

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.002

碳纤维和玻璃纤维混杂增强生物基 PA56 复合材料制备及性能

种云胜^{1,2}, 王立岩¹, 王萌², 陈延明¹, 王宏宇¹, 王宏军³, 郭陇怡¹

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003; 2. 辽阳康达塑胶树脂有限公司, 辽宁辽阳 111003;
3. 天津橡胶工业研究院, 天津 300392)

摘要: 通过双螺杆挤出机连续进纤的方式制备出碳纤维(CF)和玻璃纤维(GF)混杂增强生物基 PA56 复合材料(生物基 PA56/CF/GF), 研究分析 CF 与 GF 不同混杂比对其结构和性能的影响。研究表明, 所制备的复合材料密度均低于 1.5 g/cm^3 , CF 与 GF 纤维在复合体系中与生物基 PA56 充分黏结在一起; 不同混杂比纤维的加入, 复合材料的力学性能与纯 PA56 相比显著提高, 当 CF 与 GF 体积分数为 2:1 混杂时, 复合材料的力学性能最佳, 拉伸强度为 182.2 MPa, 是纯生物基 PA56 的 1.48 倍; 弯曲强度为 252.2 MPa, 弯曲弹性模量达到 13 052 MPa, 是纯生物基 PA56 的 1.78 倍和 3.58 倍; 缺口冲击强度可以达到 9.3 kJ/m^2 , 是纯生物基 PA56 的 2.1 倍; 复合材料的热分解温度略有升高。该复合材料密度低、力学性能优良、热性能稳定, 完全符合以塑代钢的绿色理念。综合分析, 该复合材料有着较高的附加值, 可以应用在风力发电叶片等领域。

关键词: 生物基聚酰胺 56; 碳纤维; 玻璃纤维; 性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0009-06

Preparation and Properties of CF and GF Hybrid Reinforced Bio-based PA56 Composites

Chong Yunsheng^{1,2}, Wang Liyan¹, Wang Meng², Chen Yanming¹, Wang Hongyu¹, Wang Hongjun³, Guo Longyi¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China; 2. Liaoyang Kangda Plastic Resin Co., Ltd., Liaoyang 111003, China; 3. Tianjin Rubber Industry Research Institute, Tianjin 300392, China)

Abstract : Carbon fiber (CF) and glass fiber (GF) hybrid reinforced biobased, polyamide 56 (PA56) composites (biobased PA56/CF/GF) were prepared by continuous feeding of fibers through a twin-screw extruder, and the effects of different mixing ratios of CF and GF on the structure and properties of the composites were studied and analyzed. The results show that the density of the prepared composites is lower than 1.5 g/cm^3 , and the CF and GF fibers are fully bonded with the bio-based PA56 in the composite system; the mechanical properties of the composites are significantly improved by the addition of fibers with different mixing ratios compared with the pure PA56, and the mechanical properties of the composites are optimal. When the volume fraction of CF and GF is 2:1 mixed, the mechanical properties of the composite material are the best, a tensile strength of the composite material is 182.2 MPa, which is 1.48 times that of pure biological PA56. The bending strength is 252.2 MPa, and the bending modulus reaches 13 052 MPa, which is 1.78 times and 3.58 times that of pure biological PA56. The notch impact strength can reach 9.3 kJ/m^2 , which is 2.1 times that of pure biological PA56. And the thermal decomposition temperature of the composites slightly increases. The thermal decomposition temperature of the composite material is slightly elevated. The composite material has low density, excellent mechanical properties and stable thermal properties, which is in full compliance with the green concept of replacing steel with plastic. Comprehensive analysis, the composite material has a high added value, can be used in wind power blades and other fields.

Keywords : bio-based polyamide 56 ; carbon fiber ; glass fiber ; property

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103225, 51973051, 51773053)

通信作者: 王立岩, 工学博士, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2023-10-04

引用格式: 种云胜, 王立岩, 王萌, 等. 碳纤维和玻璃纤维混杂增强生物基 PA56 复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 9-14.

Chong Yunsheng, Wang Liyan, Wang Meng, et al. Preparation and properties of CF and GF hybrid reinforced bio-based PA56 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 9-14.

聚酰胺(PA)是主链上含有许多重复的酰胺基,用作塑料时称尼龙^[1]。其广泛地应用在汽车工业、电气工业、机械、航空、消费品和机械零件方面^[2-5]。目前,加强环境保护已成为一种不可或缺的发展趋势,生物基材料的聚合单体是通过天然植物,利用微生物、物理和化学方法制得^[6-7]。PA56是我国自主研发、量产的一款新型生物基尼龙,其中PA56中的戊二胺单体是使用可再生资源的小麦、玉米和其他原料通过微生物方法制备而成,一方面可以缓解石油资源的压力^[8],另一方面可以大大减少固体废物,达到降低碳排放目的,符合节能减排和低碳环保的时代要求^[9-10]。PA56密度一般为1.14~1.16 g/cm³,熔点为254~269 °C^[11]。PA56属于奇偶碳原子排列,分子链是非中心对称^[12-13],PA56的吸水率高于PA6和PA66,吸水饱和度可高达14%^[14],同时PA56结晶能力较差,韧性较差。因此,PA56作为生物基材料中常见的一种聚合物,需要通过改性后让其实现高性能化,使PA56这一品种更加具有极强的生命力。

纤维混杂增强复合材料的研究始于20世纪70年代。碳纤维(CF)在20世纪60年代发明后,高价是其应用的主要缺点^[15-16]。为了降低成本同时保持CF的优异特性,人们设计开发CF/玻璃纤维(GF)混杂增强复合材料(CGHFRCs)^[17],其力学性能包括疲劳、冲击性能等优于CF增强复合材料(CFRCs)或玻纤增强复合材料(GFRCs)^[18]。CF/GF混杂复合材料取代纯GF,CF的复合材料用作在汽车零部件,可增加强度,降低震动指数,进行节能提速,增加车载的质量^[19]。虽然CF复合材料的拉伸弹性模量较高,但其断裂伸长率较低,冲击性能和断裂韧性较差。GF增强树脂基复合材料(GFRP)和CF增强复合材料(CFRP)是最常见的复合材料,GFRP强度低、价格低廉,CFRP具有较高刚性和更好的耐疲劳度等^[20]。为了结合两种复合材料的优势,CF/GF的混杂方案应运而生。Manders^[21]研究了混杂效应的影响因素,将GF和CF混杂之后,研究了在拉伸载荷下,不同的CF含量以及铺层形式对GF/CF混杂复合材料断裂应变的影响,结果表明,随着碳含量的减少以及分散度的提高混杂复合材料的断裂应变增加。近年来对生物基PA56的改性研究主要集中于共聚改性,共混改性的报道还比较少。

笔者通过采用CF和GF混杂增强PA56复合材

料,利用CF与GF混杂纤维代替纯的CF增强复合材料,制得的高性能复合材料在满足良好力学性能、耐酸碱、耐热性等要求的基础上,大大降低了材料的生产成本,同时也降低了CFRP在航空、建筑、汽车、机械、电子等领域的制造成本。此研究有助于其他学者采用CF,GF等其他纤维材料在PA56方面的改性,并起到较好的理论借鉴作用,对PA56的应用有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 原材料

PA56:2260,熔融温度(T_m)为269 °C,凯赛生物材料有限公司;

CF:纤束规格12 K,连续纤维直径13.5 mm,中复神鹰碳纤公司;

GF:T735B,连续纤维直径13.5 mm,泰山玻纤集团股份有限公司;

增容剂:马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯双单体接枝聚烯烃,沈阳工业大学;

抗氧剂、润滑剂:市售。

1.2 设备及仪器

烘干箱:GT-SN-7005型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

挤出机:SHJ-42型,长径比35:1,南京科亚橡塑机械公司;

注塑机:HST-1300型,宁波海田塑料机械制造有限公司;

密度测试仪:厦门雄发仪器仪表有限公司;

分析天平:JA1003 N型,青岛聚创环保有限公司;

偏光显微熔点测定仪:XP-201型,上海舟山精密仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma 300型,德国卡尔蔡司公司;

万能电子试验机:AI-7000MI型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

冲击检测仪:GT-7045-MDL型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:GT-7100-MI型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:HCT-1型,北京恒久热分析仪器厂。

1.3 PA56/CF/GF复合材料的制备

将干燥后的PA56切片与增容剂及其他助剂充分混合,在主喂料加入,CF、GF在进纤口加入,采用熔融共混的方法制备出PA56/CF/GF复合材料。挤出机加热区(1~5区)及机头温度分别设定为240, 265, 270, 260, 270, 270 °C,双螺杆转速为300 r/min。在加纤口处分别加入CF与GF体积分数比为1:1混杂时记为PA56/CF/GF-1[#]、加入CF与GF体积分数比为1:2混杂时记录为PA56/CF/GF-2[#]、加入CF与GF体积分数比为2:1混杂时记为PA56/CF/GF-3[#],未加入CF与GF时记为PA56/CF/GF-0[#],经水冷后切粒制成样品。

1.4 试样制备

采用烘箱在温度105 °C条件下将PA56/CF/GF复合材料干燥4 h,后注塑成测试所需样条,测试样条放置在实验室静止24 h后再进行相关性能测试。

1.5 测试与表征

密度:采用密度测试仪对样品密度进行检测,执行GB/T-1033.1-2008标准。

结晶微观形貌:采用偏光熔点测定仪对样品结晶微观形貌进行检测,使用Nano Measurer软件,对CF/GF在样品中的长度情况进行分析。

断面形貌:采用SEM观察合金样条断面的微观结构,将样条浸入液氮中,待样条达到热平衡(约30 min)以后进行低温脆断。为了清楚地观察分散相的结构,在SEM测试之前,对断面进行喷金处理。

拉伸强度:按照GB/T 1040-2018测试,速度为50 mm/min。

弯曲强度:按照GB/T 9341-2008测试,速度为2 mm/min。

缺口冲击强度:按照GB/T 1043.1-2008测试,缺口类型V型。

MFR:按照GB/T 3682-2000测试,温度285 °C,负荷2.16 kg。

TG测试:在氮气保护下,温度从25 °C提高到700 °C,加热速率为20 °C/min,得到复合材料的物质温度与质量关系。

2 结果与讨论

2.1 PA56/CF/GF复合材料密度分析

PA56和PA56/CF/GF复合材料的密度见表1。

由表1可以看出,当复合材料中加入CF与GF不同混杂比混杂纤维时,复合材料的密度与纯PA56

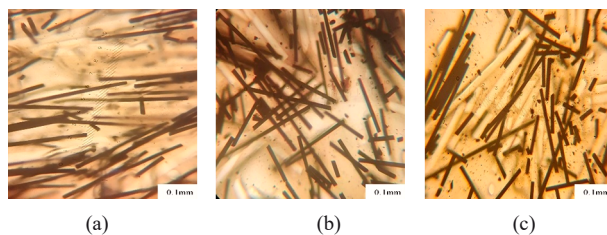
表1 PA56和PA56/CF/GF复合材料的密度

样品	密度/(g·cm ⁻³)
PA56/CF/GF-0 [#]	1.160
PA56/CF/GF-1 [#]	1.360
PA56/CF/GF-2 [#]	1.459
PA56/CF/GF-3 [#]	1.391

相比呈增大的趋势,且复合材料的密度随着混杂纤维中CF体积分数的增加呈下降的趋势。密度由大到小的顺序为PA56/CF/GF-2[#]复合材料>PA56/CF/GF-3[#]复合材料>PA56/CF/GF-1[#]复合材料大于PA56。PA56/CF/GF-2[#]密度最大,因为CF的密度在1.79 g/cm³左右,GF的密度在2.4~2.76 g/cm³之间。目前钢材的密度在7.8 g/cm³左右。该复合材料的密度均低于1.5 g/cm³以下,达到了轻量化的要求,有利于“节能降碳绿色发展”,完全符合以塑代钢的工业化理念。

2.2 PA56/CF/GF复合材料偏光显微镜下微观形貌研究

使用偏光显微熔点测定仪将样品在295 °C温度条件下制成薄层、在降温至195 °C,恒温30 min后,记录微观形貌,记录的图片如图1所示,同时利用Nano Measure软件检测CF/GF混杂纤维在样品中的长度,结果列于表2。



a—PA56/CF/GF-1[#]; b—PA56/CF/GF-2[#]; c—PA56/CF/GF-3[#]

图1 PA56/CF/GF复合材料的微观形态

表2 PA56/CF/GF复合材料中CF/GF的长度 mm

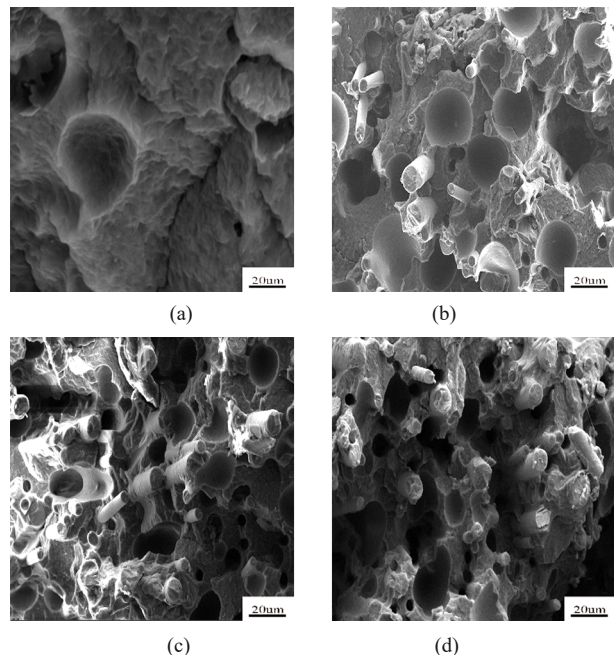
样品	GF	CF
PA56/CF/GF-1 [#]	0.60	0.57
PA56/CF/GF-2 [#]	0.50	0.46
PA56/CF/GF-3 [#]	0.39	0.36

从图1可以看出,CF在体系中的结晶形貌呈现出的颜色为黑色,且纤维较细,而GF在体系中结晶形貌呈现白色且较粗,CF/GF均匀地分布在PA56基体中。从表2的数据可知,GF在复合材料体系中长度为0.39~0.60 mm,CF长度为0.36~0.57 mm。复合材料中随着不同混杂纤维比的加入,纤维的平均长度降低,这是因为随着混杂纤维的增加,使混杂纤维在熔融挤出过程中受到更强的剪切力,由此可以得出,使用双螺杆挤出机采用连续进纤方式可以制

备出混杂纤维分散均匀的增强 PA56 复合材料。

2.3 PA56/CF/GF 复合材料 SEM 断面形貌分析

图 2 为混杂纤维不同混杂比的 PA56/CF/GF 复合材料的脆断的断面形貌 SEM 照片。



a—PA56/CF/GF-0[#]; b—PA56/CF/GF-1[#]; c—PA56/CF/GF-2[#]; d—PA56/CF/GF-3[#]

图 2 PA56/CF/GF 复合材料样品脆断的断面 SEM 照片

由图 2 可以看出,CF/GF 混杂纤维表面粗糙不平,包裹了一层较厚聚合物树脂,说明 CF/GF 混杂纤维与 PA56 基体之间具有良好的界面结合,从而使得 PA56/CF/GF 复合材料具有更优异的力学性能。这主要是由于自制增韧剂结构中的酸酐基和环氧基与 PA56 分子中的胺端基和羧基端基在熔融共混制备过程中发生化学反应,起到了增容作用^[22]。少部分混杂纤维在生物基 PA56/CF/GF 复合材料中被部分拔出,这是由于在受到外力时,复合材料中的 CF,GF 主要起到承担良好的载荷^[23],该种断裂为脆性断裂。

2.4 PA56/CF/GF 力学性能分析

(1) CF/GF 的不同混杂比对 PA56/CF/GF 复合材料拉伸性能的影响。

CF/GF 不同混杂比的 PA56/CF/GF 复合材料的拉伸性能如图 3 所示。

由图 3 可见,随着加入 CF/GF 不同混杂比的纤维,PA56/CF/GF 复合材料的拉伸强度比纯生物基 PA56 显著增加。当 CF 与 GF 体积分数比为 2:1 混杂时,PA56/CF/GF-3[#] 复合材料的拉伸强度为 182.2

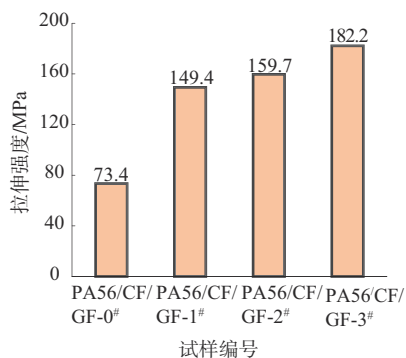


图 3 CF/GF 不同混杂比的 PA56/CF/GF 复合材料的拉伸性能

MPa,是纯 PA56 的 1.48 倍。这是因为 CF,GF 本身具有较高的强度,与 PA56 基体复合后,可以利用 GF,CF 的高强度以承受其应力。此外,由图 2 可以看出,CF/GF 混杂纤维与 PA56 基体具有良好的界面黏附性。当受到拉伸应力时,PA56 基体可以固定纤维并很好地传递应力^[24]。基于以上两点,复合材料的拉伸强度大大提高。

(2) CF/GF 不同混杂比对 PA56/CF/GF 复合材料弯曲性能的影响。

CF/GF 不同混杂比的 PA56/CF/GF 复合材料的弯曲性能如图 4 所示。

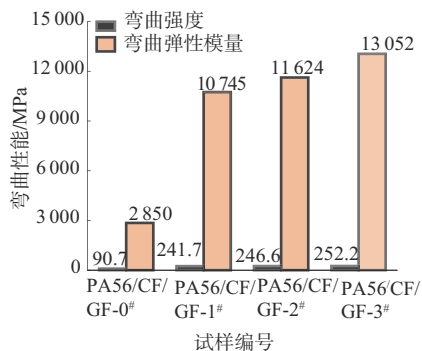


图 4 CF/GF 不同混杂比的 PA56/CF/GF 复合材料的弯曲性能

从图 4 可以看出,随着 CF/GF 不同混杂比纤维的加入,PA56/CF/GF 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均比纯 PA56 大幅度提高。当 CF 与 GF 体积分数比为 2:1 混杂时,复合材料的弯曲强度为 252.2 MPa,弯曲弹性模量达到最大值 13 052 MPa,是纯生物基 PA56 的 1.78 倍和 3.58 倍。这是因为随着 CF/GF 不同混杂比纤维的加入,CF/GF 混杂纤维增强 PA56 的任一截面上有更多数量的混杂纤维承载^[25],这些混杂纤维的抽出或断裂,需要施加更大的载荷,因而提高了复合材料材料的弯曲性能。

(3) CF/GF 不同混杂比对 PA56/CF/GF 复合材料冲击性能的影响。

CF/GF不同混杂比的PA56/CF/GF复合材料的缺口冲击强度如图5所示。

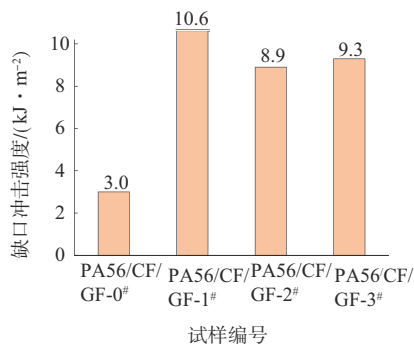


图5 CF/GF不同混杂比的PA56/CF/GF复合材料的缺口冲击强度

从图5可以看出,随CF/GF纤维不同混杂比纤维加入,与纯PA56相比,PA56/CF/GF复合材料的缺口冲击强度有一定幅度的提高,缺口冲击强度最高达到10.6 kJ/m²。这是因为复合材料在受到外力时,PA56与CF/GF混杂纤维形成的两相界面受到破坏时,混杂纤维从PA56基体中拔出,需要消耗大量的能量,使复合材料的冲击性能提升。PA56/CF/GF-1#复合材料的缺口冲击强度要比PA56/CF/GF-2#和PA56/CF/GF-3#复合材料高,这是因为当复合材料中的纤维含量超过一定值时,复合材料中的PA56占比降低,其变形能力会进一步被混杂纤维限制,从而限制了复合材料吸收冲击能量的能力。

2.5 CF/GF不同混杂比对PA56/CF/GF复合材料MFR的影响

CF/GF中不同混杂比的PA56/CF/GF复合材料的MFR如图6所示。

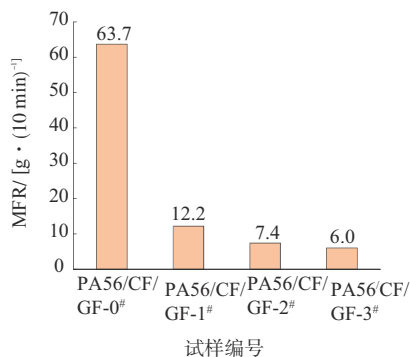


图6 CF/GF中不同混杂比的PA56/CF/GF复合材料的MFR

从图6可以看出,随CF/GF不同混杂比纤维的加入,与纯PA56相比,PA56/CF/GF复合材料的MFR不断下降。只是在CF/GF较少时比较陡峭,然后趋于平缓,这是由于PA56基体中加入CF/GF后,一是CF/GF自身;二是CF/GF与PA56牢固的结合

力,这两个因素阻碍了分子间的滑移,材料的流动性因而减小。

2.6 PA56/CF/GF的TG分析

PA56和PA56/CF/GF复合材料的TG曲线如图7所示。表3分别列出了 $T_{10\%}$ 失重时的降解温度, $T_{50\%}$ 失重时的降解温度和残炭率。

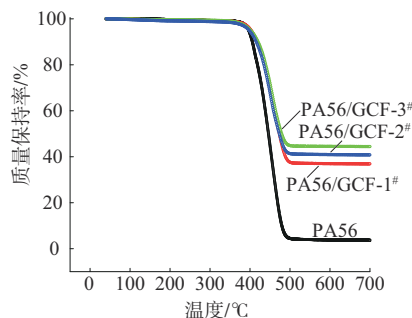


图7 PA56和PA56/CF/GF复合材料样品的TG曲线

表3 PA56和PA56/CF/GF的TG分析数据

样品	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	最大热降解速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率/%
PA56/CF/GF-0#	405.6	446.99	454.09	3.66
PA56/CF/GF-1#	417.98	473.11	459.47	36.89
PA56/CF/GF-2#	420.16	479.16	456.53	44.41
PA56/CF/GF-3#	415.55	463.18	455.16	40.81

由表3可以看出,残炭率随着CF/GF纤维中GF体积分数的增大,残炭率越大,加入CF体积分数越大时,与加入GF相比,残炭率小,主要是因为CF比GF密度轻。随CF/GF不同混杂比纤维的加入,与纯PA56相比,PA56/CF/GF复合材料的热分解温度略有升高,说明向PA56中加入CF/GF有利于提高其耐热性。图7中也可以看出,PA56复合材料降解过程只有一个单峰,且峰值降低,说明CF/GF混杂纤维增强后的复合材料耐热分解性得到普遍增强。

3 结论

(1) PA56/CF/GF复合材料的密度均低于1.50 g/cm³,达到了轻量化的要求,有利于“节能降碳绿色发展”,完全符合以塑代钢的工业化理念。

(2)通过SEM可以看出CF/GF纤维表面粗糙不平,包裹了一层较厚聚合物树脂,进一步说明CF/GF混杂纤维与PA56基体之间具有良好的界面结合。

(3) PA56/CF/GF复合材料的力学性能有大幅度的提高,当CF与GF体积分数比为2:1混杂时,复合材料力学性能最佳,拉伸强度为182.2 MPa,是PA56的1.48倍;弯曲强度为252.2 MPa,弯曲弹性模量达到13052 MPa,是纯PA56的1.78倍和3.58倍;缺口冲击强度可以达到9.3 kJ/m²,是纯PA56的2.1倍。

(4)加入CF/GF混杂纤维使基PA56/CF/GF复合材料的热分解温度略有升高。

(5) PA56/CF/GF复合材料的熔体流动速率不断下降。

参考文献

- [1] Zhao Y H, Wang L Y, Chong Y S, et al. Preparation and properties of glass fiber reinforced nylon56 composites[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(9):6 660–6 666.
- [2] Alvi M U, Zulficar S, Yavuz C T, et al. Influence of aminosilane coupling agent on aromatic polyamide/intercalated clay nanocomposites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(21):6 908–6 915.
- [3] Alaghemandi M, Gharib-Zahedi M R, Spohr E, et al. Thermal conductivity of polyamide-6, 6 in the vicinity of charged and uncharged graphene layers: A molecular dynamics analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(26):14 115–14 122.
- [4] Zhang Z, Cai K, Liu S, et al. The effect of HIPS-g-MAH on the mechanical properties of PA66/PPO alloy[J]. *Polymer Bulletin*, 2021. DOI.org/10.1007/s00289-021-03897-2.
- [5] Ullrich M, Weinelt F, Winnacker M. Biobased polyamides: Academic and industrial aspects for their development and applications[M]. Heidelberg: *Advances in Polymer Science*, 2022.
- [6] Wang Y, Zhang Y, Xu Y, et al. Research on compatibility and surface of high impact bio-based polyamide[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(8):960–968.
- [7] Puiggali J, Franco L, Alemán C, et al. Crystal structures of nylon 5, 6. A model with two hydrogen bond directions for nylons derived from odd diamines[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(24):8 540–8 548.
- [8] Zhang B, Lu C, Liu Y, et al. Wet spun polyacrylonitrile-based hollow-mesoporous fibers with different draw ratios[J]. *Polymer*, 2019, 179. DOI.org/10.1016/j.polymer.2019.121618.
- [9] Montazer M, Nia Z K. Conductive nylon fabric through in situ synthesis of nano-silver: Preparation and characterization[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 56:341–347.
- [10] Li Y L, Hao X M, Guo Y F, et al. Study on the acid resistant properties of bio-based nylon 56 fiber compared with the fiber of nylon 6 and nylon 66[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1 048:57–61.
- [11] Fang Y, Sun W, Li J, et al. Eco-friendly flame retardant and dripping-resistant of polyester/cotton blend fabrics through layer-by-layer assembly fully bio-based chitosan/phytic acid coating[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175: 140–146.
- [12] Morales-Gómez L, Soto D, Franco L, et al. Brill transition and melt crystallization of nylon 56: An odd-even polyamide with two hydrogen-bonding directions[J]. *Polymer*, 2010, 51(24): 5 788–5 798.
- [13] 陈美玉, 来悦, 孙润军, 等. 生物基聚酰胺56纤维的结晶行为[J]. *纺织学报*, 2017, 38(12):7–13.
Chen Meiyu, Lai Yue, Sun Runjun, et al. Crystallization behavior of bio-based polyamide 56 fibers[J]. *Journal of Textile Science*, 2017, 38(12):7–13.
- [14] 蒋波, 蔡飞鹏, 秦显忠, 等. 生物基尼龙材料改性与应用进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(9):3 469–3 477.
Jiang Bo, Cai Feipeng, Qin Xianzhong, et al. Progress in modifications and applications of biobased nylons[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39:3 469–3 477.
- [15] Shindo A. On the carbonization of polyacrylonitrile fiber[J]. *Carbon*, 1964, 1(3):391–392.
- [16] Tang M M, Bacon R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis[J]. *Carbon*, 1964, 2(3):211–220.
- [17] Phillips L N. The hybrid effect—does it exist[J]. *Composites*, 1976, 7:7–8.
- [18] 许经纬. 碳纤维/玻璃纤维混杂增强复合材料力学性能研究及风电叶片应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2019.
Xu Jingwei. Research on the mechanical properties of carbon fiber/glass fiber hybrid reinforced composite materials and their applications in wind turbine blades[D]. Suzhou: Suzhou University, 2019.
- [19] Marom G, Fischer S, Tuler F R, et al. Hybrid effects in composites: conditions for positive or negative effects versus rule-of-mixtures behaviour[J]. *Journal of Materials Science*, 1978, 13: 1 419–1 426.
- [20] 邓富泉, 张丽, 刘少桢, 等. 单向连续碳纤维-玻璃纤维层间混杂增强环氧树脂基复合材料的力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7):1 857–1 863.
Deng Fuquan, Zhang Li, Liu Shaozhen, et al. Mechanical properties of unidirectional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in interlaminar layer[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 35(7):1 857–1 863.
- [21] Manders P W, Bader M G. The strength of hybrid glass/carbon fibre composites: Part 2 a statistical model[J]. *Journal of Materials Science*, 1981, 16:2 246–2 256.
- [22] Chong Y S, Zhuang X, Guan C, et al. Preparation and performance study of POE-g-MAH/GMA toughened bio-based PA56 alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170813.
- [23] Peng Y, Chi Y, Dong W, et al. The reinforcing effect of carbon fibers and pa6 on the mechanical properties of a PU composites [J]. *Mechanics of Composite Materials*, 2013, 49:245–250.
- [24] Ding S, Zou B, Zhuang Y, et al. Effect of printing design and forming thermal environment on pseudo-ductile behavior of continuous carbon/glass fibers reinforced nylon composites[J]. *Composite Structures*, 2023, 322. DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.117362.
- [25] Dorigato A, Pegoretti A. Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates[J]. *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(15):1 773–1 785.