

文章编号: 1007-8827(2017)03-0284-05

中间相沥青纤维的预氧化和应力应变行为研究

孙祝林, 奚立华, 李 红, 曾凡龙, 吕永根

(东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 采用傅里叶红外和动态热机械分析仪对中间相沥青纤维预氧化过程进行研究。结果表明,纤维中的应力在 175 ℃ 前迅速降低;在氧化过程中,脱氢反应显著,同时羟基减少;到 250 ℃ 以上醚键增加,大量的交联反应发生,应力增大,在恒定应力下纤维伸长速率减缓;270 ℃ 以上时纤维稳定化程度较高,产生收缩;整个氧化过程中含氧官能团的增加并不显著。结合纤维在垂直和水平两种状态下的受力分析认为,连续预氧化时,沥青纤维自身重力不容忽视,沥青预氧化炉宜采用立式设计。

关键词: 中间相沥青纤维; 氧化; 交联

中图分类号: TQ342+.74

文献标识码: A

收稿日期: 2017-02-26; 修回日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51372037)。

通讯作者: 吕永根, 研究员. E-mail: yglu@ dhu. edu. cn

作者简介: 孙祝林, 硕士研究生. E-mail: ycsunzhulin@ 163. com

Fourier transform infrared and dynamic thermomechanical analyses of mesophase pitch fibers during oxidative stabilization

SUN Zhu-lin, XI Li-hua, LI Hong, ZENG Fan-long, LU Yong-gen

(College of Material Science and engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The stress in and elongation of mesophase pitch fibers during oxidative stabilization were investigated by a dynamic thermo-mechanical analyzer under a fixed elongation and strainload, respectively. Their functional groups at different temperatures were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy. Results indicated that when the temperature was below 175 ℃, a distinct decrease in the stress in the fibers and the number of hydroxyl groups was found, accompanied by dehydrogenation reactions. When the temperature was increased above 250 ℃, the number of ether bonds and the stress increased, and elongation decreased due to cross-linking reactions. When the temperature was increased further, above 270 ℃, the fibers began to shrink because of the increase in the extent of stabilization. It was found, based on dynamic thermo-mechanical data, that the effect of gravity on the fiber cannot be neglected in designing a stabilization furnace and a vertical furnace is superior to a horizontal one.

Key words: Mesophase pitch fiber; Pre-oxidization; Cross-linkage

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51372037).

Corresponding author: LU Yong-gen, Ph. D, Professor. E-mail: yglu@ dhu. edu. cn

Author introduction: SUN Zhu-lin, Master Student. E-mail: ycsunzhulin@ 163. com

1 前言

煤焦油中各向异性小球的发现^[1,2]以及沥青可纺性的发现^[3-5]促进了中间相沥青碳纤维的诞生。中间相沥青碳纤维具有高拉伸强度、超高模量、高导热、低热膨胀系数等一系列优异的性能而被用作战略物资^[6-8]。

熔融纺丝得到的中间相沥青纤维需要经过预氧化热处理,才能承受更高温度的炭化处理。从经济、便利角度出发,通常使用空气来作为氧化介质^[9]。热塑性可熔的中间相沥青在预氧化过程中,沥青分子与空气中的氧发生脱氢缩合和氧化反应,生成交

联结构,从而具备了不熔融的性质。不同的中间相沥青原料反应活性不同,导致其起始反应温度不同。稠环上带有甲基、乙基、亚甲基、苯甲基等基团优先被氧化生成含氧官能团,有利于提高沥青的氧化活性。氧化过程中含氧官能团还会以 CO、CO₂、H₂O^[10,11]等小分子的形式脱除,因而是个动态过程^[12]。有学者通过研究氧化沥青纤维中的含氧量确定氧化条件。沈曾民^[13]的研究结果表明随着氧化温度的升高,中间相沥青纤维中的氧含量逐渐提高。在其实验中,氧化纤维的含氧量由 275 ℃ 时的 5% 提升到 350 ℃ 时的 15%,氧含量在 8-10% 时,得

到的碳纤维拉伸性能最好。Matsumoto^[14]研究了稳定化过程中纤维的增重对石墨纤维力学性能的影响,利用红外与核磁分析出了氧化过程中不同温度下纤维中官能团的变化情况,得出当氧化升温速率为 $0.5 \sim 2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,纤维增重最大时,其炭化石墨化得到的石墨纤维拉伸性能最好。然而由于氧化是个动态过程,含氧官能团一边形成一边脱除,因此无论氧含量还是热重分析都与氧化温度和时间不成正比关系,很难确定真实的不熔化程度,而氧化的真正目的是在沥青纤维中形成交联结构。Ogawa^[15]和Liu^[16]在表征聚丙烯腈(PAN)纤维的稳定化程度时采用了热机械分析的方法。当保持纤维长度不变时,随着稳定化的进行,聚丙烯腈分子发生环化和交联反应,纤维应力应变发生相应的变化。因此对于沥青纤维的氧化而言,应力应变分析能更好的表征纤维内部发生的交联反应。本文拟通过动傅里叶红外(FT-IR)和热机械分析(DMA)分析中间相沥青纤维在氧化过程中的氧化反应和交联结构,从而进一步明确中间相沥青的氧化交联机理,同时掌握沥青纤维在氧化过程中的应力应变特点。

另外,由于沥青纤维力学性能很弱,因此获得连续长度的碳纤维较为困难。如果能掌握沥青纤维在氧化过程中的应力应变特点,从而有针对性地根据沥青纤维本身的性质及工艺设计和控制其传动装置,对于连续氧化炭化会有很大帮助。

2 实验

2.1 熔融纺丝

采用常州黑玛新型碳材料工程技术研究中心有限公司生产的 HF/BF_3 催化改性的萘基中间相沥青作为原料,沥青软化点为 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$,中间相含量约为40%。使用单螺杆挤出机将中间相沥青在 $275 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下进行熔融纺丝。喷丝板有24孔,喷丝孔直径 0.25 mm ,长径比为 $2.5:1$ 。收丝速度为 $450 \text{ m}/\text{min}$,纤维直径约为 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2 预氧化纤维制备

将中间相沥青纤维置于预氧化炉中,空气气氛下,从室温开始以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$,再从 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升温至 210 、 230 、 250 、 270 、 $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 停止反应,以及 $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 15 min ,得到氧化沥青纤维。

2.3 红外表征

采用FT-IR(Thermo Nicolet 8700,美国)对中间相沥青原料和不同氧化温度下的预氧化纤维进行官

能团表征。将微量测试样品与KBr粉末混合,研磨粉碎均匀后放入烘箱 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,将烘干后的粉末混合物压片。将压好的片放入红外光谱仪进行测试,每个样品扫描64次,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围选择 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.4 应力应变表征

采用动态热分析仪(RSA III,美国)对中间相沥青纤维在氮气和空气两种气氛下热处理过程中的应力应变进行表征。首先制备如图1所示的铝箔纸框,纸框长 2.0 cm ,宽 1.5 cm ,纸框间距 1.3 cm 。将一束中间相沥青纤维伸直平放在铝箔纸框两层之间。在纤维两端滴上环氧树脂,压平铝箔纸框。将铝箔纸框放入烘箱中经 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温固化 1 h 、 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 1 h 、 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 2 h 。将上述制备的铝箔纸框装入DMA测试仪夹具,剪断铝箔纸框的侧边。设置升温程序为:从室温以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上升温速率为 $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,初始定伸长率都为 0.05% 。

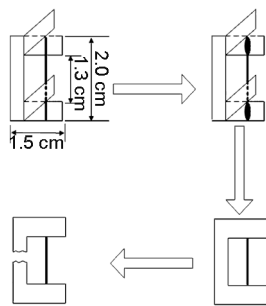


图1 DMA测试过程示意图

Fig. 1 The flow chart of DMA test.

3 结果与讨论

3.1 沥青纤维在氧化过程中的官能团结构

萘基中间相沥青纤维的预氧化温度通常不高于 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[5,17,18]。在氧化的过程中,沥青分子上的活性侧基团被空气中的氧所氧化,氧化所产生的含氧官能团可进一步脱除小分子,使沥青分子之间产生交联。在预氧化过程中,氧化反应和脱除反应同时进行。采用FT-IR可以直观地了解不同氧化程度下的中间相沥青纤维官能团的变化情况。

图2为中间相沥青原料与空气中不同预氧化温度下沥青纤维预氧丝的红外图谱。从图中可以看出,中间相沥青原料在 1040 cm^{-1} 附近有醇羟基C—O特征吸收峰,这说明原料沥青在制备过程中引入了含氧官能团。虽然萘沥青是由萘经催化反应制的,但为了促进反应活性的提高,也有人在原料中引

入了具有含氧官能团的交联剂,从而在沥青原料中引入含氧官能团。

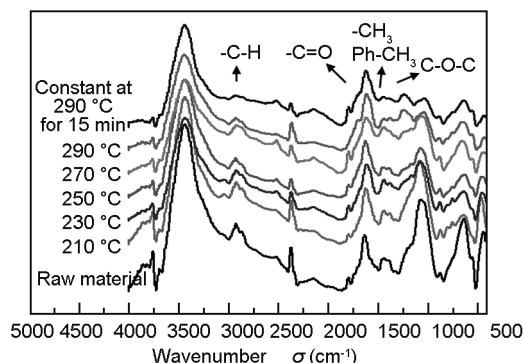


图 2 不同氧化温度下预氧丝红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of oxidized mesophase pitch fibers under various temperatures.

当温度达到 210、230 °C 时可以发现, 2 925 ~ 2 860 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动、1 441 cm^{-1} 附近的一C—H₃ 和—C—CH₂—反对称弯曲吸收峰以及 1 380 cm^{-1} 附近的苯甲基对称弯曲吸收峰轻微减弱, 但 1 077 ~ 1 032 cm^{-1} 处的羟基吸收峰并未增强, 表明沥青分子中发生了氧化脱氢反应。1 240 cm^{-1} 处开始出现芳香族醚的特征吸收峰表明沥青分子间的羟基产生了脱水交联, 这一点下文中会结合热机械曲线进行分析。中间相沥青纤维经 210 °C 氧化后, 与原料相比 C—O 吸收峰轻微减弱, 说明沥青原料的羟基在氧化初期被脱除。虽然沥青原料在纺丝过程中也被加热到 275 °C, 但羟基脱除并不明显, 这可能是氧化过程中空气中氧促进了羟基的缩合和脱除, 这一点在其他羟基高分子的氧化反应中得到了证实。研究发现, 聚乙烯醇、纤维素等在空气中 200 °C 下即会发生羟基脱除反应, 而在惰性气氛下则稳定很多^[19,20]。

当氧化温度达到 250 ~ 270 °C 时, 2 925 ~ 2 860 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动、1 441 cm^{-1} 附近的一C—H₃ 和—C—CH₂—反对称弯曲吸收峰减少、1 380 cm^{-1} 附近的苯甲基对称弯曲吸收峰明显减弱, 说明此时氧化速率增加。同时, 1 240 cm^{-1} 附近的芳香醚吸收峰明显增强, 表明此时沥青纤维中的交联程度提升较高, 结合下文的热机械分析的氧化应力曲线能更好地说明这一点。

温度达 290 °C 后, 氧化反应速率明显提高, 1 240 cm^{-1} 附近的芳香醚吸收峰尤为明显, 1 700 cm^{-1} 附近出现 C=O 基吸收峰。特别是在 290 °C 恒温 15 min 的纤维中, C—H 吸收峰减弱到几乎没有, 脱氢反应接近结束。表明氧化过程中, 氧

化反应和脱除反应同时发生。氧和氢以 H₂O、CO₂、CO 等小分子形式逸出脱除, 形成 C—C 交联, 因此从红外图谱上看氢元素减少明显而氧增加却不明显。

从红外官能团分析可以发现: 230 °C 时中间相沥青纤维中氧化反应程度很低; 温度在 210 °C 下即可发生脱除反应, 但直到 230 °C 交联程度仍不明显, 因为相距较远的含氧官能团之间并不能进行交联; 当温度达到 250 °C 以后, 含氧官能团的脱除交联反应速率增大, 虽然醇羟基减少, 但是交联产生的醚键明显增多; 290 °C 后, 小分子脱除产生的羰基增多, 羰基不仅在后续的炭化处理中需要脱除, 而且未能起到使沥青分子交联的作用, 因此作者认为中间相沥青纤维的氧化温度应当低于 290 °C, 结合前人的研究工作, 认为萘基中间相沥青的预氧化温度在 280 °C 比较适宜。

3.2 沥青纤维在不同气氛中热处理时的应力应变

沥青纤维是可熔融的, 因此在惰性气氛下的应力应变反映的是沥青本身的热力学性质, 而在空气中加热则反映了沥青的氧化交联特性。通过比较氮气和空气气氛下的热力学性质, 可以明确判断沥青的氧化交联反应特性。图 3 为中间相沥青纤维在氮气和空气气氛中以 10 °C/min 的升温速率升至 180 °C, 再以 0.5 °C/min 的升温速率升温过程中恒定应力下的应变, 氮气气氛中应力约为 0.2 MPa, 空气气氛中应力约为 0.3 MPa。

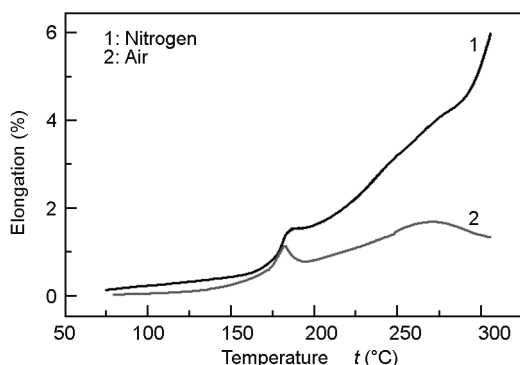


图 3 中间相沥青纤维分别在氮气和空气气氛中的应变测试

Fig. 3 The strain test of mesophase pitch fibers in nitrogen and air.

可以看出, 在 180 °C 前两种气氛中的纤维应变相似, 从起始温度到 160 °C 形变不大, 160 °C 后伸长明显加速, 在 183 ~ 194 °C 之间, 两种气氛中均明显发生了收缩, 这是因为达到沥青的玻璃化温度之后, 沥青分子自由度增加, 产生了一定的解取向, 引起收缩^[21]。194 ~ 250 °C 区域内, 纤维在应力作用下继续伸长, 但空气中的形变速率明显小于氮气。在

250 ~ 280 ℃, 沥青纤维在氮气中持续伸长, 在 280 ℃后伸长进一步加速, 在 300 ℃时伸长率达到 6%。这与红外分析结果一致, 在此期间主要以原料中羟基脱除、脱氢和含氧官能团形成为主, 限制了沥青纤维的伸长, 但还未发生大量的交联缩合反应, 不足以引起纤维收缩。250 ~ 270 ℃时, 空气中伸长速率变缓, 逐渐停止伸长, 氧化温度超过 270 ℃后, 纤维开始收缩, 说明交联反应显著增加, 这与红外分析中显示芳香醚结构明显增多相对应。

图 4 为中间相沥青纤维在氮气和空气气氛中以 0.5 ℃/min 的升温速率进行恒定伸长率为 0.05% 的应

力变化。从起始加热温度到 190 ℃, 无论氮气还是空气, 纤维中应力持续下降, 这与沥青随温度升高粘度下降有关, 跟阿龙尼乌斯公式相吻合。空气中应力下降快是由于起点温度高。190 ℃之后两种气氛产生微弱差别, 氮气中的应力持续减小, 空气中应力减小速度减慢, 这跟空气气氛下脱氢和羟基缩合有关。到 230 ℃, 空气中的应力缓慢增加, 而氮气中应力持续下降, 与脱氢反应和氧化反应加速有关。在 250 ℃之后, 氮气中的应力逐渐减弱到 0, 而空气中应力明显增加, 而且斜率逐渐变大, 这跟氧化交联反应加速相对应。到 280 ℃时, 空气中纤维应力增至 0.12 MPa。

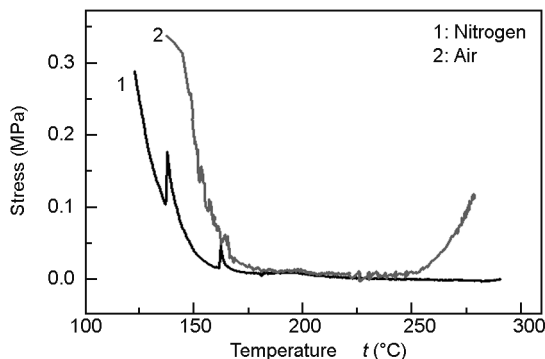
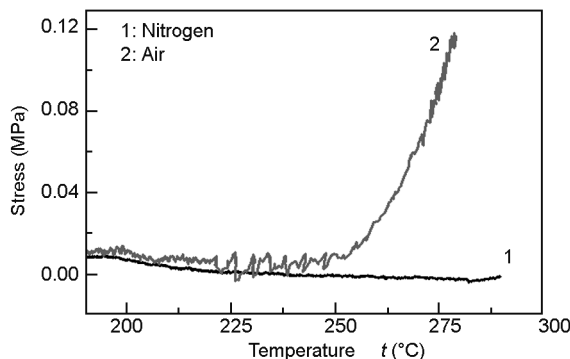


图 4 中间相沥青纤维分别在氮气和空气气氛中的应力测试(图 b 为 190 ℃后放大图)

Fig. 4 The stress test of mesophase pitch fibers in nitrogen and air (picture b was the enlarged one in Fig. 4a detail).



3.3 应力与应变对连续预氧化的意义

通过以上分析可知, 沥青纤维在氧化过程中的应力应变与氧化反应具有很好的对应关系, 能够直观反应沥青分子之间的交联结构。由于沥青纤维力学性能很低, 如果设计连续的不熔化装置, 也必需充分考虑沥青纤维的应力应变大小, 避免断丝。以下根据沥青纤维的应力应变对沥青纤维氧化炉的形式和传动设计做一些简单的分析。

预氧化时, 沥青纤维中应力过大会引起纤维断裂。通过多次重复试验发现, 纤维中的应力设置在 0.3 MPa 左右时较为合适。从空气中恒定应力的 DMA 测试曲线可以发现, 纤维应力为 0.3 MPa 时, 中间相沥青纤维的伸长率在预氧化起始温度 180 ℃、软化点 220 ℃、熔融温度 270 ℃及反应结束时的 280 ℃分别为: 1.0%、1.03%、1.68%、1.62%。因此在 180 ~ 220 ℃温度段内, 丝辊之间的转速比的波动应当控制在 1% 以下; 在 220 ~ 280 ℃区间内丝辊的转速比的误差波动应当控制在 0.6% 以下。当丝辊的转速比波动超过此范围, 则会引起纤维中的应力增大, 使得纤维断裂。

由于沥青纤维力学性能太低, 纤维自重引起的张力不容忽略, 除了精确控制传动辊的转速和精度

外, 有必要分析立式和卧式氧化炉的张力分布。

图 5 为卧式和立式氧化炉纤维受力示意图。卧式炉进行预氧化实验, 纤维的重力作用会使得自身下垂, 产生一个悬垂线, 在纤维上产生大于重力的张力。设卧式炉两辊之间跨度为 L ; 中间相沥青纤维下垂高度为 h ; 则两辊之间纤维的长度

$$S = L \times \left[1 + \frac{8}{3} \left(\frac{h}{L} \right)^2 \right] \quad (1)$$

悬垂的纤维受到重力的作用, 纤维两端应力 σ 在垂直方向上的分量之和应当等于两丝辊之间长度为 S 的纤维所受的重力, 因此近似认为

$$\frac{2h}{\sqrt{h^2 + (L/2)^2}} \times \sigma = s \times \rho \times g \quad (2)$$

式中, 应力 σ 根据空气 DMA 测试中的 0.3 MPa 来计; 重力加速度 g 取 9.8 m/s²; 通常中间相沥青纤维沥青的密度 ρ 为 1.3 g/cm³ 左右; 若卧式炉长度为 10 m, 根据公式(1)、(2)可计算得纤维的下垂高度 h 为 1.15 m; 若卧式炉长度为 20 m, 则下垂高度 h 到达 6.45 m。由此可见卧式预氧化炉不适合中间相沥青纤维的连续预氧化。

当采用如图 5(b) 所示立式炉时, 立式炉两辊之间高度为 H , 纤维顶端的应力等于高度为 H 的纤维

的重力,则有

$$\sigma = H \times \rho \times g \quad (3)$$

根据公式(3)可计算得,当 σ 为0.3 MPa时,若无环吹气流的影响,炉体理论垂直高度 H 最高可达23.55 m。

通过以上分析可知沥青纤维的预氧化采用立式炉更为合理。当然实际设计时,可根据实际操作设计为多段上下往复结构,整体达到反应停留时间的要求。如沥青纤维氧化时间需要3 h,走丝速度为20 m/h,炉子有效高度为5 m时,需要上下12段往复运行。

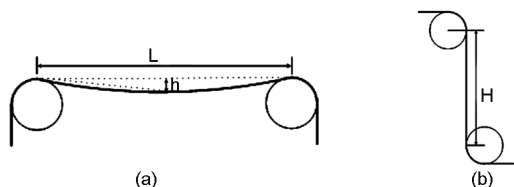


图5 沥青纤维两辊之间走丝示意图:(a)水平方向,(b)垂直方向
Fig. 5 The diagram of mesophase pitch fibers between two rollers in (a) horizontal and (b) vertical furnace.

4 结论

通过不同预氧化温度下的中间相沥青纤维的红外官能团分析,以及中间相沥青纤维在两种气氛中应力应变随温度变化的测试可以得出以下结论:

氧化过程中,纤维中氧的增加与脱除是一个动态过程;210℃前即可发生含氧官能团的脱除;但是250℃前,纤维中的交联程度仍然较低,不足以引起应力与应变的较大变化;当温度达到250℃以后,含氧官能团的脱除交联反应速率增大,虽然醇键减少,但是交联产生的醚键明显增多。

中间相沥青纤维连续预氧化时,传动辊需要有一定的精度。在180~220℃温度段内,丝辊之间的转速比的波动应当控制在1%以下;在220~280℃区间内丝辊的转速比的误差波动应当控制在0.6%以下。对连续预氧化时的沥青纤维进行受力分析可知,沥青纤维自身的重力不可忽略,结合应力应变测试结果可以得出,若采用水平走丝方式的卧式炉所需的较大,而采用垂直走丝方式的立式炉更为合理。

参考文献

- [1] Brooks J D, Taylor G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase[J]. Carbon, 1965, 3(2): 185-193.
- [2] Taylor G H, Pennock G M, Gerald J D F, et al. Influence of QI on mesophase structure[J]. Carbon, 1993, 31(2): 341-354.
- [3] Otani S. On the carbon fiber from the molten pyrolysis products [J]. Carbon, 1965, 3(1): 31-38.
- [4] Otani S, Yamada K, Koitabashi T, et al. On the raw materials of MP carbon fiber[J]. Carbon, 1966, 4(3): 425-432.

- [5] Oya A, Sugio Otani[J]. Carbon, 2010, 48(15): 4217-4218.
- [6] Hong S, Korai Y, Mochida I. Development of mesoscopic textures in transverse cross-section of mesophase pitch-based carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(6): 917-930.
- [7] Hong S, Korai Y, Mochida I. Mesoscopic texture at the skin area of mesophase pitch-based carbon fiber[J]. Carbon, 2000, 38(6): 805-815.
- [8] Korai Y, Hong S, Mochida I. Development of longitudinal mesoscopic textures in mesophase pitch-based carbon fibers through heat treatment[J]. Carbon, 1999, 37(2): 203-211.
- [9] LU Xi-lan, ZHANG Hui-min, ZHANG De-xiang, et al. The stabilization of mesophase pitch fiber from petroleum[J]. The journal of Shanghai East China University of Science and Technology, 2002, 28(2): 191-193.
- [10] Lavin J G. Chemical reactions in the stabilization of mesophase pitch based carbon fiber[J]. Carbon, 1992, 30(3): 351-357.
- [11] Miura K, Nakagawa H, Hashimoto K. Examination of the oxidative stabilization reaction of the pitch-based carbon fiber through continuous measurements of oxygen chemisorption and gas formation rate[J]. Carbon, 1995, 33: 275-82.
- [12] CHI Wei-dong, SHEN Zeng-min. The stabilized research of pitch from petroleum[J]. New Carbon Materials, 1995, 5: 1-6.
- [13] 沈曾民. 新型碳材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 126-127.
(SHEN Zeng-min. New Carbon Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 126-127.)
- [14] Matsumoto T, Mochida I. A structural study on oxidative stabilization of mesophase pitch fibers derived from coal tar[J]. Carbon, 1992, 30(7): 1041-1050.
- [15] H Ogawa, K Saito. Oxidation behavior of ployacrylonitrile fibers evaluated by new stabilization index[J]. Carbon, 1995, 33(16): 783-788.
- [16] Liu Yao-dong, Han Gi Chae, Satish Kumar. Gel-spun carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite fibers. Part II: Stabilization reaction kinetics and effect of gas environment[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4487-4496.
- [17] Ogale A A, Lin C, Anderson D P, et al. Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers[J]. Carbon, 2002, 40(8): 1309-1319.
- [18] Jones S P, Fain C C, Edie D D. Structural development in mesophase pitch based carbon fibers produced from naphthalene [J]. Carbon, 1997, 35(10): 1533-1543.
- [19] WANG Shi-hua, REN Da-cheng. Linear carbon were prepared by dehydration and oxidative dehydrogenation reaction of polyvinyl alcohol[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1): 8-11.
- [20] MAO Ying-peng. Melt spinning of polyvinyl alcohol[J]. Synthetic Fiber In China, 2005, 20(1): 8-11.
- [21] RONG Hao-ming, WANG Pei-hua, YANG Xiao-ping. The thermo-mechanical behaviors of PAN fiber in the pre-oxidization the research of changes of shrinkage stress[J]. The journal of Shanghai East China University of Science and Technology, 1999, 26(2): 33-36.