Введение Резкий рост количества автомобилей увеличивает потребность в шинах высокого качества, в том числе металлокордных, производство которых невозможно без полимерной серы (ПС) из-за высоких требований к конфекционным свойствам при транспортировке и хранении. В РТ эта проблема ещё более актуальна, так как на крупнейшее в этой отрасли предприятие ОАО «Нижекамскшина» приходится третья часть выпускаемых в России шин [1]. В качестве агента вулканизации ОАО «Нижекамскшина» приходится импортировать серу марки кристекс ОТ-33 по цене \$3000 за тонну, в то время как на соседнем предприятии ОАО «Нижекамскнефтехим» производится большое количество газовой серы как побочный продукт сероочистки топлив. Это делает актуальной задачу разработки энергосберегающей и экологически чистой технологии производства ПС, которое отсутствует в России. ПС - одна из аллотропных форм серы, эндотермически полимеризующаяся из низкомолекулярной S₈[2]. В общем случае сера претерпевает ряд аллотропных переходов в соответствии со схемой: , где S α - ромбическая сера, S β - моноклинная сера, S λ - жидкая циклооктосера, S μ , S ω -высокомолекулярная сера, S π - циклооктосера более плотной упаковки[3]. Для переработки каучуков используют серу S α , S β , S μ . S μ обладает значительными преимуществами перед низкомолекулярной. При применении ПС в качестве агента вулканизации каучуков не происходит образования крупных неравномерно распределённых серных агломератов, в результате кристаллизации низкомолекулярной серы избыточно растворившейся при смешении. ПС не диффундирует к поверхности изделия, сохраняя высокую аутогезию и не требует применения бензина в ряде операций при сборки шин. Это приводит к улучшению санитарно-гигиенических условий труда и противопожарной безопасности. Преимуществом ПС также является большая склонностью к подвулканизации. Это связано с превращением части полимерной серы при температуре 120°C в ромбическую форму, при котором сера проходит стадию активного состояния. Одним из распространённых способов получения ПС является перевод кристаллической серы в газообразное состояние при T ~ 500°C с последующим её резким охлаждением при T = -196°C, что энергоресурсозатратно и экологически тяжёло. При этом состав получаемого продукта можно оценить по температуре нагрева смеси перед охлаждением, которая влияет на константы равновесия: ; ; , где [S₈]₀ - начальная концентрация серы S₈, [S₈] - равновесная концентрация серы S₈ (S α , S β , S λ), [S μ] - равновесная концентрация ПС, K₁ константа раскрытия цикла S₈ и образования бирадикала. K₃ константа присоединения молекулы S₈ к растущей полимерной цепи, K₈ - отношение констант скорости образования серы S λ и S π из активных бирадикалов S₈ [4]. Описание экспериментальной установки Предложен новый подход к получению ПС, основанный на одновременном воздействии температуры до 160-180°C, давления до 20 МПа, интенсивных сдвиговых деформаций с гидроакустическими

колебательными воздействиями выше 1 кГц. Возникновение акустического излучения в жидкости с амплитудой звукового давления приводит к тому, что потоке жидкости возникают пузыри, при схлопывании которых создаются кратковременные импульсы давления. При этом осуществляется достижение серой наноразмерного состояния с разрушением кристаллических образований с последующей полимеризацией. Все это реализуется на установке, показанной на рис. 1. Установка состоит из насосов, емкостей с реакционной массой, всасывающих и нагнетательных трубопроводов, блока питания калибратора давления, специальных устройств акустико-кавитационного воздействия и системы охлаждения. Для создания концентрированных кавитационных воздействий нами было использовано специальное устройство, обеспечивающее резкое изменение направление потока. Резкое изменение направления течения сопровождается возникновением значительных пульсирующих областей скоростей потоков. Рис. 1 – Схема опытно-лабораторной установки: 1 – насос, 2 – станина, 3 – редуктор насоса, 4 – переключатель потоков, 5 – патрубок для слива, 6 – манометр, 7 – емкость для реакционной массы, 8 – всасывающий трубопровод, 9 – сливной кран, 10 – нагнетающий трубопровод, 11 – байпас, 12 – сепаратор, 13 – головка, 14 – трубопровод. Конструкция специального устройства представлена на рис. 1. Таким образом устройство акустико-кавитационного воздействия представляет собой резонансный гидродинамический генератор использующий возбуждение колебаний резонирующих элементов в виде пластин набегающей струей жидкости [5]. Колебания резонирующих элементов создают акустическое поле излучателя, что совместно с резким изменением направления течения приводит к образованию развитой турбулентности, пульсаций давления, интенсивной кавитации, ударных волн и вторичных нелинейных акустических эффектов. Пульсации потока приводят к образованию движущихся последовательных областей избыточного и разряженного давления, инерционные силы в которых создают высокие растягивающие напряжения и вызывают кавитацию. При распространении в канале импульса избыточного давления вслед за ним возникает кратковременный импульс пониженного давления, инерционные силы создают растягивающие напряжения в жидкости, что вызывает кавитацию. Всё это позволяет концентрировать энергию низкой плотности в энергию высокой плотности в небольших локальных областях вблизи каверн, в первую очередь во время фазы схлопывания каверны [6]. В момент схлопывания кавитационной каверны, давление и температура газа локально могут достичь значительных величин (по расчетным данным до 100 МПа и до 10000 К соответственно) [7]. Выделяющейся при этом энергии достаточно для разрыва колец циклооктосеры и перевода её в состояние активных бирадикалов даже при исходной температуре расплава ниже 160°C. Математическое описание процесса Энергетическое воздействие кавитации на поток вблизи одной пульсирующей

каверны в адиабатических условиях можно оценить следующим образом: , где n - количество пульсаций во время прохождения кавитационной области, A - акустическая энергия затрачиваемая на одну пульсацию, t - время прохождения кавитационной области, T - период одного колебания, V - размер зоны кавитации, Q - объёмный расход реакционной смеси, ν - резонансная частота кавитатора, η - КПД кавитации (часть энергии идущая на образование радикалов). Работа, затрачиваемая на одну пульсацию, определяется, как работа по сжатию парогазовой смеси в пузырьке за один период: . Пульсация кавитационного пузырька в акустическом поле с учётом, в первом приближении, сжимаемости жидкости хорошо описывается уравнением Херинга-Флинна, результат численного решения которого показан на рис.3: где U - движение стенки полости, c_0 - скорость звука в невозмущённой среде, R_0 - равновесный радиус полости, R - текущий радиус полости, t - время, $P(R)$ - давление на поверхности полости, P_p - давление пара в полости, P_0 - гидростатическое давление, P_t - амплитуда акустического поля с частотой f . γ - показатель политропы. ($4/3$ - для адиабатических условий), ρ_0 - плотность жидкости, σ - удельное поверхностное натяжение жидкости.

Рис. 3. Изменение радиуса пульсирующей каверны в зависимости от фазы пульсации

Экспериментальная установка, описанная в работе, обладает одним генератором кавитации. Однако сочетание различных кавитационных генераторов может синергетически усилить эффект кавитации. Благодаря возбуждению колебаний с различными частотами (различающимися на порядок и более) удаётся возбуждать зародыши кавитации различных радиусов[8]. При этом генераторы кавитации следует располагать в порядке уменьшения возбуждаемых частот. В генераторе с высокой частотой возбуждаются зародыши кавитации наименьшего размера, которые быстро увеличиваются. Эти кавитационные пузырьки служат зародышами кавитации в генераторе с низкой частотой и увеличиваются в размере еще больше, что приводит к увеличению импульсов кавитационного давления. Экспериментальная часть

Экспериментально установлено, что при интенсификации процесса обработки серы в расплаве при температурах до 160-180°C за счет кавитационного воздействия на реакционную среду осуществляется получение высокомолекулярного продукта (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что применение кавитационных воздействий на расплав серы, помимо увеличения выхода олигомерного продукта, позволяет понизить начальную температуру протекания процесса. А это означает, что разрабатываемая технология будет энергосберегающей. Свойства образцов олигомерной серы в сравнении с образцами Кристекс ОТ-33 представлены в табл. 2. Из результатов видно, что образцы 1 и 2 соответствуют параметрам серы Кристекс. Полученные экспериментальные образцы олигомерной серы нами использовались как агенты вулканизации в составе резиновых смесей. Вулканизаты из СКИ-3 прошли