Реологические методы исследования в пороходелии

The rheological methods of a research in a powder production

Д.Р. СИРАЗИЕВА, Т.А. ЕНЕЙКИНА, Р.Ф. ГАТИНА, Ю.М. МИХАЙЛОВ

D.R. SIRAZIEVA, T.A. ENEYKINA, R.F. GATINA, YU.M. MIHAYLOV

Федеральное казенное предприятие «Государственный научный исследовательский институт химических продуктов», Казань, Россия
«State Research Institut of Chemical Products» Federal State Enterprise, Kazan city, Russia
ibneeva-dilara88@mail.ru

Проведенный в данной статье анализ реологических методов, применяемых в производстве нитратцеллюлозных порохов, позволил систематизировать полученную информацию и рекомендовать конкретные реологические методы при переработке нитратцеллюлозных масс в широких концентрационных пределах (20–50%) в пороха в зависимости от технологии их изготовления.

Ключевые слова: реологические методы, нитратцеллюлозные массы, динамическая вязкость, пластичность

The analysis of the rheological methods, which are used in the production of the cellulose-nitrate powders carried out in this article, allowed to systematize the obtained information and to recommend the specific rheological methods in the course a reprocessing of the cellulose-nitrate masses in the wide concentration limits (20–50%) into powders, depending on the technology of their production.

Keywords: rheological methods, cellulose-nitrate masses, dynamic viscosity, plasticity

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-47-52

Пороходелие как область химической технологии связано с переработкой композиционных полимерных материалов с использованием различных технологий: экструзионной, водно-дисперсионной и их разновидностей [1, 2, 3].

Однако любая технология имеет оптимальную область применения и ряд ограничений, препятствующих применению того или иного компонента. Оценку возможности переработки нитратов целлюлозы различной степени замещения следует начинать с начальной стадии процесса взаимодействия полимера с растворителем. В случае водно-дисперсионной технологии – это контакт трех фаз (полимер – растворитель – вода) с последующей капиллярной пропиткой, сопровождающейся процессом пластификации [1, 3]. При экструзионной технологии – это контакт двух или трех фаз в зависимости от аппаратного оформления процесса [1, 2].

В работе [4] отмечается сложность прогнозирования оптимальных режимов промышленного процесса переработки нитратов целлюлозы (НЦ) на основе неэмпирических моделей, появление которых даже трудно ожидать в ближайшее время. По этой причине часто используются реологические методы исследования различных физических процессов, позволяющих контролировать качество продукции. К таким методам можно отнести:

1. Методы определения эффективной вязкости на шариковых вискозиметрах:

- с применением вискозиметра Гепплера с падающим шариком [4, 5];
- с применением вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком [6, 7, 8].

2. Метод ротационной вискозиметрии [9, 10, 11].

3. Методы капиллярной вискозиметрии:

- с применением капиллярного вискозиметра переменных давлений с плоским (щелевым) капилляром [12, 13];
- с применением капиллярного вискозиметра постоянных давлений с круглым капилляром [11, 14].

Сравнительная характеристика приведенных выше реологических методов исследования НЦ-растворов различных концентраций представлена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, реологические методы, связанные с применением шариковых вискозиметров Гепплера, охватывают довольно широкий концентрационный диапазон измерений вязкости

НЦ-растворов: от разбавленных (слабоструктурированных), применяемых при аналитическом контроле качества исходных НЦ в производстве порохов, модельных растворов в технологии СФП (метод падающего и надавливающего шариков) до концентрированных и высококонцентрированных растворов НЦ, перерабатываемых по водно-дисперсионной технологии и экструзией лаков соответственно (метод надавливающего шарика). Вязкость 2%-ных ацетоновых растворов НЦ, помимо широко применяемого вискозиметра Энглера, можно определить в единицах динамической вязкости – сантипуазах (сП) и на вискозиметре Гепплера с падающим шариком. Вязкость исходных НЦ является существенным показателем при производстве порохов независимо от технологии их изготовления, определяющим дозировку растворителя.

Концентрированные растворы НЦ (20–25%) обладают высокой вязкостью (до 300–420 Па·с [8]), что делает невозможным проведение замеров на вискозиметре Гепплера с падающим шариком в силу небольшого диапазона измерения вязкостей на нем (до 70 Па·с [22]). Поэтому на данном приборе измеряются вязкости слабоструктурированных, например, 2%-ных растворов. При этом большее распространение получили вискозиметры Гепплера с падающим шариком в наклонном цилиндре по сравнению с вискозиметром с падающим шариком в вертикальном цилиндре. Неприменимость последнего при анализе слабоструктурированных растворов связана с возможным отклонением шарика от прямолинейного движения, т. е. проявлением «витания», что может привести к искажению результатов измерений [23].

Применение вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком позволяет расширить концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов. Так, на данном приборе, в силу широкого диапазона измерения вязкостей, вплоть до $2 \cdot 10^6$ Па·с [24], можно исследовать реальные НЦ-лаки, перерабатываемые в СФП, как по водно-дисперсионной, так и по экструзионной (лаковой и дисперсионной) технологиям.

Исследование консистентных НЦ-масс (43–50%-ных концентраций) на шариковых вискозиметрах Гепплера не представляется возможным в связи с возникающими при испытаниях аномалиями из-за слабой адгезии к измерительным поверхностям. Как показали собственные экспериментальные наблюдения, для такого типа

Таблица 1. Сравнительная характеристика реологических методов исследования НЦ-растворов.

Метод	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов	Диапазон вязкостей растворов НЦ, Па·с	Суть метода	Определяемые реологические характеристики	Применение в пороховой промышленности
Вискозиметр Гепплера с падающим шариком	2%-ный НЦ-раствор в ацетоне	$11,4 \cdot 10^{-3}$ – $90,0 \cdot 10^{-3}$ (1) [14, 15]	Вязкость определяется на основе затраченного времени падения шарика под действием собственного веса через заполненную образцом трубку, наклоненную под определенным углом.	Динамическая вязкость преимущественно прозрачных НЦ-растворов, так как при исследовании непрозрачных растворов сложно определить местонахождение шарика. Возможность снятия кривых течения, кривых вязкости от времени, температуры, концентрации, скорости погружения шарика [4, 5]. Для получения кривых течения необходимо проведение серии измерений с использованием шаров различного диаметра.	Аналитический контроль качества нитратов целлюлозы при производстве порохов
	2–5%-ный раствор НЦ в этилацетате (ЭА)	15–27 [5]			НЦ-растворы применительно к переработке по водно-дисперсионной технологии при
Вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком	Разбавленные (1–10%) в ЭА	0,63–17,47(2) [7]	Вязкость определяется на основе скорости погружения шарика, насаженного на стержень, в испытуемом образце под действием заданной нагрузки.	Динамическая вязкость непрозрачных НЦ-растворов в широком диапазоне измерений. Возможность снятия кривых течения, кривых вязкости от температуры, концентрации, времени, скорости деформации, напряжения сдвига (путем применения грузов с различными массами) [7, 8]. Возможность определения пределов текучести благодаря специальному (дополнительному) измерительному устройству.	получении мелко- и среднedisперсных сферических порохов (СФП)
	Среднеконцентрированные (10–20%) в ЭА	44,7–75,5(3) [7]			Переработка по водно-дисперсионной технологии СФП
	Концентрированные (20–25%) в ЭА, в том числе наполненные	1,24–420,0 [8, 16]			
	Высококонцентрированные (33–43%) в ЭА	2661–6500(4) [6]			Переработка экструзией лаков в технологии СФП
Ротационная вискозиметрия	Разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (6,5–33%) в формале глицерина (ФГ)	$1 \cdot 10^6$ – $3,16$ при $\gamma = 0,003$ – 316 с^{-1} [17]	Вязкость определяется по геометрическим размерам пластин, между которыми находится испытуемый раствор, скорости и силе сдвига. Также метод применяется, когда раствор находится между двумя встроенными друг в друга цилиндрами, цилиндром и конусом, а также различными измерительными системами. В этом случае вязкость зависит от крутящего момента при заданной угловой скорости, или, наоборот, от угловой скорости при постоянном крутящем моменте. Форма воспринимающего органа (ротора) зависит от концентрации исследуемого НЦ-раствора и соответственно диапазона измеряемых значений вязкости.	Кривые течения, кривые вязкости от скорости сдвига, напряжения сдвига, концентрации, предельное напряжение сдвига ($\tau_{\text{пред}}$), реологические константы уравнения Освальда-де-Вилля K и n [18]. Углубленное изучение вязкоупругих свойств с определением: комплексного динамического модуля при сдвиге (G^*), его действительной (модуль упругости (G') и мнимой (модуль потерь G'') части; тангенса угла механических потерь $\tan \delta$; абсолютного значения комплексной динамической вязкости η^* , ее действительной η' и мнимой η'' части; кривых релаксации $\tau(t)$ и расчета времени релаксации [11, 19].	Дополнительная и существенная информация о характере течения НЦ-растворов, которая может быть полезна при переработке пороховых масс (лаков) по экструзионным технологиям пироксилиновых порохов и средне-, крупнодисперсных СФП [11, 17]
	Высококонцентрированные и консистентные (33–50%) в ЭА	316228 – 18 при $w = 0,549$ – 2818 с^{-1} и $T = 55^\circ\text{C}$ [11].			

Таблица 1. Продолжение.

Метод	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-растворов	Диапазон вязкостей растворов НЦ, Па·с	Суть метода	Определяемые реологические характеристики	Применение в пороховой промышленности
Капиллярная вискозиметрия с щелевым (плоским) капилляром	Консистентные (40–50%) в различных растворителях	562–53 при $\gamma = 63\text{--}1000 \text{ с}^{-1}$ [12, 13, 29]	Измерение перепада давления, создающегося при продавливании массы постоянного объема (расхода) через капилляр. На основе этого перепада давления определяется напряжение сдвига. Скорость сдвига пропорциональна скорости вращения шнеков. Вязкость определяется как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига.	Кривые вязкости, кривые течения. Возможность установления диапазонов скоростей сдвига по виду кривой течения в логарифмических координатах, при которых исследуемая НЦ-масса проявляет пластично-вязкие и вязкоупругие свойства. Подтверждение проявления вязкоупругих свойств по пост-экструзионному разбуханию выходящего из капилляра экструдата по сравнению с размером выходного сечения капилляра [17, 20]. Оценка температурных коэффициентов вязкости, энергии активации вязкого течения, степенных констант уравнения Освальда-де-Вилля. Определение критической скорости и напряжения сдвига, соответствующих наступлению «нерегулярного течения», величины усадки.	Экструзионная (гидропрессовая) технология пироксилиновых порохов
Капиллярная вискозиметрия с круглым капилляром	Высококонцентрированные и консистентные (33–50%) в ЭА	63–3,98 при $\gamma = 12,6\text{--}1585 \text{ с}^{-1}$	Измерение расхода массы при постоянном давлении, создающегося при продавливании массы через капилляр. На основе этого расхода определяется скорость сдвига. Напряжение сдвига зависит от размеров капилляра и давления. Вязкость определяется как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига.	Дополнительно к реологическим характеристикам, определяемым методом капиллярной вискозиметрии с щелевым капилляром, прибавляется возможность оценки скорости скольжения и коэффициентов скольжения [11].	Переработка по лаковой экструзионной технологии; переработка по экструзионной (гидропрессовой) технологии пироксилиновых порохов
<p><i>Примечание:</i></p> <p>1 – в пороховой промышленности под вязкостью нитратов целлюлозы (НЦ) понимают вязкость 2%-ных ацетоновых растворов, выраженных в сантипуазах (сП) либо градусах Энглера (°Э) [15]; $11,4 \cdot 10^{-3}\text{--}90,0 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = 11,4\text{--}90,0 \text{ сП}$;</p> <p>2 – данные представлены для наполненных НЦ-растворов 1, 2 и 9%-ных концентраций при $T = 20$ и 60°C;</p> <p>3 – данные представлены для 15%-го НЦ-раствора при $T = 20^\circ\text{C}$;</p> <p>4 – данные представлены для 43,4%-ных НЦ, НЦ-НГЦ, НЦ-ЛД-30, НЦ-ЛД-70 лаков в ЭА;</p> <p>γ – скорость сдвига, с^{-1}, w – круговая скорость сдвига, с^{-1}.</p>					

Таблица 2. Альтернативные методы оценки пластичности консистентных НЦ-масс.

Метод реологического исследования	Концентрационные пределы исследуемых НЦ-масс	Диапазон измерения пластичности НЦ-масс	Суть метода	Применение в пороховой промышленности
Метод определения пластичности по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева [29]	Консистентные (40,0–52,6%)	1800–15000 Па	Измерение глубины погружения конуса в испытуемый материал под действием силы тяжести, на основе которой рассчитывается предельное напряжение сдвига	Переработка полимерных масс по экструзионной (гидропрессовой) технологии
Метод определения пластичности по универсальному показателю – индексу текучести [30]		0–1 д.е.	1. Измерение глубины погружения конуса в испытуемый материал под действием силы тяжести, на основе которой рассчитывается индекс текучести; 2. Определение величины индекса текучести по известному значению коэффициента текучести, полученным методом капиллярной вискозиметрии	

систем характерно заметное уменьшение скорости движения шарика прибора по мере его погружения в образец. Это указывает на значительное влияние таких побочных факторов на процесс движения, как пристенное скольжение, уплотнение массы под шариком и т. п. Такого же рода отклонения возникают и при испытаниях наполненных НЦ-лаков вследствие действия деформационных характеристик, вплоть до потери текучести, как результат возникновения и упрочнения пространственной структурной сетки по мере увеличения содержания наполнителя в системе. Все это ведет к большому разбросу получаемых значений вязкости. В силу указанных недостатков вискозиметр Гепплера с падающим шариком не нашел широкого применения в пороховой промышленности, так как переработка НЦ-растворов в зависимости от технологии изготовления порохов осуществляется в концентрированном либо концентристном состояниях. Что же касается вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком, он применим для переработки НЦ-лаков, перерабатываемых по водно-дисперсионной технологии и экструзией лаков.

Метод ротационной вискозиметрии охватывает еще больший диапазон измерений вязкости НЦ-растворов, расширяя концентрационную область концентристных масс до 50%-ных концентраций (табл. 1). Кроме того, при данном методе исследования реологических свойств НЦ-растворов кроме вязкостных свойств можно исследовать еще и вязкоупругие свойства в широком диапазоне скоростей сдвига вплоть до 10^3 с^{-1} [25]. Полученные закономерности реологического поведения на ротационном вискозиметре для НЦ-растворов могут дать определенную информацию, которая будет полезна при переработке пороховых лаков либо масс в технологиях СФП или пироксилиновых порохов соответственно. Так, например, авторы работы [11] при испытаниях высококонцентрированных и концентристных (33–50% концентраций) НЦ-масс в этилацетате (ЭА) методом ротационной вискозиметрии в условиях циклического деформирования в интервале круговых частот 10^{-1} – 10^3 с^{-1} определили структурно-механические свойства исследуемых масс и вид реограммы с целью объяснения их реологического поведения при переработке.

Марченко Г.Н. с Забелиным Л.В. [17] при изучении методом ротационной вискозиметрии вязкоупругих свойств растворов (6,5–33%) смесевых нитратов целлюлозы в формале глицерина (ФГ) в пределах круговых частот $\omega = 0,031$ – 316 с^{-1} установили, что в области больших частот при концентрации пластифицированной системы, близкой к 33% в релаксационном спектре появляется участок, соответствующий стеклообразному состоянию. Это означает, что в области более высоких концентраций (40–50%), свойственных реальным пороховым массам, такое поведение системы будет еще более характерным. Переход пороховых масс при определенных градиентах сдвига в твердообразное состояние имеет важное практическое значение, поскольку объясняет не только низкую технологичность высокоазотных смесевых нитратов целлюлозы, но и указывает конкретные пути решения этой проблемы. Одним из них является, в частности, снижение градиентов скорости сдвига при переработке пластифицированных НЦ, что может быть осуществлено за счет модификации технологии [17].

Информация, полученная из частотных зависимостей модуля упругости (G') и модуля потерь (G''), касающаяся перехода исследуемых НЦ растворов в высокоэластическое состояние при определенном значении ω , также может быть полезной при переработке пороховых масс. Так, в ряде случаев при течении пластичных пороховых масс в пристенных слоях каналов шнеков, где напряжения и скорости деформации максимальны, наблюдаются срывы потока и нарушение установившегося течения полимерной композиции именно вследствие перехода полимера в высокоэластическое состояние. Следовательно, стабильная работа шнекового оборудования возможна при скоростях и напряжениях сдвига, когда перерабатываемый полимерный раствор находится в вязкопластичном состоянии [17].

Для концентристных пороховых масс (40–50%), в том числе наполненных, перерабатываемых по пироксилиновой технологии, применение метода ротационной вискозиметрии ограничено в силу их большой вязкости даже при повышенных температурах (50–65°C). Кроме того, следует отметить, что при реологическом

анализе данным методом НЦ-систем, содержащих наполнители (с размером более 10 мкм), не исключено образование агломератов, которые соответствуют по размерам зазорам рабочих органов применяемого прибора, что может привести к искажению получаемых результатов. Поэтому приходится прибегать к другим методам реометрии, позволяющим расширить диапазон измерения определяющих параметров [26]. К таким методам можно отнести методы капиллярной вискозиметрии. Необходимо отметить еще одно, довольно значимое, преимущество метода капиллярной вискозиметрии по сравнению с ротационной – это возможность моделирования и имитирования реальных процессов переработки концентристных НЦ-масс.

Принимая во внимание, что при переработке высококонцентрированных и концентристных пороховых масс (33–50%-ных концентраций) по экструзионной технологии применяются различные типы грануляторов, проточная часть которых состоит из цилиндрических труб и насадок, реологические исследования целесообразно проводить в соответствии с формой каналов перерабатывающего оборудования, то есть на капиллярных вискозиметрах постоянных давлений с круглым сечением капилляров, диапазон исследуемых скоростей сдвигов на которых соответствует промышленным (10^1 – 10^3 с^{-1}). Кроме того, на вискозиметре данного типа можно определять важные для практического применения значения переменных скоростей скольжения ($v_{\text{ск}}$) и коэффициента скольжения ($K_{\text{ск}}$) [11].

Учитывая, что при переработке концентристных пороховых масс (40–50%-ных концентраций) в пироксилиновые пороха применяют гидравлические (периодического действия) и шнековые прессы непрерывного действия с различными втулками-матрицами, вставляемыми в обойму пресса [2], то для оценки реологического поведения таких масс наиболее подходящим является капиллярный вискозиметр переменных давлений с плоским (щелевым) капилляром. На данном типе прибора можно проводить исследования в широком диапазоне скоростей сдвига, равных 10^0 – 10^5 с^{-1} [27], и интервал скоростей деформации пироксилиновой массы при выпрессовывании из нее шнуров в производстве пироксилиновых порохов входит в данный диапазон.

Кроме того, методы капиллярной вискозиметрии можно рассматривать как взаимно дополняющие друг друга, потому что каждый тип капиллярного вискозиметра имеет характерные, присущие только ему преимущества. Так, при исследованиях высококонцентрированных НЦ-масс на капиллярном вискозиметре постоянных давлений с круглыми капиллярами методом двух капилляров разного диаметра, но одной длины, можно изучить пристенное скольжение, возникающее при течении концентрированных НЦ-масс в круглых элементах аппаратов [11], что невозможно изучить в капиллярном вискозиметре с щелевым (плоским) капилляром. А на вискозиметре с плоским капилляром проще проводить математическую обработку полученных данных реологических исследований, так как в силу конструктивных особенностей аппарата (датчики давления расположены на достаточном расстоянии от входа и выхода в капилляр) не надо учитывать поправки на "входные эффекты" (поправка Бэгли), которые возникают в капиллярном вискозиметре с круглым капилляром [28].

Таким образом, можно констатировать, что большинство из рассмотренных выше методов не позволяют определить реологические характеристики концентристных НЦ-масс в процессе их переработки в пироксилиновые пороха, а применяемые методы капиллярной вискозиметрии требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры, существенных затрат времени на испытания и обработку экспериментальных данных.

Для технологов большое значение имеет оценка пластических свойств нитратцеллюлозных масс, которые определяют режимы их переработки. Пластические свойства придаются НЦ путем введения соответствующего количества растворителя, который позволяет получаемой пластифицированной массе легко деформироваться под воздействием внешних сил и не возвращаться в исходное состояние после их снятия. Для определения пластичности (текучести) пороховой массы при изготовлении пироксилиновых порохов пользуются контрольным прессом, имеющим специальные матрицы. О пластичности концентристной массы судят по величине

контрольного давления и визуальному осмотру поверхности порохового экструдата. Альтернативными методами определения пластичности при переработке консистентных пороховых масс при комнатной температуре являются (табл. 2):

1. Экспресс-метод определения пластичности нитратцеллюлозных масс по величине пенетрации на балансирном конусе Васильева [29];

2. Метод определения пластичности масс по универсальному показателю – индексу текучести [30].

Таким образом, при переработке реальных НЦ-растворов (масс) в пороха находят применение следующие реологические методы исследования различных физических процессов, позволяющих контролировать качество продукции:

- при переработке концентрированных и высококонцентрированных НЦ-растворов (20–43%-ных концентраций) по водно-дисперсионной технологии СФП и экструзией лаков соответственно – метод определения динамической вязкости на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком;

- при переработке высококонцентрированных и консистентных НЦ-масс (33–50%-ных концентраций) по экструзионным технологиям – метод капиллярной вискозиметрии с набором круглых капилляров;

- при переработке консистентных НЦ-масс (40–50%-ных концентраций) по экструзионной (гидропрессовой) технологии в пироксилиновых пороха – методы капиллярной вискозиметрии, оценка пластических свойств по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева и по универсальному показателю – индексу текучести.

Прибегая к реокинетическим исследованиям определения вязкости на различных временных стадиях приготовления порохового лака или консистентной массы, можно установить связь между кинетическими закономерностями пластификации НЦ и реологическими характеристиками полимерной системы. Их применение связано с высокой чувствительностью реологических характеристик, и прежде всего вязкости, к структурной упорядоченности, степени полимеризации и замещения НЦ, концентрации полимера в растворе, общему термодинамическому и специфическому качеству раствора. В качестве примера такой связи на рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости в двойных логарифмических координатах при различных температурах, из которых видно влияние компонентного состава и вида растворителя на реологическое поведение растворов, позволяющее прогнозировать поведение систем при их переработке.

Рис. 1. Кривые динамической вязкости в двойных логарифмических координатах при различных температурах.

В производстве СФП такой непрерывный контроль мог бы оказаться перспективным на фазе формирования гранул при лакообразовании, которое впоследствии определяет размеры лаковых частиц и форму гранул [7], а в производстве пироксилиновых порохов – при получении консистентной массы, определяющей качество пороховых шнуров при экструзии [12].

Однако, реокинетические исследования, т.е. непрерывный контроль за изменением реологических характеристик НЦ-растворов, осложняются из-за отсутствия экспресс-метода анализа и способа, позволяющего производить отбор проб из реактора или смесителя без прерывания операции, чтобы зафиксировать «сглаживание» кривой вязкости и выход на плато, свидетельствующий о завершении процесса. В связи с этим эти операции (лакообразование и определение вязкости) разделены во времени и пространстве, то есть первоначально предварительно на абсолютном реометре, например, вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком либо относительном реометре – двухроторном смесителе, определяется время, необходимое для завершения пластификации полимера при создании растворов требуемой концентрации, которое далее используется как ориентировочный показатель в процессах переработки масс. В первом случае время определяется по достижению стационарного значения вязкости, а во втором случае – по постоянству крутящего момента. Одновременно с этим уточняется диапазон варьирования объема растворителя, обеспечивающий приближающиеся к оптимальным реологические характеристики порохового лака.

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ методов исследования реологических свойств НЦ-растворов различных концентраций.

2. Установлено, что при исследовании концентрированных и высококонцентрированных НЦ-растворов (20–43%-ных концентраций) находит применение метод определения динамической вязкости на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком; при исследовании высококонцентрированных и консистентных НЦ-масс (33–50%-ных концентраций) – метод капиллярной вискозиметрии с набором круглых капилляров; при изучении консистентных НЦ-масс (40–50%-ных концентраций) – методы капиллярной вискозиметрии, методы оценки пластических свойств по показателю предельного напряжения сдвига на балансирном конусе Васильева и по универсальному показателю – индексу текучести.

Литература

1. Михайлов Ю.М., Ляпин Н.М., Сопин В.Ф. Сферические пороха. / под ред. Ю.М. Михайлова. Черноголовка: ИПФХ РАН, 2003. 204 с.
2. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. / под ред. А.Г. Корсакова. Казань: Татар. газ-журн. изд-во. 1995. 391 с.
3. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: монография. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. 400 с.
4. Селиванова Л.И., Енейкина Т.А., Гайнутдинова Н.С./ Анализ возможности прогнозирования реологических характеристик наполненных лаковых композиций на основе нитратов целлюлозы // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 5. С. 34–40.
5. Селиванова Л.И., Гайнутдинова Н.С., Ибнеева Д.Р. Исследование эффективной вязкости наполненных растворов нитратов целлюлозы / В сб. докл. III всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. «Материалы и технологии 21 века». 2013. С. 112–117.
6. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П., Гатина Р.Ф. / Энергетические модификаторы вязкости нитратцеллюлозных лаков // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 24–27.
7. Ибнеева Д.Р., Енейкина Т.А., Абрамовская Е.С. / Свойства нитратцеллюлозных лаков как объектов технологической переработки // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С. 182–190.
8. Гайнутдинова Н.С., Енейкина Т.А., Солдатов С.В. / Реологические особенности наполненных нитратцеллюлозных лаковых композиций // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 8. С. 134–139.
9. Косточко А.В., Валишина З.Т., Шипина О.Т. / Особенности структуры и реологии нитроцеллюлозных растворов // Пластические массы. 2012. № 1. С. 17–20.
10. Валишина З.Т., Шипина О.Т., Косточко А.В. / Исследование реологических свойств разбавленных растворов НЦ и композиций на их основе // Вестник КГТУ. 2010. С. 293–300.
11. Вершинина И.П. / Исследование реологических свойств растворов нитрата целлюлозы в условиях сложноплаженного сдвигового течения // Известия высших учебных заведений. 2011. Т. 54. Выпуск 4. С. 115–117.

12. Енейкина Т.А., Сиразиева Д.Р., Зинатуллина Д.Б. / Особенности совместной переработки по экструзионной технологии высокоазотных нитратов целлюлозы и их составов с поливинилнитратом // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 82–89.
13. Фахрутдинова Д.И., Коробкова Е.Ф., Коробков А.М. / Оценка реологических характеристик пороховых масс на основе диацетонного спирта // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 9с. С. 72–75.
14. Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Производство нитратов целлюлозы. Технология и оборудование. М.: ЦНИИНТИ, 1984. 360 с.
15. Виды нитратов целлюлозы. В каких порохах применяются. Обзор: [Электронный ресурс] <https://cyberpedia.su/6x8474.html/>. - Режим доступа: - (Дата обращения 10.05.2018).
16. Патент № 2622135 Хайруллина Г.М. Российская Федерация, (51) МПК C06B 21/00. Способ получения крупнодисперсного сферического пороха / Г.М. Хайруллина, Т.А. Енейкина, Д.Р. Ибнеева, М.Р. Вахитов, Е.С. Абрамовская, А.С. Мухаметзянов, Р.Ф. Гатина, Ю.М. Михайлов. - № 2015149199, заявл. 16.11.2015; Опубл. 13.06.2017, Бюл. № 17.
17. Марченко Г.Н., Забелин Л.В. Производство нитратов целлюлозы. Физико-химические основы производства и переработки нитратов целлюлозы. М.: ЦНИИНТИ, 1988. 164с.
18. Валишина З.Т., Лисюкова А.В., Шипина О.Т., Косточко А.В. / Закономерности реологического поведения и структурообразования разбавленных растворов нитратов целлюлозы // Пластические массы. 2010. № 3. С. 26–31.
19. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
20. Корячкин В.П. / К вопросу классификации сплошных сред по реологическим свойствам // Технические науки, Фундаментальные исследования. 2005. № 8. С. 13–19.
21. Лукашев В.К. Технология производства высокомолекулярных соединений. Производство нитратов целлюлозы: Конспект лекций / В.К. Лукашев. – Сумы: Сумский гос. ун-т, 2010. – 196 с.
22. Вискозиметр Гепплера с падающим шариком KF 3.2 (инструкция по эксплуатации). Обзор: [Электронный ресурс] <https://docplayer.ru/33746170-Viskozimetr-gepplera-s-padayushchim-sharikom-kf-3-2.html>. - Режим доступа: – (Дата обращения 05.06.2018).
23. Пирогов А.Н. Инженерная реология: Учебное пособие / А.Н. Пирогов, Д.В. Доня. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2004. – 110 с.
24. Вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком KD 3.1 Обзор: [Электронный ресурс] <http://www.ecopharm.ru/view-> Режим доступа: – (Дата обращения 05.06.2018).
25. Забодалова Л.А. Инженерная реология: Учебно-методическое пособие / Л.А. Забодалова, М.С. Белозерова. – СПб.: СПб. унив. ИТМО, 2016. – 41 с.
26. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
27. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. / Технологические свойства термопластов (обзор) // Пластические массы. 1992. № 1. С. 5–13.
28. Основы практической реологии и реометрии / под. ред. Г. Шрамма, пер. с англ. под. ред. В.Г. Куличихина – М.: Колос, 2003. – 312 с.
29. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П. / Разработка экспресс-метода определения пластичности нитратцеллюлозных масс // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 50. № 4. С. 76–84.
30. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Зинатуллина Д.Б. [и др.] / Индекс текучести как универсальный показатель оценки пластических свойств полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51, № 7. С. 38–46.
31. Михайлов Ю.М. Гидро-, тепло-, массообменные процессы водно-дисперсионной технологии сферических порохов: Учебное пособие / Ю.М. Михайлов, А.А. Староверов, Т.А. Енейкина [и др.]. - Казань: ООО «Мастер-Граф», 2014. – 175 с.