

二乙二醇甲醚浓度对飞机油箱抗静电涂层的影响

孙元宝, 阮少军, 邱贞慧, 王 烨

(空军勤务学院航空军需与燃料系, 江苏徐州, 221000)

摘要 将飞机油箱专用抗静电涂层与不同质量分数二乙二醇甲醚溶液进行浸泡, 分析检验涂层在浸泡后的颜色、铅笔硬度、附着力、冲击强度、柔韧性和表面电阻等关键指标的变化情况, 用红外光谱、扫描电镜和能谱仪分别检测涂层分子结构、表面形态和元素组成的变化。实验表明: 随着二乙二醇甲醚质量分数的不断增加, 涂层的力学性能和导静电性能都有不同程度下降: 当水相中二乙二醇甲醚的质量分数达到20%, 漆膜的导电性能失效, 超过60%, 漆膜的力学性能失效; 当油相中二乙二醇甲醚的质量分数达到0.4%, 漆膜的导电性能失效, 达到0.6%, 漆膜的力学性能失效。结论是二乙二醇甲醚防冰剂在一定条件下会对飞机油箱内壁防静电涂层力学和导静电性能造成不良影响, 特殊情况下会造成涂层的脱落。

关键词 二乙二醇甲醚; 防冰剂; 飞机油箱; 抗静电涂层

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2021.01.009

中图分类号 V31 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2021)01-0050-05

Effect of DiEGME Concentration on the Antistatic Coating of Aircraft Fuel Tank

SUN Yuanbao, RUAN Shaojun, QIU Zhenhui, WANG Ye

(Department of Aviation Supply and Fuel, Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, Jiangsu, China)

Abstract Antistatic coating of aircraft fuel tank is soaked in solution of diethylene glycol methyl ether (DiEGME) to examine the physical and antistatic properties changes of the coating in different proportion such as color, pencil hardness, adhesive force, impact strength, flexibility and surface resistance of the coating tested with different methods, and the FT-IR, SEM and EDS are also used to check the molecular structure, surface morphology and element composition of the coating. The results show that with the increase of DiEGME concentration, the mechanical and the electrostatic properties of the coating are on the decrease to a different extent at experiment period. When the concentration of the DiEGME in the water reaches to 20%, the electrostatic conductivity property of the coating is failed, and when the concentration is to 60%, the mechanical property is failed too. When the concentration of the DiEGME in the NO. 3 Jet Fuel reaches to 0.4%, the electrostatic conductivity property of the coating is failed, and when the concentration is to 0.6%, the mechanical property is failed too. It is the conclusion that the DiEGME has a poor effect on the mechanical and electrostatic conductivity properties under a certain condition and even makes the coating peeled off under special condition.

Key words DiEGME; icing inhibitor; concentration; fuel tanks; antistatic coating

收稿日期: 2020-06-04

作者简介: 孙元宝(1976—), 男, 山东烟台人, 副教授, 研究方向: 航空油料应用。E-mail: sunyb_214@163.com

引用格式: 孙元宝, 阮少军, 邱贞慧, 等. 二乙二醇甲醚浓度对飞机油箱抗静电涂层的影响[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2021, 22(1): 50-54. SUN Yuanbao, QIU Zhenhui, WANG Ye, et al. Effect of DiEGME Concentration on the Antistatic Coating of Aircraft Fuel Tank [J]. Journal of Air Force Engineering University (Natural Science Edition), 2021, 22(1): 50-54.

现代飞机燃料系统中,为了防止燃料中的游离水在低温下结晶堵塞油滤,往往需要加入防冰添加剂,其与燃料中的游离水结合,降低燃料中水的冰点,起到防冰的作用^[1]。目前,二乙二醇甲醚(Di-EGME, T1302)已经开始取代乙二醇甲醚(EGME, T1301)在部分机场油库中做为防冰剂使用。油罐及飞机油箱在长期使用的条件下,底部会含有较多的游离水,由于二乙二醇甲醚在喷气燃料和水中的溶解度不同,往往会造成在油罐及油箱中质量分数分布不均匀,从而对抗静电涂层造成一定的侵蚀。据文献报道,由于向燃油中加注防冰剂的缘故,美军部分机型曾发生过整体油箱防腐涂层大面积剥落的现象^[2]。二乙二醇甲醚属于醇醚类化合物,还是性质优良的有机溶剂,不但能与水互溶,而且能与众多的有机物相溶,尤其对高分子树脂有良好的溶解作用^[3]。油罐或飞机油箱内壁抗静电涂层长年累月浸润在含有防冰剂的燃油中,再加上工作条件不断变化,导致燃油反复冲刷内壁涂层,从而致使涂层与基材的结合力降低,在极端条件下甚至会剥落,不仅污染了燃油,甚至还会堵塞燃油系统管路,影响发动机的正常供油,造成飞行事故^[4]。

Zabarnick S 等曾设计了一种模拟油箱试验装置,考察了燃油和油箱侧壁温度、二乙二醇甲醚体积分数等因素对防腐涂层剥落的影响。结果表明:喷气燃料中二乙二醇甲醚的体积分数在 0.05% 以内对涂层的性能没有任何影响;当体积分数达到 0.07%,涂层的力学性能将大幅度下降^[5]。因此,飞机设计者必须考虑在使用防冰剂的情况下油箱内壁的耐受性,但目前国内飞机油箱设计时还没有类似要求,可以参考 SAE AMS-C-27725D-2016 标准建立适合我国国情的飞机油箱内壁涂层材料对防冰剂的耐受性检验标准,以满足航空工业技术的不断发展要求。

本文针对不同质量分数条件下二乙二醇甲醚与抗静电涂层的相互作用进行了实验研究,指出了新型防冰剂在喷气燃料存在条件下对抗静电涂层的影响,为下一步改进涂层研制技术和建立相关检测规范提供了数据支撑。

1 实验部分

1.1 试样准备

实验所考察的飞机油箱内壁抗静电涂料为某型飞机专用油箱内壁双组份环氧涂料。试样根据国军标规定的技术要求和试验方法,制备了漆膜性能测试所需的标准试板,材质为玻璃纤维复合材料及马

口铁,尺寸为 150 mm×75 mm×2 mm。试验前,将试样浸泡在不同质量分数的试剂溶液中,一定时间后取出,按规定的方法测试相关性能。

1.2 试验条件

试剂:二乙二醇甲醚(T1302)、乙二醇甲醚(T1301),分析纯,上海市萨恩化学技术有限公司)。

溶剂:水(与防冰剂配不同质量分数溶液,以下称为水溶液)、喷气燃料(GB 6537—2018《3 号喷气燃料》,与防冰剂配成质量分数溶液,以下称为油溶液)。

条件:根据有关使用规定和物质相互溶解的程度,二乙二醇甲醚油溶液的质量分数选定在 0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%、1.2%、1.4%、1.6%;二乙二醇甲醚水溶液的质量分数选定为 0%、20%、40%、60%、80%、100%;浸泡时间为 48 h,浸泡温度选择常温 25℃。浸泡结束后,取出试板,用滤纸将表面的液滴吸干,在恒温恒湿间(温度 25℃、相对湿度 60%,下同)内静置 1 h。

指标:颜色(Lab 值及 ΔE)、力学(铅笔硬度、附着力、冲击强度、柔韧性)、导静电性能(表面电阻)。

1.3 主要测试仪器

雾影光泽仪(4601,美国 BYK Gardner 公司);分光测色计(CM-3600D,日本 MINILTA 公司);多功能绝缘电阻测试仪(1155TMF,美国 MEGGER 公司);铅笔硬度计(PPH-1,上海环境工程技术有限公司);漆膜弹性试验器(QTX,天津市东亚材料试验机厂);漆膜冲击器(QCJ,天津市材料试验机厂);傅里叶红外光谱仪(IS5,美国 Nicolet 公司);扫描电子显微镜(S4700,日本 HITACHI 公司);能谱仪(QUANTAX,德国 Bruker 公司)。

2 结果与讨论

2.1 防冰剂质量分数对抗静电涂层颜色的影响

玻璃纤维复合材料样板浸泡时间选定在 48 h。浸泡温度选择常温 25℃。浸泡结束后,取出试板,用滤纸将表面的液滴吸干,在恒温恒湿间(温度 25℃、相对湿度 60%)内静置 1 h 后,使用 CM-3600D 型分光测色计测定漆膜的 Lab(L 为亮度,值域[0,100];a 为红绿色通道,b 为黄蓝色通道,值域均为[-128,127])值,并利用色差(ΔE)表示漆膜颜色的变化程度, ΔE 数值在 2 以内可以视作漆膜的颜色没有发生变化。

表 1 记录了在不同质量分数二乙二醇甲醚水溶液中浸泡后 H06-1030 抗静电涂料漆膜的 Lab 值及 ΔE 。

表 1 不同质量分数二乙二醇甲醚水溶液浸泡后的抗静电涂层 L、a、b 值及 ΔE

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
L	46.96	45.81	46.55	46.34	46.46	46.92
a	-2.12	-2.11	-2.19	-2.20	-2.10	-2.23
b	-1.62	-1.68	-1.95	-1.91	-1.26	-1.09
ΔE	0.83	0.33	0.55	0.39	0.48	0.96

由表 1 中数据可知,ΔE 的最大值为 0.96。说明漆膜经不同质量分数的二乙二醇甲醚水溶液浸泡

后未发生树脂黄边老化或者颜、填料析出、溶解的现象,漆膜颜色基本保持不变。

表 2 记录了在不同质量分数二乙二醇甲醚油溶液中浸泡后 H06-1030 抗静电涂料漆膜的 L、a、b 值及 ΔE。由表中数据可知,ΔE 的最大值为 1.41,考虑到样板在喷涂过程中的人为误差,该值说明漆膜经不同质量分数的二乙二醇甲醚油溶液浸泡后未发生树脂黄边老化或者颜、填料析出及溶解的现象,漆膜颜色基本保持不变。

表 2 不同质量分数二乙二醇甲醚油溶液中浸泡后的抗静电涂层 L、a、b 值及 ΔE

质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
L	44.74	45.67	46.70	45.53	45.73	47.47	46.39	46.24	46.92
a	-2.24	-2.20	-2.22	-2.23	-2.24	-2.13	-2.19	-2.28	-2.25
b	-1.82	-1.64	-1.76	-1.29	-1.46	-1.57	-1.27	-1.45	-1.41
ΔE	1.41	0.48	0.61	0.70	0.46	1.34	0.44	0.28	0.83

2.2 防冰剂质量分数对抗静电涂层力学性能影响

2.2.1 铅笔硬度

将防冰剂溶液浸泡后的玻璃纤维复合材料试板静置 1 h 后,依据 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》,在(23±2)℃和相对湿度(50±5)%条件下,将铅笔插入试验仪器中并用夹子将其固定,使仪器保持水平。根据检查结果,将漆膜的硬度进行分级,数据见表 3 和表 4。

由表 3 可知,当水相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 20%,漆膜的铅笔硬度保持不变;当质量分数超过 20%,漆膜的铅笔硬度开始出现下降的趋势;当质量分数超过 60%,漆膜的铅笔硬度逐渐下降至最低合格指标(2H)以下,涂层失效。

表 3 水溶液中浸泡后涂层铅笔硬度变化

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
铅笔硬度	5H	5H	4H	3H	B	4B

由表 4 可以看出:当油相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 0.2%,漆膜的铅笔硬度保持不变;当质量分数超过 0.2%,漆膜的铅笔硬度即出现下降的趋势;当质量分数超过 0.4%,漆膜的铅笔硬度开始大幅度下降至涂料规范最低合格指标(2H)以下,涂层失效。

表 4 油溶液中浸泡后涂层铅笔硬度变化

质量分数/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
铅笔硬度	5H	5H	2H	B	2B	2B	2B	3B	6B

2.2.2 附着力

将防冰剂溶液浸泡后的玻璃纤维复合材料试板静置 1 h,依据 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》,在规定的测试条件下,用切割刀具在漆膜表面划出 6×6 的网格图形,间距为 2 mm。把

长约 75 mm 的胶黏带的中心点放在网格上方,方向与一组切割线平行,然后用手指把胶黏带在网格区上方的部位压平,胶黏带长度至少超过网格 20 mm。在贴上胶黏带 5 min 内,拿住胶黏带悬空的一端,并在尽可能接近 60°的角度,在 0.5~1 s 内平稳地撕离胶黏带,在良好的照明环境中仔细检查试验涂层的切割区,通过与标准图示比较,将漆膜的附着力进行分级。

由表 5 可知,在水相中随着二乙二醇甲醚的加入,漆膜的附着力开始下降。当质量分数超过 40%时,漆膜的附着力已下降至最低合格指标;当质量分数超过 80%,附着力低于最低标准(2 级),涂层失效。由表 6 可知,在油相中随着二乙二醇甲醚的加入,漆膜的附着力即降至等级 2;当质量分数超过 0.6%,漆膜的附着力开始降至最低指标以下,涂层失效。

表 5 水溶液中浸泡后涂层附着力变化

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
附着力/级	0	1	2	2	2	5

表 6 油溶液中浸泡后涂层附着力变化

质量分数/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
附着力/级	2	2	2	2	3	3	3	4	4

2.2.3 冲击强度

将浸泡后的试板静置 1 h 后,依据 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》,在(23±2)℃和相对湿度(50±5)%条件下,将马口铁试板平放于铁砧上,试板受冲击部分距边缘不少于 15 mm,每个冲击点的边缘相距不得少于 15 mm。重锤借控制装置固定在滑筒的某一高度,按压控制钮,重锤即自由地落于冲头上。提起重锤,取出试板,用 4 倍放大镜

观察,判断漆膜有无裂痕、皱纹及剥落等现象。若试板完整,则记录下重锤落于试板上的高度。

由表 7 可知,当水相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 60%时,漆膜的冲击强度保持不变;当质量分数超过 80%时,漆膜开始出现起泡、脱落的现象。

表 7 不同质量分数防冰剂水溶液中浸泡后的涂层冲击强度

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
冲击强度/ (50 kg·cm)	完好	完好	完好	完好	起泡	脱落

由表 8 可知,当油相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 1.4%,漆膜的冲击强度保持不变;当质量分数超过 1.4%,漆膜开始出现褶皱、脱落的现象。

表 8 不同质量分数防冰剂油溶液中浸泡后的涂层冲击强度

质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
冲击强度/ (50 kg·cm)	完好	完好	完好	完好	完好	完好	完好	褶皱	脱落

2.2.4 柔韧性

将浸泡后的试板静置 1 h 后,依据 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》,在恒温恒湿条件下,用双手将马口铁试板紧压于规定直径的轴棒上,利用大拇指的力量在 2~3 s 内绕轴棒弯曲试板。弯曲后,用 4 倍放大镜观察,检查漆膜是否产生网纹、裂纹及剥落等破坏现象。若试板完整,则记录下轴棒的直径。涂层厚度为 59.9 μm。

由表 9 可知,当水相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 80%,漆膜的柔韧性保持不变;当质量分数超过 80%,漆膜开始出现起泡、脱落的现象。

表 9 不同质量分数防冰剂水溶液中浸泡后抗静电涂层的柔韧性

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
柔韧性/mm	1	1	1	1	起泡	脱落

由表 10 可知,当油相中二乙二醇甲醚的质量分数低于 1.4%,漆膜的冲击强度保持不变;当质量分数超过 1.4%,漆膜开始出现褶皱、脱落的现象。

表 10 不同质量分数二乙二醇甲醚油溶液中浸泡后涂层的柔韧性

质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
柔韧性/mm	1	1	1	1	1	1	1	褶皱	脱落

2.3 防冰剂质量分数对抗静电涂层导静电性能的影响

将浸泡后的玻璃纤维复合材料抗静电涂层试板静置 1 h 后,使用 1155TMF 多功能绝缘电阻测试仪测定漆膜的表面电阻。

由表 11 可知,随着水相中二乙二醇甲醚质量分数的增大,漆膜的表面电阻呈上升的趋势。当质量分数达到 20%及以上,漆膜的表面电阻已超过最高指标 15 MΩ,涂层导静电性能失效。

表 11 不同质量分数防冰剂水溶液中浸泡后的涂层漆膜表面电阻

质量分数/%	0	20	40	60	80	100
表面电阻/MΩ	9.663	73.333	994	1 899	6 216	超出量程

由表 12 可知,随着油相中二乙二醇甲醚质量分数的增大,漆膜的表面电阻呈上升的趋势,尽管质量分数变大时检测数据波动较大,但可以看出:当质量分数达到 0.4%,漆膜的表面电阻骤增至 2.465 GΩ,涂层导静电性能失效。

表 12 在不同质量分数二乙二醇甲醚油溶液中浸泡后的抗静电涂层表面电阻

质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
表面电阻/MΩ	0.841	0.659	2 465	4 549	11 864	2 953	2 220	6 517	5 604

2.4 防冰添加剂对漆膜组成结构影响分析

本试验中所用抗静电涂涂层成膜物为环氧树脂,抗静电涂料为了获得额外的抗静电性能还需要在填料中加入导电粉。

2.4.1 抗静电涂层试样经防冰剂浸泡前后的 FT-IR 谱

将抗静电涂层薄膜样品与溴化钾压片,在 IS5 型傅立叶红外光谱仪上进行测试分析,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 8 cm⁻¹,扫描次数为 128 次。

为对比分析涂层结构分子变化情况,分别将未浸泡的试样、经纯的乙二醇甲醚(T1301)浸泡、经纯的二乙二醇甲醚(T1302)浸泡后的抗静电涂层试样

进行红外光谱分析。如图 1 所示,a、b、c 分别代表未处理试样、经乙二醇甲醚浸泡后的试样和经二乙二醇甲醚浸泡后的试样。3 394 cm⁻¹出的峰归属于 O—H 的伸缩振动峰,2 926 cm⁻¹和 2 854 cm⁻¹出的峰属于亚甲基 C—H 的伸缩振动峰,1 021 cm⁻¹出的峰归属于 C—O 的伸缩振动峰,1 606 cm⁻¹和 1 508 cm⁻¹出的峰属于单环芳烃的 C=C 伸缩振动峰。由图 1 可以看出,与未浸泡试样对比,试样经乙二醇甲醚和二乙二醇甲醚溶液浸泡后的红外光谱均没有出现明显的变化,这进一步说明:漆膜聚合物分子经不同防冰剂浸泡后结构稳定,未发生树脂的降解和老化,其化学键并没有发生断裂,同时也没有新的化学键产生。

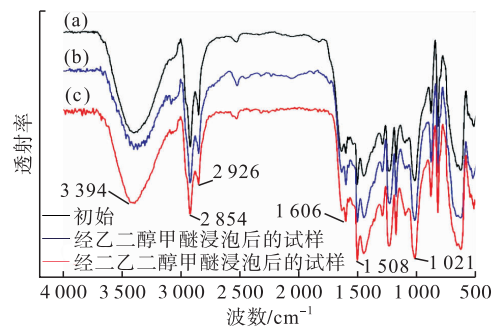


图1 抗静电涂料试样的 FT-IR 谱图

2.4.2 抗静电涂层经防冰剂浸泡前后的元素种类与含量对比分析(EDS)

将经纯的二乙二醇甲醚浸泡后的抗静电涂层试样置于载玻片上,用 QUANTAX 型能谱仪进行测试分析,数据如下:

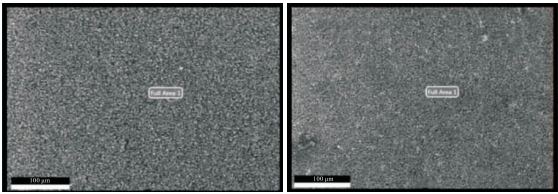
表 13 记录了抗静电涂层试样经防冰剂浸泡前后的元素种类与含量的变化。C、O 元素主要来源于涂料的成膜物即环氧树脂;Si、Mg 元素来源于滑石粉;Sn、Ti 元素来源于导电填料;Cl、Al 元素可能来源于滑石粉中的杂质。由表中的数据可知,未处理和处理后的抗静电图层之间,C 元素质量分数相差 0.3、O 元素的质量分数相差 1.5、Mg 元素的质量分数相差 0.3、Al 元素的质量分数相差 0.1、Si 元素的质量分数相差 0.1、Cl 元素的质量分数无变化、Sn 元素的质量分数相差 0.3、Ti 元素的质量分数相差 0.1,变化最大的是 O 元素的质量分数,最小的则是 Cl 元素,分析原因很大程度上是浸泡后的溶液中更容易溶解氧气造成 O 元素的小幅度上升,属于物理变化过程,因此通过能谱分析可知,试样经防冰剂浸泡后元素的种类和含量没有发生明显变化,即防冰剂与涂层成膜物质之间并没有产生化学反应。

表 13 抗静电涂层经防冰剂浸泡前后元素种类与质量分数
单位: %

处理方式	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Sn	Ti
未处理	29.6	13.3	0.6	0.2	0.7	0.5	51.9	3.3
浸泡后	29.9	14.8	0.4	0.1	0.6	0.5	50.6	3.2

2.4.3 抗静电涂层经防冰剂浸泡后表面变化(SEM)

由图 2 可以看出,经纯的二乙二醇甲醚浸泡后的抗静电涂层试样表面平整均匀,无起泡、开裂、脱落等现象发生。SEM 图片显示浸泡前后抗静电图层之间并无明显差异,从局部细节观察发现,抗静电图层表面结构没有发生变化,该图像与能谱分析结果相互验证,即二乙二醇甲醚的浸泡只是引起了抗静电图层表面发生了物理变化,并未发生化学反应,所以当浸泡温度和浸泡时间在一定范围内时,防冰剂对试样微观形貌的影响程度很小。



(a) 未浸泡处理试样表面 (b) 浸泡后的试样表面

图 2 经二乙二醇甲醚浸泡后抗静电涂层试样的 SEM 图片

将抗静电涂层试样置于载玻片上,用 S4700 型扫描电子显微镜进行观察测试,标尺为 100 μm。

3 结论

试验研究结果表明:当浸泡温度为 25 ℃,浸泡时间为 48 h,随着二乙二醇甲醚质量分数的增大,漆膜的外观形貌没有发生显著变化,力学性能和导电性能出现了不同程度的下降:当水相中二乙二醇甲醚的质量分数达到 20%,漆膜的导电性能失效;质量分数超过 60%,漆膜的力学性能失效。当油相中二乙二醇甲醚的质量分数达到 0.4%,漆膜的导电性能失效;质量分数达到 0.6%,漆膜的力学性能失效。

造成该现象的原因可能是因为抗静电涂料在生产过程中加入了大量导电粉,导致涂料的颜基比大幅上升。而树脂含量的减小使得颜、填料粉体之间的缝隙难以填补,从而造成漆膜屏蔽性能的下降,使得乙二醇甲醚或二乙二醇甲醚小分子易于渗透进聚合物分子内部,破坏其空间结构,导致电子无法在已经成型的导电网链中形成连续的传递,因此宏观上则表现为漆膜的表面电阻出现上升的趋势。

参考文献

[1] LAM J K, HETHERINGTON J I, CARPENTER M D. Ice Growth in Aviation Jet Fuel [J]. Fuel, 2013, 113:402-406.

[2] ALIBAND A, LENZ D W, STEVENSON L E. Epoxy Paint Failure in B-52 Fuel Tanks Part II-Influence of DiEGME Concentration in the Fuel on the Failure Process [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63:139-147.

[3] 李凤兰, 马永祥. 醇醚型脱漆剂及其应用[J]. 天津化工, 1998(2):30-32.

[4] ZABARNICK S, ADAMS R, WEST Z, et al. Compatibility of DiEGME and TriEGME Fuel Icing Inhibitor Additives with BMS 10-39 Aircraft Tank Topcoat Material[J]. Energy & Fuels, 2010, 24:2614-2627.

[5] ZABARNICK S, WEST Z, DEWITT M J. Development of Alternative FSII That Are Compatible with Aircraft Tank Topcoat Material [C]//IASH 2007, 10th International Conference. Tucson, AZ, USA: [s. n.], 2007.

(编辑:姚树峰)