

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.021

拉伸温度对聚四氟乙烯微孔膜结构和性能的影响

权慧¹, 姜超¹, 徐毅辉², 高达利¹, 徐萌¹, 任月明¹, 王国清¹, 张师军¹

(1. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013; 2. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728)

摘要: 采用双向拉伸法制备了聚四氟乙烯 (PTFE) 微孔膜, 利用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、X 射线衍射仪和透气度仪分别研究了横向拉伸温度对微孔膜的微观形貌、熔融与结晶行为、取向和透气性能的影响。结果表明, PTFE 微孔膜有明显的温度依赖性, 横向拉伸温度升高, PTFE 分子链活动能力增强, 晶片更易解缠, 因而微孔膜的原纤更容易被拉长, 结点更容易被拉开, 孔径变大。横向拉伸可降低微孔膜的取向度, 但横向拉伸温度对微孔膜的熔融与结晶行为和取向行为影响较小。随着横向拉伸温度的提高, PTFE 微孔膜的孔径变大, 透气性能变好。

关键词: 聚四氟乙烯; 微孔膜; 双向拉伸; 拉伸温度

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0113-05

Effects of Stretching Temperature on Structure and Properties of PTFE Microporous Membranes

Quan Hui¹, Jiang Chao¹, Xu Yihui², Gao Dali¹, Xu Meng¹, Ren Yueming¹, Wang Guoqing¹, Zhang Shijun¹

(1. Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100013, China;

2. China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100728, China)

Abstract : Polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membrane was prepared by biaxial stretching method. The effects of transverse stretching temperature on the micro-morphology, melting and crystallization behavior, orientation and air permeability of the microporous membrane were studied by scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, X-ray diffractometer and air permeability meter. The results show that PTFE microporous membrane has obvious temperature dependence. With the increases of transverse stretching temperature, the mobility of PTFE molecular chain is enhanced, and the wafer is easier to be unwrapped. Therefore, the fibrils of microporous membrane are easier to be stretched and the nodes are easier to be pulled apart, thus the pore size becomes larger. Transverse stretching can reduce the orientation of the microporous membrane, but transverse stretching temperature has little effect on the melting and crystallization behavior and orientation behavior of microporous membrane. With the increase of transverse stretching temperature, the pore diameter becomes larger, and the permeability of PTFE microporous membrane also increases.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; microporous membrane ; biaxial stretching ; stretching temperature

聚四氟乙烯 (PTFE) 微孔薄膜是 20 世纪 70 年代后期由美国 GORE 公司研制开发成功的^[1-4], 它以 PTFE 树脂粉末为原料, 经过一系列特殊工艺拉伸而成。其表面形态是具有蜘蛛网状的微孔结构, 由许多微纤维纠缠相连形成, 微纤维之间形成孔隙, 纤维束的连接处即为结点。该法制备的 PTFE 微孔膜具有孔径小、孔径分布均匀、相对密度小、表面光滑等特点。

PTFE 微孔膜的使用温度范围广, 耐化学腐蚀

性强, 摩擦系数小, 生物相容性好, 疏水性好, 在防水透湿织物、工业过滤及生物组织替代材料等领域有广泛的应用^[5-10]。尤其是近两年新冠疫情的大面积爆发, 对防护服、防护口罩等的需求巨大, PTFE 微孔膜具有较高的耐水压性能, 同时微孔能畅通地排出汗蒸气, 合适孔径尺寸的 PTFE 膜能够阻隔细菌病毒, 可经多次消毒或洗涤后重复使用, 特别适合于医护人员、消毒人员、清洁人员、疫区执行公务人员等穿用。

通信作者: 权慧, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为聚合物复合材料及薄膜

收稿日期: 2021-09-23

引用格式: 权慧, 姜超, 徐毅辉, 等. 拉伸温度对聚四氟乙烯微孔膜结构和性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 113-117, 122.

Quan Hui, Jiang Chao, Xu Yihui, et al. Effects of Stretching temperature on structure and properties of PTFE microporous membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 113-117, 122.

双向拉伸法制备的PTFE微孔膜与其它方法相比具有更高的孔隙率和强度,因此国内外学者开展了PTFE微孔膜加工工艺的一系列研究探索^[11-15]。制备PTFE微孔膜时,从原料选择、预混,到预成型、压延,最后脱脂/纵向拉伸、横拉定型等多个步骤,每一步工艺都会对最终产品的微观结构和性能产生或多或少的影响。张东娜等^[11]应用室温单向拉伸方法研究了不同拉伸长度下PTFE的微观形貌和力学性能,结果表明,PTFE的压缩回复性在拉伸后有了较大变化,压缩率明显提高。李奔等^[14]也采用单向拉伸的方法研究了拉伸工艺对PTFE结构和力学性能的影响,结果发现,提升拉伸温度与拉伸速率、增加拉伸长度均可以有效降低材料密度,增大孔隙率;随着拉伸长度的增加,材料的力学性能变化明显。

笔者通过异步双向拉伸法制备了不同拉伸倍率的PTFE微孔膜,研究了拉伸温度对PTFE微孔膜微观形态、熔融与结晶行为、取向和透气性能等的影响,从而为PTFE微孔膜的制备提供一定的理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE粉末:Teflon 605XT,美国Du Pont公司;
航空煤油:3[#],市售。

1.2 主要仪器与设备

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 试样制备

采用异步双向拉伸法制备PTFE微孔膜,具体步骤如下:将1 kg PTFE粉末与330 mL助挤剂航空煤油充分混合;在55℃条件下熟化10 h;经过压延,在210℃进行烘干并按照设定倍率(5,8,12倍)进行纵向(MD)拉伸(分别简称MD×5, MD×8, MD×12);分别在50,100,150,200℃拉伸温度条件下进行横向(TD)拉伸,拉伸倍率分别为4.5倍和

7.5倍(分别简称TD×4.5, TD×7.5),拉伸速率为100%/s。

1.4 性能测试与表征

SEM分析:取部分试样进行表面喷金处理,电子束加速电压为15 kV,用SEM观察试样的微观形貌。

DSC分析:氮气气氛,流速为20 mL/min,取5~8 mg试样放置于坩埚中,然后以10℃/min的升温速率将试样升温至380℃,记录微孔膜的熔融过程。

XRD分析:管电压45 kV,管电流0.95 mA,准直管尺寸0.5 mm, Cu K_α射线(波长0.1542 nm),二维面探测器分辨率为1024×1024,像素尺寸136 μm×136 μm。

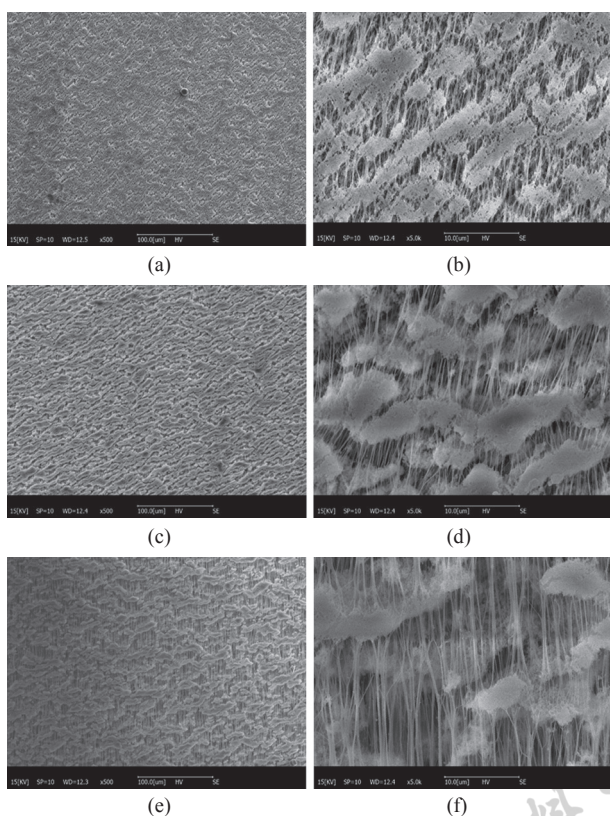
透气性能测试:通过测试透气速率(即气体通过单位厚度薄膜所需要的时间)对PTFE微孔膜的透气性能进行定量表征,裁取5 cm×5 cm试样置于透气度仪中,测试头内径约2.87 cm,透气量100 mL,所得Gurley值除以样品厚度,得到薄膜的透气速率。

2 结果与讨论

2.1 纵向拉伸PTFE微孔膜形貌分析

PTFE原料经过挤压工艺,PTFE分子以纤维状顺着挤压方向排列并堆积,形成带状的压延膜片,当对膜片进行拉伸时,PTFE分子被伸展膨化,形成单向拉伸PTFE膨化膜^[4,10]。PTFE拉伸成带状结晶结构所需的活化能很低,在室温和熔点之间均可进行。对PTFE试样进行纵向拉伸(平行于压延方向),所得PTFE微孔膜微观形貌的SEM照片如图1所示。

从图1可以看到,经过纵向拉伸以后,PTFE薄膜均形成典型的“结点-原纤”微孔结构,结点由PTFE粒子团聚而成,由纤维相互连接,并垂直于拉伸方向排列;而原纤在拉伸作用下由结点抽出,沿拉伸方向取向,具有一定的间隔平行排列。纵向拉伸后,PTFE的微孔分布整体比较均匀。随着拉伸倍率的增加,结点发生破裂,结点间的距离明显增大,更多的小“结”被从大“结”中分裂出来。当拉伸倍率由5倍提高到12倍时,结点间的横向间距由约1 μm大幅提高到15 μm左右,纵向间距也由原先的约4 μm增加到15 μm左右。原纤的长度大幅增加,直径明显变小,原纤之间的孔径明显变大。



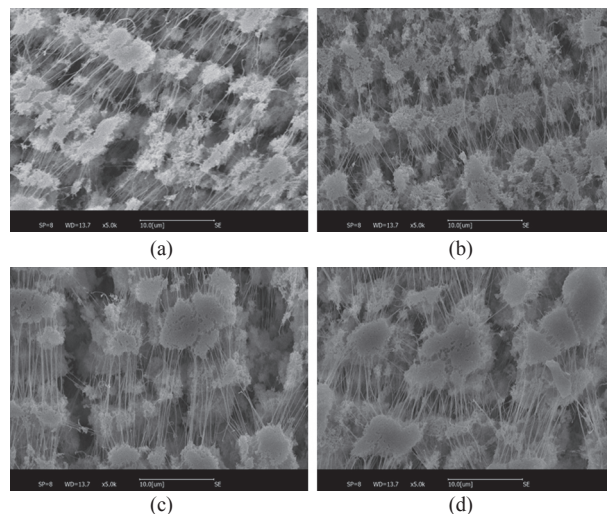
拉伸倍率: a, b—MD × 5; c, d—MD × 8; e, f—MD × 12
放大倍数: a, c, e—500 倍; b, d, f—5 000 倍

图1 纵向拉伸后 PTFE 微孔膜微观形貌的 SEM 照片

2.2 横向拉伸温度对 PTFE 微孔形貌的影响

PTFE 基带具有明显的温度敏感性^[14-15],在较低温度下也可进行拉伸,因此,研究了横向拉伸温度对 PTFE 微孔膜微观形态和性能的影响。在拉伸倍率为 8 倍、温度为 210℃ 条件下进行纵向拉伸后,固定横向拉伸倍率为 4.5 倍,在不同温度下分别对试样进行横向拉伸,所得微孔膜的微观形貌如图 2 所示。

从图 2 可看出,在低温(50℃)横向拉伸时,PTFE 微孔膜的原纤和结点都进一步被拉开,与未横向拉伸的微孔膜相比较,结点进一步被分裂成小的“结”,结点横向尺寸显著减小,由横向拉伸前的长条状(见图 1)变成了球状(见图 2),小结点明显增多,微孔孔径也有明显增加;逐渐提高拉伸温度,原纤更容易被进一步拉开,结点也进一步缩小,在横向拉力的作用下,原本沿纵向排列的原纤,其排列方向也有所变化,发生了倾斜,且有被拉长的趋势,在被分裂的结点间也出现了一些短的横向微纤。其它纵向拉伸倍率的 PTFE 微孔膜也存在类似的情况,表明原纤的伸长和结点的缩小对温度有较强的依赖性,温度越高,原纤越容易被横向拉伸,结点也越容易分裂。

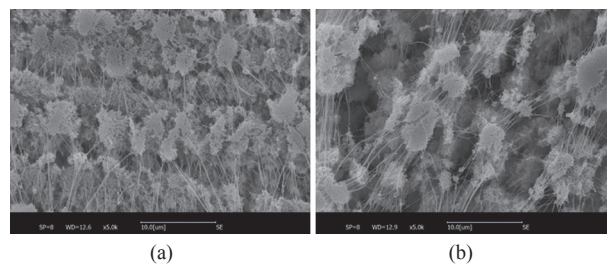


横向拉伸温度: a—50℃; b—100℃; c—150℃; d—200℃

拉伸倍率及温度: MD × 8 (210℃), TD × 4.5

图2 先纵向拉伸再在不同温度下进行拉伸倍率 4.5 倍的横向拉伸后 PTFE 微孔膜微观形貌的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

将横向拉伸倍率提高为 7.5 倍,分别在不同温度下进行横向拉伸,其结果与低倍率横向拉伸时类似,随着横向拉伸温度的增加,原纤更容易被拉伸,结点也更容易被分裂变小,结点直径降至 5 μm 以内。但当横向拉伸温度较低时,由于横向拉伸倍率过大,原纤出现了被拉断的现象,如图 3a 所示,而这种现象在高温横向拉伸时得到明显改善,被拉断的纤维数明显减少,如图 3b 所示。



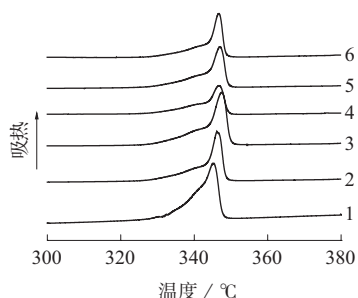
拉伸倍率及温度: MD × 8 (210℃), TD × 7.5

拉伸温度: a—50℃; b—200℃

图3 先纵向拉伸再在不同温度下进行拉伸倍率 7.5 倍的横向拉伸后 PTFE 微孔膜微观形貌的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

2.3 横向拉伸温度对 PTFE 微孔膜熔融与结晶行为的影响

适用于制备拉伸微孔膜的 PTFE 树脂须在 $(347 \pm 3)^\circ\text{C}$ 有显著的熔融吸收峰,并且在稍低于这个温度处伴随着一稍高或稍低的吸收峰^[16]。拉伸用 PTFE 分子具有较高的结晶度,但是分子链间的结合力极弱,因而分子链很容易在剪切力作用下被拉出晶区形成微细的原纤,从而降低其结晶度。PTFE 原料及不同条件下制备的微孔膜的 DSC 曲线



1—PTFE 原料; 2—MD×8 (210℃);
3—MD×8 (210℃), TD×4.5 (50℃);
4—MD×8 (210℃), TD×4.5 (100℃);
5—MD×8 (210℃), TD×4.5 (150℃);
6—MD×8 (210℃), TD×4.5 (200℃)

图4 先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后
PTFE 微孔膜的熔融曲线

如图4所示。

从图4可以看出, PTFE 原料的熔融吸收峰位于 330~350℃之间, 峰形较宽, 是由折叠链段晶区熔融的松弛峰(低温)和线状链段晶区熔融的尖峰(高温 343℃)叠加而成的。在拉伸作用下, 低温区的熔融峰强度比例降低, 表明拉伸过程中, 纤维由折叠片晶中牵引而出。在不同温度下进行横向拉伸时, 低温区的熔融峰占比变化不明显。

由于单位质量聚合物的熔融焓 (ΔH_f) 与结晶度 (X_c) 是正相关的^[17], 因此利用 DSC 曲线可以计算 PTFE 样品的 X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_f 为单位质量样品的熔融焓, 可由 DSC 的熔融曲线得到, $\Delta H_{f100\%}$ 为标准熔融热焓, 即 100% 结晶物的熔融焓。根据文献 [18] 报道, PTFE 的 $\Delta H_{f100\%}$ 为 82 J/g。经过计算得到 PTFE 的结晶度, 结果见表1。

表1 先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后

PTFE 微孔膜的 DSC 数据

试样名称	拉伸倍率	横向拉伸温度 / °C	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
原料	-	-	345.2	74.95	91.4
微孔膜	MD×8	-	346.2	57.47	70.1
		50	347.5	57.02	69.5
	MD×8 TD×4.5	100	347.0	57.13	69.7
		150	346.8	56.29	68.6
		200	346.7	55.90	68.2

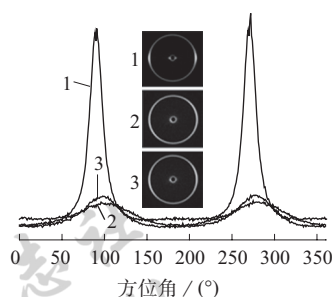
注: 纵向拉伸温度为 210℃。

由表1可知, PTFE 原料具有较高的结晶度, 在 210℃纵向拉伸后, 结晶度显著降低, 这是由于拉伸作用使 PTFE 分子链从折叠晶片牵引而形成微

纤。再在不同温度条件下对 PTFE 微孔膜进行横向拉伸后, ΔH_f 均有所降低, 熔融温度 (T_m) 先略有升高后又有所下降, 但总体变化不大。横向拉伸后, 微孔膜的结晶度略有下降, 随着横向拉伸温度的升高, 结晶度呈现下降趋势, 但总体降幅很小, 表明横向拉伸温度对结晶度的影响并不明显。其它纵向拉伸倍率的 PTFE 微孔膜也有类似结果。

2.4 横向拉伸温度对微孔膜取向的影响

先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后 PTFE 微孔膜的 XRD 曲线如图5所示。



1—MD×5 (210℃); 2—MD×5 (210℃), TD×7.5 (50℃);
3—MD×5 (210℃), TD×7.5 (200℃)

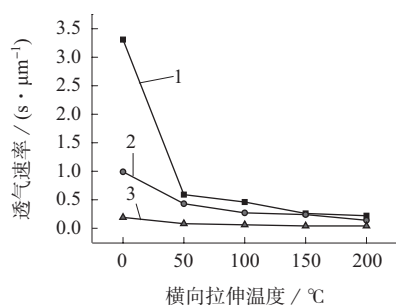
图5 先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后
PTFE 微孔膜的 XRD 曲线

从图5可以看到, 纵向拉伸后的 PTFE 微孔膜沿拉伸方向具有较明显的取向, 曲线上有两个强度较大的衍射尖峰, 再经过横向拉伸后, 衍射峰强度显著减小, 取向程度明显下降, 无序性提升。而衍射峰面积的显著减小表明横向拉伸后 PTFE 微孔膜的结晶度也在变小, 这是由于在拉伸过程中, 折叠的 PTFE 分子链被从晶区拉出形成原纤, 减少了晶区的占比, 从而降低了结晶度。然而, 横向拉伸过程中, 拉伸温度对微孔膜的取向没有明显的影响, 50℃和 200℃横向拉伸的两条曲线差别不大, 表明横向拉伸温度对 PTFE 微孔膜的取向和结晶度没有显著的影响, 这与 DSC 分析结果是一致的。

2.5 横向拉伸温度对 PTFE 微孔膜透气性能的影响

微孔膜的结构(孔的尺寸、均匀性等)决定了薄膜的透气性能。以透气速率对透气性能进行定量表征, 研究先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后 PTFE 微孔膜的透气性能, 结果如图6所示。

从图6可以看到, 随着纵向拉伸倍率提高, 气体的透气速率明显减小, 当纵向拉伸倍率从 5 倍提高到 12 倍时, 透气速率从 3.31 s/μm 降至 0.19 s/μm, 这是因为拉伸倍率提高后微孔膜的孔径变大, 通过一定量的气体的时间缩短, 因此透气性变好。



1—MD × 5 (210°C), TD × 4.5; 2—MD × 8 (210°C), TD × 4.5;

3—MD × 12 (210°C), TD × 4.5

图6 先纵向拉伸再在不同温度下横向拉伸后 PTFE 微孔膜的透气性能再横向拉伸 4.5 倍后, PTFE 微孔膜的透气速率都显著降低,主要是由于横向拉伸起到了扩孔的作用,孔径增加使得透气性能更好。随着横向拉伸温度的提高,PTFE 微孔膜的透气速率逐渐降低,但降幅相对变小,尤其是纵向拉伸倍率较高的 PTFE 微孔膜,表明 PTFE 微孔膜的透气性能随着横向拉伸温度的提高整体有所改善,这与微孔膜微观形貌的分析结果是一致的。随着拉伸温度的提高,原纤被拉开,孔径在增大,因而透气性能变好。当纵向拉伸倍率为 12 倍时,由于纵向拉伸时倍率较高,原纤尺寸较细,因而在进行横向拉伸时原纤容易被拉断,其透气速率下降并不明显,但总体趋势与纵向拉伸倍率 5 倍和 8 倍的 PTFE 微孔膜一致。

3 结论

通过异步双向拉伸法制备了 PTFE 微孔膜,研究了拉伸温度对微孔膜微观形貌、熔融与结晶行为、取向和透气性能的影响。结果表明:

(1) 双向拉伸法制备的 PTFE 微孔膜具有典型的“结点-原纤”结构。

(2) 随着拉伸过程的展开,原纤被拉长,结点分裂成更小的尺寸,PTFE 微孔膜有明显的温度依赖性,横向拉伸温度升高,PTFE 分子链活动能力增强,晶片更易解缠,从而微孔膜的原纤更容易被拉长,结点更容易被拉开,孔径变大。

(3) 横向拉伸温度对微孔膜的熔融与结晶行为影响不明显,横向拉伸可显著降低微孔膜的取向,但横向拉伸温度对取向没有明显作用。

(4) 随着横向拉伸温度的提高,PTFE 微孔膜的孔径逐渐变大,气体通过薄膜的时间变短,透气性能变好。

参考文献

[1] Gore R W. Process for producing porous products:US3953566[P]. 1976-04-27.
[2] Gore R W. Products and process therefor:US4187390[P]. 1980-02-05.

[3] Roina Y, Auber F, Hocquet D, et al. ePTFE functionalization for medical applications[J]. Materials Today Chemistry, 2021, 20. doi:10.1016/j.mtchem.2020.100412.
[4] Feng Shasha, Zhong Zhaoxiang, Wang Yong, et al. Progress and perspectives in PTFE membrane:preparation, modification, and applications[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549:332-349.
[5] Sina E. Expanded PTFE applications handbook:Technology, manufacturing and applications[M]. Kidlington:Elsevier Inc, 2017.
[6] 杨俊秋,周飞,陈少艾,等.膨体聚四氟乙烯的性能与应用现状[J].塑料制造,2014(8):76-79.
Yang Junqiu, Zhou Fei, Chen Shaoai, et al. Property and application status of expended polytetrafluoroethylene[J]. Plastics Manufacture, 2014(8):76-79.
[7] 李丽.聚四氟乙烯微孔膜的研究进展[J].山东化工,2014, 43(11):88-89.
Li Li. Advances in porous PTFE membrane research[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(11):88-89.
[8] 徐博,朱光明,任芳,等.膨化聚四氟乙烯材料的制备与性能研究[J].中国塑料,2015,29(2):22-26.
Xu Bo, Zhu Guangming, Ren Fang, et al. Preparation and property of expanded polytetrafluoroethylene material[J]. China Plastics, 2015, 29(2):22-26.
[9] 赫新敏,杨元,黄斌香.聚四氟乙烯微孔膜及纤维[M].北京:化学工业出版社,2011.
He Xinmin, Yang Yuan, Huang Binxiang. Microporous polytetrafluoroethylene membrane and its fiber[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
[10] 李奔,朱光明,李素琴.膨体聚四氟乙烯的制备及应用[J].中国塑料,2019,33(2):138-143.
Li Ben, Zhu Guangming, Li Suqin. Preparation and application of expanded polytetrafluoroethylene[J]. China Plastics, 2019, 33(2):138-143.
[11] 张冬娜,寇开昌,张宇,等.拉伸处理对聚四氟乙烯性能的影响[J].航空材料学报,2013,33(6):57-61.
Zhang Dongna, Kou Kaichang, Zhang Yu, et al. Effect of stretching on properties of polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(6):57-61.
[12] Tang Hongyan, He Jun, Hao Liting, et al. Developing nanofiltration membrane based on microporous poly(tetrafluoroethylene) substrates by bi-stretching process[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 524:612-622.
[13] Shi Yudong, Hu Ying, Shen Jiabin, et al. Optimized microporous structure of ePTFE membranes by controlling the particle size of PTFE fine powders for achieving high oil-water separation performances[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 629. doi: 10.1016/j.memsci.2021.119294.
[14] 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.

- Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1):1-12.
- [7] Biresaw G, Carriere C J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch / biodegradable poly-mer blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, 2001, 39:920-930.
- [8] 程俊梅, 于广水, 赵树高, 等. 动态热力学分析法评估短纤维 / 橡胶复合材料界面粘合效果 [J]. *橡胶工业*, 2006, 53(3):139-142.
- Cheng Junmei, Yu Guangshui, Zhao Shugao, et al. Evaluation of adhesive effect on short fiberrubber interface by DTMA[J]. *China Rubber Industry*, 2006, 53(3):139-142.
- [9] 李金亮, 高小茹. 不同温度下国产 T800 / 双马来酰亚胺树脂预浸料的力学性能研究 [J]. *纤维复合材料*, 2020, 37(2):16-18.
- Li Jinliang, Gao Xiaoru. Study on the mechanical resistance of domestic-made T800 / bismaleimide resin prepreg at different temperature[J]. *Fiber Composites*, 2020, 37(2):16-18.
- [10] 刘斌, 杨兰田, 李芳, 等. 双马来酰亚胺树脂 / T700 碳纤维复合材料性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(11):117-120.
- Liu Bin, Yang Lantian, Li Fang, et al. Research on properties of bismaleimide / T700 carbon fiber resin composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(11):117-120.
- [11] 周春华, 刘威, 张志谦, 等. CF / PMR-15 复合材料界面的湿热稳定性研究 [J].
- Zhou Chunhua, Liu Wei, Zhang Zhiqian, et al. Study of moisture-stability of CF / PMR-15 matrix interface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(4):133-138.
- [12] Ray B C, Rathore D. Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites:Critical concepts and comments[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209:68-83.
- [13] Kim R Y, Donaldson S L. Experimental and analytical studies on the damage initiation in composite laminates at cryogenic temperatures[J]. *Composite Structures*, 2006, 76(1-2):62-66.
- [14] Kim M-G, Kang S-G, Kim C-G, et al. Tensile response of graphite / epoxy composites at low temperatures[J]. *Composite Structures*, 2007, 79(1):84-89.
- [15] 罗云烽, 李阳, 肇研, 等. 国产 T800 级碳纤维表面特性及其复合材料微观界面性能 [J]. *材料工程*, 2014(9):83-88.
- Luo Yunfeng, Li Yang, Zhao Yan, et al. Surface characteristics of domestic T800 grade carbon fiber and microscopic interphase properties of composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(9):83-88.
- [16] Yao Lirui, Li Min, Wu Qing, et al. Composite of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber / BMI and fiber / epoxy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263:326-333.
- [17] 李文彬, 苏欢, 王珂, 等. 连续管检测系统及设计方案 [J]. *石油矿场机械*, 2010, 39(2):48-52.
- Li Wenbin, Su Huan, Wang Ke, et al. Inspection system of coiled tubing and design tentative[J]. *Oil Field Equipment*, 2010, 39(2):48-52.
- =====
- (上接第 117 页)
- Li Ben, Zhu Guangming, Li Suqin. Effect of stretching process on structure and properties of polytetrafluoroethylene[J]. *China Plastics*, 2020, 34(1):1-5.
- [15] 王永军, 郭玉梅, 张华鹏. PTFE 薄膜的横向非均匀拉伸行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(12):141-144.
- Wang Yongjun, Guo Yumei, Zhang Huapeng. Transversely stretching behavior of PTFE membrane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(12):141-144.
- [16] 田普峰, 寇开昌, 丁美平, 等. 聚四氟乙烯拉伸微孔膜的结构与性能 [J]. *中国塑料*, 2006, 20(4):59-61.
- Tian Pufeng, Kou Kaichang, Ding Meiping, et al. Structure and property of porous polytetrafluoroethylene membrane prepared by stretching[J]. *China Plastics*, 2006, 20(4):59-61.
- [17] Kong Y, Hay J N. The Enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymer as measured by DSC[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(8):1 721-1 727.
- [18] 赵凯. 四针状氧化锌晶须填充聚四氟乙烯复合材料的制备和性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- Zhao Kai. Study on preparation and properties T-ZnO_n filled polytetrafluoroethylene composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2011.