

Разработка составов лакокрасочных покрытий в работах ВИАМ 1937 г.

А.Р. Нарский

А.М. Смолеговский доктор химических наук

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более, чем в 30-ти научноисследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4-х филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационнокосмической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках Международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат Государственных премий СССР и РФ, академик РАН Е.Н. Каблов.



Разработка составов лакокрасочных покрытий в работах ВИАМ 1937 г.

A.P. Нарский¹, A.M. Смолеговский²

В 1937 г. основные исследования лаборатории лаков и красок ВИАМ в области создания новых лакокрасочных покрытий (ЛКП) были направлены на защиту поверхностей деревянных и металлических гидросамолетов и авиационных моторов водяного и воздушного охлаждения. Проводившиеся работы отличались особой актуальностью ввиду заинтересованности отечественной авиационной промышленности в их результатах.

Синтез новых смол для ЛКП

Лаки на основе эфира гарпиуса (ЭГ) и некоторых резиловых смол, применявшиеся в нашей стране, не отвечали в полной мере требованиям промышленности. За рубежом в качестве компонентов пленкообразователей ЛКП высокой прочности активно использовались искусственные смолы. Очевидной была необходимость разработки рецептур аналогичных смол, которые бы растворялись в маслах, были бы твердыми, эластичными, механически прочными и устойчивыми против действия воды и атмосферных воздействий.

Одно из направлений работ, проводившихся Д.А. Кардашевым (лаборатория пластических масс), предусматривало разработку способов синтеза смол из недефицитного сырья, исследование их свойств и возможности применения в масляных лаках для создания новых ЛКП.

В результате предварительных опытов в 1936 г. была синтезирована новая маслорастворимая смола янтарно-желтого цвета на основе фенола, ацетона и формальдегида — феноло-ацетоно-формальдегидная (ФАФ). Процесс ее получения состоял из двух стадий: конденсация ацетона с фенолом; взаимодействие полученного кристаллического продукта с формальдегидом в присутствии катализатора (муравьиной или молочной кислоты). Масляные лаки

 $^{^{1}}$ ФГУП «ВИАМ», г. Москва

² ИИЕТ им. С.И. Вавилова РАН, г. Москва

на основе ФАФ смолы образовывали прочные, водостойкие и эластичные покрытия. Изучена зависимость между количеством катализатора, временем конденсации и выходом смолы, установлены оптимальные условия ее приготовления, исследована кинетика полимеризации [1].

В 1937 г. предложен состав смол для изготовления масляных лаков, включавший продукты конденсации замещенных фенолов (оксидифенила и бензилфенола) с формальдегидом. Оксидифенил имелся на Рубежанском химкомбинате (г. Рубежное Луганской области) как отход от производства фенола, а для получения бензилфенола использовали фенол и хлористый бензил. Подобные смолы были растворимы в полимеризованном льняном отличались небольшим масле, кислотным числом И способностью полимеризоваться. Лаки на их основе, в состав которых входили кобальтовый линолеат (сиккатив «№112») и очищенный скипидар, обладали хорошей скоростью высыхания; их пленки были эластичными и водостойкими [2].

Изучение специальных покрытий для защиты авиационных моторов

Функция лакокрасочных материалов (ЛКМ) в авиационном моторостроении заключалась в защите от коррозии как мотора в целом, так и его деталей. Особенность применения ЛКМ в данной области состояла в наличии специфических требований к ним (бензо-, масло-, жаростойкость), вызванных условиями работы мотора. Научно-исследовательская работа велась по следующему плану:

- исследование свойств ЛКМ, применявшихся на моторостроительных заводах для окраски моторов воздушного и водяного охлаждения: определение твердости, эластичности, масло-, водо-, бензостойкости, коррозионные испытания, испытание на влияние атмосферы и т. д.;
 - анализ иностранных ЛКМ и сравнение с ними отечественных;
- разработка новых ЛКМ с улучшенными свойствами для защиты моторов.

Проведены испытания продукции отечественных заводов – Ярославского лакокрасочного «Победа рабочих», Пресненского лаков и красок в Москве (бывшей фабрики братьев Мамонтовых) и «№36»; а также американских, французских и франко-испанской фирмы «Hispano-Suiza» («Испано-Сюиза»). Дополнительно изучали материалы, которые за это время разработал ВИАМ.

Для определения масло-, водо- и бензостойкости грунты наносили пульверизатором на пластинки из дюралюминия, затем помещали в сушильный шкаф. При изучении маслостойкости пластинки опускали в нагретое до 110°C авиационное масло на 120 ч с последующей промывкой бензином. В табл. 1 приведены результаты исследований отдельных образцов ЛКМ на бензо-, масло- и водостойкость. Все материалы выдержали испытания на маслостойкость; после 120-часового нахождения в воде у многих из них наблюдались размягчение и побеление пленок. После пребывания в бензине (24 ч) остались без изменений только образцы грунтов «АЛГ-1» и «АЛГ-1» на ФАФ смоле, а также американские. В табл. 1 также приведены результаты определения физико-механических свойств грунтов, коррозионных испытаний и испытаний на влияние атмосферы. грунтов внимания заслуживал быстросохнувший цинкиностранных хроматный грунт, из советских – «АЛГ-1» и «№138». Серый и черный грунты, полученные с завода «Испано-Сюиза», показали отрицательные результаты при коррозионных и атмосферных испытаниях.

Таблица 1. Результаты испытаний некоторых грунтов

Название грунта	Изготовитель	Бензостойкость	Маслостойкость	Водостойкость	Продолжительность	Эластичность,	Твердость	Продолжительность	Атмосферные
		пенки	пленки	пленки	высыхания при	MM	(по	образования 22 см ³	испытания
					100°С, ч		Уокер-	водорода, сут.	
							Стиллю)		
«№1515»	Пресненский	Незначительное	Изменений не	Размягчение,	1	1	3,3	13	3 мес.:
	завод	потускнение и	зафиксировано	небольшое					омеление
		размягчение		потускнение					
«ГВ-28»	Завод «№36»	Вспучивание	Изменений не	Размягчение,	2,5	3	10	13	2 мес.:
			зафиксировано	небольшое					омеление
				потускнение					
«№160»	Завод	Незначительное	Изменений не	Сильное	2,5	3	4,2	8,5	3 мес.:
	«Победа	размягчение	зафиксировано	побеление и					омеление
	рабочих»	пленки		небольшое					
				размягчение					
«№101»	Пресненский	Изменений не	Изменений не	Изменений не	1 (при 200°С)	3	2	12	3 мес.:
	завод	зафиксировано	зафиксировано	зафиксировано					омеление
Коричневый	США	Изменений не	Изменений не	Побеление и	1,5	3	3,3	21	2 мес.:
		зафиксировано	зафиксировано	мутность					побеление, 3
									мес.: омеление
Цинк-	США	Изменений не	Изменений не	Размягчение и	1	1	4,4	45	5 мес.: без
хроматный		зафиксировано	зафиксировано	побеление					изменений
«АЛГ-1»	ВИАМ	Изменений не	Изменений не	Размягчение и	2	1	4,1	19	2,5 мес.:
		зафиксировано	зафиксировано	побеление					растрескивание
«№138»	Завод	Незначительное	Изменений не	Несильное	1	3	4,5	28	4,5 мес.: без
	«Победа	размягчение	зафиксировано	размягчение и					изменений, 6
	рабочих»			потускнение					мес.: омеление
«АЛГ-1» (на	ВИАМ	Изменений не	Изменений не	Размягчение	24	1	6	26	Испытания
смоле ФАФ)		зафиксировано	зафиксировано						продолжались

Отдельно были исследованы образцы нитроцеллюлозных лаков (отечественные – «МВ-1», «МВ-2», «МВ-6» и др.; американский – сероголубой и «Испано-Сюиза» – серый) и составлено заключение: советские лаки оказались наиболее эластичными, американский – самым твердым, а лак завода «Испано-Сюиза» – мягче отечественных. После испытаний на масло-и водостойкость значительных изменений зафиксировано не было; одним из лучших по водостойкости оказался лак «МВ-1». После пребывания в бензине (24 ч) образцы иностранных нитролаков вспучивались, растрескивались и отслаивались; пластинки, изъятые из бензина, в верхней части содержали большое количество смолистых веществ.

Как показало исследование на приборе Дерягина, адгезия нитролаков к различным грунтам существенно отличалась. Для нитролаков «МВ-1» и «МВ-2» наиболее подходил грунт «АЛГ-1». Американский нитролак на чистой пластинке из дюралюминия показал лучшую адгезионную способность, чем лаки «МВ-1» и «МВ-2» [3].

Отдельно изучены свойства глифталевых эмалей Пресненского завода (черной «№2086», серо-голубой «АМ-4»), которые использовались на заводе «№26» для окраски моторов водяного охлаждения. Обе готовились на глифталевом лаке «№2» (состава: масло льняное отбеленное, ЭГ, глицерин выпаренный, глет, фталевый ангидрид, лаковый керосин, сольвент-нафта) и отличались достаточной бензо- и маслостойкостью, хорошо вели себя в условиях атмосферы; твердость пленок после испытаний на водо- и бензостойкость быстро восстанавливались.

На основании результатов испытаний лабораторией был приготовлен ряд ЛКМ, в том числе с применением новой смолы ФАФ (грунт «АЛГ-1» и эмаль «№16»).

Для нитролаков использовали резиловую смолу завода «Победа рабочих». Новые покрытия до конца 1937 г. находились на испытаниях в коррозиметрах и в условиях атмосферы.

Итоги работы показали, что иностранные грунты не имели особых преимуществ перед отечественными, за исключением американского цинк-хроматного грунта, который обладал хорошими антикоррозионными свойствами и быстро высыхал на воздухе. Установлена возможность замены грунтов «№1515», «ГВ-28», применявшихся моторостроительными заводами, на более качественные, например «АЛГ-1» (ВИАМ), положительные отзывы о котором дали заводы «№19» и «№24», или на грунт «№138» Ярославского завода. Полноразмерное испытание грунта «АЛГ-1» на смоле ФАФ в 1937 г. завершено не было [3].

Разработка составов ЛКП для защиты поверхностей металлических гидросамолетов

Вопрос защиты металлических гидросамолетов был особенно важен, так как в морской воде стали, алюминиевые и магниевые сплавы подвергались коррозии намного быстрее. Лакокрасочные пленки должны были обладать хорошим сцеплением с металлом, быть прочными и надежными в жестких условиях эксплуатации. Возможность соблюдения данных условий во многом определялась адгезионными свойствами грунта. В рамках работы в 1937 г.: создавались новые ЛКМ, разрабатывались составы грунтов и эмалей для промежуточного и внешнего слоев ЛКП, изучалось поведение комбинированных (масляно-нитроцеллюлозных) покрытий, испытывались эмали на свинцовых белилах и алюминиевом порошке, проводилось сравнение их по свойствам с эмалями на цинковых белилах.

Было изготовлено более тридцати ЛКМ: грунты с цинковым кроном на лаковой основе с добавлением древесного масла (ДМ), эмали с цинковыми белилами на масляных лаках, цинк-хроматные грунты на масляных лаках с различным содержанием смолы ФАФ, эмали для промежуточного слоя на масляном лаке «№20» и с различными комбинациями пигментов, эмали на алюминиевом порошке и масляных лаках с различным содержанием смолы и т.д.

ЛКП испытывали на высыхаемость, укрывистость, розлив, водостойкость в морской воде, эластичность, твердость, атмосферостойкость. Изучались

также свойства и поведение комбинированных покрытий на электроне и анодированном кольчугалюминии.

К наиболее значимым результатам работы следует отнести следующие [4]:

- увеличение содержания ДМ вело к резкому ускорению высыхания эмалей, к увеличению водостойкости цинк-хроматных грунтов и эмалей на цинковых белилах, к большей прочности и атмосферостойкости ЛКП;
- введение более 50% (мас.) (относительно количества льняного масла) ДМ требовало отсутствия в помещении углекислого газа, вызывавшего кристаллизацию ДМ в пленке;
- покрытия на лаке «№20», свинцовом сурике и тальке в течение 3 мес. удовлетворительно защищали магниевый сплав от коррозии; грунт при хранении в течение 4 мес. не загустевал (в отличие от аналогичного грунта «АЛГ-3» на чистом свинцовом сурике);
- эмали на лаках с ФАФ смолой отличались большей водостойкостью, чем эмали на ЭГ;
- атмосферостойкость эмалей на лаке «№20» и смеси цинковых и свинцовых белил была ниже, чем таких же эмалей на чистых цинковых белилах (по испытанию пленки, нанесенной на магниевый сплав);
- нитроцеллюлозные покрытия (защитная нитроэмаль «АП-43»), нанесенные по двум масляным слоям (грунт «АЛГ-1» и эмалевый «АЭ-7»), в условиях атмосферы через 3 мес. начали растрескиваться, а покрытия «АЭ-7» по двум тем же слоям не проявили признаков растрескивания.

Создание ЛКП для защиты поверхностей деревянных гидросамолетов

Середина 1930-х гг. была отмечена увеличением роли фанеры в качестве авиационного конструкционного материала. Работа коллектива ВИАМ и завода «Изолит» позволила организовать промышленное московского бакелитовой пленки, производство a на заводах Фанеротреста высокосортной авиационной бакелитовой фанеры. Ее высокие технические свойства эффективность применения ДЛЯ ответственных

подтверждались рядом экспериментальных исследований [5]. Бакелитовая фанера была наиболее пригодным материалом для постройки поплавков и обшивки гидросамолетов и глиссеров (особенно подводных частей). Лодка, т.е. днище гидросамолета, подвергалась при посадке механическим воздействиям, а при эксплуатации – действию атмосферы и морской воды [6]. При разработке новых составов ЛКП для защиты деревянных авиационных конструкций перед лабораторией лаков и красок были поставлены задачи, представленные на рисунке.



Рисунок 1. Задачи, поставленные перед лабораторией лаков и красок в области защиты деревянных гидросамолетов

При разработке составов покрытий учитывалось, что увеличение толщины слоя ЛКП, помимо привеса, вызывало дополнительные внутренние напряжения. Если их величина превышала прочность пленки, возникало растрескивание, при этом отрицательное влияние оказывали наличие вибрационных нагрузок и деформация древесины при увлажнении [7].

В качестве связующего грунтов использовали битумные, масляные и нитроцеллюлозные лаки. Несмотря на то, что битумные грунты («№100/52», «№102/63») оказались более водостойкими, чем масляные («АЛГ-2») и нитроцеллюлозные («АГ-25»), их эластичность и адгезия с поверхностью древесины были недостаточными.

Для решения проблемы разрушения пленки грунта под действием нитрошпатлевки исследована возможность применения в качестве промежуточного слоя (между ними) спиртовых лаков на смолах:

глифталевой, идитоловой, бакелитовой. маниле шеллаке, И c пластификаторами: касторовым маслом и трикрезилфосфатом. Испытание лаков на действие влаги и эластичность позволило выбрать несколько из них, которые затем были испытаны на грунтах «АЛГ-2», «АЛГ-3» и др. В результате удалось установить надежность идитоловых и шеллачных лаков в качестве защиты против действия растворителей. Последующие испытания покрытия на древесине на старение («АЛГ-2», промежуточное покрытие «АЛГ-3», внешнее – нитроалюминиевая краска (НАК)) показали, что сцепление между слоем НАК и поверхностью грунта «АЛГ-3» недостаточно прочное, слой НАК держался лучше на невысохшем (6 ч после его нанесения) грунте «АЛГ-3».

Следующий этап исследования позволил выработать несколько систем полных ЛКП общего состава: грунт, шпатлевка (лаковая, нитроцеллюлозная), промежуточное покрытие (второй слой грунта), внешнее покрытие. В табл. 2 приведены некоторые составы ЛКП (первые два варианта – лаковые, третий – нитроцеллюлозный) и указана величина получавшегося привеса.

Таблица 2. Составы покрытий и величина привеса

Первый слой грунта	Второй слой грунта	Окончательное покрытие	Привес, Γ/M^2
«АЛГ-2» (24)*	«АЛГ-3» (6)	HAK – 3 слоя (по 3)	245
«АЛГ-2» (24)	«АЛГ-3» (24)	HAK – 3 слоя (по 3)	216
«AΓ-25» (3)	«AΓ-25» (24)	HAK – 3 слоя (по 3)	187

^{*} Здесь и далее в таблице в скобках указана продолжительность сушки слоев, ч.

Для моделирования условий эксплуатации самолета ЛКП испытали на набухаемость в морской воде в течение 60 сут.; на изменение твердости пленки в зависимости от количества поглощенной влаги; на изменение свойств при попеременных воздействиях воды (18 ч), низкой (до -10°C, 4 ч) и повышенной (50°C, 2 ч) температур. Для этого были изготовлены фасонные образцы, имитировавшие участок днища лодки с шурупами и швом фанеры. Выявлены преимущества нитрошпатлевки «АШ-22» передлаковой «АМШ-21» по водостойкости и скорости высыхания.

Для эксплуатационных испытаний в одну из авиабригад передали несколько деревянных гидросамолетов с лодками, окрашенными новой системой ЛКП в различных вариантах по составу (грунт «АЛГ-2» (или нитрогрунт «АГ-25» в 2 слоя), лаковая шпатлевка «АМШ-21» (или одна из нитрошпатлевок «АШ-22», «ДФ»), грунт «АЛГ-3» (не применялся в случае нитрогрунтовки), внешнее покрытие НАК – 5 слоев). В сентябре 1937 г. при осмотре самолетов после полуторамесячной эксплуатации ИΧ представителями авиационной бригады, завода «№31» и ВИАМ было зафиксировано разрушение слоев краски на отдельных головках шурупов – в местах днища с наибольшей кривизной. На остальных участках ЛКП сохранилось в хорошем состоянии. Для предотвращения подобных дефектов были разработаны технологические рекомендации.

Помимо высокой водостойкости и меньшего привеса, одним из явных преимуществ новой системы покрытий была возможность проведения ремонта ЛКП без снятия самолета с эксплуатации на длительный срок [6].

Выводы:

Рассмотренные научно-исследовательские работы по созданию защитных покрытий ДЛЯ авиационных моторов, металлических деревянных гидросамолетов велись в 1937 г. лабораторией лаков и красок химикотехнологического отдела ВИАМ. Разработка составов и синтез новых смол для использования как в качестве компонентов пленкообразователей ЛКП, так и для изготовления легких конструкционных деталей представляла одну из самых важных и актуальных задач. При этом ориентировались на иностранную научно-техническую литературу и учитывали доступность сырьевых материалов. Так, был разработан способ получения новой маслорастворимой смолы из ацетона, фенола и формальдегида, а затем проведено исследование, связанное с непосредственным использованием данной смолы в качестве компонента ЛКМ. Кроме того, созданы опытные технологии получения в лабораторном масштабе новых видов смол на основе замещенных фенолов и формальдегида, которые отвечали основным требованиям для применения в масляных лаках.

Изучался большой ассортимент масляных и на основе эфиров целлюлозы ЛКМ для защиты авиационных моторов. В результате анализа преимуществ и недостатков были выбраны наилучшие материалы, намечены пути создания новых ЛКП для данной цели. Установлено также, что иностранные нитролаки преимуществ перед отечественными не имели, а в части бензо- и атмосферостойкости им уступали.

Для защиты металлических гидросамолетов было предложено рассмотреть варианты комбинированных покрытий, применявшихся в автомобильной промышленности. Создано большое количество новых ЛКМ, продолжались их испытания, в том числе в условиях Черного моря и атмосферы.

Для решения вопроса более качественной защиты деревянных гидросамолетов специалисты ВИАМ разрабатывали состав специального промежуточного слоя лака, так как нанесение нитрокраски на масляные грунты вызывало набухание и разрушение пленки грунта. Исключение из рецептуры нитролаков растворителей, негативно действовавших на пленки лака, не дало положительных результатов. Испытания новой системы ЛКП выявили ее небольшие разрушения вследствие слабого крепления части фанерной обшивки с накладками из липы (при ударах во время посадки «№31» было гидросамолета шурупы смещались В гнездах). Заводу частности, дубовыми. предложено, В заменить липовые накладки Применение новой системы покрытий имело ряд достоинств, связанных с ее высокими твердостью, адгезией с поверхностью древесины, водостойкостью; меньшим привесом (на $100-150 \text{ г/м}^2$). Кроме того, резко сокращалась по времени продолжительность технологического процесса нанесения ЛКП.

Список литературы:

1. Кардашев Д.А. // Краткие технические отчеты о научно-исследовательских работах ВИАМ за 1936 г. Т. IV: Химические материалы. М., 1937. С. 144–149.

- 2. Кардашев Д.А. // Краткие технические отчеты о научно-исследовательских работах ВИАМ за 1937 г. Химические материалы. М., 1938. С. 186–197.
- 3. Шаров М.Я. // Там же. С. 10–17.
- 4. Шульпин Б.И. // Там же. С. 18–20.
- 5. Нарский А.Р., Смолеговский А.М. // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 8. С. 2–7.
- 6. Чеботаревский В.В. // Краткие технические отчеты о научно-исследовательских работах ВИАМ за 1937 г. Химические материалы. М., 1938. С. 21–28.
- 7. Чеботаревский В.В. Лаки и краски в народном хозяйстве. М.: Издательство АН СССР, 1960. С. 37–47.