

INTERACTION TESTING OF RAPESEED METHYL ESTERS AND THEIR BLENDS WITH DIESEL FUEL ON ELASTOMERS

Kazimierz Baczewski

*Military University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering
Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw, Poland
tel.: +48 22 6839759, fax: +48 22 6837370
e-mail: k.baczewski@wme.wat.edu.pl*

Abstract

Several elastomers used as seals not compatibility with fatty acid methyl esters (FAME). The paper presents the results of laboratory investigations of five various elastomers (polyethylene rubber, fluorine rubber, butadiene–acrylonitrile rubber, epichlorodidrine rubber and commercial gasoline–resistant rubber) interaction of rapeseed methyl esters (RME) and their blends with diesel fuel.

The test results showed that the elastomers made of polyethylene rubber and fluorine rubber are compatible with rapeseed methyl esters. The butadiene–acrylonitrile rubber, epichlorodidrine rubber and commercial gasoline–resistant rubber elastomers exhibited changes in physical properties: swelling in crease and hardness reduce in comparison with diesel fuel. Aged rapeseed methyl esters are more active to elastomers in comparison with fresh rapeseed methyl esters.

The blends of rapeseed methyl esters with diesel fuel cause high changes of those elastomers volume, mass and hardness, already for blends contain 5% (by volume) of rapeseed methyl esters in comparison to diesel fuel.

Keywords: *combustion engines, rapeseed methyl esters (RME), diesel fuel, elastomers*

BADANIA WZAJEMNEGO ODDZIAŁYWANIA ESTRÓW METYLOWYCH OLEJU RZEPAKOWEGO I ICH MIESZANIN Z OLEJEM NAPĘDOWYM Z ELASTOMERAMI

Streszczenie

Wiele elastomerów stosowanych na uszczelnienia jest mało odpornych na działanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). W referacie przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych wzajemnego oddziaływania pięciu różnych elastomerów (z polietylenu, z kauczuku fluorowego, z kauczuku butadienowo–akrylonitrylowego, z kauczuku epichlorohydrynowego i handlowej gumy benzynoodpornej) z estrami metylowymi oleju rzepakowego (RME) i ich mieszaninami z olejem napędowym.

Stwierdzono, że próbki elastomerów polietylenowych i z kauczuku fluorowego są odporne na działanie estrów metylowych oleju rzepakowego. Estry metylowe oleju rzepakowego powodują wzrost pęcznienia i spadek twardości elastomerów z kauczuku butadienowo–akrylonitrylowego, z kauczuku epichlorohydrynowego i z handlowej gumy benzynoodpornej. W porównaniu z olejem napędowym zestarzone estry metylowe oleju rzepakowego są bardziej aktywne w stosunku do elastomerów niż świeże estry metylowe oleju rzepakowego.

Także mieszaniny estrów metylowych oleju rzepakowego z olejem napędowym powodują duże zmiany objętości, masy i twardości tych elastomerów, już przy zawartości 5% (objętościowo) estrów metylowych oleju rzepakowego w mieszaninie z olejem napędowym w porównaniu z olejem napędowym.

Słowa kluczowe: *silniki spalinowe estry metylowe oleju rzepakowego (RME), olej napędowy, elastomery*

1. Wstęp

W urządzeniach do magazynowania, transportowania i dystrybucji paliw oraz w układach zasilania paliwem pojazdów stosuje się wiele różnych materiałów konstrukcyjnych, w tym elastomery jako uszczelnienia. Wszystkie te materiały (a także elastomery) powinny być odporne na działanie stykających się z nimi paliw oraz nie powodować zmian właściwości tych paliw. Odporność elastomerów na oleje, paliwa i smary zależy od rodzaju kauczuku, ilości i rodzaju napelniaczy, zmiękczaczy oraz zespołu wulkanizującego. W zależności od właściwości paliwa lub oleju oraz rodzaju elastomeru mogą wystąpić zmiany jego objętości, masy, twardości, wytrzymałości mechanicznej i wyglądu zewnętrznego. Największą odporność na działanie paliw węglowodorowych mają kauczuki nitrylowe, akrylowe, epichlorohydrynowe, fluorowe i fluorosilikonowe. Większość elastomerów stosowanych w układach zasilania paliwem i w urządzeniach magazynowych, dystrybucyjnych i transportowych jest odporna na działanie paliw węglowodorowych, w tym olejów napędowych. Wynika to z faktu, że elastomery zawierają cząsteczki polarne, a ON składają się głównie z cząsteczek niepolarnych.

Coraz szersze zastosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliw samoistnych lub jako domieszki (w różnych proporcjach) do olejów napędowych pochodzących z przeróbki ropy naftowej spowodowało zwrócenie uwagi na oddziaływanie FAME na elastomery. W wielu publikacjach [1, 2, 3, 4] zwraca się uwagę, że FAME mogą mieć destrukcyjny wpływ na niektóre tworzywa sztuczne i elastomery. Najbardziej podatne na działanie FAME są: polistyren, wysokocząsteczkowy polipropylen i polichlorek winylu [2, 4]. W przypadku elastomerów najbardziej wrażliwe na działanie FAME są gumy wykonane z kauczuków akrylonitrylowo butadienowych, które pod wpływem FAME pęcznieją i stają się kruche [1, 3]. W rezultacie uszczelnienia z takich elastomerów mogą tracić szczelność, a to prowadzi do zakłóceń w działaniu układu paliwowego pojazdów oraz urządzeń transportowo dystrybucyjnych paliw. Generalnie przyjmuje się, że odporne na działanie FAME są elastomery fluorowe [1, 2, 3].

W dostępnej literaturze krajowej, a także zagranicznej są ograniczone dane ilościowe o wpływie różnych FAME na uszczelnienia. Jedynie w [5] przedstawiono konkretne wyniki badań wpływu biopaliwa (estru metylowego oleju rzepakowego – RME i jego mieszanin z olejem napędowym) na elastomery z różnych kauczuków akrylonitrylowych. Badania te [5] wykazały, że biopaliwa na bazie RME są bardzo agresywne dla gumy w stosunku do konwencjonalnych olejów napędowych (ON). Badania te miały ograniczony zakres zarówno co do rodzajów badanych elastomerów, jak i czasu badania oddziaływania biopaliwa na próbki elastomerów. Ponadto w badaniach uwzględnia się tylko oddziaływanie różnych cieczy na elastomery, a pomija się wpływ elastomerów na zmianę właściwości cieczy.

Dlatego uznano za celowe przeprowadzenie badań laboratoryjnych wzajemnego oddziaływania RME na różne elastomery w porównaniu z ON w wydłużonym czasie, uwzględniając także oddziaływanie na elastomery RME starzonego.

2. Zakres i metodyka badań

Celem badań było określenie wpływu estrów metylowych oleju rzepakowego, oleju napędowego i ich mieszanin oraz zestarzonego RME na różne elastomery w zależności od czasu wzajemnego oddziaływania.

Przedmiotem badań były próbki następujących elastomerów:

- 1 – kauczuk butadienowo akrylonitrylowy sieciowany zespołem siarkowym,
- 2 – kauczuk epichlorohydrynowy,
- 3 – kauczuk fluorowy,
- 4 – guma benzynoodporna handlowa,
- 5 – polietylen.

Próbki te były poddane działaniu następujących cieczy testowych:

- A – olej napędowy handlowy gatunku D,
- B – olej napędowy bazowy (BON),
- C – mieszanina BON z 2% RME,
- D – mieszanina BON z 5% RME,
- E – mieszanina BON z 20% RME,
- F – mieszanina BON z 50% RME,
- G – RME świeży,
- H – RME starzony.

Badano (mierzone) następujące parametry elastomerów:

- zmiana masy,
- zmiana objętości,
- zmiana twardości

oraz zmiany składu cieczy testowych za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej (SAA).

Badania prowadzono kierując się wymaganiami normy PN-ISO 1817 „Guma. Oznaczenie odporności na działanie cieczy”. Badano parametry próbek elastomerów w stanie wyjściowym (przed zanurzeniem w cieczy testowej) oraz po działaniu cieczy. Próbki zanurzano w cieczach w sposób określony w normie i przetrzymywano w tych cieczach w temperaturze $22\pm 1,5$ °C w ciągu 72, 168, 336, 504, 672, 840 i 1008 godzin (odpowiednio 3, 7, 14, 21, 28, 35 i 42 dób).

Olej napędowy użyty do badań miał parametry zgodne z wymaganiami normy PN-EN 590:2006, a RME spełniał wymagania normy PN-EN 14214:2004. Starzenie RME wymuszano poddając go oddziaływaniom cieplnym (w temperaturze 50 ± 3 °C) i działaniu wody. Miarą stopnia zesterzenia RME była zmiana wartości liczby kwasowej.

Poszczególne elastomery w stanie wyjściowym miały następującą twardość (w stopniach Shore’a):

- próbka nr 1 – $76,0\pm 1,6$,
- próbka nr 2 – $71,5\pm 0,7$,
- próbka nr 3 – $72,4\pm 0,7$,
- próbka nr 4 – $77,4\pm 0,8$,
- próbka nr 5 – $96,0\pm 0,8$.

3. Wyniki badań i ich analiza

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że elastomer z kauczuku fluorowego (próbka nr 3) wykazał bardzo dobrą odporność na działanie wszystkich cieczy testowych, np. ON spowodował przyrost jego objętości w granicach 0, 7...2, 4% oraz zmianę twardości w zakresie od 0...-1,4%, a RME odpowiednio -1,0...-3,8% oraz -1,3...0 niezależnie od czasu działania tych cieczy. Potwierdza to publikowane dane o odporności tego rodzaju elastomerów na działanie zarówno RME, jak i paliw naftowych.

Podobnie było w przypadku uszczelnienia polietylenowego (próbka nr 5), które miało zmiany twardości w granicach 0...-1% dla wszystkich cieczy testowych oraz przyrost objętości w granicach 4...10% pod wpływem ON oraz zmniejszenie objętości w granicach 0...-5% pod wpływem RME. Można zatem przyjąć, że te dwa rodzaje materiałów uszczelniających są odporne na działanie zarówno RME, jak i ON pochodzenia naftowego oraz ich mieszanin.

Natomiast trzy pozostałe elastomery (kauczuk butadienowo akrylonitrylowy sieciowany zespołem siarkowym – próbka nr 1, kauczuk epichlorohydrynowy – próbka nr 2, guma benzynoodporna handlowa – próbka nr 4) wykazały mniejszą odporność na działanie wszystkich cieczy testowych, aczkolwiek w zróżnicowanym zakresie (rys. 1– 3). Zmiany objętości są podobne dla próbek nr 1 i nr 4, a nieco mniejsze dla próbki nr 2. Zmiany masy są zbliżone dla próbek nr 2 i nr 4, są nieco mniejsze dla próbki nr 1. W przypadku zmian twardości największe zaobserwowano

dla próbki nr 4, nieco mniejsze dla próbki nr 2, zdecydowanie najmniejsze dla próbki nr 1 (rys. 3). Można przyjąć, że przyrost masy i objętości był skorelowany dla wszystkich trzech elastomerów. We wszystkich trzech elastomerach wystąpiło zjawisko pęcznienia oraz zmniejszenia twardości. Jednak o ile próbki nr 2 i nr 4 miały istotnie pogorszoną twardość, to próbka nr 1 wykazała mniejszy spadek twardości, przy pęcznieniu porównywalnym z próbką nr 4. Zatem nie występuje tutaj ścisła zależność między zjawiskiem pęcznienia, a pogorszeniem parametrów mechanicznych dla tego elastomeru (próbka nr 1).

Działanie poszczególnych cieczy testowych na wszystkie trzy rodzaje (próbki) elastomerów jest podobne (rys. 1 – 3), tzn. najmniejsze pęcznienie i spadek twardości powodował olej napędowy handlowy (próbka A), a nieco większe bazowy olej napędowy (próbka B). Jednak oddziaływanie oleju napędowego handlowego (próbka A) na poszczególne elastomery było zróżnicowane – najmniejsze zmiany objętości i masy zaobserwowano dla elastomeru nr 2, następnie nr 4 i nr 1. Z kolei największe zmiany twardości olej napędowy handlowy powodował w elastomerze nr 4 i były one około dwa razy większe niż dla pozostałych próbek elastomerów. Natomiast największe pęcznienia i zmniejszenie twardości wszystkich trzech elastomerów powodował RME (próbki G i H). Efekt destrukcyjny RME jest kilka razy większy niż oleju napędowego. Potwierdza to wyniki przedstawione w [5]. Zmiany powodowane przez RME są tak duże, że wszystkie trzy elastomery należy uznać jako całkowicie nieodporne na działanie tego paliwa. Oczywiście mieszaniny ON i RME (próbki C, D, E, F) mają działanie pośrednie między skrajnymi oddziaływaniami obu tych paliw, ale nie jest to zależność liniowa (proporcjonalna do zawartości obu paliw w mieszaninie) – rys. 4. Można przyjąć, że mieszaniny ON z zawartością do 5% RME nie powodują tak dużych zmian elastomerów, że grozi to utratą szczelności układu. Natomiast przy zawartości RME powyżej 5%, a już na pewno powyżej 20%, należy obowiązkowo sprawdzić odporność elastomeru na działanie takiej mieszaniny – przy takich stężeniach RME zmiany parametrów elastomerów są dużo większe niż dla ON.

Także ciecze testowe ulegały zmianie w rezultacie oddziaływania zanurzonych w nich próbek elastomerów – zaobserwowano zmianę barwy wszystkich cieczy testowych na ciemniejszą. Badanie tych cieczy metodą SAA wykazało obecność w nich pewnej ilości cynku i molibdenu, które wchodziły w skład struktury niektórych elastomerów (tab. 1).

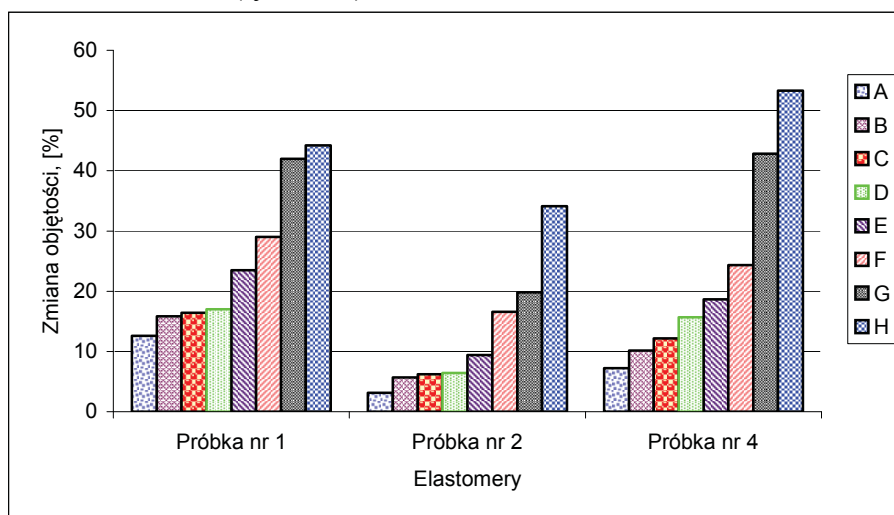
Tab. 1. Zmiany zawartości cynku w próbkach cieczy testowych po najdłuższym czasie wzajemnego z elastomerami, [mg/kg]

Tab. 1. Zinc content in test liquids after longest time of interaction of elastomers

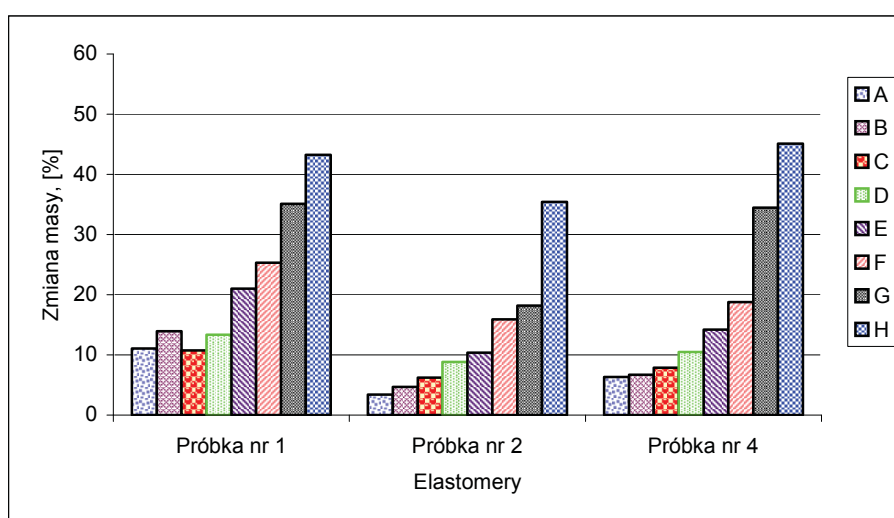
Ciecz testowa	Próbka elastomeru		
	Nr 1	Nr 2	Nr 4
A	0,716	0,347	0,547
B	0,244	0,003	0,104
C	0,442	0,137	0,360
D	0,732	0,304	0,723
E	3,101	1,410	1,567
F	4,605	1,387	2,634
G	1,770	0,748	1,370
H	1,210	0,582	1,620

Z danych tych wynika, że chociaż analizy w skali makro wykazują, iż ciecze testowe wnikają w strukturę elastomeru (o czym świadczy wzrost masy i objętości próbek elastomerów), to także zachodzi zjawisko odwrotne – pewne składniki są „wymywane” i przechodzą do cieczy testowej. Między innymi tym można wyjaśnić fakt, że przy podobnej „chłonności” elastomerów różna jest zmiana ich właściwości mechanicznych, np. twardości.

Z danych w tab. 1 wynika, że największe ilości cynku wydzielonego do cieczy testowej występują dla elastomerów, które miały największe zmiany masy i objętości (chłonność cieczy testowej). Największe zawartości cynku stwierdzono w cieczach testowych będących mieszaniną BON i RME, zawierających 20% i 50% RME (ciecze testowe E i F) – były one większe niż dla samego RME (zarówno w stanie czystym, jak i starzonym). Czyli można mówić o pewnym synergicznym działaniu BON i RME, które było najintensywniejsze dla próbki nr 1, następnie nr 4 i największe dla próbki nr 2, czyli podobnie, jak działanie tych mieszanin na wzrost masy i objętości próbek elastomerów (rys. 1 i 2).



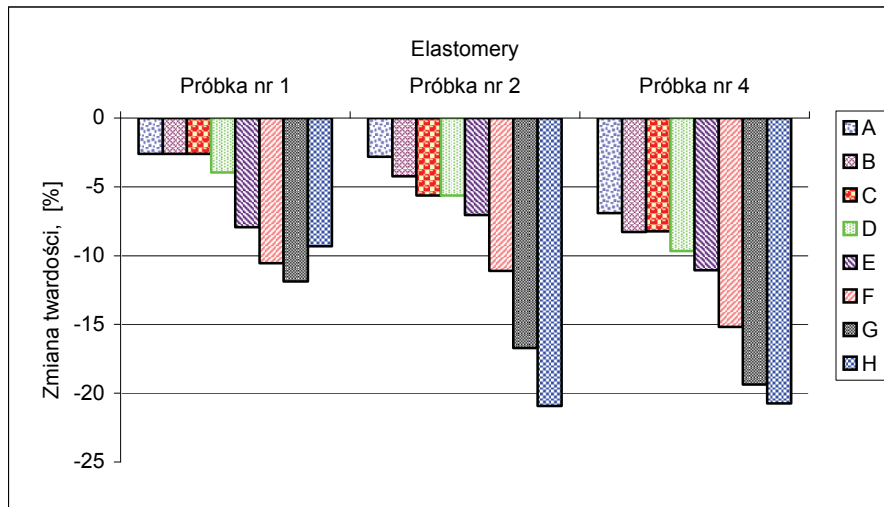
Rys. 1. Względna zmiana objętości różnych elastomerów po 21 dniach kontaktu z cieczami testowymi
Fig. 1. Relative change of volume of various elastomers after 21 days of interaction with test liquids



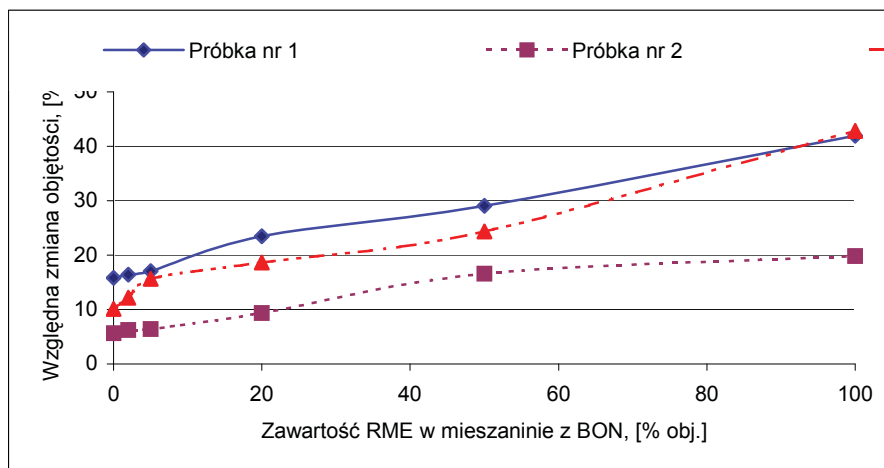
Rys. 2. Względna zmiana masy różnych elastomerów po 21 dniach kontaktu z cieczami testowymi
Fig. 2. Relative change of mass of various elastomers after 21 days of interaction with test liquids

Najbardziej intensywne oddziaływanie cieczy testowych na próbki elastomerów ma miejsce w początkowym czasie badania (rys. 5). Prawie we wszystkich przypadkach zmiany masy i objętości stabilizowały się na określonym poziomie po trzech dniach (72 godzinach) zanurzenia próbki elastomeru w cieczy testowej. Zatem normatywnie ustalone czasy badania odporności gumy na działanie cieczy (72 i 168 godzin) są technicznie uzasadnione. Jednak nie odnosi się to do absolutnie wszystkich przypadków i nie oznacza, że po pierwszym okresie intensywnego oddziaływania cieczy z elastomerem następuje całkowita stabilizacja. Często zdarza się, że po dłuższym okresie zanurzenia następuje dalszy przyrost (a czasami spadek) objętości i masy próbki elastomeru i są to zmiany nawet do 30% w stosunku do wartości ustalonej po 72 lub 168

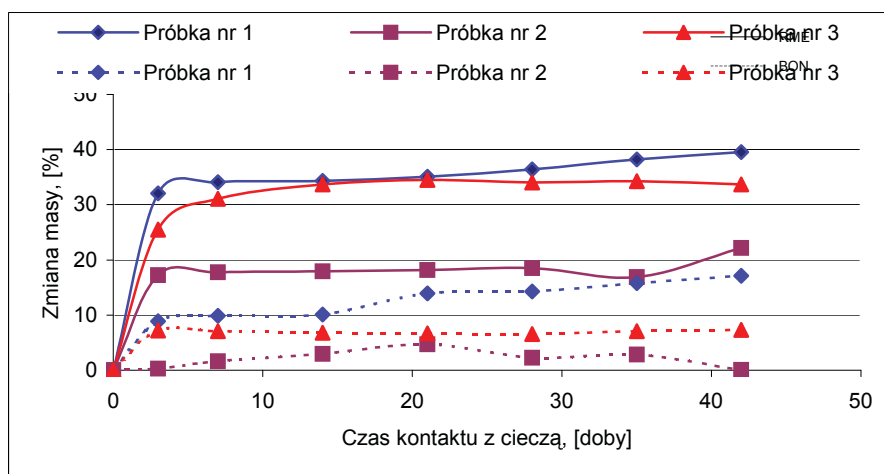
godzinach zanurzenia (rys. 5). Dotyczyło to zarówno oleju napędowego, jak i RME. Gdy zmiany masy i objętości próbki są bardzo małe po 72 lub 168 godzinach, to po dłuższym czasie zanurzenia zmiany te mogą być znacznie większe, np. oddziaływanie bazowego oleju napędowego na próbkę elastomeru nr 2 przedstawione na rys. 5.



Rys. 3. Względna zmiana twardości różnych elastomerów po 21 dniach kontaktu z cieczami testowymi
Fig. 3. Relative change of hardness of various elastomers after 21 days of interaction with test liquids



Rys. 4. Względna zmiana objętości różnych elastomerów w funkcji zawartości RME w mieszaninie z bazowym ON
Fig. 4. Relative change of various elastomers volume for blends of RME with base diesel fuel



Rys. 5. Względna zmiana masy różnych elastomerów w funkcji czasu kontaktu z RME i bazowym ON
Fig. 5. Relative change of mass of various elastomers as function of interaction time of RME and Base diesel fuel

Ponadto z rys. 5 wynika, że oddziaływanie RME na próbki wszystkich trzech elastomerów było ponad trzy razy intensywniejsze niż bazowego oleju napędowego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że RME starzony jest bardziej aktywny w stosunku do elastomerów niż RME (ciecze testowe G i H) na rys. 1 – 3). Przy nieznacznym zesterzeniu RME (wzrost liczby kwasowej z 0,31 do 0,46 mg KOH/g) i przy obecności 1% wody stwierdzono przyrost masy o ok. 20...90%, objętości o ok. 5...70% oraz zmniejszenie twardości o 7...25% w stosunku do zmian spowodowanych przez RME świeży (o parametrach normatywnych).

4. Wnioski

1. pośród pięciu rodzajów badanych odporne na działanie estrów metylowych oleju rzepakowego okazały się elastomery z polietylenu i kauczuku fluorowego.
2. RME spowodowały bardzo duży przyrost objętości i masy oraz zmniejszenie twardości elastomerów z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, epichlorohydrynowego i gumy benzynoodpornej. Zmiany te są na tyle duże, że wykluczają możliwość stosowania tego rodzaju elastomerów jako uszczelnienia instalacji, w których znajdują się estry metylowe oleju rzepakowego.
3. Destrukcyjne działanie RME jest najintensywniejsze w pierwszym okresie kontaktu z elastomerami, ale odbywa się praktycznie podczas całego czasu kontaktu, tylko z mniejszą intensywnością.
4. Estry metylowe oleju rzepakowego zesterzone są bardziej aktywne w stosunku do elastomerów niż estry świeże (o parametrach normatywnych).
5. Zachodzą procesy wzajemnego oddziaływania między elastomerem a RME, tzn. zarówno estry metylowe oleju rzepakowego powodują zmianę właściwości elastomeru w rezultacie wnikania w jego struktury, jak i składniki elastomeru przechodzą do estrów metylowych oleju rzepakowego.
6. Olej napędowy z zawartością do 5% (objętościowo) estrów metylowych oleju rzepakowego nie powinien powodować zmian parametrów elastomerów grożących utratą szczelności układów zasilania pojazdów i układów urządzeń transportowo dystrybucyjnych paliw. Przy mieszaninach oleju napędowego z więcej niż 5% estrów metylowych oleju rzepakowego należy sprawdzić odporność uszczelnień przed użytkowaniem takiego paliwa.

Literatura

- [1] Graboski, M. S., McCormick, R. L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 24, pp. 125–164, 1998.
- [2] Shine Tyson, K., *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, US Department of Energy, 2001.
- [3] Baczewski, K., Kałdoński, T., *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*, WKiŁ, Warszawa 2004.
- [4] Duda, A., Łukasik, Z., Skręt, I., Kossowicz, L., *Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwo lub komponent olejów napędowych (cz. 2)*, Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, vol. 105, pp. 15–19, 2003.
- [5] Parasiewicz, W., i in., *Badanie oddziaływania paliwa rzepakowego na elastomery gumowe*, Elastomery, nr 3, tom 7, pp. 15–22, 2003.

