原位聚合尼龙6热塑性复合材料成型工艺方法研究进展

沈登雄[1,2]　赵文宇[1,2]　周子玥[1,2]　王　超[1,2]　司道然[3]
（1　航天材料及工艺研究所，北京　100076）
（2　功能性碳纤维复合材料国家工程研究中心，北京　100076）
（3　北京市东城区精忠街小学，北京　100050）

文　摘　尼龙热塑性复合材料的制备方法主要有热熔预浸料法和原位聚合法。相较于原位聚合法，热熔预浸料方法制备其复合材料成本高、效率低。针对尼龙热塑性复合材料高效、低成本制造的迫切需求，本文以纤维增强尼龙6复合材料为研究对象，综述了原位聚合制备尼龙6热塑性复合材料的工艺方法的研究进展，主要的工艺方法包括浇注、离心与旋转、拉挤以及液体模塑成型，着重论述了该种热塑性复合材料液体模塑成型工艺方法，并对其发展方向进行了简述。

关键词　尼龙6，热塑性，复合材料，工艺方法

中图分类号：TQ323.6　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.003

Research Progress on the Forming Process of In-Situ Polymerization Nylon 6 Thermoplastic Composites

SHEN Dengxiong[1,2]　ZHAO Wenyu[1,2]　ZHOU Ziyue[1,2]　WANG Chao[1,2]　SI Daoran[3]
（1　Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology，Beijing　100076）
（2　National Engineering Research Center of Funcional Carbon Composite，Beijing　100076）
（3　Beijing Dongcheng District Jingzhongjie Primary School，Beijing　100050）

Abstract　The preparation methods of nlyon thermoplastic composite mainly include hot-melt prepreg method and in-situ polymerization method. Compared to the in-situ polymerization method, the hot-melt prepreg method always has higher cost and lower efficiency in producing composites. In reponse to the urgent demand for efficient and low-cost manufacturing of nlyon thermoplastic composite, this article takes fiber reinforced nylon 6 composites as the research object, summarizes the research progress of in-situ polymerization methods for preparing nylon 6 thermoplastic composites, including casting, centrifugation and rotation, pultrusion, and liquid molding. It focuses on the liquid molding process of this thermoplastic composite and briefly describes its development direction.

Key words　Nylon 6，Thermoplastic，Composite，Molding

0　引言

热塑性复合材料因其良好的抗冲击性、低成本、高制造效率、可重复回收等优异的特性，使其在航空、航天、机械工程等领域得到广泛的应用[1-4]。以工程应用为使用背景的高性能复合材料热塑性基体树脂主要包括：聚酰亚胺（PI）、聚醚醚酮（PEEK）、聚醚酮酮（PEKK）、聚酰胺（PA）、聚苯硫醚（PPS）、聚醚砜（PES）等[5-8]。PA是一类重要的热塑性树脂，因具有良好的热稳定性、可焊接性、重复利用回收等优异的特点，其复合材料在航空、汽车等领域有着广泛的应用[9-13]。

PA热塑性复合材料的制备方法主要有两种：第一种是热熔预浸料法（Pre-preg）[14-16]；第二种是单体原位聚合法[17-20]（In-situ polymerization）。PA热熔预浸料法制备其复合材料的工艺方法与环氧、双马等热固性复合材料的相似，连续纤维经过浸渍PA树脂获得热熔预浸料，经过模压、自动铺放、缠绕等成型工艺方法得到热塑性复合材料构件，该方法因热塑性树脂黏度大出现树脂的流动性受限、纤维浸渍困难等不足而使得复合材料构件内部质量、构件尺寸等受到一定的限制。单体原位聚合PA热塑性复合材料成型方法是增强材料在反应性单体中，反应性

收稿日期：2024-03-08

基金项目：中国航天科技集团自主研发项目（轻质高效碳纤维复合材料设计与制造技术）；国家留学基金委（CSC）资助

第一作者简介：沈登雄，1986年出生，博士，高级工程师，主要从事先进树脂基复合材料成型工艺技术研究工作。E-mail：shendx@126.com

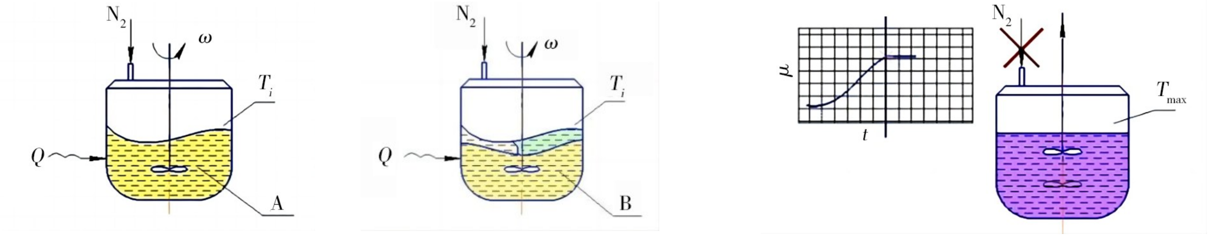
单体（主要指的是环状酰胺单体、引发剂和活化剂等）原位聚合，最终直接获得PA热塑性复合材料，该方法中反应性单体黏度较低，可以充分浸渍增强材料，这就使得该方法可制得厚度大、结构更为复杂的热塑性复合材料构件。

本文就纤维增强尼龙6（PA-6）单体原位聚合获得热塑性复合材料的高效、低成本成型工艺方法进行综述，并对未来的发展进行展望。

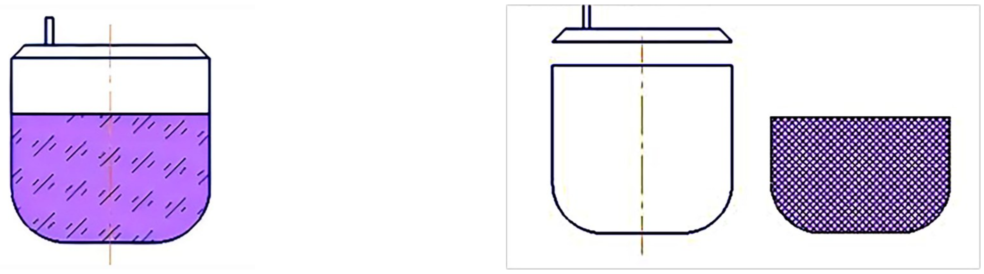
1　浇注成型工艺

浇注成型是热塑性和热固性复合材料原位聚合最为经典的成型方法之一，它可实现大尺寸构件的高效制造。在PA热塑性复合材料的成型技术中，浇注成型主要用于非连续纤维作为增强材料的复合材料构件制造。

浇注成型用于制造PA热塑性复合材料有两种方法：第一种方法是直接在模具上浇注，其过程见图1，即在模具上，直接进行PA树脂的混合，树脂直接在模具上进行原位聚合反应，反应过程中树脂与纤维在相同模具中，反应后从模具中脱模得到复合材料，该种方法适用于简单结构的PA热塑性复合材料成型；第二种方法是将单体、引发剂、活化剂以及填料等先在密闭的环境中搅拌均匀，获得均匀的反应性体系，再将这种均匀的反应体系浇注在模具中，反应性体系在模具中原位聚合得到PA热塑性复合材料，其过程见图2，从该种工艺过程中可知，与第一种方法相比，该方法可用于制造相对复杂的热塑性复合材料构件。



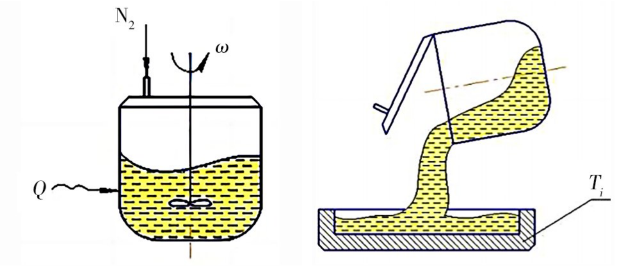
第一步：混合单体及填料　　第二步：加入引发剂和活化剂　　第三步：停止搅拌和氮气



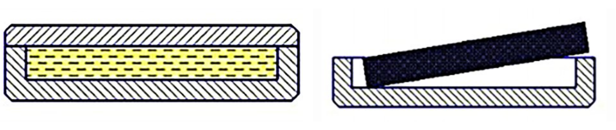
第四步：冷却　　第五步：脱模

图1　直接浇注获得PA热塑性复合材料工艺示意图[21]

Fig. 1　Process diagram for directly casting PA thermoplastic composite[21]



第一步：混匀反应体系　　第二步：浇注



第三步：合模　　第四步：脱模

图2　反应体系转移浇注获得PA热塑性复合材料工艺示意图[21]

Fig. 2　Process schematic diagram of PA thermoplastic composite obtained by reaction system transfer casting[21]

浇注工艺可获得单一树脂基体的热塑性复合材料[22-24]，如Morton H. LITT等[23]以己内酰胺为单体、Thornel 50S和75 S石墨纤维为增强材料，采用浇注成型的方法得到纤维体积分数在25%~40%的PA热塑性复合材料，由于反应性体系在浇注后的浸润中容易在复合材料内部留下空隙，因此得到的最终断裂延伸率与强度有较大的差别，当纤维体积分数超过35%时，采用浇注成型的方法较难获得高内部质量的复合材料构件。

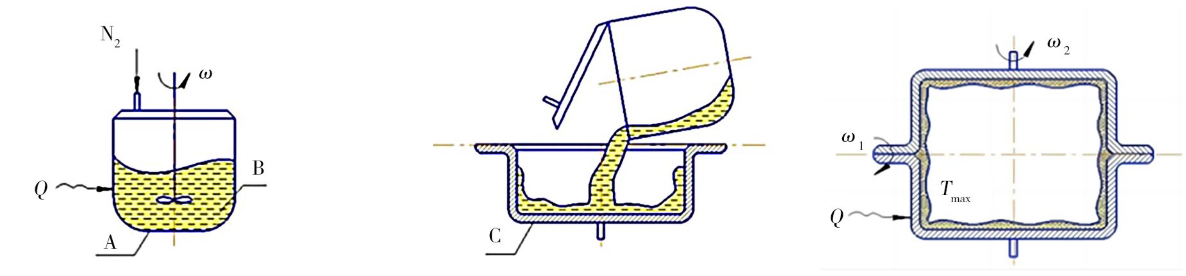
浇注工艺因操作方便，亦可获得混合树脂的复合材料，通过调节不同基体树脂的比例来调控复合材料最终的性能[25-33]，如DENG Xin等[27]以己内酰胺为单体、己内酰胺钠盐为催化剂，以三官能团的聚氨酯（PU）低聚物为活化剂，获得混合树脂的复合材料，随着PU含量的增加，材料拉伸强度降低，韧度提高，

混合树脂复合材料在−50~25 ℃的冲击强度得到了改善。

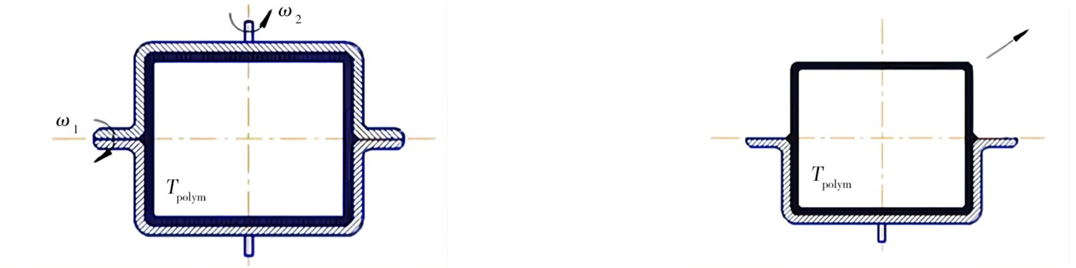
2 离心与旋转成型工艺

离心与旋转成型（CRM）也是针对短切纤维增强PA热塑性复合材料制造提出的工艺方法，该方法可便捷、高效地制备出回转结构的管状、车轮状及滑轮状的构件[34−39]。离心与旋转成型工艺过程（图3）与浇注成型工艺获得PA热塑性复合材料的过程具有相似之处，主要区别在于浇注工艺在浇注后模具静止不动，树脂在模具中原位聚合得到构件，而离心或旋转成型在反应体系浇注后需将旋转结构的模腔旋转，充分填满回转模腔而得到构件。

BARHOUMI N等[37]认为与传统的浇注成型工艺相比，该工艺方法中旋转的过程能够辅助反应性系统更好地浸润增强材料，同时使得树脂的流动更为顺畅，进而使得材料的模量、强度和断裂延伸率均有一定程度的提高。该工艺初始模温对基体的树脂结晶度和晶体大小有重要影响，HARKIN-JONES E等[39]认为当模温超过140 ℃时树脂结晶度降低，但晶体尺寸增大。



第一步：混匀反应性体系　　第二步：浇注　　第三步：旋转



第四步：原位聚合　　第五步：脱模

图3　离心与旋转成型工艺过程示意图[21]

Fig. 3　Schematic diagram of centrifugal and rotary forming process[21]

3 拉挤成型工艺

PA热塑性复合材料成型工艺中的拉挤成型又称“反应注射拉挤成型”（TRI−pultrusion），该工艺方法可用于制造连续纤维增强的热塑性复合材料，PA热塑性复合材料拉挤成型的工艺过程见图4。

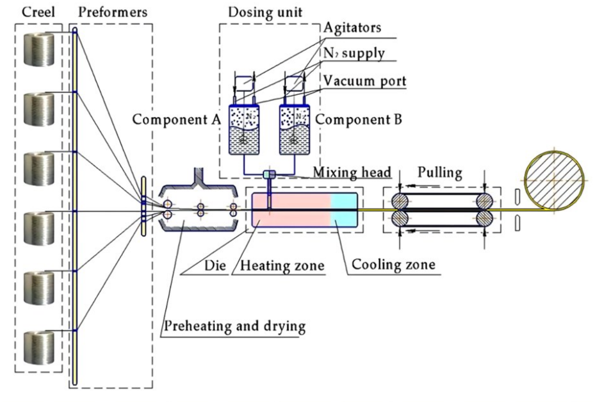


图4　PA热塑性复合材料拉挤成型工艺过程示意图[21]

Fig. 4　Schematic diagram of PA thermoplastic composite extrusion process[21]

连续增强纤维经展纱后经过预热通道，随后与双组分的反应性体系浸渍、预成型，反应体系在一定界面形状的成型模具上原位聚合，最后经过牵引，连续出模得到制品，该种用拉挤成型工艺得到的原位聚合热塑性复合材料是一种自动化的生产工艺方法，挤出的速度、挤出力、温度等工艺参数对复合材料性能有重要影响[40]。快速反应体系（通常<1 min）使得PA复合材料可采用拉挤成型，如己内酰胺、十二内酰胺等，可通过在反应体系中加入填料进一步改善复合材料的综合性能，如在材料中加入橡胶增韧体提高材料的整体韧性[41]。

CHEN等[42−43]以己内酰胺为单体，以己内酰胺溴化镁（C1）、己内酰胺酸钠（C10）为引发剂、以双官能团的六亚甲基−1，6−二氨基甲酰己内酰胺（C20）为活化剂，用阴离子原位聚合的方法开展拉挤成型工艺研究，结果表明引发剂与催化剂的不同组合、浓度、聚合反应温度等工艺参数对材料的性能有较大的影响，与市售PA−6（中石化，YH3400）相比，阴离子原位

聚合得到的材料性能见表1，材料的拉伸和弯曲强度均有较大的提升，用拉挤成型工艺方法得到了玻璃纤维增强热塑性PA构件（图5），纤维体积分数为50%，扫描电子显微镜（图6）结果表明拉挤成型得到的热塑性复合材料构件中树脂较好地浸润了纤维，保障了该种工艺得到复合材料构件的性能。

表1　阴离子原位聚合热塑性PA-6与市售材料性能对比[42]

Tab. 1　Comparison of properties between anionic in-situ polyerization thermoplastic PA-6 and commerical materials[42]

热塑性	密度 /g·cm^{-3}	转化率 /%	黏均分子量 /g·mol^{-1}	数均分子量 /g·mol^{-1}	重均分子量 /g·mol^{-1}	分子量分布宽度(M_w/M_n)	齐聚物比率/%	拉伸强度 /MPa	断裂延伸率/%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量/GPa
阴离子原位聚合PA-6	1.14	97.2	33 398	16 843	36 910	2.191 415	8.95	75.4	24.3	69.2	2.944
市售PA-6（中石化，YH3400）	1.15	99.7	35 041	19 690	38 087	1.934 332	4.16	60.7	48.1	86.6	2.087

图5　拉挤成型的玻璃纤维增强聚合热塑性PA-6构件[42]

Fig. 5　Glass fiber reinforced thermoplastic PA-6 components fabricated by pultrusion process[42]

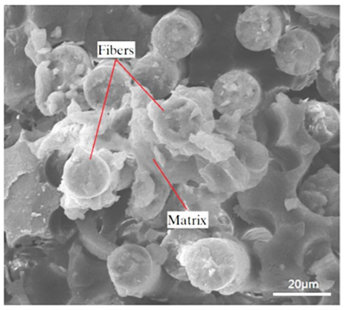


图6　拉挤成型的复合材料断面SEM图[42]

Fig. 6　SEM image of the fracture surface of composite fabricated by pultrusion process[42]

EPPLE等[44]采用自制设备（图7）的拉挤成型工艺制得连续玻璃纤维增强热塑性PA-6复合材料构件。SEM结果表明拉挤获得的该类型构件两侧存在富树脂区（图8）。

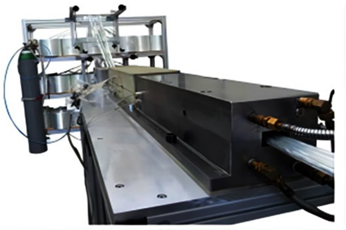


图7　自制拉挤成型设备[44]

Fig. 7　Equipment for pultrusion[44]

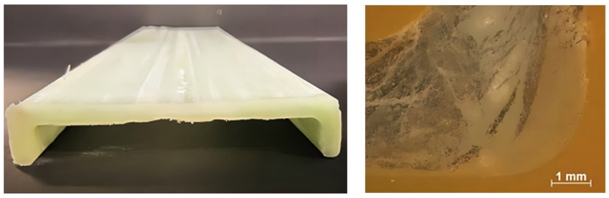


图8　连续玻璃纤维增强热塑性PA-6复合材料构件和SEM图[44]

Fig. 8　Continuous glass fiber reinforced thermoplastic PA-6 composite component and its SEM image[44]

热塑性树脂的黏度通常较大（0.1~10 kPa·s），大黏度使得树脂在原位聚合过程中较难完全浸渍纤维，这就是使得部分树脂在拉挤原位聚合过程中内部出现一定的富树脂或者空隙，降低了构件质量。一种拉挤用的热塑性预浸材料：丝束预浸带、分切预浸带等[45-47]用于拉挤成型，可以得到性能优异的热塑性复合材料。

图9　德国的Krauss Maffei等公司研发的iPul连续拉挤生产线[48]

Fig. 9　The iPul continuous extrusion production line developed by German companies such as Krauss Maffei[48]

拉挤成型制备热塑性复合材料，因具有自动化程度高、制造效率高的特点，在工业上得到一定的应用。德国的Krauss Maffei公司联合Thomas Technick、Fraunchofer IGCV、Evonik和Covestro等公司[48]研发了一种iPul的拉挤成型系统（图9），该系统中特殊的注射单元可将热塑性树脂的快速反应性体系应用拉挤成型工艺中，与热固树脂拉挤速率为0.5~1.5 m/min相比，该系统的拉挤速率可达到3 m/min，大幅

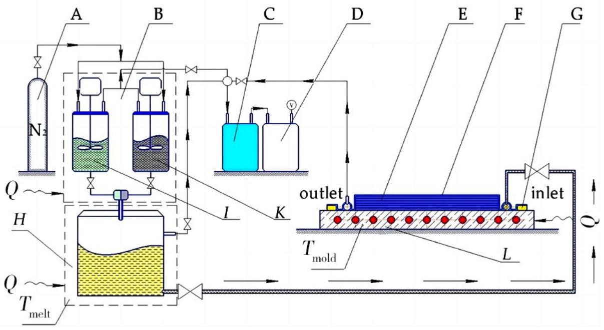
提升了构件的制造效率。

4　液体模塑成型工艺

液体模塑成型（LCM）工艺技术在热固树脂基复合材料的制造中较为成熟，在原位聚合热塑性复合材料成型中，液体模塑成型主要以织物作为增强材料，其工艺主要有三类：真空辅助树脂转移模塑（VARTM）、热塑性树脂转移模塑（T-RTM）、结构反应注射成型（SRIM）。

4.1　真空辅助树脂转移模塑（VARTM）成型工艺

在热塑性复合材料成型中，真空辅助树脂转移模塑（VARTM）成型工艺过程是在密闭的环境中进行，两个分别装着单体和引发剂、单体和活化剂的反应罐在氮气保护下进入缓冲瓶进一步混合形成反应性体系，形成一个定量加料系统，在真空辅助下，反应性体系注入预先铺放好的增强材料中，反应性体系原位聚合得到热塑性复合材料构件，详细工艺过程见图10。

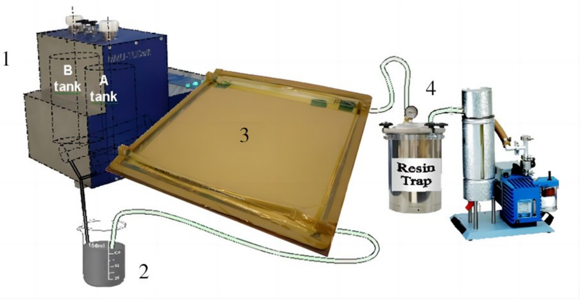


注：A—氮气；B—定量加料系统；C—冷阱；D—真空泵；E—织物增强材料；F—真空袋；G—密封胶带；H—缓冲罐；I—单体和引发剂罐；K—单体和活化剂罐；L—预热的金属模具。

图10　热塑性复合材料VARTM成型工艺示意图[21]

Fig. 10　Schematic diagram of VARTM molding process for thermoplastic composite[21]

DONG等[49]利用真空带进行原位聚合PA6热塑性复合材料VARTM成型，获得了力学性能良好的玻璃纤维/PA6热塑性复合材料，复合材料170 ℃的层间剪切强度为43.7 MPa。VAN等[50-53]对PA6热塑性树脂原位聚合及复合材料的VARTM工艺进行了全面的研究，以己内酰胺为单体，以C1、C10为引发剂，以C20为活化剂研究了引发剂-活化剂种类、配比、引发剂和活化剂各自浓度以及聚合温度对己内酰胺阴离子原位聚合的影响规律，研发了适合VARTM工艺原位聚合的材料体系和工艺参数（图11）。结果表明浓度为0.6 mol%的C1-C20的引发-活化体系在聚合温度超过150 ℃时具有18 min的工艺窗口，较长的工艺窗口适合进行VARTM成型，并在注射7 min后转化率高达95%，复合材料的层间剪切强度（图12）超过70 MPa。



注：（1）自制混料单元；（2）树脂缓冲装置；（3）模具和加热系统；（4）压力控制系统。

图11　VAN等制备PA6热塑复材VARTM工艺过程图[50]

Fig. 11　Process diagram of PA-6 thermoplastic composite prepared by VAN et al using VARTM process[50]

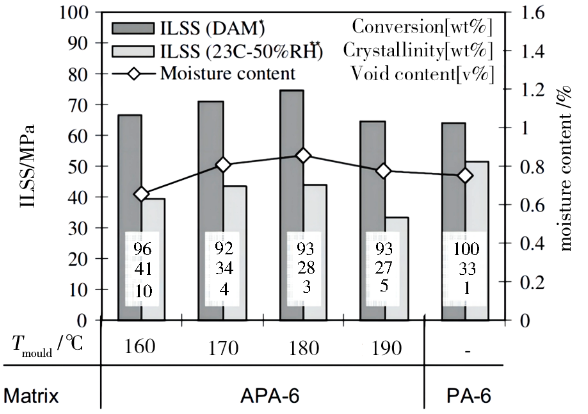


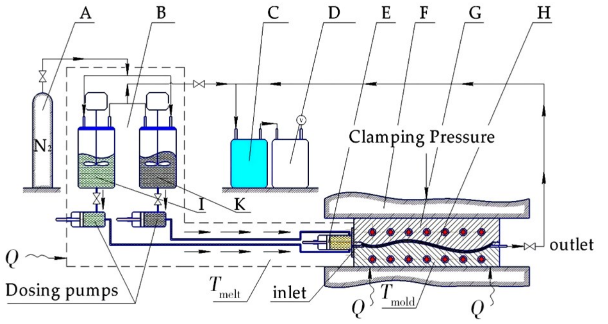
图12　VAN等用VARTM工艺制得的热塑性复合材料性能[53]

Fig. 12　Properties of thermoplastic composite prepared by VAN et al using VARTM process[53]

YAN等[54]用VARTM成型工艺方法得到玻璃纤维/PA热塑性复合材料，并研究了后处理工艺对复合材料力学性能的影响，结果表明缓慢冷却工艺能将该材料的层间剪切强度提升18.9%。PILLAY等[55]用VARTM的成型工艺方法制备了碳纤维/PA热塑性复合材料，注射温度对结晶度有重要影响，进而影响材料力学性能，树脂在100 ℃注射比150 ℃注射的结晶度高5%。PA单体在进行VARTM原位聚合时，聚合系统中的质子给体（水汽、羟基、羧基等）将终止己内酰胺的原位聚合，使得聚合失败，KAN等[56]研究了PA聚合反应的影响因素，结果表明剥离反应产生的质子给体将会使聚合终止而无法得到聚合物。ZINGRAFF等[57]将此种PA6的VARTM成型工艺推广到PA12热塑性复合材料的成型中，通过合理控制工艺参数获得了孔隙率低于1%的PA12热塑性复合材料。

4.2 热塑性树脂转移模塑(T-RTM)成型工艺

热塑性树脂转移模塑(T-RTM)工艺与VARTM有相似之处,都依靠了真空辅助,但T-RTM与VARTM的定量加料系统、最终加压方式不同,T-RTM中单体和引发剂、单体和活化剂的两个系统并未像VARTM一样提前混合,而是各自进入管道中,在注入模腔前的混合头中混合,这三个系统组成了T-RTM的定量加料系统,避免了反应性体系的过早聚合;注入模腔后,T-RTM还可依靠外压对原位聚合的体系施加一定的压力,促进树脂的进一步流动。具体过程见图13。



注:A—氮气;B—定量加料系统;C—冷阱;D—真空泵;E—动态混合头;F—模架;G—金属模;H—增强材料;I—单体和引发剂罐;K—单体和活化剂罐。

图13 热塑性复合材料T-RTM成型工艺流程图示[21]

Fig. 13 Schematic diagram of T-RTM molding process for thermoplastic composite[21]

LEE等[58]将0.4 nm的沸石颗粒引入原位聚合的PA6复合材料T-RTM成型工艺中,沸石颗粒的引入缩短了工艺过程中的干燥时间和湿度变化带来的原位聚合问题。为提高T-RTM工艺制得复合材料零件的均匀性和可重复性,MARTINS等[59]引入两阶段的压力装置,在聚合阶段压力达到0.35 MPa时,零件内部质量最优。AGEYEVA等[60]对T-RTM工艺过程的建模和模拟进行全面的综述总结,认为T-RTM工艺过程建模的难点在于热塑性树脂原位聚合的建模,目前较难有一个合适的模型能够准确地、适应性地树脂流动、纤维浸润以及阴离子原位聚合进行模拟、仿真。WENDEL等[61-62]系统中的潮气对T-RTM工艺方法的反应体系的影响,结果表明系统中微量的水(0.029wt%)将使得原位聚合反应停止,以此可见干燥的反应系统对原位聚合反应具有重要影响。TEUWEN等[63-64]认为T-RTM工艺在注入反应性体系后,在原位聚合的模腔中增加适当的外压能够降低复合材料的内部孔隙,使复合材料的层间剪切强度提升约15%。DONG等[49]对T-RTM的注射条件进行了研究,结果表明等温注射可获得孔隙率低(约为0.6%)、高结晶度(57%)的热塑性复合材料,使得热塑性PA复合材料具有更高的层间剪切强度(47 MPa)。ROSSO等[65]将T-RTM工艺用来制备PA12热塑性复合材料,得到的复合材料具有较低的单体残余率(<0.5wt%)。

4.3 结构反应注射成型(SRIM)成型工艺

与树脂转移模塑(RTM)成型工艺相比,结构反应注射成型(SRIM)相对较为简单,其工艺过程见图14,主要是依靠较大的外压(0.8~1.0 MPa)将树脂注入已铺放好干纤维的模腔内,PA6的反应性树脂体系在模腔内浸渍纤维,原位聚合得到PA6热塑性复合材料[17]。

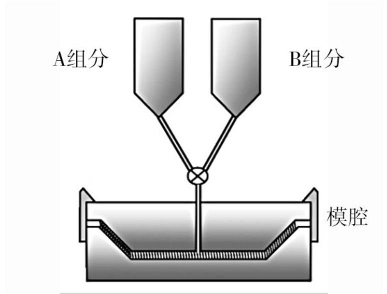


图14 结构反应注射成型SRIM工艺示意图[17]

Fig. 14 Schematic diagram of SRIM process for structural reaction injection molding[17]

用SRIM工艺制备PA热塑性复合材料时,为了使树脂能够更好地流动和浸渍纤维增强材料,通常要求树脂的黏度低于1 Pa·s[52]。随着产品尺寸的增加,在树脂注入过程中保持模具关闭所需的夹紧力也会增加,因此,SRIM方法限制了生产的零件尺寸。SRIM的最大优点是循环时间快,而模具成本高是主要缺点[17]。

用SRIM工艺方法亦可制备优异综合性能的热塑性复合材料。OTAIGBE等[66]用SRIM工艺制备了玻璃纤维/PA6热塑性复合材料,纤维体积分数为33%复合材料的冲击韧性达到1.37 MJ/m³。MAIRTIN等[67]用该工艺方法获得了纤维体积分数为60%的碳纤维/热塑性尼龙复合材料,该复合材料的拉伸强度为788.3 MPa,拉伸模量为62.9 GPa,压缩强度为365.7 MPa。YOO等[68]将SRIM工艺方法推广到了环氧复合材料的制备中,并提高了复合材料的摩擦因数。

5 结语

尼龙6热塑性复合材料高效、低成本的制造工艺方法多样,依据构件的结构特点、体系要求选择适合

的成型工艺方法。PA6热塑性复合材料原位聚合的研究已成为热点，未来可能的研究方向如下。

（1）建立合适的覆盖树脂流动、原位聚合、浸渍纤维等过程的仿真模型，创造性地指导并解决成型过程中出现的富树脂、纤维曲皱、阻聚等问题。

（2）结晶度对PA6热塑性复合材料的性能有重要影响，结合PA6热塑性复合材料的制造工艺过程，树脂的结晶模型、晶体增长等过程将得到更广泛的关注。

（3）除了本文所述成型工艺方法外，结合热塑性复合材料的可回收、可焊接性等特性进行梯度材料设计、3D打印、增材制造等新型的结构设计与工艺方法的研究。

参考文献

［1］RAJAK D K，WAGH P H，LINUL E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties：A Review［J］. Polymers，2021，13（21）：3721-3762.

［2］刘彬，安卫龙，倪楠楠. 国外热塑性复合材料工程应用现状［J］. 航空制造技术，2021，64（22）：80-90.

LIU Bin，AN Weilong，NI Nannan. Application status of thermoplastic composite materials in foreign engineering［J］. Aeronautical Manufacturing Technology，2021，64（22）：80-90.

［3］OZTURK F，COBANOGLU M，ECE R E. Recent advancements in thermoplastic composite materials in aerospace industry［J］. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2024，37（9）：3084-3116.

［4］WANG Y，RAO Z，LIAO S，et al. Ultrasonic welding of fiber reinforced thermoplastic composites：Current understanding and challenges［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2021，149：106578-106590.

［5］王文才，宋伟，张焱，等. 玻璃纤维增强热塑性复合材料在航空领域的应用进展［J］. 高分子材料科学与工程，2023，39（11）：156-164.

WANG Wencai，SONG Wei，ZHANG Yan，et al. Application and development of glass fiber reinforced high-performance thermoplastic composites in aviation field［J］. Polymer Materials Science & Engineering，2023，39（11）：156-164.

［6］见雪珍，杨洋，袁协尧，等. 商用客机连续纤维增强热塑性复合材料的现状及其发展趋势［J］. 上海塑料，2015（2）：17-22.

JIAN Xuezhen，YANG Yang，YUAN Xieyao，et al. Status and development trend of continuous fiber reinforced thermoplastic composites in commercial aircraft［J］. Shanghai Plastics，2015（2）：17-22.

［7］圣冬冬，王海涛，应振华. 热塑性聚酰亚胺复合材料在航空航天中的应用［J］. 塑料，2013，42（4）：46-48.

SHENG Dongdong，WANG Haitao，YING Zhenhua. Application of thermoplastic polyimide composite in aerospace field［J］. Plastics，2013，42（4）：46-48.

［8］王兴刚，于洋，李树茂，等. 先进热塑性树脂基复合材料在航天航空上的应用［J］. 纤维复合材料，2011（2）：44-47.

WANG Xinggang，YU Yang，LI Shumao，et al. The research on fiber reinforced thermoplastic composite［J］. Fiber Composites，2011（2）：44-47.

［9］KAUSAR A. Advances in carbon fiber reinforced polyamide-based composite materials［J］. Advances in Materials Science，2019，19（4）：67-82.

［10］GARC A J M，GARC A F C，SERNA F，et al. High-performance aromatic polyamides［J］. Progress in Polymer Science，2010，35（5）：623-686.

［11］KONDO M Y，MONTAGNA L S，MORGADO G F D M，et al. Recent advances in the use of polyamide-based materials for the automotive industry［J］. Polímeros，2022，32（2）：e2022023-e2022036.

［12］MAURYA A K，KUMAR S，SINGH M，et al. Polyamide fiber reinforced polymeric composites：A short review［J］. Materials Today：Proceedings，2023，80（1）：98-103.

［13］张涵其，谭指，彭飞，等. 耐高温树脂基复合材料研究进展及其在航空航天领域的应用［J］. 宇航材料工艺，2024，54（2）：18-28.

ZHANG Hanqi，TAN Zhi，PENG Fei，et al. The research progress of high-temperature polymer composites and its application in the field of aerospace［J］. Aerospace Materials & Technology，2024，54（2）：18-28.

［14］许云鹏，颜春，刘东，等. 连续纤维增强热塑性预浸料制备工艺的研究进展［J］. 复合材料科学与工程，2020（8）：123-128.

XU Yunpeng，YAN Chun，LIU Dong，et al. Progress in preparation technology of continuous fiber reinforced thermoplastic prepregs［J］. Composites Science and Engineering，2020（8）：123-128.

［15］田振生，刘大伟，李刚，等. 连续纤维增强热塑性树脂预浸料的研究进展［J］. 玻璃钢/复合材料，2013（7）：53-58.

TIAN Zhensheng，LIU Dawei，LI Gang，et al. Research progress of continuous fiber reinforced thermoplastic prepregs［J］. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2013（7）：53-58.

［16］UŞUN A，GÜMRÜK R. The mechanical performance of the 3D printed composites produced with continuous carbon fiber reinforced filaments obtained via melt impregnation [J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102112-102123.

[17] VAN R K, BERSEE H E N. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites-an overview [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3): 666-681.

[18] 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. Progresses of in-situ polymerization manufacturing technology of fiber reinforced thermoplastic composites: A review[J]. Materials Reports, 2020, 34(21): 21180-21187.

[19] VALENTE M, ROSSITTI I, SAMBUCCI M. Thermoplastic composite materials approach for more circular components: From monomer to in situ polymerization, a review [J]. Journal of Composites Science, 2022, 6(5): 132-159.

[20] SUN N, ZHU B, CAI X, et al. Enhanced interfacial properties of carbon fiber/polyamide composites by in-situ synthesis of polyamide 6 on carbon fiber surface [J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153889-153898.

[21] AGEYEVA T, SIBIKIN I, KARGER-KOCSIS J. Polymers and related composites via anionic ring-opening polymerization of lactams: Recent developments and future trends [J]. Polymers, 2018, 10(4): 357-403.

[22] TEZEL T. The effect of machining parameters on the surface quality of 3D printed and cast polyamide [J]. Machining Science and Technology, 2021, 25(5): 703-720.

[23] LITT M H, BRINKMANN A W. Nylon 6/graphite fiber composites by in situ polymerization[J]. Journal of Elastoplastics, 1973, 5(3): 153-160.

[24] WANG L, PAN B, GAO J, et al. Tribological behaviors of porous 3D graphene lubricant reinforced monomer casting polyamide 6 composite [J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(5): 1901170-1901179.

[25] CHEN J, VOLINSKY A A, HE W. Synthesis and characterization of MC nylon/modified yttrium hydroxide nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(17): 43356-43360.

[26] JOSE C, ANJU T R, THARAYIL A, et al. Date palm cellulose nanocrystals (CNCs)/polyamide composites: Tailoring morphological, mechanical, and thermal properties [J]. Journal of Composites Science, 2023, 7(1): 17-34.

[27] DENG X, LIU A, WANG J, et al. Synthesis and characterization of three-arm polyamide 6-polyurethane block copolymer by monomer casting process [J]. Materials & Design, 2010, 31(6): 2776-2783.

[28] LI M, QIU J, YUE Y, et al. The preparation of monomer casting polyamide 6/thermotropic liquid crystalline polymer composite materials with satisfactory miscibility [J]. Polymers, 2022, 14(20): 4355-4365.

[29] LI C, XIANG M, ZHAO X, et al. In situ synthesis of monomer casting nylon-6/graphene-polysiloxane nanocomposites: intercalation structure, synergistic reinforcing, and friction-reducing effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(38): 33176-33190.

[30] LI H, GUO Y, SHUHUI T, et al. Study on selective laser sintering process and investment casting of rice husk/Co-polyamide (Co-PA hotmelt adhesive) composite [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2023, 36(6): 2311-2331.

[31] LIU Y, CHEN Z, XIE T, et al. Effect of montmorillonite on the morphologies and properties of monomer casting polyamide 6/polystyrene blends via successive in situ polymerization [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(8): 2700-2708.

[32] XU S, YE L. Monomer casting nylon-6-b-polyether amine copolymers: Synthesis and properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79: 170-181.

[33] XU S, YE L. Preparation and properties of monomer casting nylon-6/PEO blend prepared via in situ polymerization [J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(3): 589-597.

[34] MANSOUR G, PAPAGEORGIOU V, TZETZIS D. Carbon fiber polymer reinforced 3D printed composites for centrifugal pump impeller manufacturing [J]. Technologies, 2024, 12(4): 48-62.

[35] BARHOUMI N, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A, et al. Reactive rotational molding process of PP/PA6 bilayer systems: Experimental investigations [J]. International Journal of Material Forming, 2008(1): 671-674.

[36] HEJNA A, BARCZEWSKI M, ANDRZEJEWSKI J, et al. Rotational molding of linear low-density polyethylene composites filled with wheat bran [J]. Polymers, 2020, 12(5): 1004-1022.

[37] BARHOUMI N, MAAZOUZ A, JAZIRI M, et al. Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters [J]. EXPRESS Polymer Letters, 2013, 7(1): 76-87.

[38] NAYANA V M, KANDASUBRAMANIAN B. Advanced polymeric composites via commingling for critical engineering applications [J]. Polymer Testing, 2020, 91: 106774-106790.

［39］ HARKIN-JONES E, CRAWFORD R J. Mechanical properties of rotationally molded nyrim ［J］. Polymer Engineering & Science，1996，36(5)：615-625.

［40］ MINCHENKOV K, VEDERNIKOV A，SAFONOV A，et al. Thermoplastic pultrusion：A review ［J］. Polymers，2021，13(2)：180-215.

［41］ NING X，ISHIDA H. RIM-pultrusion of nylon-6 and rubber-toughened nylon-6 composites ［J］. Polymer Engineering & Science，1991，31(9)：632-637.

［42］ CHEN K，JIA M，HUA S，et al. Optimization of initiator and activator for reactive thermoplastic pultrusion ［J］. Journal of Polymer Research，2019，26：1-10.

［43］ CHEN K，JIA M，SUN H，et al. Thermoplastic reaction injection pultrusion for continuous glass fiber-reinforced polyamide-6 composites ［J］. Materials，2019，12(3)：463-477.

［44］ EPPLE S，BONTEN C. Production of continuous fiber thermoplastic composites by in-situ pultrusionpultrusion ［C］// Proceedings of the 29th International Conference of the Polymer Processing Society. AIP Conference Proceedings，Nuremberg，Germany，2014：454-457，1593.

［45］ NOVO P，SILVA J F，NUNES J，et al. Pultrusion of fibre reinforced thermoplastic pre-impregnated materials ［J］. Composites Part B：Engineering，2016，89：328-339.

［46］ ANGELOV I，WIEDMER S，EVSTATIEV M，et al. Pultrusion of a flax/polypropylene yarn ［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2007，38(5)：1431-1438.

［47］ LINGANISO L Z，BEZERRA R，BHAT S，et al. Pultrusion of flax/poly（lactic acid）commingled yarns and nonwoven fabrics ［J］. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2014，27(11)：1553-1572.

［48］ HOLMES M. Expanding the market for long fiber technology ［J］. Reinforced Plastics，2018，62(3)：154-158.

［49］ DONG X，CHEN K，XUE P，et al. Effect of infusion strategy on vacuum bagging process and properties of polyamide 6 composites ［J］. Journal of Polymer Research，2023，30(4)：137-145.

［50］ VAN R K，TEUWEN J J E，BERSEE H E N，et al. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I：The vacuum infusion process ［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2009，40(1)：1-10.

［51］ VAN R K，BERSEE H E N，BEUKERS A，et al. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites：Influence of polymerisation temperature on matrix properties ［J］. Polymer Testing，2006，25(3)：392-404.

［52］ VAN R K，BERSEE H E N，JAGER W F，et al. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites：Choice of activator and initiator ［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2006，37(6)：949-956.

［53］ VAN R K，VAN GEENEN A A，BERSEE H E N. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part Ⅱ：Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test ［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2009，40(8)：1033-1043.

［54］ YAN C，LI H，ZHANG X，et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites ［J］. Materials & Design，2013，46：688-695.

［55］ PILLAY S，VAIDYA U K，JANOWSKI G M. Liquid Molding of Carbon Fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates ［J］. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2005，18(6)：509-527.

［56］ KAN Z，YANG M B，YANG W，et al. Investigation on the reactive processing of textile-ramie fiber reinforced anionic polyamide-6 composites［J］. Composites Science and Technology，2015，110：188-195.

［57］ ZINGRAFF L，MICHAUD V，BOURBAN P E，et al. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12 ［J］. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2005，36(12)：1675-1686.

［58］ LEE J H，SON S M，YOO J J，et al. Thermoplastic resin transfer molding of carbon fiber reinforced polyamide 6 composite with the improved processability using zeolite particle ［J］. Korea-Australia Rheology Journal，2023，35(1)：39-45.

［59］ MARTINS F P，SANTOS L，TORCATO R，et al. Reproducibility study of the thermoplastic resin transfer molding process for glass fiber reinforced polyamide 6 composites ［J］. Materials，2023，16(13)：4652-4669.

［60］ AGEYEVA T，SIBIKIN I，KOVCS J G. A review of thermoplastic resin transfer molding：Process modeling and simulation ［J］. Polymers，2019，11(10)：1555-1584.

［61］ WENDEL R，THOMA B，HENNING F. Influence of water during manufacturing of a PA6 in the thermoplastic RTM process［C］//Proceedings of the 33rd International Conference of the Polymer Processing Society，Cancun，Mexico，2017.

［62］ WILHELM M，WENDEL R，AUST M，et al. Compensation of water influence on anionic polymerization of ε-caprolactam：1. Chemistry and experiments ［J］. Journal of Composites Science，2020，4(1)：7-25.

［63］ TEUWEN J J，BERSEE H E. Process optimisation for vacuum infused anionic polyamide-6 composites [C]// Proceedings of International Conference on Flow Processes in Composite Materials, Montreal, Canada, 2008: 1-9.

[64] TEUWEN J J, VAN R K, BERSEE H E, et al. Effect of fibre textile reinforcement on anionic polyamide-6 composite properties [C]//The Proceedings of the 16th International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japan, 2007: 8-13.

[65] ROSSO P, FRIEDRICH K, WOLLNY A, et al. A novel polyamide 12 polymerization system and its use for a LCM-process to produce CFRP [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2005, 18(1): 77-90.

[66] OTAIGBE J U, HARLAND W G. Studies in the properties of nylon 6-glass fiber composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 36(1): 165-175.

[67] Ó M IRTíN P, MCDONNELL P, CONNOR M T, et al. Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(7): 915-923.

[68] YOO H M, LEE J W, KIM J S, et al. Influence of non-reactive epoxy binder on the permeability and friction coefficient of twill-woven carbon fabric in the liquid composite molding process [J]. Applied Sciences, 2020, 10(20): 7039-7051.