

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.006

## 氮-磷协效阻燃聚酰胺 66 制备与性能

李圆圆,付俊,张玲丽,段冰潮,赵春梅,李明轩,薛孟凯

(郑州工程技术学院化工食品学院,郑州 450044)

**摘要:**为改善聚酰胺 66 (PA66) 的阻燃性能,以氮系阻燃剂三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)和磷系阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-1,1-二氧-5,5-二磷杂菲-2,2-二酸(DDP)协效,将原位聚合法与共聚法结合,经熔融缩聚制备氮-磷协效阻燃 PA66 树脂。利用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、万能材料试验机、垂直燃烧仪和极限氧指数仪等研究阻燃 PA66 树脂的结构与性能。结果表明:随 DDP 含量的增加,阻燃 PA66 的相对黏度、熔点、结晶度和力学性能均呈下降趋势。当 MCA 含量为 2%,DDP 含量为 4% 时,阻燃 PA66 (FRPA66-4) 的熔点、结晶温度和结晶度分别降至 250.78℃,203.74℃,29.21%,FRPA66-4 的拉伸强度和断裂伸长率分别下降为 68.8 MPa 和 69.5%,比 PA66 降低了 17.01% 和 17.46%。但 PA66 的阻燃性能得到改善,FRPA66-4 的垂直燃烧测试达 UL94 V-0 级,极限氧指数为 30.6%,阻燃效果良好。

**关键词:** 阻燃,聚酰胺 66,氮-磷协效

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0029-05

### Preparation and Properties of Nitrogen-Phosphorus Synergistic Flame Retarded Polyamide66

Li Yuanyuan, Fu Jun, Zhang Lingli, Duan Bingchao, Zhao Chunmei, Li Mingxuan, Xue Mengkai

(School of Chemical Engineering and Food Science, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450044, China)

**Abstract :** In order to improve the flame retardancy of polyamide 66 (PA66), nitrogen-phosphorous synergistic flame retarded PA66 was prepared by melting polycondensation polymerization method using nitrogen-based flame retardant melamine cyanurate (MCA) and phosphorous-based flame retardant 9,10-dihydro-10-[2,3-di(hydroxycarbonyl)propyl]-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DDP). The preparation process combined in-situ polymerization and copolymerization. The structure and properties of flame retarded PA66 were studied by Fourier infrared spectrometer, differential scanning calorimeter, universal material testing machine, vertical burning apparatus and limiting oxygen index apparatus. The results show that the relative viscosity, melting temperature, crystallinity and mechanical properties of flame retarded PA66 decrease as the content of DDP increase. When MCA content is 2% and DDP content is 4%, the melting temperature, crystallization temperature and crystallinity of flame retarded PA66 (FRPA66-4) decrease to 250.78℃, 203.74℃ and 29.21% respectively. The tensile strength and elongation at break of FRPA66-4 are reduced to 68.8 MPa and 69.5% respectively, which decreased by 17.01% and 17.46% compared with that of PA66. However, the flame retardancy of PA66 has been improved. The vertical burning test of FRPA66-4 reach UL94 V-0 rating with the limiting oxygen index of 30.6%.

**Keywords :** flame retardancy ; polyamide 66 ; nitrogen-phosphorus synergistic

聚酰胺 66 (PA66) 具有良好的力学性能、耐磨性及耐化学腐蚀性等优点,广泛应用于工程塑料和化学纤维等领域。但 PA66 的极限氧指数 (LOI) 为 22%~24%,属可燃材料,且燃烧时有熔滴滴落,存

在安全隐患,因而对 PA66 的阻燃改性研究具有重要意义<sup>[1-6]</sup>。当 PA66 制成纤维或制品时,由于轻薄、比表面积大而极易被点燃,并且使用时大多处于垂直状态,被引燃后火焰快速向上传播,因此对 PA66

**基金项目:** 郑州工程技术学院博士后创新实践基地项目 (210007), 郑州工程技术学院 2020 年大学生创新创业训练计划项目 (202011068012), 郑州工程技术学院高层次人才科研启动基金项目 (22072)

**通信作者:** 李圆圆,博士,讲师,主要研究方向为高分子材料的加工成型与功能改性 E-mail: lyy20081211@163.com

**收稿日期:** 2021-01-25

**引用格式:** 李圆圆,付俊,张玲丽,等. 氮-磷协效阻燃聚酰胺 66 制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):29-33, 60.

Li Yuanyuan, Fu Jun, Zhang Lingli, et al. Preparation and properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retarded polyamide66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):29-33, 60.

纤维的阻燃改性难度更大。通常对 PA66 的阻燃改性是通过熔融共混法实现的,共混改性法可满足常规工程塑料的使用要求,但需要较大的阻燃剂添加量。而纤维直径极小,阻燃剂的引入会明显增大纺丝加工难度,导致成纤困难、降低力学性能。因此制备纤维级阻燃 PA66 树脂是制备阻燃 PA66 纤维的重点与难点。

根据组成元素的不同,可把适用于 PA66 材料的阻燃剂分为卤系阻燃剂、无机阻燃剂、氮系阻燃剂和磷系阻燃剂。卤系阻燃剂具有较高的阻燃效率,但在使用时大多会产生有毒气体,不仅污染环境,而且对人们的身体健康造成危害,因此发展无卤环保型阻燃剂是必然趋势<sup>[7-9]</sup>。无机阻燃剂一般需要较大添加量才能达到较好的阻燃效果,且与 PA66 基体相容性不好<sup>[10-11]</sup>,故主要采用氮系阻燃剂和磷系阻燃剂<sup>[12]</sup>。

氮系阻燃剂主要有三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)等,其中 MCA 受热分解会产生三聚氰胺、氰尿酸、水和二氧化碳等物质,三聚氰胺可进一步吸热升华和分解生成氨,吸热反应降低了聚合物基体表面温度,反应生成的气体稀释了空气中氧的浓度,从而达到阻燃目的。MCA 阻燃效果好,与聚酰胺有相似的化学组成,相容性好,因此在阻燃 PA66 领域应用较为广泛<sup>[13-16]</sup>。

磷系阻燃剂具有热稳定性好、毒性低和阻燃效果持久等优点<sup>[17]</sup>。根据化学结构的不同,可将适用于聚酰胺的磷系阻燃剂分为添加型磷系阻燃剂和反应型磷系阻燃剂。反应型磷系阻燃剂可与聚酰胺的端羧基或端氨基发生化学反应,接入聚酰胺分子链,实现本质阻燃,阻燃效果持久,不存在阻燃剂析出问题。2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)已在聚酯阻燃改性领域得到广泛应用,但在聚酰胺领域研究较少。Tan Shenglong 等<sup>[18]</sup>将 CEPPA 与己二酸己二胺盐共聚制备阻燃 PA66,发现当 CEPPA 含量为 10% 时,PA66 的极限氧指数(LOI)由 22% 提高至 27%。杨晓峰等<sup>[19-20]</sup>用双(4-羧基苯基)苯基氧化膦(BCPPO)为共聚单体制备阻燃 PA66,当 BCPPO 含量高于 7% 时,阻燃 PA66 垂直燃烧测试可达 UL94 V-0 级。Lyu Wenyan 等<sup>[21-24]</sup>合成了四种氮-磷反应型阻燃剂并用于提高 PA66 阻燃性能,结果表明四种改性 PA66 均有较好阻燃性能和热稳定性,且力学性能良好。此外,含氮阻燃剂与含磷阻

燃剂并用可以产生氮-磷协同效应,提高阻燃效率。

笔者将原位聚合法与共聚法结合,筛选两端含有羧基的磷系阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-丁二酸(DDP)与氮系阻燃剂三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)协效制备氮-磷协效阻燃 PA66 树脂,并研究其性能,期望该树脂能用于制备阻燃 PA66 纤维。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

己二酸己二胺盐(AH 盐):工业纯,巴斯夫有限公司;

己内酰胺:工业纯,南京帝斯曼东方化工有限公司;

己二胺(HMDA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

MCA:工业纯,浙江旭森非卤消烟阻燃剂有限公司;

DDP:工业纯,优缔贸易(上海)有限公司;

去离子水:自制。

### 1.2 主要仪器及设备

高压聚合釜: TGYF-A 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型,上海一恒科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS5 型,美国赛默飞世尔公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2000 型,美国 TA 公司;

电子万能材料试验机: SANS CMT6000 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

LOI 仪: ZNJF-5 型,济南中诺仪器有限公司;

垂直燃烧测定仪: CZF-5 型,山东德瑞克仪器有限公司。

### 1.3 阻燃 PA66 树脂的制备

#### (1) DDP 预处理。

为使 DDP 更易参与聚酰胺缩聚反应,首先对 DDP 进行胺化处理<sup>[25]</sup>。按照物质的量比为 1 : 1.05 称取 DDP 和 HMDA 并添加至两个三口烧瓶中,再分别向两个三口烧瓶中加入等量无水乙醇,然后将 HMDA 的乙醇溶液逐滴滴加至 DDP 的乙醇溶液中,60℃反应 40 min,抽滤干燥得 DDP-HMDA 盐。DDP-HMDA 盐的合成过程如图 1 所示。

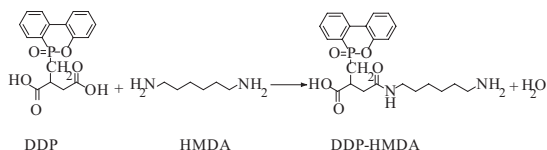


图1 DDP-HMDA盐的合成过程

### (2) 氮-磷协效阻燃 PA66 树脂的制备。

将称量好的己二酸己二胺盐, MCA 和 DDP-HMDA 配制成质量分数为 65% 左右的水溶液并添加 2% 的己内酰胺, 混合均匀后加入高压反应釜并开启搅拌至 100 r/min。为防止产物被氧化, 用高纯  $N_2$  置换釜内气体三次。控制保压阶段温度为 210~220℃, 降压阶段温度为 265℃, 后缩聚阶段温度为 265~275℃。具体实验配方如表 1 所示。

表 1 阻燃 PA66 实验配方

| 样品       | AH 盐 | MCA | DDP |
|----------|------|-----|-----|
| FRPA66-2 | 1470 | 30  | 30  |
| FRPA66-3 | 1455 | 30  | 45  |
| FRPA66-4 | 1440 | 30  | 60  |

### 1.4 性能测试

**FTIR 测试:** 采用衰减全反射 (ATR) 附件进行测试, 扫描次数为 32 次, 波数范围为 400~4000  $cm^{-1}$ 。

**相对黏度测试:** 选用毛细管内径为 1.03 mm 的乌氏黏度计, 将 PA66 和阻燃 PA66 样品真空干燥 12 h 后, 准确称取试样 0.5 g 置于 50 mL 容量瓶, 加入浓硫酸配成浓度为 0.01 g/mL 溶液, 恒温水槽温度调节为  $(20 \pm 0.2)^\circ C$ 。 $\eta_r$  为相对黏度, 由公式  $\eta_r = t/t_0$  计算得出;  $t$  为溶液流过乌氏黏度计的时间,  $s$ ;  $t_0$  为纯溶剂流过乌氏黏度计的时间,  $s$ 。相对分子量由公式  $\bar{M}_n = 13870 * (\eta_r - 1.4549)$  计算得出。

**DSC 测试:** 以 40℃/min 的速率从室温升温至 320℃, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 的速率降温至 100℃, 最后以 10℃/min 的速率从 100℃升温至 300℃。阻燃 PA66 结晶度的计算公式为:  $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times (1 - c)} \times 100\%$ 。其中,  $\Delta H_m$  为样品熔融焓, 单位为 J/g;  $\Delta H_m^0$  为 PA66 完全结晶熔融焓, 190 J/g;  $c$  为 MCA 所占质量百分比, 即 2%。

**力学性能测试:** 将 PA66 和阻燃 PA66 切片干燥后注塑成标准样条, 按照 ISO 527-1-2012, 利用万能材料试验机进行力学性能测试。

LOI 按 GB/T 2406-1993 标准测试。

垂直燃烧实验按 GB4096-1984 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

图 2 为 PA66 和 FRPA66-4 的红外谱图。由图 2 可知, PA66 具有以下特征吸收峰: 3304  $cm^{-1}$  处为 N—H 键弯曲振动和伸缩振动, 2934  $cm^{-1}$  和 2860  $cm^{-1}$  处为  $-CH_2-$  不对称伸缩振动和  $-CH_2-$  对称伸缩振动, 1640  $cm^{-1}$  处为 C=O 伸缩振动, 1540  $cm^{-1}$  处为 N—H 变角振动。从图 2 可观察到 FRPA66-4 特征峰与 PA66 基本一致, 说明己二酸己二胺盐已合成 PA66。同时还发现, FRPA66-4 出现一些新吸收峰, 1701  $cm^{-1}$  处为 C=O 特征吸收峰, 1415  $cm^{-1}$  处为 P—C 特征吸收峰, 1042  $cm^{-1}$  处为 P=O 特征吸收峰, 759  $cm^{-1}$  处为苯环 C—H 特征吸收峰<sup>[26]</sup>。分析可知, DDP 经共聚反应引入到 PA66 分子链中。

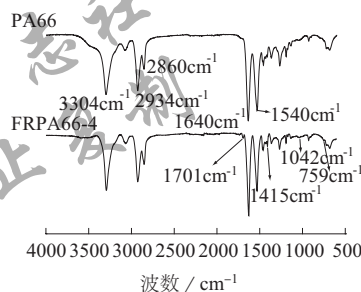


图2 PA66 和FRPA66-4的红外谱图

### 2.2 相对黏度及分子量

高聚物的分子量具有多分散性, 不管用哪种方法所测得分子量均为平均分子量。测定高聚物分子量的方法主要有: 端基测定法、凝胶渗透色谱法、光散射法、超速离心法和黏度法等。采用相对黏度法测其相对黏度并计算分子量, 所得样品的相对黏度及分子量列于表 2。

表 2 PA66 和阻燃 PA66 的相对黏度及分子量

| 样品       | 相对黏度 | 黏均分子量/(g·mol <sup>-1</sup> ) |
|----------|------|------------------------------|
| PA66     | 2.80 | $1.87 \times 10^4$           |
| FRPA66-2 | 2.73 | $1.77 \times 10^4$           |
| FRPA66-3 | 2.67 | $1.68 \times 10^4$           |
| FRPA66-4 | 2.54 | $1.51 \times 10^4$           |

由表 2 发现, 阻燃 PA66 的相对黏度及分子量随 DDP 含量增大而逐渐下降。PA66 相对黏度为 2.80, FRPA66-4 的相对黏度下降至 2.54, PA66 的黏均分子量为  $1.87 \times 10^4$  g/mol, FRPA66-4 的黏均分子量下降为  $1.51 \times 10^4$  g/mol。相对黏度及分子量降低主要是由于 DDP 的刚性结构位阻效应较大, 阻碍 PA66 聚合, 使聚合反应变得困难, 黏度下降, 聚合度降低。

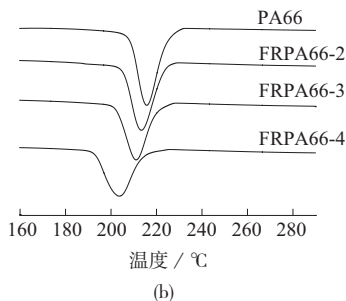
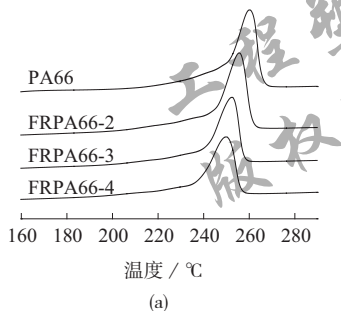
### 2.3 熔融及结晶行为分析

PA66 和不同 DDP 含量阻燃 PA66 的 DSC 相关数据列于表 3。由表 3 可知, PA66 的熔点 ( $T_m$ ) 为 260.43 °C, 结晶温度 ( $T_c$ ) 为 215.87 °C, 随 DDP 含量增加, 阻燃 PA66 的  $T_m$  和  $T_c$  都呈降低趋势, FRPA66-4 的  $T_m$  降低至 250.78 °C,  $T_c$  降低为 203.74 °C。同样地, PA66 的结晶度 ( $X_c$ ) 为 34.58%, FRPA66-4 的  $X_c$  降低为 29.21%。这是由于 DDP 参与了 PA66 的聚合反应, 聚合到 PA66 分子链, 使 PA66 分子链的规整性和对称性遭到破坏; 此外 DDP 的引入还会降低 PA66 分子间氢键密度, 减弱 PA66 分子间相互作用力, 导致阻燃 PA66 的熔点、结晶温度和结晶度降低。

表 3 PA66 和阻燃 PA66 的 DSC 相关数据

| 样品       | $T_m$ / °C | $\Delta H_m$ / (J · g <sup>-1</sup> ) | $T_c$ / °C | $X_c$ / % |
|----------|------------|---------------------------------------|------------|-----------|
| PA66     | 260.43     | 65.71                                 | 215.87     | 34.58     |
| FRPA66-2 | 254.33     | 61.10                                 | 213.51     | 32.81     |
| FRPA66-3 | 252.46     | 58.39                                 | 211.18     | 31.36     |
| FRPA66-4 | 250.78     | 54.38                                 | 203.74     | 29.21     |

PA66 和不同 DDP 含量阻燃 PA66 的升温熔融曲线和降温结晶曲线如图 3 所示。



a—升温熔融曲线; b—降温结晶曲线

图 3 PA66 和阻燃 PA66 的升温熔融曲线和降温结晶曲线

### 2.4 力学性能分析

表 4 为 PA66 和阻燃 PA66 的力学性能测试结果。从表 4 中数据可看出, 阻燃 PA66 的拉伸强度和断裂伸长率比 PA66 稍有降低, FRPA66-4 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 68.8 MPa 和 69.5%, 比 PA66 的拉伸强度和断裂伸长率下降了 17.01% 和

17.46%。DDP 的引入必然会造成阻燃 PA66 力学性能下降, 这是由于阻燃 PA66 的分子量和结晶度降低导致材料力学性能下降; 另外, DDP 的引入降低了 PA66 分子间氢键密度, 使 PA66 分子间相互作用力减弱, 导致材料力学性能下降。

表 4 PA66 和阻燃 PA66 的力学性能测试结果

| 样品       | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % |
|----------|------------|-----------|
| PA66     | 82.9       | 84.2      |
| FRPA66-2 | 78.3       | 81.5      |
| FRPA66-3 | 73.3       | 75.7      |
| FRPA66-4 | 68.8       | 69.5      |

### 2.5 阻燃性能分析

垂直燃烧法和 LOI 法是评价材料阻燃性能优劣的重要测试方法。表 5 为 PA66 和不同 DDP 含量的阻燃 PA66 垂直燃烧与 LOI 测试结果。PA66 的燃烧时间较长, 燃烧时有熔滴, 熔滴滴落会引燃脱脂棉, 垂直燃烧测试属于 UL94 V-2 级<sup>[27]</sup>。引入 DDP 后, PA66 的阻燃效果得到明显改善, 随 DDP 添加量的增加, 熔滴数量逐渐减少, 燃烧时间缩短。当 DDP 添加量为 4% 时, 熔滴滴落未引燃脱脂棉, 垂直燃烧测试为 UL94 V-0 级。LOI 测试结果表明 DDP 能有效提高阻燃 PA66 的极限氧指数, PA66 极限氧指数为 23.7%, 当 MCA 含量为 2%, DDP 含量为 4% 时, FRPA66-4 的极限氧指数可提高至 30% 以上, 达到难燃级别。表明 DDP 与 MCA 协效作用良好, 可提高 PA66 的阻燃性能。

表 5 PA66 和阻燃 PA66 的垂直燃烧与极限氧指数测试结果

| 样品       | 垂直燃烧测试  |     | LOI 值 / %  |
|----------|---------|-----|------------|
|          | 是否引燃脱脂棉 | 等级  |            |
| PA66     | 是       | V-2 | 23.7 ± 0.2 |
| FRPA66-2 | 是       | V-2 | 25.3 ± 0.1 |
| FRPA66-3 | 是       | V-2 | 27.5 ± 0.2 |
| FRPA66-4 | 否       | V-0 | 30.6 ± 0.1 |

### 3 结论

将原位聚合法与共聚法相结合经熔融缩聚制备了氮-磷协效阻燃 PA66 树脂, 并对其性能进行研究。结果表明, DDP 的引入使 PA66 的阻燃效果得到改善, 当 MCA 含量为 2%, DDP 添加量为 4% 时, FRPA66-4 的极限氧指数提高至 30.6%, 垂直燃烧测试达 UL94 V-0 级。虽然 DDP 的引入在一定程度上降低了 PA66 树脂的相对黏度、结晶温度、结晶度和力学性能, 但仍能满足纤维制备的基本要求, 氮-磷协效阻燃 PA66 有望用于阻燃 PA66 纤维的制备。

#### 参考文献

- [1] 邹梦浩, 罗钟琳, 乔艺卉, 等. 二乙基次膦酸铝协同含磷有机硅阻

- 燃 PA66 热分解动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4):105–111.
- Zou Menghao, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, et al. Thermal degradation kinetics of aluminum diethylphosphinate in synchronizing phosphorous silicone flame-retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):105–111.
- [2] Hirayama Takaya, Uneyama Takashi, Masubuchi Yuichi. Characterization of critical gel state of polyamides by viscoelastic, thermal, and IR measurements[J]. Rheologica Acta, 2019, 58(5):281–290.
- [3] Kundu Chanchal K., Wang Xin, Song Lei, et al. Borate cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyamide 66 fabrics for flame-retardant treatment[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 121:173–181.
- [4] Navas-Martos F J, Yebra-Rodríguez Á, La R M D. Laser transmission welding of poly(lactic acid) and polyamide 66 / sepiolite nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018. doi: 10.1002/APP.46638.
- [5] Lee Jong-Young, Kim Kwang-Jea. MEG effects on hydrolysis of polyamide 66 / glass fiber composites and mechanical property changes[J]. Molecules, 2019. doi:10.3390/molecules24040755.
- [6] 李辉, 王旭华, 刘萍, 等. BPS / 有机氮磷复合阻燃增强增韧 PA66 材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(11):51–54.
- Li Hui, Wang Xuhua, Liu Ping, et al. Properties of BPS / organic nitrogen phosphorus flame retardant reinforced toughening PA66 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):51–54.
- [7] 陈林, 汪廷洪, 刘勤, 等. 磷系阻燃剂 NYP3 对 PA66 阻燃性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(11):123–126.
- Chen Lin, Wang Tinghong, Liu Qin, et al. Study on the influence of phosphorus flame retardant NYP3 on the flame retardancy performance of PA66[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11):123–126.
- [8] 霍雅洁, 刘煜炜, 夏静, 等. 新型磷硅阻燃剂的合成与性能研究[J]. 广东化工, 2018, 45(11):3–5.
- Huo Yajie, Liu Yuwei, Xia Jing, et al. Synthesis and properties of novel phosphorus-silicon based flame retardant[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(11):3–5.
- [9] 王悦音, 马猛, 王卫明, 等. 无卤阻燃长玻纤增强尼龙 66 的制备及性能表征[J]. 塑料, 2017, 46(4):47–49.
- Wang Yueyin, Ma Meng, Wang Weiming, et al. Preparation and characterization of halogen-free flame retardant long-glass fiber reinforced nylon 66[J]. Plastics, 2017, 46(4):47–49.
- [10] Balakrishnan H, Hassan A, Isitman N A, et al. On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-retarded polyamide-6 / polypropylene blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8):1 447–1 457.
- [11] Liu Shumei, Huang Junyi, Jiang Zhijie, et al. Flame retardance and mechanical properties of a polyamide 6 / polyethylene / surface-modified metal hydroxide ternary composite via a master-batch method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(6):3 370–3 378.
- [12] Lyu Wenyan, Chen Xiumin, Li Youbing, et al. Thermal stability and heat release effect of flame retarded PA66 prepared by end-pieces capping technology[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167:34–43.
- [13] Luo Dian, Duan Wenfeng, Liu Yuan, et al. Melamine cyanurate surface treated by nylon of low molecular weight to prepare flame-retardant polyamide 66 with high flowability[J]. Fire and Materials, 2019, 43(3):323–331.
- [14] Li Yuanyuan, Liu Ke, Xiao Ru. Preparation and characterization of flame-retarded polyamide 66 with melamine cyanurate by in situ polymerization[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(8):779–785.
- [15] 金雪峰, 胡泽宇, 丁超, 等. 不同 MCA 用量对 MCA 阻燃尼龙 66 的影响[J]. 广州化工, 2019, 47(4):58–60.
- Jin Xuefeng, Hu Zeyu, Ding Chao, et al. Effect of different MCA content on MCA flame retardant nylon 66[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(4):58–60.
- [16] Fu Xiaomin, Liu Yuan, Wang Qi, et al. Novel synthesis method for melamine polyphosphate and its flame retardancy on glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(15):1 527–1 532.
- [17] Liu Ke, Li Yuanyuan, Tao Lei, et al. Preparation and characterization of polyamide 6 fibre based on a phosphorus-containing flame retardant[J]. RSC Advances, 2018, 8(17):9 261–9 271.
- [18] Tan Shenglong, Ma Lianxin, Sun Xiaoguang, et al. Thermolysis parameter and kinetic research in copolyamide 66 containing 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid[J]. High Performance Polymers, 2015, 27(1):65–73.
- [19] 杨晓峰, 李巧玲, 陈志萍, 等. 新型无卤阻燃共聚酰胺 66 的制备及表征[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(9):58–61.
- Yang Xiaofeng, Li Qiaoling, Chen Zhiping, et al. Preparation and characterization of novel halogen-free fire retardant copolyamide 66[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):58–61.
- [20] Yang Xiaofeng, Li Qiaolin, Chen Zhiping, et al. Mechanical properties and flame retardancy research of montmorillonite intercalate polyamide 66 composites[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(23):2 785–2 792.
- [21] Lyu Wenyan, Cui Yihua, Zhang Xujie, et al. Synthesis, thermal stability, and flame retardancy of pa66, treated with dichlorophenylphosphine derivatives[J]. Designed Monomers and Polymers, 2016, 19(5):420–428.
- [22] Lyu Wenyan, Cui Yihua, Zhang Xujie, et al. Thermal stability, flame retardance, and mechanical properties of polyamide 66 mo-

- [3] 崔政梁,刘强,赖丽萍. 碳纤维缠绕复合铝圆管轴向压溃力学性能研究[J]. 复合材料科学与工程,2020(2):5-9.  
Cui Zhengliang, Liu Qiang, Lai Liping. Experimental investigation on the mechanical properties of the cfrp filament winding hybrid tubes under axial crushing[J]. Composites Science and Engineering, 2020(2):5-9.
- [4] 孙佳睿,马其华,甘学辉,等. 纤维缠绕角度对CFRP-Al混合圆管横向受载性能影响[J]. 宇航材料工艺,2019,49(6):76-81+90.  
Sun Jiarui, Ma Qihua, Gan Xuehui, et al. Effect of filament winding angle on bending performance of cfrp-al circular tube[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(6):76-81, 90.
- [5] 黄建城. 含薄弱环节复合材料圆管轴向吸能特性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.  
Huang Jiancheng. On the axial energy absorption behaviour of composite tubes with crush triggers[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [6] 周宇,雷正保,杨兆. 基于预变形控制理论的汽车前纵梁仿真设计[J]. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2005(4):34-38.  
Zhou Yu, Lei Zhengbao, Yang Zhao. Simulative design of automobile's front rails based on the pre-distortion control theory[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology: Natural Science, 2005(4):34-38.
- [7] Shin D K, Kim H C, Lee J J. Numerical analysis of the damage behavior of an aluminum / CFRP hybrid beam under three point bending[J]. Composites Part B, 2014, 56:397-407.
- [8] Kim H C, Dong K S, Lee J J, et al. Crashworthiness of aluminum / CFRP square hollow section beam under axial impact loading for crash box application[J]. Composite Structures, 2014, 112(6):1-10.
- [9] Song Hongwei, Wan Zhimin, Xie Zhimin, et al. Axial impact behavior and energy absorption efficiency of composite wrapped metal tubes[J]. International Journal of Impact Engineering, 2000, 24(4):385-401.
- [10] Reuter C, Tröster T. Crashworthiness and numerical simulation of hybrid aluminium-CFRP tubes under axial impact[J]. Thin Walled Structures, 2017, 117(8):1-9.
- [11] Shi Peilong, Yu Qiang, Huang Rong, et al. Crashworthy and performance-cost characteristics of aluminum-CFRP hybrid tubes under quasi-static axial loading[J]. 2019, 20(2):384-397.
- [12] 李晓南,牟浩蕾,周建,等. 复合材料增强铝方管耐撞性数值模拟[J]. 航空材料学报, 2016, 36(2):56-64.  
Li Xiaonan, Mou Haolei, Zhou Jian, et al. Numerical study on crashworthiness of aluminum-composite square hybrid tubes[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(2):56-64.
- [13] Hussein R D, Ruan D, Lu G, et al. An energy dissipating mechanism for crushing square aluminium / CFRP tubes[J]. Composite Structures, 2018, 183(1):643-653.
- [14] Hussein R D, Ruan D, Lu G. Cutting and crushing of square aluminium / CFRP tubes[J]. Composite Structures, 2017, 171(7):403-418.
- [15] 王冠,刘志文,徐从昌,等. 诱导孔对铝合金薄壁梁轴向压缩变形行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(3):494-506.  
Wang Guan, Liu Zhiwen, Xu Congchang, et al. Effect of cut-outs on axial collapse behaviors of aluminum with thin-walled structure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(3):494-506.
- .....
- (上接第 33 页)
- dified by a nitrogen-phosphorous reacting flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016. doi:10.1002/APP.43538.
- [23] 吕文晏,崔益华,张绪杰,等. 反应性 P-N 膨胀阻燃剂化学阻燃尼龙 66 的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):20-24.  
Lyu Wenyan, Cui Yihua, Zhang Xujie, et al. Study of chemical flame retardancy PA66 with a reaction P-N intumescent flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):20-24.
- [24] 吕文晏,崔益华,张绪杰,等. 双酚 A 型 2,2-对氨基苯甲酸苯基氧化膦本质阻燃 PA66[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(5):760-766.  
Lyu Wenyan, Cui Yihua, Zhang Xujie, et al. Essential flame retardancy PA66 polymerized with 2,2-(amino acid-phenyl phosphine oxide)propane[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015, 47(5):760-766.
- [25] 辛金菲. 共聚改性阻燃尼龙的合成与性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014:1-63.  
Xin Jinfei. Synthesis and properties of flame-retarded nylon modified by copolymerization[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2014:1-63.
- [26] Zhang Chen, Huang Junyi, Liu Shumei, et al. The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):1 768-1 777.
- [27] 陈文华,闵利珍,华正坤,等. 硼酸锌对氮磷协效阻燃玻纤增强尼龙 66 性能的影响[J]. 工程塑料应用. 2017, 45(5):14-18.  
Chen Wenhua, Min Lizhen, Hua Zhengkun, et al. Influences of ZB on properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retardant gf reinforced PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):14-18.