

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.020

# 两种聚四氟乙烯微孔膜的结构和性能比较

刘文璐,姜超,权慧,任月明,高达利

[中石化(北京)化工研究院有限公司,北京 100013]

**摘要:**以山东东岳集团的 DF-204 和杜邦集团 Teflon 605XT 为原料,采用双向拉伸法制备了聚四氟乙烯 (PTFE) 微孔膜。利用扫描电镜、差示扫描量热仪、X 射线衍射仪和透气度仪对两种原料制备的微孔膜的外观形貌、熔融与结晶行为和透气性能进行了对比。结果表明在实验条件下,两种 PTFE 微孔膜的结点/纤维形状、分布变化规律等相近。对比 Teflon 605XT 薄膜,DF-204 薄膜在高拉伸倍率下的均匀性有待提高。在低拉伸倍率下,DF-204 薄膜具有更快的单位厚度透气速率,高拉伸倍率下相反,这可能与 605XT 薄膜在高拉伸倍率下具有更优异的均匀性相关。上述实验结果证明 DF-204 可以用于制备拉伸微孔膜,但是在实际使用和生产中需要更为严苛的加工条件,如更高的加工温度等。

**关键词:**聚四氟乙烯;微孔膜;结构;拉伸倍率

中图分类号: TQ325.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2022)07-0122-06

## Comparison of Structure and Properties of Two Kinds of PTFE Microporous Membranes

Liu Wenlu, Jiang Chao, Quan Hui, Ren Yueying, Gao Dali

[SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co, Ltd, Beijing 100013, China]

**Abstract :** PTFE microporous membranes were prepared by bidirectional tensile method using DF-204 from Shandong Dongyue Group and Teflon 605XT from DuPont Group as raw materials. The morphology, melting and crystallization behavior and permeability of the microporous films prepared were compared. It is confirmed that under experimental conditions, compared with Teflon 605XT film, DF-204 film has similar performance at low stretch rate, and the uniformity at high stretch rate needs to be improved. Compared with Teflon 605XT, the uniformity of DF-204 film at high tensile ratio needs to be improved. The DF-204 film has a faster permeability rate per thickness at low tensile rate, and the opposite at high tensile rate, which may be related to the better uniformity of 605XT film at high tensile rate. The above experimental results show that DF-204 can be used to prepare tensile microporous films, but more stringent processing conditions, such as higher processing temperature, are needed in actual use and production.

**Keywords :** polytetrafluoroethylene, microporous membrane ; structure ; stretch rate

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有使用温度范围广、耐腐蚀性强、高度润滑、化学稳定性好等优点,因此在多个领域都有广泛应用<sup>[1-2]</sup>。

通过机械拉伸方法制备的 PTFE 微孔膜具有由微纤连接岛状结点的空间网络结构,不仅具有 PTFE 材料的本征性质,更兼具独特的防水防风、透气透湿特性,在化工、航空、航天、军工、电子、医卫、环保、服装等领域都有广泛应用<sup>[3-8]</sup>。PTFE 拉伸成孔工艺

包含 PTFE 分散树脂糊膏挤出、压延、拉伸等一系列流程。PTFE 分散树脂是由带状结晶紧密折叠成初级球状颗粒、初级球状颗粒团聚形成次级粒子,再克服相邻分子间极弱的相互作用从颗粒中拉出形成的微纤。基于此,在 PTFE 挤出过程中,相邻树脂颗粒间无定型区发生缠结,缠结的分子链在挤出加速作用下被从晶区拉出形成微纤,后续拉伸工艺能够提升这种效果,使纤维增长变细、结点变小。

通信作者:姜超,博士,高级工程师,主要研究方向为高性能高分子材料的制备与性能

收稿日期:2022-04-11

引用格式:刘文璐,姜超,权慧,等.两种聚四氟乙烯微孔膜的结构和性能比较[J].工程塑料应用,2022,50(7):122-127.

Liu Wenlu, Jiang Chao, Quan Hui, et al. Comparison of structure and properties of two kinds of PTFE microporous membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):122-127.

拉伸法制备 PTFE 微孔膜工艺中,各种因素均对产品的结构产生影响,包括树脂类型<sup>[9]</sup>、助挤剂种类<sup>[10]</sup>、操作工艺等<sup>[11-16]</sup>。目前,用于 PTFE 微孔膜生产的主要是分子量较高的高端 PTFE 原料,国内生产该类型产品所需原料主要依赖进口,如美国杜邦公司的 Teflon 605XT、日本大金工业株式会社的 F106 等。但近几年我国相关技术不断进步,较多 PTFE 品种已经出现突破,如国产膨体聚四氟乙烯膜<sup>[17]</sup>和国产聚四氟乙烯纤维<sup>[18]</sup>。在膜用分散树脂产品中山东东岳集团的 DF-204、中昊晨光的 CGF-216M、CGF-216Y 系列也具有发展潜力,为实现进口替代、创造国产高端品质产品提供了可能<sup>[19-20]</sup>。

笔者以国产 PTFE 分散树脂山东东岳 DF-204 作为原料,考察了其在不同拉伸条件下得到的薄膜的微观结构,并与以进口原料杜邦 605XT 制得的薄膜进行了对比。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PTFE 粉体 1:DF-204,山东东岳集团;

PTFE 粉体 2:Teflon 605XT,美国杜邦公司;

航空煤油:3#,中国石化齐鲁石化公司,直接使用。

### 1.2 主要仪器及设备

薄膜双轴拉伸试验仪:KARO IV 型,德国 Brückner 公司;

扫描电子显微镜(SEM):EM-30AX+ 型,韩国 COXEM 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 8000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 Advance 型,德国 Bruker AXS 公司;

透气度测试仪:Gurley 4340 型,美国 Gurley 公司。

### 1.3 PTFE 微孔膜加工方法

(1) PTFE 粉体与助挤剂(3# 航空煤油)按照下述比例进行充分混合,航空煤油/PTFE=330 mL/1 kg;在 55℃条件下熟化 10 h。

(2) 经过挤出、压延,在 210℃进行烘干并同步按照设定倍率进行纵向拉伸。

(3) 在 50℃条件下横向拉伸至预定倍率,拉伸速率为 100%。

### 1.4 性能测试与表征

拉伸实验:采用双轴拉伸试验仪按照实验设定参数对样品进行拉伸;

SEM 分析:对待测样品进行表面喷金处理,SEM 测试时电子束加速电压为 15 kV;

DSC 分析:氮气流速 20 mL/min,变温速率为 10℃/min;

XRD 分析:管电压 45 kV,管电流 0.95 mA,准管直径 0.5 mm, Cu K $\alpha$  射线(波长 0.1542 nm),二维探测面分辨率为 1024 × 1024,像素尺寸 136  $\mu$ m × 136  $\mu$ m;

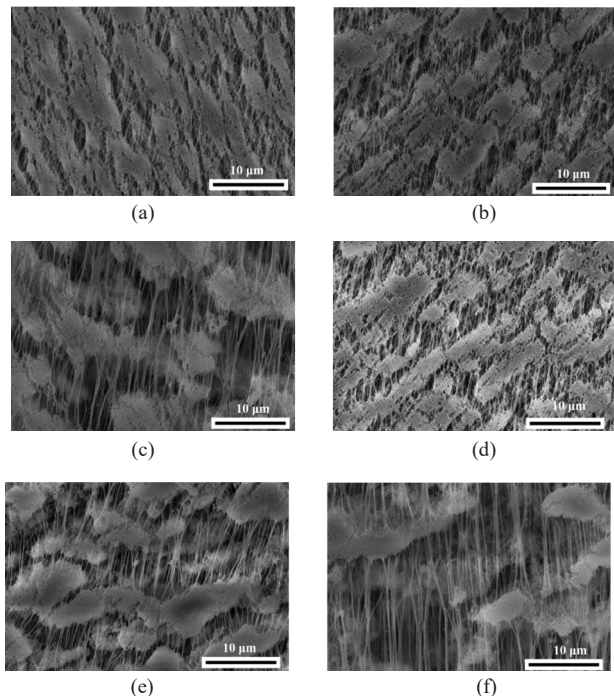
透气性能测试:通过测试透气速率(即气体通过单位厚度薄膜所需时间)对 PTFE 微孔膜的透气性能进行定量表征,裁取 5 cm × 5 cm 试样置于透气仪中,测试头内径约 2.87 mm,透气量 100 mL,所得 Gurley 值(在一定条件下一定体积空气通过隔膜所需要的时间)除以样品厚度,得到薄膜的透气速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双向拉伸对薄膜微观结构的影响

以 DF-204 为原料,经过单向拉伸(拉伸方向平行于压延方向,即纵向拉伸)得到的 PTFE 微孔膜微观结构如图 1 所示,拉伸倍率对间距、纤维长度的影响见表 1。薄膜呈现结点-微纤沿拉伸方向条带状间隔分布,低拉伸倍率下,结点长轴方向近似平行于拉伸方向;提高拉伸倍率后,在纤维的牵引作用下,结点发生旋转至垂直于拉伸方向。结点由大量的球形颗粒团聚形成垂直拉伸方向的狭长云朵状,依靠平行于拉伸方向的纤维连接。拉伸倍率为 5 倍的条件,结点间沿长轴方向分裂并不明显,基本连续,短轴方向宽度为 5 ~ 10  $\mu$ m,平均间距小于 5  $\mu$ m,纤维平均长度不足 5  $\mu$ m。提升拉伸倍率,结点沿长轴方向断裂明显,数量增加,体积减小,间距增大,节点中纵向方向纤维长度增加,数量增多。拉伸倍率达到 12 倍后,结点长轴方向垂直于拉伸方向,出现大量直径不足 5  $\mu$ m 的微小结点,平均纵向间距达到 10  $\mu$ m,纤维平均长度为 10  $\mu$ m。如图 1 和表 1 所示,相同条件下,以 Teflon 605XT 为原料得到的微孔膜,其结点/纤维形状、分布变化规律等相似,但结点长轴方向更垂直于拉伸方向,且在该方向上结点的分裂情况明显,特别是在低倍率下,结点间间距更大、纤维更长。纵向拉伸 12 倍的情况下,

纤维平均长度为  $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 。



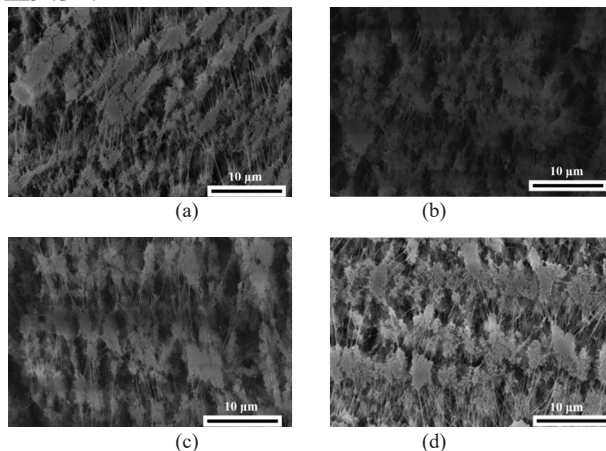
a—DF-204 拉伸倍率为 5 倍; b—DF-204 拉伸倍率为 8 倍;  
c—DF-204 拉伸倍率为 12 倍; d—Teflon 605XT 拉伸倍率为 5 倍;  
e—Teflon 605XT 拉伸倍率为 8 倍; f—Teflon 605XT 拉伸倍率为 12 倍

图 1 单向拉伸两种聚四氟乙烯多孔膜 SEM 照片

| 样品           | 间距或长度/ $\mu\text{m}$ | 单向拉伸倍率/倍 |        |         | 纵向拉伸倍率 $\times$ 横向拉伸倍率/倍 |              |               |
|--------------|----------------------|----------|--------|---------|--------------------------|--------------|---------------|
|              |                      | 5        | 8      | 12      | 8 $\times$ 3             | 8 $\times$ 5 | 8 $\times$ 10 |
| DF-204       | 平均间距 - 纵向            | < 5      | 5 ~ 10 | 10 ~ 15 | < 5                      | 5 ~ 10       | 10 ~ 15       |
| DF-204       | 平均间距 - 横向            | —        | —      | —       | 0 ~ 1                    | 1 ~ 2        | 2 ~ 4         |
| DF-204       | 纤维平均长度               | 1.5      | 5      | 10      | 6                        | 8            | 12            |
| Teflon 605XT | 平均间距 - 纵向            | < 5      | 5 ~ 10 | 10 ~ 20 | < 5                      | 5 ~ 10       | 10 ~ 20       |
| Teflon 605XT | 平均间距 - 横向            | —        | —      | —       | —                        | —            | 2 ~ 4         |
| Teflon 605XT | 纤维平均长度               | 1.5      | 5      | 12      | —                        | —            | 13            |

图 2 为双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的 SEM 照片。引入横向拉伸工艺后,从图 2 和表 1 中可以看出,微孔膜在剪切力的作用下发生以下转变:(1) 结点朝向调整,长轴随倍率提高逐步横向扭转;(2) 结点在长轴方向断裂、形成大量小尺寸聚集体,彼此间以纤维连接,结点间纵向距离无明显变化,横向距离加大,总间距扩大;(3) 纤维由单一竖直方向排布转化为交错分布,无规程度逐步提高,纤维随间距增加同步增长、变细。固定纵向拉伸 8 倍,以 DF-

204 为原料,在横向拉伸倍率达到 5 倍后,条状结点断裂基本完成,在拉伸倍率达到 10 倍后形成了尺寸均匀的小结。相同条件下,以 Teflon 605XT 为原料得到的微孔膜,其结点/纤维形状、分布变化规律等相近,但结点分布更为密集、尺寸更为均匀、纤维数量更多。



原料,纵向拉伸倍率  $\times$  横向拉伸倍率:

a—DF-204, 8 倍  $\times$  3 倍; b—DF-204, 8 倍  $\times$  5 倍;  
c—DF-204, 8 倍  $\times$  10 倍; d—Teflon 605XT, 8 倍  $\times$  10 倍

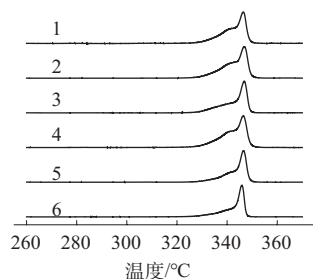
图 2 双向拉伸聚四氟乙烯多孔膜的 SEM 照片

综合比较,对比 605XT 产品,DF-204 薄膜的结构类似,但在实验条件下,薄膜的均匀性存在一定的差距、且存在着少量纤维断裂的情况,特别是在高拉伸倍率的情况下,这可能是由于其具有更大的分子量,拉伸过程中需要更高的拉伸温度导致的。

## 2.2 微孔膜热力学表现

利用 DSC 仪对不同拉伸条件下薄膜在升温吸热过程中的热力学行为进行了监测,如图 3 所示。结果显示,PTFE 多孔膜的熔融吸热峰处于  $330 \sim 350^\circ\text{C}$  之间,峰位位于  $346^\circ\text{C}$  左右,峰形较宽、由  $330 \sim 340^\circ\text{C}$  间的松弛峰和  $340 \sim 350^\circ\text{C}$  的尖锐峰双峰叠加而成,分别对应温度较低的折叠链段晶区熔融和线状链段晶区熔融过程。经过拉伸后,低温区折叠链段的熔融峰强度比例降低,且伴随拉伸倍率提高,降低幅度更为明显,证实了在拉伸过程中,纤维由折叠片晶中牵引而出。经过高倍率拉伸后,低温区松弛峰基本消失,转变为近似单峰。横向拉伸过程中,对比 605XT 产品,DF-204 薄膜的松弛峰下降趋势更缓,结合电子显微镜中观察结果,可能是样品在实验条件下纤维断裂导致从折叠晶区中分子抽离数量减少。

通过单位质量薄膜样品的熔融焓与 PTFE 标准



原料,纵向拉伸倍率 × 横向拉伸倍率:

1—DF-204, 8 倍 × 5 倍; 2—DF-204, 8 倍 × 3 倍;

3—DF-204, 12 倍 × 0 倍; 4—DF-204, 8 倍 × 0 倍;

5—605XT, 8 倍 × 0 倍; 6—605XT, 8 倍 × 5 倍

图3 不同聚四氟乙烯薄膜的熔融吸热曲线

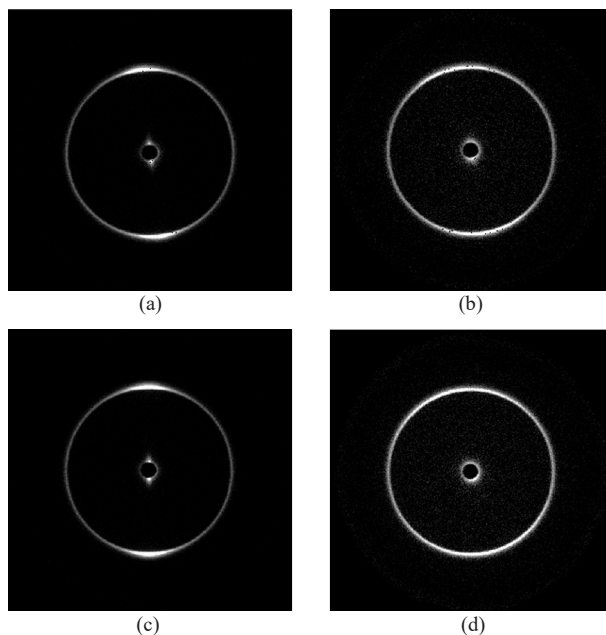
熔融焓 ( $63.84 \text{ J/g}$ )<sup>[10]</sup> 作比较, 可以获取相应样品的结晶度, 由此计算得到不同条件下薄膜样品内聚合物的结晶度见表 2。随着拉伸倍率提升, 样品的结晶度逐步降低, 证实了拉伸过程中晶区内分子逐步减少。

表 2 拉伸倍率对聚四氟乙烯薄膜结晶度的影响

| 原料     | 纵向拉伸倍率 / 倍 | 横向拉伸倍率 / 倍 | 结晶度 ( $X_c$ )/% |
|--------|------------|------------|-----------------|
| DF-204 | 5          | 0          | 92.4            |
| DF-204 | 5          | 3          | 90.3            |
| DF-204 | 5          | 5          | 90.1            |
| DF-204 | 5          | 7          | 87.0            |
| DF-204 | 5          | 10         | 84.9            |
| DF-204 | 8          | 0          | 85.2            |
| DF-204 | 8          | 3          | 84.1            |
| DF-204 | 8          | 5          | 83.1            |
| DF-204 | 8          | 7          | 81.3            |
| DF-204 | 8 倍        | 10         | 78.2            |
| DF-204 | 12         | 0          | 81.4            |
| DF-204 | 12         | 3          | 80.0            |
| DF-204 | 12         | 5          | 77.2            |
| DF-204 | 12         | 7          | 77.1            |
| DF-204 | 12         | 10         | 76.5            |
| 605XT  | 5          | 0          | 90.7            |
| 605XT  | 5          | 10         | 85.8            |
| 605XT  | 8          | 0          | 86.5            |
| 605XT  | 8          | 10         | 83.8            |
| 605XT  | 12         | 0          | 85.7            |
| 605XT  | 12         | 10         | 82.1            |

### 2.3 微孔膜结构有序性分析

利用 XRD 仪对拉伸后薄膜结构有序性进行分析, 图 4 是两种原料在相同拉伸工艺 (纵向拉伸倍率 × 横向拉伸倍率为 5 倍 × 0 倍, 纵向拉伸率 × 横向拉伸倍率为 5 倍 × 7.5 倍) 下得到的 PTFE 微孔膜的二维 XRD 谱图, 图中垂直方向为纵向拉伸方向。由图可见, 单向拉伸的 DF-204 产品沿拉伸方向有明显取向, 经过横向拉伸后, 取向程度有所下降, 无序性提升; 相比之下, 605XT 薄膜具有相似的



DF-204, 纵向拉伸倍率 × 横向拉伸倍率:

a—5 倍 × 0 倍; b—5 倍 × 7.5 倍

Teflon 605XT, 纵向拉伸倍率 × 横向拉伸倍率:

c—5 倍 × 0 倍; d—5 倍 × 7.5 倍

图4 不同试样的 XRD 曲线

结果, 但单向拉伸薄膜的取向程度更高, 在施加横向拉伸后的降低趋势更为明显, 薄膜均匀程度更高, 这与 SEM 的测试结果一致。

### 2.4 微孔膜透气性能分析

微孔膜的微观结构直接影响其透气性能。在经过拉伸后, 两种原料制得的微孔膜的透气速率见表 3。在单向拉伸过程中, DF-204 薄膜随着拉伸倍

表 3 拉伸倍率对薄膜透气性能的影响

| 原料     | 纵向拉伸倍率 / 倍 | 横向拉伸倍率 / 倍 | 透气值 / ( $\text{s} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) |
|--------|------------|------------|---------------------------------------------|
| DF-204 | 5          | 0          | 3.23                                        |
| DF-204 | 5          | 3          | 0.72                                        |
| DF-204 | 5          | 5          | 0.45                                        |
| DF-204 | 5          | 7          | 0.11                                        |
| DF-204 | 5          | 10         | 0.16                                        |
| DF-204 | 8          | 0          | 0.93                                        |
| DF-204 | 8          | 3          | 0.49                                        |
| DF-204 | 8          | 5          | 0.40                                        |
| DF-204 | 8          | 7          | 0.40                                        |
| DF-204 | 8          | 10         | 0.55                                        |
| DF-204 | 12         | 0          | 0.23                                        |
| DF-204 | 12         | 3          | 0.13                                        |
| DF-204 | 12         | 5          | 0.15                                        |
| DF-204 | 12         | 7          | 0.39                                        |
| DF-204 | 12         | 10         | 0.41                                        |
| 605XT  | 5          | 0          | 3.31                                        |
| 605XT  | 5          | 10         | 0.70                                        |
| 605XT  | 8          | 0          | 0.99                                        |
| 605XT  | 8          | 10         | 0.47                                        |
| 605XT  | 12         | 0          | 0.19                                        |
| 605XT  | 12         | 10         | 0.11                                        |

率的提高,单位厚度薄膜的透气性能提升,这是由于该条件下,拉伸倍率提高导致结点尺寸减小、分布变稀、单向纤维增长、膜孔径变大,膜阻力减小,透气性能随之增大。引入横向拉伸后,在拉伸倍率较低的情况下,拉伸增加了微孔数量,结点分布继续变稀,透气性能提高;但是达到一定的倍率后,横向纤维和纵向纤维大量交错,降低了微孔径,增加了气体穿过路径,透气性下降。

两种原料的产品进行比较,相同的加工工艺条件下其透气性能接近,但是在低拉伸倍率下,DF-204薄膜具有更快的单位厚度透气速率,高拉伸倍率下相反,这可能与605XT薄膜在高拉伸倍率下具有更优异的均匀性相关。

### 3 结论

经过对比,国产PTFE膜用分散树脂DF-204可用于制备拉伸微孔膜,其具有和Teflon 605XT相似的拉伸变化趋势:单向拉伸得到的条带状间隔分布状结点-纤维膜,双向拉伸得到结点无规分布的纤维膜,这些结点为树脂微球团聚形成,纤维是由从晶区中被拉出的缠结分子构成;随拉伸倍率的提升,孔径先增后减,单位厚度内的透气性能同步正比变化,薄膜内聚合物的结晶度逐步下降。在实验条件下,对比Teflon 605XT产品,DF-204薄膜在较低拉伸倍率下具有相近的性能,高拉伸倍率下的均匀性有待提高,在实际使用和生产中需要更为严苛的加工条件,如更高的加工温度等。

虽然我国的PTFE工业起步较晚,但近年来在以注射料、膜用料等为代表的诸多方面已经取得了长足的进步,在中低端市场已经自给自足并实现出口,期望在高端产品早日实现国产替代进口。

### 参考文献

- [1] Roina Y, Auber F, Hocquet D, et al. PTFE functionalization for medical applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20(3):100412.
- [2] 李栋. 聚四氟乙烯材料在石油行业中的应用[J]. *浙江化工*, 2019, 50(2):10-15, 37.  
Li Dong. Research and application of polytetrafluoroethylene in petroleum industry[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2019, 50(2):10-15, 37.
- [3] 张志. 纺织基柔性可穿戴纳米发电机的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.  
Zhang Zhi. Preparation and performance analysis of flexible and wearable textile based nanogenerator[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.

- [4] 张国鑫, 陈自兰, 王亮, 等. 氟聚合物工业发展综述[J]. *有机氟工业*, 2016(1):51-57.  
Zhang Guoxin, Chen Zilan, Wang Liang, et al. Summary on development of fluorine-based polymer industry[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2016(1):51-57.
- [5] 刘睿. 基于聚四氟乙烯微孔滤膜的柔性湿度传感器研究[D]. 江苏: 东南大学, 2018.  
Liu Rui. Research on flexible humidity sensors based on PTFE microporous membrane[D]. Jiangsu: Southeast University, 2018.
- [6] 董彪. 电流互感器用聚四氟乙烯薄膜空间电荷特性及电气性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.  
Dong Biao. Research on space charge characteristics and electrical properties of polytetrafluoroethylene films for current transformer[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [7] 肖光辉, 詹申, 王玉柱, 等. 即穿型人造血管与膨化聚四氟乙烯人造血管在建立血管通路中的应用[J]. *临床肾脏病杂志*, 2019, 19(12), 901-906.  
Xiao Guanghui, Zhan Shen, Wang Yuzhu, et al. Application of self-sealing vascular graft and expanded polytetrafluoroethylene vascular graft in establishment of vascular access[J]. *Journal of Clinical Nephrology*, 2019, 19(12):901-906.
- [8] Ye Jiaye, Yu Shuhui, Zheng Chunhua, et al. Advanced hybrid membrane for vanadium redox flow battery created by polytetrafluoroethylene layer and functionalized silicon carbide nanowires[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427:131413.
- [9] 沈雅菲, 黄斌香, 黄磊. 聚四氟乙烯微孔薄膜(PTFE)制造技术及应用[J]. *山东化工*, 2012, 41(12):51-53, 56.  
Shen Yafei, Huang Binxiang, Huang Lei. Manufacturing technology and application of polytetrafluoroethylene microporous film[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2012, 41(12):51-53, 56.
- [10] 田普锋. 聚四氟乙烯拉伸微孔膜的制备、结构与性能[D]. 陕西: 西北工业大学, 2006.  
Tian Pufeng. Structure and property of microporous polytetrafluoroethylene membrane by stretching[D]. Shanxi: North-western Polytechnical University, 2006.
- [11] 李奔, 朱光明, 李素琴. 拉伸工艺对聚四氟乙烯结构和性能的影响[J]. *中国塑料*, 2020, 34(1):1-5.  
Li Ben, Zhu Guangming, Li Suqin. Effect of stretching process on structure and properties of polytetrafluoroethylene[J]. *China Plastics*, 2020, 34(1):1-5.
- [12] 郑诗春. 聚四氟乙烯薄膜性能及其复合织物工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.  
Zheng Shichun. PTFE film properties and its compound fabric process research[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [13] 宋双, 周明, 庄超, 等. 聚四氟乙烯拉伸微孔膜制备工艺探索[J]. *四川化工*, 2015, 18(2):21-24.  
Song Shuang, Zhou Ming, Zhuang Chao, et al. The explore of the preparation and the application of extending PTFE porous

- membrane[J]. Sichuan Chemical Industry, 2015, 18(2):21–24.
- [14] 李栋. 聚四氟乙烯双向拉伸膜生化隔离防护服的研究[J]. 山东化工, 2015, 44(13):53–57.
- Li Dong. Research on biaxially oriented polytetrafluoroethylene film biochemical isolation protective clothing[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(13):53–57.
- [15] 陈珊妹, 李敖琪. 双向拉伸 PTFE 微孔膜的制备及其孔性能[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(2):19–22.
- Chen Shanmei, Li Aoqi. Preparation and pore performance of biaxial stretching PTFE microporous membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2003, 23(2):19–22.
- [16] 蔡海锋. 制备聚四氟乙烯微孔膜的关键技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- Cai Haifeng. Study on key technologies of preparing polytetrafluoroethylene porous membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [17] 王新木, 刘宝林, 李德华, 等. 膨体聚四氟乙烯膜在牙种植体周围骨缺损中的应用[J]. 中国口腔颌面外科杂志, 2003, 1(1):28–30.
- Wang Xinmu, Liu Baolin, Li Dehua, et al. Clinical report on the guided bone regeneration technique used in peri-implants bone defects with e-PTFE membrane[J]. China Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 2003, 1(1):28–30.
- [18] 何正兴. 国产聚四氟乙烯纤维的特性与应用[J]. 合成纤维, 2007, 36(4):16–18.
- He Zhengxing. Characteristics and applications of local made polytetrafluoroethylene fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2007, 36(4):16–18.
- [19] 罗衍慧, 邓新华, 孙元, 等. 功能化聚四氟乙烯微孔膜研究进展[J]. 中国塑料, 2009, 23(5):20–25.
- Luo Yanhui, Deng Xinhua, Sun Yuan, et al. Progress in functionalized PTFE porous membrane[J]. China Plastics, 2009, 23(5):20–25.
- [20] 周洋, 杨青芳, 张恒. 聚四氟乙烯微孔膜的改性进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(1):66–69, 75.
- Zhou Yang, Yang Qingfang, Zhang Heng. Modification progress of PTFE porous membranes[J]. Development and Application of Materials, 2011, 26(1):66–69, 75.
- .....
- (上接第 116 页)
- [17] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shanger, et al. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) (PEEKK)[J]. European Polymer Journal, 1997, 33(9):1 405–1 414.
- [18] Descamps N, Fernandez F, Heijboer P, et al. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) copolymerized with various amounts of isosorbide[J]. Applied Sciences, 2020, 10(3). Doi:10.3390/app10031046.
- [19] Shyr T W, Tung C H, Cheng W S, et al. The crystallization rate and morphological structure of poly(ethylene/trimethylene terephthalate) copolyesters under isothermal melt-crystallization and cold-crystallization[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(7). DOI:10.1007/s10965-013-0186-5.
- [20] Henricks J, Boyum M, Zheng W. Crystallization kinetics and structure evolution of a polylactic acid during melt and cold crystallization[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120(3):1 765–1 774.
- [21] Righetti M C, Laus M, Di Lorenzo M L. Rigid amorphous fraction and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(6):1 365–1 374.
- [22] Kong Y, Hay J N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer, 2003, 44:623–633.
- [23] Zheng Kang, Yao Xiayin, Chen Lin, et al. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/attapulgit nanocomposites studied by step-scan DSC[J]. Journal of Macromolecular Science Part B:Physics, 2009, 48(2):318–328.