

同步 X 射线散射技术研究变温及拉伸后 聚四氟乙烯的微观结构变化

沙飞翔^{1,2} 程国君¹ 田丰^{2,3} 唐忠锋²

¹(安徽理工大学材料科学与工程学院 淮南 232001)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

³(中国科学院上海高等研究院 上海 201210)

摘要 聚四氟乙烯 (PTFE) 在变温及拉伸下的微观结构变化研究, 对于其服役过程中的失效机制分析具有重要意义。本文采用同步 X 射线散射技术原位在线研究 PTFE 在变温处理 (25~300 °C) 以及常温和变温 (25~175 °C) 单轴拉伸下的微观结构变化。结果表明: PTFE 的散射强度随温度而增加, 不完全晶体逐渐熔融; 常温单轴拉伸 PTFE 在低应变下分子链发生倾斜, 片晶沿拉伸方向滑移和转动; 在恒定应力的单轴拉伸过程中, 随温度升高, PTFE 中不完全晶体逐渐熔融, 受应力作用片晶被破坏, 在其发生 α 转变之后, 其片晶由于非晶部分分子链运动的解冻而被进一步破坏。

关键词 聚四氟乙烯, 微观结构, 同步辐射, X 射线小角散射, 超小角 X 射线散射

中图分类号 O434

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0032

Analysis of microstructural deformation in polytetrafluoroethylene under heating or stretching conditions by synchrotron X-ray scattering

SHA Feixiang^{1,2} CHENG Guojun¹ TIAN Feng^{2,3} TANG Zhongfeng²

¹(College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

³(Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

ABSTRACT The analysis of microstructure deformation in polytetrafluoroethylene (PTFE) under heating or stretching conditions is essential to determine the failure mechanism. This study employed the synchrotron X-ray scattering technique to study microstructural deformation in PTFE under heating (25~300 °C), different strains at room temperature, and constant stress at variable temperatures (25~175 °C). The results indicate that the scattering intensity of PTFE increases with an increase in the temperature, and the imperfect crystals gradually

基金资助: 国家重点研发计划 (2019YFF0302201) 和哈尔滨工业大学空间环境材料行为及评价技术国防科技重点实验室项目 (6142910190203) 资助

第一作者: 沙飞翔, 男, 1997年7月出生, 目前为安徽理工大学和中国科学院上海应用物理研究所联合培养硕士研究生, 材料化学工程专业

通信作者: 程国君, 博士, 教授, 硕士生导师, E-mail: chengguojun0436@126.com; 唐忠锋, 博士, 研究员, 博士生导师, E-mail: tangzhongfeng@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2022-03-16; 修回 2022-04-27

Supported by National Key R&D Program of China (2019YFF0302201) and National Key Laboratory of Materials Behavior and Evaluation Technology in Space Environment, Harbin Institute of Technology (6142910190203)

First author: SHA Feixiang (male) was born in July 1997. Now he is a graduate student of Anhui University of Science and Technology and Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, majoring in material chemical engineering

Corresponding author: CHENG Guojun, doctoral degree, professor, master's supervisor, E-mail: chengguojun0436@126.com; TANG Zhongfeng, doctoral degree, professor, doctoral supervisor, E-mail: tangzhongfeng@sinap.ac.cn

Received 16 March 2022; accepted 27 April 2022

melt. When PTFE was stretched under relatively lower strains at room temperature, its molecular chains tilted and lamellar crystals slid and rotated along the stretching direction. Moreover, when PTFE was stretched at constant stress and varying temperatures, its imperfect crystals gradually melted with an increase in the temperature and lamellar crystals were fractured by stress; the crystals were further fractured owing to the α -transition temperature caused by the movement of molecular chains in the amorphous regions.

KEYWORDS Polytetrafluoroethylene, Microstructure, Synchrotron Radiation, Small-angle X-ray scattering (SAXS), Ultra small-angle X-ray scattering (USAXS)

CLC O434

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有优异的耐高低温性、化学稳定性、电绝缘性、非黏附性及自润滑性, 因而被广泛应用于化工、机械、电子和医疗等诸多领域^[1-3]。自润滑 PTFE 可在无润滑油存在下工作, 因此常被用作轴承材料。然而, 由于 PTFE 材料的本身强度有限, 且摩擦过程中产生大量热, 导致 PTFE 易受温度和载荷等外在因素影响引起失效^[4-5]。PTFE 力学性能与温度、结晶度和应变等因素密切相关^[6-7], 因此, 可通过 PTFE 在不同温度及应变下的微观结构变化研究来实现其失效机制的评估。

同步辐射 X 射线散射技术是一种非破坏性的高分子材料结构表征技术, 具有亮度高、准直性好和偏振性高等优点^[8], 能实现高分子材料从亚纳米到数百纳米尺度结构同步原位在线检测^[9-11]。Luo 等^[12]联合小角 X 射线散射 (SAXS) 和 X 射线衍射等方法研究 PTFE 在不同温度下的拉伸变形机理, 发现拉伸会导致 PTFE 相变温度降低。Li 等^[13]采用 SAXS 和广角 X 射线散射 (WAXS) 对 PTFE 的形变行为进行研究, 发现其沿着拉伸方向产生新的取向。田丰等^[14]使用差示扫描量热联合 SAXS 和 WAXS 技术, 研究 PTFE 的颗粒尺寸和结晶度随吸收剂量的变化规律。SAXS 技术是研究 PTFE 微观结构变化的强有力手段, 但受限于传统 SAXS 技术的分辨率, 目前 PTFE 微观结构的研究

主要集中于 1~100 nm 尺度, 对于更大尺度范围内的微观结构在温度及拉伸过程中的变化未见报道。超小角 X 射线散射 (USAXS) 可通过对极小的散射角测量, 实现材料数百纳米尺度结构的测量。本实验首次使用具有更高分辨率的 USAXS 技术对 PTFE 数百纳米尺度的微观结构随温度与形变的变化规律进行表征。

本文基于同步辐射 X 射线散射技术, 采用 SAXS、WAXS 和 USAXS 研究 PTFE 在变温、常温单轴变拉伸与变温恒应力下的微观结构变化。首次采用分辨率更高、可探测尺度更广的 USAXS 原位在线研究 PTFE 在变温及拉伸条件下的结构变化, 为研究 PTFE 在服役工况的失效机制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

PTFE 薄片(分子量约为 1.6×10^6 , 厚度为 2.0 mm), 购于日本大金公司。

1.2 PTFE 的同步辐射 X 射线散射表征

SAXS、WAXS 原位实验在上海同步辐射光源 (SSRF) BL19U₂ 线站上进行, 实验装置示意图如图 1 所示。

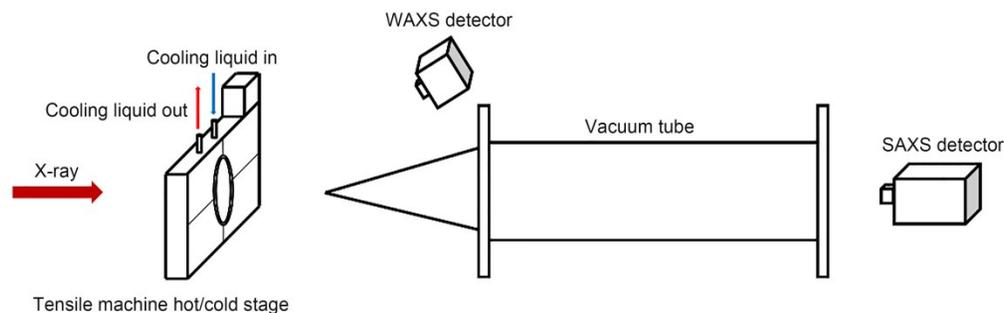


图1 同步辐射 X 射线散射测试装置示意图
Fig.1 Schematic diagrams of synchrotron X-ray scattering measuring device

PTFE 样被放置于定制的张力热台 (INS1907311, 美国INTEC公司)上, 升温速率为 $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $25\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温至目标温度后保温 10 min 后进行测试。其中, 入射 X 射线波长为 0.0932 nm , SAXS 样品到探测器距离为 5780 mm , 采用 Pilatus-1M (瑞士 Dectris 公司) 探测器探测小角散射信号, Pilatus-300KW (瑞士 Dectris 公司) 探测器探测广角散射信号, 数据采集时间为 1 s 。采用 USAXS 结合单轴拉伸对 PTFE 在不同应变与变温恒应力条件下的结构进行原位表征, 实验在 SSRF BL10U₁ 线站上进行, 常温单轴拉伸实验的拉伸速率为 $20.0\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ 。变温恒应力的单轴拉伸实验应力恒定为 5 N , 升温速率为 $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $25\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温至目标温度后保持 10 min 后进行测试。USAXS 原位测试的入射 X 射线波长为 0.124 nm , 样品到探测器距离为 27600 mm , 采用 Eiger4M (瑞士 Dectris 公司) 探测器探测小角散射信号, 数据采集时间为 1 s 。对 PTFE 的单轴拉伸实验中收集到的二维 SAXS 图案分别在 $165^{\circ}<\mu<195^{\circ}$ (赤道方向, 垂直于拉伸方向) 和 $75^{\circ}<\mu<105^{\circ}$ (子午线方向, 平行于拉伸方向) 上进行积分以表征 PTFE 拉伸过程中在不同拉伸方向上的结构变化, 其中 μ 是方位角。数据均经过归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 变温条件下 PTFE 的结构变化

图 2 为不同温度处理后 PTFE 的 SAXS 曲线, 其中横轴为散射矢量 q , 其与衍射角 θ 的关系为 $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, 其中, λ 为入射 X 射线的波长^[15], 纵

轴为散射强度 I 。一般将 PTFE 内由晶区和非晶区形成的独立区域称为散射体^[14]。

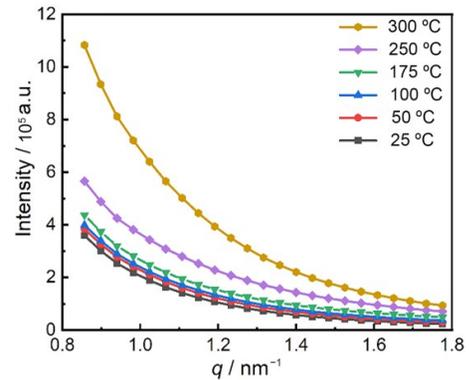


图 2 不同温度处理后 PTFE 的 SAXS 曲线
Fig.2 SAXS curves of PTFE treated at different temperatures

由图 2 所示, 随着温度升高, PTFE 散射强度逐渐增大, 这表明大尺寸散射体增加。在 PTFE 结晶过程中, 随熔体黏度的增加, 分子链活动性减小, 部分分子链来不及作充分调整, 结晶停留在不同阶段上。因此, PTFE 中存在完善程度不同的晶体。随着温度的升高, PTFE 中这些较不完全晶体逐渐熔融, 因而散射强度增大。此外, 由于 PTFE 中晶区和非晶区的热膨胀系数不同, 晶区和非晶区电子密度的差异随温度的升高而增大, 这亦可能导致其散射强度的增大^[16-17]。针对这一可能, 后续采用 WAXS 对此进行进一步研究。

PTFE 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上至其熔化温度时, 为六方晶型^[18]。图 3 为不同温度下热处理后 PTFE 的 WAXS 曲线, 在 2θ 约 19° 出现的为其 (100) 晶面衍射峰, 31° 左右的为其 (110) 晶面衍射峰, 36° 左右的为其 (200) 晶面衍射峰, $36^{\circ}\sim 42^{\circ}$ 左右出现了一个弥散峰, 归属为 PTFE 的非晶部分。

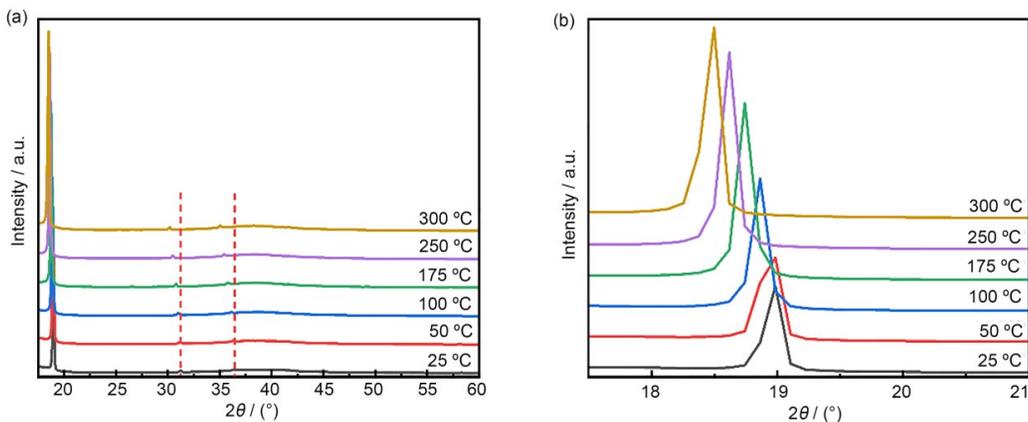


图 3 不同温度处理后 PTFE 的 WAXS 曲线, 图(b)为图(a)的局部放大
Fig.3 WAXS curves of PTFE treated at different temperatures, (b) shows a partial enlargement of (a)

从图3可以看出,随着温度的升高,衍射峰均向小角度方向偏移,峰强增加,衍射峰半高宽减小。这说明PTFE随温度的升高,晶粒尺寸总体上增大,不完全晶体逐渐熔融。结合变温PTFE原位SAXS与WAXS的结果,PTFE的熔融过程是一种边升温边熔融的过程,首先熔融为其不完全结晶的晶体。

2.2 PTFE在常温单轴拉伸后的结构变化

PTFE是一种无支链的线性高分子,其平行排列的链段结晶易形成周期性的结晶微区,其小角散射曲线将会出现一个极大值^[19]。若将这结晶微区之间的统计平均距离定义为长周期(L),则可通过小角散射曲线极大值所对应的散射矢量 q 利用Bragg公式($L = 2\pi/q$)来计算其长周期。但Li等^[20]

先前使用SAXS对PTFE的结构研究中未能在PTFE的SAXS曲线上发现明显的峰值,说明PTFE的结晶微区均匀分散在基体中,且结晶微区的距离具有非常宽的分布。图4分别为PTFE样品的SAXS和USAXS曲线,从图4(a)中未观测到明显的峰值,这与Li等^[20]研究结果一致。图4(b)的USAXS曲线上在 $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$ 的散射矢量处出现了一个极大值,这是由于PTFE的周期结构尺寸较大(约几百纳米),超出了传统的SAXS散射技术的可探测尺度范围,而符合USAXS散射技术可探测尺度范围。由于PTFE的较大的周期结构尺寸,所以本实验后续采用分辨率更高、可探测范围更广的USAXS对PTFE在拉伸过程中的结构变化进行研究。

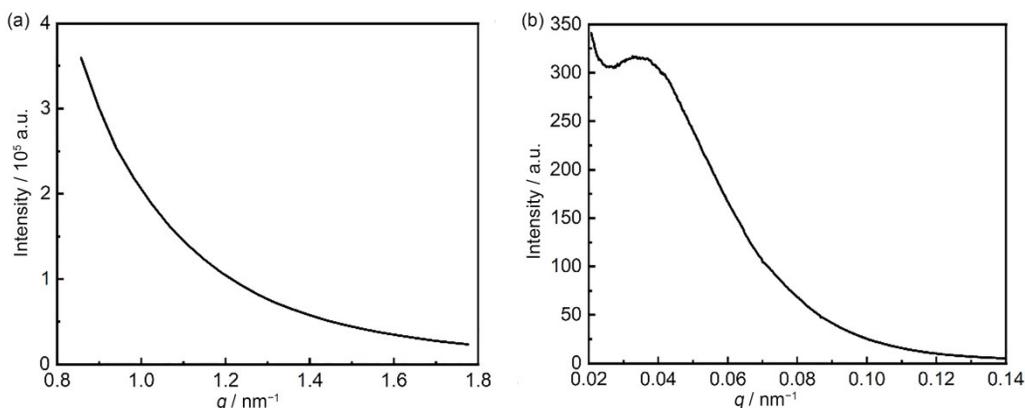


图4 PTFE的SAXS曲线(a)与USAXS曲线(b)
Fig.4 SAXS curve (a) and USAXS curve (b) of PTFE

图5为PTFE在不同拉伸应变下的USAXS二维图像。PTFE原样的二维散射图像呈现较明显的层线状图像,表示PTFE中的片晶堆砌结构随着单轴拉伸下PTFE应变的增大,该片晶堆砌结构逐渐向子午线方向的拉伸方向偏转,逐渐在子午线方向上出现取向结构。拉伸过程中散射图像从偏圆形转变为椭圆形的散射图案变化趋势与Li等^[20]使用SAXS对PTFE的原位拉伸结构演化的研究类似,这散射图案的变化归因于拉伸方向上的取向结构与孔隙的生成。不同的是在他们实验中,PTFE在0%~12%的应变下呈现的均是各向同性的散射图案。

为进一步研究PTFE在原位单轴拉伸过程中在不同拉伸方向上的微观结构变化,分别在赤道方向与子午线方向对PTFE在不同拉伸下的USAXS

二维散射图像进行积分处理,结果如图6所示。通常聚合物在拉伸过程中,其无定形分子链会沿着拉伸方向重新取向^[21]。PTFE分子链在拉力作用下将会滑动,导致其片晶断裂,破裂的分子链和被拉直的链段一起组成微丝结构^[22-24]。在Li等^[20]的研究中,将PTFE拉伸过程总结为PTFE无定形区分子链逐渐沿拉伸方向取向且原有片晶沿着拉伸方向形成新的结晶。本实验中,应变较小(50%以下)且图5中片晶堆砌结构逐渐向子午线方向的拉伸方向偏转。PTFE主要发生了片晶的倾斜与形变。

如图6所示,赤道方向上,其散射峰强度随应变先增大后减小,散射峰向 q 值较小的方向偏移。在5%的应变以下,PTFE分子链倾斜,片晶沿着拉伸方向滑移和转动,结晶微区的尺寸与间距趋

于统一，使得散射强度增强。随着拉伸的进行，片晶沿拉伸方向产生更大的倾斜、滑移和转动，片晶沿拉伸方向滑移而伸长变薄，扩大PTFE微晶区在赤道方向上的长周期尺寸。与赤道方向上不同，子午线方向上，其散射峰强度与位置在较小的应变下变化较小，而在较高的应变下，散射峰强度增大，散射峰向 q 值较大的方向偏移。对于子

午线方向，在20%的应变下，同样发生PTFE分子链倾斜，片晶沿着拉伸方向滑移和转动，导致其低应变下长周期与强度变化不大，但是随着进一步的拉伸，片晶沿拉伸方向滑移而伸长变薄，减小了PTFE微区间在子午线方向上的长周期尺寸，并使得其散射强度增大。PTFE在拉伸过程中呈现各向异性。

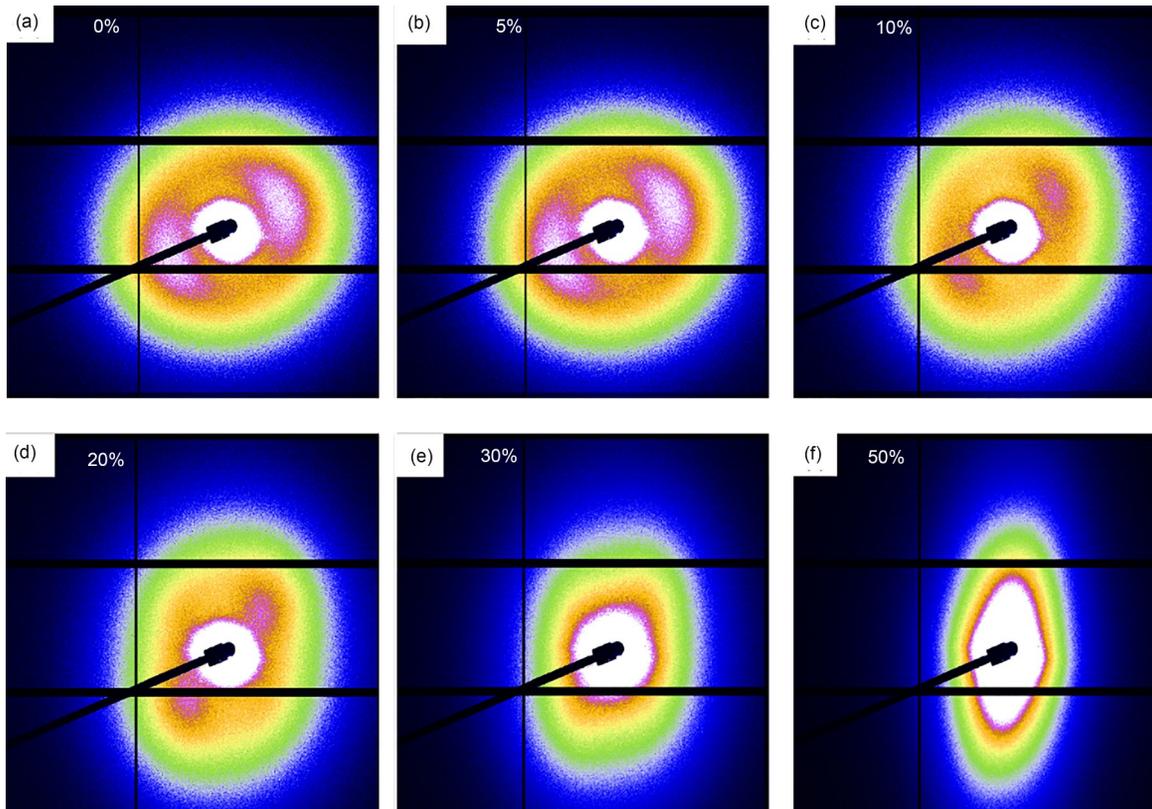


图5 PTFE在不同应变下的USAXS二维散射图像
Fig.5 2D USAXS patterns of PTFE at different strains

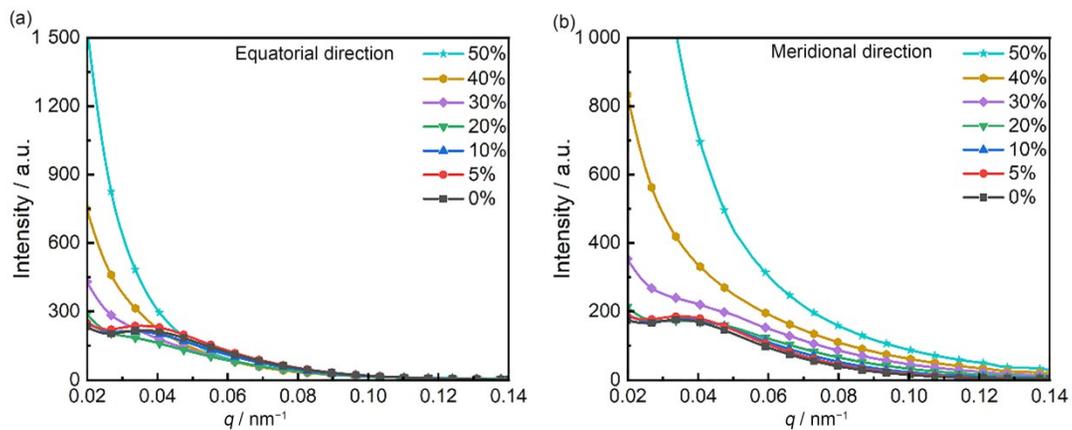


图6 单轴拉伸下PTFE赤道方向(a)和子午线方向(b)的USAXS曲线(拉伸速率 $20.0 \mu\text{m/s}$)
Fig.6 USAXS curves of PTFE at different strains in the equatorial direction (a) and the meridional direction (b) (tensile rate was $20.0 \mu\text{m/s}$)

2.3 PTFE在变温单轴拉伸下的结构变化

在聚合物的拉伸过程中,其取向单元受环境温度显著影响。对聚合物在恒定应力和变温下拉伸的研究有助于评估其在不同温度下的稳定性。对于结晶型聚合物,在较低温度下的拉伸主要发生链段取向,但整个分子链仍是无序的;随着温度升高(低于熔点),分子链发生取向。图7为PTFE在变温下受恒应力单轴拉伸后分别在赤道方向(垂直于拉伸方向)和子午线方向(平行于拉伸方向)上的USAXS曲线。

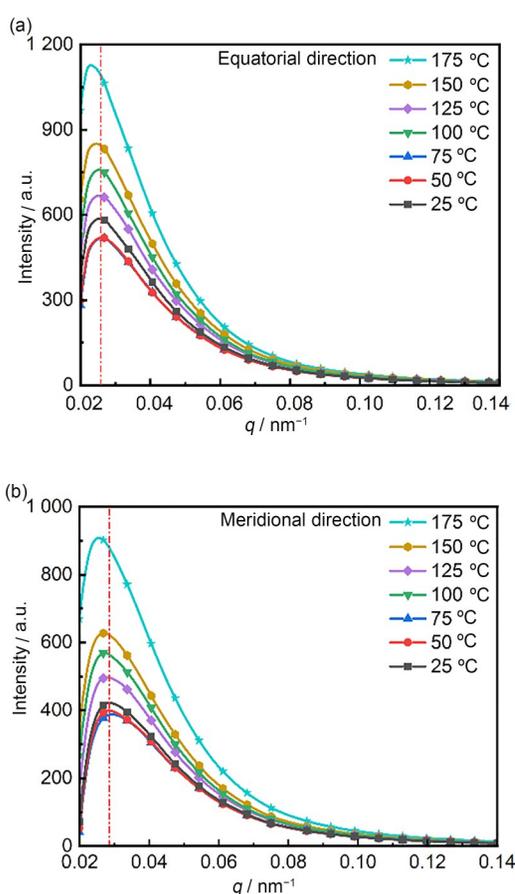


图7 PTFE在变温受恒应力单轴拉伸后赤道方向(a)和子午线方向(b)的USAXS曲线
(恒定应力5 N;升温速率5 °C/min)

Fig.7 USAXS curves of PTFE after uniaxial stretching under constant stress and varying temperatures in the equatorial direction (a) and the meridional direction (b) (constant stress was 5 N; heating rate was 5 °C/min)

从图7可以看出,赤道方向和子午线方向的变化规律基本相同,随着温度的上升,散射峰强度总体先降低后升高,散射峰位置在75 °C以下基本不变,75 °C以后向 q 值较小的方向偏移。从100 °C升至125 °C时,散射峰强度降低,散射峰向 q 值较

大的方向偏移。根据Oshima等^[25]研究,PTFE的 α 、 β_1 、 β_2 和 γ 松弛过程分别在130 °C、19 °C、30 °C和-97 °C左右发生。对于PTFE, α 松弛对应于非晶区的长链分子运动, β 松弛与其晶相的转变有关,而 γ 松弛则对应于非晶区的链段的运动。由于施加了恒定应力,PTFE部分片晶被破坏,导致结晶微区尺寸与间距趋于混乱,使得散射强度下降。随着温度的升高,PTFE中不完全的晶体逐渐熔融消失,散射强度逐渐上升,散射峰向 q 值较小方向偏移,长周期增大。在100~125 °C散射强度的降低可能是由于PTFE在此温度区间发生了 α 转变^[25],其解冻的非晶部分的分子链受恒应力发生运动,从而进一步折断PTFE的片晶,这使得其散射强度在100~125 °C之间降低。

3 结论

本文基于同步辐射X射线散射技术,首次使用USAXS对PTFE数百纳米尺度的微观结构进行表征。通过对PTFE在25~300 °C的原位变温、常温单轴拉伸与25~175 °C变温恒应力下的微观结构变化的研究发现,PTFE熔融过程是一种不完全晶体首先熔融的过程。常温单轴拉伸下,PTFE呈现各向异性,在较低应变下,主要发生分子链倾斜,片晶沿着拉伸方向滑移和转动。随着拉伸进行,片晶沿拉伸方向产生更大倾斜、滑移和转动,片晶沿拉伸方向滑移而伸长变薄。在恒应力单轴拉伸过程中,PTFE不完全的晶体在升温过程中逐渐熔融,其片晶被破坏。在其 α 转变后,即其非晶部分的分子链运动解冻后,其片晶将被进一步破坏。综上所述,PTFE在不同条件处理下微观结构变化呈现不同的变化规律,这为PTFE在变温及拉伸工况下服役的失效机制研究提供参考。

作者贡献说明 沙飞翔和唐忠锋提出研究思路;沙飞翔和田丰完成实验方案、数据采集与分析,论文撰写;程国君和唐忠锋指导实验设计、论文修订。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

致谢 感谢上海光源BL10U₁和BL19U₂等线站的支持。

参考文献

- 1 Wilson J W, Cucinotta F A, Miller J, *et al.* Approach and

- issues relating to shield material design to protect astronauts from space radiation[J]. *Materials & Design*, 2001, **22**(7): 541-554. DOI: 10.1016/S0261-3069(01)00014-0.
- 2 Şahin S, Şahin H M, Acır A. Radiation shielding calculations for the vista spacecraft[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**(15/16): 2345-2358. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.12.011.
- 3 Spillantini P, Casolino M, Durante M, *et al.* Shielding from cosmic radiation for interplanetary missions: active and passive methods[J]. *Radiation Measurements*, 2007, **42**(1): 14-23. DOI: 10.1016/j.radmeas.2006.04.028.
- 4 张留成. 高分子材料导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
ZHANG Liucheng. Introduction to polymer materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1993.
- 5 谢苏江. 聚四氟乙烯的改性及应用[J]. *化工新型材料*, 2002, **30**(11): 26-30.
XIE Sujiang. Modifying of poly(tetrafluoroethylene) and its application[J]. *New Chemical Materials*, 2002, **30**(11): 26-30.
- 6 Joyce J A. Fracture toughness evaluation of polytetrafluoroethylene[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2003, **43**(10): 1702-1714. DOI: 10.1002/pen.10144.
- 7 Rae P J, Brown E N. The properties of poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) in tension[J]. *Polymer*, 2005, **46**(19): 8128-8140. DOI: 10.1016/j. polymer. 2005.06.120.
- 8 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 等. 同步辐射小角和广角X射线散射在 高分子材料研究中的应用[J]. *高分子通报*, 2010 (10): 1-26. DOI: 10.14028/j. cnki. 1003-3726. 2010.10.012.
XU Lu, BAI Liangui, YAN Tingzi, *et al.* Application of synchrotron radiation small and wide angle X-ray scattering in the research of polymer materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2010(10): 1-26. DOI: 10.14028/j. cnki.1003-3726.2010.10.012.
- 9 Sanz A, Nogales A, Ezquerro T A, *et al.* Cold crystallization of poly(trimethylene terephthalate) as revealed by simultaneous WAXS, SAXS, and dielectric spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(2): 671-679. DOI: 10.1021/ma902188c.
- 10 Tang Z F, Wang M H, Tian F, *et al.* Crystal size shrinking in radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene: synchrotron small angle X-ray scattering and scanning electron microscopy analysis[J]. *European Polymer Journal*, 2014, **59**: 156-160. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.013.
- 11 Tian F, Tang Z F, Xu H J, *et al.* SAXS studies on the structure behaviors of crosslinked PTFE irradiated by gamma ray[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2011, **19**(4/5): 439-444. DOI: 10.1177/0967391111019004-529.
- 12 Luo C, Pei J K, Zhuo W Y, *et al.* Phase transition behavior and deformation mechanism of polytetrafluoroethylene under stretching[J]. *RSC Advances*, 2021, **11**(63): 39813-39820. DOI: 10.1039/d1ra06333b.
- 13 Li X Y, Tian F, Tang Z F, *et al.* Study on structural evolution of polytetrafluoroethylene irradiated by electron beam under stretching using SAXS/WAXS[J]. *European Polymer Journal*, 2016, **83**: 35-41. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.010.
- 14 田丰, 唐忠锋, 李秀宏, 等. 同步X射线散射技术研究 γ 射线辐照后PTFE的结构变化[J]. *核技术*, 2011, **34**(7): 481-484.
TIAN Feng, TANG Zhongfeng, LI Xiuhong, *et al.* Structural changes of irradiated PTFE studied by synchrotron X-ray scattering[J]. *Nuclear Techniques*, 2011, **34**(7): 481-484.
- 15 Hopkins J B, Gillilan R E, Skou S. BioXTAS RAW: improvements to a free open-source program for small-angle X-ray scattering data reduction and analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2017, **50**: 1545-1553. DOI: 10.1107/S1600576717011438.
- 16 Rathje J, Ruland W. Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1976, **254**(3): 358-370. DOI: 10.1007/BF01384035.
- 17 海洋, 柳义, 陈西良, 等. 小角X射线散射法测定高密度聚乙烯微观结构随温度的变化 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, **31**(9): 117-121. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2015.09.023.
HAI Yang, LIU Yi, CHEN Xiliang, *et al.* Small angle X-ray scattering measurements of HDPE microstructure evolution with temperature[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, **31**(9): 117-121. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2015.09.023.
- 18 Ferry L, Vigier G, Vassoille R, *et al.* Study of polytetrafluoroethylene crystallization[J]. *Acta Polymerica*, 1995, **46**(4): 300-306. DOI: 10.1002/actp.1995.010460403.

- 19 Hashimoto T, Shibayama M, Kawai H. Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution. 4. Molecular-weight dependence of lamellar microdomains[J]. *Macromolecules*, 1980, **13**(5): 1237-1247. DOI: 10.1021/ma60077a040.
- 20 Li X Y, Tian F, Yang C M, *et al.* *In situ* small angle X-ray scattering study on structural evolution of crosslinked polytetrafluoroethylene during deformation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(4): 39883. DOI: 10.1002/app.39883.
- 21 Li X H, Schneider K, Kretschmar B, *et al.* Deformation behavior of PP and PP/ZnO nanocomposites as studied by SAXS and WAXS[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(12): 4371-4379. DOI: 10.1021/ma702834y.
- 22 Choi K J, Spruiell J E. Structure development in multistage stretching of PTFE films[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, **48**(21): 2248-2256. DOI: 10.1002/polb.22107.
- 23 Yang J, Williams R, Peterson K, *et al.* Morphology evolution in polytetrafluoroethylene as a function of melt time and temperature. Part III. Effect of prior deformation [J]. *Polymer*, 2005, **46**(20): 8723-8733. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.01.108.
- 24 Wu J, Schultz J M, Yeh F, *et al.* In-situ simultaneous synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering measurement of poly(vinylidene fluoride) fibers under deformation[J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(5): 1765-1777. DOI: 10.1021/ma990896w.
- 25 Oshima A, Ikeda S, Seguchi T, *et al.* Change of molecular motion of polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation induced crosslinking[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1997, **49**(5): 581-588. DOI: 10.1016/S0969-806X(96)00189-2.