关键技术的突破, 确立了高性能 PAN 碳纤维国产化发展正确的技术方向, 实现了国产高性能碳纤维制备技术的转型升级, 奠定了十余年来碳纤维国产化高速发展的技术基础, 支撑了碳纤维高性能化系列产品与技术的持续研发, 由此形成了以二甲亚砜原丝技术为主体、硫氰酸钠和二甲基乙酰胺等技术共同发展的国产碳纤维技术体系, 建立起国产碳纤维产学研相结合的发展格局。详细阐述了国产碳纤维技术与产业化发展现状, 分析了国产化技术与产业存在的问题, 对国产高性能 PAN 碳纤维技术研发与产品体系建设发展提出了几点建议。

**关键词:** PAN 基碳纤维; 国产化技术; 发展建议

**中图分类号:** TQ342.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2012)10-0007-07

## Development and Trends of PAN-Based High Performance Carbon Fiber in China

XU Lianghua

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This article summarized worldwide history of PAN-based carbon fiber development, analyzed and discussed developing process of the carbon fiber in the past four decades in China. With the breaking key technologies in AN/DMSO solution polymerization and in wet-spinning of carbon fiber precursor preparation, development strategies of high performance carbon fiber in China has been determined. The transformation and updating of the high performance carbon fiber production in China has been achieved due to the breakthrough of PAN-based carbon fiber technology using organic solvents system. The progress has not only provided powerful technology platforms for rapid development of the carbon fiber in the last decades, but also supported sustainable development of the high performance carbon fiber products and technologies. Based on above development, a technology system in which DMSO system is taken as technology majority has been established. This article also described the localization of carbon fiber products and related technologies as well as current status were introduced in detail, challenges and obstacles that are still standing on the way of carbon fiber localization were also analyzed, with suggestions were proposed.

**Key words:** PAN-based carbon fiber; localization of technology; development suggestion

### 1 前 言

聚丙烯腈(PAN)基高性能碳纤维由于具有优异的综合性能, 成为国防与国民经济建设的关键战略材料, 是世界各国发展高新技术、国防尖端技术和改造传统产业的基础和技术先导, 对国民经济发展和国防现代化建设具有非常重要的基础性、关键性和决定性作用<sup>[1]</sup>。

受工艺、装备、机制等因素的制约, 我国高性能碳纤维研究低水平徘徊的状况长期得不到改善, 碳纤维质

量始终难以满足承力结构件的需要, 成为制约其高端应用的瓶颈<sup>[2]</sup>。在国家科技和产业化示范计划支持下, 历经十余年的协同攻关, 我国高性能纤维制备与应用技术取得了重大突破, 探索出国产化碳纤维原丝制备正确的技术方向, 初步建立起国产高性能纤维制备技术研发、工程实践和产业建设的较完整体系, 产品质量不断提高, 产学研用格局初步形成, 基本解决了国产高性能纤维制备与应用的瓶颈问题, 有效缓解了重大工程对国产高性能碳纤维的迫切需求。

但相对高速发展的国家建设, 我国高性能碳纤维的理论基础和产业化基础仍相对薄弱。碳纤维制备与应用等领域中的一系列关键科学技术问题还没有完全突破, 行业自主创新能力不强, 碳纤维产品的稳定化、高性能化、低成本化技术亟待完善。

收稿日期: 2012-04-27

通信作者: 徐樑华, 男, 1960年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.10.02

## 2 高性能 PAN 基碳纤维发展现状

### 2.1 国外 PAN 碳纤维发展现状

碳纤维的工业化起步于 20 世纪 50 ~ 60 年代, 是应宇航工业对耐烧蚀和轻质高强材料的迫切需求而发展起来的<sup>[3]</sup>。目前, 世界碳纤维产业已形成了黏胶基、沥青基和聚丙烯腈基三大原料体系, 其中黏胶基和沥青基碳纤维用途较单一, 产量也较为有限, 而聚丙烯腈基碳纤维兼具良好的结构和功能特性, 是碳纤维发展和应用的主要品种。

PAN 碳纤维的发展过程大致可以归纳为 4 个阶段: 20 世纪 60 年代, 突破了聚丙烯腈基碳纤维的连续制备技术路线, 为碳纤维从实验室走向工业化奠定了技术基础; 20 世纪 70 年代, 实现了强度为 3.0 GPa 左右的高强基本型碳纤维工业化规模生产, 推动了碳纤维在国防和工业领域的实用化进程<sup>[4]</sup>; 20 世纪 80 年代, 以民用航空的规模化应用为牵引, 拉伸强度为 4.9 GPa 的新一代高强型碳纤维和高强中模碳纤维制备技术取得突破,

并实现工业化。同时在高强基本型碳纤维的基础上, 发展了基本型高模碳纤维<sup>[5]</sup>; 20 世纪 90 年代, 以超高压气瓶应用为主的需求牵引下, 拉伸强度高达 7.06 GPa 的新一代高强中模碳纤维实现规模化生产, 并相继研发出拉伸模量 450 GPa、拉伸强度 4.0 GPa 以上的高性能碳纤维<sup>[4]</sup>。

PAN 基碳纤维制备的核心是原丝制备技术, 经过长期的技术研发与工程化实践, 逐渐形成了 PAN 溶液湿法纺丝和干湿法纺丝两种原丝制备工艺<sup>[6-8]</sup>。日本东丽公司生产的所有碳纤维产品中, 只有 T700 和 T1000 两种碳纤维原丝是由干湿法纺丝工艺制备的, 而包括日本东邦在内的其它企业均采用湿法纺丝工艺制备碳纤维原丝(图 1)。

各国碳纤维企业, 以不同的溶剂路线工艺研发出高强、高强中模、高模和高模高强等 4 个系列碳纤维产品(表 1)。随着碳纤维市场竞争的深入, 日本旭化成和英国考特公司因各自工艺的固有缺陷而逐渐被市场淘汰, 而日本东丽公司以独有的新一代高强中模和 M70J

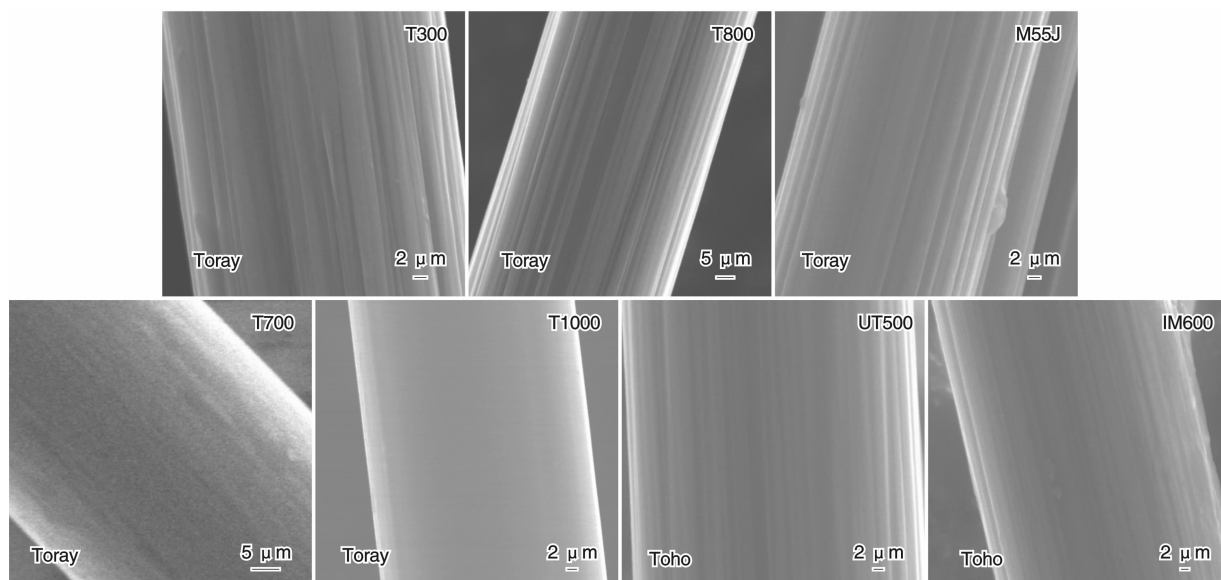


图 1 日本东丽、东邦公司典型碳纤维形貌

Fig. 1 Morphologies of Japanese Toray and Toho carbon fiber (CF)

表 1 各国 PAN 碳纤维原丝技术

Table 1 The precursor technology of PAN CF in different companies

Company	Toray (Japan)	Toho (Japan)	Mitsubishi (Japan)	Asahi Kasei (Japan)	Hexcel (America)	Cytex (America)	Courtaulds (England)
Solvent	DMSO (wet-spinning/ dry-spinning)	ZnCl <sub>2</sub> + HCl	DMF	HNO <sub>3</sub>	NaSCN	DMSO	NaSCN
Characteristic of CF	T300、T700 etc. high tensile strength CF T800、T1000 etc. high tensile strength and middle modulus CF M40 etc. high modulus CF M40J、M70J etc. high tensile strength and high modulus CF	High tensile strength series (T800) (similar to Torayca T800), high modulus series (modulus 155 ~ 650 GPa)	High tensile strength (similar to Torayca T800)	similar to Torayca T300	similar to Torayca T300 ~ T800	similar to Torayca high strength series	similar to Torayca T300

高模高强碳纤维技术与产品<sup>[9]</sup>，占据着世界碳纤维技术与产品的领先地位。美国依赖日本的原丝技术发展起本国的碳纤维工业，但基于国家利益和战略考虑，一方面

采用日本东丽技术在 Cytex 建设了 DMSO 法原丝生产线，同时以自主技术在 Hexcel 建设基于 NaSCN 法的碳纤维及原丝生产线。表 2 列出了日美主要企业碳纤维产品参数。

表 2 日美主要企业碳纤维产品参数

Table 2 The properties of CF manufactured in Japan and America

Series	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation/%	Density/g · cm <sup>3</sup>	Manufacturer
T300	3.53	230	1.5	1.76	Toray, Japan
T700S	4.90	230	2.1	1.80	Toray, Japan
T700G	4.90	240	2.0	1.80	Toray, Japan
T800H	5.49	294	1.9	1.81	Toray, Japan
T800S	5.88	294	2.0	1.80	Toray, Japan
T1000G	6.40	294	2.4	1.80	Toray, Japan
M40	2.74	392	0.7	1.81	Toray, Japan
M35J	4.70	343	1.4	1.75	Toray, Japan
M40J	4.41	377	1.2	1.77	Toray, Japan
M50J	4.12	475	0.8	1.88	Toray, Japan
M55J	4.02	540	0.8	1.91	Toray, Japan
M60J	3.92	588	0.7	1.93	Toray, Japan
M70J	3.50	680	0.5	—	Toray, Japan
HTA	3.92	235	1.7	1.76	Toho, Japan
UT500	4.81	240	2.0	1.80	Toho, Japan
IM600	5.79	285	2.0	1.80	Toho, Japan
UM40	4.90	380	1.2	1.79	Toho, Japan
UM68	3.33	650	0.5	1.97	Toho, Japan
AS4C	4.15	231	1.8	1.78	Hexcel, America
IM6	5.45	276	2.0	1.76	Hexcel, America
IM9	6.0	276	2.2	1.79	Hexcel, America
UHM	3.73	440	0.8	1.87	Hexcel, America

## 2.2 国产 PAN 碳纤维发展现状

### 2.2.1 国产高强基本型碳纤维发展现状

我国的 PAN 基高强碳纤维研究起始于 20 世纪 60 年代，经历了长期低水平徘徊、技术转型和快速发展 3 个阶段<sup>[10]</sup>。

20 世纪 60 年代开始 PAN 碳纤维国产化技术研发，建立了硝酸法、硫氰酸钠法、二甲基亚砷法等多种原丝制备工艺，由于工艺基础薄弱、装备技术落后等原因，生产的碳纤维质量低下、性能稳定性差，国产化技术长期徘徊在低水平状态。吉林石化的硝酸法技术代表了当时的国内水平，但受溶剂特性的影响，不仅工程放大困难，而且产品质量稳定性差；而硫氰酸钠法和二甲基亚砷法制备的原丝更是主要用于功能碳纤维的制备，特别是二甲基亚砷法技术制备不出具有圆形截面的高性能原丝，这一阶段的国产碳纤维主要用于制备功能复合材料。进入 20 世纪 90 年代，开发了复合溶剂原丝制备工艺，也因工程化实施困难等因素而放弃。

20 世纪 90 年代后期，北京化工大学在原化学工业部和科技部立项支持下，开展有机溶剂体系制备高强碳纤维原丝技术研究，以间歇溶液聚合、纺丝多道梯度凝

固、热水多道洗涤、蒸汽定型等技术为核心的原丝工艺技术，实现了有机溶剂体系制备具有圆形截面高强碳纤维原丝技术的突破(图 2)，吉林石化以此为依据开始了工程化技术研究，原有的硝酸法技术被替代，国产 PAN 碳纤维制备技术成功实施转型。

21 世纪初，在以师昌绪先生为代表的材料界前辈强有力推进下，基于“九五”的科研成果，科技部在“863”计划内设立专项，开展高强碳纤维的工程化研究，工信部、发改委等部委也先后立项支持工程化、产业化技术研究，逐渐建立起国产高强碳纤维的产学研用研发生产与应用体系，形成了以有机溶剂法一步法湿法纺丝工艺为主体、其它溶剂体系一步法或二步法湿法纺丝工艺并存的高强碳纤维原丝制备国产化技术体系<sup>[11]</sup>，突破了过去 30 多年来国产碳纤维性能不稳定、离散度偏高、勾结强度低等顽疾，高强碳纤维国产化确立了正确的技术方向。

经过近十余年的协同攻关，基本解决了国产高性能纤维制备与应用的瓶颈问题，国产碳纤维原丝的元素含量、共聚组成等具有自主特色(表 3、表 4)，产品质量不断提高。并初步建立起以重大工程领域应用为牵引，

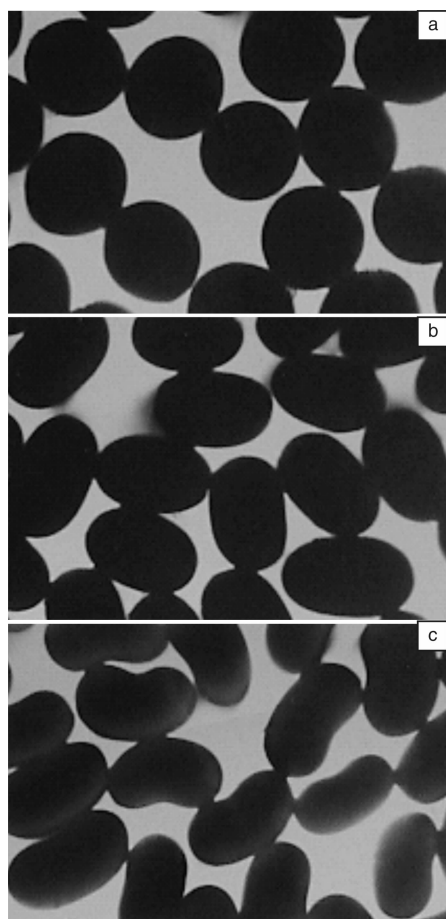


图 2 PAN 基碳纤维原丝截面形状

Fig. 2 The cross section of PAN precursor

高校和科研院所为研发主体，多种经济元素为产业化基地的国产高性能碳纤维研发、生产和应用体系。到 2011 年底，中国大陆具备 500 t 产能以上规模、具有原丝和碳纤维制备产业链的企业共有 7 家，其中有 4 个企

表 3 不同国家高强碳纤维原丝元素组成(%)

Table 3 Elements composition of precursor for high tensile strength CF in different country(%)

Country	N	C	H	Others
Cytex , America	24. 91	67. 19	5. 72	2. 18
Asahi Kasei Japan	23. 64	66. 36	5. 80	4. 20
China	24. 56	66. 83	5. 75	2. 86

表 4 不同国家高强碳纤维原丝共聚组成特征(IR)

Table 4 Co-polymerization composition characteristics of precursor for high tensile strength CF in different country(IR)

Country	I2240	I1740	I1740 /I2240
Cytex , America	0. 290	0. 025	0. 086
Asahi Kasei Japan	0. 255	0. 198	0. 776
China	0. 259	0. 060	0. 232

业建设起千吨以上产能规模；另有若干企业建设起不同规模的原丝或碳纤维生产装置。国产碳纤维产能达到 7 000 余 t，2010 年生产量约 1 650 t(12 K 计)，有效缓解了重大工程对国产高性能碳纤维的迫切需求，国产高强碳纤维进入快速发展阶段。

### 2. 2. 2 国产新一代高强和高强中模碳纤维发展现状

为提升国产碳纤维的技术水平，“十五”期间中科院山西煤化所在“863”计划项目支持下，开展了干湿法纺丝工艺制备高强碳纤维原丝技术研发；北京化工大学提出了湿法纺丝工艺制备新一代高强碳纤维原丝的技术方案，在研发出均质凝固技术基础上，有效消除原丝的径向结构不均匀现象(图 3)，实现了国产新一代高强碳纤维制备技术的突破，碳纤维拉伸强度达到 4. 8 GPa 以上，碳纤维表面具有的规整沟槽结构(图 4)，将有利于复合材料理想界面结构的形成。

到 2011 年底，我国已有 4 个企业开展了基于湿法纺丝工艺制备新一代高强碳纤维原丝的工程化研究，工程化产品陆续进入应用评价阶段。但受工艺基础等因素影响，干湿法纺丝工艺制备新一代高强碳纤维原丝技术尚未进入工程化研究阶段。

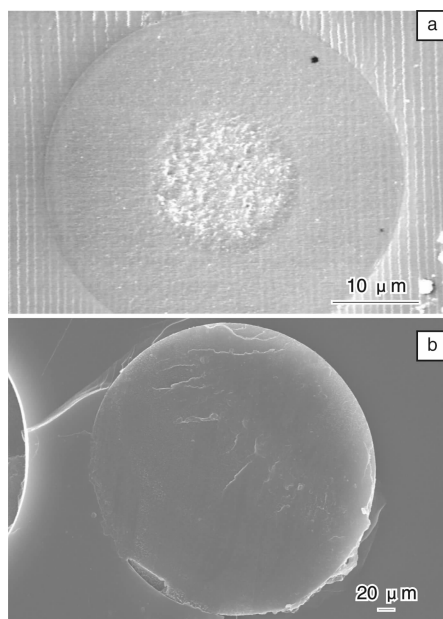


图 3 PAN 原丝截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphologies the section type of PAN precursor: (a) heterogeneous radial structure and (b) homogenous radial structure

“十一五”期间，北京化工大学开始了高强中模碳纤维制备技术研究，在新一代高强碳纤维制备技术均质纺丝凝固工艺基础上，开展纤维尺寸对结构形成与演变规律研究，消除 PAN 原丝预氧化过程的皮芯现象<sup>[12-13]</sup>(图 5)，实现了国产高强中模碳纤维制备关键技术的突

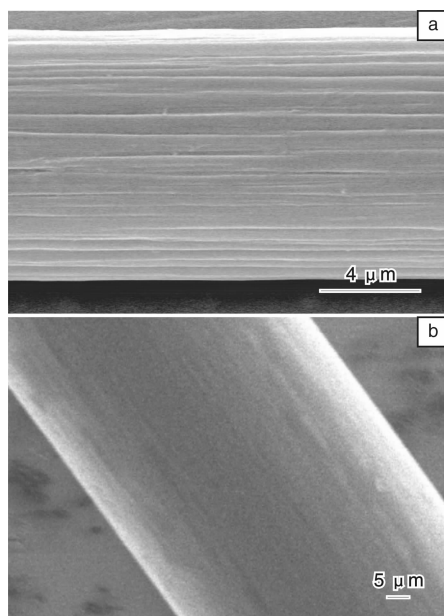


图 4 新一代高强型碳纤维表面结构形貌

Fig. 4 Cross-section shape of new generation of high strength CF; (a) new generation of high strength carbon fiber in China and (b) T700S carbon fiber of Japan Toray

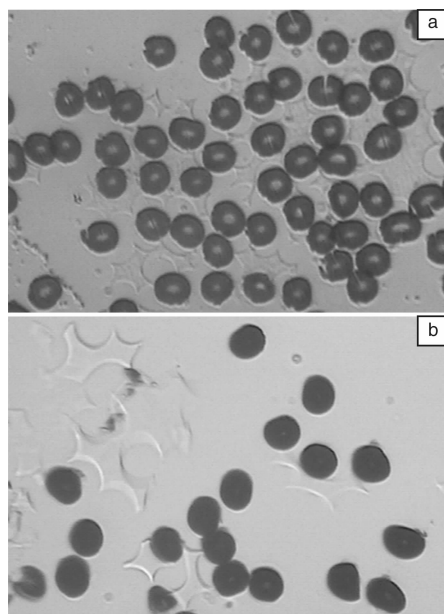


图 5 PAN 预氧化纤维的(a)皮芯结构和(b)无皮芯结构

Fig. 5 (a) skin-core structure and (b) non skin-core structure of pre-oxidation fiber

破, 中国石油吉林石化公司据此开始了中试工程化研究。

### 2.2.3 国产基本型高模和高模高强碳纤维发展现状

基本型高模量碳纤维的研究在我国已有十多年的历史, 得益于高强碳纤维制备技术的突破, 国产高模量碳纤维的研究近几年取得显著进展, 形成了一定的小批生产能力。高模高强碳纤维制备技术研究经过几年的攻关,

也已探索出具有自主特色的研究方向, 制备出了具有高模高强特征的高性能碳纤维。

## 3 PAN 基碳纤维发展趋势

### 3.1 国外 PAN 碳纤维发展趋势

碳纤维主要应用于航空航天、体育休闲用品和工业领域, 需求量比例分别占 20%、20%、60%, 随着交通运输、工程机械、建筑工程和能源等领域对碳纤维复合材料需求的增加, 工业领域将继续保持其碳纤维应用最大市场的地位。

2010 年全球碳纤维产能约 8 万 t, 其中小丝束 55 950 t, 大丝束 24 050 t。预计 2010~2014 年间, 全球碳纤维产能将以 8.5% 的年增长率增长。到 2014 年碳纤维产能达到 11 万 t 左右, 其中约 7 万 t 为小丝束, 4 万 t 为大丝束(表 5), 而全球碳纤维需求预计 7~8 万 t 左右, 其中的 70% 左右将应用于工业领域(表 6)。

表 5 世界 PAN 碳纤维总产能(t)

Table 5 The capacity of PAN CF in the world (t)

Years	Small tow CF	Big tow CF	Total capacity
2008	48 910	18 050	66 960
2009	53 750	26 550	80 300
2010	62 300	30 750	93 050
2011	65 300	34 050	99 350
2012	66 200	35 950	102 150
2013	66 700	41 950	108 650
2014	66 700	45 200	111 900

表 6 全球碳纤维需求(t)

Table 6 The requirement for CF in the world (t)

Years	Industry area	Aerospace area	Other area	Total requirement
2008	17 080	6 630	11 050	34 760
2010	23 240	7 250	10 750	41 240
2014	44 500	13 000	17 000	74 500
2018	75 500	16 000	21 200	112 700

面对竞争的市场环境, 优势企业仍在依托其强大的技术实力进行产能扩充。日本东丽公司计划 2012 年其产能将从 17 900 t 增加到 21 100 t, 并计划投资 45 亿日元在日本、美国、法国和韩国 4 个基地建设新的碳纤维生产线, 到 2015 年公司的总产量将增长到 27 100 t, 以确保高质量碳纤维的稳定供应。

### 3.2 国产 PAN 碳纤维发展趋势

#### 3.2.1 国产碳纤维技术发展趋势

我国的碳纤维应用目前仍集中在相对低端的体育休闲产业, 航空航天、体育休闲用品和工业领域分别占比为 5%、60%、35%。随着国民经济重大工程的推进, 能源(风电、输电、光伏产业、采油等)、建筑工程、

交通运输等领域对高性能碳纤维的需求将越来越迫切,碳纤维高性能化、质量稳定化和生产低成本化技术的研发与实施将是今后一定时期内国产碳纤维技术发展的主流方向。

在完成了高强中模碳纤维和基本型高模高强碳纤维制备技术攻关,国产碳纤维技术与产品初步形成高强、高强中模、高模和高模高强品种后(图 6),研发重点将围绕超高强中模和更高性能的高模高强碳纤维制备等纤维高性能化技术方面,不断完善国产碳纤维的技术与产品体系,满足国家重大工程的应用需要。

质量稳定化是碳纤维产业生存发展的关键要素,聚合物大分子结构、纺丝溶液体系凝胶结构与含量、碳纤维结构的多元化特征(图 7)都将影响碳纤维质量的稳定性。在初步建立的国产碳纤维产业化基地,开展稳定化

专项技术研究,不断提升产品的质量。

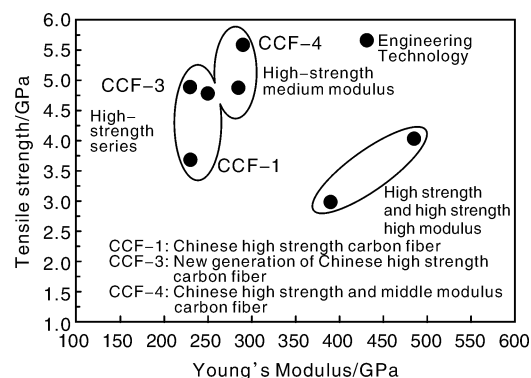


图 6 国产 PAN 碳纤维技术与产品系列

Fig. 6 The technologies and product series of Chinese PAN carbon fiber

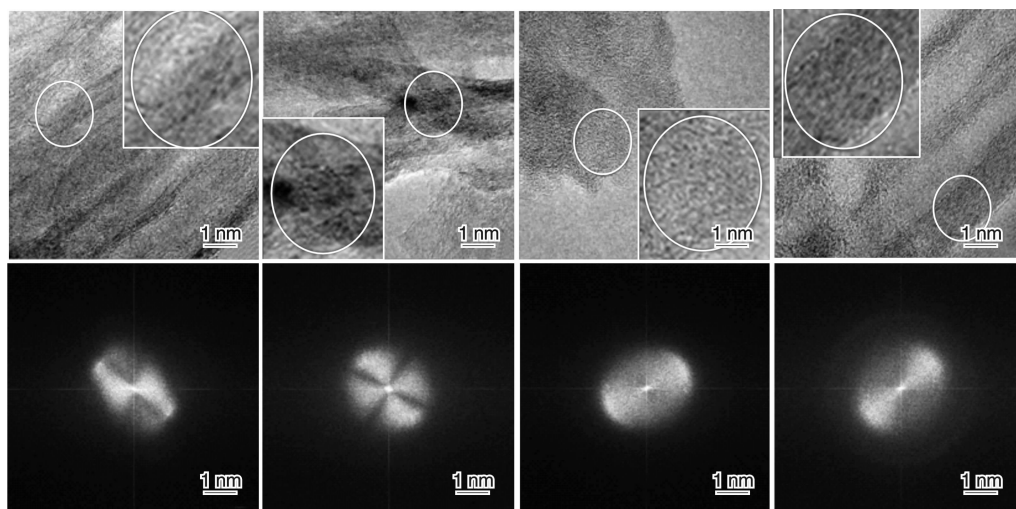


图 7 碳纤维类石墨结构的多元化特征(TEM/X-Ray)

Fig. 7 The diversity characteristics of psergraphite structure in carbon fiber (TEM/X-Ray)

(1)推广间歇溶液聚合工艺,有效消除聚合物溶液体系凝胶现象的发生,保证纺丝溶液的均匀稳定。而连续溶液聚合工艺,由于存在聚物料间的热传递作用、聚合物在反应器中的吸壁作用、以及连续补加反应液时单体对聚合物的微沉淀作用,容易在体系内产生凝胶,并随着聚合过程而不断累积,导致纤维结构不均匀性加大。

(2)优化丙烯腈共聚组成结构,不断降低共聚单体用量,提高 PAN 大分子结构的均匀一致性。共聚单体在改善纺丝和预氧化过程中发挥了积极作用,但也给纤维结构的均质性带来不利。受自由基共聚机理影响,多元共聚组分的存在,有可能使大分子的序列结构的离散性变大,由此导致纤维预氧化结构和碳纤维终极结构的一致性降低<sup>[14]</sup>。

(3)拓宽 PAN 原丝预氧化碳化的工艺窗口,提高碳纤维产品的结构性能稳定一致性,从工艺与装备水平的

协调发展中,获得质量稳定的碳纤维产品。

(4)发展新的碳纤维制备工艺,根据目标产品,研发合理适用的纺丝工艺,提高纺丝工艺效率;围绕纤维预氧化过程这个控制碳纤维制备效率的核心环节,研发新型高效预氧化工艺,以减少纤维的预氧化时间。通过工艺效率的提升,实质性降低 PAN 碳纤维的制备成本<sup>[15-18]</sup>。

### 3.2.2 国产碳纤维产业化发展趋势

2000 年以来,我国碳纤维的需求量呈持续上升趋势,2010 年中国大陆碳纤维需求量已达 9 500 t,其中进出口约 6 500 t,真正消费的碳纤维约 3 000 t 左右,预计到 2015 年国内需求将达到 16 000 t,进出口 4 000 t,真正消费量达 12 000 t,到 2020 年消费量将超过 2 万 t。随着应用领域的不断拓展,碳纤维需求量将逐年提高,市场提出了碳纤维产业规模化发展的新要求。

与国际水平相比,我国碳纤维产业化表现出单线规模小、产品质量稳定性差、产品合格率低、运行成本高等特点,产业化水平亟待提高,市场竞争力尚需培育。

当前国产碳纤维产业化规模的单线产能以 500 吨级和 1 千吨级为主,与国际平均单线产能 1 800 t 的水平存在较大差距;产品规格集中在 12 K 及以下,24 K 碳纤维尚没有产品上市;百吨级中试规模的生产线已经实现了装备的自主保障,但自主设计制造的产业规模预氧化碳化生产线,在运行丝束数和运行速度等关键指标上尚难以超越引进的生产线;提高产业化装备的控制精度和运行稳定性,提高产业化装备的自主保障与单线装备能力,降低生产能耗将是今后我国碳纤维产业化建设的重要内容。同时实施碳纤维制备新工艺的工程化研究与产业化建设,通过新工艺的实施,优化精简工艺流程,实现运行低成本与质量稳定化控制的协同发展。

#### 4 高性能 PAN 碳纤维国产化展望

高性能碳纤维由于其优异的综合性能成为国民经济建设不可或缺的关键材料,随着碳纤维及其复合材料制备与应用技术发展,国产碳纤维将在交通运输、石油开采、新能源建设、建筑工程、海洋工程等重大工程领域发挥重要作用,发展潜力巨大。

**加强国产化技术基础的积累** 重视产业化建设中的技术基础,研发和建设具有自主特色的国产碳纤维技术与产业体系,避免技术雷同、消除克隆式发展模式;加强产业化装备研发,根据工艺特征设计装备,实现工艺装备高度协调的良性发展,实现产业化装备的自主保障,支撑产业的健康持续发展。

**重视人才培养与基地建设** 学术带头人和工程技术领军人才的培养是我国碳纤维事业发展的重要基础,对专业人才培养和使用的“短视”,不利于行业的健康持续发展。国产碳纤维产业化建设仍有大量的工艺技术、装备技术需要提升与完善,专业人才的务实工作作风和真才实学素质在某种程度上将影响一个单位产业化发展的趋势。

**关注产业链建设** 从全球一体化碳纤维材料发展态势来看,单一的碳纤维制造产业已很难有生存空间,发展碳纤维产业的合理产业链结构是中国碳纤维产业化发展的必经之路。在自主创新技术的支撑下,根据市场需要设计产品,不仅要建设原丝制备与碳纤维生产的产业链,更要重视碳纤维制备与应用的产业链建设,以综合实力参与市场,提升竞争能力。

#### 参考文献 References

[1] Lv Chunxiang (吕春祥). 由碳纤维看新材料对新技术的引导

- [J]. *Taiyuan Sci-Tech* (太原科技), 2010(3): 26-28.
- [2] Yan Chenghua (闫承花). 碳纤维性能研究[J]. *Guangxi Textile Science and Technology* (广西纺织科技), 2009, 38(5): 4-8.
- [3] Wang Chunjing (王春净), Dai Yunfei (代云霏). 碳纤维复合材料在航空领域的应用[J]. *Development & Innovation of Machinery & Electrical Products* (机电产品开发与创新), 2010, 23(2): 14-15.
- [4] Yang Xiuzhen (杨秀珍), Li Qingshan (李青山), Lu Dong (卢东). 聚丙烯腈基碳纤维研究进展[J]. *Textile Technology* (现代纺织技术), 2007(1): 45-47.
- [5] Zhang Jiajie (张家杰). 国内外碳纤维生产现状及发展趋势[J]. *Chemical Techno-Economics* (化工技术经济), 2005, 23(4): 12-17.
- [6] Fan Chunxiang (范春翔). 聚丙烯腈纤维: 只有亚洲的产能强劲增长[J]. *China Academic Journal* (国防纺织导报), 2005(4): 5-6.
- [7] Li Rengyuan (李仍元). 碳纤维-现代工艺技术[J]. *New Carbon Materials* (新型碳材料), 1993(2): 11-36.
- [8] Wang Jiaming (汪家铭). 碳纤维产业发展现状与市场前景[J]. *China Chemical* (中国化学), 2009(3): 17-24.
- [9] Luo Yifeng (罗益锋), Song Yijun (宋轶军). 近期日本 PAN 原丝及碳纤维专利动向[J]. *Hi-Tech Fiber & Application* (高科技纤维与应用), 2006, 31(1): 16-21.
- [10] Ren Lingzi (任铃子). 中国碳纤维工业发展的思考[J]. *Technology Economics in Petrochemicals* (石油化工技术与经济), 2009, 25(6): 7-9.
- [11] Jiang Lijun (姜立君), Zhu Weiping (朱伟平), Sun Jinfeng (孙金峰), et al. 聚丙烯腈基碳纤维的研制[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2006, 34(6): 75-77.
- [12] Bashir Z. A Critical Review of the Stabilisation of Polyacrylonitrile[J]. *Carbon*, 1991, 29(8): 1 081-1 090.
- [13] Rshaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007(92): 1 421-1 432.
- [14] Ma Xiangjun (马向军), Zhang Yuqin (张裕卿). 提高聚丙烯腈基碳纤维原丝质量的研究进展[J]. *Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 2005(11): 28-32.
- [15] Elzbieta Pamulaa, Paul G. Rouxhet Bulk and Surface Chemical Functionalities of Type III PAN-Based Carbon Fibres[J]. *Carbon*, 2003(41): 1 905-1 915.
- [16] Ogawa II, Saito K. Oxidation Behavior of Polyacrylonitrile Fibers Evaluated New Stailization Index[J]. *Carbon*, 1995, 33(6): 783-788.
- [17] Yu Meijie, Wang Chengguo, Bai Yujun, et al. Evolution of Tension During the Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers Under Different Parameters[EB/OL]. (2005-12-23)[2012-06-28]. www.interscience.wiley.com
- [18] Yu Meijie, Bai Yujun, Guo Cheng, et al. A New Method for the Evaluation of Stabilization Index of Polyacrylonitrile Fibers[J]. *ScienceDirect*, 2007(61): 2 292-2 294.