

Изменение структуры выпуска шин в России за последние годы в сторону более дорогих высокоскоростных легковых шин повлекло за собой изменение требований, как к выходным характеристикам шин, так и процессам их производства. Наиболее приоритетными для потребителей шин стали тягово-сцепные свойства на разных дорожных покрытиях (асфальт, снег, лед), потери на качение и геометрическая неоднородность шин [1-2]. Снижение потерь на качение является одним из направлений работ по повышению топливной экономичности автомобилей и так называемой «нефтеемкости» шины. По оценкам экспертов средний расход нефти на производство шинных материалов для одной легковой шины составляет 20 литров, а для переработки этих материалов в готовую шину – 12-18 литров. Расход энергии легковым автомобилем на преодоление сопротивления качению шины только в течение одного года эквивалентен 95-105 литрам нефти, т. е. почти в 3 раза больше нефтяного эквивалента на производство шин. По некоторым данным энергия, затрачиваемая на качение шины на протяжении всего срока ее эксплуатации, примерно в 20 раз больше энергии, затрачиваемой на создание резин для шин. Количественную взаимосвязь между сопротивлением качению шин и расходом топлива автомобилем установить достаточно сложно, поскольку расход топлива зависит от многообразных эксплуатационных факторов и индивидуальной манеры вождения. К числу этих факторов относятся дорожно-климатические условия, скорость движения, насыщенность маршрута транспортом, степень загрузки, состояние узлов автомобиля и т.п. Имеющиеся экспериментальные материалы показывают, что с увеличением скорости движения величина изменения расхода топлива за счет изменения сопротивления качению шин снижается. Уменьшение сопротивления качению шин на 10% позволяет снизить расход топлива на 2-2,5% при движении с установившимися скоростями и на 3,0-3,5 % – при движении по городскому циклу. Следовательно, при изменении сопротивления качению шин на одну и ту же величину расход топлива при движении в городе на 30-50% выше, чем при движении по автомагистрали (равные скорости). Сопротивление качению шин определяется внутренними (гистерезисными) потерями, вызванными деформацией материалов, и внешними, связанными с преодолением сопротивления воздуха, трения в контакте, деформации дорожной поверхности. Гистерезисные потери составляют 90-95 % от общего сопротивления качению шины. К упруго-гистерезисным свойствам резин относится комплекс показателей, характеризующих взаимосвязь между напряжениями и деформациями. Сложный характер этой взаимосвязи обусловлен релаксационной природой высокоэластичности, т.е. процессами перехода участков макромолекул от неравновесного в равновесное состояние, протекающими во времени. Вследствие ограниченности времени воздействия силы и высокой вязкости системы участки макромолекул не успевают переместиться в свое равновесное состояние, и поэтому деформация всегда

отстает от напряжения, что проявляется в сдвиге фаз, характеризующимся углом  $\delta$  между напряжениями и деформациями при синусоидальном режиме нагружения. Важнейшим следствием сдвига фаз между напряжением и деформацией является динамический гистерезис, приводящий к механическим потерям и теплообразованию при циклическом нагружении резины. Энергия, рассеиваемая в единице объема за цикл нагружения, пропорциональна углу сдвига фаз, который поэтому называют иногда углом потерь. Для количественной оценки упруго-гистерезисных свойств резины в условиях гармонического динамического нагружения, помимо динамического модуля  $E$  (коэффициента пропорциональности между амплитудными значениями напряжения и деформации) и угла сдвига фаз  $\delta$ , широко используется комплексный модуль  $E^*$ , состоящий из вещественной составляющей  $E'$ , совпадающей по фазе с функцией деформации, и мнимой  $E''$ , сдвинутой относительно нее на угол  $\pi/2$ . Как известно, упруго-гистерезисные свойства резин вследствие своей релаксационной природы зависят от частотности (времени воздействия силы) и температуры, поэтому изменения, происходящие с повышением температуры, соответствуют изменениям, происходящим с понижением частоты деформации. При высоких температурах в зоне каучукоподобного состояния полимерные цепи являются гибкими, и поэтому на гистерезисные процессы затрачивается мало энергии;  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  невысоки и уменьшаются с ростом температуры, а  $E'$  также невысоок и почти постоянен. При низких температурах материал находится в застеклованном состоянии: только короткие сегменты макромолекул принимают участие в деформации, на гистерезисные потери затрачивается мало энергии. При этом  $E'$  имеет высокое значение, а  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  невысоки. В переходной зоне от каучукоподобного к стеклообразному состоянию молекулы полимера не успевают быстро реагировать на приложенное напряжение, и наблюдаются резкое падение  $E'$  и высокие гистерезисные потери. Таким образом,  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  в зависимости от температуры (частоты) изменяются по кривым с максимумом. Положение максимума определяется температурой стеклования полимера (резины). Для резин на основе полимеров с различной температурой стеклования вследствие различного расположения максимума  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  кривые их зависимостей от температуры (частоты) могут пересекаться. Как отмечалось выше, выходные характеристики резин, влияющие на основные эксплуатационные показатели шин (потери на качение, сцепление с дорогой и износостойкость) определяются их упруго-гистерезисными свойствами, оцениваемыми в соответствующих диапазонах частот или температур. На рис. 1 представлены температурные интервалы оценки  $\text{tg } \delta$ , соответствующие основным эксплуатационным характеристикам шин [2]. Температурные области: 1 – истирание; 2 – сцепление со льдом; 3 – сцепление с мокрой дорогой; 4 – потери на качение. Рис. 1 – Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для резин на основе бутадиен-стирольных

каучуков На основе изучения корреляционных зависимостей эксплуатационных характеристик шин с упруго-гистерезисными свойствами резин, определенными при различных температурах [3], для прогноза потерь на качение рекомендуется оценивать  $\text{tg } \delta$  при температуре 50-70 °С. Чем тангенс потерь ниже, тем меньше потери. При прогнозировании сцепления шин с мокрой дорогой наибольшее распространение получила оценка  $\text{tg } \delta$  при 0 °С. Чем тангенс потерь выше, тем выше сцепление, так как при низкой эластичности возрастает вязкостная составляющая модуля потерь и, соответственно, коэффициент трения резины. Однако выбор этой температуры справедлив лишь в первом приближении. Очевидно, что температура определения  $\text{tg } \delta$ , обеспечивающая наилучшую корреляцию, зависит от температуры стеклования полимера  $T_g$  и, следовательно, различается для резин с различными  $T_g$ . Тангенс потерь, определенный при минус 20 минус 10°С, характеризует сцепление шины со льдом и снежной дорогой. В данном случае, наоборот, чем тангенс потерь выше, тем хуже сцепление, так как при таком высоком тангенсе потерь и низкой температуре резины теряют эластичность и стеклуются. Известно [1-3], что одним из вариантов улучшения гистерезисных свойств протекторных резин является замена бутадиен-стирольных каучуков (БСК) эмульсионной полимеризации на бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации при использовании кремнеземных наполнителей. Растворный процесс более гибок и позволяет регулировать содержание 1,2-звеньев бутадиена, а именно содержание 1,2-звеньев способствует изменению упруго-гистерезисных характеристик резин [3-4]. Нами проведено исследование упруго-гистерезисных характеристик протекторных резин на основе БСК различной структуры в присутствии органомодифицированного слоистого нанонаполнителя [5]. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном роторном смесителе по трехстадийному режиму на основе каучуков эмульсионной (СКМС-30 АРКМ-15) и растворной полимеризации (VSL 2438 и VSL 5025, фирма Lanxess), заметно отличающихся друг от друга (табл. 1) соотношением исходных мономеров и структурой бутадиеновых звеньев. Таблица 1 – Макро- и микроструктура бутадиен-стирольных каучуков

Каучук	Состав основной цепи, %	Структура бутадиенового звена, %
	Стирол	Бутадиен 1,2- 1,4- цис 1,4- транс
СКМС-30 АРКМ-15	30	70
VSL 2438	38	62
VSL 5025	38	15
	47	50
	25	75
	10	40

В качестве основного наполнителя использовался кремнеземный наполнитель Zeosil 1165MP, часть которого заменялась на наноглину Cloisite 15A (органофильный монтмориллонит, фирм Rockwood компании Southern Clay Products, США). Для определения упруго-гистерезисных свойств вулканизатов использовался метод динамического механического анализа, позволяющий зафиксировать значения модуля упругости и модуля потерь при постоянной скорости нагрева в установленном интервале температур, под действием на образец нагрузки с определенной частотой и силой. Результаты исследования представлены в табл.

2 и 3. Таблица 2 – Значения тангенсов углов механических потерь для вулканизатов резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков различной структуры Тип каучука Тип наполнителя Температура, °C tg 0°C/ tg 60°C - 20 0 60 tg δ СКМС-30 АРКМ-15 Zeosil 1165 МР 0,62 0,48 0,26 1,85 VSL 2438 Zeosil 1165 МР 0,82 0,84 0,3 2,80 VSL 5025 Zeosil 1165 МР 1,07 0,77 0,27 2,85

Приведенные в табл. 2 значения тангенсов угла механических потерь согласуются с известными зависимостями от содержания 1,2-структур бутадиеновых звеньев БСК: tg δ при минус 20 и при 0 °C увеличивается с ростом содержания 1,2-звеньев, а при + 60 °C мало зависит от него. Сцепные свойства материала протектора хорошо характеризуются отношением tg δ при 0°C/ tg δ при 60°C: чем выше значение, тем лучше сцепные характеристики протекторных резин. Как следует из данных табл. 2, увеличение содержания 1,2 структур улучшает сцепные характеристики. В табл. 3 приведены результаты испытания вулканизатов смесей, в которых 5 мас. ч. наполнителя Zeosil 1165 МР заменялись на Cloisite 15A.

Таблица 3 - Значения тангенсов углов механических потерь для вулканизатов резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков, содержащих комбинацию наполнителей Тип каучука Тип и дозировка наполнителя, мас. ч. Температура, °C tg 0°C/ tg 60°C - 20 0 60 tg δ VSL 2438 60 Zeosil 1165 МР 0,82 0,84 0,30 2,80 55 Zeosil 1165 МР +5 Cloisite 15 А 1,31 0,98 0,21 4,67 VSL 5025 60 Zeosil 1165 МР 1,07 0,77 0,27 2,85 55 Zeosil 1165 МР +5 Cloisite 15 А 1,30 0,95 0,26 3,65

Согласно полученным результатам, введение 5 мас. ч. нанонаполнителя Cloisite 15A в состав протекторных резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков приводит увеличению значений tg δ при минус 20 и при 0 °C, то есть к повышению сцепления с мокрой дорогой и некоторому снижению «зимнего» сцепления. Уменьшение значений tg δ при + 60 °C свидетельствует о снижении потерь на качение. Суммарно введение слоистого нанонаполнителя способствует улучшению сцепных свойств: в случае каучука VSL 2438 – на 67 %, в случае каучука VSL 5025 – на 28 %.