

发动机进气系统高通量富氧膜的研制^①

王玉平^② 严 滨^③ 陈 玉 黄媛媛

(厦门理工学院 厦门 361021)

摘 要 采用交联改性的方法对较低分子量的乙烯基硅橡胶进行了改性研究,制备了高通量的富氧膜,结合单因素实验法和 Design-expert 正交实验设计,考察了原料配比、交联反应时间、固化温度和固化时间等因素对富氧膜性能的影响,确定了最佳富氧性能膜的制备条件:原料配比4.3,反应时间2.15h,固化温度86.25℃,固化时间1.75h;获得了富氧浓度为28.68%,透气量为4696.33 barrer 的富氧膜,该膜的富氧浓度与常规商品化膜相当,透气量为常规商品化膜的2~4倍,有应用于发动机富氧进气系统的前景。通过扫描电镜检测、机械性能检测等手段对复合膜进行了进一步表征。

关键词 富氧膜,高通量,聚二甲基硅氧烷,发动机进气系统,交联改性

0 引 言

近年来,我国大气环境日益恶劣,雾霾天气频繁出现。机动车尾气排放是大气污染的重要来源,控制机动车排放对于改善我国大气环境具有重要意义。富氧燃烧技术是通过增加进气中的氧气,使燃料燃烧更充分,以降低发动机污染排放的一种减排技术。姚佳岩^[1,2]等以氧气瓶供氧的方式在一台四缸轻型柴油机上进行了氧气浓度为21%、23%、25%的富氧进气燃烧实验,发现:在富氧条件下CO、THC和烟度的排量显著减少;在大、中负荷的富氧进气条件下,排放颗粒物的质量浓度、数量浓度和粒径都有所降低。刘阳^[3]等对发动机的富氧燃烧进行了数值模拟,研究了富氧燃烧技术对发动机的排放性能的影响,发现:富氧燃烧可以降低HC和CO排放,增加NO_x排量,但是通过优化点火提前角可以改善NO_x排放。

膜法富氧技术是实现发动机富氧燃烧的重要手段。Elvington^[4]等在经过调校的单缸柴油机上进行了

了膜法富氧燃烧实验,研究发现CO和碳烟排量显著降低,NO排量有所增加;对富氧燃烧系统进行了瞬态测试,测试结果也在此趋势范围内。张永虎^[5]等在高原车辆上进行了膜法富氧燃烧实验,确定了富氧膜组件在发动机上应用的最佳形式。曲振爱^[6]等在船艇搭载的柴油发动机上进行了富氧燃烧实验,考察了膜法富氧燃烧时的燃烧过程、动力性、经济性和排放性能等,证实了膜法富氧燃烧技术是实现柴油发动机节能减排的可行技术。

发动机富氧燃烧过程中,过高的富氧浓度可能影响发动机正常运行^[7],应控制进气氧浓度低于30%为宜。目前国内市售的富氧膜材料富氧浓度为28%左右,透气量为1.8m³/h~2.7m³/h,富氧浓度基本可满足发动机富氧浓度需求,但透气量较低,需要增加膜面积以获取发动机所需气体流量,增加了该技术应用难度和投资成本。为获得富氧性能更优的膜,国内外研究人员进行了大量的改性研究。陈凯迪^[8]等用湿涂法制备聚二甲基硅氧烷(PDMS)/聚砜(PSf)复合膜,考察了铸膜液黏度和PDMS相对分子质量对复合膜成膜性能的影响,发现涂膜液的

① 省科技厅引导项目(2016H0101)资助。
② 女,1990年生,硕士;研究方向:机动车污染控制与防治技术;E-mail: 1308189790@qq.com
③ 通讯作者,E-mail: yanb@xmut.edu.cn
(收稿日期:2017-01-18)

黏度应大于 $1.75\text{mPa}\cdot\text{s}$, PDMS 相对分子质量大于 85000 时制备的富氧膜性能较优,此分子量为改性后的 PDMS 分子量。事实上,PDMS 相对分子量过低不利于涂覆液固化成膜,因此商业化的富氧膜多以相对分子量为 50 万的 PDMS 为原料。然而,过高的 PDMS 分子量将降低涂覆层与基膜之间的附着力,影响膜的纵向机械性能,因此选择适宜相对分子量的 PDMS 对于膜的纵向机械性能有重要意义。此外,基膜的选择对富氧膜的机械性能也有重要意义。朱同贺^[9]等分别以自制的聚砜膜和聚碳酸酯膜为基膜,以 PDMS 为涂覆液,制备了复合富氧膜,并考察了不同基膜对于复合膜富氧性能的影响,发现聚碳酸酯-PDMS 膜的富氧性能更优。张阳^[10]和李宁^[11]等人也考察了基膜对富氧膜富氧性能的影响,发现膜的富氧性能不仅与基膜的种类有关,还与其截留分子量有关,截留分子量为 1~2 万的聚砜膜更适合作为富氧膜的基膜。Kun^[12]等利用溶剂型有机硅橡胶和乳液型羟基硅橡胶为原料,以聚砜为基膜,分别制备了溶剂型有机硅橡胶富氧膜和乳液型羟基硅橡胶富氧膜,并比较了二者的富氧性能,发现溶剂

型富氧膜的透气量优于乳液型富氧膜,但是富氧浓度却明显低于乳液型富氧膜。黄健恒^[13]等在 PDMS 中掺杂了自制的含氟硅树脂,制备了硅树脂/硅橡胶杂化膜,该膜的氧氮分离系数(3.36)显著高于常规的 PDMS 富氧膜(2.0),但是透气量较低(628barrer)。由此可见,现有的富氧膜材料大多存在富氧浓度和透气量难以同时增长,透气量较低,膜纵向易分离等问题。

本文采用自制乙烯基硅橡胶为原料,其相对分子量(50000)低于市售 PDMS,以改善膜的纵向机械性能,以交联改性的方式改善 PDMS 的内部结构,以获取富氧性能更优的富氧膜。结合单因素实验法和 Design-expert 软件正交实验设计考察各制膜因素对膜富氧性能的影响,建立可信的富氧性能预测模型,以获取最优的富氧膜制备条件。

1 实验

1.1 实验药品及仪器

研究所用药品和仪器如表 1 所示。

表 1 实验药品及仪器

药品及仪器	规格	生产厂家
乙烯基硅橡胶	乙烯基含量 10%,平均分子量 5 万	自制
无水乙醇	分析纯	西陇科学股份
聚甲基氢硅氧烷	-	Aladdin-上海阿拉丁
氯铂酸	分析纯	上海博景化工
聚砜基膜	截留分子量 2 万	三达膜科技
无油空气压缩机	OTS-750	台州市奥突斯
膜渗透池	SF-SB	杭州赛菲膜分离
精密增力电动搅拌器	JJ-1	国华
磁力搅拌器	HS-4	IKA
电热恒温水浴锅	DK-S22	上海精宏
便携式微型测氧仪	TY-OA	北京英世智博
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9146	上海精宏
皂膜流量计	50mL	郑州博美化玻
恒温恒湿箱	HWS-250	宁波海曙赛福
旋转粘度仪	NDJ-79	上海精密仪器

1.2 PDMS-聚砜复合膜的制备

(1)基膜预处理

取截留分子量为 2 万的市售聚砜基膜于蒸馏水中浸泡过夜,再于无水乙醇中浸泡 30min 除去表面

的甘油保护层,最后浸泡于 30% 的乙醇溶液至膜表完全展开,备用。

(2)PDMS-聚砜复合膜的制备

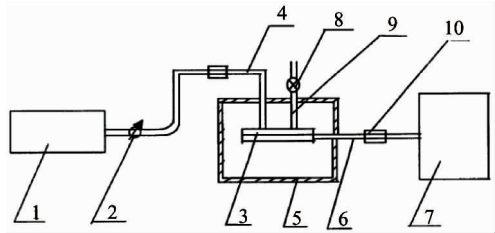
常温下,以自制乙烯基硅橡胶为原料,聚甲基氢硅氧烷(含氢硅油)为交联剂,在适量氯铂酸的催化作用下,机械搅拌数小时,制备改性 PDMS 涂覆液,静置脱泡后将其涂覆于经过预处理的聚砜基膜上,室温下静置成膜 1h,再放入烘箱中硫化数小时,得 PDMS-聚砜复合膜。

(3)依照响应面法的数据分析结果,在预测最优条件下,制备 PDMS-聚砜复合膜。

1.3 复合膜的性能表征

(1)富氧性能表征

自行组建了富氧性能评定装置,如图 1 所示。测试步骤为:将直径为 5cm² 的待测膜片安装于膜池(3),调节恒温恒湿箱(5)至所需温度(20℃),无油空气压缩机(1)供给原空气,调节阀门(2)和富氮气道阀门(8),使膜片的上游压力达到 0.086MPa,通气预压 15min 后,记录测氧仪和皂膜流量计读数,制备 3 个相同膜样,进行平行测试。以测氧仪读数(%)表征膜片富氧浓度,以皂膜流量计读数(换算成 barrer)表征膜的透气量。



1-无油空气压缩机;2-调节阀门;3-膜池;4-进气道;5-恒温恒湿箱;
6-富氧气道;7-氧气分析仪与皂膜流量计;8-富氮气道阀门;9-富氮气道

图 1 富氧性能评定装置

(2)形貌和机械性能表征

利用扫描电镜(SEM)表征膜的表面及断面形貌。利用微控电子万能试验机测试膜样的机械性能,拉伸速度为 1mm/min ~ 5mm/min。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

正交设计仅能从实验预先设定的几个水平中优

选组合,其得到的最佳工艺条件也是在优选条件基础上得到的,要先进行单因素实验确定优选工艺条件。

(1)原料配比

原料配比为自制乙烯基硅橡胶与含氢硅油的投加质量比。随着原料配比增大,富氧浓度先增大后减小,并在配比约为 4.0 时达到最大值 29.8%;透气量始终增大,配比区间 2.0 ~ 4.0 的增幅较区间 4.0 ~ 6.0 的增幅大。膜的富氧浓度取决于 O₂ 分子在膜表面的溶解能力、在膜内的扩散能力和凝聚能力,这些能力主要与膜分离皮层的致密度和完整度有关。致密度和完整度越好,O₂ 渗透性能越好,N₂ 渗透性能则越差,富氧浓度提高^[14];膜的透气量则主要取决于膜内自由体积,自由体积大时,链段之间相互运动强烈,有利于气体的运输,透气量大,自由体积与交联密度密切相关。本研究改变原料配比的实质是改变交联剂用量以改变膜内交联密度和皮层形貌。使用原料中,乙烯基硅橡胶的乙烯基含量为 10% (摩尔比值),含氢硅油的含氢量为 1.58% (摩尔比值)。事实上,两种原料之间的反应是依托乙烯基和硅氢键之间的反应,而当乙烯基与硅氢键的摩尔比值为 1:1 时,两原料在理论上可反应完全,制得最佳膜。然而,实际制备过程发现,该配比所得膜性能并非最优。通常,交联剂用量越大,膜的交联密度越大,有利于形成完整和致密的皮层。但交联剂用量过大将导致交联过度,影响膜的表面形貌和富氧性能。原料配比对膜富氧性能的影响见图 2。

综合上述,选取原料配比为 3、4 和 5 进行响应面分析以优化原料配比。

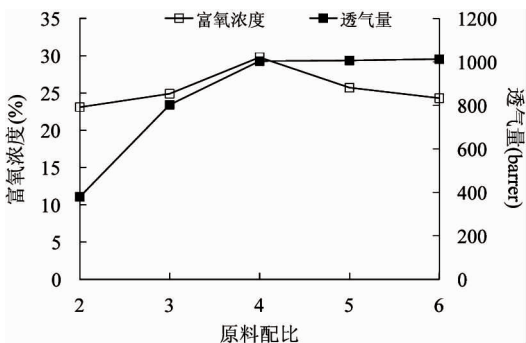


图 2 原料配比对膜富氧性能的影响

(2) 交联反应时间

交联反应时间指的是涂覆液制备过程中原料反应时间。随着反应时间增加,富氧浓度增加,且在 1h ~ 1.5h 区间内增幅较大;透气量在 1h ~ 1.5h 内与富氧浓度同步增长,在 1.5h ~ 3.5h 区间内则逐渐减小。交联反应时间主要通过影响交联反应的完全度来影响膜性能。随交联反应时间增加,反应不断完全化,交联密度逐渐增加,膜内空间网络结构不断致密化, O_2 和 N_2 在膜上的透过量差距拉大,因而富氧浓度增加。而透气量的变化趋势可以初步判断反应的饱和时间约为 1.5h,因此理论上透气量在 1h ~ 1.5h 区间应逐渐减小,本研究结果与理论相悖,可能是因为反应时间不足(但可成膜),交联反应不完全,存在尚未反应且独立于交联体系的交联剂,这些交联剂填充于既成的孔隙中,起到一定润滑作用,增加了膜的透气量。综合上述,交联反应时间为 1.5h、2h 和 2.5h 时,富氧性能较佳,选择此参数进行响应面设计,以优化交联反应时间。反应时间对膜富氧性能的影响见图 3。

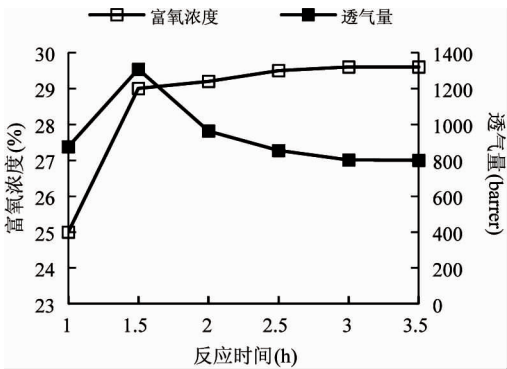


图 3 反应时间对膜富氧性能的影响

(3) 固化温度

随固化温度增加,富氧浓度增加,透气量下降。固化温度对富氧性能的影响是通过影响溶剂蒸发速度实现的。由 SEM 断面图可知,本研究制备的膜断面由上表层、中间过渡层和底层组成,上表层和中间过渡层统称分离层,起分离作用。膜的富氧性能与分离层厚度密切相关,而溶剂蒸发速度是影响分离层厚度的重要因素。固化温度的变化将影响溶剂蒸发速度,固化温度升高,溶剂蒸发速度加快,分离层

厚度减小, O_2 分子扩散运速度加快,富氧浓度增加;但是也伴随着致密度的增加,链段间相互运动受到限制,透气量降低。过高的固化温度将导致溶剂蒸发速度过快,难以满足涂覆液从溶胶态转换为凝聚态所需时间,造成了膜在厚度方向上的结构不均,反而会对膜造成不利影响。固化温度对膜富氧性能的影响见图 4。

综合上述,选取 70℃、80℃ 和 90℃ 进行响应面优化,以优化固化温度。

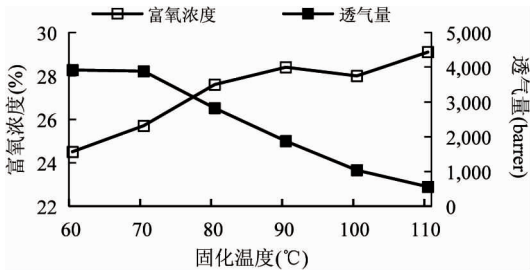


图 4 固化温度对膜富氧性能的影响

(4) 固化时间

随固化时间增加,透气量先上升后下降,并在 2h 时达到最大值;而富氧浓度变化较小。同一固化温度下,固化时间增加,膜表面溶剂不断蒸发,分离层厚度不断减小,膜孔结构逐渐趋于饱和,富氧性能逐渐趋于稳定。而图中,固化时间为 2h ~ 4h 时,膜的富氧性能更优,因此选择固化时间 2h、3h 和 4h 进行响应面优化设计,以优化固化时间。固化时间对膜富氧性能的影响见图 5。

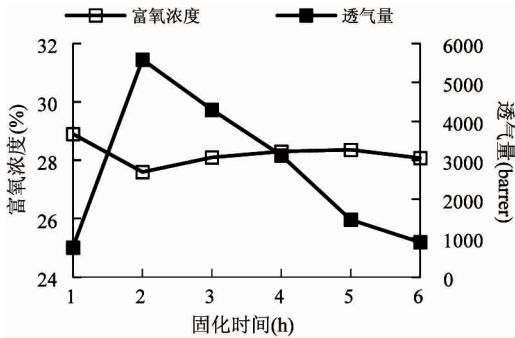


图 5 固化时间对膜富氧性能的影响

2.2 响应面实验结果分析

单因素实验基础上,选取原料配比 A,交联反应

时间 B , 固化温度 C , 固化时间 D 为实验因素, 以富氧浓度 $R1$ 和透气量 $R2$ 为评价指标, 利用 Design-

expert 软件进行 4 因素 3 水平实验方案设计, 如表 2 所示。

表 2 因素水平表

水平	因素			
	A 原料配比	B 交联反应时间(h)	C 固化温度(℃)	D 固化时间(h)
-1	3	1.5	70	2
0	4	2	80	3
1	5	2.5	90	4

(1)富氧浓度统计分析结果
依据拟合误差最小的原则, 对实验数据进行拟合, 得到富氧浓度的回归方程为:

$$R1 = 28.45 - 0.43A - 0.72B + 1.27C + 0.49D + 0.70AB - 0.24AC + 0.71AD - 0.11BC - 0.36BD - 1.15CD - 1.93A^2 - 0.016B^2 + 0.028C^2 - 1.30D^2$$

对上述回归方程进行方差分析, 结果如表 3 所

示。该回归方程的复相关系数 $R^2 = 88.77\%$, P 值为 0.0277 (<0.05), 信噪比为 10.630 (>4)。这说明方程的预测值与实测值之间的相关度较高, 方程的失拟度较小, 该方程可代替真实点进行分析。而表 3 数据显示: C 、 A^2 、 D^2 对 $R1$ 的影响显著, 说明考察因素对富氧浓度的影响并非简单的线性关系, 二次项对富氧浓度也有很大影响。而失拟项 $P = 0.4873$, 不显著, 说明数据无异常, 模型适合。

表 3 R1-富氧浓度模型方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
Model	74.03	14	5.29	2.90	0.0277	*
A	2.20	1	2.20	1.21	0.2901	
B	6.26	1	6.26	3.44	0.0848	
C	19.35	1	19.35	10.63	0.0057	*
D	2.83	1	2.83	1.56	0.2328	
AB	1.97	1	1.97	1.08	0.3155	
AC	0.24	1	0.24	0.13	0.7247	
AD	2.02	1	2.02	1.11	0.3105	
BC	0.05	1	0.05	0.03	0.8671	
BD	0.52	1	0.52	0.28	0.6020	
CD	5.31	1	5.31	2.92	0.1097	
A ²	24.09	1	24.09	13.23	0.0027	*
B ²	1.626E-03	1	1.626E-03	8.929E-04	0.9766	
C ²	5.055E-03	1	5.055E-03	2.776E-03	0.9587	
D ²	10.98	1	10.98	6.0269423	0.0278	*
残差	25.50	14	1.821			
失拟项	17.95	10	1.795	1.27	0.4837	
纯误差	7.55	4	1.888			
总变异	99.53	28				

注: $P \leq 0.0001$, 为高度显著, 用 * * 表示; $P \leq 0.05$, 为显著, 用 * 表示; $P > 0.5$, 显著性为不显著

利用 Design-expert 软件对上述模型绘出的响应面分析图,可直观地描述各因素对响应值的影响和各个因素间的交互作用。各交互因素中,原料配比和固化时间对富氧浓度的交互影响显著,其响应面分析图如图 6 所示。该响应面呈闭合曲面状,形似钟罩,说明在考察区域内富氧浓度可取到极值点,极值点区间为:原料配比3.5~4.5,固化时间2.8h~3.8h,说明可以通过共调节原料配比和固化时间来获取较好的富氧浓度。

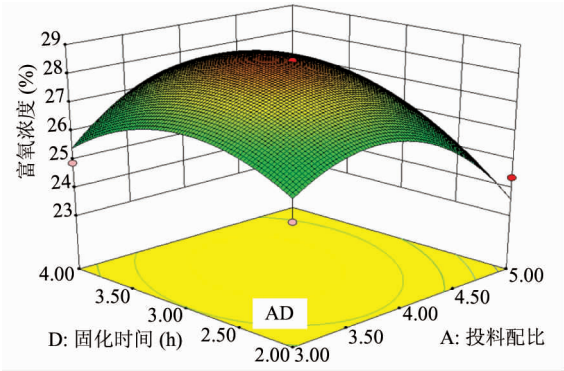


图 6 原料配比和固化时间对富氧浓度的交互影响

(2) R_2 (透气量) 与各因素之间关系数学模型的建立与检验

对实验数据进行拟合,得到透气量的二次多项回归方程:

$$\begin{aligned} R_2 = & 5000.20 + 5.47A - 582.46B + 520.92C \\ & + 57.68D + 359.54AB - 143.56AC \\ & - 259.22AD - 232.13BC - 283.30BD \\ & - 507.93CD - 1718.89A^2 - 406.06B^2 \\ & - 188.56C^2 - 792.60D^2 \end{aligned}$$

对上述拟合回归方程进行方差分析,结果如表 4 所示。该回归方程的复相关系数 $R^2 = 84.23\%$, $P = 0.0017$ (< 0.05),信噪比为 8.266 (> 4),说明方程的拟合度较好,失拟度较小,可用该模型代替真实数据点进行分析。表 4 显示: B 、 C 、 A^2 和 D^2 对透气量的影响显著,特别地, A^2 对透气量的影响为高度显著。

Design-expert 软件对透气量模型的响应面分析显示:各交互因素中,原料配比和固化时间对透气量的交互影响最显著,其响应面图如图 7 所示。其响

表 4 R_2 -透气量模型方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
Model	3.08E + 07	14	2.20E + 06	5.339239	0.0017	*
A-原料配比	3.59E + 02	1	3.59E + 02	0.000872	0.9769	
B-交联反应时间	4.07E + 06	1	4.07E + 06	9.894898	0.0072	*
C-固化温度	3.26E + 06	1	3.26E + 06	7.914170	0.0138	*
D-固化时间	3.99E + 04	1	3.99E + 04	0.097025	0.7600	
AB	5.17E + 05	1	5.17E + 05	1.256756	0.2811	
AC	8.24E + 04	1	8.24E + 04	0.200370	0.6613	
AD	2.69E + 05	1	2.69E + 05	0.653275	0.4325	
BC	2.16E + 05	1	2.16E + 05	0.523857	0.4811	
BD	3.21E + 05	1	3.21E + 05	0.780254	0.3920	
CD	1.03E + 06	1	1.03E + 06	2.508152	0.1356	
A^2	1.92E + 07	1	1.92E + 07	46.57941	<0.0001	**
B^2	1.07E + 06	1	1.07E + 06	2.599438	0.1292	
C^2	2.31E + 05	1	2.31E + 05	0.560543	0.4664	
D^2	4.07E + 06	1	4.07E + 06	9.903900	0.0071	*
残差	5.70E + 06	14	4.11E + 05			
失拟项	2.41E + 06	10	2.41E + 05	3.306200	0.9938	
纯误差	3.29E + 06	4	8.23E + 05			
总变异	3.65E + 07	28				

注: $P \leq 0.0001$, 为高度显著, 用 ** 表示; $P \leq 0.05$, 为显著, 用 * 表示; $P > 0.5$, 显著性为不显著。

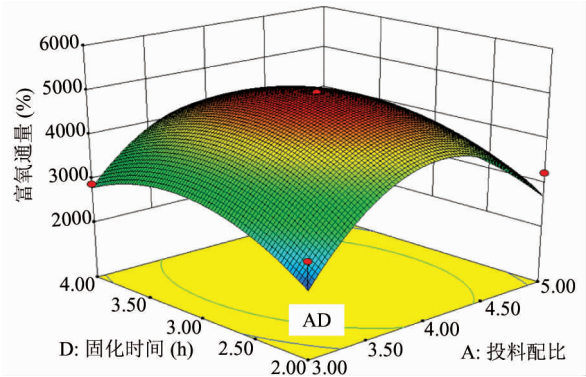


图 7 各因素对透气量的交互影响

应图呈钟罩形,在保持交联反应时间和固化温度不变的条件下,随着原料配比和固化时间的增加,透气量先增大后减小,并且在原料配比为 3.5~4.5,固化

时间为 2.0h~4.0h 时,所得透气量值处于钟罩型顶端,即取到极值,获得最大透气量。

(3)膜制备工艺优化

对 R1、R2 的拟合模型可用,求解预测最佳制膜条件为: $A = 4.3$, $B = 2.15\text{h}$, $C = 86.25^\circ\text{C}$, $D = 1.75\text{h}$; $R1 = 28.7017\%$, $R2 = 4724.98\text{barrer}$ 。最差制膜条件为: $A = 2.00$, $B = 2.40\text{h}$, $C = 108.93^\circ\text{C}$, $D = 1.15\text{h}$, $R1 = 23.7179\%$, $R2 = 449.46\text{barrer}$ 。以上述制备条件制备的膜富氧性能如表 5 所示。误差在可接受范围内 ($< \pm 5\%$),因此修正最佳制备条件为:投料配比 4.3,交联反应时间 2.15h,固化温度 86.25°C ,固化时间 1.75h。

表 5 预测条件下制备的膜的富氧性能

项目	最佳膜(实制)	误差(%)	最差膜(实制)	误差(%)
富氧浓度(%)	28.68	0.0756	22.93	3.32
透气量(barrer)	4696.33	0.6063	438.84	2.36

(4)富氧性能比较

相比于未改性的 PDMS 膜以及通过其他手段改性得到的富氧膜,本研究制备的富氧膜在透气量上

具有显著优势,富氧浓度也能较好地满足发动机富氧燃烧需求,在发动机的富氧燃烧领域具有一定应用前景。富氧性能比较见表 6。

表 6 富氧性能比较

膜样名称	透气量(barrer)	富氧浓度(%)	文献
富氧最佳膜	4696.33	28.68	自制
聚砜基膜	36418.73	21.33	三达膜科技(厦门)有限公司
未改性 PDMS 膜	600	28.0	-
SiO ₂ -TEOS-PDMS 混合膜	680	40	[15]
高乙烯基含量硅橡胶膜	559	35.25	[16]
含钴硅橡胶离聚体膜	802	28	[17]

2.3 复合膜性能表征

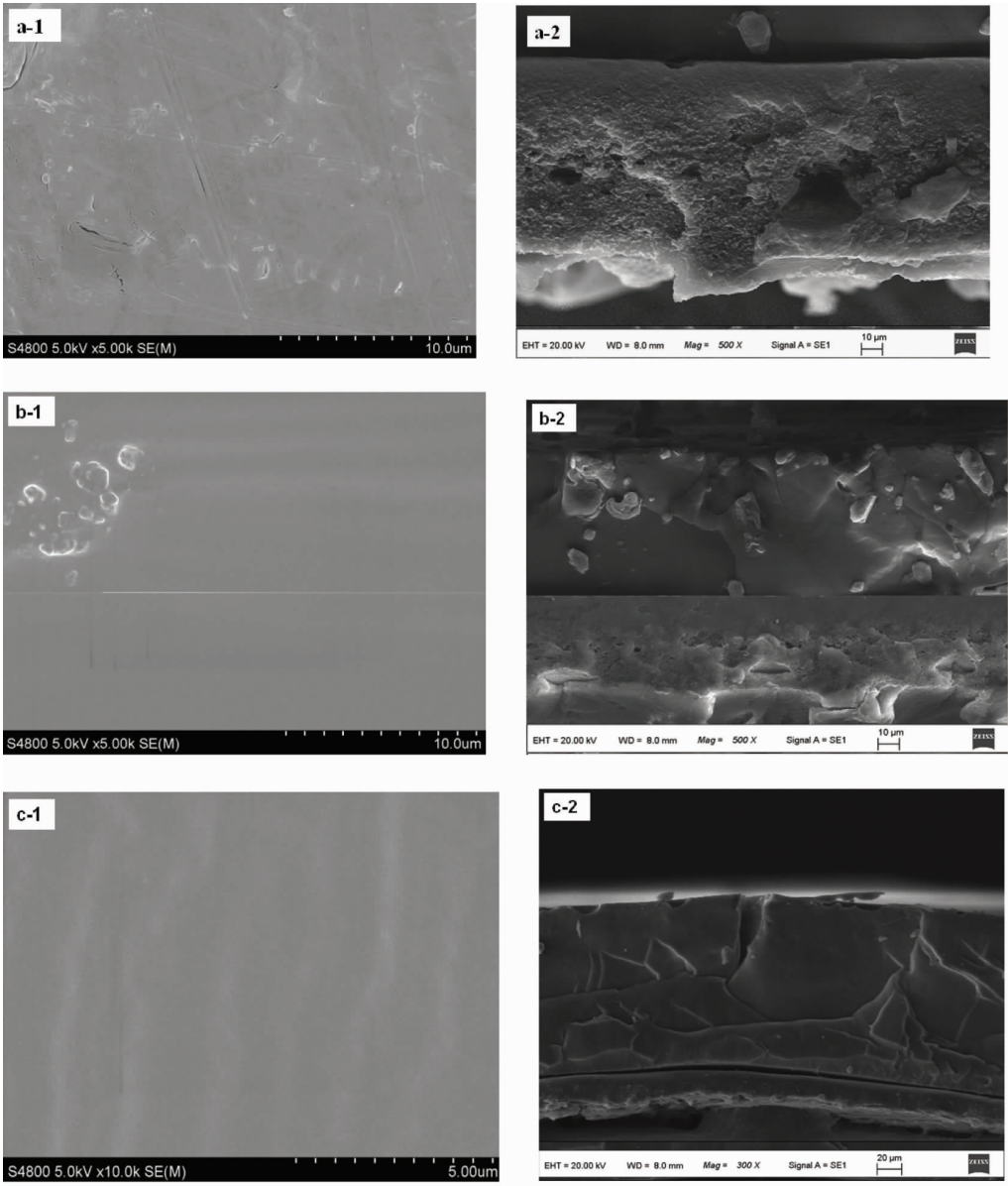
(1) SEM 电镜表征

取聚砜基膜、富氧性能最佳膜和富氧性能最差膜,分别命名为 a、b 和 c,进行表面和断面 SEM 检测,如图 8 所示。表面 SEM 表征显示:a 表面有明显裂痕状形貌,表面较粗糙;b 和 c 表面平滑致密,缺陷较少;c 表面有少量的波浪形褶皱,但并无明显裂纹状形貌,这可能与 c 的制备条件有关,c 的原料配

比为 2.0,交联剂用量较大,可能引起交联过度。断面 SEM 表征显示:a 的断面均匀分布着许多海绵状细孔,断面无分层现象;而 b 和 c 的断面出现明显分层结构:共 3 层,分别为底部支撑层、中间过渡层和上层,且底部支撑层形貌和 a 断面形貌相似,放大倍数为 500 倍时可观测到海绵状的细孔;中间过渡层的厚度较小,放大倍数增加至 1000 倍时可观测到少量的孔;上层在观测范围内并未观察到孔结构,

呈片层状。特别地,c 断面出现了基膜和涂覆层分离的现象,且分离表层较粗糙,有类似裂痕状的形貌出现。事实上,随着交联反应的进行,PDMS 的交联

密度增加,黏度和相对分子质量也增加,而当黏度过大、相对分子质量过高时,涂覆液在基膜上的渗透性能将减弱,膜的纵向机械性能减弱,纵向易分离。



注:a-聚砒基膜;b-富氧性能最佳膜;c-富氧性能最差膜;1- SEM 平面图;2- SEM 断面图

图 8 复合膜的 SEM 平面和断面图

(2)膜机械性能表征

分别测试了聚砒基膜、富氧性能最佳膜和富氧性能最差膜的机械性能,结果如表 7 所示。所得富氧膜的机械性能稍弱于商品化的聚砒基膜。

表 7 机械性能测试结果

膜样	实验 1(N)	实验 2(N)	实验 3(N)	均值(N)
富氧性能最佳膜	44.00	43.17	43.94	43.70
富氧性能最差膜	47.10	46.98	47.06	47.06
聚砒超滤膜	60.00	59.88	60.35	60.08

3 结 论

本文使用较低分子量的 PDMS 为制备原料,解决了目前富氧膜纵向易分离的问题,提高了膜的纵向机械性能。通过优化 PDMS 交联改性过程中的原料配比、交联反应时间、固化温度和固化时间等因素,制备了透气量较高、富氧浓度相当的富氧膜。结合单因素实验和 Design- expert 软件设计,建立了原料配比、交联反应时间、固化温度和固化时间与膜富氧性能的二次线性关系,并预测了最佳膜的制备条件,以此为基础获得了富氧浓度为 28.68%,透气量为 4696.33barrer 的复合膜。该膜的富氧浓度与商品化富氧膜相当,透气量显著高于目前的富氧膜产品,可满足发动机的进气要求;且 SEM 图显示该膜的纵向未出现分离现象;其机械强度虽然稍弱于商品化的聚砜基膜,但可满足常规组件的制备要求。

参考文献

- [1] 姚佳岩,刘浩业,肖建华等. 富氧燃烧柴油机排放特性的试验研究. 见:APC 联合学术年会论文集,中国,六安,2015. 132-135
- [2] 姚佳岩,刘浩业,肖建华等. 柴油机富氧燃烧粒径分布和颗粒物排放特性研究. 公路交通科技,2016,33(1): 153-158
- [3] 刘阳. 带 EGR 的小型 PFI 汽油机富氧燃烧特性仿真研究: [硕士学位论文]. 洛阳: 河南科技大学车辆与动力工程学院,2015. 20-25
- [4] Yelvington P E, Roth R P, Mayo R E, et al. Oxygen-enriched combustion for industrial diesel engines. In: Proceedings of ASME 2015 Internal Combustion Engine Divi-

- sion Fall Technical Conference, Houston, USA, 2015. V001T03A012
- [5] 张永虎,熊云,刘晓等. 基于高原发动机应用的富氧膜组件操作性能研究. 后勤工程学院学报,2010,26(5): 51-55
- [6] 曲振爱. 船艇柴油机膜法富氧燃烧技术的研究: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学动力机械与车辆工程研究所,2012. 39-57
- [7] Ng H K, Sekar R R, Kraft S W, et al. The potential benefits of intake air oxygen enrichment in spark ignition engine powered vehicle. In: International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Philadelphia, USA, SAE Technical Paper 932803,1993. 1-16
- [8] 陈凯迪,赵红永,谭小耀. 高透量聚二甲基硅氧烷/聚砜复合富氧膜制备. 膜科学与技术,2016,36(3): 86-92
- [9] 朱同贺,陈思浩,楼建中等. 硅橡胶基复合富氧膜的制备工艺研究. 现代化工,2014,34(5): 89-92
- [10] 张阳,王湛,纪树兰等. 聚砜基膜成膜条件与富氧膜性能之间的关系. 化学研究与应用,2006,18(6): 653-658
- [11] 李宁. 基膜对硅橡胶复合膜富氧性能的影响研究: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学化学学院,2008. 45-55
- [12] An K, Fan H W, Dong Y J, et al. Preparation of environment-friendly oxygen-rich silicone rubber membrane. *Membrane Science & Technology*, 2013, 33(3): 54-58
- [13] 黄健恒,梁潇,何靖康等. 硅树脂/硅橡胶杂化膜的制备及性能研究. 广州化学,2014,39(4): 44-50
- [14] 肖力光,王福军. 富氧膜富氧机理的研究. 吉林建筑工程学院学报,2001,(4): 13-19
- [15] Rao H, Zhang Z, Tian Y. Preparation and high oxygen-enriching properties of cross-linking polydimethylsiloxane/SiO₂, nanocomposite membranes for air purification. *Aiche Journal*, 2013, 59(2): 650-655
- [16] 张子勇,刘宗华. 高乙烯基含量硅橡胶室温硫化膜的富氧性能. 膜科学与技术,2001,21(5): 29-32
- [17] 张子勇,刘宗华. 新型含钴硅橡胶离聚体膜的富氧性能. 高等学校化学学报,2003,24(3): 562-564

Preparation of a high flux oxygen-rich membrane for engine's air-intake systems

Wang Yuping, Yan Bin, Chen Yu, Huang Yuanyuan
(XiaMen University of Technology, Xiamen 361024)

Abstract

The vinyl silicone rubber with low molecular weight was modified by crosslinking modification to prepare an oxygen-enrich membrane with high flow performance. With the single factor test and the Design-expert, the influences of the factors of raw material ratio, reaction time, curing temperature and curing time on the prepared membrane were investigated, and the best preparation conditions were determined as follows: the ratio of raw materials is 4.3, the reaction time is 2.15h, the curing temperature is 86.25℃ and the curing time is 1.75h. A membrane with the oxygen concentration of 28.68% and the air permeation of 4696.33 barrer was made under the conditions, which could be applied to the oxygen-rich air-intake system of engines. The surface and cross-section of the membrane were observed by scanning electron microscope, respectively.

Key words: oxygen-rich membrane, high flux, polydimethylsiloxane (PDMS), engine, air-intake system, cross-linking modification