

电子束辐照对聚丙烯腈纤维皮芯结构及其热化学性能的影响

盛炯森¹ 邵瑞琪¹ 田丰² 荣慧³ 石海婷¹ 徐志伟¹ 张昊²

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

²(中国科学院上海高等研究院 上海同步辐射光源 上海 201204)

³(百隆东方股份有限公司 宁波 315206)

摘要 本研究通过集成同步辐射微聚焦广角X射线散射、原位显微红外光谱及广角X射线散射等多尺度表征技术,首次系统揭示了电子束辐照对聚丙烯腈(PAN)前驱体纤维径向异质结构的皮层选择性作用机制。研究证实,辐照与未辐照PAN纤维均呈现显著的皮芯结构,皮层中(100)晶面的结晶度、晶体尺寸及取向度均高于芯层;随着吸收剂量的增加,皮层结晶度下降,晶粒尺寸缩小,取向度略微降低,而晶面间距几乎保持不变,芯层结构参数则变化甚微。这种皮芯结构之间的差异化演变可在一定程度上提升氧气扩散效率,为改善PAN纤维预氧化进程的均匀性奠定基础。进一步研究发现,辐照与热处理存在协同效应,200 kGy为最佳环化率吸收剂量,温度250 °C下反应程度可达62%;而500 kGy为最佳碳收率辐照吸收剂量,1 000 °C下碳产率可达50.5% (相比于未辐照样品增幅12.25%)。通过合理调控辐照条件可优化PAN纤维的预氧化与碳化过程,为制备高性能PAN基碳纤维提供了新的实验依据。

关键词 同步辐射, 电子束辐照, 聚丙烯腈纤维, 皮芯结构, 碳纤维

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0067

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0067

引用该文:

盛炯森, 邵瑞琪, 田丰, 等. 电子束辐照对聚丙烯腈纤维皮芯结构及其热化学性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0067.

SHENG Jionsen, SHAO Ruiqi, TIAN Feng, *et al.* Effects of electron beam irradiation on the skin-core structure and thermochemical properties of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0067.



基金资助: 国家自然科学基金(12205218、52275190)与“纺织之光应用基础研究计划”(J202402)资助

第一作者: 盛炯森,男,2000年11月出生,2023年于嘉兴南湖学院轻化工程专业获工学学士学位,现为天津工业大学材料与化工专业硕士研究生,从事辐照改性纤维研究,E-mail: 1274162484@qq.com

通信作者: 邵瑞琪,讲师,E-mail: shaoruiqi@tiangong.edu.cn; 张昊,助理研究员,E-mail: zhanghao@sari.ac.cn

收稿日期: 初稿 2025-08-04; 修回 2025-09-24

Supported by National Natural Science Foundation of China (12205218, 52275190), and “Textile Vision Basic Research Program” (J202402)

First author: SHENG Jionsen (male) was born in November 2000, and obtained his bachelor's degree of light chemical engineering from Jiaxing Nanhu University in 2023. Now he is a graduate student of Tiangong University majoring in materials and chemical engineering, engaged in irradiation-modified fibers research, E-mail: 1274162484@qq.com

Corresponding author: SHAO Ruiqi, lecturer, E-mail: shaoruiqi@tiangong.edu.cn; ZHANG Hao, assistant scientist, E-mail: zhanghao@sari.ac.cn

Received 04 August 2025; accepted 24 September 2025

Effects of electron beam irradiation on the skin-core structure and thermochemical properties of polyacrylonitrile fibers

SHENG Jionsen¹ SHAO Ruiqi¹ TIAN Feng² RONG Hui³ SHI Haiting¹ XU Zhiwei¹ ZHANG Hao²

¹(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

²(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

³(Bros Eastern Co., Ltd., Ningbo 315206, China)

ABSTRACT In this study, the skin-core selective mechanism of electron beam irradiation on the radially heterogeneous structure of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers is systematically revealed for the first time. This is achieved by integrating multi-scale characterization techniques, including synchrotron radiation microfocused wide-angle X-ray scattering, *in-situ* microfilm infrared spectroscopy, and wide-angle X-ray scattering. The study confirms that irradiated and non-irradiated PAN fibers exhibit distinct cortex-core structures, with the (100) crystal planes in the cortex showing higher crystallinity, crystal size, and degree of orientation compared to the core layer. As the irradiation dose increases, the cortex's crystallinity decreases, grain size reduces, and degree of orientation slightly diminishes, while crystal face spacing remains nearly unchanged, and core structure parameters show minimal variation. This differential evolution between cortex and core structures enhances oxygen diffusion efficiency to some extent, laying the foundation for improving the uniformity of PAN fiber pre-oxidation processes. Further studies reveal a synergistic effect between irradiation and heat treatment: 200 kGy is the optimal irradiation dose for achieving a 62% cyclization rate at 250 °C, while 500 kGy provides the best carbon yield at 1 000 °C, reaching 50.5% (a 12.25% increase over non-irradiated samples). Through rational adjustment of irradiation conditions, PAN fibers' pre-oxidation and carbonization processes can be optimized, providing new experimental evidence for developing high-performance PAN-based carbon fibers.

KEYWORDS Synchrotron radiation, Electron beam irradiation, Polyacrylonitrile fibers, Skin-core structure, Carbon fibers

CLC TL99

高分子纤维材料的宏观性能从根本上受其微观结构特征所支配，这一关联性在聚丙烯腈(PAN)基碳纤维前驱体的研究中尤为重要；因为微观结构如孔隙结构^[1]、晶粒尺寸、结晶度、分子链取向^[2-3]以及皮芯结构梯度直接决定其力学性能、热稳定性及后续碳纤维转化效率的优化^[4-5]。例如高取向度可显著提升纤维模量^[6]，而皮芯结构异质性则易引发芯部断裂，限制整体强度，这一关键机制已在聚烯烃体系中广泛验证^[7]，并在PAN基碳纤维领域被证明为性能调控的基石^[8]。因此，精确调控PAN纤维的多层次微观结构(包括晶粒尺寸分布、结晶度梯度、分子链取向度及皮芯结构均一性)，特别是实现从纳米尺度到微米尺度的结构均匀化与协同优化，已成为突破碳纤维前驱体性能瓶颈的核心挑战。传统调控手段如

热拉伸工艺虽可提升分子链取向度，但易加剧皮芯结构差异，导致芯部致密化不足^[9]；共聚单体改性(如衣康酸、丙烯酸甲酯)虽能降低环化起始温度、改善反应均匀性，却常以牺牲结晶度为代价，削弱纤维初始模量^[10-11]；而湿法纺丝凝固浴调控(如DMSO/H₂O体系浓度梯度设计)虽可优化截面形貌，但对晶区完善度的控制精度有限^[12]。近年来，等离子体处理与离子液体渗透等新兴技术虽展现出结构细化潜力，但仍面临能耗高、工艺复杂或环境相容性差等制约^[13]。在此背景下，开发兼具均匀渗透性、精准能量沉积与低温选择性的先进调控技术，已成为提升PAN前驱体品质的亟待突破的关键方向。电子束辐照作为一种高能、可控的非热加工技术，因其能精确控制能量沉积深度与剂量率，已成为调控高分子材料微观

结构的有力工具。通过高能电子与聚合物分子的非弹性碰撞，可诱导分子链断裂、交联、自由基生成及环化反应，在聚合物内部实现定向结构重构。以聚乙烯体系为例，已有大量研究证实电子束辐照可构建三维交联网络，显著增强抗蠕变性、耐磨性，因此经辐照交联后的PE材料作为人工关节的首选材料（~80%）被广泛使用^[14-15]。对于PAN纤维，电子束辐照的突破性价值在于室温下高效触发氰基环化反应——辐照产生的次级电子直接激发—C≡N基团，形成梯形聚合物结构^[16]。已有研究证实，200 kGy剂量辐照使预氧化过程中的起始-终止温度区间延展，碳收率提高25%以上^[1]。这种低温、快速的结构调控特性，在一定程度上解决了传统热稳定化过程的能耗高与结构梯度化难题，为碳纤维绿色制造提供新范式。

对于碳纤维而言，其宏观性能显著依赖于前驱体纤维的多级结构特征，包括皮芯结构、结晶度及分子链取向度等关键参数，这种结构遗传性源于碳纤维制备过程中PAN原丝微观结构的定向演化，其中高结晶度与高轴向取向度是获得高模量、高强度碳纤维的核心前提^[17]。然而，电子束辐照对PAN纤维多级结构的调控机制仍存在显著不确定性，例如辐照对晶体结构的破坏较小，但辐照引发的自由基行为与结构演变存在复杂关联。具体表现为无定形区主导的辐射效应中，电子束引发的交联与降解主要发生于无定形区及晶区表面，自由基在晶区表面迁移引发局部裂解导致结晶区完整性受损，此为结晶度微降的主因。值得注意的是，在高剂量辐照（2 MGy）条件下，纤维轴向取向度仅呈现微弱下降（<1%），表明其分子链有序性具有显著的辐照稳定性；但另一方面，辐照诱导产生的烷基自由基与聚酰亚胺自由基在室温下可长期稳定存在。该现象表现出双重作用机制：一方面通过加成反应有效促进腈基环化反应，另一方面因自由基迁移行为受晶格空间限制，导致交联反应选择性富集于无定形区域，此过程可能加剧皮芯结构的异质性发展；更值得关注的是，基于皮层与芯层固有的氧含量梯度分布，结合辐照过程的气氛敏感性特征（真空中以交联为主，空气中以氧化降解为主导）^[17-18]，皮芯区域将呈现差异化辐照效应，这种非均匀性结构演变可能引发表面沟槽结构的塌陷（扫描电子显微镜（SEM）表征显示表面光滑化现象）及力学强度损失，进一步影响纤维整体力学性能^[1, 19]。

基于上述电子束辐照调控PAN纤维多级结构（尤其是皮芯结构演化、晶粒尺寸、结晶取向演化等）的核心科学挑战，本研究创新性地集成同步辐射微聚焦广角X射线散射（ μ -WAXS）、原位显微红外光谱（*in-situ* μ -FTIR）与广角X射线散射（WAXS）等多尺度表征技术，系统解析不同吸收剂量下PAN纤维径向梯度结构的动态演变规律。协同差示扫描量热（DSC）及热重分析（TGA）阐明辐照对预氧化动力学与碳化行为的调控机制，旨在定量揭示电子束辐照对PAN纤维的多结构差异化演变的特性。进而构建“吸收剂量-微观结构-热转变行为”的构效关系模型，最终为电子束辐照技术在碳纤维高效制备中的工业化应用提供理论依据与工艺优化策略。

1 材料与方法

1.1 原料

碳纤维前驱体纤维PAN纤维由吉林碳谷碳纤维股份有限公司提供，原丝每束12 000 K，平均直径为12.54 μm 。

1.2 电子束辐照改性PAN纤维的制备

采用上海应用物理研究所的1.2 MeV自屏蔽电子束加速器对PAN纤维进行辐照改性，电子束流为1.2 mA，剂量率为0.625 kGy/s，吸收剂量分别为0 kGy、100 kGy、200 kGy、300 kGy、400 kGy和500 kGy，将辐照后的样品分别命名为PAN、100 kGyPAN、200 kGyPAN、300 kGyPAN、400 kGyPAN和500 kGyPAN。

1.3 测试与表征

1.3.1 同步辐射WAXS

同步辐射WAXS数据于上海同步辐射光源（SSRF）的BL16B1和BL10U1线站上收集得到^[20-21]。入射X射线波长为0.124 nm，光子通量约为 1×10^{13} phs/s，能量为10 keV，散射信号探测器为Pilatus 2M。经CeO₂标准样品校准，样品到探测器距离为238 mm，曝光时间为10 s。

1.3.2 同步辐射 μ -WAXS

同步辐射 μ -WAXS于SSRF的BL17UM光束线站进行，X射线波长为0.097 92 nm，能量为12.662 1 keV。测试采集时间为10 s，样品到探测器的距离为300 mm，X射线束斑尺寸约为2 $\mu\text{m} \times$

2 μm , 为了尽可能避免X射线对纤维的辐照影响, 测试点采用沿纤维轴向方向的梯形扫描方式获取。需要注意的是, 考虑到不同表征方法下的波长差异, 其衍射峰对应的 2θ 值将以散射矢量 q 表示, 其对应关系^[22]见式(1)。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (1)$$

2D-WAXS图谱通常使用Fit2D软件积分后转换为一维曲线, 晶体尺寸(L_{100})和层间距(d_{100})通过谢乐公式^[23]和布拉格公式^[24]计算得到, 如式(2)和(3)。

$$L_{100} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

式中: 常数 K 的值为0.89; 波长 λ 为0.124 nm; β 是衍射峰的半峰宽; θ 是半衍射角。

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

利用峰面积法^[25]确定结晶度 X_c , 见式(4)。

$$X_c = \frac{A_{100} + A_{110}}{A} \quad (4)$$

式中: A_{100} 与 A_{110} 分别为PAN纤维的(100)峰与(110)峰的面积; A 为曲线总面积。

晶体的取向度由参数 F_c 确定, 其对应关系见式(5)^[26]。

$$F_c = \frac{180^\circ - W_{\text{FWHM}}}{180^\circ} \quad (5)$$

式中: W_{FWHM} 是通过(100)衍射峰位置的方位扫描所确定的半峰宽值。

1.3.3 热学性能分析

热学性能是检验PAN纤维向碳纤维转化过程的关键表征手段, 其热行为变化不仅直接反映了纤维在预氧化、碳化等热处理过程中的化学结构与微观形貌演变规律, 更通过热稳定性、氧化环化程度等参数与最终碳纤维的宏观性能建立内在关联。采用差示扫描量热仪(DSC822e, Mettler Toledo, Switzerland)和热重分析仪(TGA2, Mettler Toledo, Switzerland)分别对纤维预氧化放热及最终碳收率进行了研究。测试前, 用手术剪将纤维充分剪碎, 称取(5±0.2) mg纤维置于坩埚中。测试时DSC和TG使用的氮气流量分别为50 mL/min和20 mL/min, 升温速率均为10 °C/min。

1.3.4 *in-situ* μ -FTIR 表征

in-situ μ -FTIR实验是在SSRF的BL01B光束线站上进行的。我们使用了Nicolet 6700型光谱仪, 该光谱仪与Nicolet Continuum XL显微镜以及用液

氮冷却的窄带MCT探测器相连。如图1(a)所示, 在透射模式下, 将Linkam FTIR600冷热台与红外显微镜结合, 实现热处理过程中单纤维的红外光谱测试。梯度升温程序设定见图1(b)。透红外样品窗片: 16 mm×0.5 mm (BaF₂), 扫描范围650~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为64次, 分辨率4 cm⁻¹, 光阑尺寸为100 μm ×100 μm 。使用空基底获取背景信息, 通过OMNIC软件将光谱转换为吸光度, 所有测量均重复3次。

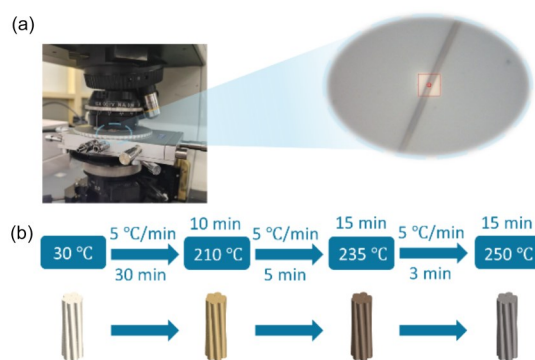


图1 (a)原位红外样品台示意图;(b)梯度升温程序
Fig.1 (a) Schematic diagram of the *in-situ* infrared sample stage; (b) gradient heating program

根据红外光谱的数据, 对 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{—C}=\text{N}$ 的吸光度进行了归一化处理, 计算得到了预氧化反应程度(EOR)^[27]。计算公式如式(6)。

$$\text{EOR} = \frac{I_0}{I_0 + I_1} \quad (6)$$

式中: I_1 为2 240 cm⁻¹处 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰强度; I_0 为1 600 cm⁻¹处 $\text{—C}=\text{N}$ 的特征吸收峰强度^[28]。

2 结果与讨论

2.1 电子束辐照对PAN纤维晶区结构的影响

电子束辐照对PAN纤维结晶结构的影响主要体现在微晶完整性改变, 而非晶格参数变化。如图2(a)所示, 不同吸收剂量下PAN纤维的2D-WAXS图谱中, 所有样品在赤道方向均呈现对应于(100)与(110)晶面的强衍射环, 表明大分子链沿纤维轴高度有序排列, 直观反映了纤维的取向特征^[29]; 图2(b)显示了对二维散射图积分后得到的一维曲线, (100)晶面和(110)晶面的峰位置分别位于 $q=12 \text{ nm}^{-1}$ 和 20.7 nm^{-1} 处, 经布拉格公式换算(X射线波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$)得 2θ 角为16.9°与29.4°, 这与XRD标准卡片(ICDD PDF-4+ 2024, No. 00-048-2119)对应, 且不同吸收剂量辐

照后峰位保持稳定（偏移量 $\Delta q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ ），证实电子束辐照未引发显著晶格畸变。图2（c）的定量分析表明，随着吸收剂量的增加，（100）晶面的结晶度从64.8%下降至61.3%，且晶粒尺寸在一定程度上略微降低。此现象归因于电子束在无定形区及晶区表面引发交联与降解反应——分子链断

裂产生的自由基在晶区表面迁移诱发局部降解，导致结晶区完整性受损，非晶区比例提升。该结构演变虽降低了部分的结晶完整性，但显著促进了后续热处理中氧气扩散效率，从而加速环化与氧化反应动力学进程。

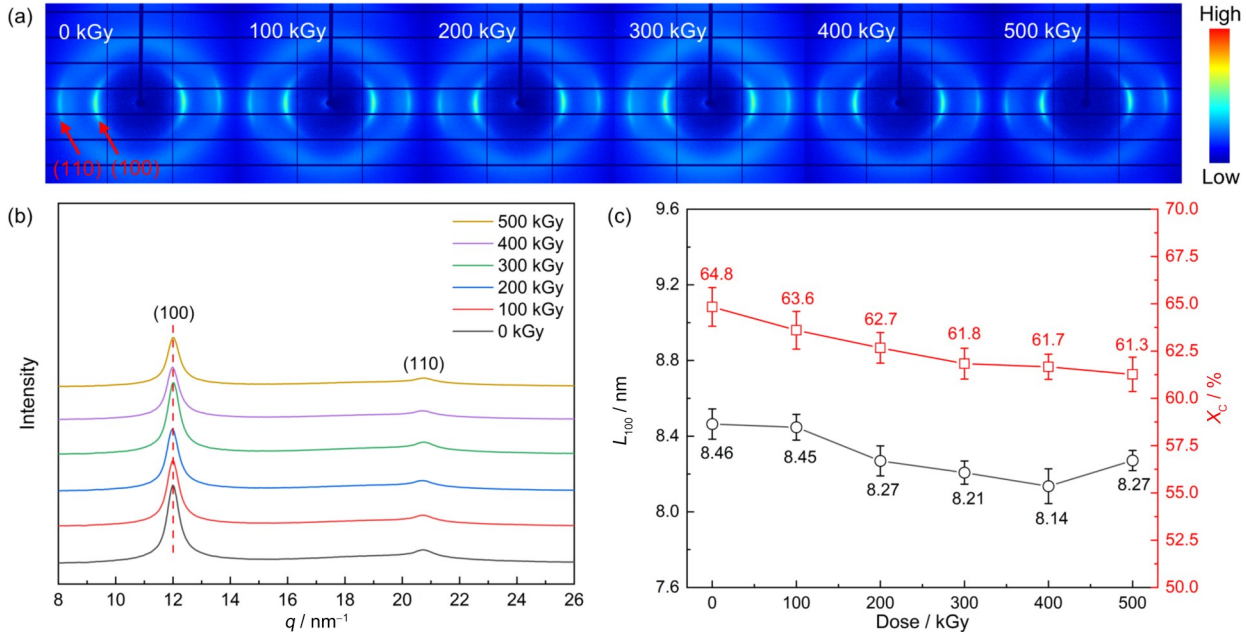


图2 (a)电子束辐照PAN纤维的2D-WAXS图;(b)一维曲线;(c)微晶结构信息
Fig.2 (a) 2D-WAXS plot of electron beam irradiated PAN fibers; (b) one-dimensional curve; (c) microcrystalline structure information

2.2 电子束辐照对PAN纤维径向异质结构的影响

基于纺丝工艺所固有的双扩散效应^[23]，PAN纤维内部普遍存在径向异质结构，主要表现为结晶取向梯度分布及皮芯结构差异。为深入探究电子束辐照对PAN纤维径向晶体异质结构的调控规律，采用同步辐射 μ -WAXS技术对单根纤维进行径向扫描(图3(a))。鉴于高能X射线长时间曝光可能导致纤维收缩位移，本研究创新性采用沿纤维轴向的梯形扫描模式以确保衍射信号采集精度。经fit2D软件扣除空气背底噪声后，从二维图中提取了不同径向位置下PAN纤维的一维散射曲线，如图3(b)所示。结果显示皮层和芯层的（100）衍射峰分别位于 $q=12 \text{ nm}^{-1}$ 和 11.6 nm^{-1} 附近，对应于 0.154 nm 波长下的 2θ 分别为 16.9° 和 16.3° ，该峰位的差异直接反映了层间距的梯度变化。沿皮层-芯层-皮层的梯度扫描，（100）晶面峰强呈现先增强后减弱的趋势，且纤维两侧皮层衍射峰峰位和峰

强基本一致且对称，因此后续讨论将聚焦于皮层到芯层的差异。鉴于单根纤维的（110）晶面信号相对较弱，本文重点探究PAN纤维的（100）晶面的结构信息。为了得到PAN纤维内部结晶取向结构的演变情况，作者提取了不同径向位置下（100）衍射峰的方位角强度分布，结果如图3（c）所示，沿皮层-芯层扫描，峰强逐渐增大。根据式（2）~（5），获取了未辐照和辐照PAN纤维不同位置的晶面间距（ d_{100} ）、取向度（ F_c ）、晶体尺寸（ L_{100} ）和结晶度（ X_c ），详细量化信息见表1。

在上述数据中，图3（d）~（g）着重展示了晶面间距（ d_{100} ）、取向度（ F_c ）、晶体尺寸（ L_{100} ）和结晶度（ X_c ）随纤维径向位置的变化。从皮层到芯层，PAN纤维的晶面间距逐渐增大（ $0.527\sim 0.536 \text{ nm}$ ），取向度逐渐降低（ $90.2\%\sim 84.7\%$ ），晶体尺寸和结晶度均逐渐减小（ $9.59\sim 4.29 \text{ nm}$ ， $67.2\%\sim 50.1\%$ ），此皮芯差异在辐照后仍持续存在。现有研究^[23]证实此结构异质性源于湿法纺丝凝固

过程中的双扩散动力学差异——皮层相较芯层率先凝固，分子链预排列更规整（利于形成高结晶度与大晶粒），同时在牵伸力作用下皮层分子链沿

轴向紧密排列，表现为更小晶面间距与更高取向度；而芯层凝固滞后导致分子链运动阻力增大，致使取向不足与结晶缺陷。

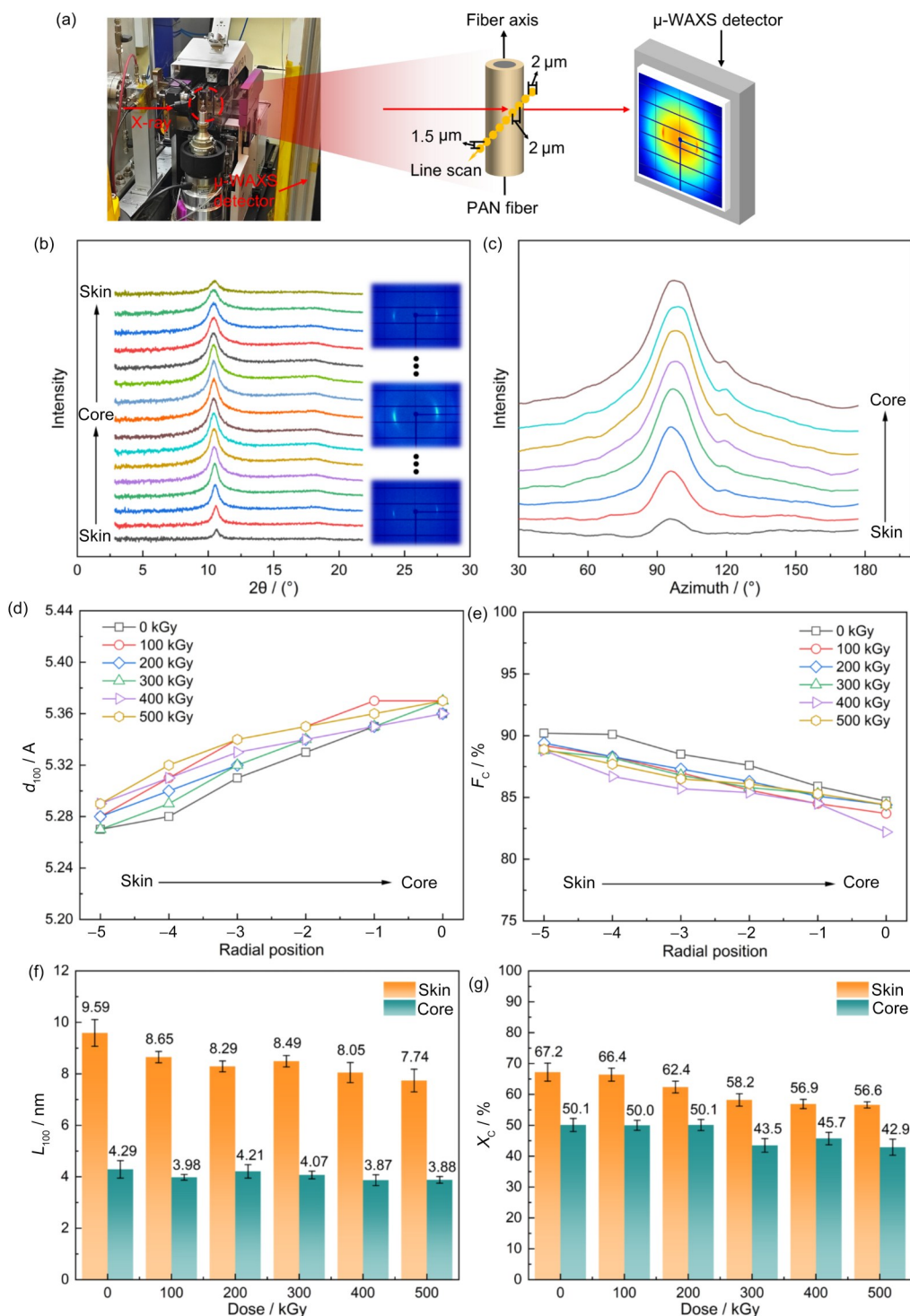


图3 (a)微区梯度扫描方法示意图；(b)PAN纤维皮层至芯层的二维散射图和一维散射曲线；(c)PAN纤维皮层至芯层的(100)峰方位角积分曲线；不同吸收剂量辐照后PAN纤维皮层至芯层的(100)晶面信息；(d)晶面间距；(e)结晶取向度；(f)晶体尺寸；(g)结晶度(彩色见网络版)

Fig.3 (a) Schematic diagram of microzone gradient scanning method; (b) 2D scattering diagram and 1D scattering curve of PAN fiber cortex to core layer; (c) (100) peak azimuthal angle integral curve of PAN fiber cortex to core layer; (100) crystallographic information of PAN fiber cortex to core layer after irradiation with different absorbing doses: (d) d spacing; (e) crystalline orientation; (f) crystal size; (g) crystallinity (color online)

表1 不同吸收剂量辐照后 PAN 纤维皮层至芯层的微晶结构信息
Table 1 Information on the microcrystalline structure of PAN fiber skin to core after irradiation with different absorbed doses

参数 Parameters	样品 Sample	位置 Position					
		-5	-4	-3	-2	-1	0
d_{100} / nm	PAN	0.527	0.528	0.531	0.533	0.535	0.536
	100 kGyPAN	0.528	0.531	0.534	0.535	0.537	0.537
	200 kGyPAN	0.528	0.530	0.532	0.534	0.535	0.536
	300 kGyPAN	0.527	0.529	0.532	0.534	0.535	0.537
	400 kGyPAN	0.529	0.531	0.533	0.534	0.535	0.536
	500 kGyPAN	0.529	0.532	0.534	0.535	0.536	0.537
L_{100} / nm	PAN	9.59	7.75	6.49	5.51	4.85	4.29
	100 kGyPAN	8.65	6.75	5.28	4.46	4.12	3.98
	200 kGyPAN	8.29	7.17	5.92	4.99	4.49	4.21
	300 kGyPAN	8.49	7.57	5.86	4.91	4.63	4.07
	400 kGyPAN	8.05	6.63	5.78	4.82	4.17	3.87
	500 kGyPAN	7.74	5.70	4.97	4.41	4.18	3.88
F_c / %	PAN	90.2	90.1	88.5	87.6	85.9	84.7
	100 kGyPAN	89.2	88.3	87.0	85.6	84.5	83.7
	200 kGyPAN	89.4	88.3	87.3	86.3	85.1	84.4
	300 kGyPAN	88.8	88.2	86.8	85.8	85.3	84.4
	400 kGyPAN	88.8	86.7	85.7	85.4	84.5	82.2
	500 kGyPAN	88.9	87.7	86.5	86.1	85.3	84.4
X_c / %	PAN	67.2	61.2	63.8	57.4	53.1	50.1
	100 kGyPAN	66.4	60.6	63.5	56.3	52.5	50.0
	200 kGyPAN	62.4	58.6	56.4	50.4	45.7	50.1
	300 kGyPAN	58.2	55.3	48.7	49.9	45.5	43.5
	400 kGyPAN	56.9	56.3	46.7	49.6	44.1	45.7
	500 kGyPAN	56.6	57.9	48.5	48.3	42.3	42.9

注：表中-5至0即固定水平步长2 μm 扫描下的径向不同位置,0位置和-5位置分别代表纤维中心和表面,即芯层和皮层。
Note: positions -5 to 0 represent different radial locations scanned with a fixed step size of 2 μm . The 0 position and -5 position correspond to the fiber center and surface, i.e., the core and the outer layer, respectively.

基于表1中的数据分析,电子束辐照对PAN纤维皮芯结构呈现差异化调控效应。皮层的(100)晶面的取向度随吸收剂量的增大由90.2%降低至88.9%,晶面间距由0.527 nm略微增加至0.529 nm,而芯层的晶体取向度和晶面间距变化相对较小(84.7%~84.4%,0.536~0.537 nm),取向变化幅度远低于皮层,这一差异主要归因于两方面因素:其一,气氛中的氧扩散梯度导致皮层区域更易发生氧化反应,从而引发较多分子链断链及交联重组,促使晶区发生解取向和晶格膨胀;其二,PAN纤维在纺丝过程中形成的皮芯晶体结构差异,皮层分子链排列更为致密且有序,对辐照和氧化更为敏感,而芯层结构相对疏松、非晶含量较高,以局部分子链松弛为主,整体晶格与取

向网络相对稳定。需特别指出,以往常规WAXS测试因空间分辨率不足掩盖了这种晶面间距的径向异质性,而 μ -WAXS凭借其高空间分辨率成功揭示皮芯层差异化响应机制,凸显其在材料微区结构解析中的不可替代性。

图3(f)和(g)进一步表明,PAN纤维皮层和芯层晶体尺寸和结晶度随着吸收剂量的增加呈现波动下降的趋势,这与2.1节中辐照对PAN纤维整体晶体结构的作用机制一致。另一方面,皮层晶体尺寸由9.59 nm下降至7.74 nm,结晶度由67.2%下降至56.6%,与芯层相比,纤维皮层晶区受辐照损伤效应相对显著。皮层的高敏感性源于其初始结晶度高,具有高取向的微晶结构,在电子束辐照下分子链断裂,晶体取向更显著,在电

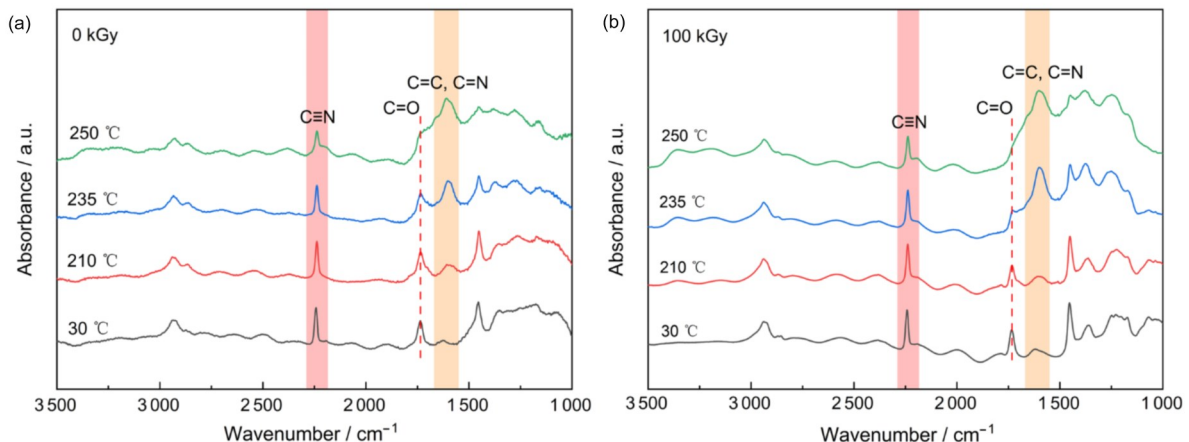
子束作用下更易发生分子链断裂与晶体解取向。而芯层因其固有的低结晶度及高缺陷密度, 辐照耐受性相对较强。同时, 皮层直接暴露于辐照环境, 其自由基更易与氧气反应引发氧化降解。值得注意的是, 这种差异化效应通过降低皮层结晶完整性及扩大晶面间距促进氧气径向扩散速率, 进而优化预氧化均匀性, 并抑制后续预氧化过程产生的缺陷。通过优选电子束辐照吸收剂量窗口, 可实现选择性调控皮层和芯层的晶体结构, 优化生产工艺, 为高性能 PAN 基碳纤维的制备提供了创新性结构设计策略。

2.3 电子束辐照和热处理耦合对 PAN 纤维分子结构的影响

为了验证电子束辐照对 PAN 纤维预氧化进程中可能的优化效应, 通过 *in-situ* μ -FTIR 动态监测未辐照和辐照 PAN 纤维在预氧化过程中的环化反应进程。图 4 所示红外光谱数据表明, 在室温 30 °C 下, 随着吸收剂量的增加, 位于 1 620 cm^{-1} 处归属于 C=C 特征吸收峰强度显著增加, 证实电子束辐照有效促进腈基的环化。有趣的是, 样品 400 kGy PAN 和 500 kGy PAN 的红外光谱在 2 020 cm^{-1} 处有一个弱峰, 且随着温度升高逐渐增强。该峰可以归属于 C=C=N 结构, 这是由于辐照后产生的烷基自由基很容易转化为线性酮亚胺自由基^[30]。随着温度的升高, 位于 2 240 cm^{-1} 处的 C≡N 峰和 1 730 cm^{-1} 处的非共轭 C=O 峰强持续减弱; 而位于 1 620 cm^{-1} 处特征吸收峰强进一步增加, 且峰位向 1 600 cm^{-1} 移动, 这表明共轭 C=N 峰的增强, 与原 C=C 形成稳定的梯形结构。

基于公式 (6) 计算的预氧化反应程度

(EOR) 如表 2 所示。相比于未辐照样品, 不同吸收剂量辐照的样品在各预氧化温度节点显示出了更高的 EOR 值, 其机制归因于电子束辐照诱使分子链断裂产生了高浓度自由基, 为环化反应提供了引发位点, 可使环化反应起始温度降低, 这与下文中的 DSC 和 TGA 结果一致。另一方面, 辐照更多破坏皮层的结晶区 (表现为结晶度降低), 使原本紧密堆积的分子链解离, 促进了氧气向纤维内部的扩散, 从而协同优化预氧化均匀性。当温度从 235 °C 升至 250 °C 后, EOR 增幅趋缓, 此因高温阶段残余未环化分子链发生热裂解, 释放小分子产物, 从而导致 C≡N 的峰强度持续减弱, 进而影响 EOR 的计算精度^[31]。此外, 我们发现, 当吸收剂量超过 200 kGy 后, 辐照 PAN 纤维在高温下的 EOR 值有所下降, 500 kGy 样品在 250 °C 下的 EOR 值低于未辐照样品, 这是由于低温辐照下 PAN 分子链断裂产生大量的自由基, 引发分子间交联和环化, 从而形成梯形结构。然而, 在氧气气氛下, 高剂量辐照会引发氧化降解, 形成较多的含氧自由基, 在后续的梯度热处理过程中, 自由基的加速分解导致更多的链断裂。此外, 高剂量辐照形成的 C=C=N 结构不利于后续热稳定过程梯形结构的形成, 因此 500 kGy 辐照样在高温下的 EOR 值低于未辐照和低剂量辐照样品。同时, 此现象与 Zhang 等^[1] 报道的凝胶饱和效应吻合: 超过 200 kGy 时, PAN 纤维凝胶含量不再提升。而分子链的交联达到饱和, 进一步增加吸收剂量, 分子链过度断裂引发降解, 最终抑制环化反应效率。上述结果凸显电子束剂量精准调控对高性能碳纤维制备的核心意义, 推荐 200 kGy 为最优环化工艺窗口。



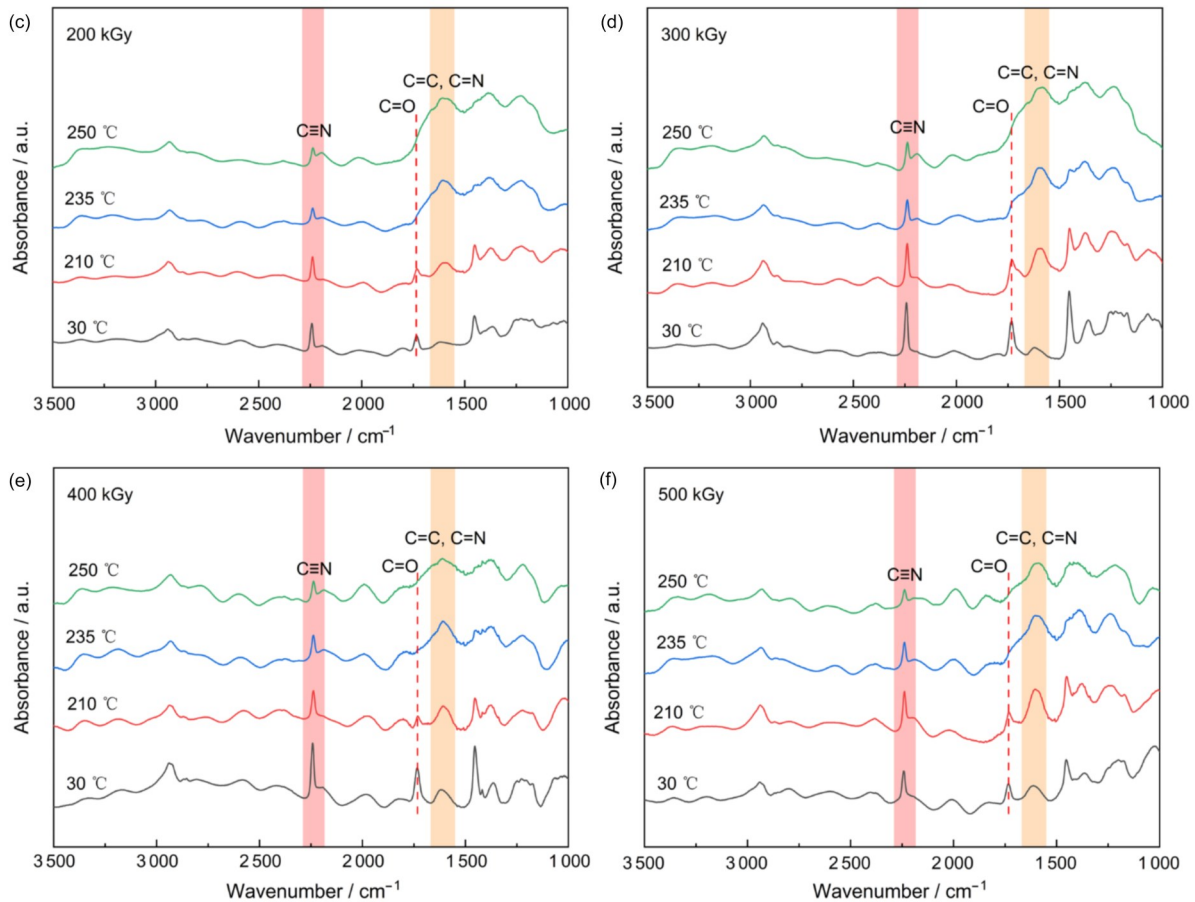


图4 不同吸收剂量辐照后PAN纤维的原位红外光谱图：
 (a)0 kGy; (b)100 kGy; (c)200 kGy; (d)300 kGy; (e)400 kGy; (f)500 kGy
Fig.4 *In-situ* infrared spectra of PAN fibers after irradiation with different absorbing doses:
 (a) 0 kGy; (b) 100 kGy; (c) 200 kGy; (d) 300 kGy; (e) 400 kGy; (f) 500 kGy

表2 辐照PAN纤维不同热处理温度下的反应程度
Table 2 Extent of reaction (EOR) of irradiated PAN fibers at different heat treatment temperatures

温度 / °C	反应程度 Extent of reaction					
Temperature	PAN	100 kGy PAN	200 kGy PAN	300 kGy PAN	400 kGy PAN	500 kGy PAN
30	0.08	0.15	0.19	0.24	0.29	0.39
210	0.35	0.38	0.48	0.49	0.49	0.50
235	0.54	0.56	0.59	0.57	0.56	0.56
250	0.58	0.59	0.62	0.60	0.58	0.56

2.4 电子束辐照对PAN纤维热性能的影响

由于预氧化过程常伴随着质量的变化和复杂的放热反应，为了评估电子束辐照和热处理的耦合效应，采用DSC和TG分析了不同吸收剂量辐照后PAN纤维的热性能。图5(a)的DSC曲线表明，在氮气气氛下，未辐照PAN纤维在大约286 °C处观察到一个窄而尖的特征放热峰，该峰归属于腈基的环化反应，是形成梯形结构的关键步

骤^[12]。随吸收剂量的增加，PAN纤维初始环化温度降低(229.3~171.8 °C)，峰强显著下降，放热峰趋于平缓，预氧化温度区间拓宽了76.7 °C。由于氮气中PAN主要发生环化和脱氢反应，该现象可以解释为辐照促进了环化和脱氢反应的提前触发^[32]，这与红外光谱结论一致。同时辐照减少了预氧化过程中的放热量，有利于减少剧烈放热引入的缺陷。

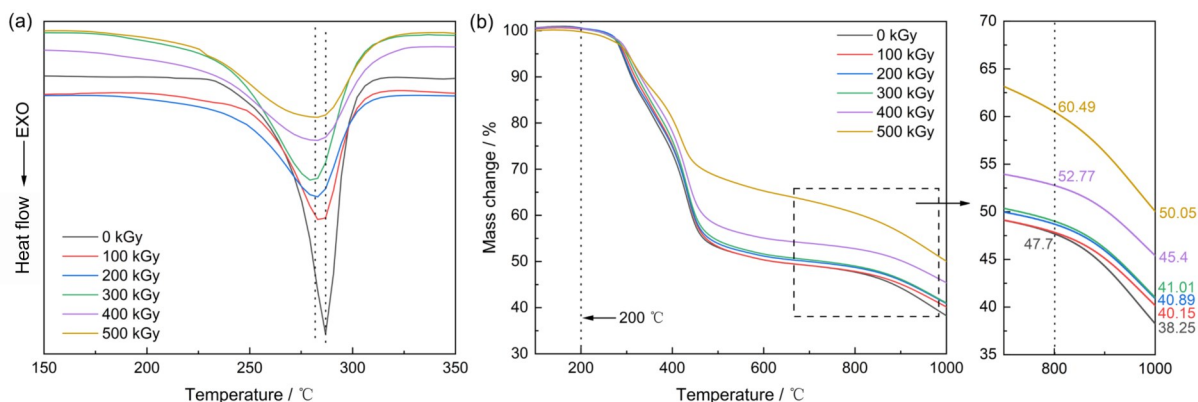


图5 不同吸收剂量辐照后PAN纤维的热性能图谱:(a)DSC;(b)TGA(彩色见网络版)
 Fig.5 Thermal property profiles of PAN fibers after irradiation with different absorbed doses: (a) DSC; (b) TGA (color online)

图5 (b) TGA曲线显示: PAN纤维在200 °C起始微量失重, 至280 °C后出现显著失重, 归因于小分子, 如 H_2 、 NH_4 、 HCN 和PAN分子链脱氢、环化和断裂产生的一些热解产物^[33-34]。辐照PAN纤维的初始失重温度较未辐照样品降低, 且随吸收剂量的增加持续降低, 表明辐照促进了低温下的环化和脱氢反应, 这与DSC曲线的结果一致。在500~800 °C内, 曲线趋于平缓, 此阶段辐照纤维内部形成了较为稳定的环化分子链, 800 °C下PAN纤维的碳产率随剂量显著提升: PAN样品为47.7%, 而不同吸收剂量辐照样品分别为47.84% (100 kGyPAN)、48.72% (200 kGyPAN)、49.01% (300 kGyPAN)、52.77% (400 kGyPAN)、60.49% (500 kGyPAN)。升温至1 000 °C, 高温下亚稳态碳的分解及残余氢的释放导致了二次失重。但

500 kGyPAN样品仍然保持了50.5%的最终碳产率, 相比未辐照PAN纤维提高了12.25%。结合红外数据证实, 高剂量辐照可以通过提高非晶区交联环化程度, 形成更稳定的三维网络结构, 从而提高碳收率。综上所述, 结合DSC和TG的结果, 通过对电子束吸收剂量的选择性调控(推荐200~500 kGy), 可以提高PAN基碳纤维的碳产率, 从而改善最终制得碳纤维的性能。

2.5 电子束辐照PAN纤维的结构演化机理

电子束辐照诱导PAN纤维结构的演变是一个涉及物理与化学变化的复杂过程。在这项研究中, 通过电子束辐照, PAN聚合物链上主要形成烷基自由基^[17], 如图6所示。

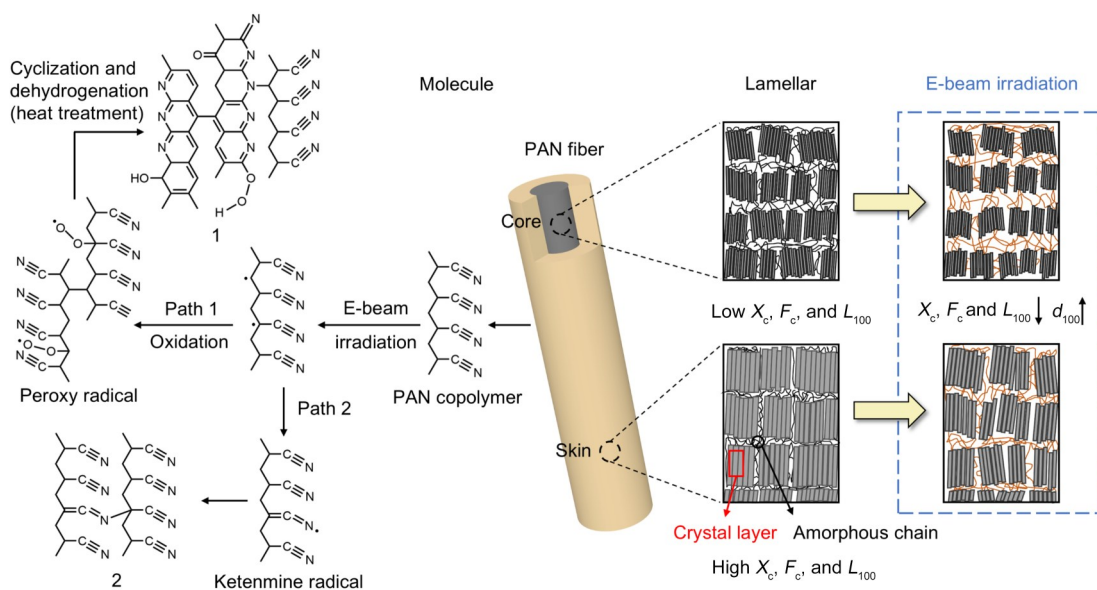


图6 电子束辐照PAN纤维的晶区和分子结构的演变机理
 Fig.6 Evolution mechanism of crystal region and molecular structure of PAN fiber irradiated by electron beam

由图6可知, 根据路径1, 烷基自由基在氧气或加热条件下发生氧化, 形成亲电子的过氧自由基, 可以引发腈基团的环化, 这是加快预氧化进程的关键因素^[35-36]。随着吸收剂量的增加, 环化起始温度降低。经热稳定后, 最终形成氧化环网结构1。根据路径2所示, 在高剂量辐照下, 烷基自由基会转化为线性酮亚胺自由基, 由于室温下玻璃态的PAN聚合物链的迁移率受到限制, 两种自由基易发生重组形成交联结构2, 对应于红外谱图上 $2\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 结构^[30]。然而, 这一产物破坏了PAN纤维后续热稳定过程中六元芳环和梯形结构的形成, 导致EOR值下降。在介观尺度上, 高能电子破坏了分子链间的规整排列, 使有序晶区结构被打乱, 同时, 分子链的断裂和交联增加了体系的无序性, 从而导致整体结晶度下降。由于纺丝过程形成的皮芯结构差异以及氧扩散梯度的分布, 与芯层相比, 皮层的结晶度、晶体尺寸和取向度下降更为显著。

3 结论

本研究采用同步辐射 μ -WAXS、WAXS及原位 μ -FTIR表征技术研究不同吸收剂量电子束辐照下PAN纤维的径向异质结构演变规律, 并首次实现了电子束辐照PAN纤维在热处理过程中化学结构的原位动态监测。研究结果表明PAN纤维存在显著的异质结构, 不同吸收剂量辐照下, PAN纤维不同径向位置呈现出一致的趋势, 即皮层(100)晶面的结晶度、晶体尺寸及取向度均高于芯层, 而皮层(100)晶面间距略小于芯层。电子束辐照呈现皮层选择性作用机制, 随吸收剂量逐渐增加至500 kGy, PAN纤维整体结晶度下降了3.5%, 皮层结晶度下降10.6%, 晶体尺寸缩减1.85 nm, 取向度降低1.3%且晶面间距基本不变, 而芯层晶体结构参数变化幅度相对较小, 结晶度、晶体尺寸和取向度分别下降7.2%、0.41 nm和0.3%。此差异化效应通过降低皮层结晶完整性和晶格膨胀促进氧气扩散速率, 进而优化预氧化均匀性; 不同剂量辐照通过诱导环化与交联反应使纤维整体结晶度降低, 500 kGy辐照下, 活性位点的增加使环化起始温度降低, 不仅有效提高预氧化反应程度(EOR增加31%), 而且缓解放热峰强度, 最终提升1 000 °C碳产率至50.5%, 较未辐照样提高了12.25%。本工作首次阐明电子束辐照对皮芯结构的梯度辐照响应机制, 验证 μ -WAXS技术在纤维

微区解析中的不可替代性, 并为碳纤维工业化生产提供关键工艺优化窗口: 环化效率优化推荐200 kGy (250 °C下EOR为62%), 碳收率最大化推荐500 kGy (碳产率为50.5%), 通过优选辐照条件有望优化碳纤维生产工艺, 为生产高性能PAN基碳纤维提供实验基础。

致谢 感谢上海同步辐射光源BL01B1线站、BL17UM线站、BL16B1线站和BL10U1线站为本文测试工作提供的专业技术支持。此外, 特别感谢天津工业大学张帆研究生为本文倾力设计封面。

作者贡献声明 盛炯森负责样品制备与测试, 实验数据处理和分析, 论文初稿撰写与修订; 邵瑞琪负责研究内容总体设计; 田丰、荣慧负责研究方法指导; 石海婷、徐志伟对本文进行了校对和语言修改; 张昊负责论文主要指导与论文审阅。所有作者均已阅读并同意最终文档。

参考文献

- Zhang H, Liu W H, Ding Y, *et al.* The micro-void structure transformation and properties assessment of polyacrylonitrile fibers irradiated by electron-beam as carbon fiber precursor[J]. *Polymer Testing*, 2021, **99**: 107218. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107218.
- Park J H, Rutledge G C. Ultrafine high performance polyethylene fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(4): 3049-3063. DOI: 10.1007/s10853-017-1724-z.
- Matta V K, Mathur R B, Bahl O P, *et al.* Crystallinity of PAN precursors[J]. *Carbon*, 1990, **28**(1): 241-243. DOI: 10.1016/0008-6223(90)90123-G.
- Gao Q, Jing M, Zhao S Y, *et al.* Effect of spinning speed on microstructures and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers and carbon fibers[J]. *Ceramics International*, 2020, **46**(14): 23059-23066. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.083.
- Qiao M M, Kong H J, Ding X M, *et al.* Effect of different pressures of supercritical carbon dioxide on the microstructure of PAN fibers during the hot-drawing process[J]. *Polymers*, 2019, **11**(3): 403. DOI: 10.3390/polym11030403.
- Zhang H, Li J R, Guo Y, *et al.* Orientation evaluation of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: previous studies and an improved method[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2022, **55**(4): 876-881. DOI: 10.1107/

- s1600576722006112.
- 7 Wu J J, Yang W, Zhang K, *et al.* Shear field in the mold cavity of multimelt multi-injection molding revealed by the morphology distribution of a model polymer blend[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, **54**(10): 2345-2353. DOI: 10.1002/pen.23783.
 - 8 Nunna S, Setty M, Naebe M. Formation of skin-core in carbon fibre processing: a defect or an effect?[J]. *Express Polymer Letters*, 2019, **13**(2): 146-158. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.14.
 - 9 刘福杰, 范立东, 王浩静, 等. 用RAMAN光谱研究碳纤维皮芯结构随热处理温度的演变规律[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(8): 1819-1822.
LIU Fujie, FAN Lidong, WANG Haojing, *et al.* Study on the skin-core evolvement of carbon fibers as a function of heat treatment temperature by Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(8): 1819-1822.
 - 10 Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Thermal behaviour of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers[J]. *Polymer*, 2001, **42**(4): 1707-1718. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00583-8.
 - 11 Silva C, Cavaco-Paulo A M, Fu J J. Enzymatic biofinishes for synthetic textiles[M]//*Functional Finishes for Textiles*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 153-191. DOI: 10.1533/9780857098450.1.153.
 - 12 Khayyam H, Jazar R N, Nunna S, *et al.* PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, **107**: 100575. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100575.
 - 13 Kil H S, Lee S. High flame retardancy of oxidized polyacrylonitrile fibers prepared by effective plasma-assisted thermal stabilization and electron-beam irradiation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **178**: 107458. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107458.
 - 14 Chen Y Y, Neff M, McEvoy B, *et al.* 3D printed polymers are less stable than injection moulded counterparts when exposed to terminal sterilization processes using novel vaporized hydrogen peroxide and electron beam processes [J]. *Polymer*, 2019, **183**: 121870. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121870.
 - 15 Zhang H, Guo Y H, Tian F, *et al.* Discussion of orientation and performance of crosslinked ultrahigh-molecular-weight polyethylene used for artificial joints [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(25): 29230-29237. DOI: 10.1021/acsami.2c05549.
 - 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 张文礼. 聚丙烯腈纤维的高剂量率电子束辐照效应及对预氧化的影响[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2020. DOI: 10.27585/d.cnki.gkshs.2020.000008.
ZHANG Wenli. High dose rate electron beam irradiation effect of polyacrylonitrile fiber and subsequent effect on pre-oxidation[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2020. DOI: 10.27585/d.cnki.gkshs.2020.000008.
 - 18 Hill D J T, Lang A P, O'Donnell J H, *et al.* The effects of γ -radiation on polyacrylonitrile[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, **38**(3): 193-203. DOI: 10.1016/0141-3910(92)90114-K.
 - 19 Zhang W L, Wang M H, 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. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.027.
 - 20 Tai R Z, Zhao Z T. Overview of SSRF phase-II beamlines [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2024, **35**(8): 137. DOI: 10.1007/s41365-024-01487-1.
 - 21 Hua W Q, Yang C M, Zhou P, *et al.* Time-resolved ultra-small-angle X-ray scattering beamline (BL10U1) at SSRF [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2024, **35**(2): 36. DOI: 10.1007/s41365-024-01389-2.
 - 22 Heinson Y W, Maughan J B, Heinson W R, *et al.* Light scattering Q-space analysis of irregularly shaped particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(2): 682-691. DOI: 10.1002/2015jd024171.
 - 23 Zhou Y R, Sha Y, Liu W, *et al.* Hierarchical radial structure of polyacrylonitrile precursor formed during the wet-spinning process[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(30): 17051-17056. DOI: 10.1039/c9ra02125f.
 - 24 Bragg W H. Bakerian lecture: X-rays and crystal structure [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 1915, **215**: 253-274. DOI: 10.1098/rsta.1915.0009.
 - 25 Opdenbosch D V. Influences on the accuracy of

- crystallinities determined by the method of Ruland and Vonk[J]. *Cellulose*, 2023, **30**(7): 4197-4213. DOI: 10.1007/s10570-023-05127-6.
- 26 Mani M R, Gebrekrstos A, Madras G, *et al.* PVDF-MWNT interactions control process induced β -lamellar morphology and orientation in the nanocomposites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**(38): 24821-24831. DOI: 10.1039/c8cp03739f.
- 27 Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres[J]. *Polymer*, 1999, **40**(20): 5531-5543. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00778-2.
- 28 于晓强, 庄光山, 丁洪太, 等. 聚丙烯腈基碳纤维预氧化过程中环构化机理[J]. *山东工业大学学报*, 1995, **25**(4): 301-305.
YU Xiaoqiang, ZHUANG Guangshan, DING Hongtai, *et al.* Investigation on the mechanism of cyclization during pre-oxidation of panbased carbon fiber[J]. *Journal of Shandong University of Technology*, 1995, **25**(4): 301-305.
- 29 黄煜航, 邵瑞琪, 薛艳玲, 等. 辐照聚丙烯腈纤维微观结构演变的同步辐射散射研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0042.
HUANG Yuhang, SHAO Ruiqi, XUE Yanling, *et al.* Microstructural evolution of irradiated polyacrylonitrile fibers based on synchrotron radiation scattering[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0042.
- 30 Liu Y C, Huang X Y, Liu J, *et al.* Structure and tensile properties of carbon fibers based on electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(12): 4962-4969. DOI: 10.1007/s10853-019-04182-4.
- 31 温月芳, 李辉, 曹霞, 等. 聚丙烯腈纤维预氧化程度的表征[J]. *纺织学报*, 2008, **29**(12): 1-5. DOI: 10.13475/j.fzxb.2008.12.002.
WEN Yuefang, LI Hui, CAO Xia, *et al.* Evaluation of preoxidation extent of polyacrylonitrile fibers[J]. *Textile Journal*, 2008, **29**(12): 1-5. DOI: 10.13475/j.fzxb.2008.12.002.
- 32 洪万峰, 张帆, 任婉宁, 等. 衣康酸和辐照改性对聚丙烯腈环化反应的协同作用[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0123.
HONG Wanfeng, ZHANG Fan, REN Wanning, *et al.* Synergistic effect of itaconic acid and irradiation modification on cyclization of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0123.
- 33 Yusof N, Ismail A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, **93**: 1-13. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.10.001.
- 34 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.
- 35 Park S, Yoo S H, Kang H R, *et al.* Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 27330. DOI: 10.1038/srep27330.
- 36 孙锐, 王雨松, 姜志文, 等. 丙烯腈/4-乙烯基吡啶辐射溶液共聚合[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0103.
SUN Rui, WANG Yusong, JIANG Zhiwen, *et al.* Radiation-induced solution copolymerization of acrylonitrile and 4-vinylpyridine[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2022, **40**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0103.