

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.006

# 高含量玻璃纤维增强尼龙复合材料的制备与性能

陈佰全, 陈智文, 郑友明, 张磊, 田际波, 林立, 王金松

[中广核俊尔(浙江)新材料有限公司, 浙江温州 325000]

**摘要:** 采用双螺杆挤出机分别制备了质量分数 60% 玻璃纤维增强尼龙 (PA)6 (PA6+60%GF) 和质量分数 50% 玻璃纤维增强 PA66 (PA66+50%GF) 两种高含量玻璃纤维增强 PA 复合材料, 研究了螺杆组合、尼龙树脂以及助剂对材料力学性能、注塑制品外观、长期耐热氧化性能和耐乙二醇性能的影响。结果表明, 采用厚、薄啮合块及齿形螺纹混合元件的螺杆组合以及减少玻璃纤维停留时间可制得力学性能优异的复合材料。通过金相显微镜观察材料粒子烧蚀后的玻璃纤维形态, 发现力学性能优异的材料中玻璃纤维的长度较长 (0.3~0.5 mm) 且分布较均匀。PA 树脂的黏度与种类对材料注塑制品的外观影响十分明显, 采用流动性好的树脂材料尤其是具有星型结构的 PA6 树脂可获得更好的制品外观。除此之外, 芳香胺类抗氧化剂能显著提升 PA6+60%GF 的长期耐热氧化性能, 复配耐水解剂 (含铜盐与有机胺) 与芳香胺类抗氧化剂并用能显著提升 PA66+50%GF 的长期耐热氧化性能和对乙二醇的抵抗能力。

**关键词:** 高含量玻璃纤维; 尼龙; 增强改性; 螺杆组合; 外观

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0031-06

## Preparation and Properties of High Content Glass Fiber Reinforced PA Composites

Chen Baiquan, Chen Zhiwen, Zheng Youming, Zhang Lei, Tian Jibo, Lin Li, Wang Jinsong

(CGN Juner New Materials Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

**Abstract:** Two high content glass fiber reinforced nylon (PA) composites including 60% (mass fraction) glass fiber reinforced PA6 (PA6+60%GF) and 50% (mass fraction) glass fiber reinforced PA66 (PA66+50%GF) were prepared by twin-screw extruder. The effects of screw combination, PA resin and additives on mechanical properties, appearance of injection molded parts, long-term thermal oxidative aging and glycol resistance of the composites were studied. The results show that the composites with excellent mechanical properties can be made by using the screw combination of thick meshing block, toothed screw mixing element and thin meshing block and reducing the residence time of glass fiber. The morphology of the ablated glass fiber was observed by metallographic microscope. It is found that the length of the glass fiber is longer (0.3–0.5 mm) and the distribution is more uniform in the composites with excellent mechanical properties. The viscosity and type of PA resin have obvious influences on the appearance of injection molded parts, the resin with good fluidity, especially PA6 resin with star structure, has better appearance. Aromatic amine antioxidants can significantly improve the long-term thermal oxidative aging resistance of PA6+60%GF. The combination of complex hydrolytic agents (containing copper salt and organic amine) and aromatic amine antioxidants can significantly improve the resistance to long-term thermal oxidative aging and ethylene glycol of PA66+50%GF.

**Keywords:** high content glass fiber; nylon; reinforced modification; screw combination; appearance

尼龙 (PA) 作为世界第一大工程塑料, 具有优良的耐油、耐化学品、耐热、耐磨和力学性能, 而玻璃纤维增强改性更能大幅度提高 PA 材料的强度、刚性、耐热性等性能, 在汽车、电器、工业等领域获得了广泛的应用。随着近几年我国改性塑料行业的蓬勃发

展, 为满足“以塑代钢”的市场要求, 更高性能的 PA 改性材料不断增加。对于玻璃纤维增强 PA 复合材料, 提高玻璃纤维含量无疑是制备更高性能复合材料最简捷的方法<sup>[1]</sup>。高含量玻璃纤维增强 PA 材料在汽车行业中应用十分广泛, 如质量分数 60% 玻璃

通信作者: 陈佰全, 高级工程师, 主要从事尼龙改性工程塑料研究

收稿日期: 2021-06-11

引用格式: 陈佰全, 陈智文, 郑友明, 等. 高含量玻璃纤维增强尼龙复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 31–36, 53.

Chen Baiquan, Chen Zhiwen, Zheng Youming, et al. Preparation and properties of high content glass fiber reinforced PA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 31–36, 53.

纤维增强 PA6 (PA6+60%GF) 常用于前端框架、空调出风口叶片等部位,而质量分数 50% 玻璃纤维增强 PA66 (PA66+50%GF) 常用于涡轮增压发动机的中冷器、后视镜骨架、门把手骨架等部件。在电器行业中,PA66+50%GF 常用于线圈骨架、开关内件等部位。

许多文献对高含量玻璃纤维增强 PA 复合材料的制备和性能进行了研究。别明智等<sup>[2]</sup>制备了 PA66+50%GF 材料,发现高玻璃纤维含量在提高材料性能的同时也会导致外观光洁度变差。刘文虎等<sup>[3]</sup>研究了不同含量的玻璃纤维增强的高流动星型 PA6 材料,发现由于支化高流动性 PA 的端氨基结构,更有利于玻璃纤维在基体树脂中的分散和界面结合,从而获得性能更加良好的高含量玻璃纤维增强复合材料。A. Makhoulf 等<sup>[4]</sup>对不同含量玻璃纤维增强 PA66 复合材料的非等温结晶进行了研究,发现高含量玻璃纤维会明显影响 PA66 结晶的成核机制。赵佰金等<sup>[5]</sup>通过控制基体 PA 的黏度、加入少量的共聚 PA 以及优化组合润滑剂、流动促进剂、脱模剂的选择和配比,制备了无浮纤高含量玻璃纤维增强 PA 材料。唐颂超等<sup>[6]</sup>发明了一种高玻璃纤维含量的 PA66 / 玻璃纤维复合材料及其制备方法,利用具有一定长度溶剂化链的界面结合剂提高 PA 和玻璃纤维的界面结合性,使玻璃纤维在 PA 基体中得到更好地分散,提高了高玻璃纤维含量复合材料体系的力学性能。

众所周知,复合材料的物理力学性能很大程度上取决于增强纤维材料与基体树脂之间的界面结合力<sup>[7]</sup>,良好的界面结合能够使复合材料所受负荷能有效地转移到高强度的纤维上,并通过纤维的传递由局部扩散到较大范围。但当增强纤维含量增加到一定程度时,增强纤维在树脂基体中的分散性变得更为重要<sup>[8]</sup>,一方面良好的分散是增强纤维与树脂基体之间界面结合的前提,另一方面只有保证良好的分散,才能避免增强组分之间因团聚产生的微小应力点而导致材料力学性能的提前破坏,获得良好的力学性能。除了力学性能方面的要求,在汽车发动机周边应用的 PA 部件对复合材料的长期耐热氧化、耐乙二醇(冷却液)等性能也提出了更高的要求。

笔者旨在研究螺杆组合以及 PA 树脂、助剂配方对高含量玻璃纤维增强 PA 材料 (PA6+60%GF, PA66+50%GF) 的力学性能以及注塑制品外观的影

响,同时对高含量玻璃纤维增强 PA 材料的长期热氧化性能和耐乙二醇性能进行了分析研究,为高含量玻璃纤维增强 PA 复合材料的研发和应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA6 切片 A : M2400, 相对黏度 2.4, 直链型分子结构, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

PA6 切片 B : X030, 相对黏度 2.0, 星型分子结构, 株洲时代新材料科技股份有限公司;

PA66 切片 A : EPR27, 相对黏度 2.7, 神马实业股份有限公司;

PA66 切片 B : EPR24, 相对黏度 2.4, 神马实业股份有限公司;

玻璃纤维: T435TM, 泰山玻璃纤维有限公司;

抗氧剂 A : 受阻酚和亚磷酸酯类复配物, 市售;

抗氧剂 B : 芳香胺类, 市售;

含铜盐热稳定剂: H3337, 德国布吕格曼公司;

有机胺: 市售。

### 1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: ZSK58MC18 型, 长径比  $L/D=40$ , 德国 Coperion 公司;

注塑机: EM80-V 型, 震雄机械(深圳)有限公司;

微机控制万能实验机: WDT-1U 型, 深圳市凯强利机械有限公司;

简支梁冲击实验机: ZBC140-B 型, 美特斯工业系统有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

老化烘箱: FD-115 型, 德国 BINDER 公司;

超级恒温油浴: CS501 型, 重庆试验设备厂;

金相显微镜: CMM-50E 型, 上海长方光学仪器有限公司;

马弗炉: SX2-8-10 型, 上海贺德实验设备厂。

### 1.3 试样制备

将各 PA 切片与助剂混合均匀后通过失重秤加入挤出机主喂料口, 玻璃纤维单独通过失重秤加入挤出机侧向喂料口, 物料经过共混挤出后, 经拉条、冷却、切粒得到改性复合材料。将改性复合材料干燥后注塑成标准试样, 然后立即进行真空包装, 按照干态条件进行测试。具体挤出、注塑工艺条件见表 1 和表 2。具体配方见表 3。

表1 两类复合材料的挤出工艺参数

| 材料类型       | 挤出温度 / °C | 熔体温度 / °C | 螺杆转速 / (r · min <sup>-1</sup> ) |
|------------|-----------|-----------|---------------------------------|
| PA66+50%GF | 270 ~ 250 | 280       | 480                             |
| PA6+60%GF  | 250 ~ 230 | 260       | 480                             |

表2 两类复合材料的注塑工艺参数

| 材料类型       | 注塑温度 / °C | 模具温度 / °C | 注塑压力 / MPa |
|------------|-----------|-----------|------------|
| PA66+50%GF | 270 ~ 300 | 100       | 80         |
| PA6+60%GF  | 250 ~ 280 | 90        | 80         |

表3 两类复合材料中各组分质量分数 %

| 组 分                  | PA6+60%GF 配方编号 |                |                | PA66+50%GF 配方编号 |                |                |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|                      | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup>  | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| PA66 切片 A            |                |                |                | 49.4            |                |                |
| PA66 切片 B            |                |                |                |                 | 49.4           | 49.0           |
| PA6 切片 A             | 39.4           | 39.4           |                |                 |                |                |
| PA6 切片 B             |                |                | 39.4           |                 |                |                |
| 短切玻璃纤维               | 60             | 60             | 60             | 50              | 50             | 50             |
| 抗氧化剂 A               | 0.4            |                |                |                 |                |                |
| 抗氧化剂 B               |                | 0.4            | 0.4            | 0.4             | 0.4            | 0.4            |
| 复配耐水解剂 <sup>1)</sup> |                |                |                |                 |                | 0.4            |
| 炭黑                   | 0.2            | 0.2            | 0.2            | 0.2             | 0.2            | 0.2            |

注:1) 复配耐水解剂为 H3337 与有机胺的复配物(两者质量比 1:1),自制。

#### 1.4 测试与表征

拉伸强度参照 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速度 10 mm/min;弯曲强度、弯曲弹性模量按照 GB/T 9341-2008 测试,测试速度 2 mm/min;简支梁冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试,摆锤能量 4 J。所有测试环境均为温度 23℃、湿度 50%。

MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试,测试温度为 230℃ (PA6) 或 275℃ (PA66),负荷为 2.16 kg。

金相显微镜表征:称取塑料粒子 0.1 g,放入 600℃马弗炉中 10 min,冷却后观察。

热氧老化试验:采用老化烘箱进行试验,温度为 150℃,时间为 1 000 h,每隔 250 h 取样测试一次,所有热氧老化样条均预先经过 120℃热处理 48 h,以消除退火带来的影响。

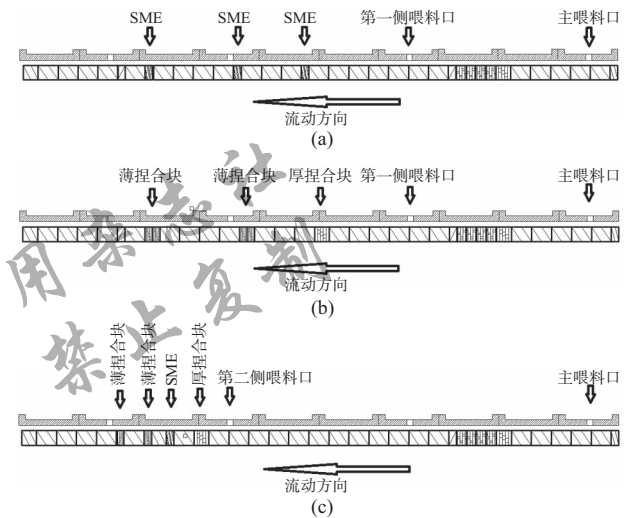
耐乙二醇试验:处理介质为纯乙二醇,温度 135℃,处理时间 48 h。处理完成后用自来水洗干并在烘箱中 70℃干燥 3 h 后进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 螺杆组合对复合材料力学性能影响

啮合双螺杆挤出机具有良好的混合塑化能力和良好的排气性能,被广泛用于增强和填充改性。螺杆作为挤出机的核心,其构型和组合排列方式会影响挤出质量、塑化效果以及玻璃纤维的分散和分布等<sup>[9-10]</sup>,进而影响最终制品的力学性能。笔者根据增强材料的螺杆组合原则,针对混合段设计了三组不同的螺杆组合,如图 1 所示。三种螺杆组合在

熔融段相同,均采用正向由不同厚度啮合盘组成的啮合块,保证了基料充分的塑化,以利于树脂对玻璃纤维的浸润。区别在于混合段:1 号螺杆组合采用了三组 SME 齿形混合元件,玻璃纤维全部通过第一侧喂料口加入;2 号螺杆组合采用了一组厚啮合块和两组薄啮合块组合,玻璃纤维同样全部通过第一侧喂料口加入;3 号螺杆组合采用了一组厚啮合块和一组 SME 齿形混合元件外加两组薄啮合块,玻璃纤维全部通过第二侧喂料口加入。以 1<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 配方为例,研究不同螺杆组合和玻璃纤维加料位置对复合材料性能的影响,结果见表 4。



a—1 号螺杆组合; b—2 号螺杆组合; c—3 号螺杆组合

图1 用于 PA 复合材料的螺杆组合和玻璃纤维加料位置

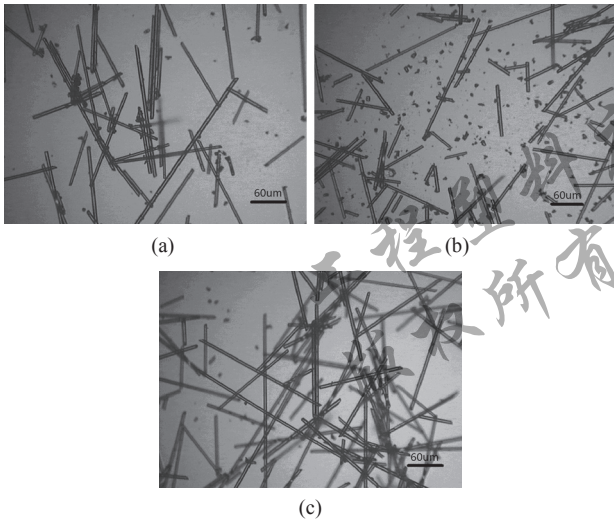
表4 不同螺杆组合制备 PA6+60%GF 和 PA66+50%GF 的力学性能

| 项 目                                 | 1 号螺杆组合        |                | 2 号螺杆组合        |                | 3 号螺杆组合        |                |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                     | 1 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 1 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 玻璃纤维质量分数 / %                        | 59.5           | 50.8           | 60.2           | 50.1           | 59.5           | 50.5           |
| 拉伸强度 / MPa                          | 220            | 212            | 216            | 220            | 235            | 240            |
| 弯曲强度 / MPa                          | 305            | 300            | 338            | 325            | 359            | 368            |
| 弯曲弹性模量 / MPa                        | 15 602         | 15 895         | 15 689         | 16 852         | 19 850         | 18 526         |
| 缺口冲击强度 / (kJ · m <sup>-2</sup> )    | 12.5           | 15.8           | 13.5           | 14.8           | 19.1           | 18.5           |
| 无缺口冲击强度 / (kJ · m <sup>-2</sup> )   | 65.5           | 70.1           | 68.4           | 72.5           | 90.2           | 85.6           |
| MFR / [g · (10 min) <sup>-1</sup> ] | 2.5            | 14.0           | 3.1            | 15.0           | 2.6            | 13.0           |

由表 4 可知,在玻璃纤维含量几乎相同的条件下,1 号螺杆组合挤出材料的综合力学性能最差,2 号螺杆组合次之,3 号螺杆组合最优。根据螺纹元件分散和混合的原理<sup>[11]</sup>,出现此种情况可能是由于:1 号螺杆组合剪切较强,但是分散作用较弱,而且正向螺纹元件较多,螺杆输送能力强,物料停留时间短,导致玻璃纤维分散不均,综合力学性能较低。2 号螺杆组合采用了一组厚啮合块和两组薄啮合块,

剪切力过强,造成玻璃纤维的过度断裂,从而导致复合材料综合力学性能下降。3号螺杆组合具有合适的剪切强度和分散混合能力,尤其是玻璃纤维通过第二侧喂料口加入,降低了玻璃纤维由于停留时间过长导致的过度断裂,因此材料综合力学性能最佳。

为了确认材料粒子中玻璃纤维分布形态对材料力学性能的影响,在金相显微镜下观察3种不同螺杆组合对PA6+60%GF体系中的剩余长度及其分布影响,结果如图2所示。从图2可以看出,1号螺杆组合下,玻璃纤维平均长度虽然较长,但玻璃纤维分布较宽,且分散不均匀;2号螺杆组合下,剪切作用较强,玻璃纤维过度折断,粉末较多,平均长度较短;3号螺杆组合下,玻璃纤维分散比较均匀而且长度适中,大都集中在0.3~0.5 mm,表现出最佳的力学性能。



a—1号螺杆组合; b—2号螺杆组合; c—3号螺杆组合

图2 不同螺杆组合下PA6+60%GF复合材料中玻璃纤维的形态

## 2.2 不同PA树脂种类对复合材料力学性能以及注塑制品外观的影响

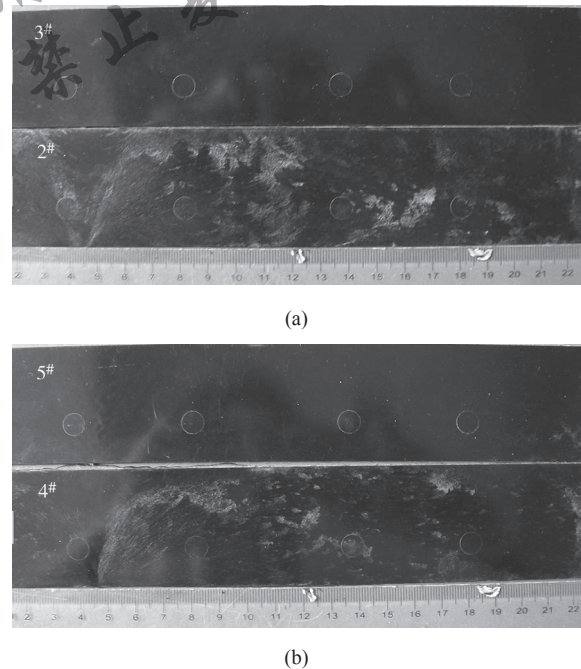
根据以上实验结果,采用3号螺杆组合研究了不同PA树脂种类对力学性能的影响,结果见表5。

表5 不同PA树脂种类的复合材料力学性能

| 项 目                               | PA6+60%GF      |                | PA66+50%GF     |                |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                   | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 玻璃纤维质量分数 / %                      | 59.9           | 59.5           | 50.1           | 50.5           |
| 拉伸强度 / MPa                        | 240            | 243            | 239            | 240            |
| 弯曲强度 / MPa                        | 356            | 358            | 369            | 368            |
| 弯曲弹性模量 / MPa                      | 19 311         | 19 450         | 18 298         | 18 526         |
| 缺口冲击强度 / (kJ·m <sup>-2</sup> )    | 18.8           | 18.6           | 19.9           | 18.5           |
| 无缺口冲击强度 / (kJ·m <sup>-2</sup> )   | 89.5           | 89.7           | 87.8           | 85.6           |
| MFR / [g·(10 min) <sup>-1</sup> ] | 2.6            | 8.0            | 6.6            | 13.0           |

从表5可以看出,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>的PA6基体树脂的分子量相同,因此两者的力学性能相差不大,但是由于3<sup>#</sup>的PA6树脂具有支化星型结构,分子量缠结少,优异的流动性使得玻璃纤维更容易被浸润且分散均匀,故3<sup>#</sup>复合材料的力学性能较2<sup>#</sup>复合材料稍好。4<sup>#</sup>复合材料所采用的PA66基体树脂比5<sup>#</sup>树脂分子量大,但是除冲击强度稍高外,拉伸和弯曲强度相差不明显,这是因为4<sup>#</sup>的PA66树脂黏度较大,基体树脂本身的冲击强度更高,而材料的拉伸强度和弯曲强度与PA66树脂分子量相关性不明显。此外,从材料的MFR可以明显看到,采用低黏PA树脂的材料流动性明显提高。

提高玻璃纤维含量虽然能够大幅度提高复合材料的力学性能,获得收缩率和翘曲更小的制品,但是其熔体流动性变差,容易导致制品表面质量下降,导致“浮纤”现象<sup>[12]</sup>,影响注塑制品的外观质量。图3为不同黏度的PA树脂对注塑制品外观质量的影响。



a—PA6+60%GF; b—PA66+50%GF

图3 不同PA树脂种类的复合材料注塑制品外观

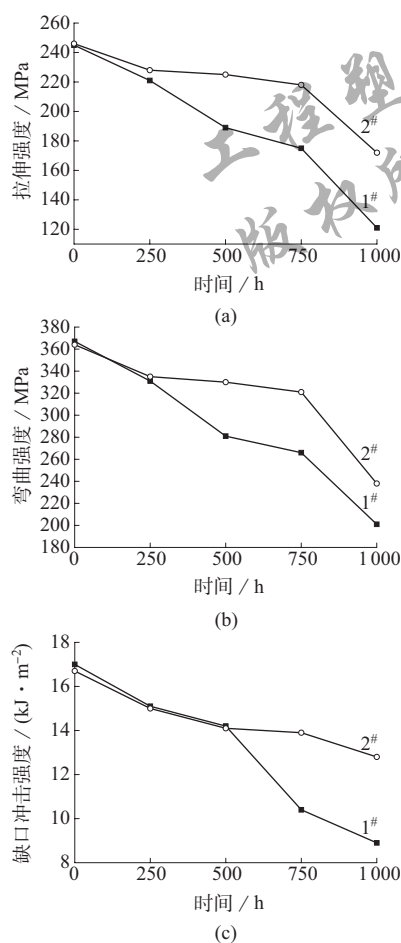
从图3可以明显看出,2<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>材料注塑制品表面“浮纤”非常严重,而3<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>材料注塑制品表面外观有明显改观,这表明流动性更好的低黏度PA树脂对玻璃纤维的浸润更好,更有利于玻璃纤维在PA树脂中的分散,在注塑过程中材料在模腔内流动性更好,PA树脂更容易聚集在模具表面,形成良好的外观质量。

### 2.3 抗氧化剂及耐水解剂对复合材料耐热氧化性能的影响

作为发动机周边的增强部件,由于需要经受发动机舱内的长期高温作用,对玻璃纤维增强 PA 材料的长期热稳定性要求极高。为了保证部件的使用寿命,往往需要添加一定的抗氧化剂<sup>[13]</sup>。以 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 为例,对比了两类抗氧化剂对 PA6+60%GF 复合材料长期耐热氧化性能的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在热、氧等条件作用下,随着老化时间的延长,PA6+60%GF 复合材料的力学性能均呈现不断下降趋势,相较于 1<sup>#</sup> 材料在 250 h 后其拉伸强度和弯曲强度急剧下降,2<sup>#</sup> 材料在 750 h 前力学性能下降平缓,当老化时间到达 750 h 后才急剧下降,且 1000 h 后材料的力学性能保持率仍在 70% 左右,说明芳香胺类抗氧化剂在高温 150℃ 条件具有比受阻酚和亚磷酸酯类抗氧化剂更好的热稳定效果。

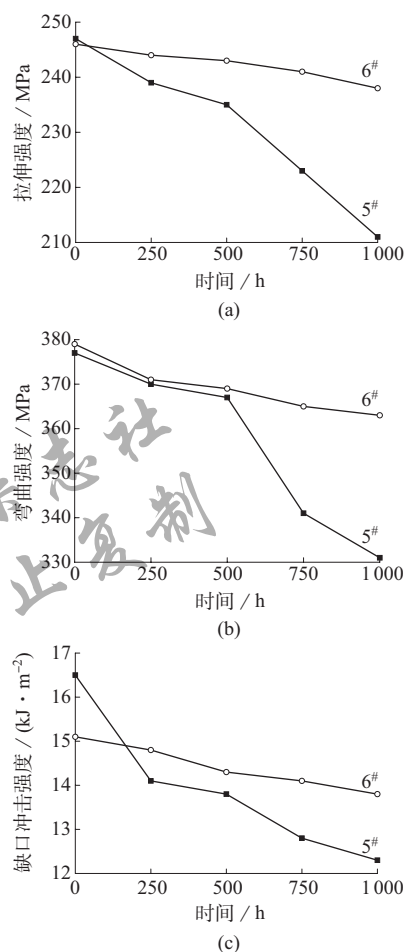
在确定采用的抗氧化剂类型为芳香胺抗氧化剂后,在 PA66+50%GF 中进一步添加了自制的复配耐水

解剂,对比了添加耐水解剂前后 PA66+50%GF 复合材料的长期耐热氧化性能,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,由于 6<sup>#</sup> 材料中添加的复配耐水解剂中 H3337 含有铜盐成分,因此比单独添加芳香胺抗氧化剂的 5<sup>#</sup> 材料具有更加优秀的耐热氧化性能。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 4 热氧化条件下 PA6+60%GF 力学性能随时间的变化

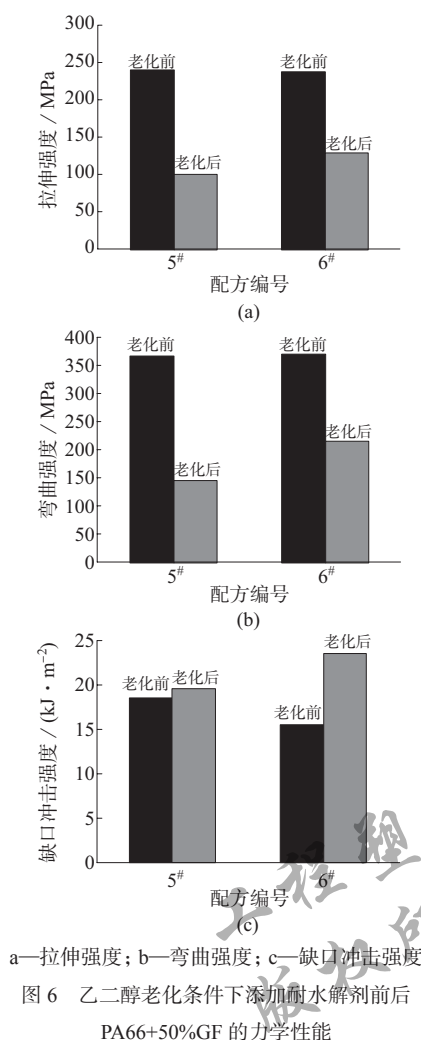


a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 5 热氧化条件下 PA66+50%GF 力学性能随时间的变化

### 2.4 耐水解剂对复合材料耐乙二醇性能的影响

PA 分子链中含有强极性酰胺基团,在高温条件下极易受到水、乙二醇等极性小分子的侵蚀降解,从而导致材料力学性能的下降。考虑到 PA66 分子的氢键密度比 PA6 更高,耐乙二醇性能具有先天的优势,常作为需要和汽车冷却液接触部件的选材<sup>[14-15]</sup>,但复杂的应用环境对材料的耐乙二醇性能提出了更高的要求(如 PA66+50%GF 制作的水冷中冷器,同时要求材料具有耐热和耐冷冻液要求)。为了进一步提高 PA66+50%GF 复合材料的耐乙二醇性能,添加一定的耐水解剂十分必要。图 6 比较了复配耐水解剂对 PA66+50%GF 复合材料耐乙二醇性能的影响。由图 6 可以看出,试样经 135℃ 乙



二醇浸泡 48 h 后,材料的拉伸和弯曲强度均出现了明显降低,5# 材料因为未添加耐水解剂,拉伸强度保持率仅为 41%,弯曲强度保持率为 36%,缺口冲击强度则略有提升,而 6# 材料拉伸强度保持率达到了 56%,弯曲强度的保持率提高至 59%,缺口冲击强度相比于未加耐水解剂的 5# 也有明显提升,说明复配耐水解剂的存在能明显改善复合材料抵抗乙二醇侵蚀的能力。

### 3 结论

(1) 制备高含量玻璃纤维增强 PA 复合材料时,适中的螺杆剪切强度和较低的玻璃纤维停留时间能在保证玻璃纤维充分混合和分散均匀的同时有效地防止玻璃纤维的过度折断,从而使材料获得最佳综合力学性能。

(2) 高流动性低黏度树脂,尤其是具有星型结构的 PA6 树脂更有利于对玻璃纤维的浸润和包覆,在保证材料力学性能的同时,显著改善注塑制品的表面外观。

(3) 相对于受阻酚和亚磷酸酯,芳香胺类抗氧化剂能给 PA6+60%GF 材料提供更好的耐热氧老化性能,而 H3337 与有机胺的复配耐水解剂能够显著提高 PA66+50%GF 材料的耐热氧老化性能和对乙二醇的抵抗性。

### 参考文献

- [1] 黄绍军,蒋似梅,梁小良,等. 玻纤含量对玻纤增强尼龙 66 复合材料性能的影响[J]. 工业技术创新,2020,7(6):6-9.  
Huang Shaojun, Jiang Simei, Liang Xiaoliang, et al. Effects of glass fiber content on properties of glass fiber reinforced polyamide 66 composites[J]. Industrial Technology Innovation, 2020, 7(6):6-9.
- [2] 别明智. 高含量玻纤增强尼龙 66 的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2014,42(12):111-114.  
Bie Mingzhi. Research on the preparation and property of high content glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(12):111-114.
- [3] 刘文虎,张利建,刘有才. 高流动性尼龙 6 的玻纤增强改性研究[J]. 化工技术与开发,2020,49(7):1-4.  
Liu Wenhui, Zhang Lijian, Liu Youcai. Glass fiber reinforced modification of high fluidity nylon 6[J]. Technology and Development Chemical Industry, 2020, 49(7):1-4.
- [4] Makhoul A, Layachi A, Kouadri I, et al. Structural study and thermal behavior of composites: Polyamide 66 / glass fibers: The reinforcement ratio effect on the kinetics of crystallization[J]. Journal of Composite Materials, 2020, 54(11):1467-1481.
- [5] 赵佰金,李春进,刘艳国. 一种无浮纤高玻纤增强尼龙材料及其制备方法:CN110982258A[P].2020-04-10.  
Zhao Baijin, Li Chunjin, Liu Yanguo. A kind of high glass fiber reinforced nylon material without floating fiber and its preparation method:CN110982258A[P].2020-04-10.
- [6] 唐颂超,李文振,施正堂,等. 一种高玻纤含量尼龙 66 玻璃纤维复合材料及其制备方法:CN105802206B[P].2019-05-31.  
Tang Songchao, Li Wenzhen, Shi Zhengtang, et al. A nylon 66 glass fiber composite with high glass fiber content and its preparation method:CN105802206B[P].2019-05-31.
- [7] 彭治汉,施祖培. 塑料工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001:389-396.  
Peng Zhihan, Shi Zupei. Handbook of plastics industry[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001:389-396.
- [8] Guo Kang, Wang Dazhong, Zhang Guizhen, et al. Effect of series explosion effects on the fiber length, fiber dispersion and structure properties in glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32(2):505-513.
- [9] 耿孝正. 塑料混合及连续混合设备[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:255-386.  
Geng Xiaozheng. Plastic mixing and continuous mixing equipment [M]. Beijing:China Light Industry Press, 2008:255-386.

- [4] 陈平,于祺,孙明,等.高性能热塑性树脂基复合材料的研究进展[J].纤维复合材料,2005,22(2):52-57.  
Chen Ping, Yu Qi, Sun Ming, et al. Advances in high performance FRTP composites[J]. Fiber Composites, 2005, 22(2):52-57.
- [5] 于天淼,高华兵,王宝铭,等.碳纤维增强热塑性复合材料成型工艺的研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(4):139-144.  
Yu Tianmiao, Gao Huabing, Wang Baoming, et al. Research progress of molding process of carbon fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Engineering Plastics applications, 2018, 46(4):139-144.
- [6] 张涵其. CF/PEEK 热塑性复合材料热成型及热变形工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.  
Zhang Hanqi. Study on thermal forming and thermal deformation of CF/PEEK thermoplastic composites[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2018.
- [7] 马宁,申国哲,张宗华,等.高强度钢板热冲压材料性能研究及在车身设计中的应用[J].机械工程学报,2011,47(8):60-65.  
Ma Ning, Shen Guozhe, Zhang Zonghua, et al. Material performance of hot-forming high strength steel and its application in vehicle body[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(8):60-65.
- [8] 毋克凡, Pontarit N, 张虎,等.树脂基碳纤维复合材料各向异性导热系数研究[J].工程热物理学报,2021,42(5):1282-1287.  
Wu Kefan, Pontarit N, Zhang Hu, et al. Anisotropic thermal conductivity of carbon-fiber / epoxy composites[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(5):1282-1287.
- [9] 张衡,严飙,龚友坤,等.碳纤维机织物增强热塑性树脂复合材料热冲压叠层模型[J].复合材料学报,2017,34(12):2741-2746.  
Zhang Heng, Yan Biao, Gong Youkun, et al. A lamination model for thermostamping of carbon woven fabric reinforced thermoplastic resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12):2741-2746.
- [10] 李林秀.热塑性复合材料热冲压成型褶皱缺陷的形成机理研究[D].上海:东华大学,2020.  
Li Linxiu. Study on the formation mechanism of wrinkle defects in hot stamping of thermoplastic composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2020.
- [11] 李宏福,姚瑞娟,王会平,等.碳纤维/尼龙6预浸料的制备及盒体的热冲压成型工艺[J].复合材料学报,2019,36(1):51-59.  
Li Hongfu, Yao Ruijuan, Wang Huiping, et al. Preparation of continuous carbon fiber / polyamide 6 prepreg and rectangular box forming by hot stamping[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):51-59.
- [12] Hou M. Stamp forming of continuous glass fibre reinforced polypropylene[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 1997, 28(8):695-702.
- [13] Hou M, Friedrich K. Adjustable forming of thermoplastic composites for orthopaedic applications[J]. J Mater Sci Mater Med, 1998, 9(2):83-88.
- [14] Sun Guangyong, Kong Xiangren, Wang Zhen, et al. Experimental investigation into stamping of woven CF / PP laminates: Influences of molding temperature on thermal, mesoscopic and macroscopic properties[J]. Composite Structures, 2021, 263. doi:10.1016/j.compstruct.2020.113507.
- [15] Guzman-Maldonado E, Hamila N, Naouar N, et al. Simulation of thermoplastic prepreg thermoforming based on a visco-hyperelastic model and a thermal homogenization[J]. Materials & Design, 2016, 93:431-442.
- [16] Okayasu M, Sato M. Hot-stamping technology for carbon fiber reinforced thermoplastic plates based on electrical resistance heating[J]. Journal of Composite Materials, 2020, 54(10):1353-1361.

#### (上接第 36 页)

- [10] Inceoglu F, Ville J, Ghamri N, et al. Correlation between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide[J]. Polymer Composites, 2011, 32(11):1842-1850.
- [11] Ramani K, Bank D, Kraemer N. Effect of screw design on fiber damage in extrusion compounding and composite properties[J]. Polymer Composites, 1995, 16(3):258-266.
- [12] 江翼,谭麟,梁惠强,等.玻纤增强尼龙66流动性及表面光泽度的研究[J].塑料工业,2012,40(10):80-83.  
Jiang Yi, Tan Lin, Liang Huiqiang, et al. The study on the mobility and surface gloss of glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10):80-83.
- [13] 李荣福,胡兴洲.聚酰胺热氧化降解机理[J].高分子学报,2000(2):136-141.  
Li Rongfu, Hu Xingzhou. Mechanism of thermo-oxidative degradation of polyamide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(2):136-141.
- [14] 张吉光,李志虎,李书鹏.冷却系统用塑料材料耐冷却液性能的研究[J].汽车工艺与材料,2015(4):43-47.  
Zhang Jiguang, Li Zhihu, Li Shupeng. Study on coolant resistance of plastic materials for cooling system[J]. Automobile Technology & Material, 2015(4):43-47.
- [15] 方基永,李波,俞雁,等.玻璃纤维增强聚酰胺66耐冷却液性能研究[J].中国塑料,2020,34(3):14-19.  
Fang Jiyong, Li Bo, Yu Yan, et al. Study on coolant resistance of glass fiber reinforced polyamide 66[J]. China Plastics, 2020, 34(3):14-19.