Введение Современные требования, предъявляемые к высокоскоростным всесезонным легковым и легкогрузовым шинам, касаются, в первую очередь тягово-сцепных свойств на различных дорожных покрытиях (асфальт, снег, лед), а так же потерь на качение, 90-95 % от которых составляют гистерезисные потери, вызванные деформацией материалов покрышки при движении автомобиля. Известно, что упруго-гистерезисные свойства, характеризующиеся величиной тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$, определяют выходные характеристики резин, влияющие на основные эксплуатационные показатели шин (потери на качение, сцепление с дорогой и износостойкость) [1]. Для протекторной части покрышки важными показателями являются значения тангенса угла механических потерь при минус 20 °С («зимнее» сцепление), при 0 °С («мокрое» сцепление), при 60 °С (потери на качение). Кроме того, сцепные свойства материала протектора хорошо характеризуются отношением $\text{tg } \delta$ при 0°С/ $\text{tg } \delta$ при 60°С: чем выше это значение, тем лучше сцепные характеристики протекторных резин. Известно [2, 3], что одним из вариантов улучшения гистерезисных свойств протекторных резин является замена бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации на бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации при использовании кремнеземных наполнителей. На кафедре химии технологии переработки эластомеров КНИТУ также проводятся работы по исследованию упруго-гистерезисных свойств эластомерных композиционных материалов различного строения [4, 5]. В работе [5] исследованы вулканизаты протекторных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной (СКМС-30 АРКМ-15) и растворной (VSL 2438 и VSL 5025, фирма Lanxess) полимеризации, отличающиеся содержанием 1, 2-структур бутадиеновых звеньев. Показано, что замена части кремнеземного наполнителя Zeosil 1165 MP на 5 мас. ч. органophilный монтмориллонита Cloisite 15A фирмы Rockwood компании Southern Clay позволяет суммарно улучшить сцепные свойства вулканизатов протекторных резиновых смесей на основе каучука VSL 2438 на 67 %, каучука VSL 5025 - на 28 %. Промышленное производство органophilных глин в России отсутствует, исследования по модификации глин отечественных месторождений проводятся в ряде научных учреждений России, в том числе в Татарстане. В ФГУП «НИИГеолнеруд» разработана технология механохимической обработки бентонитовых глин поволжских месторождений, относящихся к низко- и среднекачественному монтмориллонитовому сырью по содержанию обменных катионов натрия и калия. Измельчение глинистого сырья в присутствии химических реагентов повышает дисперсность и удельную поверхность глинистых частиц и обеспечивает успешный обмен ионов кальция и магния на ионы натрия. Это, в свою очередь, позволяет успешно провести модификацию бентонитов с целью повышения их органophilности в процессе ионного обмена катионов натрия на органические катионы с достаточно развитыми углеродными радикалами. В

результате получается модифицированная глина с увеличенным расстоянием между соседними первичными частицами. Интеркалированные органофильные слоистые силикаты способны совмещаться с полимерной матрицей, что и используется для получения нанокомпозитов. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния органобентонитов отечественных месторождений на прочностные и упруго-гистерезисные свойства протекторных резин. Экспериментальная часть Объектами исследования явились органобентониты, полученные на основе глинистого сырья Верхне-Нурлатского месторождения (РТ) и Саригюхского месторождения (Армения), различающихся по содержанию монтмориллонита и обменных катионов натрия. Некоторые характеристики полученных на их основе органоглин и органоглины Cloisite 15A представлены в табл. 1.

Шифр	Показатели
1 К	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор алкилбензилдиметиламмонийхлорид* (Катамин) (3,7 %)
3К	Органобентонит на основе природного Na ⁺ - монтмориллонита месторождения Саригюх (Армения) (катионная обменная ёмкость 67 мг-экв/100г). Модификатор алкилбензилдиметиламмоний хлорид* (Катамин) (3,7 %)
1Т	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор диалкилдиметиламмоний хлорид* (Текстапав) (3,7 %)
2Т	Органобентонит на основе механоактивированной глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость: до активации 45 мг-экв/100г; после активации 74 мг-экв/100г). Модификатор диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав) (9,0 %)
3Т	Органобентонит на основе глины Верхне-Нурлатского месторождения РТ (катионная обменная ёмкость 45 мг-экв/100г). Модификатор Диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав) (3,7 %)

Cloisite 15A
Органобентонит на основе природного Na⁺- монтмориллонита (США) катионная обменная емкость 125 экв/100 Модификатор Диалкилдиметиламмонийхлорид* (Текстапав) *Алкил - остаток гидрированных жирных кислот C16-C18 Резиновые смеси на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков VSL 2438 и VSL 5025, различающихся микроструктурой бутадиеновых звеньев [5], изготавливались в роторной смесительной камере пластикордера Брабендер по трехстадийному режиму. Вулканизационные характеристики оценивались при испытании на реометре 100S, смеси вулканизовались в электропрессе при 150 °С в течение 35 мин. Физико-механические испытания ДТЭП проводились в соответствии с ГОСТ 270-75 на приборе Inspect mini 3кН при скорости растяжения 50 мм/мин. Упруго-гистерезисные характеристики определялись с помощью многофункционального динамического механического анализатора упругих свойств материалов

NETZSCH DMA 242 C. Результаты и их обсуждение Контрольный образец резиновой смеси для изготовления протектора содержал 60 мас. ч. кремнеземного наполнителя Zeosil 1165 MP, в опытных образцах часть его была заменена на 5 мас. ч. органобентонитов. Испытания резиновых смесей на реометре показали, что введение органоглин практически не влияет на уровень вулканизационных характеристик смесей. Результаты физико-механических испытаний на разрывной машине показали, что более высокий уровень основных показателей (условного напряжения при удлинении 300 %, относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении) наблюдался для вулканизатов резиновых смесей на основе каучука VSL 2438 (рис. 1 и 2). Рис. 1 - Влияние типа органобентонита на величину условной прочности при разрыве Рис. 2 - Влияние типа органобентонита на величину относительного удлинения при разрыве Для вулканизатов этого каучука, содержащих опытные органобентониты, отмечен более высокий уровень прочности, как по сравнению с контрольным образцом, так и с вулканизатом, содержащим монтмориллонит Cloisite 15A. Для вулканизатов на основе каучука VSL 5025 все показатели были на уровне контроля и уступали образцу с Cloisite 15A. 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. В качестве испытуемых образцов были выбраны вулканизаты резиновых смесей, обладающие лучшими физико-механическими свойствами. Результаты исследования представлены в табл. 2. Таблица 2 - Результаты динамического механического анализа для образцов вулканизатов резиновых смесей, содержащих комбинацию наполнителей (55 мас. ч. Zeosil 1165 MP + 5 мас. ч. органоглины) Тип каучука Органо-глина Температура, °C tg 0°C/ tg 60°C -

Каучук	Органо-глина	Температура, °C	tg 0°C	tg 60°C
VSL 2438	Cloisite 15 A	1,31	0,98	0,21
		4,67	3К 0,58	1,1 0,24
		4,58	2Т 0,84	0,81 0,25
VSL 5025	Cloisite 15 A	3,24	3Т 0,94	0,78 0,26
		3,00	VSL 5025 Cloisite 15 A	1,3 0,95
		3,65	2Т 0,86	0,94 0,28
VSL 5025	Cloisite 15 A	3,36	3Т 0,65	0,94 0,28
		3,36	3,36	0,94 0,28
		3,36	3,36	0,94 0,28

По данным табл. 2, замена 5 мас. ч. органобентонита Cloisite 15A на 5 мас. ч. органобентонитов отечественных месторождений во всех случаях приводит к повышению «зимнего» сцепления (т.е. снижению tg δ при -20 °C), что особенно проявилось в случае каучука VSL 2438 и органобентонита ЗК. Замена нанонаполнителя также проявляется в изменении величины отношения tg 0°C/tg 60°C: происходит небольшое снижение сцепных свойств в случае вулканизатов каучука VSL 2438. В случае каучука VSL 5025 величина отношения tg 0°C/ tg 60°C практически не изменяется. Для протекторных резин очень важным показателем является сопротивление истиранию, поскольку при движении автомобиля протекторная часть покрышки находится в постоянном контакте с дорожным покрытием. Результаты испытаний вулканизатов резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных

каучуков различной структуры, содержащих органобентониты, на сопротивление истиранию представлены на рис. 3. Рис. 3 - Влияние типа органобентонита на истираемость вулканизатов. Как видно из рис. 3, в присутствии органобентонитов (в особенности, 2Т и 3Т) достигаются наибольшие значения сопротивления истиранию. Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что применение органомодифицированных слоистых нанопополнителей может улучшить сцепные характеристики протекторов зимних и всесезонных высокоскоростных шин.