

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.017

生物基 PA56/512 于 GF/PA66 复合材料轨道扣件的应用

甘典松¹, 刘跃军¹, 欧阳环², 胡天辉²

(1. 湖南工业大学先进包装材料与技术湖南省重点实验室, 湖南株洲 412008; 2. 株洲时代工程塑料实业有限公司, 湖南株洲 412008)

摘要: 采用熔融共混法制备了玻璃纤维(GF)/尼龙 66 (PA66)/生物基尼龙 56/512 (PA56/512)共聚物复合材料。考察了生物基 PA56/512 共聚物对复合材料综合性能的影响及其于轨道扣件产品应用效果。结果表明, PA56/512 共聚物能明显改善复合材料的加工流动性能, 促进 GF 的包覆及分散; 提升复合材料的耐低温性能; 解决 GF/PA66 复合材料吸水率偏高的问题。当 PA56/512 共聚物质量分数为 20% 时, 复合材料的综合性能最佳。PA56/512 共聚物的加入, 提高了轨道扣件产品的绝缘性能、改善了制品外观, X 射线测试结果表明, 产品内部无气孔, 满足轨道交通领域的应用要求。PA56/512 共聚物的引入解决了传统尼龙复合材料吸水率高、强度与低温韧性无法兼顾问题, 大幅拓宽了轨道扣件的应用范围。

关键词: 生物基尼龙; 尼龙 56/512 共聚物; 玻璃纤维; 熔融共混; 轨道扣件

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0117-05

Application of bio-based PA56/512 copolymer in track fasteners of GF/PA66 composites

GAN Diansong¹, LIU Yuejun¹, OUYANG Huan², HU Tianhui²

(1. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China; 2. Zhuzhou Times Engineering Plastics Industrial Co., Ltd., Zhuzhou 412008, China)

Abstract : Glass fiber (GF)/polyamide 66 (PA66)/bio-based polyamide 56/512 (PA56/512) copolymer composites were prepared by melt blending method. The effect of bio-based PA56/512 copolymer on the comprehensive properties of the composites and its application in track fastener products were investigated. The results show that PA56/512 copolymer can obviously improve the processing flow properties of the composites and promote the coating and dispersion of the glass fibers. The low temperature resistance of the composites can be improved, and the problem of high water absorption of the GF/PA66 composites can be solved. The comprehensive performances of the composite are the best when the mass fraction of PA56/512 copolymer is 20%. The addition of PA56/512 copolymer improves the insulation performance and appearance of the track fastener. X-ray testing results show that there is no porosity inside the product, which meets the application requirements in the field of rail transit. The problems of high water absorption and inability to balance the strength and low temperature toughness of traditional polyamide composites are solved with the introduction of PA56/512 copolymer, and the application range of track fasteners is greatly expanded.

Keywords : bio-based polyamide ; PA56/512 copolymer ; glass fiber ; melt blending ; track fastener

高速铁路轨道扣件作为固定钢轨的关键部件, 在列车高速运行状态下阻止钢轨相对于轨枕发生横纵向移动, 起到保持轨距、实现高度绝缘、平稳舒适运行的作用^[1-2]。近年来我国高速铁路不断向国内外市场发展, 实施地域跨幅辽阔, 从高温、高湿赤道地区到纬度高或海拔高的极寒区域^[3-4], 不同恶劣自然环境对轨道扣件提出了更高的要求。自从Ⅲ

型扣件系统后, 国内市场广泛采用玻璃纤维(GF)/尼龙 66 (PA66)增强增韧复合材料^[5-7], 其具有质轻、高强、高刚、耐热、自润滑等特点^[8], 但传统的高速铁路专用尼龙复合材料及相关扣件普遍存在吸水率高、强度与低温韧性无法兼顾等缺点^[4,9]。长碳链尼龙具有常规尼龙所不具备的吸水率低、耐低温性突出、尺寸稳定性好、抗疲劳优异等独特优点^[10], 笔者

通信作者: 刘跃军, 教授、博导, 主要研究方向为材料成型加工

收稿日期: 2024-04-01

引用格式: 甘典松, 刘跃军, 欧阳环, 等. 生物基 PA56/512 于 GF/PA66 复合材料轨道扣件的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 117-121.

GAN Diansong, LIU Yuejun, OUYANG Huan, et al. Application of bio-based PA56/512 copolymer in track fasteners of GF/PA66 composites [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 117-121.

在传统轨道扣件用复合材料基础上引入带长碳链的生物基尼龙56/512(PA56/512)共聚物,旨在研究PA56/512共聚物的引入对复合材料性能的影响,同时评估引入PA56/512共聚物后复合材料轨道扣件的性能和外观,为生物基PA56/512共聚物在轨道扣件上的深入应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66树脂:EPR27,神马实业股份有限公司;

生物基PA56/512共聚物:PA56与PA512的物质的量比为1:1,自制^[1];

聚烯烃弹性体(POE)接枝物:W1-E,厦门科艾斯塑胶科技有限公司;

GF:568H,中国巨石股份有限公司;

抗氧剂:1010,天津利安隆新材料股份有限公司;

抗氧剂:168,天津利安隆新材料股份有限公司;

润滑剂:TAF 212,中山市博润商贸有限公司;

成核剂:CAV102,科莱恩化工(中国)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:NS-53,南京橡胶机械厂;

注塑机:WG80C,无锡格兰机械有限公司;

万能材料试验机:QT/10,美国MTS公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50,承德市试验机厂;

熔体流动速率(MFR)测试仪:ZRZ1452,美特斯工业系统(中国)有限公司;

干燥箱:GT7024-NA2,高铁检测仪器有限公司;

高速混合机:GH-10,北京塑料机械厂;

扫描电子显微镜(SEM):LEO1530VP,德国LEO公司;

X射线检测仪:ACCEXP T100,湖南艾克赛普测控科技有限公司;

低温箱:意大利Atsfoor公司。

1.3 试样制备

1.3.1 复合材料的制备

固定GF质量分数为33%,增韧剂质量分数为4%,润滑剂质量分数为0.4%,抗氧剂质量分数为0.4%,成核剂质量分数为0.2%。PA56/512共聚物及PA66分别在110℃下热风干燥4h。将干燥后的PA56/512共聚物及PA66分别按0:62,5:57,10:52,20:42,30:32的质量比(对应的复合材料中PA56/

512共聚物质量分数分别为0%,5%,10%,20%,30%)与其他助剂按照配方准确称量,放入高速混合机中混合均匀,混合时间为5min,将混合好的材料通过双螺杆挤出机熔融混合挤出后经过水冷、切粒、干燥后得到生物基GF/PA66/PA56/512复合材料,其中GF通过侧喂料计量喂入。挤出机温度依次为240,255,265,275,270,270,260,260,250℃。

1.3.2 测试样条的制备

将上述经熔融共混挤出的尼龙复合材料通过注塑机制成标准的测试样条,注塑温度依次为230,275,285,290,280℃。

1.3.3 轨道交通扣件的制备

将上述经熔融共混挤出的尼龙复合材料用注塑机制成轨道扣件成品,注塑温度依次为240,275,285,300,305℃。

1.4 测试与表征

拉伸性能按GB/T 1040.2-2022测试,拉伸速率为50mm/min;

弯曲强度按GB/T 9341-2008测试,测试速率为2mm/min;

吸水率按GB/T 1034-2008测试,吸水环境温度为23℃、相对湿度为50%;

简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试,分为常温23℃和低温-30℃;

熔体流动速率(MFR)按GB/T 3682.1-2018测试,测试条件为275℃,2.16kg;

SEM观察与表征按GB/T 16422.3-1997进行;

体积电阻率按GB/T 1410-2006测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的加工性能

采用MFR评估不同PA56/512共聚物含量的复合材料熔体的流动性,结果如图1所示。由图1可以看出,生物基PA56/512共聚物可明显提升复合材料的熔体流动性,这一点在共聚物质量分数达到5%时就已经体现。当共聚物质量分数达到10%时,相比未添加共聚物,复合材料的MFR由16g/10min提升至26g/10min,提升了62%;当共聚物质量分数分别增加至20%和30%时,复合材料的MFR分别提升了90%和140%。一方面是因为共聚物的熔点较PA66低,PA66熔点为263℃,而共聚物的熔点为163℃(PA56与PA512物质的量比为1:1时),测试温度(275℃)与熔点之间温度差更大,材料表现

出更好的流动性;另一方面是因为共聚物的结晶度更低,这对提高复合材料流动性有一定帮助,这一优势在产品外观的浮纤控制上也有体现。

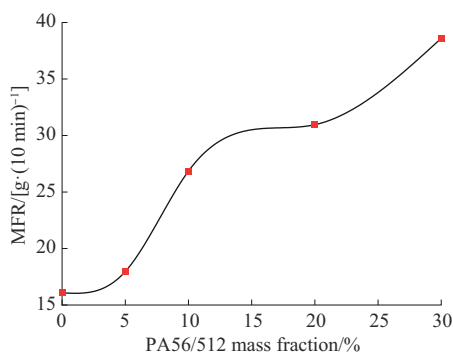


图1 PA56/512含量对复合材料MFR的影响

Fig. 1 Effect of PA56/512 content on MFR of composites

2.2 复合材料的力学性能

2.2.1 复合材料的拉伸性能

生物基PA56/512共聚物兼顾常规聚酰胺高强度、高熔点、耐磨等优点,同时具有可降解、吸水率低、尺寸稳定性好及优异的韧性和绝缘性能。为此,测试了不同PA56/512共聚物含量的复合材料拉伸性能,结果如图2所示。

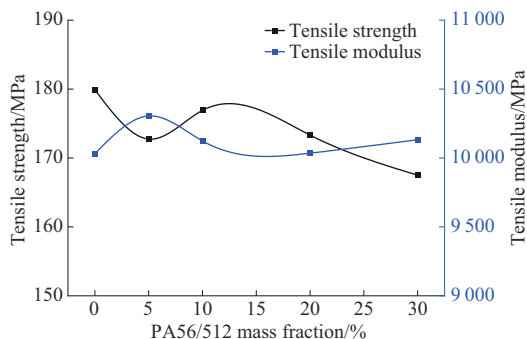


图2 PA56/512含量对复合材料的拉伸强度与拉伸弹性模量的影响

Fig. 2 Effect of PA56/512 content on tensile strength and modulus of composites

由图2可以看出,不同含量生物基PA56/512共聚物的尼龙复合材料拉伸强度与拉伸弹性模量与未加PA56/512共聚物的GF/PA66复合材料基本保持一致,说明添加一部分共聚物的复合材料仍能拥有优良的强度与刚性,满足轨道扣件标准TB/T 3395和TB/T 3570拉伸强度 ≥ 150 MPa的要求。

2.2.2 复合材料的韧性与耐低温性能

生物基PA56/512共聚物因分子链更长,具有更优异的韧性及耐低温性能,测试了不同PA56/512共聚物含量的复合材料常低温冲击性能,结果如图3所示。由图3看出,当生物基PA56/512共聚物含量

较低时,复合材料的缺口冲击强度基本维持不变,当共聚物质量分数提升至10%时,复合材料的缺口冲击强度得到有效提升,当PA56/512质量分数提升至20%后,复合材料的缺口冲击强度增加相对缓和;同样,-30℃低温冲击也有类似规律。这是由于在原GF/PA66复合材料的基础上引入了柔性的长碳链的十二酸,使整个分子链更加柔顺,链段运动所需活化能较低,能够在较低温度下被激发产生运动,从而提升了复合材料的韧性以及低温耐寒性能^[4]。

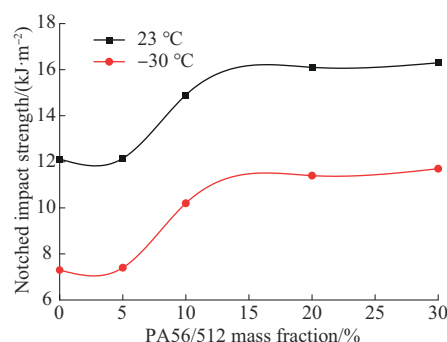


图3 PA56/512含量对复合材料的缺口冲击强度(23℃和-30℃)的影响

Fig. 3 Effect of PA56/512 content on notched impact strength (23℃ & -30℃) of composites

2.3 复合材料的吸水性能

将标准试样置于温度23℃、相对湿度50%的标准环境中,通过测试试样随时间延长而增加的质量来评估材料的吸水率,结果如图4所示。由图4看出,PA56/512共聚物的加入明显有助于降低复合材料的吸水率,且复合材料的吸水率随PA56/512含量的增加而不断下降。由于聚酰胺树脂具有强极性的酰胺基团,酰胺基团遇上水分子后极易形成氢键^[12],PA56/512共聚物因分子链更长,酰胺基团密度更低,从而降低了复合材料的吸水性,同时,因碳链更长,链段的柔韧性更好,故复合材料具有更优异

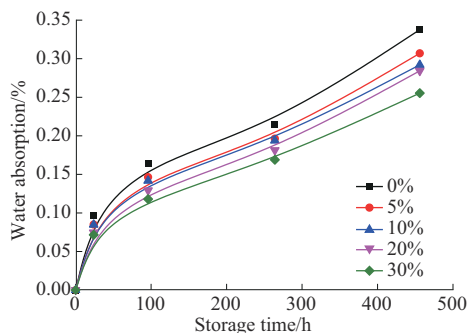


图4 PA56/512质量分数对复合材料的吸水率的影响

Fig. 4 Effect of PA56/512 mass fraction on water absorption of composites

的耐寒性能。

2.4 复合材料的相态结构分析

图5为不同生物基PA56/512共聚物含量的复合材料低温脆断断面的SEM照片,其中灰色基体为聚酰胺,白色棒状为GF。从图5明显可以看出,GF均匀地分布在树脂基体中,且与树脂基体有较好的相容性,GF得到很好的浸润与包覆。共聚物的加入有利于提高复合材料的熔体流动性,更高熔体流动性意味着对GF以及其他助剂有更好的浸润、包覆及促进分散的作用,这一优势可以弥补共聚物树脂本身力学性能偏低性能缺陷,确保复合材料具备优异的综合性能^[9]。

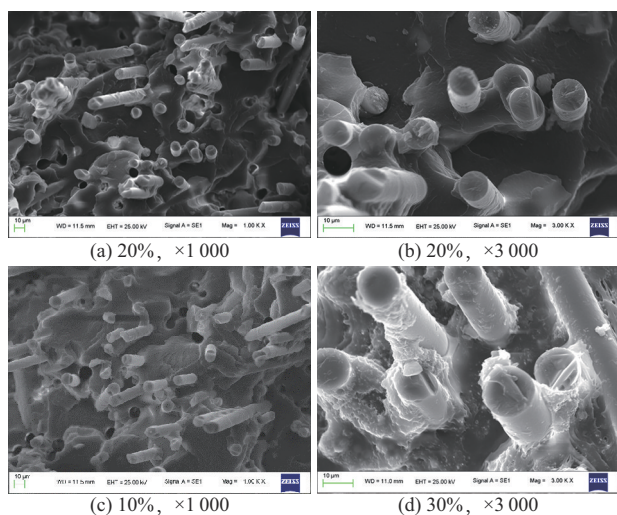


图5 不同PA56/512质量分数的复合材料断面SEM照片

Fig. 5 Fracture surface SEM images of composites with different PA56/512 mass fractions

2.5 复合材料于轨道扣件产品应用评估

2.5.1 轨道扣件的体积电阻率

轨道扣件因与高压线路接触,对其绝缘性能有一定的要求,图6为不同生物基PA56/512共聚物含量的轨道扣件产品的体积电阻率随放置时间的变化。由图6可知,轨道扣件体积电阻率随放置时间的延长而不断下降。聚酰胺作为极性高分子,水分子的存在将会增加聚酰胺的极化度,同时其极性基团(酰胺基团)在极性水分子的作用下将会导致分子间库仑力降低,极性基团可能发生本征解离,提供导电离子。因此吸水率的增加将会导致聚酰胺复合材料电阻率的降低^[13]。

同时也可观察到,PA56/512共聚物的加入可提升轨道扣件的体积电阻率,且随着PA56/512共聚物含量的增加,轨道扣件的体积电阻率也呈现明显的

上升趋势。这可归因于PA56/512共聚物的加入降低了轨道扣件用复合材料的吸水率。

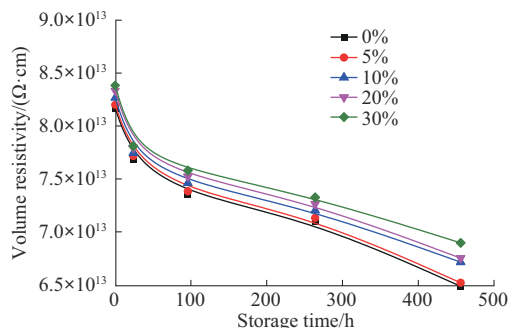


图6 不同PA56/512质量分数的轨道扣件体积电阻率随放置时间的变化

Fig. 6 Changes of volume resistivity of track fasteners with storage time under different PA56/512 mass fractions

2.5.2 轨道扣件产品内部气孔观察

轨道扣件是固定钢轨的重要部件,其耐疲劳性直接关系到高速铁路的运行安全。产品内部结构的致密性是影响产品抗疲劳性能的关键因素,微小的气孔都是影响产品使用寿命的致命缺陷。通过X射线测试来监测轨道扣件内部是否存在气孔,如图7所示。由图7可以看出,由不同PA56/512共聚物含量的复合材料所制得的扣件制品内部材质均一致密,并未发现明显的孔洞等缺陷,满足轨道交通领域产品应用要求。

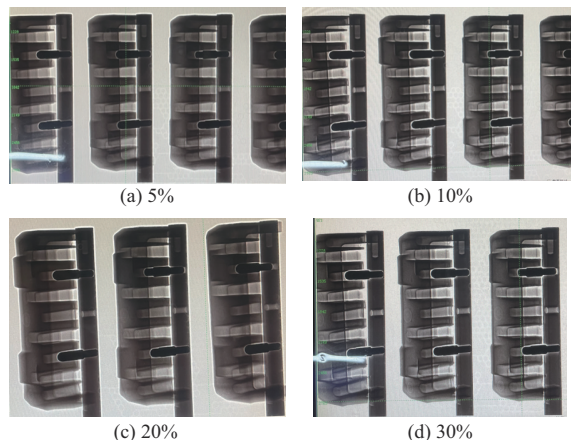


图7 不同PA56/512共聚物质量分数的轨道扣件X射线检测图片

Fig. 7 X-ray testing images of track fasteners with different PA56/512 mass fractions

2.5.3 轨道扣件外观

轨道扣件产品要求高强、高模、高韧,体系的GF含量较高,同时需要添加增韧剂提高材料的耐低温性能,因而材料的流动性一般。图8中1#~5#分别为PA56/512共聚物质量分数为0%,5%,10%,20%,

30%的轨道扣件产品外观图片。由图8可以看出,1#表面有明显的浮纤,随着共聚物含量越来越高,从1#到5#产品表面浮纤控制依次变好,即含有PA56/512共聚物的复合材料制得的产品外观更为出色。其主要原因在于,添加了PA56/512共聚物的复合材料具有更好的熔体流动性,对GF以及其他助剂有更好的浸润与包覆作用,有利于改善产品表面的浮纤问题;另一方面,PA56/512共聚物结晶度低,树脂基体更容易附在模具与熔体接触的表面,表现出产品表面的浮纤更少、外观更光滑。

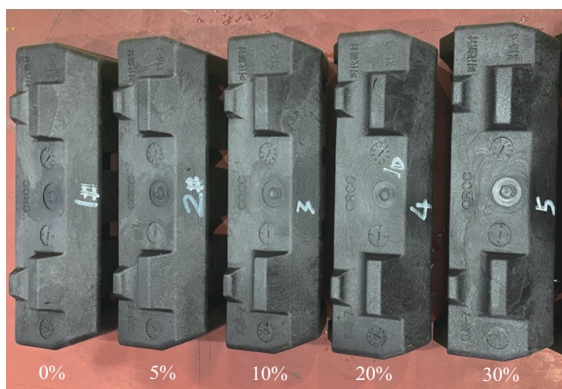


图8 PA56/512共聚物质量分数对轨道扣件产品外观的影响

Fig. 8 Effect of PA56/512 mass fraction on appearance of track fasteners

3 结论

PA56/512共聚物的部分单体来自生物基戊二胺,相比传统石油基尼龙具有环保、节能减排、再生可持续发展等优势^[14]。研究了PA56/512共聚物对高铁轨道扣件用GF/PA66复合材料及制品的影响,所得结论如下。

(1) PA56/512共聚物可明显改善复合材料的综合性能,随着PA56/512共聚物含量的增加,复合材料加工流动性、耐低温性能均逐渐提高,复合材料的吸水率逐渐降低。

(2) PA56/512共聚物的加入,促进了GF的包覆及分散,对复合材料强度的改善弥补了基体树脂强度的不足,综合成本考量,PA56/512共聚物的最佳质量分数为20%。

(3) PA56/512共聚物的加入,提高了轨道扣件产品的绝缘性能及制品外观,且产品内部无气孔,满足轨道交通领域的应用要求。解决了传统复合材料吸水率高、强度与低温韧性无法兼顾问题,大幅拓宽了轨道扣件的应用。

参考文献

[1] 崔永生,李双雯,吴明明,等.高速铁路绝缘块耐环境能力的研究

[J]. 塑料工业,2020,48(3):148-151.

CUI Yongsheng, LI Shuangwen, WU Mingming, et al. Study on environmental resistance of the gauge block of high speed railway [J]. China Plastics Industry, 2020, 48(3):148-151.

[2] 韩志强. 弹条扣件的发展及高速铁路的扣件选择[J]. 山西建筑, 2005(2):131-133.

HAN Zhiqiang. The development of spring bar fastener and the selection of fasteners for high-speed railway[J]. Shanxi Architecture, 2005(2):131-133.

[3] 肖鹏,林金火. 青藏铁路弹条I型扣件绝缘轨距挡板的研制[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9):43-46.

XIAO Peng, LIN Jinhua. Research on insulated block for type I fastener in Qinghai-Tibet railway[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(9):43-46.

[4] 伦瑞欣. 生物基长碳链尼龙纤维的制备及结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.

LUN Ruixin. Preparation and structural properties of bio-based long carbon chain nylon fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.

[5] 石建江,邓凯桓,蒋婷婷,等. 改性聚酰胺66在铁道器材中的应用[J]. 铁道建筑, 2008(5):95-97.

SHI Jianjiang, DENG Kaihuan, JIANG Tingting, et al. Application of modified polyamide 66 in railway equipment[J]. Railway Engineering, 2008(5):95-97.

[6] 戴家桐,邵静玲. 聚酰胺复合材料在轨道交通中的应用[J]. 上海塑料, 2013(2):17-23.

DAI Jiatong, Shao Jingling. Application of polyamide composites in railway transportation[J]. Shanghai Plastics, 2013(2):17-23.

[7] 陈国生. 工程塑料在高速铁路上的应用[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(2):22-24.

CHEN Guosheng. Application of the engineering plastics in high-speed rail[J]. Engineering Plastics Application, 1999, 27(2):22-24.

[8] 李春艳. 高速铁路用玻纤增强尼龙66材料性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.

LI Chunyan. Researches on properties of glass fiber reinforced nylon 66 used in high-speed rail[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.

[9] 刘素侠,杜宁宁. 基于尼龙的高速铁路复合材料研究[J]. 江苏科技信息, 2016(32):50-53.

LIU Suxia, DU Ningning. Research on composites for high speed railway based on nylon[J]. Jiangsu Science and Technology Information, 2016(32):50-53.

[10] 伦瑞欣,李发学,王学利,等. 3种生物基尼龙纤维的制备及结构与性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2016, 42(5):669-673.

LUN Ruixin, LI Faxue, WANG Xueli, et al. Preparation of three kinds of bio based nylon fibers and their structure and properties [J]. Journal of Donghua University(Natural Science), 2016, 42(5): 669-673.

(下转第134页)