

高速铁路绝缘轨距块用增强尼龙专用料研究

汤友钱,汤 娇,汤 啸,齐 伟,李晓林,余杰倩,袁祖龙
(浙江省天台祥和实业有限公司,浙江 天台 317200)

摘 要: 以尼龙(PA)为基体树脂,通过不同黏度的 PA 复合,优化选择了具有较好加工性能和机械强度的基体材料。同时,选择不同直径的玻璃纤维,研究玻璃纤维种类和含量对复合材料性能的影响,对比普通玻璃纤维和无碱玻璃纤维对复合材料的耐醇解性能影响,使复合材料具有优异的耐高温性能和较好的耐醇解性能。为了提高抗氧剂的物理损耗性能,制备了纳米二氧化硅表面负载抗氧剂,并采用红外光谱法研究了接枝结构。
关键词: 绝缘轨距块;玻璃纤维增强尼龙;抗氧剂负载
中图分类号: TQ327. 1;U214. 72 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8798(2012)03-0227-05

Research on high-speed rail insulated gauge blocks with reinforced nylon

TANG You-qian, TANG Jiao, TANG Xiao, QI Wei, LI Xiao-lin, YU Jie-qian, YUAN Zu-long
(Tiantai Xianghe Industrial Co., Ltd., Tiantai 317200, China)

Abstract: The matrix composite materials with good process performance and high mechanical strength were prepared by blending nylon in different viscosities and glass fiber in different diameters. The effects of diameter, type and content of the glass fibers on composite properties were studied. The resistance to alcoholysis performances of ordinary glass and E-glass fiber were compared. The experimental results indicated that the composites have excellent high temperature resistance and good tolerance to alcoholysis. In order to improve the performance of the physical loss of antioxidants, the antioxidants loading on the surface of nano-silica particles were prepared and the graft structure was studied with infrared spectroscopy.
Key words: insulated gauge block; glass fiber reinforced nylon; antioxidant load

高速铁路近年在中国得到了快速发展,根据铁道部高速铁路客运专线建设规划,仅“十一五”期间,国内陆续开工建设的客运专线就有 9 800 km,2020 年以前将达到 12 000 km,总投入资金将在 1. 25 万亿

元。高速铁路轨道扣件系统是实现钢轨与轨下基础可靠联结的系统组合,既要实现联结的可靠性和稳定性,又要保证轨道的弹性和刚性^[1-4]。其基本结构主要由绝缘轨距块、防震弹性垫板、弹条、铁垫板、T 形螺栓、螺母、垫圈、绝缘缓冲垫板、绝缘弹性垫层、锚固螺栓、弹性垫圈、调节垫层及预埋绝缘套管等部件组成。扣件系统结构示意图见图 1。

在上述部件中,绝缘轨距块是高速铁路扣件系统关键零部件之一。高速列车在轨道上行驶时会有很大的动力效应,要使坐在高速列车上更舒适、更安稳,对绝缘轨距块就提出了更高的要求,要求绝缘轨距块具有强度高、韧性好、自润滑性、耐磨性好等性能,而且还对绝缘电阻及静刚度有更高的要求。

尼龙(PA)自 20 世纪 50 年代开发成功以后,已成为五大工程塑料中产量最大、用途最广、品种最多的重要高分子材料。PA 既具有优良的力学性能和电气性能,又具有良好的耐磨性、耐油性、自润滑性和耐腐蚀等性能。但是 PA 价格一直居高不下,为了降低成本,同时提高材料的力学性能,对 PA 的改性研究较多^[5-7],其中采用玻璃纤维增强 PA 就是一种常见的方法。目前,国外几大知名公司都有相关的材料,如 DSM 公司的 30%玻璃纤维增强高流动性 PA6,拜尔公司的高熔体强度的 PA6,罗地亚公司的 TECHNYL C218V30Black(PA6GF30)和 A218V30Black(PA66GF30)等。

然而,对于高性能增强 PA,中国还是主要依靠进口,这需耗费大量外汇。因此,开发出高速铁路 PA 专用材料,对提升中国工程塑料及下游高铁行业的技术水平,改善产业结构,有着重要的经济和社会意义。

1 材料与实验方法

1.1 PA 基体树脂

首先选用 4 种牌号的 PA 基体树脂:荷兰 DSM F223、巴陵化纤、日本宇部、新加坡南洋 1013B,分别测定 PA 的端基含量和力学性能;考察不同黏度的 PA 及其复配对材料的机械性能及加工性能(流动性)的影响。

1.2 玻璃纤维对 PA 的增强作用

选用 3 种不同直径的玻璃纤维,研究玻璃纤维种类和含量对复合材料性能的影响;对比普通玻璃纤维和无碱玻璃纤维对复合材料的耐醇解性能影响。

1.3 抗氧剂的负载化

合成了纳米二氧化硅表面负载抗氧剂,提高抗氧剂的物理损耗性能。

2 实验结果与讨论

2.1 PA 基体树脂的优选与复配

2.1.1 各种牌号 PA 的端基含量和性能

PA 分子链上的端基(端胺基、端羧基)含量对其性能的影响在于,端羧基含量的减少,有助于提高材料的耐水解(醇解)性能,且对 PA 热氧降解有一定抑制作用。笔者分别测定了各种牌号 PA6 的端基含量,其结果如表 1 所示。

由表 1 可见,荷兰 DSM F223 的端羧基含量最高,达 106.57 mmol/kg,而巴陵化纤 YH3200 的端羧

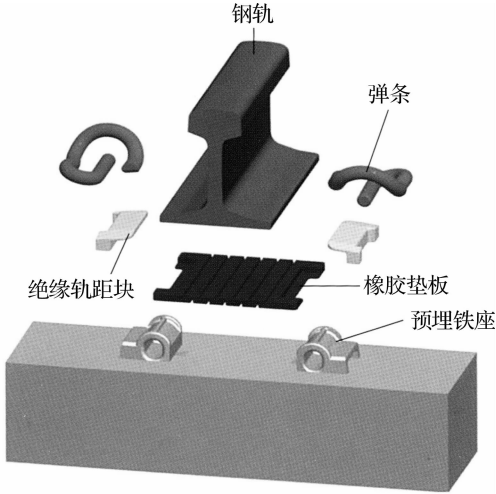


图 1 弹条 IV 型扣件组装零件图

Fig. 1 Assembly parts diagram of elastic type IV fastener

基含量最低,仅有 52.07 mmol/kg;日本宇部 1013NW8 的端胺基含量最高,达 61.44 mmol/kg,巴陵化纤 YH3200 端胺基含量最低,仅有 41.47 mmol/kg。考虑到端胺基对 N-烷基胺的热氧化有稳定作用,而羧酸端基能引发氢过氧化物的分解和加快酮与氢过氧化物反应的速率,因此选择端胺基含量相对较高,而端羧基含量相对较低,同时具有较好力学性能的 PA 作为基体树脂。

表 1 各种 PA6 牌号的端基含量与性能

Table 1 PA6 grades based on end group content and performance

PA6 牌号	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	端羧基含量/(mmol·kg ⁻¹)	端胺基含量/(mmol·kg ⁻¹)
日本宇部 1013B	75	110	92.48±1.34	55.24±0.03
日本宇部 1013NW8	80	110	96.07±2.78	61.44±0.69
新加坡南洋 1013B	80	115	67.48±1.24	55.86±0.05
荷兰 DSM F223	90	110	106.57±3.55	54.76±0.02
巴陵化纤 YH800	61	87	65.84±2.23	45.87±0.19
巴陵化纤 YH3200	65	86	52.07±0.73	41.47±0.06

2.1.2 不同黏度的 PA 及其复配对复合材料性能的影响

主要考察了不同黏度的 PA 及其复配对材料的机械性能及加工性能(流动性)的影响,其结果如表 2 所示。

表 2 PA6 特性黏度对 PA6/30%GF 复合材料性能的影响

Table 2 Effect of PA6 intrinsic viscosity on PA6/30% GF composite performance

黏度/(g·mL ⁻¹)	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ MPa	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	无缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	MFR/ (g·10 min ⁻¹)
2.4	165.1	215	8 018	15.0	72	13.5
2.8	175.3	228	8 526	18.4	82	4.7
2.4/2.8(2:1)	171.3	225	8 157	17.8	78	10.7

由表 2 可知,当 PA 黏度较大时,材料的机械强度较高,但加工流动性较差;当 PA 黏度较小时,材料的机械强度较低,但加工流动性较好;中、低黏度 PA 复配时,材料具有较好的综合性能。在成形大制件或薄壁制件时,为了使其具有较好的机械性能和加工性能,往往采用中、低黏度的材料按照不同比例复配,以解决加工性和机械强度的矛盾问题。

2.2 玻璃纤维的优选与处理

按照玻璃纤维的直径、表面处理剂的不同,玻璃纤维的性能和功能相差很大,特别是某些通过特殊处理的玻璃纤维,往往具有特殊的功能。以下考察了不同直径、不同种类的玻璃纤维及处理对复合材料性能的影响。

2.2.1 玻璃纤维直径对复合材料性能的影响

由表 3 可知,玻璃纤维直径越小,材料的机械强度越高,加工性能也越好。但玻璃纤维直径低于 10 μm 时,其价格大幅度上升,因此,采用性价比较高的直径为 11 m 的玻璃纤维比较经济。

表 3 玻璃纤维直径对 PA/30%GF 复合材料性能的影响

Table 3 Effect of glass fiber diameler on PA6/30% GF composite performance

玻璃纤维直径/ μm	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ MPa	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	无缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	MFR/ (g·10 min ⁻¹)
13	160.1	210.2	7 469	12.1	68	9.1
11	171.3	225.0	8 157	17.8	78	10.7
7	200.3	263.6	9 826	21.3	97	14.7

注:PA 2.4/2.8(2:1)黏度。

2.2.2 玻璃纤维对 PA 的增强作用

考察了玻璃纤维用量对 PA 力学性能的影响规律,结果如图 2、3、4 所示。从图中可以看出,随玻璃纤维用量增加,PA 的拉伸强度、弯曲强度和模量显著增加,表明玻璃纤维对 PA 具有增强作用。

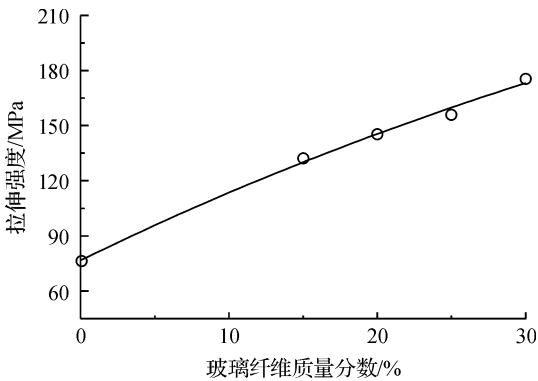


图 2 玻璃纤维质量分数对 PA6 拉伸强度的影响

Fig. 2 Effect of glass fiber content of PA6 on tensile strength

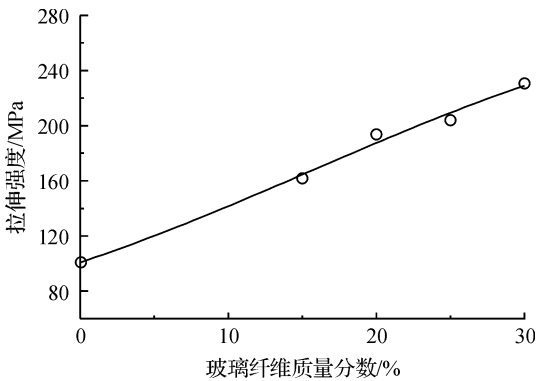


图 3 玻璃纤维质量分数对 PA6 弯曲强度的影响

Fig. 3 Effect of glass fiber amount of PA6 on flexural strength

2.2.3 玻璃纤维种类对复合材料性能的影响

普通玻璃纤维含碱,碱会促进 PA 的水解或醇解,从而降低复合材料的性能。

由表 4 可知,采用无碱玻璃纤维后,复合材料的耐醇解性能大幅度提高。如果没有添加特殊助剂或无碱玻璃纤维,复合材料的耐醇解性能很差,不能满足绝缘规矩块对复合材料的性能要求;而添加无碱玻璃纤维后,复合材料的耐醇解性能大幅度提高。

2.3 抗氧化剂的负载化

低分子量的抗氧化剂易因迁移、抽提、挥发等物理作用而损耗,从而影响高分子材料的抗氧化性。目前的发展趋势是提高抗氧化剂的相对分子质量、降低挥发性、提高抗氧化效率,使其更适合于在较高温度下加工和长期使用。为此,合成了纳米二氧化硅表面负载抗氧化剂以解决抗氧化剂的物理损耗问题。由于抗氧化剂负载于纳米二氧化硅的表面,这就使其不易通过迁移和挥发引起物理损耗,且其分子中含有大量抗氧化基团,保证抗氧化效果,同时纳米二氧化硅比表面积大、稳定性好,是可靠的负载化基体材料。纳米二氧化硅表面含有大量羟基,用硅烷偶联剂表面改性后,即可经化学反应将抗氧化剂分子接枝到纳米二氧化硅表面。

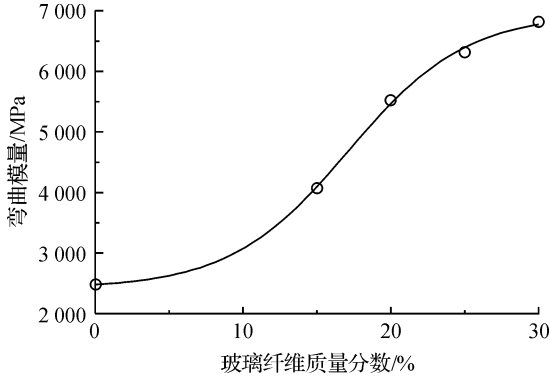


图 4 玻璃纤维质量分数对 PA6 弯曲模量的影响

Fig. 4 Effect of glass fiber amount of PA6 on flexural modulus

表 4 玻璃纤维种类对 PA66/30%GF 复合材料性能的影响

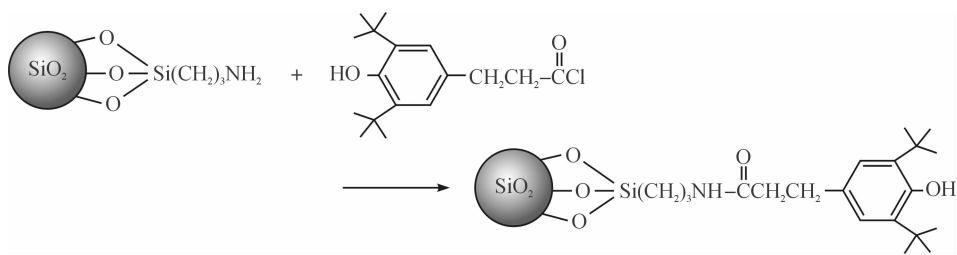
Table 4 Effect of fiberglass types on PA6/30% GF composite performance

材料	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ MPa	冲击强度($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)		$\text{MI}/(\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1})$ 275 °C, 2.16 kg
				缺口	无缺口	
普通玻璃纤维	172.5	237.1	8 217	11.2	65	22.1
无碱玻璃纤维	178.0	235.0	8 673	12.7	68	15.3

材料	在乙二醇(分析纯), (135±2)°C 浸泡 48 h 后		
	弯曲强度/MPa	球压痕硬度/MPa	外观
普通玻璃纤维	52	41	表面破裂
无碱玻璃纤维	88	76	少量裂纹

2.3.1 纳米二氧化硅表面负载受阻酚抗氧剂的制备

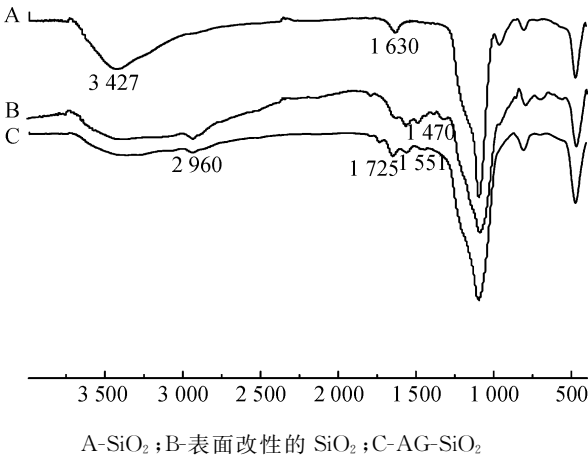
表面含有胺基的改性纳米二氧化硅与 AG-Cl 反应得到负载化的抗氧剂 AG-SiO₂。反应过程如下：



2.3.2 红外光谱表征

原料二氧化硅及提纯后各步产物采用 KBr 压片法测定,摄谱范围 4 000~400 cm⁻¹。

图 5 所示,未改性二氧化硅的特征峰为 3 427 cm⁻¹ 的 O—H 伸缩振动峰和 1 630 cm⁻¹ 的 O—H 弯曲振动峰。纳米二氧化硅表面负载受阻酚抗氧剂后在 3 000 cm⁻¹附近出现 C—H 伸缩振动吸收峰,说明有机基团已成功接枝上去。1 725 cm⁻¹处尖峰是羰基峰,901 cm⁻¹是苯环取代后的弯曲振动峰,证明有苯环结构的 AG 接枝成功。



A-SiO₂;B-表面改性的 SiO₂;C-AG-SiO₂

图 5 纳米二氧化硅表面负载受阻酚抗氧剂各步产物红外光谱图

3 结 语

通过优选 PA 基体树脂及通过不同黏度的基料复配,使得材料具有较好的加工性能和机械强度;同时选择具有特殊功能的玻璃纤维型号,使得复合材料具有优异的耐高温性能和较好的耐醇解性能。合成了负载化抗氧剂,为提高材料的长期耐高温稳定性能提供了技术依据。

参考文献：

[1] 盛伟,付传锋. 高速铁路扣件系统的类型与应用[J]. 金属加工,2010(7):31-35.

[2] 肖俊恒. 客运专线无砟轨道扣件系统技术研究[J]. 中国铁路,2009(2):44-47,54.

[3] 张岷. 双块式无砟轨道桥梁梁端扣件系统力学分析[J]. 铁道工程学报,2009,2(125):56-59,63.

[4] 宿国英,邓娇,刘刚. 超高分子量聚乙烯在小阻力扣件系统中的应用[J]. 山西建筑,2010,36(13):141-142.

[5] 孙洲渝,Woude J, Lai S,等. 玻璃纤维增强尼龙 66 长期老化性能研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(10):56-60.

[6] 张玲,杨建民,冯超伟,等. 表面复合纳米 SiO₂ 和碳纳米管玻璃纤维增强尼龙 6 的结构与性能[J]. 高分子学报,2010,11(11):1333-1339.

[7] 宋龙梅. 玻璃纤维增强尼龙复合材料的力学性能[J]. 农机使用与维修,2011(2):117.