

CBT 树脂基复合材料的研究进展

张婷婷, 张 玉, 郭伟杰, 周海骏*

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要: 简要介绍了环形对苯二甲酸丁二醇酯的性能特点, 综述了 CBT 树脂基复合材料的国内外研究现状, 包括制备方法、工艺流程以及应用等, 并对其在复合材料领域的发展进行了总结与展望。

关键词: CBT 树脂; 复合材料; 制备方法; 应用

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0050-04

Progress on the composite material based on CBT resin

ZHANG Ting-ting, ZHANG Yu, GUO Wei-jie, ZHOU Hai-jun*

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: In this paper, the performance characteristics of cyclic butylene terephthalate (CBT) were briefly introduced. The research status at home and abroad of composites based on CBT resin were summarized, including preparation methods, technological process and application, etc. The development in the field of composite materials for the future was summarized and prospected.

Key words: CBT resin; composite material; preparation methods; application

树脂基复合材料包括热固性树脂基复合材料和热塑性树脂基复合材料, 热塑性树脂基复合材料具有吸湿性小、韧性高、成型加工周期短、可以二次加工、重复利用等优点。但热塑性树脂由于其熔融黏度高的特点(通常在 $100 \sim 5\,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), 熔融状态下树脂流动较慢, 不利于加工过程中纤维的浸渍和气泡的消除^[1]。

环形对苯二甲酸丁二醇酯(cyclic butylene terephthalate, CBT)与传统的热塑性树脂不同, 一方面具有液态热固性树脂的加工性能, 可用多种方式加工; 另一方面在开环聚合后又具有聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的可重复加工性。作为一种环保且加工性能优异的热塑性树脂, 在军品和民品材料市场将开创热塑性材料的新篇章。

1 CBT 树脂概述

CBT 是具有大环寡聚酯结构的新型树脂, 可由 PBT 裂解, 并闭合成环状而成^[2]。CBT 是不同低分子量环状齐聚物的混合物, 聚合度为 $2 \sim 7$, 常温下为固体, 加热熔融后, 会变得像水一样, 黏度极低, 190°C 时黏度为 $0.03 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。因此具有润湿性好、填充能力强、与各种填料和增强材料(如纤维、玻璃微珠

以及纳米二氧化硅等)相容好的优点。CBT 树脂可在催化剂的作用下快速开环聚合得到长链的 PBT^[3-5], 开环聚合反应过程中无副产物产生, 催化剂的选择决定其聚合反应速率, 并对最终产物的相对分子质量有着重要影响。目前, 对于环状预聚物的开环聚合反应效果最好的催化剂是锡类和钛类的催化剂, 尤其是与醇盐配体^[6-8], 反应示意图如图 1。经 CBT 开环聚合得到的聚环形对苯二甲酸丁二醇酯称 PCBT。由于 CBT 是可以采用热固性树脂的加工方式进行加工的热塑性树脂, 使 CBT 树脂在复合材料领域具有十分良好的发展前景。

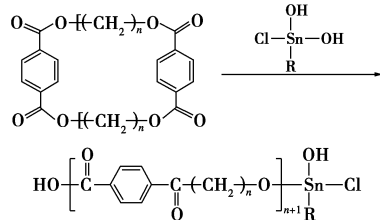


图 1 CBT 的聚合反应

2 CBT 复合材料研究现状

CBT 树脂熔体黏度低、流动性极佳、加聚时间短、环保可再生的加工特点, 使 CBT 基复合材料在

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 江苏科技大学青年骨干教师资助项目(37060802)

作者简介: 张婷婷(1990-), 女, 硕士生; 周海骏(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为高分子复合材料, 通讯联系人, 0511-84445783, zhouhaijun@just.edu.cn.

树脂基复合材料领域具有绝对的竞争优势,对传统树脂基复合材料有着巨大的冲击,为复合材料行业带来了革命性的应用前景^[9]。

2.1 纳米复合材料

由于 CBT 是极性高分子材料,并具有较低熔体黏度,纳米级填料(如纳米黏土、碳纳米填料、碳纳米管等)在 CBT 熔体具有良好的分散性,是制备纳米复合材料的绝佳选择。与通常的填充或增强的 PBT 相比,CBT 基纳米复合材料具有以下优点^[10]:①熔体黏度低(高熔体流动性);②相似的热变形温度;③固有阻燃;④密度低。CBT 基纳米复合材料开创了新的应用领域,如薄壁连接器和重叠模压敏感电子器件等。

Paquette 等^[11]采用原位聚合的方法,以 CBT 粒料和有机黏土为原料,制备了黏土/CBT 复合材料。有机黏土的填充率为 15%,粒子尺寸为 0.6 ~ 50 nm。选取二氯甲烷为溶剂,将催化剂加到溶剂中并充分搅拌,继续加入改性的有机黏土,搅拌使其在溶剂中均匀分散;将 CBT 粒料加入到溶剂中使其溶解,再将其加入到含有催化剂的有机黏土的溶液中并充分搅拌。二氯甲烷是一种沸点较低的溶剂,易除去,可以采用真空干燥、蒸馏等方法去除。在适当的时间和温度条件下,得到了有机黏土均匀分散、性能较好的 CBT 基黏土复合材料。

Jiang 等^[1]以 CBT 为基体,SiO₂ 纳米粒子为填充剂,采用熔融共混的方法制备出了 CBT/SiO₂ 纳米复合材料。先将 CBT 树脂与纳米 SiO₂ 混合,并加热至 200℃使树脂完全熔融,以 1 000 r/min 的转速搅拌 15 min 使 CBT 树脂与纳米 SiO₂ 混合均匀,并恒温 60 min,然后在 250℃模压成型制备复合材料片材。结果表明,纳米 SiO₂ 的加入可延长 CBT 的聚合反应时间,并提高复合材料的力学性能。SiO₂ 的纳米粒子效应也可以改善复合材料的失效应变、模量、屈服强度。

Chen 等^[12]将氧化石墨高温还原得到石墨烯(TrGO),并以此作为增强体,采用 CBT 原位开环聚合的方法成功地制备了 PCBT/TrGO 纳米复合材料,并在平板流变仪中通过动态时间扫描研究了 PCBT/TrGO 的聚合动力学。研究发现,TrGO 含量的增加会降低 CBT 的聚合速率和聚合程度,原因是由于 PCBT 增长链中的羰基可以与 TrGO 中的羟基和环氧基发生接枝反应,导致链终止反应提前发生。

Hong 等^[13]以 *N,N,N*-十八烷基三甲基溴化铵

改性的纳米蒙脱土(OMMT)为增强体,制备 CBT/蒙脱土复合材料。将 CBT 树脂、改性后的蒙脱土和催化剂溶于二氯甲烷中,室温搅拌 12 h 后去除溶剂;纳米蒙脱土的含量控制在质量分数 5%,在高真空及 190 ~ 250℃的条件下原位聚合制备了 CBT/蒙脱土复合材料。研究表明,在合适的温度和 CBT 完全开环聚合的前提下,OMMT 的加入能够显著地提高材料的力学性能。

2.2 与热塑性塑料聚合

CBT 的低黏度和易聚合的特性使它能够快速开环聚合得到 PCBT,与传统的商业用 PBT 相比,其结晶度更高,从而使得 PCBT 的冲击强度降低,脆性增大^[8,14]。通过热塑性树脂与 CBT 树脂共混,使 PCBT 链上产生接枝共聚,从而降低结晶度,改善 PCBT 的脆性,提高其综合性能。

Baets 等^[15]采用了真空辅助树脂传递模塑成型(VARI)的方法,成功地制备了 CBT/PCL(聚己酸内酰胺)复合材料,并研究了添加剂对结晶度的影响。结果表明,随着 PCL 的添加,共聚物结晶能力下降,结晶度减小,使聚合物的脆性得到改善,因此可以改善其综合力学性能。Wu 等^[16]也研究了 PCBT/PCL 共聚物的非等温结晶动力学、结晶形态以及熔融行为。研究表明,PCBT/PCL 共聚物的结晶速率常数远低于 PCBT 均聚物,且 PCBT/PCL 共聚物的熔融峰较 PCBT 均聚物下降了 20℃。因此作者认为,边聚合边结晶的反应机理只适用于 PCBT 均聚物,而 PCBT/PCL 共聚物的结晶行为发生在共聚反应完成之后。

Abt 等^[17]采用环氧树脂对 CBT 进行共聚改性,研究了环氧树脂的加入量对复合材料性能的影响。将烘干后的粉末状 CBT 树脂与环氧树脂混合,然后在热压成型机中进行模压成型制备出 CBT/环氧树脂复合材料。研究表明,当环氧树脂质量分数为 2% 时的增韧效果最佳,拉伸应变较改性前提高 7 倍,但硬度和强度并无明显变化;随着环氧树脂用量的增加,结晶度降低,韧性增强。

Tripathy 等^[18]用 CBT 与 PVB(聚乙烯醇缩丁醛)为原料,在一定温度、催化剂条件下,采用原位聚合法制备了 PCBT/PVB 复合材料。研究表明,PCBT/PVB 复合材料只有 1 个玻璃化转变温度,说明 PCBT 与 PVB 的相容性较好。主要是由于原位聚合过程中,PCBT 与 PVB 可以形成部分接枝共聚物,从而使两者的相容性得以改善。

2.3 纤维增强复合材料

CBT 树脂对各类增强纤维有极好的浸渍效果, CBT 树脂与碳纤维、玄武岩纤维以及玻璃纤维等进行复合, 可以制备出表面光洁度高、机械性能好、环保可重复利用的复合材料, 能够应用于风力发电机的叶片、汽车内饰、运动器材等方面。CBT 树脂由于其优异的性能特征, 加工方式多样, 国内外学者采用多种方法制备了其复合材料。

Winckler 等^[19]提出了粉末沉积作用制备 CBT/纤维预浸料的方法。将纤维预先经过扩散器, 被空气吹松散后进入流化床中, 带静电的树脂粉末很快沉积于接地的纤维上, 这种方法得到的预浸料能够使树脂与增强体混合更加均匀, 所得到的 CBT 基纤维预浸料再通过热压成型工艺制备成复合材料制品。

Ishak 等^[20]采用热压成型的方法, 在 190℃ 下, 将 14 层玻璃纤维布和 CBT 树脂层层堆叠, 成功制备了 GF/PCBT 复合材料, 并研究不同的模压成型工艺条件对 PCBT 基复合材料力学性能的影响。研究表明, 不同的温度和压力对 PCBT 基复合材料树脂与纤维的结合性有较大的影响, 从而影响复合材料的力学性能。

Bank 等^[6]将粉末状 CBT 树脂与短纤维混合均匀, 加热熔融后通过输送系统, 用喷枪均匀地喷射到模具表面制备成预浸料, 再采用模压热成型法制备了 CBT 复合材料。该方法中制备预浸料与粉末沉积法相似, 与其不同的是预浸料的形状, 粉末沉积法制备的预浸料为预浸带形状。

Romão 等^[21]采用树脂传递模塑 (RTM) 工艺制备了亚麻纤维增强 PCBT 复合材料。研究表明, 改变工艺参数或化学改性可以提高 PCBT 聚合物的力学性能, 从而提高纤维增强 PCBT 复合材料的力学性能。张翼鹏等^[5]采用 RTM 工艺研究了催化剂用量对 PCBT/玻璃纤维复合材料的力学性能的影响, 并对复合材料的制备工艺进行了概括和总结。所制备的 CBT 基玻璃纤维复合材料综合性能较好, 具有高使用温度、轻质、耐化学性优异、耐损害性较好、热环境友好加工、可再生等优点。

Parton^[22]通过树脂灌注成型工艺制备玻璃纤维增强 PCBT 复合材料。研究了催化剂用量为质量分数 0.45% 时 PCBT 基体的性能以及复合材料的力学性能。Agirregomezkorta 等^[23]采用真空灌注成型方法制备 CBT 基碳纤维树脂复合材料, 研究了 2 种不同等温处理工艺对复合材料微观结构和能耗的影

响。研究表明, 缓慢冷却得到的制品微观结构整齐, 无气泡, 但脆性大, 能耗较高; 快速冷却得到的制品有气泡, 但层间剪切强度低, 因而其能量吸收能力强, 脆性小。目前, 采用 VARI 工艺已成功制备出风力发电机的风叶。

Baets 等^[24]以玄武岩纤维粗砂原料, 采用预浸法和薄膜堆叠法制备了 CBT/玄武岩纤维复合材料, 并研究了淬火和退火处理对材料力学性能的影响。第一种是预浸法, 用鼓式复卷机来完成预浸料的制备, 然后给预浸材料加热, 施压, 将材料压成平板, 完全聚合后进行冷却。第二种是薄膜堆叠法, 分薄膜加工和压缩成型 2 步进行。首先将 CBT 与催化剂充分混合后再加热, 然后灌入不同的模具中, 立刻冷却停止聚合, 制备与压缩成型时使用模具相同尺寸的薄膜。第二步将增强材料和薄膜按一定的排列方式堆放在模具中, 施加压力, 冷却得 CBT/玄武岩纤维复合材料。结果表明, 所得复合材料的断裂伸长率没有明显的变化, 但经过淬火处理后, 复合材料的断裂伸长率却增加很大, 这是由于复合材料经退火和淬火处理后, 材料中所含的晶体数量相同, 但淬火处理后的样品的结晶结构中含有部分非晶结构的缺陷, 导致复合材料的韧性增加。

2.4 CBT/橡胶复合材料

橡胶作为通用高分子材料之一, 用量很大, 因其具有较宽的玻璃化温度, 也就是说具有较宽的温度使用范围。而且它的弹性极佳, 蠕变性能好。CBT 与橡胶混合, 是为了将 CBT 的优良加工性能与橡胶优越的力学性能相结合, 从而拓展 CBT 树脂的应用领域。Park^[25]报道了一种 CBT/橡胶复合材料的制备方法。将 CBT 颗粒与橡胶的弹性体进行混合, 在一定的时间和温度条件下, 进行 CBT 的聚合和弹性体的硫化, 从而得到力学性能、耐热性及加工特性等综合性能优异的共混复合材料。

3 展望

CBT 树脂具有在高温下熔体黏度低、流动性极佳、加聚时间短的特点, 可以采用类似于传统热固性复合材料的工艺制备热塑性复合材料, 具有环保的加工优势, 同时由于 CBT 自身性能的优越性使得 CBT 基热塑性复合材料具有较高的强度、较好的抗冲击韧性和可回收利用性, 在热塑性复合材料领域具有极大的发展潜力。国外也有大量的 CBT 与玻璃纤维或者其他高性能的纤维增强材料的研究和部分中试产品, 而国内的相关研究起步相对

较晚,但近年来发展较快,制备出的材料综合性能与国外的相比还有较大的差距,特别是在纤维增强 CBT 基复合材料的制备工艺方面有较大的发展空间。

参考文献

- [1] Jiang Z Y, Siengchin S, Zhou L M, *et al.* Poly (butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(3): 273 – 278.
- [2] Rossbach V, Windeln J, Schmitz F P. Sequential analysis of polyesters by stepwise chemical degradation: Preparation of degradation products[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1985, 23(6): 1819 – 1832.
- [3] Samsudin S A. The thermal behaviour and isothermal crystallisation of cyclic poly (butylene terephthalate) and its blends [D]. Birmingham: University of Birmingham, 2010.
- [4] Pang K, Kotek R, Tonelli A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(11): 1009 – 1037.
- [5] 张翼鹏, 颜春, 阮春寅, 等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强 PCBT 复合材料及其性能 [J]. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 29 – 35.
- [6] Bank D, Cate P, Shoemaker M. pCBT: A new material for high performance composites in automotive applications [J]. *SAE Technical Paper*, 2004, 1: 2698.
- [7] Karger K J, Shang P P, Mohd Ishak Z A, *et al.* Melting and crystallization of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalates with and without organoclay: A modulated DSC study [J]. *Express Polymer Letters*, 2007, 1(2): 60 – 68.
- [8] Parton H, Baets J, Lipnik P, *et al.* Properties of poly (butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites [J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9871 – 9880.
- [9] Yu T, Wu C M, Chang C Y, *et al.* Effects of crystalline morphologies on the mechanical properties of carbon fiber reinforcing polymerized cyclic butylene terephthalate composites [J]. *Express Polymer Letters*, 2012, 6(4): 318 – 328.
- [10] 张乃斌. 浅议环状聚酯 CBT 树脂 [J]. *塑料制造*, 2006, (8): 55 – 59.
- [11] Paquette M, Dion R, LeBaron P, *et al.* Catalyst-containing clay materials for composites in polymer of macrocyclic oligomers: US, 0003887A1 [P]. 2006 – 01 – 05.
- [12] Chen H, Huang C, Yu W, *et al.* Effect of thermally reduced graphite oxide (TrGO) on the polymerization kinetics of poly (butylene terephthalate) (pCBT)/TrGO nanocomposites prepared by in situ ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate [J]. *Polymer*, 2013, 54(6): 1603 – 1611.
- [13] Hong S C, Lee S S. Temperature-dependent decyclopolymerization of cyclic oligomers and the implication on destructuring layered nanosheets for nanocomposite reinforcement [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86: 170 – 176.
- [14] Baets J, Dutoit M, Devaux J, *et al.* Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(1): 13 – 18.
- [15] Baets J, Godara A, Devaux J, *et al.* Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3): 346 – 352.
- [16] Wu C M, Huang C W. Melting and crystallization behavior of copolymer from cyclic butylene terephthalate and polycaprolactone [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(5): 1004 – 1013.
- [17] Abt T, Sánchez S M, Martínez I A. Toughening of in situ polymerized cyclic butylenetere phthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(1): 163 – 171.
- [18] Tripathy A R, Chen W, Kukureka S N, *et al.* Novel poly (butylene terephthalate)/poly(vinyl butyral) blends prepared by in situ polymerization of cyclic poly (butylene terephthalate) oligomers [J]. *Polymer*, 2003, 44(6): 1835 – 1842.
- [19] Winckler S J, Wang O, Hanitzsch J. Processing thermoplastic resin film infusion material based on cyclic butylene terephthalate [C]. Paris: 24th International SAMPE Europe Conference, 2003, 661 – 668.
- [20] Ishak Z A, Leong Y W, Steeg M, *et al.* Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly (butylene terephthalate) composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(3): 390 – 398.
- [21] Romão C, Pereira C M C, Esteves J L. A mechanical analysis of in situ polymerized poly (butylene terephthalate) flax fiber reinforced composites produced by RTM [C]. *Conference Papers in Materials Science*, Hindawi Publishing Corporation, 2013.
- [22] Parton H. Characterisation of the in-situ polymerization production process for continuous fibre reinforced thermoplastics [D]. Belgium: Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [23] Agirregomezkorta A, Sánchez S M, Aretxaga G, *et al.* Effects of vacuum infusion processing parameters on the impact behavior of carbon fiber reinforced cyclic butylene terephthalate composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2014, 48(3): 333 – 344.
- [24] Baets J, Devaux J, Verpoest I. Toughening of basalt fiber reinforced composites with a CBT matrix by a non-isothermal production [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2010, 29(2): 70 – 79.
- [25] Park E H. Dynamic vulcanization of elastomers with in-situ polymerization; US, 7351769 [P]. 2005 – 07 – 28. ■