

DOI:10.16356/j.1005-2615.2023.01.001

## 原位聚合热塑性复合材料及其成型工艺研究

李勇, 朱康, 刘洪全, 王雪敏, 胡泽辉, 还大军

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

**摘要:** 热塑性树脂分子量大, 熔体黏度高, 采用热熔方法制备复合材料存在树脂流动性差、微观尺度上易形成复合缺陷的问题。采用原位聚合方法制备热塑性复合材料, 不仅可以避免上述问题, 还能够沿用热固性复合材料的成型方法, 进而实现热塑性复合材料的高效率、低成本制造, 因此原位聚合热塑性复合材料在复合材料应用领域具有广阔的应用前景。围绕几种原位聚合热塑性树脂, 本文阐述了其复合材料性能及成型工艺的研究现状, 并针对目前存在的问题, 提出了 4 个研究方向: 改性工艺与成型工艺的耦合、聚合环境洁净度和聚合反应对杂质的敏感性的控制、聚合反应放热温度的控制、液体成型树脂适用期的调控。

**关键词:** 热塑性树脂; 复合材料; 粘度; 原位聚合; 成型工艺

中图分类号: V258

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2023)01-0001-11

## Review of In-situ Polymerization of Thermoplastic Composites and Its Forming Process

LI Yong, ZHU Kang, LIU Hongquan, WANG Xuemin, HU Zehui, HUAN Dajun

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** The thermoplastic resin has a huge molecular weight and high viscosity of its melt, so there are some problems in the preparation of composite materials by hot melting method, such as poor fluidity of resin and easy formation of composite defects on the microscopic scale. Using in-situ polymerization to prepare thermoplastic composites can not only avoid the above problems, but also use the forming method of thermosetting composites, so as to achieve high efficiency and low-cost manufacturing of thermoplastic composites. Therefore, in-situ polymerization thermoplastic composites have broad application prospects in the field of composite materials. Based on several in-situ polymerized thermoplastic resins, this paper describes the research status of composite material properties and forming processes, and puts forward four research directions in view of the existing problems: Coupling of modification process and forming process, control of environmental cleanliness of polymerization and sensitivity of polymerization to impurities, control of heat release temperature of polymerization reaction, regulation of pot life of resin.

**Key words:** thermoplastic resin; composites; viscosity; in-situ polymerization; forming process

**基金项目:** 江苏省风力机设计高技术重点实验室基金。

**收稿日期:** 2023-01-20; **修订日期:** 2023-02-15

**作者简介:** 李勇, 男, 教授, 博士生导师, 江苏省复合材料工程研究中心主任、中国复合材料学会职称委员会副主任, 江苏航空学会复合材料专业委员会主任。在国内外学术期刊上发表论文 150 余篇, 获得授权发明专利 40 项、软件著作权登记 9 项。先后获得国防科技一等奖 1 项、教育部科技二等奖 1 项和国防科技三等奖 1 项, 获得省级教学成果一等奖 1 项。E-mail: lyong@nuaa.edu.cn。

**通信作者:** 朱康, 男, 博士研究生, E-mail: zhukang@nuaa.edu.cn。

**引用格式:** 李勇, 朱康, 刘洪全, 等. 原位聚合热塑性复合材料及其成型工艺研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2023, 55(1):1-11. LI Yong, ZHU Kang, LIU Hongquan, et al. Review of in-situ polymerization of thermoplastic composites and its forming process[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2023, 55(1):1-11.

热塑性复合材料作为一种有着广阔应用前景的材料,具有以下优势:(1)耐高温、耐湿热性能好、耐盐碱腐蚀和抗介质性能良好;(2)热塑性复合材料具有高比强度、高比模量的特点,其密度仅为钢材的1/5~1/7,且与热固性复合材料相比,相同体积的材料重量能减轻1/2~1/4;(3)韧性好、抗冲击性能好、损伤容限高<sup>[1]</sup>;(4)对环境友好,其废料能够进行回收和二次利用;(5)可采用多种成型工艺制备产品。

目前,工业应用中热塑性复合材料的成型方法主要为热熔法,包括树脂膜法、树脂粉末法、混纤法、预浸料与半预浸料法<sup>[2]</sup>。这类成型方法主要关注树脂高聚物的热成型性能,常用的热塑性树脂如聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮等,由于此类树脂是大分子长链结构,通常其分子量远大于热固性树脂的预聚物,熔体黏度较高,树脂在熔融状态下流动性仍然较差<sup>[3]</sup>。在热塑性复合材料的制备过程中,需要高温高压促使树脂黏度降低,并提高其流动性,以达到与增强相复合的目的。但是在宏观及微观尺度上,树脂很难完全浸润增强体,导致产品孔隙率增大,甚至出现缺胶等大尺度缺陷,这些缺陷从源头决定了复合材料性能不高,限制了热塑性复合材料的规模化工业应用。

复合材料原位聚合方法是热塑性复合材料成型的一种特殊方法,该方法可以利用低黏度的热塑性树脂单体或预聚体完成对增强相的浸润和复合,采用此方法制备复合材料,不仅能够减小材料的成型难度、提高材料的成型质量,还能够沿用热固性复合材料的各种低成本的成型方法来制备热塑性复合材料,方法主要包括手糊成型、复合材料液体成型、复合材料原位拉挤成型以及反应性热压成型等。热塑性复合材料原位聚合技术是将单体和催化剂组成的反应性树脂体系与增强体浸润和复合,使低黏度的反应性树脂在纤维或填充物周围发生聚合反应,最终成为热塑性复合材料的成型制备技术。采用原位聚合方法制备热塑性复合材料有以下优势:(1)由于树脂黏度低,不需要高温高压条件即可完成对增强体的浸润和复合,大幅降低成型难度和生产成本;(2)树脂更容易浸润增强相,制件质量均一化程度高,力学性能更优;(3)由于树脂聚合发生在增强体表面,故两相界面处能够形成比范德瓦尔斯键键能更高的化学键,能够有效提高界面强度,如图1所示;(4)可以在纤维增强的基础上,添加纳米粒子到低黏度的反应性树脂中对其改性,获得均匀的纤维/纳米颗粒增强热塑性复合材料;(5)工艺周期更短,生产效率更高<sup>[4]</sup>。

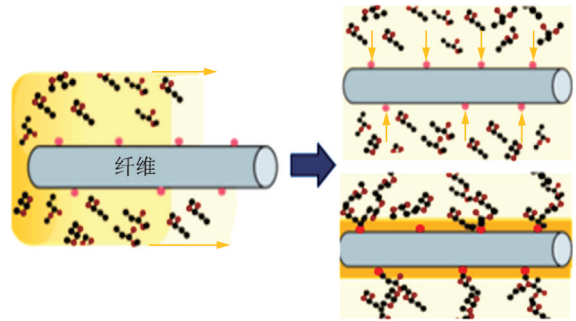


图1 复合材料原位聚合界面化学键形成过程  
Fig.1 Formation process of chemical bond at the interface of in-situ polymerization of composite materials

## 1 复合材料原位聚合用热塑性树脂

热塑性复合材料原位聚合技术具有显著的优势,备受国内外研究者关注。常用的原位聚合热塑性树脂有聚丙烯酸(酯)类聚合物、阴离子聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及热塑性环氧树脂等。

### 1.1 聚对苯二甲酸丁二醇酯

1985年,Rossbach等<sup>[5]</sup>使用溶剂降解聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),得到了环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT),分子结构如图2所示<sup>[6]</sup>。这种低聚物是由具有不同分子量的环状齐聚物混合而成,聚合度 $n$ 通常在10以内。室温下,CBT为固态,当温度达到185℃以上时,树脂完全熔化成液体,CBT在190℃时的黏度仅为30 mPa·s,黏度低,流动性好,而且在适当的温度和催化剂(钛类催化剂、锡类催化剂)作用下,又可以通过开环反应快速聚合(选择适当的催化剂和反应温度,CBT可在几十秒到几十分钟内完全聚合)成高分子量的PBT树脂,其性能也能够得到大幅提升。

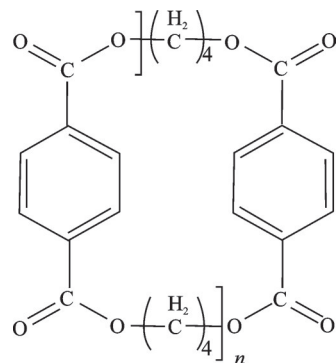


图2 CBT分子结构

Fig.2 Molecular structure of CBT

CBT树脂具有良好的耐化学性、尺寸稳定性、耐热性以及电绝缘性能,CBT树脂开环聚合反应几乎不会产生反应热,也不会产生挥发性有机化合

物(VOC)释放物,而且CBT树脂与纤维的粘合性较好,因而CBT树脂一经问世,就引起了科学工作者的广泛关注。

使用CBT树脂,采用原位聚合技术制备纤维增强复合材料具有容易复合、成型质量可控、界面结合强度高显著优势。早在2005年,Parton等<sup>[7]</sup>采用原位聚合树脂传递模塑成型方法制备了连续玻璃纤维增强PBT复合材料,研究表明,树脂在190℃开环聚合制备的复合材料力学性能良好,但其韧性较差,断裂伸长率只有4%左右。针对这一问题,国内外学者对原位聚合的PBT树脂的增韧改性开展了研究工作,其韧性较差问题得到了大幅改善<sup>[8-10]</sup>。

结合原位聚合技术,CBT树脂可用于制备高性能的纳米复合材料。CBT树脂与一般热塑性树脂相比,熔体黏度更低,纳米颗粒填料在树脂熔体中的分散性更好,制备出的纳米复合材料结构性和功能性更均一。Tripathy等<sup>[11-12]</sup>通过原位聚合方法制备了纳米蒙脱土颗粒增强PBT复合材料,研究发现,纳米蒙脱土颗粒在树脂基体中的分散效果较好,且纳米蒙脱土的加入明显提高了PBT树脂的热稳定性,树脂的热降解温度最大提高了13℃。Paquette等<sup>[13]</sup>将CBT树脂与无机纳米颗粒混合,采用反应性挤出方法成功地制备了纳米复合材料。针对碳纳米管、纳米二氧化硅以及石墨烯等常用的纳米增强颗粒,国内外学者将其与CBT树脂混合制备了不同填充颗粒增强的纳米复合材料,并对复合材料成型工艺性、制品结构性和功能性展开了研究<sup>[14-16]</sup>。

当前,美国Cyclics公司已经推出了系列CBT<sup>®</sup>树脂,可适应各种成型方法和各种用途。目前,CBT树脂可实现性能优越的塑料制品的工业化制备,还能够制备性能优越的纤维增强复合材料、纳米复合材料等。鉴于CBT树脂卓越的加工及成品性能,可应用于航空航天、船舶汽车、土木建筑、体育用品等众多领域。Cyclics公司已与爱尔兰Clarehill Plastics公司、DOW汽车公司、Alcan公司、Gaoth公司、日本三菱重工Mitsubishi公司以及意大利Ferrara公司等汽车、轨道列车、桥梁、建筑、装饰以及船舶领域展开了业务合作。

国外对CBT树脂材料和与增强体复合的原位聚合研究较多,而国内起步相对较晚,成型制品的综合性能与国外尚有一定差距,复合材料原位聚合制备技术的研究仍有很大的发展空间。PBT树脂综合性能较好,但该树脂脆性较大,树脂反应较快,适用期相对较短,考虑树脂改性的材料成型的研究较少,这些问题在一定程度上阻碍了该材料的工业

化应用。

## 1.2 聚酰胺树脂

聚酰胺(PA)俗称尼龙,是结晶聚合物,强度高、韧性好,具有良好的耐热性、耐磨性、耐化学药品性以及优异的机械加工性能。PA最早由美国DuPont公司Carothers发明,并于1939年实现工业化。PA可由二元胺和二元酸反应得到,也可以用 $\omega$ -氨基酸或环内酰胺开环聚合,其中环内酰胺的开环聚合现在广泛应用于其复合材料的原位聚合。使用己内酰胺开环聚合合成阴离子聚酰胺6(APA6)的研究最早始于1941年,己内酰胺熔点低,为68~71℃,比CBT熔融温度低100℃以上,熔体黏度较低。因此,己内酰胺适宜与增强体浸润和复合制备高性能复合材料。

PA作为一种原位聚合热塑性树脂,可以和增强体复合制备高性能的纳米复合材料和纤维增强复合材料,还可以和其他反应性树脂共聚提高材料的性能。林轩等<sup>[17]</sup>采用原位聚合技术浇注得到了APA6/CaCO<sub>3</sub>纳米复合材料,研究了纳米颗粒对材料性能的影响,研究发现,CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒的加入增加了APA6树脂的强度和韧性。Kojima等<sup>[18]</sup>先将蒙脱石分散于己内酰胺中,然后聚合制备了APA6/蒙脱石复合材料,研究发现,APA6/蒙脱石复合材料的强度、模量以及热变形温度都高于APA6树脂。周莉等<sup>[19]</sup>采用原位聚合技术,使用纳米ZnO制备了APA6/ZnO复合材料,研究了纳米ZnO对树脂力学性能和导电性能的影响,研究发现,纳米ZnO的引入大幅提升了材料的韧性,同时降低了其摩擦因数,其导电性能也得到了大幅改善。González-De Los Santos等<sup>[20]</sup>通过原位聚合方法制备了聚酰胺6/聚氨酯的共聚物,研究结果表明,引入柔性好的聚氨酯链段,树脂的抗冲击强度得到了大幅提升。Stehlíček等<sup>[21]</sup>在己内酰胺的聚合体系中引入芳香内酰胺,研究结果表明,产物耐热性有所提高。

尼龙与高性能的连续纤维复合,可最大限度提升材料的力学性能。荷兰代尔夫特理工大学Rijswijk等<sup>[22]</sup>采用真空灌注原位聚合技术制备了玻璃纤维编织布/APA6、玻璃纤维编织布/PA6以及玻璃纤维编织布/环氧树脂复合材料,并比较了它们的力学性能以及抗疲劳性能的差异,研究发现,APA6复合材料的拉伸强度、压缩强度以及层间剪切强度最高,抗疲劳性能略低于环氧树脂复合材料,但是APA6复合材料的耐湿性较差。Kentaro等<sup>[23]</sup>使用己内酰胺,通过热压方法原位聚合成型了碳纤维/APA6复合材料层合板,并研究了热压工艺对材料性能的影响,研究发现,退火处理对

APA6 结晶度影响甚微,但可以小幅提升复合材料的强度及模量。Selvum 等<sup>[24]</sup>采用真空辅助树脂传递模塑成型技术制备了碳纤维/APA6 复合材料,并研究了水分含量和紫外线辐射对复合材料抗弯性能的影响,研究发现,紫外辐照不会对复合材料抗弯性能产生影响,但是水分的存在使得复合材料抗弯强度大幅降低。杨凡等<sup>[3]</sup>采用真空灌注原位聚合成型技术制备了碳纤维/APA6 复合材料,研究了聚合温度对复合材料力学性能的影响,研究发现,在 160 °C 的温度条件下聚合的材料性能最佳。

尼龙是五大通用塑料之一,其性能优异,广泛用于医疗器械、汽车制造、建筑、船舶以及航空航天等领域。

己内酰胺开环聚合反应类型为阴离子聚合,该反应类型对环境要求较高,环境中存在的氧气及水等杂质均会抑制反应的进行,密闭性较好的真空灌注成型、树脂传递模塑成型等液体成型方法特别适合作为该材料的成型制备方法,而传统的模压、拉挤以及反应性挤出等方法需要额外关注反应体系的洁净度。己内酰胺对环境洁净度的敏感度是限制该材料在工业中规模应用的最大障碍,己内酰胺聚合环境洁净度和聚合反应对环境敏感度的控制成了当下研究的热点。随着材料和材料成型技术的不断发展,材料的结构功能一体化是大势所趋,未来,抗菌、阻燃以及抗紫外等高性能 APA 复合材料将会成为复合材料发展的热点。

### 1.3 聚丙烯酸(酯)类聚合物

聚丙烯酸(酯)类聚合物是由丙烯酸或丙烯酸酯聚合而成的高聚物,常见的聚丙烯酸(酯)类聚合物包括聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸甲酯等单一聚合物以及多种丙烯酸(酯)类单体共聚而成的共聚物。作为一种原位聚合树脂,聚丙烯酸(酯)类聚合物有如下优势:聚丙烯酸(酯)树脂有着庞大的家族体系,包含众多的单体和预聚物,容易对树脂进行改性;通常,树脂具有非常好的透明性,如图 3 所示,采用该树脂制备的玻璃纤维复合材料可以通过激光焊接方式进行连接;树脂在室温下通常为液态,不需要加热熔融;液体黏度低,容易对增强材料浸润和复合,可在低温下聚合成型;树脂聚合发生在纤维表面,纤维与树脂间能够

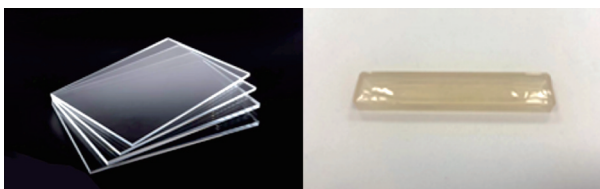


图3 聚丙烯酸酯类塑料

Fig.3 Polyacrylate plastics

形成键能较强的化学键。荷兰 ARKEMA 公司开发了原位聚合的聚丙烯酸(酯)系列 Elium<sup>®</sup>树脂,在风电、土木工程、轨道交通、船舶以及航空航天等领域得到了应用。

丙烯酸(酯)类单体的自由基聚合通常需要外加引发作用形成高活性的初级自由基,自由基聚合反应的链引发可以通过热引发<sup>[25-27]</sup>、光引发<sup>[28-30]</sup>、辐射引发<sup>[31-32]</sup>、等离子体引发<sup>[33]</sup>以及化学引发剂引发<sup>[34]</sup>等方式进行<sup>[35]</sup>。从成本、引发效率还有技术难度出发,采用化学引发剂引发丙烯酸(酯)类单体的聚合有着显著优势。

引发剂的活性决定了丙烯酸(酯)单体的聚合温度,常用引发剂主要是过氧化物,如过氧化甲乙酮、过氧化二苯甲酰、异丙苯过氧化氢、过苯甲酸叔丁酯以及过氧化环己酮等。通常,过氧化物需要在较高的温度下引发,如果采用过氧化物和还原剂组成的氧化还原引发剂引发,可以有效降低过氧化物分解的活化能,进而降低丙烯酸(酯)单体的聚合反应温度,甚至能够实现其在室温条件下或在更低温度条件下聚合,这对优化丙烯酸(酯)聚合工艺条件具有十分重要的意义<sup>[36]</sup>。常用的还原剂有过渡金属的羧酸盐类、叔胺类化合物以及硫醇类等。

国内外学者对氧化还原体系引发剂促进丙烯酸(酯)单体室温(低温)聚合做了大量研究工作。天津大学王雅琪<sup>[36]</sup>以过氧化甲乙酮和铜盐作为氧化还原引发剂,实现了丙烯酸酯单体在较低温度下的聚合,并分析了聚合反应过程中的引发机理。匈牙利德布洛森大学 István 等<sup>[37]</sup>采用异丙苯过氧化氢和 4, N, N-三甲基-苯胺组成的氧化还原引发剂,制备了气凝胶/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。印度理工学院 Punyani 等<sup>[38]</sup>以过氧化苯甲酰和 N, N-二甲基对甲尿酸为氧化还原引发剂,采用原位聚合技术,使用不同百分比的季铵盐二甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸甲酯共聚,合成了新型抗菌聚甲基丙烯酸甲酯树脂。

聚丙烯酸(酯)作为一种原位聚合树脂,可通过共聚及共混方法优化其性能。Lim 等<sup>[39]</sup>以过氧化苯甲酰为引发剂,将丙烯腈与丙烯酸甲酯混合后于 60 °C 温度条件下反应。研究发现,在共聚物中,丙烯酸甲酯赋予了共聚物足够发韧性和柔性;丙烯腈的存在提高了共聚物的硬度和软化点,提高了强度,降低了吸水率。孙保帅等<sup>[40]</sup>以过氧化二苯甲酰为引发剂,采用溶液聚合方法合成了甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸树脂,获得了该共聚体系适宜的单体配比、引发剂配比以及反应的升温速度。王志东等<sup>[41]</sup>采用本体聚合法制备了甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯的共聚物,并研究了引发剂、

单体配比对聚合物材料力学性能和透光性能的影响。研究发现,当甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯质量比为 3/1 时,材料的冲击强度提高了 43%,同时透光率保持在 92% 以上。丁进<sup>[42]</sup>将三元嵌段共聚物丙烯腈-丁二烯-苯乙烯与聚丙烯酸酯共混,发现其拉伸强度和抗冲击强度均有不同程度的提高。董鑫等<sup>[43]</sup>采用乳液聚合方法制备了以聚丙烯酸正丁酯/苯乙烯为核、以聚甲基丙烯酸甲酯为壳的核-壳结构抗冲击改性剂,研究发现,这种核-壳结构抗冲击改性剂与基体树脂聚甲基丙烯酸甲酯的相容性良好,对聚甲基丙烯酸甲酯基体有较好的增韧效果,与未经增韧的聚甲基丙烯酸甲酯相比,冲击强度提高了 3 倍,最高可达 80 kJ/m<sup>2</sup>。同时,Zhou 等<sup>[44]</sup>通过乳液聚合方法合成了甲基丙烯酸甲酯、丁二烯及苯乙烯的三元嵌段共聚物的核壳改性剂来提高聚合物基体的韧性。

聚丙烯酸(酯)树脂是一种低成本的原位聚合热塑性树脂,在纤维增强热塑性复合材料成型应用领域具有巨大优势。牟书香等<sup>[45]</sup>以荷兰 ARKEMA 公司 Elium190M 型树脂为基体相,采用真空灌注方法制备了纤维增强热塑性复合材料,并与环氧树脂复合材料的性能进行了比较,研究表明,热塑性 Elium190M 树脂基复合材料的抗拉性能与热固性环氧树脂基复合材料性能相当。ARKEMA 公司利用其开发的 Elium 树脂,生产出了一扇 9 m 长的热塑性复合材料风电机组叶片。

聚丙烯酸(酯)聚合物性能优异,现已广泛应用于生产生活,但是,该材料距离成熟的工业化应用仍有许多问题亟需解决。第一,该树脂配方的开发以及应用研究大多集中在欧美国家,国内研究起步较晚,对其尚缺乏系统性的研究;第二,丙烯酸(酯)单体及其预聚物的聚合为放热反应,且放热焓值普遍较大,在自由基聚合反应中后期存在着无法避免的短时剧烈放热效应,这一问题不仅会使反应失控,还会直接影响制品的成型质量<sup>[46]</sup>;第三,随着科学技术的发展,对材料性能的要求也提出了更高的指标,传统的单一聚合物可能已经很难满足要求,需要对树脂改性处理,使之拥有更强大的结构性和功能性,以满足使用需要。

#### 1.4 热塑性环氧树脂

环氧树脂是工业中最普遍使用的热固性树脂,固化反应完成后,形成了不溶不熔的三维交联网状结构。但是,通过选用合适的环氧树脂和催化剂,树脂聚合后的聚合物的分子结构能够形成线形结构,从而具有热塑性树脂的基本特性。

热塑性环氧树脂作为一种原位聚合的低黏度树脂,可沿用热固性环氧树脂复合材料的成型技

术,如手糊成型、树脂传递模塑成型、反应性挤出成型以及原位拉挤成型等技术。邹俊杰等<sup>[47]</sup>以 E51 环氧树脂、N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺树脂以及苯胺的混合物浸渍纤维,再通过原位聚合方法制备了纤维增强热塑性环氧树脂,通过实验研究获得了最佳聚合工艺。李波等<sup>[48]</sup>采用原位聚合方法,以双酚 A 二缩水甘油醚和双酚 A 为树脂原料,在甲基三苯基溴化磷的催化作用下,制备了纤维增强热塑性环氧树脂基复合材料,研究结果表明,其力学性能略低于热固性环氧树脂基复合材料,可作为替代热固性环氧树脂的材料。

未来,新型热塑性环氧树脂聚合配方的开发、聚合工艺制度的研究、成型方法及成型工艺的设计、树脂综合力学性能的改善以及树脂多功能化的赋予将会成为热塑性环氧树脂的研究热点。

## 2 原位聚合热塑性复合材料成型方法

原位聚合热塑性树脂与热固性树脂类似,均是首先以较低黏度的树脂实现纤维等增强相的浸渍,然后再经加热处理使树脂反应聚合成为高分子量的聚合物,最终形成复合材料制品。因此,可以将传统热固性复合材料的成型方法移植到原位聚合热塑性复合材料的成型制备技术中,如手糊成型、真空灌注成型、树脂传递模塑成型、热压成型、拉挤成型以及反应性挤出成型等。

### 2.1 手糊成型

复合材料手糊成型又称接触成型,其基本原理是在模具上一边铺设纤维等增强材料,一边涂刷树脂,然后树脂在一定温度和压力条件下发生聚合反应,最终脱模成为复合材料制品的工艺方法。手糊成型是复合材料最早的成型方法,虽然该方法正在逐渐被淘汰,但是在工业制造领域,它仍然发挥着不可替代的作用。手糊成型具有很大优势:工艺和设备简单,成本低;手糊成型不会受到产品的尺寸和几何的限制,特别适用于尺寸大、形状复杂产品的制备。由于手糊成型环境为开放体系,工艺过程中会接触较多杂质,会受到空气以及水分的影响,故己内酰胺的原位聚合难以用该方法成型。

### 2.2 复合材料液体成型

复合材料液体成型技术(Liquid composite molding, LCM)是指将液态树脂注入已经铺设纤维预制体的封闭模腔中,或加热熔融预先放入模腔中的树脂,液态树脂在流动过程中完成对纤维的浸渍,经聚合反应或固结,最终脱模成为复合材料制品的制备技术,主要包括真空灌注(Vacuum assist-

ed resin infusion, VARI)、树脂传递模塑(Resin transfer molding, RTM)、真空辅助树脂传递模塑(Vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)、高压树脂传递模塑(High pressure resin transfer molding, HPRTM)以及结构反应注射成型(Structural reaction injection molding, SRIM)等,图4为VARTM成型示意图。LCM是复合材料广泛使用的一种成型技术,具有以下优点:可生产的构件范围广,成型方法不受产品形状限制,可生产各种复杂形状的复合材料制品;产品性能优良,与手糊制品相比,产品结构性能可提高30%以上;产品质量稳定,重复性好;无VOC直接排放,对环境友好;设备简单,成本低。颜春等<sup>[49]</sup>采用原位聚合VARI工艺制备了GF/APA6复合材料层合板,并研究了聚合工艺对复合材料层合板力学性能的影响。国内外学者<sup>[7,50-51]</sup>采用RTM方法成功获得了纤维增强PBT复合材料,并研究了工艺以及配方对复合材料成型质量的影响。黎敏荣等<sup>[52]</sup>采用原位聚合RTM工艺制备了连续玻璃纤维增强APA6复合材料,并研究了纤维含量复合材料力学性能的影响。

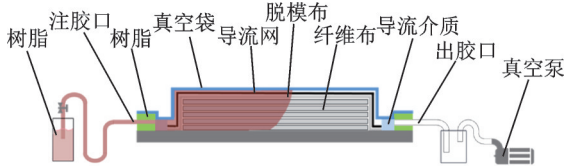


图4 复合材料VARTM成型示意图

Fig.4 Schematic diagram of VARTM of composites

### 2.3 反应性热塑性复合材料热压成型

反应性热塑性复合材料热压成型是利用加热模具对复合材料加一定的温度和压力条件,在模压成型过程中,树脂流动充满模腔并再次充分浸润纤维,最后经聚合获得复合材料制品的成型制备技术。与热塑性复合材料热熔热压法相比,反应性热塑性复合材料模压方法所需的温度和压力更低,这也降低了对模压设备的要求,同时由于树脂黏度低,树脂更容易浸润纤维,使得复合材料制品性能更好,复合材料模压成型示意图如图5所示。杨斌

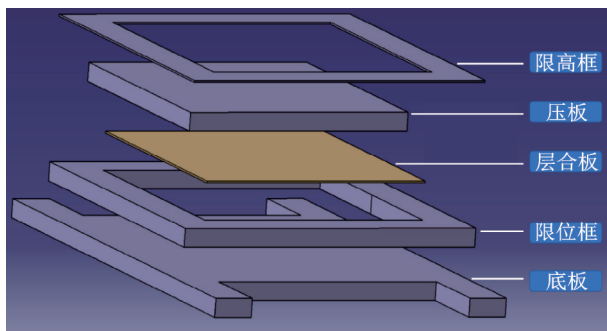


图5 复合材料模压成型示意图

Fig.5 Schematic diagram of composite molding

等<sup>[9]</sup>采用玻璃纤维机织布-碳纤维机织布/CBT预浸料,利用热压工艺制备了混杂编织布/PBT复合材料层合板,并研究了混杂铺层对复合材料层合板抗冲击能力的影响。Ishak等<sup>[53]</sup>利用模压设备,采用原位聚合方法制备了连续玻璃纤维增强PBT复合材料,并研究了热压工艺对复合材料性能的影响。

### 2.4 热塑性复合材料原位拉挤成型

复合材料原位拉挤成型技术指的是在牵引设备的牵引下,经过树脂浸润的连续纤维或其织物通过加热成型模具,在模具内树脂发生聚合反应成为高分子量聚合物,最后经冷却获得复合材料制品的成型技术。具有以下优点:生产效率高,可连续化大规模生产;设备简单,成本低;产品质量稳定,可重复性高。Thieleke等<sup>[54]</sup>使用己内酰胺的低黏度反应性单体熔体浸渍纤维,采用原位拉挤技术制备了连续纤维增强APA6复合材料,并研究了拉挤工艺对制品力学性能的影响,成型示意图如图6所示。中国航空制造技术研究院自主搭建了碳纤维增强APA6复合材料原位拉挤成型平台,并结合原位聚合技术成功制备了碳纤维增强APA6复合材料平板。周佳慧<sup>[55]</sup>以该原位拉挤成型平台为基础,通过调控配胶系统和拉挤系统相关参数,获得了成型质量较好的复合材料平板和适用于碳纤维增强APA6复合材料原位拉挤的高可靠性成型平台。荷兰ARKEMA公司Zoller等<sup>[56]</sup>以Elium C595 E树脂为基体,采用原位拉挤方法获得了连续玻璃纤维增强聚丙烯酸酯复合材料,研究了模具温度、拉挤速度等拉挤工艺参数对制品性能的影响,并最终获得了该树脂适宜的拉挤工艺。Luisier等<sup>[57]</sup>以月桂内酰胺为反应单体,建立了考虑浸渍、聚合以及冷却的仿真模型,获得了APA12原位拉挤的最佳成型窗口。

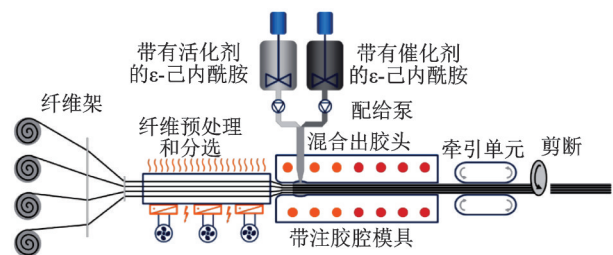


图6 APA6复合材料原位拉挤成型示意图

Fig.6 Schematic diagram of in-situ pultrusion of APA6 composite

### 2.5 热塑性复合材料反应性挤出成型

热塑性复合材料反应性挤出成型技术是以螺杆挤出机为成型设备,首先,将单体、引发剂、催化

剂、增强体、预聚物等原料按比例加入螺杆,随着螺杆的转动,树脂由入料口被输送到出料口,在此过程中,树脂由单体及预聚物聚合成高聚物,最终经冷却获得复合材料的成型技术。反应性挤出成型技术具有以下优点:自动化程度高,可连续化大规模生产;设备简单,成本低。

反应性挤出工艺与其他成型工艺不同,在其成型过程会涉及树脂流动、聚合反应以及传热等多因素的交互作用,因此树脂反应性挤出工艺的研究较为复杂。数值仿真作为一种用来减少时间成本、减轻工作量的研究方法,广泛用于反应性挤出工艺的研究。国内外学者<sup>[58-61]</sup>采用数值模拟方法,建立了阴离子聚酰胺 6、聚苯乙烯、热塑性聚氨酯等树脂的反应性挤出仿真模型,开展了对挤出工艺大量先导性的研究,并获得了适宜的成型工艺参数。在仿真研究的基础上,刘伟兴等<sup>[62]</sup>通过反应挤出方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯,并探究了挤出工艺对制品性能的影响,研究表明,提高螺杆的旋转速度,可以有效降低聚合物的分子量分布,进而提高产物力学性能。赵明和 Rothe 等<sup>[63-64]</sup>采用反应挤出法制备了 APA6 纳米复合材料,研究了螺杆设计对树脂分子量的影响,并获得了最佳的螺杆组合,在该组合下,树脂分子量分布较窄。杨小燕等<sup>[65]</sup>通过反应挤出法制备了玻璃纤维/APA6 复合材料,获得了该材料最佳的挤出工艺和纤维预处理工艺。Paquette 等<sup>[13]</sup>采用反应性挤出方法成功制备了纳米复合材料,研究发现,纳米粒子的加入改善了材料的耐热性。盛伟伟等<sup>[66]</sup>采用原位聚合方法,利用双螺杆挤出设备制备了 PBT/碳纳米管复合材料,大幅提升了材料的力学性能和导电性能。

目前,原位聚合热塑性复合材料成型方法的研究还未完全成熟,仍存在很多亟需解决的问题。例如:如何从成型工艺角度控制丙烯酸(酯)类树脂自由基聚合反应过程中的放热温度、如何控制原位阴离子聚合环境的洁净度、如何调控树脂适用期等,这些问题都会影响原位聚合热塑性复合材料进一步的工业应用。

### 3 总结与展望

聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚丙烯酸(酯)以及热塑性环氧树脂等原位聚合热塑性树脂,其聚合前驱体熔体黏度低,成型难度相对较易,特别适合与纤维、颗粒复合制备纤维增强复合材料和颗粒增强复合材料,还可以移植热固性复合材料的低成本制备技术制备热塑性复合材料,如液体成型、原位拉挤、反应性挤出等成型技术。原位聚合

热塑性复合材料在复合材料成型领域具有效率高、成本低、难度小的优势,具备着替代热固性复合材料和热熔热塑性复合材料的潜在能力。但是,原位聚合热塑性复合材料研究起步较晚,距离其在工业上的规模应用仍需克服许多困难,结合材料特性与研究现状,原位聚合热塑性复合材料主要呈现以下 4 点发展趋势。

(1)PBT 和部分丙烯酸(酯)聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯韧性较差,随着科学技术的更新迭代,对材料性能也提出了更严格的指标。传统的 PBT 和聚甲基丙烯酸甲酯已经很难满足使用要求,国内外学者对树脂的增韧改性做了大量的研究工作,但是,如何将增韧改性和成型制备工作进行耦合,即在复合材料成型过程中考虑增韧处理对树脂物理和化学性质的影响,成了未来可能的研究热点。

(2)己内酰胺等阴离子聚合树脂开环聚合反应对环境洁净度的要求较高,如何控制环境的洁净度甚至降低聚合反应对杂质的敏感度,是此类原位聚合热塑性复合材料从实验制备走向规模化工业制造必须解决的问题。

(3)丙烯酸(酯)聚合物在聚合过程中会产生反应热,容易使制品产生缺陷。因此,预测和控制树脂聚合过程中的放热温度将是该材料研究的重点。

(4)液体成型作为复合材料的一种低成本的成型方法,重点关注树脂的适用期,工艺要求树脂拥有更长的适用期。因此,关于如何有效控制和延长树脂适用期的问题,亦将成为研究的热点。

#### 参考文献:

- [1] KURITA H, BERNARD C, LAVROVSKY A, et al. Tensile properties of mechanically-defibrated cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid matrix composites fabricated by fused deposition modeling[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021, 38(1): 68-74.
- [2] 龚明, 张代军, 刘燕峰, 等. 纤维增强热塑性复合材料原位聚合成型技术研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 21180-21187.  
GONG Ming, ZHANG Daijun, LIU Yanfeng, et al. Research progress in in-situ polymerization of fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Materials Review, 2020, 34(21): 21180-21187.
- [3] 杨凡, 高远博, FREDRICK N M, 等. 原位聚合制备碳纤维增强 MC 尼龙 6 复合材料及其性能表征[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(5): 90-95.  
YANG Fan, GAO Yuanbo, FREDRICK N M, et al. Preparation and characterization of carbon fiber reinforced MC nylon 6 composites by in-situ polymeriza-

- tion[J]. *Materials Development and Application*, 2018, 33(5): 90-95.
- [4] 李源, 张琦, 夏礼栋, 等. 碳纤维增强热塑性复合材料成型工艺研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2022, 34(5): 52-55.
- LI Yuan, ZHANG Qi, XIA Lidong, et al. Research progress of forming process of carbon fiber reinforced thermoplastic composites[J]. *Modern Plastic Processing and Application*, 2022, 34(5): 52-55.
- [5] 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.
- [6] 张乃斌. 浅议环状聚酯 CBT 树脂[J]. *塑料制造*, 2006, 31(8): 55-59.
- ZHANG Naibin. Discussion on ring polyester CBT resin[J]. *Plastic Manufacturing*, 2006, 31(8): 55-59.
- [7] PARTON H, VERPOEST I. In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers[J]. *Polymer Composites*, 2005, 26(1): 60-65.
- [8] NOH Y J, LEE S, KIM S Y, et al. High-speed fabrication of thermoplastic carbon fiber fabric composites with a polymerizable, low-viscosity cyclic butylene terephthalate matrix for automotive applications[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(5): 528-533.
- [9] 杨斌, 章继峰, 周利民. 玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 复合材料层合板的制备及低速冲击性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 435-443.
- YANG Bin, ZHANG Jifeng, ZHOU Limin. Fabrication and low speed impact performance of glass fiber-carbon fiber hybrid reinforced PCBT composite plates[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 32(2): 435-443.
- [10] ARCHER E, MULLIGAN R, DIXON D, et al. An investigation into thermoplastic matrix 3D woven carbon fibre composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(13): 863-873.
- [11] TRIPATHY A R, BURGAS E, KUKUREKA S N, et al. Poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(23): 8593-8595.
- [12] BERTI C, BINASSI E, COLONNA M, et al. Improved dispersion of clay platelets in poly (butylene terephthalate) nanocomposite by ring-opening polymerization of cyclic oligomers: Effect of the processing conditions and comparison with nanocomposites obtained by melt intercalation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(5): 3211-3217.
- [13] PAQUETTE M, DION R, BEEBE M, et al. Polymerizable macrocyclic oligomer masterbatches containing dispersed fillers: U.S. Patent Application 11/154, 882[P]. 2006-01-05.
- [14] NOH Y J, PAK S Y, HWANG S H, et al. Enhanced dispersion for electrical percolation behavior of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites using simple powder mixing and in situ polymerization with surface treatment of the fillers[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 89: 29-37.
- [15] JIANG Z, 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.
- [16] 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.
- [17] 林轩, 张平民, 曾余平, 等. MC 尼龙/CaCO<sub>3</sub> 纳米复合材料的制备及力学性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2005, 33(7): 7-9.
- LIN Xuan, ZHANG Mingmin, ZENG Yuping, et al. Preparation and mechanical properties of MC nylon / CaCO<sub>3</sub> nanocomposites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(7): 7-9.
- [18] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(5): 1185-1189.
- [19] 周莉, 田彦文, 臧树良, 等. 纳米 ZnO 对 MC 尼龙结构和性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(2): 68-72.
- ZHOU Li, TIAN Yanwen, ZANG Shuliang, et al. Effect of nano-ZnO on structure and properties of MC nylon[J]. *Journal of Composites*, 2007, 24(2): 68-72.
- [20] GONZÁLEZ-DE LOS SANTOS E A, LÓPEZ-RODRÍGUEZ A S, LOZANO-GONZÁLEZ M J, et al. Starlike nylon 6/polyurethane block copolymers by reaction injection-molding process (RIM)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(13): 2483-2494.
- [21] STEHLÍČEK J, BALDRIAN J, PUFFR R, et al. Nylon 6 with a short rigid central block[J]. *European Polymer Journal*, 1997, 33(5): 587-593.
- [22] VAN RIJSWIJK K, JONCAS S, BERGSMA O K, et al. Vacuum-infused thermoplastic composites for MW-size wind turbine blades-preliminary design and manufacturing issues[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2006, 127(4): 570-580.
- [23] KENTARO T, SUENAGA H, ITO H. Effect of thermal annealing on crystallinity and mechanical strength of textile glass and carbon fiber reinforced in



- situ polymerized  $\epsilon$ -caprolactam parts[J]. *Microsystem Technologies*, 2018, 24(1): 663-668.
- [24] SELVUM P, VAIDYA U K, JANOWSKI G M. Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(6): 839-846.
- [25] 袁惟昀. 甲基丙烯酸甲酯高温本体聚合过程中氧气的影响及体系黏度研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- YUAN Weiyun. Study on the influence of oxygen and the viscosity of methyl methacrylate during high temperature bulk polymerization[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [26] SHANMUGANANDA MURTHY K, KISHORE K, KRISHNA MOHAN V. Synthesis and characterization of tetrapolymers of styrene, methyl methacrylate,  $\alpha$ -methylstyrene, and oxygen[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(14): 4853-4858.
- [27] 赵爽. 过氧化聚合物的合成及引发聚合研究[D]. 长春:长春工业大学, 2017.
- ZHAO Shuang. Study on synthesis and induced polymerization of peroxidation polymer[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017.
- [28] TURRO N J, CHOW M F, CHUNG C J, et al. An efficient, high conversion photoinduced emulsion polymerization. Magnetic field effects on polymerization efficiency and polymer molecular weight[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(24): 7391-7393.
- [29] 郑楚昱, 沈榆峰, 何勇. 甲基丙烯酸甲酯的光引发聚合研究[J]. *合成技术及应用*, 2017, 32(2): 6-12.
- ZHENG Chuyu, SHEN Yufeng, HE Yong. Study on photoinduced polymerization of methyl methacrylate [J]. *Synthesis Technique and Application*, 2017, 32(2): 6-12.
- [30] 王艳, 解一军. 紫外光引发丙烯酸酯类单体的聚合反应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(5): 29-33.
- WANG Yan, XIE Yijun. Polymerization of acrylate monomers induced by ultraviolet light[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2014, 30(5): 29-33.
- [31] 刘钰铭. 甲基丙烯酸甲酯辐射引发聚合[J]. *化学通报*, 1974, 40(3): 37-39, 64.
- LIU Yuming. Radiation induced polymerization of methyl methacrylate[J]. *Chemical Bulletin of China*, 1974, 40(3): 37-39, 64.
- [32] 周瑛. (甲基)丙烯酸甲酯在  $\gamma$  辐射下的 RAFT 聚合 [D]. 苏州:苏州大学, 2006.
- ZHOU Ying. RAFT polymerization of methyl acrylate under  $\gamma$  radiation[D]. Suzhou: Soochow University, 2006.
- [33] 叶展杰. 常压下低温等离子体引发甲基丙烯酸甲酯连续聚合[D]. 天津:天津大学, 2009.
- YE Zhanjie. Continuous polymerization of methyl methacrylate induced by low temperature plasma at atmospheric pressure[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [34] 陈春玉, 王少楠, 胡迎. 聚甲基丙烯酸甲酯的合成及应用进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(9): 1-2.
- CHEN Chunyu, WANG Shaonan, HU Ying. Synthesis and application of polymethyl methacrylate[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(9): 1-2.
- [35] OKHAY N, JEGAT C, MIGNARD N, et al. PMMA thermoreversible networks by Diels-Alder reaction [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, 73(5): 745-755.
- [36] 王雅琪. 过氧化甲乙酮——新型铜促进剂的引发固化特性研究[D]. 天津:天津大学, 2018.
- WANG Yaqi. Study on initiating curing properties of methyl ethyl ketone peroxide—A novel copper accelerator[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [37] ISTVÁN L, BEREZKI H F, MANÓ S, et al. Synthesis and study of new functionalized silica aerogel poly (methyl methacrylate) composites for biomedical use[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(2): 348-358.
- [38] PUNYANI S, DEB S, SINGH H. Contact killing antimicrobial acrylic bone cements: Preparation and characterization[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2007, 18(2): 131-145.
- [39] LIM K Y, YOON K J, KIM B C. Highly absorbable lyocell fiber spun from celluloses/hydrolyzed starch-g-PAN solution in NMMO monohydrate[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(11): 2115-2120.
- [40] 孙保帅, 朱春山, 杨耘. MMA-BA-MAA 树脂自由基共聚合的研究[J]. *广东化工*, 2009, 36(8): 10-11, 62-63.
- SUN Baoshuai, ZHU Chunshan, YANG Yun. Study on free radical copolymerization of MMA-BA-MAA resin[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(8): 10-11, 62-63.
- [41] 罗通, 王志东, 徐若愚, 等. MMA-BA 自由基共聚物的结构及性能[J]. *中国塑料*, 2011, 25(12): 26-30.
- LUO Tong, WANG Zhidong, XU Ruoyu, et al. Structure and properties of MMA-BA copolymer[J]. *China Plastics*, 2011, 25(12): 26-30.
- [42] 丁进. ABS/PMMA 共混体系增韧改性研究[D]. 济南:山东大学, 2016.
- DING Jin. Study on toughening modification of ABS/PMMA blends[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [43] 董鑫, 王硕, 孟宪东, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯抗冲改性剂的制备及增韧效果[J]. *弹性体*, 2020, 30(4): 42-46.

- DONG Xin, WANG Shuo, MENG Xiandong, et al. Preparation and toughening effect of polymethyl methacrylate impact modifier[J]. Chinese Journal of Elastomers, 2020, 30(4): 42-46.
- [44] ZHOU C, WU S, LIU H, et al. Effects of core-shell particle growth manners on morphologies and properties of poly (vinyl chloride)/(methyl methacrylate-butadiene-styrene) blends[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2016, 22(1): 37-42.
- [45] 张平, 牟书香, 朱金春, 等. 聚丙烯酸酯热塑性树脂及其真空辅助灌注成型复合材料性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019, 46(12): 94-100.
- ZHANG Ping, MOU Shuxiang, ZHU Jinchun, et al. Study on properties of polyacrylate thermoplastic resin and its vacuum assisted perfusion forming composites [J]. Glass Reinforced Plastic/Composite Materials, 2019, 46(12): 94-100.
- [46] 孙显俊, 苏旭明, 毛江辉, 等. 复杂几何体注塑制品翘曲变形模拟仿真[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(5): 752-759.
- SUN Xianjun, SU Xuming, MAO Jianghui, et al. Simulation of warping deformation of injection product with complex geometry[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015, 47(5): 752-759.
- [47] 邹俊杰, 王钧, 陈晔. 原位聚合制备热塑性环氧树脂及其复合材料性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019, 46(4): 25-30.
- ZOU Junjie, WANG Jun, CHEN Xi. Study on properties of thermoplastic epoxy resin prepared by in-situ polymerization[J]. Glass Fiber Reinforced Plastic/Composite Materials, 2019, 46(4): 25-30.
- [48] 李波, 刘伟, 杨建, 等. 车用连续纤维增强热塑性环氧树脂复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8): 46-50.
- LI Bo, LIU Wei, YANG Jian, et al. Preparation and properties of continuous fiber reinforced thermoplastic epoxy resin composites for vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8): 46-50.
- [49] 颜春, 范欣愉, 于丽萍, 等. 原位阴离子开环聚合制备连续玻璃纤维增强阴离子聚酰胺-6复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1134-1141.
- YAN Chun, FAN Xinyu, YU Liping, et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 composites by in situ anionic ring-opening polymerization[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 31(5): 1134-1141.
- [50] REPSCH M, HUBER U, MAIER M, et al. Process simulation of LPM (Liquid polymer moulding) in special consideration of fluid velocity and viscosity characteristics[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM-7). Newark, DE, USA: [s.n.], 2004: 305-309.
- [51] WEYRAUCH F, STADTFELD H C, MITSCHANG P. Simulation and control of the LCM-process with future resin systems[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM-7). Newark, DE, USA: [s.n.], 2004: 95-100.
- [52] 黎敏荣, 薛平, 贾明印, 等. 连续玻纤增强原位聚合尼龙6复合板材树脂传递成型工艺及性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(7): 57-60.
- LI Minrong, XUE Ping, JIA Mingyin, et al. Study on resin transfer forming process and properties of continuous glass fiber reinforced in-situ polymerization of nylon 6 composite sheet [J]. Plastics Industry, 2017, 45(7): 57-60.
- [53] ISHAK Z A M, 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(3/4): 390-398.
- [54] THIELEKE P, BONTEN C. Influence of the fiber preheating in in-situ pultrusion of continuous fiber-reinforced thermoplastic profiles[C]//Proceedings of PPS2019 Europe-Africa Regional Conference of the Polymer Processing Society. Pretoria, South Africa: [s.n.], 2020, 2289(1): 020054-1-020054-5.
- [55] 周佳慧. 碳纤维增强尼龙6反应注射拉挤成型实验平台研制[EB/OL]. (2023-02-22). [https://kns.cnki.net/KXReader/Detail? invoice=K3qA5hitcIRoz5SqMrcrqVGLBnx7itkkiXIkLiqTBhyTNxwnLEdEiwQp-pUV715OHDIpCAITDhOGHq5PmEe6uTBugV1-SU7 HNQNOTK4yR4jN% 2BKUbf066A7W16XPZIC6In0oxns4z98UU3Ug0LJGv7gwIF2mTOSOPJ-6M5IFt3DBKg% 3D&DBCODE=CAPJ&FileName=BLGF20230117001&TABLEName=capjlast&nonce=8EEA8404FF114DE7A1056C00E5D8C46-8&uid=&TIMESTAMP=1677050404642](https://kns.cnki.net/KXReader/Detail?invoice=K3qA5hitcIRoz5SqMrcrqVGLBnx7itkkiXIkLiqTBhyTNxwnLEdEiwQp-pUV715OHDIpCAITDhOGHq5PmEe6uTBugV1-SU7HNQNOTK4yR4jN%2BKUbf066A7W16XPZIC6In0oxns4z98UU3Ug0LJGv7gwIF2mTOSOPJ-6M5IFt3DBKg%3D&DBCODE=CAPJ&FileName=BLGF20230117001&TABLEName=capjlast&nonce=8EEA8404FF114DE7A1056C00E5D8C46-8&uid=&TIMESTAMP=1677050404642).
- ZHOU Jiahui. Development of experimental platform for reaction injection pultrusion molding of carbon fiber reinforced nylon 6 [EB/OL]. (2023-02-22). [https://kns.cnki.net/KXReader/Detail? invoice=K3qA5hitcIRoz5SqMrcrqVGLBnx7itkkiXIkLiqTBhyTNxwnLEdEiwQppUV715OHDIpCAITDhOGHq5PmEe6uTBugV1SU7HNQNOTK4yR4jN% 2BKUbf066A7W16XPZIC6In0oxns4z98UU3Ug0LJGv7gwIF2mTOSOPJ6M5IFt3DBKg% 3D&DBCODE=CAPJ&FileName=BLGF20230117001&TABLEName=capjlast&nonce=8EEA8404FF114DE7A1056C00E5D8C468&uid=&TIMESTAMP=1677050404642](https://kns.cnki.net/KXReader/Detail?invoice=K3qA5hitcIRoz5SqMrcrqVGLBnx7itkkiXIkLiqTBhyTNxwnLEdEiwQppUV715OHDIpCAITDhOGHq5PmEe6uTBugV1SU7HNQNOTK4yR4jN%2BKUbf066A7W16XPZIC6In0oxns4z98UU3Ug0LJGv7gwIF2mTOSOPJ6M5IFt3DBKg%3D&DBCODE=CAPJ&FileName=BLGF20230117001&TABLEName=capjlast&nonce=8EEA8404FF114DE7A1056C00E5D8C468&uid=&TIMESTAMP=1677050404642).
- [56] ZOLLER A, ESCALÉ P, GÉRARD P. Pultrusion

- of bendable continuous fibers reinforced composites with reactive acrylic thermoplastic ELIUM® resin [J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 290.
- [57] LUISIER A, BOURBAN P E, MÅNSON J A E. Reaction injection pultrusion of PA12 composites: Process and modelling[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34(7): 583-595.
- [58] MICHAELI W, GREFENSTEIN A. Engineering analysis and design of twin-screw extruders for reactive extrusion[J]. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 1995, 14(4): 263-276.
- [59] WU L, JIA Y, SUN S, et al. Numerical simulation of reactive extrusion processes for activated anionic polymerization[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 199(1/2/3): 56-63.
- [60] MICHAELI W, FRINGS W, HÖCKER H, et al. Reactive extrusion of styrene polymers[J]. *International Polymer Processing*, 1993, 8(4): 308-318.
- [61] HYUN M E, KIM S C. A study on the reactive extrusion process of polyurethane[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1988, 28(11): 743-757.
- [62] 刘伟兴, 李猛猛, 占鹏飞, 等. 通过自动加速效应的调控反应挤出制备聚甲基丙烯酸甲酯[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(2): 207-212.
- LIU Weixing, LI Mengmeng, ZHAN Pengfei, et al. Preparation of polymethyl methacrylate by automatic acceleration reaction extrusion[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2016, 29(2): 207-212.
- [63] 赵明, 潘湘庆, 王依民. 反应挤出聚酰胺 6/蒙脱土纳米复合材料的双螺杆螺杆元件组合设计[J]. *中国塑料*, 2004, 18(6): 109-112.
- ZHAO Ming, PAN Xiangqing, WANG Yimin. Twin-screw element combination design of reactive extrusion polyamide 6/montmorillonite nanocomposites[J]. *China Plastics*, 2004, 18(6): 109-112.
- [64] ROTHE B, ELAS A, MICHAELI W. In situ polymerisation of polyamide-6 nanocompounds from caprolactam and layered silicates[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, 294(1): 54-58.
- [65] 杨小燕, 周云港, 叶红梅, 等. 反应挤出玻璃纤维增强尼龙 6 工艺初探[J]. *现代塑料加工应用*, 2008, 20(6): 36-39.
- YANG Xiaoyan, ZHOU Yungang, YE Hongmei, et al. Preliminary study on reactive extrusion glass fiber reinforced nylon 6[J]. *Modern Plastics Processing and Application*, 2008, 20(6): 36-39.
- [66] 盛伟伟, 苏银河, 于俊荣, 等. 原位反应挤出制备 pCBT/MWNTs 复合材料及性能研究[J]. *塑料科技*, 2019, 47(10): 23-26.
- SHENG Weiwei, SU Yinhe, YU Junrong, et al. Preparation and properties of pCBT/MWNTs composites by in situ reactive extrusion[J]. *Plastic Science and Technology*, 2019, 47(10): 23-26.

(编辑: 胥橙庭)