DOI: 10. 13475/j. fzxb. 20171105906

高强高模聚甲醛纤维的制备及其性能

黄廷健¹, 牟 浩¹, 阳知乾², 任红檠¹, 徐建军^{1,3}, 刘鹏清¹

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院,四川成都 610065; 2. 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏南京 210008; 3. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学),四川成都 610065)

摘 要 为提升高强高模聚甲醛纤维的可纺性 通过研究聚甲醛树脂的流变行为和热稳定性确定了聚甲醛的熔融纺丝温度 研究聚甲醛树脂的等温结晶能力以确定聚甲醛初生纤维的超高倍热拉伸温度 并分析了卷绕速度、热拉伸倍数和热定型条件对聚甲醛纤维结晶度、取向度和力学性能的影响。结果表明: 聚甲醛纤维的最佳熔融纺丝温度为 215~% 其取向度、结晶度和力学性能随着卷绕速度的增加而增加; 聚甲醛初生纤维的最佳热拉伸温度为 155~% 极限拉伸倍数可达 17 倍 此时聚甲醛纤维的断裂强度为 8.87~% 155~% 极限拉伸后数可达 17 倍 此时聚甲醛纤维的断裂强度为 155~% 极限拉伸后结晶度和取向度提高 随着拉伸倍数增大 聚甲醛纤维的力学性能提高; 聚甲醛初生纤维的最佳定型温度为 145~% 定型时间为 150~%0 s。

关键词 聚甲醛纤维; 熔融纺丝; 超高倍拉伸; 可纺性

中图分类号: TQ 324.79 文献标志码: A

Preparation and properties of high strength and high modulus polyoxymethylene fibers

HUANG Tingjian¹, MOU Hao¹, YANG Zhiqian², REN Hongqing¹, XU Jianjun^{1,3}, LIU Pengqing¹

- (1. College of Polymer Science and Engineering , Sichuan University , Chengdu , Sichuan 610065 , China;
- 2. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials , Nanjing , Jiangsu 210008 , China;
- 3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract In order to improve the spinnability of polyoxymethylene (POM) fibers , the melt spinning temperature of POM was determined by studying the rheological behavior and thermal stability of POM resin. The isothermal crystallization ability of POM resin was studied to determine the ultra high thermal draw temperature of the primary fibers of POM , and the effects of winding speed , thermal drawing ratio and heat setting conditions on the crystallinity , orientation and mechanical properties of POM fibers were studied. The results show that the optimum melt spinning temperature of POM is 215 $^{\circ}$ C , and the orientation , crystallinity and mechanical properties of POM fibers increase with the increase of winding speed. The optimum thermal drawing temperature of the primary fibers of POM is 155 $^{\circ}$ C , and the limit drawing ratio of the thermal drawing can reach 17 times. At this time , the fracture strength of the POM fibers is 8.87 cN/dtex , and the initial modulus is 108.07 cN/dtex. After drawing the crystallinity and orientation of the POM fibers are increased , and the mechanical properties of the POM fibers increase with the increase of draw ratio. The optimum heat setting temperature is 145 $^{\circ}$ C and the heat setting time is 40 – 50 s.

Keywords polyoxymethylene fiber; melt spinning; ultrahigh-rate drawing; spinnability

聚甲醛(POM)是一种高结晶性的线性聚合物,其分子主链以—CH₂—O—链节为主,具有优异

的力学性能、优良的耐碱性和尺寸稳定性,是一种理想的混凝土增强材料^[1]。聚甲醛纤维还可应用

收稿日期: 2017 - 11 - 30 修回日期: 2018 - 07 - 12

基金项目: 高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金项目(2013CEM001)

第一作者简介: 黄廷健(1994—) ,男,硕士生。主要研究方向为高性能纤维的制备与应用。

通信作者: 刘鹏清 E-mail: liupq@ scu. edu. cn。

干制作绳索、汽车帘子线、降落伞等工业领域。聚 甲醛纤维制备方法有超倍拉伸法、溶液纺丝法、静 电纺丝法和熔融纺丝法。熔融纺丝法工艺较为简 单、生产效率高、成本低、许多研究者都针对该方 法进行研究^[2-4]。1970 年 ,Williams ^[5] 公开了制备 聚甲醛纤维的专利,但是聚甲醛热稳定性差,在纺 丝时易分解出甲醛: 而且结晶度高, 结晶速率快, 后拉伸困难,纤维易产生缺陷,因此,聚甲醛纤维 难以实现高强高模化。为降低聚甲醛结晶速度和 结晶度 有通过分子设计引入共聚单体单元开发 适合熔融纺丝的聚甲醛树脂。KIKUTANI等[6]开 发了纺丝级的聚甲醛树脂; 文珍稀等[7] 用熔融纺 丝方法制备了聚甲醛初生纤维,并通过水浴拉伸 制得聚甲醛纤维,但水浴拉伸上限温度较低,晶区 较难被破坏,不利于纤维取向和重新结晶。超高 倍拉伸法是利用柔性链聚合物制备高强高模纤维 的有效方法[8-9]。因此,可以采用较高的拉伸温 度对聚甲醛初生纤维进行超高倍拉伸以制备高强 高模聚甲醛纤维。

本文首先研究了聚甲醛树脂的热稳定性、流变行为和结晶性能,以确定最佳纺丝温度和拉伸温度;然后通过熔融纺丝和拉伸热定型制备了聚甲醛纤维,并研究了卷绕速度、拉伸倍数和热定型条件对聚甲醛纤维取向度、结晶性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚甲醛树脂 ,云南云天化股份有限公司 ,密度为 $1.41~{\rm g/cm^3}$,熔融指数为 $9~{\rm g/(10~min)}^{[10]}$ 。

1.2 聚甲醛纤维的制备

采用实验室定制的单螺杆熔融纺丝机(北京湃谷精密仪器机械有限公司)制备聚甲醛初生纤维,然后用热拉伸定型设备(实验室自制)对初生纤维进行热拉伸定型。初生纤维首先进入热拉伸箱进行热拉伸,通过调节辊1和辊2的转速改变拉伸倍数;然后将热拉伸后的纤维放入热定型箱进行热定型处理。热拉伸定型设备结构示意图如图1所示,纺丝工艺参数如表1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 聚甲醛的热稳定性测试

采用 Q500 型热分析仪(美国 TA 公司)测定聚甲醛树脂的等温热稳定性 N_2 氛围 ,设定温度分别为 $215 \times 220 \times 230 \times 240$ $^{\circ}$,在相应温度停留一定时间测定聚甲醛的等温热稳定曲线。

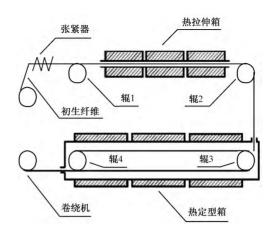


图 1 拉伸热定型设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of post-treatment machine

表1 纺丝工艺参数

Tab. 1 Spinning parameters

喷丝板	纺丝温	喷丝速度/	喷丝头	初级拉伸
规格	度/℃	(m•min ⁻¹)	拉伸比	温度/℃
0.4 mm× 18 孔	215	5. 85	20. 5 ~ 46. 2	100
初拉伸	卷绕速度/	后拉伸	热拉伸倍数	热定型
倍数	(m•min ⁻¹)	温度/℃		时间/s
1	120 ~ 270	155	4 ~ 17	30 ~ 60

1.3.2 聚甲醛树脂的流变行为测试

采用 RH7D 型高压毛细管流变仪(英国 Malvern 公司) 测试聚甲醛树脂的流变行为 ,毛细管直径为 1 mm ,长径比为 16:1。实验温度分别为 $190\200\210\215\220\$ © 剪切速率范围为 $20\sim2\000\ {\rm s}^{-1}$ 。

1.3.3 热性能测试

采用 204F1 型示差扫描量热仪(德国 Netzsch 公司)进行分析。聚甲醛树脂的测试条件为:以 20 $^{\circ}$ /min 的速率升温到 200 $^{\circ}$ /恒温 5 min ,然后以 20 $^{\circ}$ /min 的速率降温到设定温度 ,恒温 10 min ,得 到聚甲醛的等温结晶曲线。聚甲醛纤维的测试条件为:升温速率 10 $^{\circ}$ /min ,温度范围 30 $^{\circ}$ 200 $^{\circ}$ 得到升温曲线。样品的结晶度(X_c)计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_{\rm m}}{\Delta H_{\rm \theta}} \times 100\%$$

式中: $\Delta H_{\rm m}$ 为熔融热焓 ${\rm J/g}$; $\Delta H_{\rm e}$ 为聚甲醛 100% 结晶时的熔融热焓 其值为 $190~{\rm J/g}^{[10]}$ 。

1.3.4 聚甲醛纤维的力学性能测试

采用 YG061 型电子单纱强力仪(莱州市电子仪器有限公司)测试聚甲醛纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量。夹持距离为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min。

1.3.5 聚甲醛纤维晶区取向度测试

采用 D8 DICOVER 型二维广角 X 射线衍射 仪(德国 bruker 公司) 对聚甲醛纤维进行 2D-WAXD

测试。测试条件为: 辐射源 CuK_{α} , 管电压 40~kV , 管电流 40~mA , 波长 0.15~406~nm。测试角度 2θ $4^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 扫描速率为 $2(^{\circ})$ /min。

通过 SAXS 软件对实验所得的图进行积分处理,并通过 origin 软件进行平滑得到 2D—WAXD 谱图,对其峰值进行分析,得到衍射峰半高宽 $H(\circ)$,晶区取向度的计算公式为

$$f = \frac{180^{\circ} - H}{180^{\circ}}$$

1.3.6 聚甲醛纤维的线密度测试

取一定长度聚甲醛纤维,放在红外快速干燥箱中干燥20 min,然后采用JN-B型精密扭力天平(上海越平科学仪器有限公司)称取其质量,根据纤维根数,计算其线密度。

2 结果与讨论

2.1 聚甲醛树脂的可纺性分析

2.1.1 聚甲醛树脂的热稳定性

在恒温、 N_2 氛围和停留时间为 15 min 的条件下模拟聚甲醛纺丝时长时间在纺丝设备中停留的分解情况 不同温度下聚甲醛的质量损失曲线如图 2 所示。可知 筹温时间为 15 min 温度范围在 $215 \sim 220$ $^{\circ}$ 时 聚甲醛树脂的质量损失较小 约为 0.05% ,热稳定性好 ,可满足纺丝条件的要求;当温度升高到 $230 \sim 240$ $^{\circ}$ 时,聚甲醛质量损失较大,约为 0.8%。纺丝时如果聚甲醛分解过多 纺丝过程将会不稳定,纤维易产生缺陷 因此 纺丝温度不能超过 220 $^{\circ}$ 。

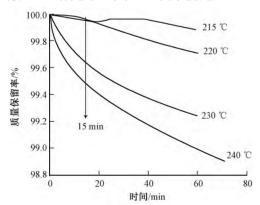


图 2 不同温度下聚甲醛树脂的质量损失曲线

Fig. 2 TG curves of POM at different temperature

2.1.2 聚甲醛树脂的流变行为

图 3 示出不同温度下聚甲醛树脂的流变曲线。可知: 随着温度升高 ,聚甲醛熔体黏度逐渐降低; 在温度低于 210 ℃时 ,升高温度能大幅度降低熔体黏度 ,而当温度高于 215 ℃时 ,升高温度对聚甲醛熔体黏度影响很小 ,此时剪切速率对熔体黏度变化起决

定性作用。若聚甲醛熔体黏度大,为使纺丝顺利进行,可以升高纺丝温度降低熔体黏度 温度为 $215\,^{\circ}$ C 时聚甲醛仍具有很好的热稳定性,而且温度的波动对黏度的影响较小,可使纺丝过程较为稳定,因此,聚甲醛熔融纺丝的最佳温度为 $215\,^{\circ}$ C。

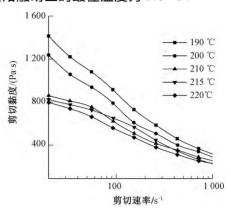


图 3 不同温度下聚甲醛的流变曲线

Fig. 3 Rheological curves of POM at different temperature

2.1.3 聚甲醛树脂的结晶性能

图 4 示出聚甲醛树脂在不同温度的结晶放热峰(不包含降温过程的结晶峰部分) 曲线。可知: 温度为 $140 \times 145 \times 150$ $\mathbb C$ 时结晶峰较大,即聚甲醛树脂仍有较大的结晶能力;而温度为 155 $\mathbb C$ 时结晶峰很小 表明聚甲醛在温度为 155 $\mathbb C$ 时结晶峰九很弱。聚甲醛初生纤维结晶度越高,后拉伸需要较高温度以破坏聚甲醛纤维的结晶,使分子链有足够的时间发生取向,提高纤维的变形能力,因此,本文采用的热拉伸温度为 155 $\mathbb C$,有利于结晶的破坏和分子的取向,使聚甲醛初生纤维得到充分拉伸。

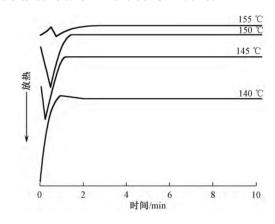


图 4 不同温度下聚甲醛的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of POM at different temperature

2.2 纺丝条件对纤维结构与性能的影响

2.2.1 卷绕速度对聚甲醛纤维结构与性能的影响

2.2.1.1 不同卷绕速度下纤维晶区取向度 图 5 示出相同拉伸倍数时 不同卷绕速度条件下聚甲醛纤维的二维 X 射线衍射图 其晶区取向度列于表 2 中。

由图可知 不同卷绕速度条件下制备的聚甲醛纤维均出现对称的衍射亮斑 这些亮斑越窄 说明纤维的取向度越高。由表 2 可知 ,卷绕速度越大 ,聚甲醛纤维的晶区取向度越高。这是因为卷绕速度越大 ,分子链受到的拉伸应力越大 ,预取向度越高 ,后拉伸时分子链更易发生取向。







(a) 120 m/min

(b) 200 m/min

(c) 270 m/min

图 5 不同卷绕速度的聚甲醛纤维的二维 X 射线衍射图 Fig. 5 2D-WAXD of POM fiber at different winding speed

表 2 不同卷绕速度的聚甲醛纤维的取向度
Tab. 2 Orientation degree of POM fiber at
different winding speed

卷绕速度/(m•min -1)	取向度ƒ	衍射角/(°)
120	0.88	21. 68
200	0.89	19. 98
270	0. 91	16. 53

2. 2. 1. 2 不同卷绕速度下纤维的结晶度 图 6 示出相同拉伸倍数时,不同卷绕速度制备的聚甲醛纤维的 DSC 升温曲线,其熔点和结晶度结果列于表 3 中。可知,聚甲醛纤维的结晶度随着卷绕速度的增大而增大,说明较大的卷绕速度有利于提高聚甲醛纤维的结晶度。这是因为卷绕速度越大,所得初生纤维的分子链排列越规整,分子链缠结程度降低,预取向度高,在后拉伸过程中分子链更易进一步规整排列,使获得的聚甲醛纤维结晶度越高。

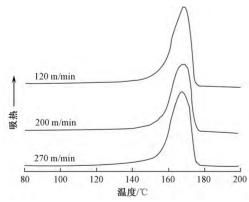


图 6 不同卷绕速度聚甲醛后拉伸纤维的 DSC 升温曲线 Fig. 6 Heating DSC curves of POM fiber at different winding speed

2. 2. 1. 3 不同卷绕速度下纤维的力学性能 表 4 示出相同拉伸倍数时,不同卷绕速度制备的聚甲醛纤维的力学性能。可知 在相同牵伸倍数下 卷绕速度越高 聚甲醛纤维的线密度越低 拉伸强度和弹性

表 3 不同卷绕速度下聚甲醛后拉伸纤维的 DSC 数据 Tab. 3 DSC data of POM fiber at different winding speed

卷绕速度/(m•min -1)	熔点/℃	$\Delta H/(\mathrm{~J} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	结晶度/%
120	168. 5	145. 9	76. 8
200	168. 9	151. 1	79. 5
270	167. 5	162. 4	85. 5

注: ΔH 为熔融热焓。

模量越高。卷绕速度为 270 m/min 时,拉伸强度为 10.07 cN/dtex,弹性模量为 82.14 cN/dtex,断裂伸长率为 19.01%,力学性能最好。这是因为较高的卷绕速度提高初生纤维的预取向度高,分子链在后拉伸时更易取向和结晶,从而具有更优异的力学性能。

表 4 不同卷绕速度的聚甲醛纤维的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of POM fibers at different winding speed

卷绕速度/	牵伸	线密度/	断裂强度/	弹性模量/	断裂伸长
(m•min -1)	倍数	dtex	($\mathrm{cN} \hspace{1pt} \bullet \hspace{1pt} \mathrm{dtex}^{-1}$)	(cN • dtex $^{-1}$)	率/%
120	8	8.71	5. 57	42. 93	35. 33
	9	7.88	6. 21	53. 21	18. 91
200	8	5.44	6. 13	49.00	24. 35
	9	4. 13	7. 35	69.07	24. 73
270	8	4. 56	8. 28	62. 64	33. 63
	9	3.50	10. 07	82. 14	19. 01

2. 2. 2 拉伸倍数对聚甲醛纤维结构与性能的影响 2. 2. 2. 1 结晶性能 在 200 m/min 的卷绕速度下,探讨拉伸倍数对聚甲醛纤维结构与性能的影响。图 7示出不同拉伸倍数下聚甲醛纤维的 DSC 升温曲线 熔点和结晶度结果列于表 5 中。可知,通过热拉伸 聚甲醛纤维的熔点明显增加,说明在拉伸过程中纤维的晶片厚度和结晶完善程度增加。热拉伸后纤维的结晶度明显上升,当拉伸倍数为 15 时 结晶度由初生纤维的 73. 42% 增加到 84. 14%,但当拉伸至 17倍时 纤维的结晶度明显比其他拉伸倍数的纤维低。

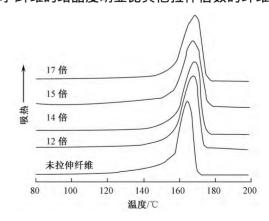


图 7 不同拉伸倍数的聚甲醛纤维 DSC 升温曲线 Fig. 7 Heating DSC curves of POM fiber at different drawing ratio

这是由于过度拉伸 结晶区在一定程度上被破坏。

表 5 不同拉伸倍数下聚甲醛纤维 DSC 曲线数据

Tab. 5 DSC data of POM fiber at different draw ratio

 拉伸倍数		ΔH/(J•g ⁻¹)	 结晶度/%
0	163. 9	132. 9	69. 9
12	167. 8	151.5	79. 7
14	168. 5	145. 9	76. 8
15	167. 6	152. 3	80. 2
17	168. 8	137. 2	72. 2

2.2.2.2 不同拉伸倍数下纤维的晶区取向度 图 8 示出不同拉伸倍数制备的聚甲醛纤维二维 X 射线衍射图 ,其晶区取向度列于表 6 中。可知 ,随着拉伸倍数的增加 ,聚甲醛纤维的晶区取向度增加 ,拉伸 14 倍以上时晶区取向度从 0.77 增加到 0.95 ,说明聚甲醛分子链在热拉伸时发生了高度取向。热拉伸时分子链要发生高度取向需要先破坏晶区 ,而本文实验的拉伸温度为 155 ℃ ,纤维发生了高度取向 ,进一步说明纺丝温度选择合理。拉伸倍数为 14 和 17 时 ,纤维晶区的取向度差别很小 ,说明拉伸倍数达到一定程度后 ,分子链已经达到高度取向 ,取向度的增加趋于平缓。







图 8 不同拉伸倍数的聚甲醛纤维的二维 X 射线衍射图 Fig. 8 2D-WAXD of POM fiber with different draw ratio. (a) 0; (b) 14 times; (c) 17 times

表 6 纤维拉伸倍数对取向的影响

Tab. 6 Effects of draw ratio on orientation

拉伸倍数	取向度 f	衍射角/(°)
0	0.77	40. 90
14	0. 94	10. 53
17	0. 95	9. 69

2.2.2.3 不同拉伸倍数下纤维的力学性能 表7示出不同拉伸倍数下聚甲醛纤维的力学性能。可知 随着拉伸倍数的增加 线密度逐渐减小 说明纤维得到了有效拉伸。同时 随着拉伸倍数的提高 聚甲醛纤维的力学性能提高 ,这是因为随着拉伸倍数的增加纤维的取向度和结晶度增加。拉伸 17 倍时 ,聚甲醛纤维断裂强度可达 8.87 cN/dtex ,初始模量为 108.07 cN/dtex ,远高于文献 [2-3]报道中所获得的聚甲醛纤维的断裂强度(小于 7.5 cN/dtex)和初始模量(小于60 cN/dtex)。因此 ,本文通过高倍拉伸制备了高强高模的聚甲醛纤维。

表 7 不同拉伸倍数的聚甲醛纤维的力学性能

Tab. 7 Mechanical properties of POM fiber with different draw ratio

拉伸 倍数	线密度/ dtex	断裂强度/ (cN•dtex ⁻¹)	初始模量/ (cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长 率/%
12	6. 60	6. 92	40. 00	31. 61
13	6. 30	7. 40	43. 64	29. 41
14	6. 02	7. 70	45. 07	27. 52
15	5. 54	8. 32	48. 57	24. 78
16	5. 10	8. 57	71. 29	20. 38
17	4. 05	8. 87	108. 07	17. 44

2. 2. 3. 4 热定型条件对聚甲醛纤维力学性能的影响 2. 2. 3. 1 热定型温度 表 8 示出不同定型温度条件下聚甲醛纤维的力学性能。可知 ,当定型温度为 145 $^{\circ}$ $^{\circ}$ C时 纤维断裂强度达到最大 ,为 7.69 $^{\circ}$ $^{\circ}$ CN /dtex ,当定型温度为 140 $^{\circ}$ 단刊初始模量达到最大 ,其值为 50.21 $^{\circ}$ cN /dtex。当定型温度在 150 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 2 之间时 ,聚 甲醛纤维的断裂伸长率降低 同时强度和模量也有较大幅度的降低 这是因为温度过高导致纤维发生了较大的解取向。所以 ,为消除纤维拉伸时产生的内应力和完善结晶 进行热定型的最佳温度为 140 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$

表 8 不同定型温度的聚甲醛纤维的力学性能
Fig. 8 Mechanical properties of POM fiber in different
heat setting temperature

热定型 温度/℃	线密度/ dtex	断裂强度/ (cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%	初始模量/ (cN•dtex ⁻¹)
120	6. 54	7. 38	28. 54	46. 45
130	6. 57	7. 61	28.41	47. 00
140	6.49	7. 47	29. 44	50. 21
145	6. 52	7. 69	26. 24	48. 05
150	6. 62	6. 77	25. 45	39.00
160	6. 59	6. 59	23.96	43.64

2. 2. 3. 2 热定型时间 表 9 示出定型温度为 145 % 时 不同热定型时间下聚甲醛纤维的力学性能。可知 定型时间大于 40 \$ 时 随着定型时间的增加纤维的强度和模量变化较小 说明定型温度为145 % 时短时间内结晶已经较为完善 而此温度下解取向程度较小 继续增加定型时间对纤维性能影响不大 因此 综合考虑聚甲醛纤维的定型时间应为40 % 80

表 9 不同定型时间下聚甲醛纤维的力学性能 Tab. 9 Mechanical properties of POM fiber in

different heat setting time

定型时 间/s	线密度/ dtex	断裂强度/ (cN•dtex ⁻¹)	初始模量/ (cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
42	7. 28	7. 44	72. 79	26. 50
53	6. 61	7. 69	75. 50	25.00
63	6. 66	7. 65	76. 50	29. 85

3 结 论

- 1) 当温度低于 220 $^{\circ}$ 时,聚甲醛树脂的热稳定性较好; 当温度高于 215 $^{\circ}$ 时,继续升高温度,聚甲醛熔体的黏度下降程度很小,聚甲醛的最佳熔融纺丝温度为 215 $^{\circ}$ 。
- 2) 卷绕速度越高 "热拉伸后的聚甲醛纤维的取向度、结晶度越高 "力学性能越高越好。进行热拉伸后 聚甲醛纤维的结晶度和晶区取向度增大 。同时纤维的力学性能提高。以 155 ℃ 为热拉伸温度 "极限拉伸倍数可以达到 17 倍 "此时聚甲醛纤维的断裂强度为 8.87 cN/dtex 。初始模量为 108.07 cN/dtex。
- 3) 当热定型温度为 145 °C、定型时间为 40 ~ 50 s时 聚甲醛纤维的力学性能最优。 FZXB

参考文献:

- [1] 王桦 陈丽萍 潭俊. 聚甲醛纤维的全球新进展[J]. 非织造布 2012(5):22-25. WANG Hua ,CHEN Liping, QIN Jun. Global progress in polyoxymethylene fibers [J]. Nonwovens, 2012(5): 22-25.
- [2] 王新雷 . 王焕莲 吴思蝶 筹. 聚甲醛纤维制备工艺及 其性能的研究[J]. 合成纤维 2010 39(8):7-11. WANG Xinlei, WANG Huanlian, WU Sidie, et al. Preparation of polyoxymethylene fiber and its properties study[J]. Synthetic Fiber in China 2010 39(8):7-11.
- [3] 陈丽萍,王桦,覃俊,等. 聚甲醛纤维的制备与性

- 能[J]. 合成纤维 2016 45(3):24-28. CHEN Liping, WANG Hua, QIN Jun, et al. Preparation and properties of POM fiber [J]. Synthetic Fiber in China 2016 45(3):24-28.
- [4] WANG Yatao ZHAO Weiwei, WANG Xiaodong, et al. Preparation, mechanical properties and microstructure of polyoxymethylene fiber through melt spinning and hot drawing by using injection-molding grade resins [J]. Fibers and Polymers 2016, 17(9):1464-1474.
- [5] WILLIAMS G A. Process for preparing high tenacity polyoxymethylene fibers: 3536219 [P]. 1970 10 27.
- [6] KIKUTANI Takeshi. Method for the production of polyoxymethylene fibers: 1431428B1 [P]. 2008 – 12 – 24
- [7] 文珍稀 叶敏 彭刚 等. 聚甲醛纤维的制备及其力学性能研究[J]. 合成纤维 2011(1):24-27 54. WEN Zhenxi, YE Min, PENG Gang, et al. Study on preparation and mechanical property of POM fiber [J]. Synthetic Fiber in China 2011(1):24-27 54.
- [8] 尤秀兰 胡盼盼 刘兆峰. 高强有机合成纤维的结构 形成[J]. 纺织学报 2010 31(5):146-152. YOU Xiulan, HU Panpan, LIU Zhaofeng. Structure of high strength organic synthetic fibers [J]. Journal of Textile Research 2010 31(5):146-152.
- [9] 黄彬,郯志清. 有机高性能纤维的进展[J]. 纺织学报,1992,13(8):42-44.

 HUANG Bin, TAN Zhiqing. Progress in organic high performance fibers [J]. Journal of Textile Research, 1992,13(8):42-44.
- [10] HU Youliang, YE Lin. Nucleation effect of polyamide on polyoxymethylene [J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(8):1174-1179.