复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第35卷 第3期 3月 2018年
Vol. 35 No. 3 March 2018

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.007

稀土改性磨碎玻璃纤维对磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯复合材料性能的影响

叶恩淦[1]，王海波*[2]，朱月华[2]，蒋利华[2]，卓宁泽[2]

（1. 南京工业大学 材料科学与工程学院，南京 210009；2. 南京工业大学 电光源材料研究所，南京 210015）

摘　要： 采用三种表面改性剂，即硅烷偶联剂（PTMS）、含PTMS的稀土改性剂（PTMS-RES）和稀土改性剂（RES），对磨碎玻璃纤维表面处理，探讨了不同表面处理剂对磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯（MGF/PTFE）复合材料介电性能、热膨胀系数和热导率的影响。测试了RES、未改性的磨碎玻璃纤维和PTMS-RES改性的MGF的FTIR谱图，并采用SEM对MGF/PTFE复合材料的断口形貌进行分析。结果表明：与未经表面改性的MGF/PTFE复合材料相比，经表面改性的MGF/PTFE复合材料的介电性能、热膨胀系数、热导率都得到改善。由于RES特殊的电子层结构以及对阴离子有强吸引作用，RES改性效果比PTMS更好。由于RES与PTMS共同的作用，PTMS-RES比RES能更好地改善MGF与PTFE的界面，促进MGF与PTFE的界面粘结。

关键词： 稀土；硅烷偶联剂；表面处理；磨碎玻璃纤维；聚四氟乙烯；复合材料

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2018)03-0508-06

Effect of rare earth modification of milled glass fiber on properties of milled glass fiber/polytetrafluoroethylene composites

YE En'gan[1], WANG Haibo*[2], ZHU Yuehua[2], JIANG Lihua[2], ZHUO Ningze[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech. University, Nanjing 210009, China;
2. Research Institute of Electric Light Source Materials, Nanjing Tech. University, Nanjing 210015, China)

Abstract: Three types of surface modifiers, i.e. phenyl trimethoxy silane modifier (PTMS), solution of rare earth modifier (RES) containing PTMS (PTMS-RES) and RES solution, were used for the surface treatment of the milled glass fiber. The effects of the different surface treatment conditions on the dielectric properties, coefficient of thermal expansion and heat conduction properties of milled glass fiber reinforced milled glass fiber/polytetrafluoroethylene (MGF/PTFE) composites were investigated in detail, and FTIR spectra of RES, unmodified and modified of MGF, and the fracture surfaces were analyzed by SEM. The experimental results show that the dielectric properties, coefficient of thermal expansion and heat conduction properties of the MGF/PTFE composites filled with modified milled glass fiber are improved, compared with that of the MGF/PTFE composite filled with unmodified milled glass fiber. The effect of milled glass fiber with RES is superior to PTMS due to the effects of rare earth specific electronic structure and has a strong attraction to the anion; PTMS-RES is superior to RES in improving the interface and promoting the interfacial adhesion between the milled glass fiber and PTFE due to the effects of rare earth with PTMS.

Keywords: rare earth; phenyl trimethoxy silane; surface treatment; milled glass fiber; polytetrafluoroethylene; composites

收稿日期： 2017-03-22；**录用日期：** 2017-05-23；**网络出版时间：** 2017-06-01　16:03
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.007
通讯作者： 王海波，硕士，教授，硕士生导师，研究方向为稀土发光材料以及微波材料　E-mail：wanghaibo88@163.com
引用格式： 叶恩淦，王海波，朱月华，等. 稀土改性磨碎玻璃纤维对磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2018，35(3)：508-513.
YE En'gan, WANG Haibo, ZHU Yuehua, et al. Effect of rare earth modification of milled glass fiber on properties of milled glass fiber/polytetrafluoroethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 508-513 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

磨碎玻璃纤维(MGF)具有介电性能好、原料易得、价格便宜、导热性优、膨胀系数低(5.5×10^{-6}/℃)等优点[1-2]。因此将 MGF 作为理想的增强体，可以有效改善聚四氟乙烯(PTFE)的热膨胀系数和导热性，拓展 PTFE 在微波领域的应用范围[3]。由于 MGF 和 PTFE 分别属于无机材料和有机树脂材料，它们之间缺少化学键，界面间存在不相容组分，导致彼此间的亲和力差，进而在界面处会存在孔隙，直接影响复合材料的性能。通过传统热处理、酸碱刻蚀法处理、偶联剂处理、等离子体表面处理等方法对 MGF 表面进行改性，在一定程度上可以改善填料 MGF 与基体 PTFE 之间的润湿性，减少磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯(MGF/PTFE)复合材料缺陷，提高 MGF/PTFE 复合材料性能。但以上方法不足以在填料 MGF 与基体 PTFE 界面间产生良好的键合力，改性效果并不明显。与传统改性方法相比，稀土(RES)处理玻纤是通过化学键合和物理吸附原理，其独特的电子层结构 $(n-1)d^{m}4f^{n-1}ns^{2}$($m=0$ 或 1)对氧、氟等有很强的亲和力，使吸附和靠近 MGF 表面产生畸变区的 RES 对 PTFE 产生吸附作用[4]，从而有效提高了 MGF 与 PTFE 界面亲和力。

程先华等[5-6]研究了 RES 元素改性玻璃纤维增强 PTFE 的力学性能，通过 RES 改性 MGF 表面能，可以有效改善 MGF 与 PTFE 之间的结合力，提高 MGF/PTFE 复合材料的力学性能。Park 等[7]研究了硅烷偶联剂(PTMS)改性玻璃纤维，PTMS 不仅可以提高玻纤表面能，而且有利于氢键的生成。PTMS 和 RES 对玻纤改性在介电性能方面鲜有报道，并且 PTMS 与 RES 进行复配对玻纤改性在介电性能方面的研究也未见相关报道。他们的研究中并未比较 RES 和 PTMS 对玻纤的改性效果，也未说明其在介电性能和热膨胀系数以及导热率方面的影响。本论文在此基础上探讨 RES 对 MGF/PTFE 复合材料的介电性能、膨胀系数和热性能的影响，以及 PTMS-RES 复配改性 MGF 对 MGF/PTFE 复合材料性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚四氟乙烯(PTFE)：FR302，上海三爱富；磨碎玻璃纤维(MGF)：直径为 9～14 μm，重庆国际复合材料有限公司；硅烷偶联剂(PTMS)：纯度为 95%，阿拉丁®；稀土改性剂(RES)：自配，主要成分有氧化镧(纯度为 99.99%，阿拉丁®)、乙二胺四乙酸、硝酸、乙醇等。MGF 和 PTFE 的性能如表 1 所示。

表 1 MGF 和 PTFE 的性能参数

Table 1 Property parameters of MGF and PTFE

Property	MGF	PTFE
Density/(g·cm^{-3})	2.60	2.2
Size/μm	9－14	0.12－0.25
Dielectric constant	6.6	2.1
Dissipation factor	0.007	0.0003
Coefficient of thermal expansion/(10^{-6}℃$^{-1}$)	5.5	109

Notes: MGF— Milled glass fiber; PTFE— Polytetrafluoroethylene.

1.2 MGF 表面处理

准备三种表面改性剂：2wt% 的 PTMS、含 2wt% PTMS 和 0.3wt% RES 复配、0.3wt% 的 RES。

将 MGF 浸入改性剂中，30 min 后洗涤，过滤，在 130℃烘干。

MGF 试样和表面改性状态如表 2 所示。

1.3 MGF/PTFE 复合材料的制备

将 10wt% 改性 MGF、PTFE 乳液和水混合，高速分散 3 h，烘干，粉碎。将粉料置入不锈钢模具中，模具规格为 Φ12 mm×6 mm、25 mm×5 mm×5 mm 和 25 mm×25 mm×5 mm 的圆片、长条和方片模具。在 11 MPa 压强下，采用阶梯式升温方式，将温度从室温升至 350℃[8]，随后保温 30 min，最后自然冷却到室温，即得到 MGF/PTFE 复合材料。圆片试样用于测试 MGF/PTFE 复合材料的介电性能，长条试样用于测试 MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数，方片试样用于测试 MGF/PTFE 复合材料的导热系数。

表 2 MGF 试样和表面改性状态

Table 2 Specimens and surface modification state of MGF

Specimen	MGF modification	Surface modifier	Concentration of surface modifier
1	Unmodified	—	—
2	PTMS modified	PTMS	2wt% PTMS
3	PTMS-RES modified	PTMS-RES	2wt% PTMS-0.3wt% RES
4	RES modified	RES	0.3wt%RES

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.4　性能测试

MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数采用 DIL402C 热膨胀仪，N_2 气体保护，温度范围为 25～300℃[9-10]。采用 8722ET 网络分析仪，以带状线谐振法测试复合材料介电性能。采用 TPS2500 热常数分析仪测试复合材料的热导率。将试样在液氮中脆断，并对断口进行喷金处理，用 JSM6510 型 SEM 观察微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　MGF/PTFE 复合材料的介电性能

根据混合物介电常数的混合规则，当复合材料中两种组分在介电常数上相差不大时[10]，可采用 Lichtenecker 方程：

$$\ln\varepsilon_c = V_f \ln\varepsilon_f + (1 - V_f)\ln\varepsilon_m$$

式中：ε_c、ε_f 和 ε_m 分别是 MGF/PTFE 复合材料、MGF 填料和 PTFE 基体的相对介电常数；V_f 是 MGF 填料的体积分数。

图 1(a)和图 1(b)分别为四种 MGF/PTFE 复合材料的介电常数和介电损耗随着频率的变化。从图 1(a)可以看出，四种 MGF/PTFE 复合材料的介电常数随着频率变化都很小；PTMS-RES 表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的介电常数最接近理论值；而未经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的介电常数最小。表明 PTMS-RES 表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的内部结构好，致密度高，填料 MGF 与 PTFE 之间的界面粘结好，化学键最多[11-13]。从图 1(b)可以看出，四种 MGF/PTFE 复合材料的介电损耗随着频率变化规律相同，都随频率的增加而减小；经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的介电损耗比未改性的 MGF/PTFE 复合材料小，而 PTMS-RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料的介电损耗最小。表明 PTMS-RES 改性的 MGF 在 MGF/PTFE 复合材料中分散性好，MGF/PTFE 复合材料中各相分布均匀，空隙和缺陷少。经 PTMS-RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料在不同频率下都具有优异的介电性能。

2.2　MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数

计算复合材料热膨胀系数理论值的公式如下：

$$\alpha_c = V_f \alpha_f + (1 - V_f)\alpha_m \tag{1}$$

式中：α_c、α_f 和 α_m 分别是 MGF/PTFE 复合材料、MGF 填料和 PTFE 基体的热膨胀系数；V_f 是 MGF 填料的体积分数。

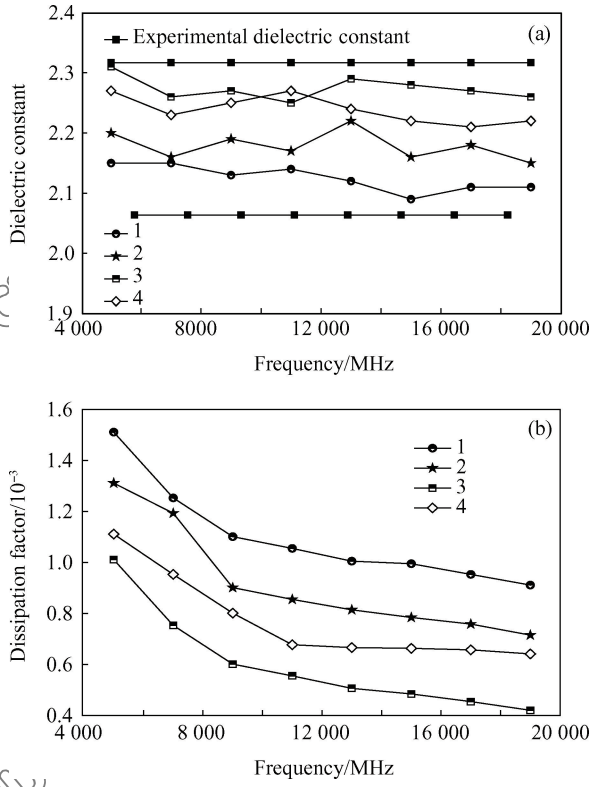

图 1　四种 MGF/PTFE 复合材料的介电常数和介电损耗随频率的变化

Fig. 1　Variation of dielectric constant and dissipation factor with frequency for the four types of MGF/PTFE composites

图 2 为四种 MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数。可以看出，根据式(1)计算出 MGF/PTFE 复合材料的理论热膨胀系数 α_c 为 84×10^{-6}/℃，比实验值高，可能是由于式(1)未考虑微观结构、体积模块和热软化等因素。经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数比未经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料小，PTMS-RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数最小。表明经表面改性

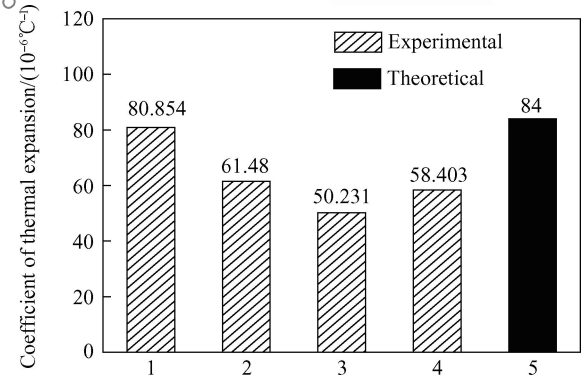

图 2　四种 MGF/PTFE 复合材料的热膨胀系数

Fig. 2　Thermal expansion coefficients of the four types of MGF/PTFE composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

后，增强 MGF 与 PTFE 界面间的黏合性和相容性，化学键增多，从而减弱复合材料的热运动[14-16]。PTMS-RES 改性 MGF 效果最优，RES 次之，PTMS 最差。

2.3 MGF/PTFE 复合材料的热性能

图 3 为四种 MGF/PTFE 复合材料的热性能。可以看出，经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的导热率比未改性的 MGF/PTFE 复合材料大。说明经表面改性的 MGF 能很好的与 PTFE 粘结，界面间的空隙得到改善，MGF/PTFE 复合材料致密度得到提高，并且降低界面阻隔对导热网链的影响[17-18]，从而使复合材料内部导热网链结构完整存在。经 RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料的导热率比 PTMS 改性的 MGF/PTFE 复合材料大。这就说明 RES 更有利于 MGF 与 PTFE 产生化学键，改善不相容性[19-21]。而 PTMS-RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料的导热率最大，这说明 RES 的加入没有阻碍 PTMS 改性 MGF，相反起到助推作用，进一步降低复合材料的缺陷和空隙率。

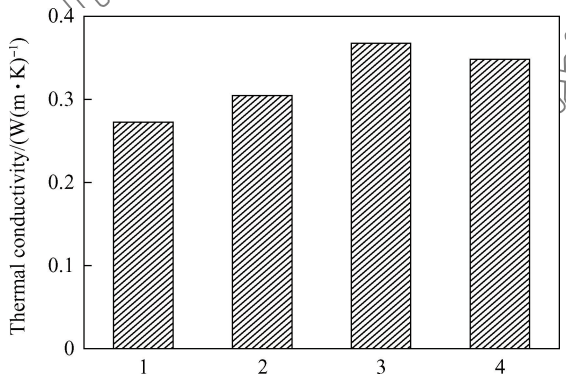

图 3 四种 MGF/PTFE 复合材料的导热率

Fig. 3 Thermal conductivity of the four types of MGF/PTFE composites

2.4 MGF/PTFE 复合材料的微观形貌

图 4 为四种 MGF/PTFE 复合材料断面形貌的 SEM 图像。可以看出，未经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料内部空隙较大，缺陷多，并且 MGF 表面光滑，易脱离(如图 4(a)所示)。这是由于未经表面改性的 MGF 是无机材料，与 PTFE 有机材料相容性极差，PTFE 与玻纤几乎不发生反应，也没产生化学键力。玻璃纤维在 MGF/PTFE 复合材料内分散差，甚至出现团聚现象[22]，MGF 未起到增强作用；PTMS 改性的 MGF/PTFE 复合材料和 RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料空隙较小，致密度较高，缺陷少，MGF 在复合材料中分散均匀(如图4(b)和图 4(d)所示)。与 RES 改性 MGF 相比，PTMS 改性 MGF 表面包裹的 PTFE 较少，表面较光滑。这说明 RES 改性 MGF 比 PTMS 改性效果好，经 PTMS 表面改性的 MGF，玻纤上的羟基与 PTMS 反应脱去甲醇，使玻纤显示出有机物的性质，与 PTFE 有机物相似相容，但是界面间缺少化学键，附着力弱。经 RES 表面改性的 MGF，一方面 RES 与玻纤上 Si、O、H、C 等非金属元素亲和力极强，降低玻纤界面能和表面能，提高其活性，另一方面 RES 在玻纤表面产生畸变区域，改善与 PTFE 的徒岷狭[6]。并且 RES 亲氧性和对阴离子有极强的配位作用，化学键增多，有利于 MGF 与 PTFE 相似相容；由图 4(c)可知，经 PTMS-RES 改性的 MGF/PTFE 复合材料缺陷最少，MGF 表面包裹的 PTFE 最厚，MGF 在复合材料内部分散均匀[23]。这就说明 RES 加入 PTMS 改性 MGF 起到增强作用，RES 与 PTMS 之间没产生排斥作用。PTMS-RES 改性 MGF 效果最好。

2.5 MGF/PTFE 复合材料的微观结构

图 5 为 RES、未改性的 MGF 和经 PTMS-RES 改性后 MGF 的 FTIR 谱图。可以看出，改性后和改性前相比，3 300～3 600 cm^{-1} 处左右吸收峰增强，在 3 400 cm^{-1}、1 640 cm^{-1} 处—OH 伸缩振动和弯曲振动对应的吸收峰都增强。1 680～1 750 cm^{-1} 处吸

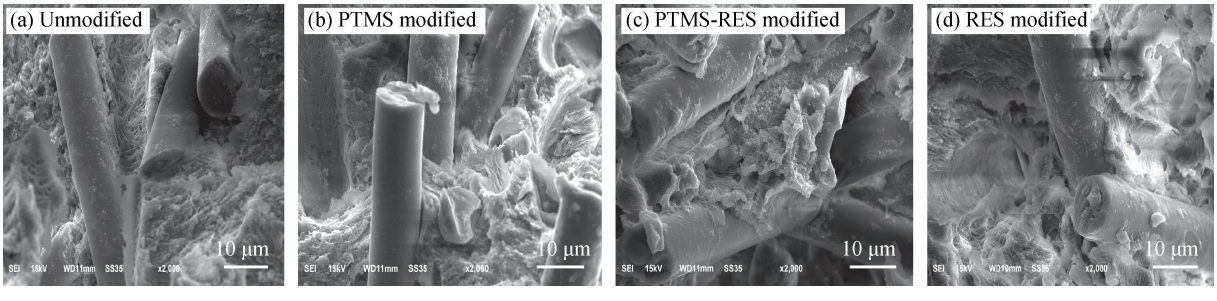

图 4 四种 MGF/PTFE 复合材料断面形貌的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of the fracture surface of the four types of MGF/PTFE composites

http://fmcxb.bucu.edu.cn

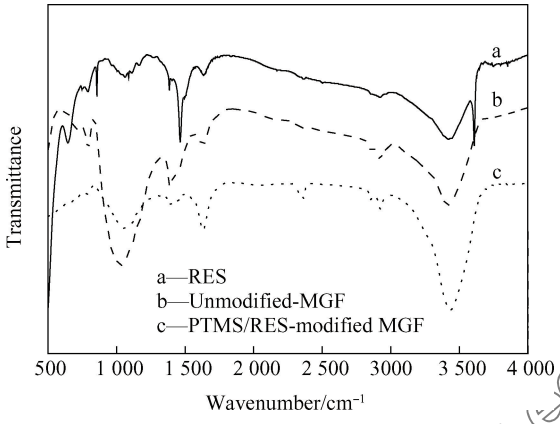

图 5　改性前后 MGF 红外光谱图

Fig. 5　FTIR spectra of unmodified and modified of MGF

收峰增强，说明经 PTMS-RES 改性后 MGF 上的碳氧双键含量增加。1 300 cm^{-1} 处左右吸收峰减弱，1 000 cm^{-1} 处指纹区处吸收峰减弱，碳氧单键含量减少，饱和键含量减少。说明改性后的 MGF 表面上双键含量增加，氧含量也增加，活性增加，有利于氢键的生成[7]。

3　结　论

（1）与未经表面改性的磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯（MGF/PTFE）复合材料相比，经表面改性的 MGF/PTFE 复合材料的介电性能、热膨胀系数、热性能得到改善，并且硅烷偶联剂-稀土改性剂（PTMS-RES）的改性效果最明显。RES 次之，PTMS 第三。

（2）未经表面改性的 MGF 表面光滑，易脱离。RES 有利于 MGF 与 PTFE 产生化学键，RES 和 PTMS 产生协同作用，增强 MGF/PTFE 复合材料的性能。

参考文献：

[1] 石国军，李翠，袁月. 莫来石与碳纤维协同填充的聚四氟乙烯基复合材料及其摩擦学性能[J]. 复合材料学报，2016，33(9)：1886-1898.
SHI G J，LI C，YUAN Y. Polytetrafluoroethylene matrix composites synergistically filled with mullite and carbon fiber and its tribological performances[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(9)：1886-1898 (in Chinese).

[2] 江波，周倩倩，朱爱萍，等. 埃洛石-玻纤/聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损热膨胀及力学性能[J]. 复合材料学报，2016，33(9)：1999-2005.
JIANG B，ZHOU Q Q，ZHU A P，et al. Friction wear thermal expansion and mechanical properties of hallpysite-glass fiber/polytetrafluoroethylene composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(9)：1999-2005 (in Chinese).

[3] 张晓宁，王群，葛凯勇，等. 合成纤维复合夹层屏蔽结构改性及其电磁特性研究[J]. 复合材料学报，2003，20(1)：85-90.
ZHANG X N，WANG Q，GE K Y，et al. Modification of composite interlayer shielding structure on synthetic fiber and study of its electromagnetic characteristic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，3(1)：85-90 (in Chinese).

[4] SUBODH G，PAVITHRAN C，MOHANAN P，et al. PTFE/$Sr_2Ce_2Ti_5O_{16}$，polymer ceramic composites for electronic packaging applications[J]. Journal of the European Ceramic Society，2007，27(8-9)：3039-3044.

[5] 程先华，薛玉君，谢超英. 稀土处理玻璃纤维 填充 PTFE 复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报，2003，20(3)：108-112.
XUE Y J，CHENG X H，XIE C Y. Sliding wear behaviors of PTFE composite filled with glass fiber treated with rare earths[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，20(3)：108-112 (in Chinese).

[6] 薛玉君，程先华，谢超英. 稀土元素对玻璃纤维增强 PTFE 复合材料拉伸性能的影响[J]. 无机材料学报，2002，17(3)：531-538.
XUE Y J，CHENG X H，XIE C Y，et al. Effect of rare earths elementof glass fiber reinforced PTFE composite[J]. Journal of Inorganic Materials，2002，17(3)：531-538 (in Chinese).

[7] PARK S J，JIN J S. Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites[J]. Journal of Polymer Science Part B：Polymer Physics，2003，41(1)：55-62.

[8] THOMAS S，RAMAN S，MOHANAN P，et al. Effect of coupling agent on the thermal and dielectric properties of PTFE/$Sm_2Si_2O_7$ composites[J]. Composites Part A：Applied Science & Manufacturing，2010，41(9)：1148-1155.

[9] CHEN Y C，LIN H C，LEE Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/silica composites[J]. Journal of Polymer Research，2004，11(1)：1-7.

[10] CHEN Y C，LIN H C，LEE Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO_2 composites[J]. Journal of Polymer Research，2003，10(4)：247-258.

[11] ANJANA P S，UMA S，PHILIP J，et al. Thermal properties of low loss PTFE-CeO_2 dielectric ceramic composites for microwave substrate applications[J]. Journal of Applied Polymer Science，2010，118(2)：751-758.

[12] 吴开拓，袁颖，张树人，等. 低损耗 $ZrTi_2O_6$ 填充 PTFE 复合基板性能[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：76-81.
WU K T，YUAN Y，ZHUANG S R，et al. Properties of low loss $ZrTi_2O_6$ filled PTFE composite substrates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(6)：76-81 (in

http://fhcxb.buaa.edu.cn

Chinese).

[13] 闫翔宇，袁颖，张树人，等. SiO_2-TiO_2/聚四氟乙烯复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：108-113.
YAN X Y，YUAN Y，ZHUANG S R，et al. Fabrication and thermal expansion behavior of SiO_2-TiO_2 ceramic filled PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(6)：108-113 (in Chinese).

[14] 游媛媛，袁颖. 复配偶联剂对 SiO_2/聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：465-470.
YOU Y Y，YUAN Y. Influence of compound coupling agent on properties of SiO_2/polyetrafluoroethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：465-470 (in Chinese).

[15] PARK S H，CAZE C. Acid base interactions on interfacial adhesion and mechanical responses for glass fiber reinforced low density polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science，1997，65(1)：143-154.

[16] LI Y，SWARTZ M L，PHILLIPS R W，et al. Effect of filler content and size on properties of composites[J]. Journal of Dental Research，1985，64(12)：1396-1401.

[17] 黄丽，孙正滨. PTFE复合材料力学与摩擦性能的研究[J]. 复合材料学报，2000，17(4)：54-57.
HUANG L，SUN Z B. Study on frictional and mechanical performance of PTFE nanocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2000，17(4)：54-57 (in Chinese).

[18] 程先华，薛玉君，谢超英，等. 稀土改性玻璃纤维对 PTFE 复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 无机材料学报，2002，17(6)：1321-1326.
CHENG X H，XUE Y J，XIE C Y，et al. Effect of rare earths modification of glass fiber on friction and wear properties of PTFE composite[J]. Journal of Inorganic Materials，2002，17(6)：1321-1326 (in Chinese).

[19] RAO Y，QU J，MARINIS T，et al. A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory[J]. IEEE Transactions on Components & Packaging Technologies，2001，23(4)：680-683.

[20] HU Y，ZHANG Y，LIU H，et al. Microwave dielectric properties of PTFE/$CaTiO_3$ polymer ceramic composites[J]. Ceramics International，2011，37(5)：1609-1613.

[21] 吴炬，程先华. 稀土处理对 F-12 纤维/环氧复合材料拉伸性能的影响[J]. 上海交通大学学报，2005，39(11)：1795-1798.
WU J，CHENG X H. The effect of rare earth treatment on tensile properties of F-12 fiber reinforced epoxy composites[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University，2005，39(11)：1795-1798 (in Chinese).

[22] XUE Y J，CHENG X H. Tensile properties of surface-treated glass fiber reinforced PTFE composite with rare earth elements[J]. Journal of Rare Earths，2003，21(3)：364-367.

[23] TUMMALA R R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s[J]. Journal of the American Ceramic Society，1991，74(5)：895-908.

http://fhclxb.buaa.edu.cn