Экспресс-метод определения реологических свойств нитратцеллюлозных лаков на штативном пенетрометре Express method for determining the rheological properties of cellulose nitrate lacquers using a rack penetrometer

Д.Р. СИРАЗИЕВА, Т.А. ЕНЕЙКИНА, Н.Ю.ИВАНОВ, А.П. ПАВЛОВ, Р.Ф. ГАТИНА
D.R. SIRAZIEVA, T.A. ENEYKINA, N.YU. IVANOV, A.P. PAVLOV, R.F. GATINA

Федеральное казенное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», Казань, Россия.

"State Research Institut of Chemical Products" Federal State Enterprise, Kazan city, Russia

gniihp@bancorp.ru

Предложен экспресс-метод анализа реологических характеристик порохового лака на стадии лакообразования при водно-дисперсионном формировании сферических порохов (СФП) на базе модифицированного штативного пенетрометра по величине предельного (нулевого) напряжения сдвига, определяемого по глубине погружения индентора в пластифицированную полимерную массу. Установлены константы измерительных систем (шариковых и конических) пенетрометра, лежащие в пределах от 3,23 до 18,74, позволяющие определять реологические характеристики лаков с концентрацией 25–50%. Расхождение показателей, полученных на штативном пенетрометре и вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком, составляет не более 8%, что соответствует требованиям документов по стандартизации. Штативный пенетрометр рекомендован для оперативного контроля качества пороховых лаков в производстве СФП.

Ключевые слова: предельное напряжение сдвига, пороховой лак, штативный пенетрометр, вискозиметр Гепплера с надавливающим шариком, константы штативного пенетрометра

An express method is proposed for the analysis of the rheological characteristics of a powder lacquer at the stage of a lacquer formation during the aqueous-dispersive formation of ball powders (BP). The method uses the modified rack penetrometer and is based on the value of the yield (zero) shear stress, determined by the depth of immersion of the indenter in the plasticized polymer mass. The constants of the measuring systems (ball and conical) of the penetrometer have been established, ranging from 3.23 to 18.74, which allow determining the rheological characteristics of lacquers with a concentration of 25–50%. The discrepancy between the values obtained on a rack penetrometer and a Höppler viscometer with a pressing ball doesn't exceed 8%, which meets the requirements of standardization documents. A rack penetrometer is recommended for operational quality control of powder lacquers in the production of BP.

Keywords: a limiting shear stress, a powder lacquer, a tripod penetrometer, Hoppler viscometer with a pressing ball, tripod penetrometer constants

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-15-21

Введение

В производстве сферических порохов (СФП), изготавливаемых по водно-дисперсионной технологии, стоит задача осуществления численного дискретного контроля реологических характеристик порохового лака на фазе формирования гранул без прерывания операции лакообразования. Попытки решить эту задачу с помощью различных подходов не дали положительных результатов. В настоящее время, как и 50 лет назад, качество пластифицированной полимерной массы оценивается субъективно по её способности деформироваться, которая фиксируется тактильно, что требует высокой квалификации и профессиональных навыков исполнителей. Такой метод оценки технологических свойств лака не обеспечивает стабильности выхода целевой фракции пороха, так как зависит от мастерства исполнителя и не поддается стандартизации. Дополнительные трудности при оценке реологических характе-

ристик лака возникают при использовании сырья с переменными свойствами, в частности, пироксилина с различными вязкостными показателями, изменяющимися от партии к партии, и устаревших порохов с истекшим гарантийным сроком хранения.

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что применяемый в настоящее время тактильный метод оценки качества пороховых лаков на фазе формирования СФП имеет ряд недостатков, к которым можно отнести:

- субъективность;
- отсутствие стандартизации испытаний;
- отсутствие численного определения реологических характеристик.

При разработке прибора, позволяющего оценить качество лака количественными показателями, учитывался тот факт, что в производстве СФП исключается применение на рабочих местах элек-

Таблица 1. Параметры процесса лакообразования модельных НЦ-НГЦ лаков.

Пороховой лак	Соотношение между компонентами	Модуль по ЭА	Концентрация порохового лака, %	Модуль по воде	Температура лакообразования, °С	
	85:15 и 87,5:12,5	2	50			
НЦ-НГЦ		3	33	4	68±0,5	
		4 20				

трооборудования. Поэтому за основу был взят известный конус Бойченко [1], и на его базе была создана усовершенствованная конструкция применительно к температурным условиям приготовления порохового лака (65–68°С), представленная в экспериментальной части. Поскольку пороховые лаки являются неньютоновскими жидкообразными системами, реологические свойства которых описываются нелинейной зависимостью напряжения сдвига от скорости сдвига, то в качестве измеряемой реологической характеристики взято предельное (нулевое) напряжение сдвига.

В связи с этим в данной работе были проведены исследования по установлению констант корреляции для шариковых и конических инденторов пенетрометра, а в качестве стандарта использовался вискозиметр Гепплера.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования применялись:

- нитраты целлюлозы марки 1 Π с влажностью 28,9% и вязкостью 4,2°Э, содержание азота 212,9 мл NO/г;
- пороховая масса с влажностью 40,8%, содержание нитроглицерина (НГЦ) 30% мас.;
- растворитель этилацетат (ЭА).

Приготовление модельных 25-50%-ных НЦ-НГЦ лаков при соотношении НЦ:НГЦ = $(87,5\div85,0)$: $(12,5\div15,0)$ проводилось из представленных выше компонентов по водно-дисперсионной технологии СФП в реакторе формирования [2]. В таблице 1 представлены параметры процесса лакообразования модельных НЦ-НГЦ лаков.

Отбор проб лака из реактора формирования осуществлялся при $T=68,0\pm0,5^{\circ}\mathrm{C}$, соответствующей реальной температуре завершения процесса лакообразования при водно-дисперсионном способе формирования гранул СФП. Далее исследуемые лаки поочередно загружались в измерительные сосуды разогретого до $T=68,0\pm0,5^{\circ}\mathrm{C}$ вискозиметра Гепплера с надавливающим шариком и подвергались термостатированию при той же температуре в течение 20 минут.

Определение времени погружения шарика. В качестве основного экспериментального параметра было использовано время погружения шарика (t) в 25–50%-ные НЦ-НГЦ лаки при прохождении им фиксированного пути в 3 см в зависимости от нагрузки F, которая подбиралась индивидуально для каждой исследуемой концентрации полимерного лака по методике работы [3]. Минимальное значение F определялось условием погружения шарика в испытуемый образец с возможностью фиксации пройденного шариком пути, а максимальное значение F ограничивалось временем погружения шарика не более 16 с.

В таблице 2 представлены условия проведения испытаний НЦ-НГЦ лаков в ЭА и геометрические характеристики измерительных частей аппарата для них.

Для построения кривых течения НЦ-НГЦ лаков были использованы математические зависимости, предложенные авторами работы [4], позволяющие посредством коэффициентов корреляции преобразовать прилагаемую нагрузку F на шарик в напряжение сдвига τ , а скорость перемещения шарика U в испытуемом образце под действием этой нагрузки — в скорость сдвига γ . Далее строили график зависимости τ от γ .

Предельное (нулевое) напряжение сдвига ($\tau_{\rm пред}$) НЦ-НГЦ лаков находили графическим методом на основе их кривых течения. За $\tau_{\rm пред}$ принимали точку пересечения, образующуюся при экстраполяции прямолинейного участка кривой течения на ось напряжения сдвига [5].

Определение глубины погружения стержня с упором и с различными инденторами в НЦ-НГЦ лаки в зависимости от приложенной нагрузки F проводилось на разработанном авторами штативном пенетрометре. Общий вид штативного пенетрометра, вспомогательные устройства для проведения измерений и переносной кейс для хранения прибора представлены на рис. 1-2.

Для расширения диапазона измерения реологических характеристик полимерного лака прибор снабжен различными инденторами: взаимозаменяемые сферы с диаметрами в пределах от 12,3 до 26,0 мм, перфорированные диски с диаметрами в пределах от 25 до 40 мм с цилиндрическими и коническими отверстиями с диаметром 4 мм и конусы с диаметрами в пределах от 7,9 до 16,6 мм, высотой 20–30 мм и углами при вершинах в пределах от 15 до 45°. Измерительные системы штативного пенетрометра состоят из

стержня с упором и индентора, накручивающегося на его нижнюю часть. Применение каждого типа измерительной системы обусловлено консистенцией порохового лака, концентрация которого варьируется модулем по этилацетату в зависимости от фракционного состава и для переработки пороховых лаков по водно-дисперсионной технологии составляет 2,0–6,0. Для этого вес измерительной системы изменяется в пределах от 24,8–48,5 г, а глубина погружения стержня с упором и индентором в пороховой лак увеличивается до 90 мм, что значительно расширяет диапазон измерения реологических характеристик пороховых лаков.



Рис. 1. Общий вид штативного пенетрометра и вспомогательные устройства для проведения измерений: 1 – корпус, 2, 13 – измерительная линейка по ГОСТ 427, 3 – винты, 4 – стержень, 5 – упор, 6 – индентор – сфера, 7 – цилиндрическая чаша, 8 – крышка с отверстием, 9 – лапка, 10 – штатив, 11 – подставка, 12 – термометр электронный, 14 – придавливающее устройство, 15 – секундомер механический, 16 – крышка.





Рис. 2. Переносной кейс для хранения штативного пенетрометра: a – внешний вид, б – элементы штативного пенетрометра.

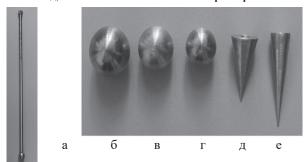


Рис. 3. Измерительная система (а) и виды взаимозаменяемых инденторов (б-е): 6 – сфера с диаметром 16 мм и массой 6,2 г (система C-3), в – сфера с диаметром 14 мм и массой 3,9 г (система C-2), г – сфера с диаметром 12,3 мм и массой 2,7 г (система C-1), д – конус с диаметром 10,7 мм, углом при вершине 30° и массой 1,6 г (система К-2), е – конус диаметром 7,9 мм, углом при вершине 15° и массой 1,3 г (система К-1).

В настоящем исследовании определение глубины погружения измерительной системы в пороховые лаки проводилось для из-

Анализ и методы расчёта Пластические массы, №3-4, 2021

Таблица 2. Условия проведения испытаний НЦ-НГЦ лаков.

НЦ-НГЦ	Температура	Измерительная	Масса груза 1	в положениях, г	Диаметр	Диаметр	Площадь поперечного		
система	T, °C	система	плечо А	плечо В	${ m cocy}$ да, D , ${ m cm}$	шарика, б, см	сечения шарика, S, см2		
			23,0	0					
			11,5	11,5					
25%-ный			57,7	0					
НЦ:НГЦ		1-100	1-100 69,2 0 2,024		1,596	2,001			
(85:15) лак			57,7	11,5			_,,		
			69,2	11,5]				
	(0.010.5		57,7	23,0					
	68,0±0,5		69,2	0					
220/			57,7	11,5					
33%-ный			0	57,7					
НЦ:НГЦ (85:15)		2MS	0	69,2	2,010	1,265	1,257		
(65.15) лак			11,5	69,2					
лик			0	80,7					
			172,6	0					
			172,6	0					
			172,6	23					
50%-ный			241,8	11,5					
НЦ:НГЦ	68,0±0,5	2MS	0	172,6	2,010	1,265	1,257		
(85:15) лак			57,7	172,6			·		
			80,7	172,6					
			69,2	184,1					
			11,5	11,5					
			0	23	-				
25%-ный			57,7	11,5					
НЦ:НГЦ (87,5:12,5)	68,0±0,5	1-100	69,2	11,5	2,024	1,596	2,001		
лак			57,7	23,0					
лик			0	57,7					
			11,5	57,7					
			0	23					
220/			57,7	0					
33% -ный			69,2	11,5					
НЦ:НГЦ (87,5:12,5)			57,7	23					
(87,3:12,3) лак			0	57,7					
лак			0	69,2					
	69.010.5	21/45	11,5	69,2	2.010	1 265	1 257		
	68,0±0,5	2MS	195,6	0	2,010	1,265	1,257		
500/ "			172,6	57,7					
50%-ный			172,6	69,2					
НЦ:НГЦ (87.5.12.5)			57,7	172,6					
(87,5:12,5) лак			57,7	184,1					
лак			57,7	195,6	1				
			0	230,3	1				

Таблица 3. Основные технические характеристики измерительных систем штативного пенетрометра.

			Геометрические характеристики				Гео	метрическ	ие			3.6
Диаметр				инде	ентора		характе	ристики ст	гержня		Massa	Macca
Измери- измерительн тельная чаши	внутренний,	Индентор	диаметр, d , мм	BEICOTA, h , MM	угол при вершине, α, °	масса, г	диаметр, d мм	длина L , мм	масса, <i>т</i> , г	Масса упора, г	Масса стержня с упором,	измерительной системы (индентор + стержень с упором), г
C-1			12,3	12,5	1	2,7						26,2
C-2		сфера	14,0	13,1	ı	3,9						27,4
C-3	C-3 K-1 K-2		16,0	16,3	ı	6,2	6	300	22,0	1,5	23,5	29,7
K-1		конус	7,9	29,8	15	1,3						24,8
K-2			10,7	20,9	30	1,6						25,1

мерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 со сферическими и коническими инденторами. В таблице 3 представлены основные технические характеристики измерительных систем штативного пенетрометра, а на рис. 3 – измерительная система и виды взаимозаменяемых инденторов.

Принцип работы штативного пенетрометра основан на определении глубины погружения индентора в материал (h) под воздей-

ствием вертикальной силы (F), на основании которой и определяется предельное напряжение сдвига.

Измерение глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ лаки на измерительных системах со сферическими и коническими инденторами С-1, С-2, С-3, К-1, К-2, представленными в таблице 3, проводилось следующим образом (рис. 4 а-в): пороховой лак, отобранный из реактора формирования специальным пробоотбор-

ником на стадии лакообразования, загружался в предварительно прогретую горячей водой с температурой T=80-90°C в течение 20 минут цилиндрическую чашу 1 до метки, нанесенной на ее внутренней поверхности. Поверхность массы выравнивалась придавливающим устройством в уровень с меткой чаши, чаша закрывалась крышкой с отверстием (рис. 4 а). Далее отворачивался один из винтов 4 корпуса 5, и стержень 6 с упором и индентором подносился к поверхности порохового лака (рис. 4 б). После этого стержень 6 закреплялся винтом 4 в корпусе 5 аппарата. Далее винт 4 отворачивался и стержень 6 с упором и индентором под действием собственного веса погружался в пороховой лак в течение 15 с. По измерительной линейке 7 определялась глубина (h) погружения стержня с индентором в пороховой лак за фиксированное время (t)15 с (рис. 4 в), которое напрямую зависит от консистенции порохового лака. В отверстие крышки вставлялся термометр и замерялась температура лака. Измерения глубины погружения на измерительных системах и температуры лака повторялись 3 раза.

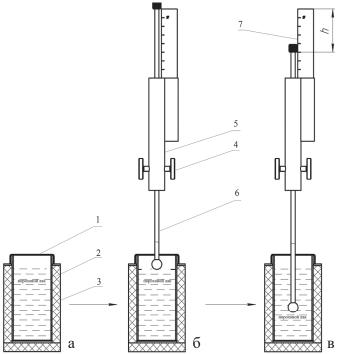


Рис. 4. Схема внедрения стержия с сферой (d=12,3 мм) в пороховой лак, где 1 – цилиндрическая чаша; 2 – слой теплоизоляционного материала толщиной 16 мм; 3 – кожух; 4 – винты; 5 – корпус; 6 – стержень с упором и индентором; 7 – измерительная линейка. a – загрузка порохового лака в цилиндрическую чашу до метки; 6 – поднесение стержня со сферой к поверхности порохового лака; 8 – погружение стержня со сферой в пороховой лак в течение 8 с с фиксацией глубины его погружения по измерительной линейке.

Предельное напряжение сдвига НЦ-НГЦ лаков на пенетрометре определялось на основе глубины погружения стержня с индентором в лак и вычислялось по формуле Ребиндера [6] (1):

$$\tau_{\text{пред}} = K_{\alpha} \times \frac{F}{h^2}, \tag{1}$$
 где K_{α} — безразмерная константа прибора, находится для каждой

где K_{α} — безразмерная константа прибора, находится для каждой измерительной системы по формуле (3); F — усилие, вычисляемое по формуле (2); h — глубина погружения стержня с индентором, м.

$$F = m \times g \tag{2}$$

где m — масса стержня с упором и индентором, в зависимости от вида измерительной системы меняется в пределах от 0,0248 до 0,0297 кг (для измерительных систем C-1, C-2, C-3, K-1, K-2); g — ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с².

Формула Ребиндера имеет универсальный характер и применима для пенетрометра с любой массой и видом индентора, поскольку каждый индентор с его техническими особенностями имеет собственное значение константы [7].

Результаты и их обсуждение

Процесс получения СФП начинается с фазы формирования, начальной стадией которой является приготовление порохового лака, где обеспечивается:

начальная гомогенизация компонентов в массе — главный первичный показатель изотропности физико-химических свойств, скорректировать который на последующих стадиях процесса невозможно;
 оптимальный уровень вязкости полимерного лака, определяющий форму порохового элемента и массовый выход целевой фракции.

В настоящее время достижение требуемых свойств порохового лака можно оценить только после завершения процесса формирования гранул с корректировкой режимов лакообразования последующей операции. Таким образом, отсутствие экспрессных методов оценки качества порохового лака не позволяет оперативно управлять процессом непосредственно на производстве, что затрудняет стабилизацию выхода целевой фракции пороха от операции к операции. Поэтому особое внимание было уделено исследованию возможности экспрессной оценки реологических характеристик порохового лака.

Поскольку приготовление порохового лака на фазе формирования СФП осуществляется при температуре $65-68^{\circ}$ C, то определение реологических характеристик проводили при температуре 68° C.

В таблице 4 приведены реологические характеристики НЦ-НГЦ лаков различной концентрации, полученные на вискозиметре Гепплера в зависимости от приложенных нагрузок, а на рис. 5 — кривые течения при той же температуре, на основании которых методом экстраполяции получены $\tau_{\text{пред}}$.

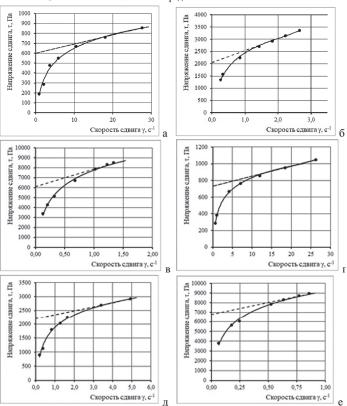


Рис. 5. Кривые течения НЦ-НГЦ лаков при T=68,0±0,5 °C с концентрацией: а -25% (85:15); б -33% (85:15); в -50% (85:15); г -25% (87,5:12,5); д -33% (87,5:12,5); е -50% (87,5:12,5).

Для установления констант K_{α} для шариковых и конусных измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетрометра воспользуемся формулой Ребиндера (1), которая примет следующий вид:

$$K_{\alpha} = \tau_{\text{пред}} \times \frac{h^2}{F},$$
 (3)

Подставляя в нее данные $\tau_{\text{пред}}$ для НЦ-НГЦ лаков, полученные на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком (рис. 5), и значения глубин погружения стержня с упором и индентором, полученные на штативном пенетрометре для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2, выведем коэффициенты пропорциональности – константы (K_{α}) для инденторов штативного пенетрометра (таблицы 5 и 6).

Из таблиц 5 и 6 видно, что концентрация порохового лака определяет или ограничивает применение той или иной измерительной системы. Так, например, для 25%-ных и 33%-ных пороховых лаков, независимо от соотношения НЦ и НГЦ в нем, пригодны все

Анализ и методы расчёта Пластические массы, №3-4, 2021

Таблица 4. Значения напряжения сдвига, скорости сдвига и динамической вязкости НЦ-НГЦ лаков в зависимости от приложенной нагрузки при $T = 68.0 \pm 0.5$ °C, полученные на вискозиметре Гепплера.

НЦ-НГЦ система	Нагрузка,	Время,	Давление, приклады-				Динамическая
	<i>F</i> , rc	<i>t</i> , c	ваемое к шарику, Р, Па				вязкость, η, Па-
	37,38	56,34	1832,09				204,504
	56,06	25,33	2748,13		·		137,915
25%-ный НЦ:НГЦ	93,76	14,11	4596,15		·		128,487
(85:15) лак	112,45	8,86	5512,19		·	·	93,218
(05.15) huk	131,14	4,98	6428,24	665,77	0,60	10,50	63,425
	149,83	2,89	7344,28	760,65	1,04	18,09	42,052
	168,51	1,89	8260,33	855,52	1,59	0,93 2,06 3,70 5,90 10,50 18,09 27,66 0,27 0,34 0,85 1,43 1,84 2,23 2,66 0,13 0,20 0,32 0,68 1,03 1,22 1,34 0,62 1,04 4,22 7,16 12,02 18,47 26,27 0,19 0,37 0,83 1,28 1,65 3,41 4,94 0,07 0,18 0,25 0,53 0,63 0,77	30,931
	112,45	50,53	8774,23	1346,70	0,06	0,27	4976,135
	131,14	40,37	10232,38	1570,51	0,07	0,34	4636,273
220/ 1111.111711	187,53	16,07	14632,18	2245,80	0,19	0,85	2639,116
33%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	224,90	1,14 4,98 6428,24 665,77 9,83 2,89 7344,28 760,65 8,51 1,89 8260,33 855,52 2,45 50,53 8774,23 1346,70 1,14 40,37 10232,38 1570,51 7,53 16,07 14632,18 2245,80 4,90 9,56 17548,47 2693,41 3,59 7,44 19006,61 2917,21 2,28 6,13 20464,76 3141,01 0,48 5,15 21884,87 3358,97 0,48 107,89 21884,87 3358,97 5,23 67,01 27717,45 4254,18 0,30 42,11 33575,39 5153,28 0,95 20,15 43769,73 6717,95 4,71 13,34 51085,82 7840,85 2,09 11,17 54002,11 8288,46 0,78 10,21 55460,26 8512,26 6,06 83,79 2748,13 284,62	0,31	1,43	1882,915		
(05.15) лак	243,59	7,44	19006,61	189,75 0,05 284,62 0,12 476,02 0,21 550,00 0,34 665,77 0,60 760,65 1,04 855,52 1,59 1346,70 0,06 1570,51 0,07 2245,80 0,19 2693,41 0,31 2917,21 0,40 3141,01 0,49 3358,97 0,58 3358,97 0,58 3358,97 0,03 4254,18 0,04 5153,28 0,07 6717,95 0,15 7840,85 0,22 8288,46 0,27 8512,26 0,29 284,62 0,04 379,50 0,06 665,77 0,24 760,65 0,41 855,52 0,69 952,05 1,06 1046,92 1,51 895,21 0,04 1122,90 0,08	1,84	1587,126	
	262,28	6,13	20464,76	3141,01	0,49	2,23	1407,994
	280,48	5,15	21884,87	3358,97	0,58	сдвига, у, с-1 в 0,93 2,06 3,70 5,90 10,50 18,09 27,66 0,27 0,34 0,85 1,43 1,84 2,23 2,66 0,13 0,20 0,32 0,68 1,03 1,22 1,34 0,62 1,04 4,22 7,16 12,02 18,47 26,27 0,19 0,37 0,83 1,28 1,65 3,41 4,94 0,07 0,18 0,25 0,53 0,63 0,77 0,77	1264,983
	280,48	107,89	21884,87	3358,97	0,03	0,13	26500,785
	355,23	67,01	27717,45	4254,18	0,04	0,20	20846,182
	430,30	42,11	33575,39	5153,28	0,07	0,32	15868,650
50%-ный НЦ:НГЦ (85:15) лак	560,95	20,15	43769,73	6717,95	0,15	0,68	9898,801
	654,71	13,34	51085,82	7840,85	0,22	1,03	7648,739
	692,09	11,17	54002,11	8288,46	0,27	1,22	6770,139
	710,78	10,21	55460,26	8512,26	0,29	1,34	6355,376
	56,06	83,79	2748,13	284,62	0,04	0,62	456,214
	74,75	50,37	3664,18	379,50	0,06	1,04	365,668
	131,14	12,38	6428,24	665,77	0,24	4,22	157,671
25%-ный НЦ:НГЦ	149,83	7,3	7344,28	760,65	0,41	7,16	106,221
(87,5:12,5) лак	168,51	4,35	8260,33	855,52	0,69	12,02	71,191
	187,53	2,83	9192,30	952,05	1,06	18,47	51,541
	206,21	1,99	10108,34	1046,92	1,51	сдвига, γ, с-1 в. 0,93 2,06 3,70 5,90 10,50 18,09 27,66 0,27 0,34 0,85 1,43 1,84 2,23 2,66 0,13 0,20 0,32 0,68 1,03 1,22 1,34 0,62 1,04 4,22 7,16 12,02 18,47 26,27 0,19 0,37 0,83 1,28 1,65 3,41 4,94 0,07 0,18 0,25 0,53 0,63	39,854
	74,75	70,77	5832,58	895,21	0,04	0,19	4632,802
	93,76	37,19	7316,09	1122,90	0,08	0,37	3053,787
	149,83	16,4	11690,53	1794,31	0,18	0,83	2151,848
33%-ный НЦ:НГЦ	168,51	10,7	13148,67		0,28	1,28	1579,062
(87,5:12,5) лак	187,53	8,27	14632,18		·		1358,151
	224,90	4,01	17548,47		·	-	789,800
	243,59	2,77	19006,61				590,906
	317,85	207,59	24801,16		· ·		57784,589
	468,00	76,37	36517,04		·		31300,554
	505,38	55,18	39433,33		·		24421,865
50%-ный НЦ:НГЦ	654,71	26,03	51085,82		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		14924,788
(87,5:12,5) лак	692,09	21,57	54002,11				13073,580
	729,46	17,78	56918,40	8736,06	0,17		11358,425
	748,48	15,93	58401,91	8963,75	0,19		10441,826

типы измерительных систем, а для НЦ-НГЦ лаков 50%-ных концентраций – только измерительные системы К-1 и К-2 с коническими инденторами с углами при вершинах 15 и 30° соответственно, что объясняется возможностью их внедрения в высококонцентрированные пороховые лаки за счет оптимально подобранных углов при вершинах конусов при их больших площадях поперечных сечений и меньших массах по сравнению со сферическими инденторами

Таким образом, средние экспериментальные значения безразмерных констант $K_{\alpha {\rm сред}}$ для измерительных систем штативного пенетрометра составляют: C-1 - 9,07, C-2 - 4,91, C-3 - 3,23, K-1 - 18,74 и K-2 - 11,25 (таблица 6).

В результате обработки большого массива экспериментальных данных выявлено, что относительное расхождение между значениями $\tau_{\rm пред}$, полученными двумя способами — на вискозиметре Гепплера ($\tau_{\rm пред}$ геп) с надавливающим шариком и на штативном пенетрометре ($\tau_{\rm пред}$ пен) для измерительных систем С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 — составляет не более 8% (таблицы 7 и 8). Таким образом, предельные напряжения сдвига, полученные для модельных 25–50%-ных пороховых лаков различного состава, подтверждают

возможность объективной оценки их реологических свойств на штативном пенетрометре. Можно предположить, что такой подход будет справедлив и по отношению к другим составам и концентрациям пороховых лаков.

Это позволяет рекомендовать метод определения предельного напряжения сдвига на штативном пенетрометре взамен тактильного метода оценки пластичности порохового лака.

К преимуществам нового метода определения реологических свойств пороховых лаков на штативном пенетрометре по сравнению с существующим тактильным методом оценки можно отнести:

- 1. Отсутствие субъективности оценки реологических характеристик, связанной с человеческим фактором.
- 2. Компактность и мобильность прибора.
- 3. Прибор является механическим, что позволяет применять его в условиях пожароопасных производств.
- 4. Экспрессность и точность измерения глубины погружения стержня с индентором в пороховой лак за фиксированное время, равное 15 с. Контроль температуры осуществляется термометром во взрывозащищенном исполнении.

Пластические массы, N3-4, 2021 Анализ и методы расчёта

Таблица 5. Глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ (85:15) лаки и значения безразмерных констант для измерительных систем C-1, C-2, C-3, K-1 и K-2 штативного пенетрометра.

Измери-	Macca	Усилие,	2	5%-ный]	НЦ-НГЦ ла	ак	33	%-ный	і НЦ-НГЦ	лак	50	%- ный	НЦ-НГЦ	лак
тельная система	измерительной системы, г	F, H	<i>h</i> , мм	$h_{\rm cp}$, мм	τ _{пред геп,} Па	K_{α}	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} ,	τ _{пред геп} , Па	K_{α}	h,	$h_{\mathrm{cp}},$	τ _{пред геп} , Па	Κα
			63,5				32,0				_			
C-1	26,2	0,257	65,0	63,5		9,41	32,5	32,5		8,42	_	_		-
			62,0				33,0				_			
			48,0				24,5							
C-2	27,4	0,269	49,0	48,5		5,25	25,0	24,5		4,58	_	_		-
			48,5				24,0				_			
			39,5				21,5				_			
C-3	29,7	0,291	39,0	39,5	600	3,21	21,0	21,5	2050	3,25		_	6100	-
			40,0				22,0				_			
			85,0				47,0				27,0			
K-1	24,8	0,243	86,0	85,3		17,96	48,0	47,0		18,61	26,5	27,2		18,50
			85,0				46,0				28,0			
			68,5				36,0				20,5			
K-2	25,1	0,246	68,0	68,5		11,43	35,0	36,0		10,79	21,0	21,2		11,10
			69,0				37,0				22,0			

Таблица 6. Глубины погружения стержня с индентором в НЦ-НГЦ (87,5:12,5) лаки и значения безразмерных констант для измерительных систем C-1, C-2, C-3, K-1 и K-2 штативного пенетрометра.

Измери-	Измери- Масса измери-		25%	о-ный	нц-нгц .	пак	33%	⁄о-ный	нц-нгц .	лак	50%-ный НЦ-НГЦ лак				
тельная система	тельной системы, г	Усилие, <i>F</i> , H	h,	h _{ср} ,	τ _{пред геп,} Па	K_{α}	<i>h</i> , мм	<i>h</i> _{ср} ,	τ _{пред геп} , Па	Κα	h,	h _{ср} ,	тпред геп, Па	K_{α}	$K_{\alpha \mathrm{сред}}$
			60,0				31,0				_				
C-1	26,2	0,257	59,0	58,3		9,66	33,0	32,0		8,77	_	_		_	9,07
			56,0				32,0				_				
			44,0				23,5				_				
C-2	27,4	0,269	44,5	43,8		5,22	24,0	23,7		4,58	_	_		_	4,91
			43,0				23,5				_				
			37,0				19,5				_				
C-3	29,7	0,291	38,0	37,0	730	3,43	20,5	20,0	2200	3,02	_	_	6800	_	3,23
			36,0				20,0				_				
			81,0				45,0				25,5				
K-1	24,8	0,243	82,0	82,0		20,18	44,0	45,0		18,31	26,5	26,0		18,89	18,74
			83,0				46,0				26,0				
			64,5				35,0				20,0				
К-2	25,1	0,246	63,0	63,8		12,08	34,5	34,8		10,84	21,0	20,2		11,23	11,25
			64,0				35,0				19,5				

Таблица 7. Относительное расхождение между значениями предельного напряжения сдвига НЦ-НГЦ (85:15) лаков.

	2	5%-ный HI	Ц-НГЦ лак	33			50%-ный НЦ-НГЦ лак			
Измерительная система	т _{пред. геп} , Па	т _{пред. пен} , Па	Относительное расхождение между т _{пред} , %	т _{пред. геп} , Па	т _{пред. пен} , Па	Относительное расхождение между $\tau_{\text{пред}}$, %	т _{пред. геп} , Па	т _{пред. пен} , Па	Относительное расхождение между $\tau_{\rm пред}$, %	
C-1		578	-3,8		2206	7,1	6100	-	-	
C-2		561	-7,0		2198	6,7		_	_	
C-3	600	603	0,5	2050	2035	-0,7		_	_	
C-4		626	4,2		2064	0,7		6179	1,3	
C-5		590	-1,7	1	2137	4,1		6181	1,3	

Таблица 8. Относительное расхождение между значениями предельного напряжения сдвига НЦ-НГЦ (87,5:12,5) лаков.

таолица о. Относк	тамлица в. Отпосительное расхождение между значениями предельного напряжения сдвига тид-ти (67,5.12,5) лаков.												
	25	%-ный НЦ	-НГЦ лак	33	%-ный НЦ	-НГЦ лак	50%-ный НЦ-НГЦ лак						
Измерительная система	т _{пред. геп} , Па	1 По	Относительное расхождение между $\tau_{\text{пред}}$, %	тпред. геп,	т _{пред. пен} , Па	Относительное расхождение между т _{пред} , %	τ _{пред. геп} , Па	τ _{пред. пен} , Па	Относительное расхождение между $\tau_{\text{пред}}$, %				
C-1		685	-6,6		2276	3,3		_	_				
C-2		687	-6,3		2355	6,6		_	_				
C-3	730	687	-6,2	2200	2352	6,5	6800	_	_				
C-4		678	-7,6		2282	3,6		6746	-0,8				
C-5		680	-7,4		2282	3,6	1	6809	0,1				

- 5. Максимальный выход фракции любой марки пороха достигается оптимизацией уровня реологических характеристик, оцениваемых по предельному напряжению сдвига.
- 6. Простота выполнения операций, которые может проводить сотрудник без большого опыта работы.
- 7. Универсальность прибора за счет широкого набора измерительных систем, пригодных для пороховых лаков различной концентрации.

Таким образом, предлагаемая методика определения предельного напряжения сдвига пороховых лаков показала эффективность использования для этих целей штативного пенетрометра. Данный прибор рекомендуется к применению в производстве СФП на стадии лакообразования при водно-дисперсионном способе формирования гранул. Дискретный отбор проб из реактора формирования без прерывания операции лакообразования позволит экспрессно оценивать завершение процесса образования гомогенных (однородных) лаков в условиях временных ограничений и переменных свойств исходного сырья (НЦ волокнистой формы, в виде гранул различного диаметра, устаревшие зерненые пироксилиновые или баллиститные пороха, наполнители различной дисперсности), а также оптимизировать реологические характеристики лаков непосредственно в процессе их приготовления корректировкой дозировочного модуля по растворителю для обеспечения максимального выхода целевой фракции продукта.

Выводы

Впервые экспериментальным методом установлены константы для измерительных систем с шарообразными и коническими инденторами С-1, С-2, С-3, К-1 и К-2 штативного пенетрометра, лежащие в пределах от 3,23 до 18,74 и позволяющие определять предельные напряжения сдвига пороховых лаков.

Получены предельные напряжения сдвига для модельных 25-50%-ных НЦ-НГЦ лаков на штативном пенетрометре и на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком, расхождение между которыми не превышает $\pm 8\%$, что соответствует требованиям документов по стандартизации.

Штативный пенетрометр рекомендован для оперативного контроля качества пороховых лаков в производстве СФП.

Литература

- Бойченко П.О. Определение пределов пластичности и консистенции глинистых грунтов методом конуса. Л.: Изд. ЛГУ, 1964. 10 с.
- 2. 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: Мастер-Граф, 2014. 175 с.
- 3. Сиразиева Д.Р., Енейкина Т.А., Павлов А.П. [и др.] / Кривые течения нитратцеллюлозных растворов на вискозиметре Гепплера // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 1. С. 80–90.
- Никулина Т.Ф., Влодавец И.Н. Об измерении эффективной вязкости аномально-вязких жидкостей с помощью вискозиметров, основанных на скольжении или качении шарика вдоль стенки цилиндра. // Коллоидный журнал. 1971. Т.31. №3. С. 424–428.
- 5. Гуль В.Е., В.Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972. 320 с.
- 6. Савинок О.Н., Косой В.Д., Гарбуз В.Г. Выбор рациональных параметров измерения реологических характеристик цельномышечной ткани говядины методом пенетрации. // Наукові праці. 2014. Выпуск 46. Т.1. С.160–163.
- 7. Денисенко В.В., Ляшенко П.А. Анализ методов определения пределов пластичности грунтов. // Научные труды КубГТУ. 2015. №10. С. 1–17.