

环状对苯二甲酸丁二酯低聚物 CBT 的研究进展

张建强^{1*}, 张 征¹, 陈 鹏², 顾 群^{3*}

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波市高分子材料重点实验室, 宁波 315201; 3. 宁波工程学院材料学院, 宁波 315016)

摘要:环状对苯二甲酸丁二酯低聚物 CBT 作为目前唯一工业化的芳香基环状低聚物, 以其超低熔体黏度、边聚合边结晶特性、开环聚合无反应热、无小分子副产物释放等优点受到工业界和学术界的共同关注, 尤其是在连续纤维增强复合材料领域得到了广泛应用。本文从 CBT 的制备方法与聚合机理入手, 系统梳理了 CBT 聚合过程的流变行为、聚合与结晶的关系、结晶形貌、复合材料的制备及应用、基体树脂的脆性机理、纯树脂及复合材料体系增韧方法、边聚合边结晶过程等方面的研究进展, 并就存在的问题进行了展望, 对 CBT 及其它芳香基环状低聚酯研究及应用具有指导意义。

关键词:环状对苯二甲酸丁二酯低聚物; 复合材料; 脆性机理; 边聚合边结晶

引言

快速发展的航空、航天、汽车、风电、船舶、军事、家电等工业领域对高强轻质的高分子复合材料的需求, 使得芳基高分子成为先进材料研究的重要组成部分, 但绝大多数芳基聚合物的熔体黏度高, 极大地制约了其在复合材料领域的制备、加工及应用。如何获得“黏度低、聚合快、加工容易、反应可控、环境友好”的新型基础树脂, 引起了工业界和学术界的共同关注。由环状低聚物的开环聚合来制备高性能聚合物的方法, 极大地促进了相关复合材料在各工业部门的应用^[1,2]。

环状低聚物是指主链上含或不含的脂肪族碳原子的, 由不同分子量的环状分子构成的混合物^[3], 环状低聚物在聚酯或聚酰胺的合成、加工过程中早已被发现, 其存在对最终的制品性能有一定的影响^[4~11]。早期有关芳香基环状低聚物的研究工作主要集中在分离、确认和分析等方面^[4~11]。真正具有工业应用价值的工作始于 1984 年美国通用(GE)公司对聚碳酸酯(PC)的环化及应用研究^[12], 随后在其它高聚物环化研究中发现聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)环化产率高。1999 年, 美国 Cyclics 公司购进 GE 的专利, 并于 2005 年以常规缩聚法制备的线性 PBT 为原料, 经过解聚环化技术实现了环状对苯二甲酸丁二酯低聚物(CBT)的工业化生产^[13]。此后, CBT 的研究及应用迅速发展。

1 CBT 制备方法及聚合机理

CBT 是一种是由不同含量的环状二聚体到七聚体组成的混合物, 熔程 120~180℃, 熔体黏度低(20~30mPa·s, 190℃), 熔融后可迅速浸润各类增强体; 加入催化剂, 可在低于产物熔点(223℃)的温度下开环聚合得到高分子量的 PBT(聚合的 CBT 记为 pCBT, 以区别常规缩聚法制备的 PBT), 反应时间可控制在几十秒至几十分钟, 无小分子副产物释放, 无反应热, 可快速成型; CBT 与绝大多数有机、无机、高分子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.006

收稿: 2015-05-22; 修回: 2015-08-24;

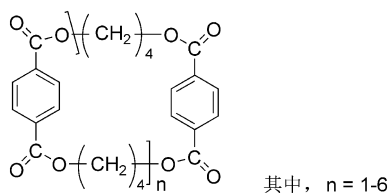
基金项目:国家自然科学基金项目资助(No. 21364004)(环状低聚酯 CBT 聚合产物结晶形态与力学性能的调控研究)、甘肃省高校基本科研业务费项目资助和兰州理工大学博士基金资助;

作者简介:张建强, 高分子化学与物理专业理学博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为高分子聚集态结构、性能及调控、复合材料制备及性能;

* 通讯联系人, E-mail: zhangjq@lut.cn (Jianqiang Zhang); guqun@nimte.ac.cn (Qun Gu).

材料具有良好的相容性,几乎适用于所有的热固性及热塑性树脂的加工方式^[14,15]。作为目前唯一工业化的芳香基环状低聚酯,CBT 具有很强的代表性,引起了工业界和学术界的共同的研究兴趣。

CBT 的结构示意如下:



1.1 CBT 的制备方法

通常,缩聚得到的芳基聚酯材料中常含有少量($\sim 5\%$ (wt))的环状低聚物^[16],早期主要以溶剂抽提法对其进行分离和确认。目前,主流的制备方法有“假高稀法”和“解聚环化法”。

1.1.1 溶剂抽提法 CBT 早期都是通过溶剂抽提(索氏提取)的方法从 PBT 中进行制备^[17~21],即先将 PBT 粉末或薄膜样品溶解在邻二氯苯中,然后用三氯甲烷抽提,得到 $1\sim 2\%$ (wt)左右的环状低聚物,然后用高效液相色谱(HPLC)或薄层色谱(TLC)对其加以分离和确认。值得一提的是,在 2002 年,Shaaban 等^[22]通过乙酸乙酯萃取抽提噬纤维菌菌株的过程中,首次分离并确认自然资源里存在 CBT 环状二聚体。

1.1.2 稀溶液法 Hodge^[23,24]在其综述中对环状低聚物的制备做了详细的描述。环化产物的产率与反应单体的浓度呈反比,在反应单体浓度极低的条件下(比如 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{ mol/L}$ ^[14]),反应倾向于生成环状低聚物。

1.1.3 假高稀法 在前述的稀溶液中,环状低聚物产率低,并且需消耗大量溶剂。随着环状低聚物合成研究的不断深入,研究者发现通过向反应体系中滴加反应物溶液的方法,可同时满足反应物的低浓度和环化产物的高浓度——“假高稀(pseudo-high dilution)”。1989 年,Brunelle 等^[25]以“假高稀”法成功制备出环状 PC 低聚物^[24]和一系列不同种类环状聚酯低聚物,其中 CBT 的产率可达 85% 。

1.1.4 解聚环化法 早在 1929 年,Carothers 等^[26~28]就开始了环状低聚物的系列研究工作,并发现聚癸二酸己二酯能在金属催化剂作用下解聚得到环状低聚物,相关研究直到近半个世纪后才逐渐引起人们的重视^[29~34]。

解聚环化法(Cyclo-depolymerisation,CDP)是在反应条件下,线性高聚物分子链断裂后重组成环而得到环状产物。Brunelle 等^[14]将 PBT 溶解于热的邻二氯苯,并在锡氧烷(stannoxane)催化剂的作用下,制备出了 CBT。Cyclics 公司就是采用解聚环化技术实现 CBT 工业化生产的。

1.2 CBT 的开环聚合机理

1.2.1 聚合催化剂 芳基环状低聚物开环聚合主要采用有机金属催化剂^[14,15,35~40],以锡基和钛基为主,其中,钛基催化剂对微量水敏感,加工条件要求高;而环锡烷引发 CBT 后,得到的是大环的高分子产物,并且由于酯交换而生成环状(c-PBT)和线性 pCBT 的混合物,而导致其力学性能差^[39]。

Brunelle 等^[14]在 190°C 下采用 stannoxane 引发 CBT,聚合 3 min 后即可得到高分子量的 c-PBT。Tripathy 等^[40]针对三类催化剂锡氧烷(stannoxane)、二羟基丁基氯化锡(butyltinchloride dihydroxide (Fascat 4101))和四-(2-乙基己基)钛酸酯[tetrakis-(2-ethylhexyl) titanate(OGTR)]的引发速率、产物的结晶动力学、分子量及分布方面等进行了深入的对比研究,发现 OGTR 具有 15 min 左右的结晶诱导时间,更适合树脂转移模塑(RTM)工艺;此外,在相同结晶温度下,Fascat4101 引发体系比 OGTR 引发体系具有更快的结晶速率。如前所述,环烷锡引发 CBT 聚合得到环状 c-PBT 和线性 pCBT 的混合物^[39]。因此,目前研究者普遍使用的是线性有机锡催化剂。

1.2.2 开环聚合机理 CBT 熔融后在催化剂的作用下,可迅速开环聚合,得到高分子量的 pCBT,其开环聚合过程遵循逐步聚合机理^[14]。其中,线性催化剂(见图 1)引发得到线性 pCBT,环状催化剂引发(见

图 2)得到高分子量的大环 c-PBT,其共性是催化剂分子单元都被引入大分子链。

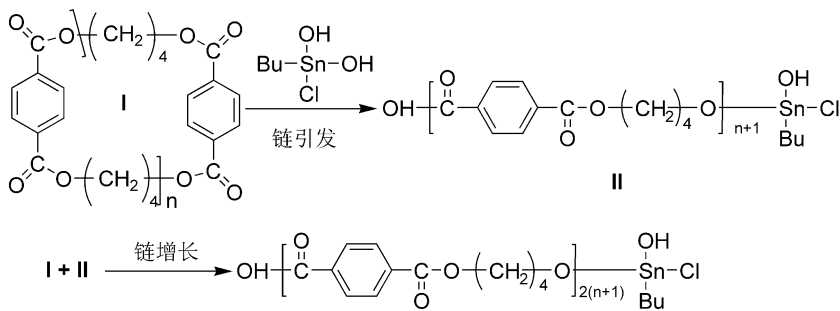


图 1 线性催化剂引发聚合机理^[14]

Figure 1 Polymerization mechanism initiated by Linear catalyst^[14]

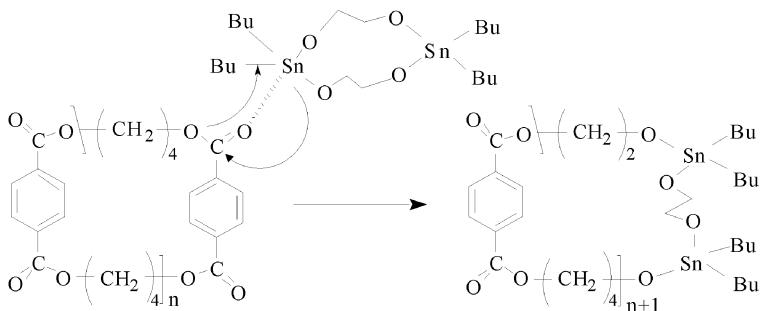


图 2 环状催化剂引发聚合机理^[14,38]

Figure 2 Polymerization mechanism initiated by cyclic catalyst^[14,38]

2 CBT 的研究进展

CBT 由于具有超低的熔体黏度,被誉为“像水一样流动的树脂”。目前国内外 CBT 相关的研究主要集中在以下几个方面:

2.1 聚合过程的流变行为

流变仪一方面用来表征 CBT 熔体黏度,另一方面又可用来研究开环聚合过程 CBT 转化与体系黏度变化(链增长)的关系。Steeg^[41]、Ishak 等^[42]通过流变仪研究了黏度变化与反应温度(145~210℃)的关系,并指出温度越高,CBT 的黏度越低;其次,随着聚合的开始,体系的黏度随聚合温度的升高而呈指数级增加,聚合温度越高,聚合速率越快,黏度上升越快。周持兴等^[43,44]通过流变仪以 10℃ 的温度间隔在 220~250℃ 之间研究了 CBT 的聚合反应,提出了反应动力学方程,关联了复数黏度、模量与聚合度、分子量、反应时间之间的关系,并指出 CBT 开环聚合过程是一个 CBT 熔体变成 pCBT “稀溶液”、“浓溶液”和熔体的过程,结合经典的“蛇行理论”与实测的流变数据,得到了 pCBT 分子量增长与黏度变化的关系。

2.2 聚合与结晶的关系研究

CBT 开环聚合的一个显著特征是可在低于 pCBT 熔点(223℃)的聚合温度下边聚合边结晶(crystallization during polymerization)^[14,39,45],并且实践证明^[46],当边聚合边结晶时,制品成型周期短,生产成本低,适合大规模的材料制备。Hakmé 等^[47]采用在基体中包埋介电传感器的方法研究了四个聚合温度(190℃,200℃,210℃,220℃)下的聚合与结晶固化之间的关系,但由于传感器量程的限制,低于 210℃ 时,无法获检测数据,借助差示扫描量热仪(DSC)研究的结果表明,低于 200℃ 时聚合与结晶同时发生,高于 210℃ 时,先聚合后结晶。Archer 等^[48,49]采用类似的方法研究了 CBT 在风机叶片复合材料制造过程中 pCBT 的固化时间、反应温度与反应时间的关系,并指出等温时间越长,pCBT 分子量越低。最

近,本课题组^[50]通过 DSC 在 190~230℃的聚合温度(T_p)范围、30min 的聚合时间内,研究了聚合与结晶的关系,结果表明: T_p 为 190~204℃时,边聚合边结晶,结晶在等温阶段基本完成; T_p 为 204~212℃时,聚合逐渐占主导,结晶变慢,等温阶段及冷却时都结晶; T_p 为 212~220℃时,聚合先发生,延长冷却时间或冷却时结晶; T_p 大于 220℃时,只聚合不结晶,仅冷却时结晶。

此外,几乎所有 CBT 相关的研究都用到了 DSC,研究内容大同小异。需要指出的是 Ishak 等^[51]通过调制 DSC(Modulated DSC)研究了 CBT 的熔融、聚合及结晶行为,结果表明 CBT 开环聚合轻微放热(22J/g),但 pCBT 结晶放热,加之聚合反应的热效应非常小,这也是为什么常规 DSC 无法检测到其聚合过程热效应的原因。此外,结晶动力学研究^[52,53]结果表明,等温结晶温度在 190~195℃之间时,pCBT 的 Avrami 指数为 2~3,而常规的 PBT 的 Avrami 指数为 3~4,该结果说明两者之间成核机理可能有差别。

2.3 球晶形貌研究

在球晶形貌研究方面,Parton^[38]研究了 CBT 在 190 和 230℃两个聚合温度、Tripathy 等^[40]以 5℃的间隔在 185~205℃之间研究了五个聚合温度,他们都通过小角光散射技术观察到 pCBT 的 usual、unusual 球晶,该结果与 PBT 的研究结果一致^[54~60]。Wu 等^[53]先将 CBT 在 230℃聚合,然后冷却结晶,通过偏光显微镜(POM)观察到了规则的(usual)、不规则的(unusual)、前两者混合的(mixed-type)及高度无规的(highly disordered)共四种不同的 pCBT 宏观球晶形貌,并在 195℃等温结晶时,发现沿着径向方向球晶由正球晶变为负球晶,该研究未涉及精细结构及演化机理的探讨,但却说明 pCBT 复杂的晶体聚集态结构与反应条件密切相关。

2.4 复合材料制备工艺及应用研究

CBT 的低熔体黏度、良好的相容性可以很好地浸润增强体。CBT 主要通过 RTM、真空辅助 RTM(VARTM)、真空袋、预浸料热压、粉末喷涂等方法制备短纤或连续纤维增强的复合材料。目前,工业界已报道的最大结构件是由德国 Aachen 塑料技术公司采用玻璃纤维的 CBT 预浸料,原位聚合、整体成型制得的 13.6m 长、2.6m 宽的半挂车拖车车体,相比环氧树脂基体制造的同款车体,该车体重量轻,满载时百公里油耗降低 25%,CO₂ 减排 15%,并可完全回收,具有重大的节能减排及环保意义^[61~63]。

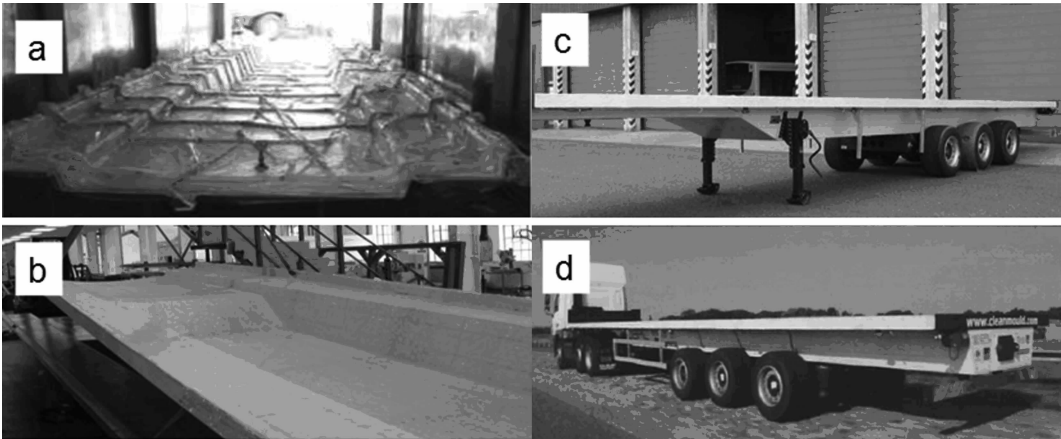


图 3 玻璃纤维的 CBT 预浸料原位聚合制得的车体^[61~63]
Figure 3 Vehicle body prepared by in situ polymerization of CBT/glass fiber^[61~63]

复合材料制备工艺方面,在国内,中科院宁波材料技术与工程研究所范欣愉研究员^[64]和大连工业大学刘俊龙教授^[65]课题组合作,采用 RTM 工艺制备了连续碳纤维及玻璃纤维增强的复合材料,探索出了最佳的工艺条件,即催化剂用量 0.5%(wt),反应温度为 180℃,混合时间为 15s,压力为-0.095MPa,并在改进的基础上使制备的时间窗口延长到至 500s 左右,为制备大尺寸复杂结构提供了可能性。哈尔滨工业大学翁履谦教授^[66]课题组,采用模压工艺在制备了玄武岩纤维增强的复合材料,并得出 CBT 含量

在 33% 时复合材料的力学性能最好, 当以适量纳米 SiO_2 对玄武岩纤维进行涂覆改性后, 纳米粒子能起到增强界面粘结力的作用。台湾逢甲大学吴昌谋教授^[53, 67]课题组在结晶形貌和结晶动力学研究的基础上, 发现在结晶温度(T_c)在 195℃ 时制备的材料弯曲性能比 T_c 为 200℃、210℃ 提升了 20% 以上; 而与 T_c 为 200℃ 相比, T_c 为 210℃ 时, 复合材料的界面结合力更好, 拉伸性能提升了 40% 以上, 冲击性能提升了 13%。

在国外, 比较系统的研究主要来自比利时鲁汶大学 Verpoest 课题组, 其工作主要分两大部分, 第一是 Parton 等^[38, 45]采用 RTM 方法、连续碳纤维增强复合材料的制备工艺(等温工艺及非等温工艺)及相关基础理论研究, 结果表明, 等温聚合工艺(190℃ 聚合和结晶)制备的复合材料性脆; 随后, 该课题组的 Baets 等^[68~71]基于 CBT 及其复合材料体系的脆性问题开展的系列增韧方法研究^[68~71], 他们通过 VARTM 技术制备了基于 CBT 的连续纤维增强复合材料, 系统研究了增韧方法、聚合工艺与复合材料性能的关系, 发现等温工艺条件下制备的复合材料抗冲击性能差, 并对比了向 CBT 中添加 PCL、无定形 PC、聚四氢呋喃(PTHF)共聚或加入多壁碳纳米管等, 结果表明只有加入 7% (wt) 的 PCL 能改善材料的韧性, 主要是由于共聚酯的结晶度显著降低, 但该方法制得的复合材料的弯曲模量和强度分别下降了 30% 及 10%。其它的比如爱尔兰 Limerick 及 Galway 大学、美国 Delaware 大学^[72]、德国 Kaiserslautern 大学^[73]等单位的研究组。Cyclics 公司除加大产能外, 还致力于连续纤维与 CBT 原位反应挤出机等新型加工设备的研发^[74]。

此外, 利用 CBT 的低熔体黏度和原位开环聚合, 研究者已经成功制备了粘土^[75, 76]、碳纳米管^[77], 聚倍半硅氧烷(POSS)^[78, 79]、二氧化硅^[80]、石墨烯^[44, 81, 82]等纳米复合材料, 主要涉及纳米粒子的表面修饰、表面接枝催化剂引发聚合、热性能、机械性能和导电性能等研究。CBT 还被用做纳米填料母粒^[83]、润滑剂^[84]、共混反应相容剂^[85], 功能填料分散剂^[86]等, 此处不再赘述。

2.5 脆性机理研究

相比常规缩聚法生产的 PBT, CBT 开环聚合后的产物 pCBT, 无论是纯树脂体系, 还是复合材料体系, 主要的瓶颈问题是基体性脆^[14, 68~71], 所以脆性机理成为学者们关注的课题。Miller^[39]采用锡氧烷引发 CBT 开环聚合, 指出产物结晶度高、片晶间的“系带分子”(tie-molecules)密度低是可能的性脆原因; Parton^[45]采用凝胶渗透色谱(GPC)、DSC、广角 X 射线衍射(WAXD)、超薄切片及透射电子显微镜(TEM)等方法, 对比研究了 PBT 及 pCBT 的性能及微观结晶形貌, 并指出等温 RTM 工艺(190℃ 聚合)、以及 pCBT 的结晶度高、结晶完善是 pCBT 性脆的主要原因。

如图 4 所示, 本课题组^[87]经过系统研究发现, 聚合温度较低时, 部分高熔点组分不能完全熔融, 不但降低了 CBT 的转化率, 而且充当了 pCBT 的成核剂, 并在聚合结束后给宏观材料带来一些力学缺陷; 部分去除一些高熔点组分后, CBT 熔点和黏度显著降低, 聚合阶段产物的结晶变慢, 结晶度降低; 通过调控 CBT 中高熔点组分的含量, 找到了一种简单有效的增韧方法, 该方法未破坏或削弱 CBT 及其开环聚合所具有的优点, 实现了从源头直接调控力学性能。

2.6 增韧方法研究

对于纯树脂体系, Tripathy 等^[88]通过 CBT 与添加量为 20% 的己内酯(CL)原位开环聚合制备了韧性优异的共聚酯, 并指出通过调整 CL 的添加量, 可以进一步调控共聚酯的力学性能。但相比 PBT 或纯 pCBT, 高含量的聚己内酯(PCL)使得该共聚酯相比 pCBT 或 PBT 熔点降低, 强度下降。Abt 等^[89, 90]分别采用少量的四氢呋喃(THF)或双官能团环氧树脂, 预先与 CBT 共混, 随后于 250℃ 下采用模压法制备了韧性良好的共聚物, 但过高的反应温度、反应体系初始黏度的升高、以及小分子 THF 随时间从基体中逸出等问题, 都限制了其广泛应用。对于连续纤维增强的复合材料体系, 除了前述鲁汶大学 Verpoest 课题组 Baets 等^[68~71]的研究工作外, Ishak 等^[73]在 190℃ 下, 通过模压法研究了 CBT/玻璃纤维织造布复合材料的制备工艺, 并指出当对模具施加一定的压力时, 熔融的 CBT 能更好地浸润玻璃纤维增强体, 制备的复合材料强度较高。

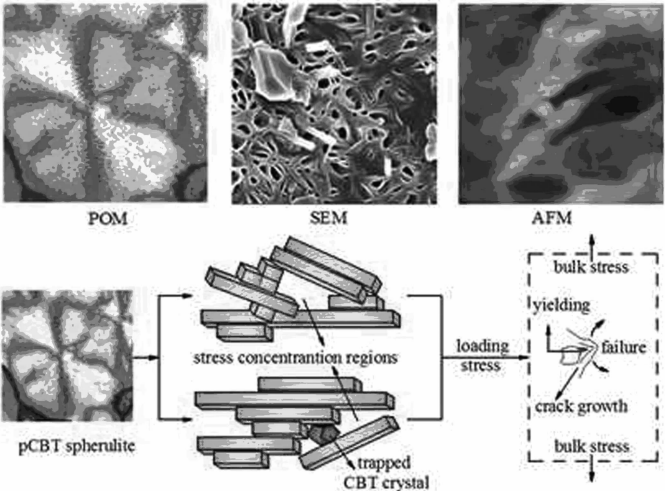


图 4 致脆机理^[87]
Figure 4 Brittleness mechanism^[87]

2.7 边聚合边结晶

2.7.1 常见的边聚合边结晶体系 边聚合边结晶是指在一定的条件下单体转化为聚合物后，聚合未完全结束时，对应的聚合物就已经开始结晶的现象。常见的有聚酰胺(PA)体系^[91~93]、PCL 体系^[94~96]等，其它的详见 Wunderlich^[97]及 Kimura^[98]的综述。此外，Wunderlich^[97]指出边聚合边结晶体系能够产生伸直链或折叠链等多种结晶形态；Pandey 等^[99]研究表明边聚合边结晶过程能够生成低缠结度的超高分子量聚乙烯；Miller^[39]指出，边聚合边结晶过程生成大环状 c-PBT 晶体中的缠结分子低密度。总之，边聚合边结晶与传统的熔体结晶相比，无论是对聚合过程、产物的结晶行为，还是宏观的力学性能等，都将产生重要影响。比如边聚合边结晶生成的 PA6 就是一个典型的脆性材料^[99]。

2.7.2 CBT 的边聚合边结晶过程 CBT 边聚合边结晶是其最显著的优点之一。如图 5 所示，本课题组^[87]针对边聚合边结晶过程提出了“活性片晶”模型，揭示了该过程的可能的链增长机制与结晶机理；在“活性片晶”引发下聚合，新开环的链段一端被固定在晶体表面，不能随意运动，难以“穿越”不同片晶而形成片晶间的缠结分子，导致片晶间的缠结分子密度低，并且这种定向式的链段输送方式，导致片晶完善程度高、结晶度高^[87, 101]。

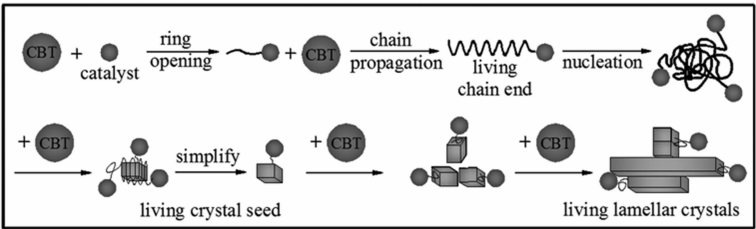


图 5 边聚合边结晶过程活性片晶演化机理^[87]
Figure 5 Living lamellae evolution mechanism of crystallization during polymerization^[87]

3 结论与展望

CBT 作为一种新型预聚体，以其优异的性能引起了工业界和学术界共同的研究兴趣。本文从 CBT 的制备方法与聚合机理入手，系统梳理了 CBT 聚合过程的流变行为、聚合与结晶的关系、结晶形貌、复合材料的制备及应用、基体树脂的脆性机理、纯树脂及复合材料体系增韧方法、边聚合边结晶过程等方面的研究进展。

此外,PBT 与 pCBT 具有相同的链结构和晶型,PBT 相关研究已有大量报道,此处不再赘述。这里需要指出的是 Hsiao 等^[103]在通过同步辐射技术,研究玻璃纤维增强的不同分子量 PBT 的等温结晶时晶体的演化机理时指出:片晶的形态、演化与分子量密切相关;Konishi 等^[103]研究了 PBT 中长周期为 10nm 左右的“晶结(crystal nodule)”结构与片晶演化的关系,并指出“晶结”尺寸随结晶温度升高而逐渐变大。对 CBT, Parton 等^[88]根据前述研究成果,结合同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)、WAXD 研究了边聚合边结晶过程中 pCBT 晶体的演化,并就晶态结构对树脂体系和复合材料体系的宏观力学性能的影响做了展望。

然而,无论是纯树脂还是复合材料中,pCBT 总是比 PBT 韧性差,这极大地限制了它的应用。因此,作者认为,未来 CBT 的研究及应用,应重点从以下三个角度考量:(1)CBT 价格较高,新的环化方法^[104]的开发及工业化应该加以重视;(2)CBT 聚合与 pCBT 结晶的先后顺序对 pCBT 的结晶行为、结晶形貌及宏观的力学性能都有直接影响,那么边聚合边结晶、先聚合后结晶、聚合与结晶完全分离三者之间的关系严重影响产物或制品的性能,应用时要优化选择;(3)PBT 与 pCBT 具有相同的晶型和链结构,但 pCBT 更脆,其性脆本质原因的揭示,必将有助于材料性能的调控。这些工作必将对 CBT 高性能、低成本和绿色化的复合材料制备及性能调控研究产生积极影响,也可能对其它芳香基环状低聚酯的制备及应用起到指导作用。

参考文献:

- [1] Brunelle D J, Bradt J E. USP: 5039783, 1991, 8, 13.
- [2] 王红华, 陈天禄. 高分子通报, 2005, 6: 76~83.
- [3] 闫辉, 孟跃中. 高分子通报, 2006, 12: 57~62.
- [4] Berr C E. J Polym Sci, 1955, 15(80): 591~592.
- [5] Goodman I, Nesbitt B F. Polymer, 1960, 48(150): 423~433.
- [6] Perovic A, Sundararajan P R. Polym Bull, 1982, 6(5/6): 277~283.
- [7] Perovic A, Murti D K. J Appl Polym Sci, 1984, 29(12): 4321~4327.
- [8] Perovic A. J Mater Sci, 1985, 20(4): 1370~1374.
- [9] Cimecioglu A L, Zeronian S H, Alger K W, Collins M J, East G C. J Appl Polym Sci, 1986, 32(4): 4719~4733.
- [10] Reichlmaier S, Bryan S R, Briggs D. J Vacuum Sci Tech A. 1995, 13(3): 1217~1223.
- [11] Holland B J, Hay J N. Polymer, 2002, 43(6): 1797~1804.
- [12] Brunelle D J. J Polym Sci A: Polym Chem, 2008, 46(4): 1151~1164.
- [13] Tullo A. Chem Eng News, 2002, 80(44): 22.
- [14] Brunelle D J, Bradt J E, Serth-Guzzo J, Takekoshi, T, Evans, T L, Pearce, E J, Wilson P R. Macromolecules, 1998, 31(15): 4782~4790.
- [15] 张红娟, 丁雪佳, 张乃斌, 吴刚, 吴丝竹. 中国塑料, 2007, 21(3): 1~4.
- [16] Burch R R, Lustig S R, Spinu M. Macromolecules, 2000, 33(14): 5053~5064.
- [17] Burzin K, Holtrup W, Feinauer R. Die Angew Makromol Chem, 1978, 74(1): 93~103.
- [18] East G C, Girshab A M. Polymer, 1982, 23(3): 323~324.
- [19] Wick G, Zeitler H. Die Angew Makromol Chem, 1983, 112(1): 59~94.
- [20] Kitano Y, Ishitani A, Ashida T. Polym J, 1991, 23(8): 949~954.
- [21] Hodge P, Kamau S D, Ben-Haida A, Williams R T. React Funct Polym, 2012, 72(11): 868~877.
- [22] Shaaban M, Maskey R P, Wagner-Döbler I, Laatsch H. J Nat Prod, 2002, 65(11): 1660~1663.
- [23] Hall A J, Hodge P. React Funct Polym, 1999, 41(1): 133~139.
- [24] Hodge P. React Funct Polym, 2001, 48(1): 15~23.
- [25] Brunelle D J, Bonauto D K. USP: 4920200, 1990, 4, 24.
- [26] Carothers W H. J Am Chem Soc, 1929, 51(8): 2548~2559.
- [27] Spanagel E W, Carothers W H. J Am Chem Soc, 1935, 57(5): 929~934.
- [28] Adams R. Carothers W H. Biographical Memories, 1939, 20: 293~309.
- [29] Brunelle D J, Takekoshi T. USP: 5407984, 1995, 4, 18.
- [30] Brunelle D J. Cyclic polymers, 2nd Edition. Chapter 6. Kluwer Academic Publishers, 2000, 185~228.
- [31] Hamilton S C, Semlyen J A. Polymer, 1997, 38(7): 1685~1691.

- [32] Bryant J J L, Semlyen J A. *Polymer*, 1997, 38(10): 2475~2482.
- [33] Bryant J J L, Semlyen J A. *Polymer*, 1997, 38(17): 4531~4537.
- [34] Hamilton S C, Semlyen J A, D. M. Haddleton D M. *Polymer*, 1998, 39 (14): 3241~3252.
- [35] Youk J H, Kambour R P, MacKnight W J. *Macromolecules*, 2000, 33(10): 3594~3599.
- [36] Youk J H, Boulares A, Kambour R P, MacKnight W J. *Macromolecules*, 2000, 33(10): 3600~3605.
- [37] Youk J H, Kambour R P, MacKnight W J. *Macromolecules*, 2000, 33(10): 3606~3610.
- [38] Parton H. Characterization of in-situ polymerization production process for continuous fiber reinforced thermoplastics. Ph. D., Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [39] Miller S. Macrocylic Polymers from cyclic oligomers of poly (butylenes terephthalate). Ph. D., Thesis, University of Massachusetts, 1998.
- [40] Tripathy A R, Elmoumni A, Winter H H, MacKnight W J. *Macromolecules*, 2005, 38(3): 709~715.
- [41] Steeg M, Mitschang P, Chakraborty P, Hartmann T. 17th International Conference on Composite Materials (ICCM), 2009, 7: 1~12.
- [42] Ishak Z A, Gatos K G, Karger-Kocsis J. *Polym Eng Sci*, 2006, 46(6): 743~750.
- [43] Chen H L, Yu W, Zhou C X. *Polym Eng Sci*, 2012, 52(1): 90~101.
- [44] 陈宏亮. 环状对苯二甲酸丁二醇酯低聚物及其石墨烯纳米复合材料的化学流变学和结晶行为研究. 上海: 上海交通大学博士学位论文. 2013.
- [45] Parton H, Baets J, Lipnik P, Goderis B, Devaux J, Verpoest I. *Polymer*, 2005, 46(23): 9871~9880.
- [46] Verrey J, Wakeman M D, Michaud V, Manson, J A. *Compos Part A-Appl S*, 2006, 37(1): 9~22.
- [47] Hakmé C, Stevenson I, Maazouz A, Boiteux G, Seytre G. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353(47): 4362~4365.
- [48] Archer E, McIlhagger A T, McIlhagger R, Quinn J P, Mallon P, Bradaigh C O. *Polym Polym Compos*, 2008, 16(6): 365~373.
- [49] Archer E, Mcilhagger A, Mcilhagger R, Mallon P. *Int J Comp Mater Sci Surf Eng*, 2009, 2(1): 91~98.
- [50] Zhang J Q, Li Z F, Zhang Z, Feng H X, Wang Z B, Li Y, Chen P, Gu Q. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33(8): 1104~1113.
- [51] Ishak M Z A, Shang P P, Karger-Kocsis J. *J Therm Anal Calorim*, 2006, 84(3): 637~641.
- [52] Lehmann B, Karger-Kocsis J. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 95(1): 221~227.
- [53] Wu C M, Jiang C W. *J Polym Sci Pol Phys*, 2010, 48(11): 1127~1134.
- [54] Stein R S, Misra A. *J Polym Sci Pol Phys Ed*, 1980, 18(2): 327~342.
- [55] Roche E J, Stein R S, Thomas E L. *J Polym Sci Pol Phys Ed*, 1980, 18(5): 1145~1158.
- [56] Misra A. Garg S N. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1982, 20(2): 121~125.
- [57] Ludwig H J, Eyerer P. *Polym Eng Sci*, 1988, 28(3): 143~146.
- [58] Park C S, Lee K J, Kim S W, Lee K Y, Nam J D. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(2): 478~488.
- [59] Di Lorenzo M L, Righetti M C. *Polym Bull*, 2004, 53(1): 53~62.
- [60] Yoshioka T, Fujimura T, Manabe N, Yokota Y, Tsuji M. *Polymer*, 2007, 48(19): 5780~5787.
- [61] Mihalich J. Proceedings of automotive composites conference and exhibition. 2010. http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2010/pdf/ET/ET4.pdf.
- [62] David V. *Eur Plast News*, 2010, 11: 14~15.
- [63] Mihalich J. 12th annual SPE automotive composites conference and exhibition, 2012, http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2012/pdf/TP/TP7.pdf.
- [64] 张翼鹏, 颜春, 阮春寅, 丁江平, 刘俊龙, 范欣愉. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 29~35.
- [65] 张翼鹏. 连续纤维增强热塑性 PCBT 基复合材料工艺及性能研究. 大连: 大连工业大学. 2012.
- [66] 陈才洋. CBT 树脂基复合材料制备及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. 2011.
- [67] 江致玮. 碳纤维强化聚对苯二甲酸丁二酯复合材料之加工、结晶行为与机械性能研究. 台中: 台湾逢甲大学. 2010.
- [68] Baets J, Dutoit M, Devaux J, Verpoest I. *Compos Part A- Appl S*, 2008, 39(1): 13~18.
- [69] Baets J, Godara A, J. Devaux J, Verpoest I. *Compos Part A-Appl S*, 2008, 39(11): 1756~1761.
- [70] Baets J, Godara A, Devaux J, Verpoest I. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(3): 346~352.
- [71] Baets J, Devaux J, Verpoest I. *Adv Polym Tech*, 2010, 29(2): 70~79.
- [72] Mallon P J, Dweib M A, Ziaee S, Chatterjee A, Gillespie Jr J W, Heider D, Coll S M, Greaney M, O' Bradaigh C M. VARTM and RTM processing of PBT and PA thermoplastic composites. Final report of office of Naval Research. Limerick univ (Ireland), 2002, 1~119.
- [73] Mohd Ishak Z A, Leong Y W, Steeg M, Karger-Kocsis J. *Compos Sci Tech*, 2007, 67(3): 390~398.
- [74] VBravo V L, Mihalich J, McLeod M R, Bureau M N, 12th Annual Society of Plastics Engineers International (SPE) Automotive

- Composites Conference and Exhibition. 2012, http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2012/pdf/TP/TP6.pdf.
- [75] Tripathy A R, Burgaz E, Kukureka S N, MacKnight W J. *Macromolecules*, 2003, 36(23): 8593~8595.
- [76] Wu F M, Yang G S. *Mater Lett*, 2009, 63(20): 1686~1688.
- [77] Wu F M, Yang G S. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(5): 2929~2938.
- [78] Wu F M, Xi T X, Yang G S. *J Polym Sci Pol Phys*, 2010, 48(16): 1853~1859.
- [79] Wan C Y, Zhao F, Bao X J, Kandasubramanian B, Duggan M. *J Phys Chem B*, 2008, 112(38): 11915~11922.
- [80] Jiang Z, Siengchin S, Zhou L M, Steeg M, Karger-Kocsis J, Man H C. *Compos Part A-Appl S*, 2009, 40(3): 273~278.
- [81] Fabbri P, Bassoli E, Bon S B, Valentini L. *Polymer*, 2012, 53(4): 897~902.
- [82] Balogh G, Hajba S, Karger-Kocsis J. *J Mater Sci*, 2013, 48(6): 2530~2535.
- [83] McLauchlin A, Bao X, Zhao F. *Appl Clay Sci*, 2011, 53(4): 749~753.
- [84] Xu D, Karger-Kocsis J. *Tribol Int*, 2010, 43(1): 289~298.
- [85] Samsudin S A, Kukureka S N, Jenkins M J. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(S2): E290~E297.
- [86] 李莉. 反应性加工制备 PBT 蓄能发光复合材料. 上海: 东华大学硕士学位论文. 2013.
- [87] Zhang J Q, Wang Z B, Wang B J, Gou Q T, Zhang J W, Zhou J, Li Y, Chen P, Gu Q. *Polym Chem*, 2013, 4(5): 1648~1656.
- [88] Tripathy A R, MacKnight W J, Kukureka S N. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6793~6800.
- [89] Abt T, Sánchez-Soto M, Illésas S, Aurekoeetxea J, Sarrionandia M. *Polym Int*, 2011, 60(4): 549~556.
- [90] Abt T, Sánchez-Soto M, Martínez de Ilarduya A. *Eur Polym J*, 2012, 48(1): 163~171.
- [91] Ó Máirtín P, McDonnell P, Connor M T, Eder R C, Bradaigh M Ó. *Compos Part A-Appl S*, 2001, 32(7): 915~923.
- [92] Yan C, Li H Z, Zhang X Q, Zhu Y D, Fan X Y, Yu L P. *Mater Des*, 2012, 46: 688~695.
- [93] Pillay S, Vaidya U K, Janowski G M. *J Therm Compos Mater*, 2005, 18(6): 509~527.
- [94] Corden T J, Jones I A, Rudd C D, Christian P, Downes S, McDougall K E. *Biomaterials*, 2000, 21(7): 713~724.
- [95] Christian P, Jones I A, Rudd C D, Campbell R I, Corden T J. *Compos Part A-Appl S*, 2001, 32(7): 969~976.
- [96] Jiang G, Evans M E, Jones I A, Rudd C D, Scotchford C A, Walker G S. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2281~2288.
- [97] Wunderlich B. *Adv Polym Sci*, 1968, 5: 568~619.
- [98] Kimura K, Kohama S, Yamazaki S. *Polym J*, 2006, 38(10): 1005~1022.
- [99] Pandey A, Champouret Y, Rastogi S. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4952~4960.
- [100] Bessell T J, Hull D, Shortall J B. *J Mater Sci*, 1975, 10(7): 1127~1136.
- [101] Zhang J Q, Feng H X, Wang Z B, Chen P, Gu Q. 11th International Symposium on Polymer Physics, 2014.
- [102] Hsiao B S, Wang Z G, Yeh F, Gao Y, Sheth K C. *Polymer*, 1999, 40(12): 3515~3523.
- [103] Konishi T, Miyamoto Y. *Macromolecules*, 2010, 43(1): 375~383.
- [104] 曹兴昌. 环状对苯二甲酸丁二醇酯的制备及应用研究. 长春: 吉林大学硕士学位论文. 2015.

Progress in Cyclic Butylene Terephthalate Oligomers

ZHANG Jian-qiang^{1*}, ZHANG Zheng¹, CHEN Peng², GU Qun^{3*}

(1. *School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;*

2. *Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS, Ningbo 315201, China;* 3. *School of Materials Science and Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)*

Abstract: As the only industrialized aromatic cyclic oligomer, cyclic butylene terephthalate (CBT) has been attracted wide attention in industry and academia, especially in thermoplastic composites field. This review focus on the methods of CBT preparation, polymerization mechanism, the rheological properties, the relationship between polymerization and crystallization, crystalline morphology, fabrication and application of composites, brittleness mechanism of matrix, toughening methods of pure resin and composites systems and other aspects of crystallization during polymerization. It provides an instructive guide for the future investigation and application about CBT and other cyclic aromatic oligomers.

Key words: Cyclic butylene terephthalate; Composites; Brittleness mechanism; Crystallization during polymerization