

## PTFE의 결정화도와 인장 강도에 미치는 풀림(annealing) 공정의 영향

김정택 · 김은봉 · 김시영 · 주창식<sup>†</sup>

부경대학교 응용화학공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100  
(2009년 8월 20일 접수, 2009년 12월 3일 채택)

## Effects of Annealing Process on the Crystallinity and Tensile Strength of PTFE

Jung-Teag Kim, Eun-Bong Kim, Si-Young Kim and Chang-Sik Ju<sup>†</sup>

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-Dong, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea  
(Received 20 August 2009; accepted 3 December 2009)

### 요 약

본 연구에서는 290~350 °C의 범위에서 PTFE(polytetrafluoroethylene)의 풀림(annealing) 공정을 수행하여, 결정화도와 인장 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 풀림 공정은 대기압에서 진행되었고, 공정 시간은 8 시간까지 진행하였다. 인장강도의 측정 및 주사전자현미경(scanning electron microscope)의 측정을 통하여 PTFE 시편의 이방성을 확인하였다. 시차주사열량분석(differential scanning calorimetry)을 통하여 공정 전후의 결정화도를 측정하였고, 풀림 공정이 행해진 PTFE로부터 결정화도의 감소와 인장 강도의 증가를 확인하였다. 풀림 공정이 시행된 PTFE의 결정화도와 인장 강도는 선형적 증감(增減) 관계를 나타내었지만, 풀림공정 시행 전의 PTFE는 이 선형 관계에서 벗어나 있었다. 그리고 풀림 공정온도가 350 °C이고 공정시간이 6 시간일 때, 가장 낮은 결정화도와 가장 높은 인장강도를 얻을 수 있었다.

**Abstract** – In this work, we made experimental studies on the annealing process of PTFE(polytetrafluoroethylene) at 290~350 °C and examined the effects on crystallinity and tensile strength of PTFE. The experiments were performed at air atmosphere and the processes progressed up to 8 hours. From measuring tensile strength and SEM(scanning electron microscopy) observation, we could know PTFE was anisotropic material due to the band structure. Crystallinity of raw and annealed PTFE was measured by DSC(differential scanning calorimetry). As a result, crystallinity of annealed PTFE decreased and tensile strength increased. Also, we could verify the relation between crystallinity and tensile strength of annealed PTFE was linear. Raw PTFE, however, dropped out from the linear relation. Finally, PTFE annealed at 350 °C for 6 hours showed the smallest crystallinity and the largest tensile strength.

Key words: PTFE, Annealing, Crystallinity, Tensile Strength

### 1. 서 론

Polytetrafluoroethylene(PTFE)는 우수한 내열성, 낮은 마찰계수, 내화학성과 전기 절연성을 가지는 재료로 알려져 있다. 이러한 우수한 특성에 기인하여 전기, 기계 및 화학 등 다양하게 응용되고 있다. 또한 PTFE는 분자량( $>10^7$  g/mol)과 점도( $>10^{11}$  Pas)가 비이상적으로 크기 때문에, 우수한 기계적 성질을 제시하는 반면 용융가공이 어렵다[1,2]. 그래서 PTFE는 금속과 세라믹 분야에서 이용되는 가공 기술과 유사한 압축성형 및 압출성형 등으로 제조되고 있다[2].

상기에 언급된 바와 같이 비용융 가공법으로 제조되는 PTFE는 가공이 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위해 화학적으로 접근하여 수지의 형태로 획득할 수 있는 방법이 개발되었다. 그 예로서, Hoechst의 TFM은 적은 양( $\approx 0.1\%$ )의 perfluoropropylvinylether(PPVE)

또는 hexafluoropropylene(HFP)을 첨가하여 분자량의 변화 없이 보다 많은 비결정질을 포함하는 PTFE를 제조하였다. 뿐만 아니라 DuPont(미국)의 NXT와 Daikin(일본)의 TFE도 화학적 방법으로 제조된 것으로 알려져 있다[3].

이러한 공단량체를 첨가하는 방법을 적용하여 가소성 고분자와 동일한 가공 공정에 적용할 수 있는 향상된 가공성을 획득할 수 있었지만, 이전의 PTFE보다 낮은 용융점과 열 및 화학적 안정성을 제시하는 것도 사실이다[1,2]. 하지만 이러한 화학적 접근법을 이용하여 더욱 다양한 연구가 이루어진다면, 지금보다 더욱 기능적이고 가공하기 쉬운 PTFE를 획득할 수 있을 것으로 사료된다.

Rae 등[4,5]은 7A와 7C Teflon(DuPont)에 대하여 변형속도(strain rate)와 온도를 변수로 압축과 인장에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과, 압축과 인장 모두 변형속도와 온도에 크게 영향을 받는다는 것과 압축과 인장에 대한 변형 기구가 각각 다르다는 것을 언급하였다. 또한 결정화도와 관계를 고찰하기 위해, 압축과 인장 강도

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: csju@pknu.ac.kr

를 측정하였고, 결정화도에 대한 압축과 인장의 관계는 서로 다른 경향성을 나타내었다. 압축 강도의 경우 높은 결정화도를 가질 때 높은 값을 제시하였다[4]. 하지만 인장 강도는 높은 온도와 큰 변형 속도에서 낮은 결정화도를 가지는 시편이 더 높은 값을 제시하였다[5].

Jordan 등[6]은 9B Teflon(DuPont)에 대하여 풀림(annealing) 공정을 시행하여 압축 강도를 측정하였고, 풀림 공정을 적용한 시편이 일반적인 시편보다 더 높은 강도와 낮은 결정화도를 보였다. 그 원인을 9B Teflon의 사슬 배향성에 기인하는 것으로 보고하였다. 즉, 9B Teflon은 압출(extrusion) 성형된 제품으로 사슬의 배향이 압출 공정의 방향과 동일하고, 풀림 공정을 시행하였을 경우 사슬의 배향이 압출되었을 때보다는 자유롭기 때문에 압축 강도가 더 높다는 의미이다.

상기 문헌[4-6]을 바탕으로, PTFE의 기계적 성질이 결정화도와 가공 및 열처리 공정에 깊게 관련된다는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 우수한 기계적 성질을 획득하기 위한 수단으로 압축 성형(compression molding)된 PTFE에 풀림 공정을 시행하였고, 풀림 공정이 인장 강도와 결정화도에 미치는 영향을 조사하였다. PTFE의 결정화도는 시차주사열량분석(differential scanning calorimetry)과 X선회절분석(X-Ray Diffraction)을 통하여 획득하였고, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 PTFE 인장면에 대한 형태론적 측면을 고찰하였다.

## 2. 실험

PTFE는 (주)진일텍-푸라로부터 제공받았고, 그 가공법은 다음과 같았다. Shanghai 3F New Materials Co., Ltd.에서 제조한 PTFE 분말을 50 ton 프레스를 사용하여 상온에서 20분간 외경 250 mm, 내경 70 mm의 환봉으로 압축한 후, 열처리 공정을 72시간 동안 370 °C에서 0 °C 까지 냉각하는 방식으로 제조하였다. 그리고 제조된 PTFE 환봉을 1.0 mm 두께로 가공하였다.

PTFE 시편은 플라스틱의 인장성 측정 방법에 대한 한국 산업 규격 KS M 3006에 제시된 2호형 시험편에 따라 절단하였으며, 단면의 인장 면적은 6.0 mm<sup>2</sup> 이었다. 풀림 공정은 아래에 기술된 방법에 따라 실시하였다.

시편을 상온상압 상태에서 로(爐)에 삽입하였고, 풀림 공정이 수행될 온도로 가열하였다. 본 연구에서는 290 °C에서 350 °C의 온도 범위에서 풀림 공정을 적용하였다. 로(爐)는 개방형으로 대기압 상태에서 풀림 공정이 수행되었고, 온도에 대한 오차는 ±1 °C이었다. 승온에 지체되는 시간은 대략 10분이었으며, 이후 목표한 시간(1~8 시간)동안 온도를 유지하였다. 목표로 한 시간에 도달하면 로(爐)에 전력을 차단한 후, 대기 조건에서 시편을 냉각하였다. 약 1시간이 지난 후, 30 °C 정도의 시편을 채취하였고 분석을 수행하였다.

채취한 모든 시편에 대하여 결정화도와 인장강도를 확인하였고, 또한 그 관계를 고찰하였다. 본 연구에서는 결정화도를 확인하기 위해 시차주사열량분석(Pyris 1, Perkin Elmer)과 X선회절분석(X'Pert-MPD System, Philips)을 수행하였다. 시차주사열량분석은 질소 분위기에서 360 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하였다. 인장강도(AG-IS 5kN, Shimadzu)는 30 mm/min의 인장속도에서 3회 측정하여, 평균값을 사용하였다. 그 오차는 ±3%이었다. 그리고 인장된 표면의 형상을 확인하기 위해 주사전자현미경(VEGA LSU, Tescan)으로 관측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. PTFE의 구조와 특성

본 연구에서는 먼저 풀림 공정 시행 전 PTFE의 결정화도와 인장 강도를 확인하였다. Fig. 1과 2에 시차주사열량분석과 인장강도의 측정 결과를 각각 나타내었다. 풀림 공정 시행 전 PTFE의 용융온도는 333.6 °C, 용융열( $\Delta H_{fus}$ )은 35.8 J/g이었다. 하지만 인장강도는 방향에 따라 다른 값을 제시하였다. 폭 방향에 평행으로 절단된 시편은 24.9 MPa, 폭 방향에 수직인 시편은 18.9 MPa이었다. 이러한 차이는 PTFE의 구조에 그 원인이 있는 것으로 추측된다.

Speersneider와 Li[7,8]는 PTFE의 구조를 제안하였다. 간략하게 요약하면, PTFE는 결정질과 비결정질로 구성된 밴드 구조(band structure)이며, 결정질과 비결정질은 교대로 층상을 이루고 있다. 그리고 결정질 밴드에는 줄무늬가 존재하고, 이 줄무늬는 밴드 방향에 수직으로 나타난다. 결정질 영역에 존재하는 줄무늬에 대하여 Bunn 등[9]은 사슬의 방향과 평형하게 나타난다고 언급한 바 있다. 즉, 이러한 구조의 특성이 인장강도에 대하여 이방성을 제시한 것으로 사료된다.

Fig. 3는 인장강도를 측정한 두 가지 시편의 인장표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 100 배율의 사진, Fig. 3(a) & (c)를 비교

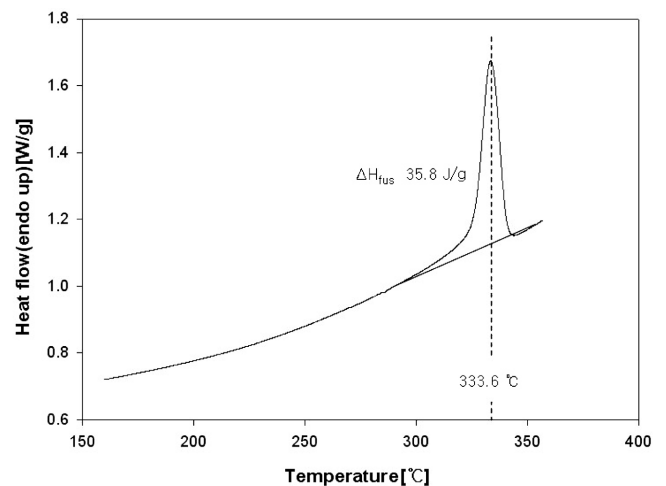


Fig. 1. Diagrams of differential scanning calorimetry for raw PTFE.

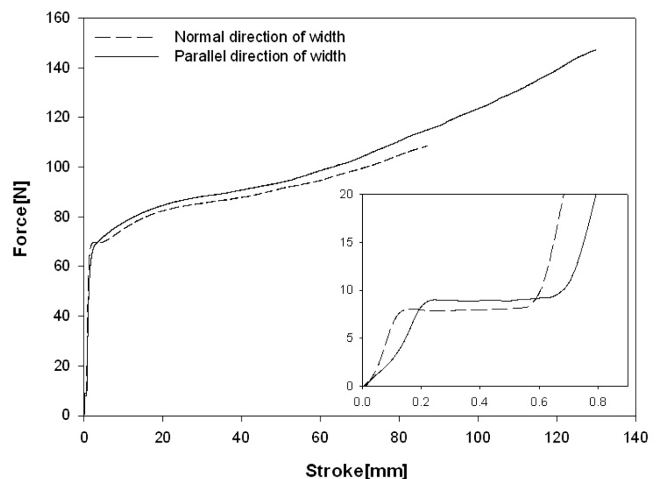


Fig. 2. Tensile stress-strain curves for raw PTFE.

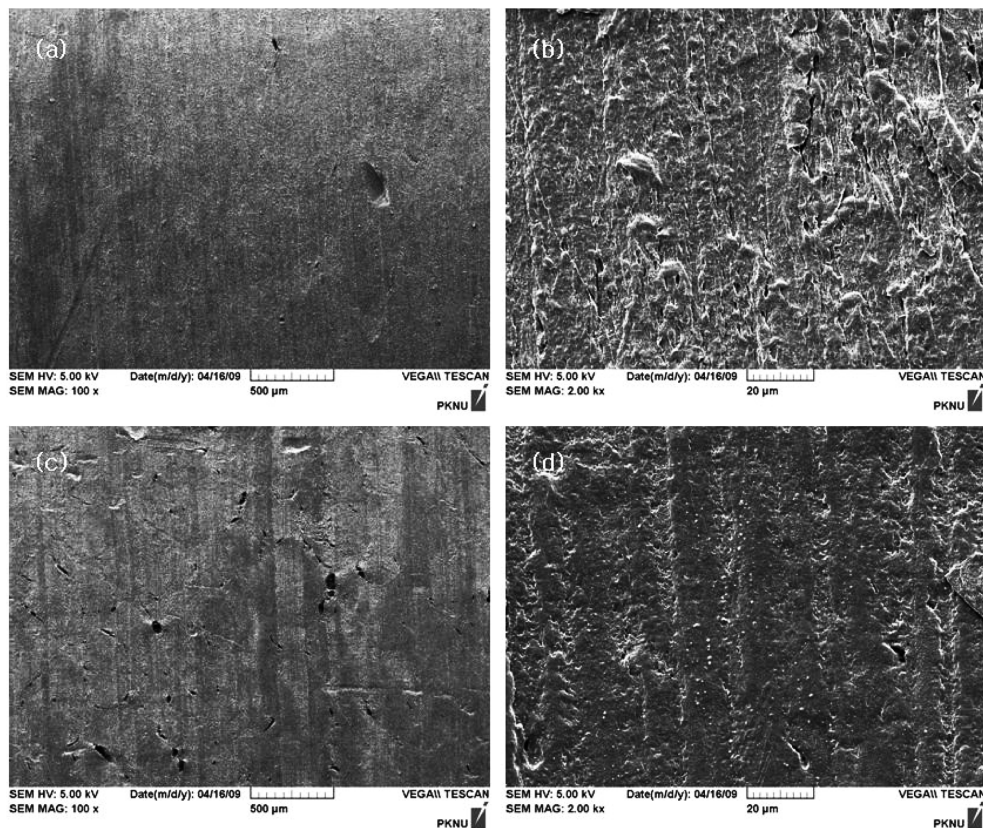


Fig. 3. SEM images of the deformed raw PTFE surface: (a) & (b) the sample cut to parallel direction of width, (b) & (d) the sample cut to normal direction of width.

하면, 폭의 수직 방향으로 절단된 시편에 많은 기공이 생성된 것을 확인할 수 있다. 그리고 2,000 배율의 사진, Fig. 3(b) & (d)를 고찰 하면 변형 기구에 차이가 있음을 확인할 수 있다.

Speerschneider와 Li[7]는 PTFE의 결정질 영역에 존재하는 줄무늬와 인장 방향이 동일할 경우 미끄러짐(sliding)이, 수직일 경우 회전(rotation)이 주 변형 기구임을 밝혔다. 즉, Fig. 3(c)에서 보이는 구멍은 인장력을 받는 방향으로 회전할 때 서로 반대 방향으로 회전이 일어나서 발생한 것으로 사료되고, Fig. 3(b)는 미끄러짐에 의해 결정질과 점성비결정질부의 유동에 기인한 형상으로 추측된다.

본 연구에서는 PTFE가 이방성 물질임을 확인할 수 있었고, 이러한 이방성은 압축 강도의 측정에서도 서로 차이를 보이고 있다는 사실을 확인할 수 있었다[6]. 이 결과를 바탕으로 풀림 공정을 시행할 PTFE 시편은 모두 폭의 평행 방향으로 절단하였고, 풀림공정 온도는 290~350 °C의 범위에서 수행하였다. 풀림 공정 시행 전 PTFE의 용융온도가 333.6 °C이므로, 풀림공정을 적용할 수 있는 충분한 온도로 판단되었고, 또한 더 높은 온도에서는 PTFE의 변성이 우려되었기 때문에 공정온도를 상기 범위로 정하였다.

### 3-2. 결정화도와 인장강도

풀림 공정 시행 전후의 PTFE 시편에 대한 결정화도와 인장강도를 Table 1에 제시하였다. 시차주사열량분석 결과로부터 용융열( $\Delta H_f$ )을 획득하였고, 이 값을 바탕으로 식 (1)을 이용하여 결정화도를 계산하였다. 여기서  $\Delta H_f^0$ 는 100% 결정성

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Crystallinity and tensile strength for raw and annealed PTFE samples

	Annealing condition		$\Delta H_{fusion}$ [J/g]	Crystallinity* [%]	Tensile strength [MPa]
	T [°C]	time [hr]			
raw PTFE	-	-	35.8	41.9	24.9
		2	19.0	22.2	36.0
		4	19.4	22.7	37.1
		6	14.8	17.4	42.0
		8	17.2	20.1	36.3
Annealed PTFE	350	1	31.5	36.9	23.1
		3	33.3	39.0	21.7
		4	31.9	37.3	22.4
		6	27.3	31.9	28.4
		7	31.2	36.5	24.8
	330	2	26.9	31.5	27.6
		3	23.3	27.4	31.0
		5	24.3	28.4	34.3
		6	29.0	34.0	26.7
		7	31.2	36.5	21.9
	310	1	26.7	31.2	29.5
		2	28.5	33.4	27.4
		4	28.9	33.9	24.0
		5	28.6	33.5	24.4
	290	1	26.7	31.2	29.5
		2	28.5	33.4	27.4
		4	28.9	33.9	24.0
		5	28.6	33.5	24.4

\*Calculated from  $\Delta H_{fusion}$  based on 100% crystalline PTFE having a  $\Delta H_{fusion} = 85.4$  J/g[1].

PTFE의 용융열을 지시하며, 그 값은 85.4 J/g으로 보고된 바 있다 [1]. 이 결과로부터 특별한 경향성을 확인할 수는 없었지만, 한 가

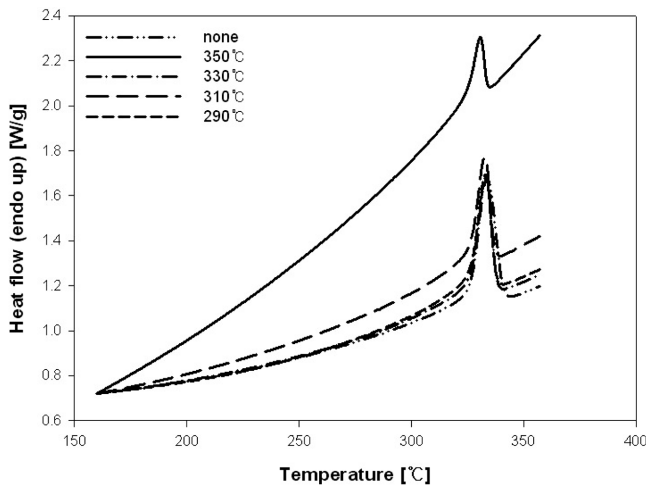


Fig. 4. Differential scanning calorimetry results for raw and annealed PTFE: (a)none-annealed sample, (b)sample annealed at 290 °C, (c)sample annealed at 310 °C, (d)sample annealed at 330 °C, (e)sample annealed at 350 °C.

지 중요한 특성을 획득할 수 있었다. 그 특성으로 풀림 공정을 시행할 경우 PTFE의 결정화도와 인장강도의 관계가 반대의 경향성을 지시하며, 인장강도가 증가한다는 것이다.

각 온도에서 최대의 인장강도 값을 가지는 시편에 대한 시차주사 열량분석 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 인장강도가 높아질수록 용융열이 낮아지는 경향을 확인할 수 있다. 용융열이 낮아진다는 것은 곧 결정화도의 감소를 의미한다. 본 연구의 이러한 결과는 Jordan 등[6]과 Kochervinskii 등[10]이 PTFE에 풀림 공정을 시행할 경우 그 결정화도가 감소한다는 결과와 일치하였다.

반면에 Ozawa 등[11]은 PTFE의 결정화 속도론에 관한 연구에서 2차 결정화를 언급하였고, 냉각속도가 느릴수록 2차 결정화가 더 많이 진행된다는 결과를 제시하였다. 그리고 Pucciariello 등[12]은 2차 결정화 온도가 319 °C 이하의 온도에서 진행된다고 밝히고 있다. 하지만 이들의 연구는 본 연구와 본질적으로 다른 것으로 판단된다. Ozawa 등[11]과 Pucciariello 등[12]은 용융 상태의 PTFE를 냉각하는 방식으로 실험을 수행하였고, 속도론적 측면을 비교하였다. 본 연구는 고체 상태의 PTFE를 일정한 온도의 범위로 승온시키는 방식으로 풀림공정 시행 전후의 PTFE를 비교한 것이다. 그러므로 이러한 상이한 결과에 대한 의구심을 가질 필요는 없을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 X선회절분석 결과를 제시한다. 일반적으로 PTFE는 육방정 구조를 취하며[13], 결정격자상수(crystall lattice parameter)  $a$ 와  $c$ 는 아래와 같은 식으로

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}}d_{100} \quad (2)$$

$$c = 15d_{0015} \quad (3)$$

표현할 수 있다. Shirina 등[14,15]은 PTFE의 격자와 온도와의 관계를 고찰하기위해 결정격자,  $a$ 와  $c$ 를 산출함으로써, “100 °C 이하의 온도에서는 PTFE 사슬의 방향으로 격자가 팽창하고, 더 높은 온도에서는 수축한다.”는 결과를 획득하였다. 그러나 본 연구에서는  $a$ 와  $c$ 에 대한 어떠한 변화도 확인할 수 없었다. 하지만 (100) 피크( $2\theta$  18.084)를 제외한 모든 피크의 강도가 감소한 것을 확인할

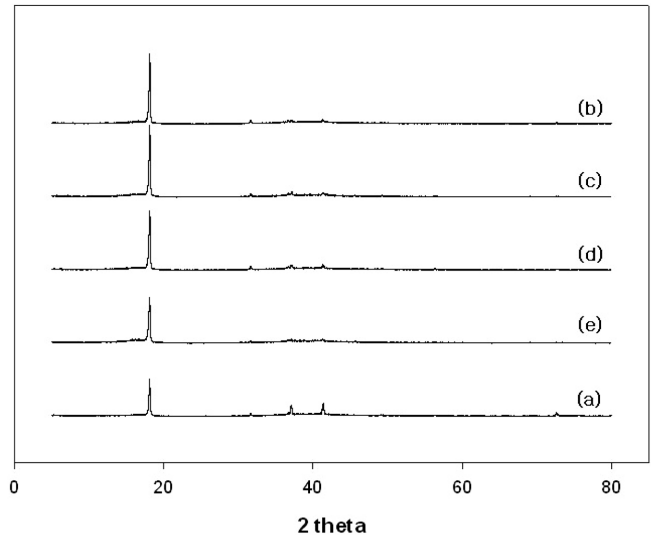


Fig. 5. X-Ray diffractodiagram pattern for raw and annealed PTFE: (a)none-annealed sample, (b)sample annealed at 290 °C, (c) sample annealed at 310 °C, (d)sample annealed at 330 °C, (e)sample annealed at 350 °C.

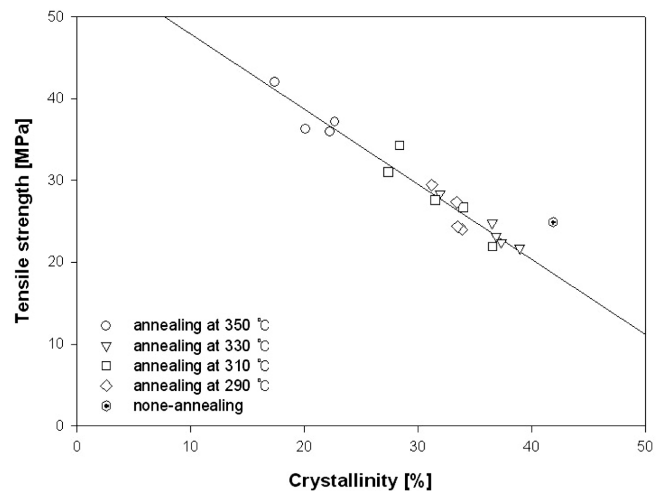


Fig. 6. Linear relation between crystallinity and tensile strength for annealed PTFE.

수 있었다. 이러한 변화 또한 결정화도의 감소와 연관이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6은 결정화도와 인장강도와의 관계를 제시한 그래프이다. 앞에서 언급하였지만, Fig. 6으로부터 결정화도와 인장강도가 음의 비례 관계에 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 즉, 풀림 공정을 적용한 시편은 결정화도가 감소하였고, 인장강도는 증가하였다. 또한 330 °C에서 풀림공정을 적용한 시편이 결정화도가 가장 높은 값을 제시한다는 사실을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 PTFE의 용융점은 333.6 °C이다. 따라서 330 °C의 공정온도는 결정성장에 기여할 것으로 사료된다. 그러므로 330 °C에서 풀림 공정을 적용한 시편이 가장 높은 결정화도를 제시한 것은 당연한 결과로 여겨진다.

그리고 풀림 공정 시행 전의 PTFE에 대한 결정화도와 인장강도는 Fig. 6에서 확인할 수 있는 것과 같이 선형 영역에서 벗어나 있다. 이것은 PTFE의 가공법에 영향이 있는 것으로 사료된다. 일반적으로 풀림 공정은 열처리를 통하여 가공 중에 가해지는 응력을 해

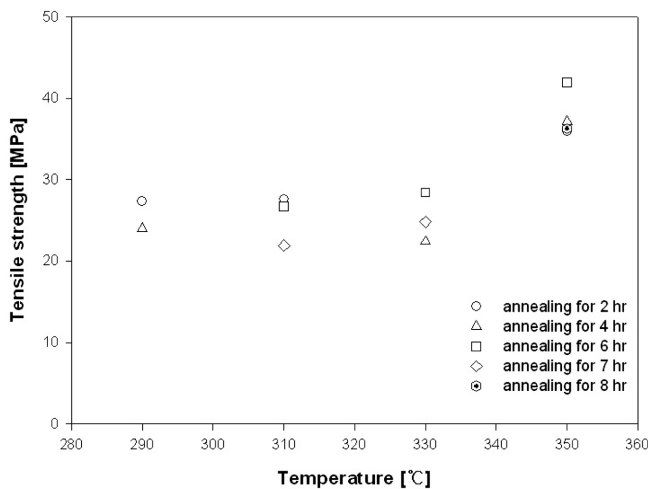


Fig. 7. Comparison about annealing temperature and tensile strength for annealed PTFE.

소하는 역할을 한다. 그러므로 풀림 공정 시행 전의 PTFE는 가공 시에 작용한 응력이 내부에 존재할 것이다. 이러한 내부 응력에 기 인하여, 풀림 공정이 시행된 PTFE에 대한 결정화도와 인장강도의 선형관계로부터 벗어나는 것으로 추정된다.

Fig. 7은 풀림 공정온도와 인장강도의 관계를 제시한 그래프이다. PTFE의 용점 이하의 온도에서는 그 변화가 없었지만, 350 °C에서 풀림 공정을 수행하였을 경우 PTFE의 인장강도가 증가하였다. 또한 8 시간까지 수행한 풀림 공정에서 6 시간이 가장 높은 인장강도를 제시하였다.

#### 4. 결 론

PTFE의 기계적 성능을 향상시키기 위한 연구의 일환으로, 풀림 (annealing) 공정을 수행하였고, 시차 주사 열량분석, X선회절분석 및 인장 강도를 측정하였다. 그리고 이 연구로부터 얻은 결론을 다음과 같이 요약할 수 있었다.

(1) PTFE는 시편의 절단 방향에 따라 인장강도가 다른 값을 나타내었고, SEM 사진을 통한 인장면의 관측에서도 다른 형상을 나타내었다. 이것은 결정질 밴드에 존재하는 줄무늬의 방향과 인장 방향에 따른 변형 기구의 차이에 의존하는 것으로 판단된다.

(2) 시차주사열량분석으로부터 풀림 공정이 시행된 PTFE의 용융열은 풀림 공정 시행 전의 PTFE에 비하여 낮은 값을 갖는 것으로 나타나, 결정화도가 감소된 것을 알 수 있었다.

(3) X선회절분석에서는 풀림 공정 시행 전의 PTFE에 비하여 풀림 공정이 시행된 PTFE에 대한 피크 강도가 (100) 피크를 제외하고는 모두 감소하였다. 이 사실 또한 결정성의 감소와 연관될 것으로 추측된다.

(4) 풀림 공정이 시행된 PTFE의 결정화도와 인장강도는 선형적으로 변화하였으며, 330 °C에서 공정을 시행한 시편이 가장 높은 결정화도와 낮은 인장강도를 제시하였고, 풀림공정이 시행되지 않은 PTFE는 결정화도와 인장강도의 선형성에서 벗어나 있었다.

(5) 인장강도는 풀림 공정의 온도가 350 °C일 때 가장 높은 값을

나타내었고, 나머지 온도에서는 큰 변화를 확인하기 어려웠다. 350 °C에서 공정시간이 6 시간일 때 가장 높은 인장강도를 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Sun, H., Cooke, R. S., Bates, W. D. and Wynne, K. J., "Supercritical CO<sub>2</sub> Processing and Annealing of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Modified PTFE for Enhancement of Crystallinity and Creep Resistance," *Polymer*, **46**, 8872-8882(2005).
2. Tervoort, T., Visjager, J., Graf, B. and Smith, P., "Melt-processable Poly(tetrafluoroethylene)," *Macromolecules*, **33**, 6460-6465(2000).
3. Friedman, M. and Walsh, G., "High Performance Films: Review of New Materials and Trends," *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1756-1788 (2002).
4. Rae, P. J. and Dattelbaum, D. M., "The Properties of Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in Compression," *Polymer*, **45**, 7615-7625(2004).
5. Rae, P. J. and Brown, E. N., "The Properties of Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in Tension," *Polymer*, **46**, 8128-8140(2005).
6. Jordan, J. L., Siviour, C. R., Foley, J. R. and Brown, E. N., "Compressive Properties of Extruded Polytetrafluoroethylene," *Polymer*, **48**, 4184-4195(2007).
7. Speerschnieder, C. J. and Li, C. H., "Some Observation on the Structure of Polytetrafluoroethylene," *J. Appl. Phys.*, **33**, 1871-1875 (1962).
8. Speerschnieder, C. J. and Li, C. H., "A Correlation of Mechanical Properties and Microstructure of Polytetrafluoroethylene at Various Temperatures," *J. Appl. Phys.*, **34**, 3004-3007(1963).
9. Bunn, C. W., Cobbold, A. J. and Palmer, R. P., "The Fine Structure of Polytetrafluoroethylene," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 365-376(1958).
10. Kochervinskii, V. V., Glukhov, V. A., Leont'ev, V. P. and Danilyuk, T. Y., "Influence of the Morphology of Polytetrafluoroethylene on Change in the Degree of Crystallinity on Treatment with Electrons. Annealing and Quenching Effects," *Polymer Science*, **27**, 1021-1030(1985).
11. Ozawa, T., "Nonisothermal Crystallization of Poly(tetrafluoroethylene)," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 952-955(1984).
12. Pucciariello, R., Villani, V. and Mancusi, C., "On Melt-crystallization of Polytetrafluoroethylene and of Random Fluorinated Copolymers of Tetrafluoroethylene," *Mater. Lett.*, **30**, 321-325 (1997).
13. Brown, E. N. and Dattelbaum, D. M., "The Role of Crystalline Phase of Fracture and Microstructure Evolution of Polytetrafluoroethylene (PTFE)," *Polymer*, **46**, 3056-3068(2005).
14. Shirina, N. G., Ozerin, A. N., Selikhova, V. I., Konstantinopol'skaya, M. B., Fedorovich, Y. A., Sorokina, N. A., Ryvkin, G. A., Zubov, Y. A. and Bakeyev, N. F., "Study of Recrystallization Processes During Isometric Annealing of Oriented Polytetrafluoroethylene," *Polym. Sci.*, **25**, 2554-2560(1983).
15. Shirina, N. G., Zubov, Y. A. and Kostromina, S. V., "Temperature Behaviour of the Crystalline Lattice of Oriented Polytetrafluoroethylene During Annealing," *Polym. Sci.*, **28**, 1454-1460 (1986).