

经验交流

纤维增强 CBT 树脂基复合材料研究进展

王明明¹, 陈俊磊², 李想³

(1. 海装驻武汉地区军事代表局, 湖北 武汉 430030; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070;
3. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘要:介绍了环形对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)的性能特点及其应用,综述了纤维增强CBT树脂基复合材料的国内外研究现状,包括制备工艺、力学性能以及应用等,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; 纤维增强; 复合材料

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Research on Fiber Reinforced CBT Resin Matrix Composites

WANG Mingming¹, CHEN Junlei², LI Xiang³

(1. Military Representative Office of the Navy at Wuhan, Wuhan 430030, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: The characteristics and applications of the cyclic butylene terephthalate (CBT) were briefly introduced. The research status of fiber-reinforced CBT resin matrix composites was reviewed, including the preparation process, mechanical properties and applications, and the development of its application in composite material field was summarized and forecasted.

Keywords: cyclic butylene terephthalate; fiber-reinforced; composite materials

树脂基复合材料按照基体的类别可分为热固性复合材料和热塑性复合材料,其中,热塑性复合材料具有吸湿性小、韧性高、成型加工周期短等优点。除此之外,相对于热固性复合材料来说,热塑性复合材料还具有加工制造成本较低、成型压力较低且成型模具费用低、预浸材料无存放条件限制且使用方便、废料可以回收再利用等诸多优势。然而,热塑性树脂相对于热固性树脂而言又有不可避免的缺点,如粘度较大、加工温度较高、熔融黏度高(通常在 100~5 000 Pa·s)等^[1],这些缺点在很大程度上减少了塑性树脂的使用范围。

环形对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)与传统的

热塑性树脂不同,一方面其粘度特别低,易于浸渍纤维等材料,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,是一种环境友好的有机塑料。由此可见,CBT作为一种环保且易于加工的热塑性树脂,在军品和民品材料市场将开创热塑性材料的新篇章。

1 CBT 树脂概况

CBT 树脂^[2]是由具有不同分子质量的环状齐聚物混合而成,聚合度通常在 10 以内,经过加

热后会由固体变为像水一样的液体,粘度非常低,190 °C时的粘度仅为0.03 Pa·s,而且与各种填料、高分子材料和增强材料之间具有良好的相容性。CBT树脂经过开环聚合反应可得到聚环形对苯二甲酸丁二醇酯(pCBT)^[3-5],此反应不会产生热量和任何副产物,但需要在催化剂的作用下才能进行。用于CBT开环聚合反应的催化剂通常有两类:锡类催化剂和钛类催化剂,其中钛类催化剂不耐湿气,反应速度快于锡类催化剂的。CBT虽为热塑性树脂,但其在熔融状态下具有极低的粘度,因而在复合材料领域中存在广阔的应用前景。

2 CBT 树脂应用

CBT树脂具有熔融状态下粘度低、聚合速度快等优点,制备得到的铸塑、滚塑制品以及复合材料等具有优异的性能,因而该树脂及其复合材料可应用在汽车、风能、建筑、航海、航空航天等众多领域,具有良好的发展前景^[6-7]。

(1) 铸塑(铸型、浇铸)

CBT因为熔融状态下具有较低的粘度,所以可以采用铸塑成型工艺,具体加工方式包括填充和非填充浇铸。在浇铸过程中引入的功能填料经CBT良好的浸润后,可生产出具有优异性能的产品^[8]。

(2) 滚塑(旋转模塑)

CBT树脂经滚塑而获得的制品同样具有优异的性能,不仅表面光洁度高,而且具有高比强度、良好耐热性和尺寸稳定性。相比聚乙烯树脂,CBT树脂采用滚塑,加工时间更短,而且CBT在熔融状态下流动性特别好,具有较高的生产效率,并能够带来不错的经济效益。

(3) 纤维复合材料

CBT树脂在熔融状态的粘度较低,聚合速度快,对传统型的树脂基复合材料有很大影响。CBT树脂经碳纤维(CF)或玻璃纤维(GF)增强而获得的复合材料,其表面光洁度高、力学性能好。

(4) 纳米复合材料

CBT属于极性材料,而且在熔融状态下粘度

极低,因此纳米填料能够均匀地分散在CBT树脂中,所制得的纳米复合材料便具有优异的整体性能。

(5) 涂层

能够成为涂层的材料,其熔体粘度必须要足够低,流动性足够好。CBT树脂在熔融状态下的粘度极低,恰好可以达到做成涂层的标准,并且在熔融状态时如水一样,便可不必另外使用溶剂,且在反应时不产生任何副产物,因此也有利于形成光洁度较高的外表面;同时,其与氮化硼经过混合后还能制成热导粉末涂料^[9]。

3 纤维增强复合材料的研究现状

CBT树脂在熔融状态下的粘度是相当低的,能够很好的浸润不同种类的纤维,并且具有很快的聚合速度,经CF或GF增强后便可获得表面光滑、力学性能优异且可重复使用的复合材料。这类复合材料能够在风力发电、体育产品、交通运输等领域中广泛使用。

3.1 制备工艺研究

Parton等^[10]和Ishak等^[11]分别利用树脂传递模塑(RTM)工艺和热压工艺制备了玻璃纤维增强pCBT树脂基复合材料(GF/pCBT)。他们发现,用CBT树脂作为基体时,由于树脂本身的粘度低,在材料加工过程中表现出优异的浸润性。但是,由于CBT在催化剂作用下聚合速度极快,用于注射的时间窗口就受到限制,并且得到的复合材料由于结晶度较大而脆性较大。文献[11]还比较了模压工艺中的限压方法和限位移法对所制备GF/pCBT的力学性能的不同影响。他们认为,由于模压工艺的限位移法能够有效控制树脂与纤维的紧密结合程度,所以得到的材料具有更好的力学性能。

另外一种加工工艺是CBT树脂的预浸料加工工艺。Winckler等^[12]制备了CBT/纤维预浸料,具体如下:首先利用空气的吹散作用,将纤维均匀扩散并进入流化床中,然后利用静电作用将树脂粉末吸附到扩散的纤维上,这种方法可以得到CBT与纤维之间充分均匀混合的预浸料,最后通过热压成型工艺便可将预浸料制备成所需

的复材产品。Bank 等^[13]将 CBT 粉末与短切纤维进行均匀混合, 经过加热作用变成熔融状态, 然后利用喷枪喷射到模具表面获得预浸料, 最后通过热压成型工艺制得 CBT 复合材料。

3.2 力学性能研究

Parton^[14]采用液体成型方法制备了 GF/pCBT 复合材料, 并研究了树脂基体及其复合材料的力学性能。Romão 等^[15]采用 RTM 工艺制得亚麻纤维增强 pCBT 复合材料。研究表明, 采用合适的工艺参数或改性手段能够改善树脂基体的力学性能, 进一步优化复合材料的力学性能。张翼鹏等^[5]同样采用 RTM 工艺制备了 GF/pCBT 复合材料, 该材料具有良好的综合性能, 不仅耐高温、耐化学腐蚀性以及耐损害性好, 而且轻质、可重复利用。

Agirregomezkorta 等^[16]利用真空辅助的液体成型工艺(VARI)制备了 CF/pCBT 复合材料, 对比了 2 种等温处理工艺对复合材料性能的不同影响。研究表明, 冷却速度较慢时能够获得无气泡的复合材料, 但该材料具有较大的脆性, 且成型过程中的耗能很高; 冷却速度较快时, 制备的复合材料有较多气泡, 不过脆性相对较小。Kim 等^[17]采用热压成型方法制备碳纤维增强 pCBT 复合材料, 并对其进行了 200 °C+120 min 的退火处理, 结果表明其力学性能及热稳定性均有明显提升。

CBT 经开环聚合而产生的 pCBT, 其主要问题是树脂基体的脆性较大^[18-20], 因此增韧方法成为了众多研究人员的研究热点。Baets 等^[18]尝试通过在 CBT 中引入碳纳米管(CNT)以提高基体材料的韧性, 当加入 0.1% (质量分数) 的 CNT 时, 材料的刚度、强度均得到极大改善。Baets 等^[19]将聚己酸内酰胺(PCL)和 CBT 进行混合, CBT 和 PCL 形成共聚物, 最终获得了韧性较好的复合材料, 其结晶度下降、韧性升高。此外, Baets 等^[20]还研制了玄武岩纤维增强 CBT 的复合材料, 同时探究了淬火和退火等不同的工艺对该材料力学性能产生的影响。结果表明, 经过退火处理后材料的断后伸长率并未发生显著变化, 而淬火处理能使其断后伸长率发生明显提升, 这主要是因为材料经淬火后存在了一些非晶结构的缺陷, 从而改善了韧性。

Abt 等^[21-22]采用压模铸塑的方法分别进行了 CBT 树脂与四氢呋喃和环氧树脂共聚的研究, 所得产物韧性良好, 但是产品生产过程操作难度大, 过高的反应温度也对操作平台提出了更高的要求。随后, 又通过环氧树脂和异氰酸酯对碳纤维增强 pCBT 复合材料进行改性增韧研究^[23], 所得产物的层间剪切强度、弯曲强度等相对未改性材料的提升高达 60%, 但弯曲模量有所降低。

国内哈尔滨工程大学杨斌等利用真空辅助热压工艺制备玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 复合材料层合板^[24], 该层合板抗冲击损伤能力相比纯 CF 增强复合材料的提高了 2 倍; 采用同样工艺制备了纳米 SiO₂ 表面改性 GF 增强 pCBT 复合材料^[25], 经表面处理的 GF/pCBT 复合材料的界面剪切强度、弯曲强度及弯曲模量均有明显提高。

3.3 其它研究

哈尔滨工程大学梁文彦等^[26]对 GF/pCBT 复合材料进行了盐雾和湿热老化性能研究, 并对其吸水过程进行了分析。研究结果表明, GF/pCBT 复合材料的吸湿率先增加后降低, 氯离子浓度和老化时间对吸湿动力学有一定影响, 而温度和湿度越高, 材料的力学性能下降越快。此外, 杨斌等对纳米 SiO₂ 表面改性的 GF/pCBT 复合材料进行了浸泡试验^[27]和湿热老化试验^[28], 结果表明, 表面涂覆纳米 SiO₂ 的纤维可以减少水分吸收而增强复合材料的力学性能, 纳米改性玻璃纤维复合材料能够提升材料的界面强度, 从而进一步提升材料在湿热和高温环境下的耐湿热老化能力。Tripathy 等^[29]通过原位聚合法分别制备了 CBT 与四溴双酚 A、双酚 A 二缩水甘油醚等共聚酯, 研究表明, 这些共聚酯表现出优异的阻燃性能, 具有在军事、海事、交通和公用事业等行业中作为高性能防火安全热塑性复合材料的潜力。

4 结束语

CBT 树脂在熔融状态下粘度低、聚合速度快, 可以适用于热固性树脂的加工工艺, 环保可

再生,而且 CBT 基的复合材料强度高、韧性好,因而在复合材料的应用领域中存在广阔前景。国内外对 GF 或其它纤维增强 CBT 的复合材料的研究主要集中在制备工艺和力学性能的提升等方面,在制备力学性能优异的纤维增强 CBT 基复合材料的同时,应该扩展该材料在其它方面的应用研究,以期使得纤维增强 CBT 基复合材料具有更大的发展空间。

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] BRUNELLE D J, BRADT J E, GUZZO J G, et al. Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers [J]. Macromolecules, 1998, 31:4782–4790.
- [7] TRIPATHY A R, BURGAZ E, KUKUREKA S N, et al. Poly (butylenes terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization [J]. Macromolecules, 2003, 36:8593–8595.
- [8] 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.
- [9] PARK E H. Dynamic vulcanization of elastomers with in-situ polymerization: US, 7351769 [P]. 2005-07-28.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] BANK D, CATE P, SHOEMAKER M. pCBT: A new material for high performance composites in automotive applications [J]. SAE Technical Paper, 2004(1):2698.
- [14] PATTON H. Characterisation of the in-situ polymerization production process for continuous fibre reinforced thermoplastics [D]. Belgium: Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] KIM S H, YE J N, KO Y W, et al. Improved tensile strength and thermal stability of thermoplastic carbon fiber fabric composites by heat induced crystallization of in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate oligomers [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(9):2161–2169.
- [18] BAETS J, GODARA A, DEVAUX J, et al. Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites [J]. Composites: Part A, 2008, 39:1756–1761.
- [19] 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, 2008, 39:13–18.
- [20] BEATS 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.
- [21] ABT T, SÁNCHEZ-SOTO M, ILLESCAS S, et al. Toughening of in situ polymerized cyclic butylene

- terephthalate by addition of tetrahydrofuran [J]. Polymer International, 2011, 60(4):549–556.
- [22] ABT T, SÁNCHEZ-SOTO M, DE ILARDOYA A M. Toughening of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin [J]. European Polymer Journal, 2012, 48(1):163–171.
- [23] ABT T, KARGER-KOCSIS J, SÁNCHEZ-SOTO M. Toughened carbon fiber fabric-reinforced pCBT composites [J]. Polymer Composites, 2016, 37(5):1453–1460.
- [24] 杨斌, 章继峰, 周利民. 玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 树脂复合材料的制备及低速冲击性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32:435–443.
- [25] 杨斌, 章继峰, 梁文彦. 玻璃纤维表面纳米 SiO₂ 改性对 GF/pCBT 复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2015, 32:691–698.
- [26] LIANG W Y, FAN S H, YANG B. Effect of aging on the performance of glass fiber reinforced pCBT resin [C]. Materials Science Forum, 2015, 813:133–139.
- [27] YANG B, ZHANG J, ZHOU L, et al. Effect of fiber surface modification on water absorption and hydro-thermal aging behaviors of GF/pCBT composites [J]. Composites Part B Engineering, 2015, 82:84–91.
- [28] YANG B, ZHANG J, ZHOU L, et al. Effect of fiber surface modification on the lifetime of glass fiber reinforced polymerized cyclic butylene terephthalate composites in hygrothermal conditions [J]. Materials & Design, 2015, 85:14–23.
- [29] TRIPATHY A R, FARRIS R J, MACKNIGHT W J. Novel fire resistant matrixes for composites from cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(10):1536–1543.