

二甲醚发动机中燃料与橡胶密封件的相容性研究

李跟宝, 周龙保, 柳泉冰, 潘克煜

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了解决二甲醚燃料在发动机中的密封问题,开展了二甲醚燃料与橡胶密封件的相容性研究.分析了橡胶在二甲醚中溶胀的化学机理,并选出具有不同极性的橡胶材料进行耐二甲醚溶胀及溶胀前后拉断强度、拉断伸长率、硬度等力学性能的对比试验.试验发现:在含润滑添加剂(植物油)的二甲醚燃料中经过 72 h 浸泡后,氟橡胶和丁腈橡胶的溶胀率和力学性能变化均比氟硅橡胶显著;氟硅橡胶在更长时间(40 d)的燃油浸泡后溶胀率最低,力学性能几乎没有变化.试验结果表明,氟硅橡胶可以很好地满足二甲醚发动机对橡胶密封件的要求.

关键词: 二甲醚;橡胶;溶胀

中图分类号: TQ517 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)03-0317-04

Investigation on Compatibility of Rubber Sealing Parts with Fuel in Dimethyl Ether Engine

Li Genbao, Zhou Longbao, Liu Quanbing, Pan Keyu

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The compatibility of rubber sealing parts with Dimethyl ether(DME) in a compression ignition engine was studied. Chemical mechanism of rubber expansion in DME was analysed, and different rubber materials were selected to test the expansion, the tensile strength, the elongation at break, and the hardness. Comparative experiments show that fluorosilicone rubber(FMQ) exhibited little change in its mechanical properties and just a slight expansion was observed after a long time(40 days) immersing in DME blend(DME mixing with vegetable oil as lubricant). The results indicate that FMQ could well meet the material requirement of seals for DME engines.

Keywords: dimethyl ether; rubber; expansion

二甲醚是最简单的醚类化合物,无臭无毒,对金属无腐蚀性,其主要物理化学性质如表 1 所示.对车用柴油机来说,二甲醚的十六烷值比柴油高,自燃温度低,因此更容易被压燃.二甲醚分子结构中没有 C—C 键,只有 C—H 键和 C—O 键,其中氧气的质量分数为 34.8%,在燃烧过程中不完全燃烧产物少,能实现无烟燃烧,有利于减少排放.二甲醚的汽化潜热大,滞燃期短,在燃烧过程中预混燃烧量少,从而有利于降低 NO_x 的排放及燃烧噪声^[1].二甲醚

可以从煤、天然气、生物质中制取,在某种意义上说它是一种可再生燃料.当用煤和天然气大规模生产二甲醚时,其成本可以降低到 1 100 元/t 左右.因此,二甲醚是一种低成本、低排放、燃烧效率高的柴油机代用燃料,具有广阔的应用前景.

二甲醚的沸点为 -24.9 °C,在常温(20 °C)下为气态,因此需要加压(超过其在使用温度下的饱和蒸气压力),使其成为液体在发动机中燃用.这就要求汽车燃油供给系统及油箱必须密封、保压.试验发

现,常用燃油供给系统中的橡胶密封件在长期与二甲醚接触后会发生溶胀老化,力学性能也随之变差而失效.由于二甲醚黏度很低,直接在发动机上燃用会引起精密偶件的磨损,通常需要添加一定比例的润滑剂改善其润滑性能.由于不同的橡胶材料耐不同介质的能力存在差异,因此研究既耐二甲醚又耐润滑剂的密封橡胶有极重要的应用价值.

表 1 二甲醚的主要物理化学性质

性质	二甲醚	柴油
化学分子式	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	C_xH_y
低热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	27.6	42.5
密度/ $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.66	0.84
十六烷值	55~66	40~55
自燃温度/ $^{\circ}\text{C}$	235	250
当量空燃比	9.0	14.6
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-24.9	180~370
汽化潜热/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	410	250

本文依据二甲醚燃料的有关化学特性分析了橡胶溶胀的化学机理,并由西北橡胶设计研究院提供不同种类(具有不同极性)的橡胶材料进行耐二甲醚溶胀试验及开展在二甲醚中浸泡前后的拉断强度、拉断伸长率、硬度 H (邵氏硬度)等力学性能试验.有关研究证明三元乙丙橡胶是耐纯二甲醚的良好密封材料^[2],但对于加有一定比例润滑添加剂(如植物油)的二甲醚燃料来说,三元乙丙橡胶在浸泡一定时间后溶胀较大,而氟硅橡胶在长时间(40 d)浸泡后溶胀率最低,力学性能几乎没有变化,完全可以满足二甲醚发动机对橡胶密封件性能的要求.

1 橡胶材料的耐油机理

1.1 橡胶的耐油性

橡胶制品在各种油类或化学介质中使用,会发生一系列化学或物理的变化,使制品性能变差而损坏.橡胶的耐油性是指其抵抗各种有机介质作用的能力,包括有机溶剂、燃料油、矿物油和润滑油等.当材料接触或浸泡于介质中时,液体从表面逐渐进入材料内部从而发生溶胀.关于耐油性的评价,通常是测定橡胶在试验介质中浸泡一定时间后的体积、质量变化率、张力应变性能和硬度等有关物性变化^[3].目前,我国国家标准中有关硫化橡胶耐油试验的规定均采用国际标准 ISO 1817-1985《硫化橡胶-液体影响的测定》.表 2 列出常见各种橡胶的耐溶剂性能. 万方数据

表 2 各种橡胶的耐溶剂性能^[3]

溶剂类型	适用橡胶
饱和烃	NBR、CR、CO、CSM、ACM、FPM、FMQ
芳香烃	NBR、CR、CO、FMQ、FPM
卤代烃	CO、FMQ、FPM
甲醇	SBR、IR、NBR、CR、EPM、EPDM、CSM、FMQ、FPM
乙醇	IR、SBR、NBR、CR、EPDM、FPM、FMQ
酮、酯类	SBR、CR、EPM、EPDM、CSM

注: NBR 为丁腈橡胶; CR 为氯丁橡胶; CO 为氯醇橡胶; CSM 为酯磺化聚乙烯橡胶; ACM 为丙烯酸酯橡胶; FPM 为氟橡胶; FMQ 为氟硅橡胶; SBR 为丁苯橡胶; EPDM 为三元乙丙橡胶; IR 为异戊二烯橡胶.

1.2 燃料油极性的影响

橡胶的耐油性取决于橡胶的结构和有机介质的化学性质.橡胶与溶剂的相互作用遵循相似相溶的原理,即认为与溶剂极性相近的橡胶容易溶解于该溶剂中,具有相似极性的液体能溶解相同的溶质(即可互溶)^[3],这一原理对于合理地选取试验橡胶具有重要的指导意义.

2 耐纯二甲醚橡胶的试验研究

2.1 试验橡胶的选取

确定二甲醚燃料的极性对选择与之相适应的橡胶材料具有重要的作用.图 1 为二甲醚的分子化学结构示意图.液体二甲醚是一种极性溶剂,其极性是由于分子链中间的氧原子引起的.二甲醚不具有极性分子头,因此它是一种呈弱极性的有机溶剂.

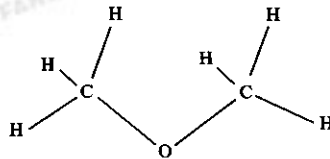


图 1 二甲醚的化学结构

本文选用丁腈橡胶、三元乙丙橡胶和硅橡胶(Silicone)进行耐二甲醚溶胀试验,3种橡胶的极性强弱依次为: NBR > Silicone > EPDM.丁腈橡胶是丙烯腈和丁二烯的共聚物,是最常用的耐油橡胶,它的极性很强且随着丙烯腈含量的增大其极性增加,从而耐油性明显提高.三元乙丙橡胶呈非极性,对各种极性介质有很好的稳定性,在通用橡胶中,三元乙丙橡胶具有最好的耐老化性能.硅橡胶呈弱极性,其耐高低温性能在3种橡胶中最好,这对于汽车发动机

来说相当重要。

2.2 试验结果及分析

3种橡胶的耐二甲醚溶胀试验结果如图2~图4所示。由图2~图4可见,硅橡胶在二甲醚中的溶

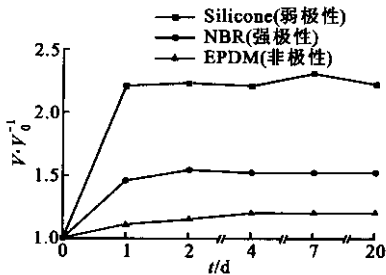


图2 不同橡胶浸泡前后的体积比变化对比^[2]

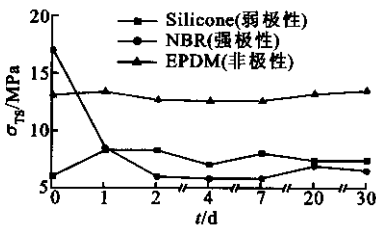


图3 不同橡胶浸泡前后的拉断强度变化对比^[2]

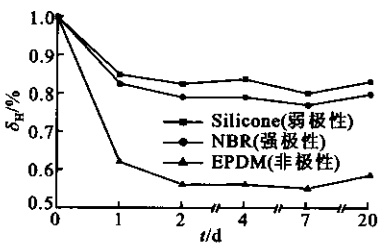


图4 不同橡胶浸泡前后的硬度变化率对比^[2]

胀率最为显著,当其浸泡24 h后,体积膨胀为原来的2.5倍(见图2),因此硅橡胶不耐二甲醚。丁腈橡胶的溶胀率比硅橡胶小,但其拉断强度和硬度降低明显(见图3和图4),这将大大降低其密封性能。三元乙丙橡胶的各项参数均变化不大且比较稳定,显示出良好的耐二甲醚性能。

因此,所试验的3种橡胶耐二甲醚性能的优劣排序依次为:EPDM>NBR>Silicone。根据本文第1节的橡胶材料耐油机理,硅橡胶不耐二甲醚是由于它们的极性相近,三元乙丙橡胶与丁腈橡胶相比,其极性与二甲醚极性的差异最明显,所以耐二甲醚性能最好。从而证明本文采用相似相溶原理来分析橡胶在二甲醚中的溶胀机理是有效的。

3 耐含润滑剂二甲醚的橡胶性能研究

3.1 燃料的极性

二甲醚是一种低黏度液体,试验表明当用纯二

甲醚作为燃料时,燃油系统中的精密偶件磨损很快。改进二甲醚润滑性能的主要方法是在其中加入润滑添加剂。在发动机燃油供给系统中,由于偶件间的间隙很小(约2~4 μm),它的润滑方式主要是边界润滑。在边界润滑中,液体的黏度对润滑的影响很小,起作用的是靠极性分子通过物理吸附或化学吸附在金属表面形成的单分子油膜。试验证明,含有极性分子头的植物油是良好的边界润滑添加剂,在二甲醚中添加一定比例的植物油可以有效降低发动机精密偶件的磨损,同时不会显著改变其良好的燃烧特性^[4]。

有关含润滑剂二甲醚的极性问题上目前尚无明确的阐述,但可以通过不同极性橡胶对其的溶胀差异来初步预测确定。图5表示了氯丁橡胶、天然橡胶(NR)及三元乙丙橡胶在含润滑剂二甲醚中浸泡96 h后的体积变化率(δ_V)。图中三元乙丙橡胶和天然橡胶的溶胀程度明显大于氯丁橡胶。由于三元乙丙橡胶和天然橡胶均为非极性橡胶,而氯丁橡胶则带有一定极性,因此根据相似相溶的原则,初步判断含润滑剂的二甲醚可能具有非极性特征。进一步的耐溶剂试验将以此为依据选取不同试验橡胶,从而优选出最适合实际使用的密封橡胶。

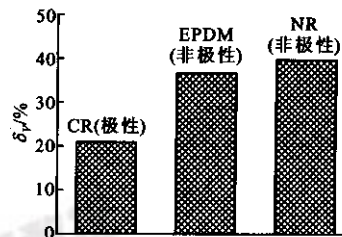
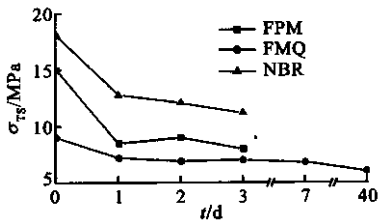


图5 不同橡胶耐含润滑剂二甲醚的溶胀性能(浸泡96 h)

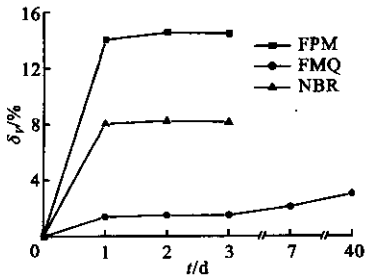
3.2 试验橡胶的选取

依据上述分析,耐含润滑剂二甲醚的橡胶应具有较强的极性,因此进一步的试验没有选择非极性橡胶(如三元乙丙橡胶、天然橡胶等)及弱极性橡胶(如硅橡胶、氯丁橡胶等)。兼顾橡胶的其他力学性能及其在车用发动机中的使用环境,本文选用丁腈橡胶、氟橡胶及氟硅橡胶进行耐溶剂试验。图6为上述橡胶的拉断强度、体积变化率、拉断伸长率(ϵ_{EAB})、硬度等参数与试验时间的变化关系。

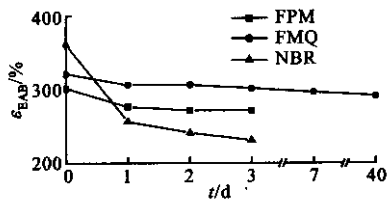
对于氟橡胶和氟硅橡胶来说,橡胶分子结构中在侧链上由氟原子取代了原有的氢原子,因而大大增强了橡胶的极性。如表2所示,氟橡胶和氟硅橡胶对众多化学溶剂均有很好的稳定性。氟橡胶具有较



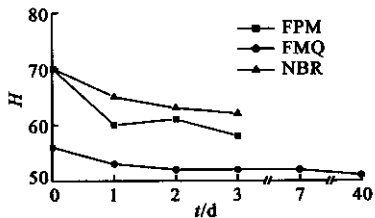
(a) 拉断强度随浸泡时间的变化



(b) 体积随浸泡时间的变化



(c) 拉断伸长率随浸泡时间的变化



(d) 硬度随浸泡时间的变化

图6 不同橡胶耐含润滑剂二甲醚的性能对比

好的力学性能、拉断强度和硬度。氟硅橡胶在保持了硅橡胶的一系列优良性能的基础上,同时又具有氟橡胶的耐油性、耐溶剂性。它与氟橡胶相比,耐油性相当,耐寒性、耐压缩永久变形性更优,而且从高温到低温都显示出了优良的性能,是一种理想的耐油橡胶。

3.3 试验结果及分析

如图6所示,3种橡胶在一定时间浸泡后均有不同程度的溶胀,但其溶胀的程度比图5所示的三元乙丙橡胶和天然橡胶的溶胀大大降低,溶胀率大小的排序依次为 FMQ>NBR>FPM。拉断强度和

拉断伸长率反映了橡胶材料的机械性能。对于这2项指标,氟硅橡胶在较长试验时间后变化不大,性能最优,而丁腈橡胶和氟橡胶均有明显的降低。氟硅橡胶的硬度变化在3种橡胶中表现最为稳定。

综合考虑后,耐含润滑剂的二甲醚性能的排序依次为:FMQ>NBR>FPM。在40d长期浸泡试验后,氟硅橡胶的溶胀率保持在很低的水平,力学性能没有明显变化且随时间变化始终保持稳定。因此,可以认为氟硅橡胶是耐二甲醚燃料性能优异的橡胶材料。

氟硅橡胶性能优异,但目前在国内市场由于成本较高,尚处于推广应用阶段。相比之下丁腈橡胶虽然性能不及氟硅橡胶,但因为应用广泛而且存在价格上的优势,因此建议在二甲醚作为汽车代用燃料的推广应用时期,可以选用丁腈橡胶来作为密封材料,待形成一定规模后,在降低使用成本的基础上逐步推广密封用氟硅橡胶,将会进一步提高橡胶件的密封性能。

4 结论

(1)对于车用二甲醚燃料来说,采用相似相溶原理来分析并选取密封橡胶材料的方法是适当的。

(2)纯二甲醚的黏度很低,添加一定比例的植物油可以有效降低发动机的精密偶件磨损,添加比例较小时不会明显改变其良好的燃烧性能。极性橡胶(氟硅橡胶)耐含植物油二甲醚燃料的性能优异,是二甲醚汽车燃料供给系统较为理想的密封材料。

参考文献:

- [1] 王贺武,周龙保,陈鸿雁,等. 柴油机燃用二甲醚的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2000, 6(3): 200-204.
- [2] Lee D Y. Measurements of bulk modulus and durability of O-rings for DME[A]. International Conference for Automotive Engineering[C]. Postech, Korea; Kookmin University, 2003. 83-104.
- [3] 傅正. 橡胶材料性能与设计应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 董红义. 液体二甲醚(DME)加有不同润滑添加剂燃料润滑性能的评价与研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2004.

(编辑 王焕雪)