



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108136836 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201680060466.8

(22) 申请日 2016.11.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108136836 A

(43) 申请公布日 2018.06.08

(30) 优先权数据
1560848 2015.11.13 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.04.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2016/052843 2016.11.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/081387 FR 2017.05.18

(73) 专利权人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗

(72) 发明人 A-L·蒂耶 O·加瓦尔-隆谢

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 周玉梅

(51) Int.Cl.
B60C 9/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
D07B 1/06 (2006.01)

(56) 对比文件
US 8871871 B2, 2014.10.28
US 8871871 B2, 2014.10.28
CN 1976987 A, 2007.06.06
US 5151142 A, 1992.09.29
CN 101076457 A, 2007.11.21
JP 2004217726 A, 2004.08.05
CN 1296027 A, 2001.05.23
WO 2014111440 A2, 2014.07.24
CN 101133114 A, 2008.02.27
CN 104093551 A, 2014.10.08

审查员 何远

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

包含金属部件和官能聚合物基质的复合材料

(57) 摘要

本发明涉及复合材料,所述复合材料包括至少一种具有金属表面的部件和含官能二烯聚合物的聚合物基质,所述官能二烯聚合物带有至少一个芳族基团,所述芳族基团由至少两个羟基官能团取代,并且所述羟基官能团中有两个是邻位的。这样的复合材料具有良好的抗撕裂性。

1. 一种复合材料,所述复合材料为增强产品,所述增强产品包括增强元件和增强元件嵌于其中的压延橡胶,每个增强元件由具有金属表面的部件组成,所述压延橡胶包含聚合物基质,所述聚合物基质包含官能二烯聚合物,所述官能二烯聚合物带有至少一个芳族基团,所述芳族基团由至少两个羟基官能团取代,其中羟基官能团中有两个是邻位的,其中

所述部件为丝线或帘线,

整个部件由金属制成,

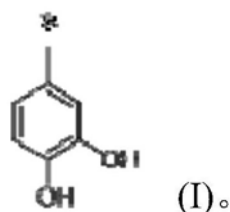
所述复合材料为用于轮胎的增强性增强体。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其中,金属表面包含铁、铜、锌、锡、铝、钴或镍。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的复合材料,其中,金属表面的金属为选自铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍以及包含这些金属中至少一种的合金的金属。

4. 根据权利要求1或2所述的复合材料,其中,金属表面的金属为钢、黄铜或青铜。

5. 根据权利要求1或2所述的复合材料,其中,芳族基团为具有式(I)的二羟芳基基团,其中符号*表示直接或间接连接至官能二烯聚合物的链,



6. 根据权利要求1或2所述的复合材料,其中,官能二烯聚合物选自如下的聚合物:聚丁二烯、聚异戊二烯、1,3-丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

7. 根据权利要求1所述的复合材料,其中,聚合物基质进一步包含二烯弹性体Ed。

8. 根据权利要求7所述的复合材料,其中,二烯弹性体Ed占聚合物基质的的大于50质量%。

9. 根据权利要求7或8所述的复合材料,其中,二烯弹性体Ed为具有大于90质量%的1,4-顺式键的聚异戊二烯。

10. 根据权利要求7或8所述的复合材料,其中,二烯弹性体Ed和官能二烯聚合物占聚合物基质的至少90质量%。

11. 根据权利要求1或2所述的复合材料,其中,官能二烯聚合物占聚合物基质的至多30质量%。

12. 根据权利要求1或2所述的复合材料,所述复合材料进一步包含分布在聚合物基质中的增强填料。

13. 根据权利要求12所述的复合材料,其中,增强填料含量在20至80份/100份聚合物基质的范围内。

14. 一种轮胎,其包括在权利要求1至13中任一项所限定的复合材料。

包含金属部件和官能聚合物基质的复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及基于金属和二烯聚合物的复合材料的领域,所述复合材料旨在例如用作车辆轮胎的增强结构或增强体,特别是具有径向胎体增强件(例如胎体帘布层或胎冠帘布层)的轮胎的增强结构或增强体。

背景技术

[0002] 以已知的方式,具有径向胎体增强件的轮胎包括胎面、两个不可伸展的胎圈、将胎圈连接至胎面的两个胎侧、以及在胎体增强件和胎面之间周向设置的带束层,该带束层和胎体增强件由各种橡胶帘布层(或“层”)组成,其由如由金属制得的增强元件或增强体(例如缆线或单丝)增强。因此用丝线元件增强的增强帘布层由胶和嵌入胶中的增强元件构成。该胶一般基于二烯弹性体、天然橡胶、增强填料(例如炭黑)、基于硫和氧化锌的交联体系。增强元件在帘布层内几乎彼此平行设置。

[0003] 为了有效地实现增强这些帘布层(其在轮胎的运转过程中以已知的方式经受极高的应力)的功能,这些金属丝线增强元件必须满足非常多的常常相互矛盾的技术标准,例如疲劳下的高耐久性、高拉伸强度、耐磨性和抗腐蚀性、对周围橡胶的强力粘合,并且必须能够尽可能长时间地以极高水平维持该性能。

[0004] 容易理解的是,在胶与金属丝线增强元件之间的粘合因此是该性能的耐久性方面的关键特性。例如,用于将胶结合至钢的传统方法在于用黄铜(铜-锌合金)包覆钢的表面,通过在硫化或固化存在于胶中的弹性体的过程中使黄铜加硫来确保钢与胶之间的结合。事实上,已知由于在所遇到的各种应力、特别是机械应力和/或热应力的影响下形成的硫化物逐渐生长,所以在钢与胶之间的粘合能够随着时间减弱。

发明内容

[0005] 因此,轮胎制造商一直致力于寻找基于金属和二烯聚合物基质的复合材料,所述复合材料是现有复合材料的替代解决方案,并且所述复合材料在不要求助于硫化步骤的情况下具有内聚性。

[0006] 在他们的研究过程中,申请人公司发现了使得能够解决对于各种金属而言所提及的问题的解决方案。

[0007] 因此,本发明的第一主题是复合材料,所述复合材料至少基于具有金属表面的部件和包含官能二烯聚合物的聚合物基质,所述官能二烯聚合物带有至少一个芳族基团,所述芳族基团由至少两个羟基官能团取代,其中羟基官能团中有两个是邻位的。

[0008] 本发明涉及包括根据本发明的复合材料的轮胎。

具体实施方式

[0009] I. 本发明的详细描述

[0010] 在本说明书中,由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小

于b的数值范围(即不包括端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0011] 在本说明书中,除非另外明确指出,所示的所有百分比(%)均为质量%。

[0012] 表述复合材料“至少基于部件和聚合物基质”应该理解为意指复合材料包含部件和聚合物基质,所述聚合物基质在制备复合材料的各个阶段期间,特别是在聚合物基质的交联期间或在聚合物基质交联之前的复合材料的制造期间能够与部件的金属表面反应。

[0013] 在本申请中,名称“芳族基团”表示由至少两个根据本发明限定的邻位羟基官能团取代的芳族基团,并且所述芳族基团由根据任何一个实施方案的用于本发明需求的官能二烯聚合物所携带。

[0014] 在该申请中,羟基官能团是指OH基团。

[0015] 根据本发明的复合材料至少基于聚合物基质和具有金属表面的部件。聚合物基质表示存在于复合材料中的所有聚合物(即大分子链)。部件的金属表面可以是部件整个表面的全部或部分,并且旨在与聚合物基质接触,即与聚合物基质的一种或多种聚合物接触。

[0016] 根据本发明,部件完全或部分地由聚合物基质包覆。

[0017] 根据本发明,部件的仅一部分是金属的,该部分至少由金属表面构成,或者就是整个部件是金属的。优选整个部件由金属制成。

[0018] 根据本发明的第一变体形式,部件的金属表面由与部件的其余部分不同的材料制成。换言之,部件由被构成金属表面的金属层完全或部分包覆的材料制成。被金属表面全部或部分包覆的材料是金属或非金属的,优选金属的。

[0019] 根据本发明的第二变体形式,部件由单一材料制成,在这种情况下,部件由与金属表面的金属相同的金属制成。

[0020] 根据本发明的有利的实施方案,金属表面包含铁、铜、锌、锡、铝、钴或镍。

[0021] 根据本发明的特别优选的实施方案,金属表面的金属为选自铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍以及包含这些金属中至少一种的合金的金属。合金可以例如为二元或三元合金,如钢、青铜和黄铜。优选地,金属表面的金属为铁、铜、锡、锌或包含这些金属中至少一种的合金。以更优选的方式,金属表面的金属为钢、黄铜(Cu-Zn合金)或青铜(Cu-Sn合金)。

[0022] 在该申请中,表述“金属表面的金属为下文所示的金属”意指金属表面由下文所示的金属制成。例如如上所写的表述“金属表面的金属为铁”意指金属表面由铁制成。一些金属在与周围空气接触时会发生氧化,因此除了不锈钢以外,金属能够被部分氧化。

[0023] 当金属表面由钢制成时,钢优选为碳钢或不锈钢。当钢为碳钢时,其碳含量优选为包括在0.01%和1.2%之间或在0.05%和1.2%之间,或在0.2%和1.2%之间,特别地在0.4%和1.1%之间(包括端值)。当钢为不锈钢时,其优选地包含至少11%的铬和至少50%的铁。

[0024] 部件可以为任何形式。优选地,部件为丝线或帘线的形式。

[0025] 根据本发明的一个特别的实施方案,部件具有至少等于1毫米的长度。长度理解为意指部件的最大尺寸。作为具有至少等于1毫米的长度的部件,可以提及例如用在车辆轮胎中的增强元件,如丝状元件(单丝或帘线)或非丝状元件。

[0026] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,复合材料为其中部件形成增强元件并且聚合物基质包覆增强元件的增强结构。

[0027] 聚合物基质的必要特征为带有至少一个芳族基团的官能二烯聚合物,其中芳族基团由至少两个羟基官能团取代,并且羟基官能团中有两个是邻位的。

[0028] 两个邻位官能团理解为意指由芳族环中相邻的碳携带的两个官能团。换言之,一个羟基官能团相对于另一个羟基官能团位于邻位。

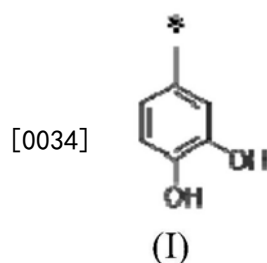
[0029] 根据本发明的特定实施方案,官能二烯聚合物带有数个芳族基团,所述芳族基团由至少两个羟基官能团取代,其中羟基官能团中有两个是邻位的。

[0030] 以优选的方式,芳族基团中存在两个羟基官能团。

[0031] 根据本发明的任何一个实施方案,两个邻位羟基官能团相对于以下键或基团而言各自优选地位于间位和对位,所述键或基团确保芳族基团连接至官能二烯聚合物的链,特别是主链。

[0032] 羟基官能团在芳族基团上的相对位置(即邻位)赋予金属对橡胶组合物的良好粘合性能。

[0033] 根据本发明的特别优选的实施方案,芳族基团为具有式(I)的二羟芳基基团,其中符号*表示直接或间接连接至官能二烯聚合物的链,特别是主链。



[0035] 应记得二烯聚合物应理解为意指包含二烯单元并且通常至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的聚合物。

[0036] 二烯聚合物更特别地理解为意指:

[0037] (a) 具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的任何均聚物;

[0038] (b) 共轭二烯单体的任何共聚物,特别是共轭二烯单体和乙烯基单体(例如乙烯、 α -单烯烃、(甲基)丙烯酸腈、(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯、乙醇、乙烯醚)的任何共聚物,所述共轭二烯单体具有4至12个碳原子;

[0039] (c) 具有5至12个碳原子的非共轭二烯单体的任何均聚物;

[0040] (d) 非共轭二烯单体的任何共聚物,特别是非共轭二烯单体和单烯烃(例如乙烯或 α -单烯烃)的任何共聚物,所述非共轭二烯单体具有5至12个碳原子;

[0041] (e) 在(a)至(d)中所限定的聚合物的混合物。

[0042] 以下特别适合作为共轭二烯:1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯(例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。

[0043] 作为 α -单烯烃,可以提及烯烃和乙烯基芳族化合物,特别是具有8至20个碳原子的那些,例如苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯。

[0044] 适合作为非共轭二烯的为例如具有5至12个碳原子的那些,例如特别是1,4-己二烯、乙烯降冰片烯、乙叉降冰片烯、降冰片二烯和二环戊二烯。

[0045] 适合作为(甲基)丙烯酸腈的为丙烯酸腈和甲基丙烯酸腈。

[0046] 作为(甲基)丙烯酸酯(亦即丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯),可以提及源自丙烯酸或甲基丙烯酸与具有1至12个碳原子的醇的丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0047] 作为羧酸的乙烯酯,可以提及例如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯,优选醋酸乙烯酯。

[0048] 适合作为乙烯酯的为例如其酯官能团OR中R基团包含1至6个碳原子的那些。

[0049] 在该申请中,二烯聚合物被称为官能的,因为其带有至少一个芳族基团,所述芳族基团由两个羟基官能团取代。

[0050] 优选地,官能二烯聚合物选自自由聚丁二烯、聚异戊二烯、1,3-丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物构成的聚合物组。作为1,3-丁二烯或异戊二烯共聚物,可以特别地提及得自1,3-丁二烯或异戊二烯与苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯(特别是丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯)的共聚的那些。本领域技术人员很明白,用于本发明需求的作为官能二烯聚合物的聚丁二烯、聚异戊二烯、1,3-丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物带有一个或多个根据本发明的任何一个实施方案所限定的芳族基团。

[0051] 根据本发明的任何一个实施方案,在官能二烯聚合物中二烯单元优选地占官能二烯聚合物的大于50质量%,更优选大于70质量%。

[0052] 根据本发明的任何一个实施方案,由官能二烯聚合物携带的芳族基团优选为官能二烯聚合物中聚合物链的侧基。

[0053] 由官能二烯聚合物携带的芳族基团可以位于官能二烯聚合物中聚合物链的末端或位于官能二烯聚合物中聚合物链的末端以外。

[0054] 根据本发明的一个特定实施方案,芳族基团仅被携带在官能二烯聚合物中聚合物链的链端,特别是在官能二烯聚合物中聚合物链的单个末端或每个末端上。

[0055] 官能二烯聚合物能够通过本领域技术人员已知的方法来合成。例如,可以以非限制性的方式提及:

[0056] -使带有至少一个芳族基团的二烯聚合物改性,所述芳族基团由至少两个邻位OR官能团取代,所述OR官能团能够通过如在专利申请W02009/086490A2和W02011/002994A2中所述的官能团的去保护而被水解,其中R表示碳链;

[0057] -通过亲核化合物使环氧化二烯聚合物改性或使带有至少一个环氧侧基的二烯聚合物改变,所述亲核化合物带有由至少两个邻位羟基官能团取代的芳族基团,并且还带有如在例如申请号为FR14/60290和FR14/60620的专利申请中所述的亲核官能团;

[0058] -通过以下化合物使在链端带有亲核基团的二烯聚合物改性,所述化合物带有由至少两个邻位羟基官能团取代的芳族基团,并且还带有如在例如申请号为FR15/577707的专利申请中所述的亲电子基团。

[0059] 本领域技术人员小心地选择官能二烯聚合物的制备方法,从而使得芳族基团位于官能二烯聚合物链的末端或其链端以外,这取决于官能二烯聚合物的宏观结构,特别是其数均摩尔质量和其多分散指数的值,并且还根据官能二烯聚合物的微观结构,特别是官能二烯聚合物的二烯部分中1,4-顺式、1,4-反式和1,2键的各自含量。

[0060] 在官能二烯聚合物中芳族基团含量优选为官能二烯聚合物的0.01至3毫当量/克

(meq/g),更优选0.15至2meq/g,甚至更优选0.3至1.5meq/g。这些范围可以适用于本发明的任何一个实施方案。

[0061] 根据本发明的一个实施方案,官能二烯聚合物为弹性体。当为弹性体时,官能二烯聚合物优选地表现出大于80000g/mol的数均摩尔质量。

[0062] 根据本发明的另一实施方案,官能二烯聚合物具有1000g/mol至80000g/mol,优选1000至30000g/mol,更优选1000至10000g/mol,甚至更优选1000至5000g/mol的数均摩尔质量。通常,取决于用以赋予其弹性体性能的官能二烯聚合物的微观结构,这些数均摩尔质量特别是最低的数均摩尔质量可以很低。

[0063] 根据本发明的一个特别的实施方案,官能二烯聚合物占聚合物基质的至多30质量%,优选在聚合物基质的5和30质量%之间。

[0064] 根据本发明的另一实施方案,除了官能二烯聚合物之外,聚合物基质还包含二烯弹性体Ed,所述二烯弹性体Ed优选地占聚合物基质的的大于50质量%。二烯弹性体理解为意指其微观结构或其宏观结构不同于彼此的一种或多种二烯弹性体。应理解二烯弹性体Ed不满足官能二烯聚合物的定义。优选地,二烯弹性体Ed不含带有两个邻位羟基基团的芳族基团。二烯弹性体Ed不含带有两个邻位羟基基团的芳族基团的优选实施方案能够适用于本发明的任何一个实施方案。

[0065] 二烯弹性体(或者替代性的“橡胶”,其中两个术语被认为是同义的)必须以已知的方式理解为在其微观结构方面如上限定的二烯聚合物。

[0066] 二烯弹性体能够分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”理解为通常意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(mol%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此二烯弹性体例如丁基橡胶或二烯与EPDM型 α -烯烃的共聚物不落入前述定义中,而是可特别地被称作“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,总是小于15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体特别理解为意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0067] 二烯弹性体Ed能够以本身已知的方式通过本领域技术人员已知的官能化剂、偶联剂或星形支化剂进行星形支化、偶联、官能化或非官能化。

[0068] 根据其中聚合物基质含有二烯弹性体Ed的任何一个实施方案,二烯弹性体Ed优选为高度不饱和的二烯弹性体,其以最优选的方式选自由聚丁二烯、聚异戊二烯、1,3-丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物组成的高度不饱和的弹性体组。以甚至更优选的方式,二烯弹性体Ed为具有大于90质量%的1,4-顺式键的聚异戊二烯。更好地,二烯弹性体为天然橡胶。

[0069] 根据本发明的一个实施方案,二烯弹性体Ed和官能二烯聚合物占聚合物基质的至少90质量%。根据本发明的该实施方案,官能二烯弹性体优选地占聚合物基质的至多30质量%,特别是在聚合物基质的5和30质量%之间。该实施方案特别对于轮胎应用是有利的,以便获得复合材料的良好抗分层性,并同时受益于二烯弹性体Ed固有的性能例如其弹性、内聚力、如在天然橡胶情况下的应变诱导结晶的性能。更好地,聚合物基质由官能二烯聚合物和二烯弹性体Ed组成。

[0070] 根据本发明的复合材料可以包含分布于聚合物基质中的增强填料。

[0071] 增强填料通常用以改进例如聚合物基质的内聚力或刚性。增强填料为已知其能够增强含有二烯聚合物(更特别地为弹性体)的聚合物基质的填料。增强填料通常为常规地用在能够用于制造轮胎的橡胶组合物中的增强填料。增强填料例如为有机填料如炭黑,无机增强填料如二氧化硅(偶联剂以已知方式与其组合),或这两类填料的混合物。增强填料优选为炭黑。

[0072] 这样的增强填料通常由纳米颗粒组成,其(重)均尺寸小于一微米,通常小于500nm,最通常在20和200nm之间,特别且更优选地在20和150nm之间。

[0073] 所有炭黑,特别是常规用于轮胎或其胎面中的炭黑(“轮胎级”炭黑)适合用作炭黑。在后者中,将更特别地提及100、200和300系列的增强炭黑,或者500、600或700系列(ASTM级)的炭黑,例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以其本身如同可商购获得的那样来使用,或者以任何其它的形式例如作为所用的一些橡胶制造添加剂的支撑物来使用。

[0074] 本领域技术人员根据为复合材料所设想的应用以及增强填料的性质(特别是其BET比表面积的值)来选择增强填料含量。例如,对于复合材料在轮胎中的应用,特别是作为轮胎中的增强结构或增强体,增强填料含量优选地在20至80份/100份聚合物基质的范围内。低于20份,则聚合物基质的增强可不足。超过80份,则存在聚合物基质的滞后(可引起复合材料发热)增加的风险,这可导致复合材料性能变差。

[0075] 根据本发明的复合材料可以包含用于聚合物基质的交联体系。在制备复合材料的过程中,交联体系旨在起反应以引起聚合物基质的交联,这通常是在使部件与含有交联体系和任选的增强填料的聚合物基质接触之后并且在其成形之后。交联还通常改进聚合物基质的弹性性能。交联体系能够为硫化体系或者基于一种或多种过氧化物化合物,例如通常用在能够用于制造轮胎的橡胶组合物中的硫化体系或过氧化物化合物。

[0076] 合适的硫化体系基于硫(或给硫试剂)和通常的主硫化促进剂。各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸或等效化合物、或胍衍生物(特别是二苯胍)可以例如被添加到该基本硫化体系,在第一非制备阶段和/或在制备阶段过程中被引入,如随后所述。所使用的硫的优选含量为0.5至12份/100份聚合物基质,特别为1至10份/100份聚合物基质。所使用的主硫化促进剂的优选含量在0.5和10份/100份聚合物基质之间,更优选地在0.5和5份/100份聚合物基质之间。作为(主或次)促进剂,可以使用能够在硫的存在下充当用于硫化二烯聚合物(特别是二烯弹性体)的促进剂的任何化合物,尤其是噻唑型促进剂及其衍生物,以及秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。优选使用次磺酰胺型主促进剂。

[0077] 当使用一种或多种过氧化物化合物进行化学交联时,所述一种或多种过氧化物化合物占0.01至10份/100份聚合物基质。作为能够用作化学交联体系的过氧化物化合物,可以提及酰基过氧化物例如苯甲酰基过氧化物或对氯苯甲酰基过氧化物,酮过氧化物例如甲基乙基酮过氧化物,过氧酯例如过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯和过氧化邻苯二甲酸叔丁酯,烷基过氧化物例如过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酸二(叔丁基)酯和1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯,或氢过氧化物例如叔丁基氢过氧化物。

[0078] 根据本发明的复合材料还可以包含惯常分散在含二烯聚合物(特别是弹性体)的聚合物基质中的全部或部分常用添加剂。本领域技术人员根据所设想的复合材料应用来选择添加剂。例如,对于复合材料在轮胎中的应用,特别是作为轮胎中的增强结构或增强体,

可以提及颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、增塑剂或传递剂作为添加剂。

[0079] 第一非制备阶段和制备阶段是机械加工步骤,特别是捏合,是本领域技术人员在制造橡胶组合物中所熟知的。第一非制备阶段通常与制备阶段的不同在于机械加工在直至110℃和190℃之间,优选在130℃和180℃之间的最大温度的高温下进行。制备阶段继非制备阶段之后,通常在冷却步骤之后进行,所述制备阶段被定义为在通常低于110℃,例如在40℃和100℃之间的较低温度下的机械加工,在该完成阶段过程中引入交联体系。

[0080] 增强填料、交联体系和添加剂通常通过将它们在使部件与聚合物基质接触之前引入聚合物基质而分布在聚合物基质中。例如,可以任选地在前面引用的添加剂的存在下,通过机械混合特别是热机械混合将增强填料引入聚合物基质中。本领域技术人员根据聚合物基质的热敏性、其粘度以及增强填料的性质来小心地选择混合温度。通常在比发生交联的温度低的温度下将交联体系引入聚合物基质中,以使其分散在聚合物基质中,并随后在聚合物基质交联之前使复合材料成形。通常,在将增强填料和其它添加剂引入聚合物基质中之后,将交联体系引入聚合物基质中。

[0081] 根据一个特别优选的实施方案,复合材料为增强产品,所述增强产品包括增强元件和增强元件嵌于其中的压延橡胶,每个增强元件由如上根据本发明的任何一个实施方案所限定的部件组成,并且压延橡胶包含聚合物基质。根据该实施方案,增强元件通常沿着主方向并排设置。除了聚合物基质以外,压延橡胶还可以含有如上限定的增强填料、交联体系和其它添加剂,它们分散在聚合物基质中。对于所设想的在轮胎中的应用,复合材料可以因此构成轮胎的增强体。

[0082] 根据本发明的复合材料可以处于未固化的状态(在聚合物基质交联之前)或固化的状态(在聚合物基质交联之后)。在使部件与聚合物基质接触之后,将复合材料固化,在所述聚合物基质中已任选地引入如上所述的增强填料、交联体系和其它添加剂。

[0083] 该复合材料通过包括以下步骤的方法制得:

[0084] -制备两个聚合物基质层,增强填料、交联体系和其它添加剂任选地分散在聚合物基质中,

[0085] -通过在两层之间放置部件而使部件夹在两层中,

[0086] -在适当的情况下固化复合材料。

[0087] 或者,复合材料可以通过以下方式制得:将部件放置在层的一部分上,然后将层自身折叠以便覆盖部件,由此使部件夹在层的整个长度或层长度的一部分上。

[0088] 所述层可以通过压延制得。在复合材料固化的过程中,聚合物基质特别通过硫化或通过过氧化物来交联。

[0089] 当复合材料旨在用作轮胎中的增强件时,复合材料的固化通常在固化轮胎外胎的过程中进行。

[0090] 本发明的另一主题为轮胎,其具有的必要特征在于包括根据本发明的复合材料。轮胎可以处于未固化的状态(在聚合物基质交联之前)或固化的状态(在聚合物基质交联之后)。通常,在制备轮胎的过程中,在固化轮胎的步骤之前,将复合材料以固化状态(即在聚合物基质交联之前)放置到轮胎结构中。

[0091] 本发明的上述及其它的特征将通过阅读如下以举例说明但并非限制性方式描述

的本发明的数个示例性实施方案而得以更好地理解。

[0092] II. 本发明的示例性实施方案

[0093] II.1-用于本发明需求的官能二烯聚合物的制备

[0094] 质子NMR分析:

[0095] 质子NMR分析用以确定所使用或所合成的聚合物的微观结构。官能二烯聚合物中3,4-二羟芳基基团的含量以摩尔百分比(mol%,即每100摩尔的二烯聚合物单体单元)或以每克官能二烯聚合物的毫当量(meq/g)给出。

[0096] 在装备有5mm BBI Z-级“宽带”探针的Bruker 500MHz分光仪上捕获光谱。¹H NMR定量实验使用简单的30°脉冲序列以及每次捕获之间3秒的重复时间。将样品溶解在氘代氯仿(CDC1₃)或氘代甲醇(MeOD)中。

[0097] SEC分析:

[0098] 使用尺寸排阻色谱(SEC)。SEC使得能够根据大分子的尺寸通过填充有多孔凝胶的柱使溶液中的大分子分离。根据大分子的流体力学体积分离它们,体积最大的首先被洗脱。

[0099] 虽然不是绝对的方法,SEC使得能够确定聚合物的摩尔质量分布。可以从市售标样确定各个数均摩尔质量(Mn)和重均摩尔质量(Mw),并且可以通过“Moore”校准计算多分子性或分散性指数($PI=Mw/Mn$)。

[0100] 聚合物的制备:在分析之前对聚合物样品不进行特别处理。将聚合物样品以约1g/L的浓度简单地溶解在四氢呋喃(THF)中,所述四氢呋喃含有1体积%的二异丙胺、1体积%的三乙胺和0.1体积%的蒸馏水。接着在注入前,使溶液通过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤。

[0101] SEC分析:所使用的装置为WATERS alliance色谱仪。洗脱溶剂为含有1体积%二异丙胺和1体积%三乙胺的四氢呋喃。流速为0.7ml/min,体系温度为35℃且分析时间为90min。使用一套串联的四个WATERS柱,其商标名为STYRAGEL HMW7、STYRAGEL HMW6E以及两个STYRAGEL HT6E。

[0102] 注入的聚合物样品溶液的体积为100μl。检测器为Waters 2410差示折光器,并且使用色谱数据的软件为WATERS EMPOWER系统。

[0103] 计算的平均摩尔质量是相对于从PSS READY CAL-KIT市售的聚苯乙烯标样产生的校准曲线而言。

[0104] II.1.1-通过与带有3,4-二羟芳基基团并带有亲核官能团的亲核化合物3,4-二羟基氢化肉桂酸反应来使异戊二烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物改性:

[0105] 事先,异戊二烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物A、B和C根据以下方案通过自由基聚合来制得:

[0106] 在氩气流下将甲基丙烯酸缩水甘油酯(MAGLY)、异戊二烯、甲苯和偶氮二异丁腈(AIBN)引入高压釜反应器中。将反应混合物加热至温度T并在温度T下搅拌,持续时间t。在聚合结束时,将共聚物在甲醇中沉淀。共聚物通过¹H NMR进行分析。对于每种共聚物,试剂和溶剂的量、温度T和持续时间t在表1a中示出。

[0107] 表1a

[0108]

共聚物	A	B	C
MAGLY	30.0g	17.0g	20.0g

异戊二烯	129.2g	73.2g	86.1g
甲苯	100.0g	100.0g	70.0g
AIBN	3.67g	4.16g	3.67g
T	70℃	70℃	70℃
t	960min	1200min	960min

[0109] 表1b示出制得的共聚物A、B和C的微观结构,以摩尔百分比表示。

[0110] 表1b:

共聚物	A	B	C
MAGLY	12	14	12
异戊二烯	88	86	88

[0112] 然后根据以下方案通过与带有3,4-二羟芳基基团的化合物3,4-二羟基氢化肉桂酸反应来使共聚物A或B或C改性:

[0113] 在具有附接冷凝器的单颈圆底烧瓶中,将异戊二烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(A或B或C)溶于二氧杂环己烷中。加入3,4-二羟基氢化肉桂酸。然后在磁力搅拌下搅拌反应介质并在120℃下加热72小时。接着使反应介质恢复至环境温度,然后使聚合物在水中凝结,进行过滤,然后再次溶解于二氯甲烷中,将用Na₂SO₄进行干燥。然后将溶液蒸干。

[0114] 对于异戊二烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物A、B和C中的每一种,在反应中用以通过3,4-二羟基氢化肉桂酸使共聚物改性的试剂和溶剂的量在表2中示出。改性共聚物AF、BF和CF的微观结构和宏观结构也分别在表2中。

[0115] 表2

	官能二烯聚合物	AF	BF	CF
	共聚物 A	50.0 g	0	0
	共聚物 B	0	42.4 g	0
	共聚物 C	0	0	30.3 g
	3,4-二羟基氢化肉桂酸	16.1 g	10.9 g	9.74 g
[0116]	二氧杂环己烷	200.0 g	65.0 g	100.0 g
	Mn	7800	4700	5000
	Mw	30800	9160	9500
	3,4-二羟芳基基团			
	(mol%)	9.4	7.4	4.6
	(meq/g)	1.03	0.86	0.58

[0117] II.1.2-通过与3,4-二羟基氢化肉桂酸反应而使1,3-丁二烯、苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物改性:

[0118] 事先,1,3-丁二烯、苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物D和E分别根据以下方

案通过自由基聚合来制得：

[0119] 自由基乳液聚合在具有适度搅拌的加盖瓶中并在惰性氮气气氛下进行。

[0120] 将 $K_2S_2O_8$ 和氯化十六烷基三甲基铵引入瓶中。将瓶盖上盖，然后用氮气吹扫10min。随后将以下化合物和溶液(已事先对这些溶液进行吹扫以去除任何痕量的氧气)以表3中所示的含量连续引入瓶中。

[0121] -水，

[0122] -100g/L $HP0_4Na_2$ 溶液($HP0_4Na_2$ 溶液)，

[0123] -100g/L $H_2PO_4NH_4$ 溶液($H_2PO_4NH_4$ 溶液)，

[0124] -在苯乙烯中的0.7mol/L叔十二烷基硫醇溶液(叔十二烷基硫醇溶液)，

[0125] -苯乙烯，

[0126] -甲基丙烯酸缩水甘油酯，

[0127] -1,3-丁二烯。

[0128] 将反应介质在40℃下搅拌并加热。在使60%转化之后通过加入1mL的100g/L间苯二酚水溶液来停止聚合。

[0129] 将该共聚物从丙酮/甲醇(50/50v/v)混合物中沉淀出来。

[0130] 将该共聚物置于50℃的真空(200托)烘箱中进行干燥。

[0131] 对于共聚物D和E中的每一种，试剂、化合物和溶液的量在表3a中示出。

[0132] 表3a

共聚物	D	E
$K_2S_2O_8$ (g)	0.12	0.3
氯化十六烷基三甲基铵 (g)	0.5	1.25
水 (g)	90	225
$HP0_4Na_2$ 溶液 (mL)	4.5	11.2
$H_2PO_4NH_4$ 溶液 (mL)	1.9	4.7
叔十二烷基硫醇溶液 (mL)	0.44	1.1
苯乙烯 (mL)	2.1	5.2
1,3-丁二烯 (mL)	9.5	23.8
MAGLY (mL)	1.9	4.6

[0134] 表3b示出制得的共聚物D和E的微观结构，以摩尔百分比表示。

[0135] 表3b：

共聚物	D	E
1,3-丁二烯	78	76
MAGLY	9	10

[0137] 然后根据以下方案通过与带有3,4-二羟芳基基团的化合物3,4-二羟基氢化肉桂酸反应来使共聚物D或E改性：

[0138] 在具有冷凝器的三颈圆底烧瓶中，将1,3-丁二烯、苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物溶解在二氧杂环己烷中。加入3,4-二羟基氢化肉桂酸(相对于环氧官能团的摩尔数为10当量)。然后在机械搅拌下搅拌反应介质，并在110℃和惰性气氛下加热72小时。随后使反应介质在惰性气氛下恢复至环境温度，然后使聚合物从水中凝结并通过置于60℃的真

空(200托)烘箱中使其干燥。

[0139] 在反应中用以通过3,4-二羟基氢化肉桂酸使共聚物D和E改性的试剂和溶剂的量在表4中示出。改性共聚物DF和EF的微观结构和宏观结构也分别在表4中。

[0140] 表4

[0141]

官能二烯聚合物	DF	EF
共聚物 D(g)	3.06	0
共聚物 E(g)	0	3.04
3,4-二羟基氢化肉桂酸(g)	5.06	5.02
二氧杂环己烷(mL)	30	30
Mn	29000	54500
Mw	260140	634290
3,4-二羟芳基基团 (mol%)	8.9	5.8
(meq/g)	1.05	0.71

[0142] II.1.3-通过与带有3,4-二羟芳基基团和亲核官能团的亲核化合物3-(3,4-二羟苯基)丙酸11-[乙氧基(羟基)磷酸基]十一烷基酯反应而使环氧化聚异戊二烯改性:

[0143] 对于改性反应,使用合成的环氧化聚异戊二烯或环氧化天然橡胶。合成的环氧化聚异戊二烯通过使合成聚异戊二烯环氧化来制得:

[0144] 制备合成聚异戊二烯的方案:在保持在2巴的氮气压力下的含有105mL甲基环己烷的250mL反应器中注入10.21g异戊二烯。然后加入4.5mL的1.34mol/L正丁基锂。将介质在50℃加热45分钟以达到95%的单体转化率。该含量通过对在200mmHg的减压下并在110℃下干燥的提取物称重来确定。通过相对于锂而言添加过量的甲醇来终止聚合。过滤聚合物溶液以除去存在于介质中的锂化残余物。最后,通过加入0.2份4,4'-亚甲基双(2,6-叔丁基苯酚)/100份聚合物和0.2份N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺/100份聚合物而使聚合物溶液经受抗氧化剂处理,然后将聚合物在60℃的真空烘箱中干燥2天。聚异戊二烯具有3000g/mol的以质量计的平均摩尔质量,1.06的多分散指数(PI)以及88mol%的1,4-顺式键。

[0145] 使合成聚异戊二烯环氧化的方案:在三颈圆底烧瓶中,将合成聚异戊二烯在甲基环己烷中溶解至质量浓度为6%。搅拌混合物并将其加热至35℃;然后加入甲酸(相对于待环氧化的异戊二烯单元的摩尔数为1当量)。然后将该混合物在47℃下加热,接着使用加料漏斗滴加过氧化氢(相对于待环氧化的异戊二烯单元的摩尔数为1当量)。然后将介质在50℃加热4小时。在反应结束时,通过加入氢氧化钠水溶液(相对于加入的甲酸的摩尔数为1当量)来中和介质。然后用分液漏斗通过水将反应介质洗涤三次。然后将有机相用MgSO₄干燥,接着过滤。通过在45℃的烘箱中干燥有机相48小时来回收环氧化聚合物。环氧化水平为8.4mol%。

[0146] 然后根据以下方案通过与带有3,4-二羟芳基基团的化合物3-(3,4-二羟苯基)丙

酸11-[乙氧基(羟基)磷酰基]十一烷基酯反应而使环氧化的合成聚异戊二烯(在下文称为G)改性:

[0147] 将15g的G、9.71g的3-(3,4-二羟苯基)丙酸11-[乙氧基(羟基)磷酰基]十一烷基酯和170mL的二氧杂环己烷引入单颈圆底烧瓶中。在90℃下搅拌并加热反应介质20小时。在反应结束时,利用旋转蒸发器来除去二氧杂环己烷。将所得物质溶于200mL二氯甲烷中,搅拌介质,然后加入1M NaHCO₃水溶液(相对于3-(3,4-二羟苯基)丙酸11-[乙氧基(羟基)磷酰基]十一烷基酯的摩尔数为1当量)。将介质搅拌1小时,然后使用分液漏斗和盐水/丙酮混合物进行提取。然后将有机相用MgSO₄干燥,接着过滤。通过在45℃的烘箱中干燥有机相48小时来回收改性聚合物(在下文称为GF)。表5示出改性聚合物GF的微观结构和宏观结构。

[0148] 环氧化天然橡胶(在下文称为H)为环氧基团沿主聚合物链无规分散的天然橡胶,以名称“Ekoprena”出售;其摩尔环氧化水平为25%,门尼粘度为75±15。

[0149] 然后根据以下方案通过与带有3,4-二羟芳基基团的化合物3-(3,4-二羟苯基)丙酸11-[乙氧基(羟基)磷酰基]十一烷基酯反应而使其改性:

[0150] 将20g的H、6.04g的3-(3,4-二羟苯基)丙酸11-[乙氧基(羟基)磷酰基]十一烷基酯和500mL的甲苯加入单颈圆底烧瓶。在90℃下磁力搅拌并加热反应介质24小时。在反应结束时,将改性聚合物(在下文称为HF)在烘箱中干燥,然后在1L乙醇中搅拌24小时。在过滤之后,将改性聚合物在60℃的烘箱中干燥8小时。

[0151] 表5示出改性聚合物HF的微观结构和宏观结构。

[0152] 表5

[0153]	官能二烯聚合物	GF	HF
	Mn	2600	> 150000
	Mw	4500	> 650000
	二羟芳基基团 (mol%) (meq/g)	4.7 0.54	4 0.48

[0154] II.1.4-通过与带有3,4-二羟芳基基团并带有亲电子官能团的化合物3,4-二羟基氢化肉桂酸反应来使 α, ω -二羟基化聚丁二烯改性:

[0155] 在改性反应中使用的 α, ω -二羟基化聚丁二烯为Cray Valley的PolyBd R20 LM,在下文称为J。根据以下方案使其改性:

[0156] 将20.0g的PolyBd R20 LM、8.05g (2.6eq) 的3,4-二羟基氢化肉桂酸、0.42g (0.1eq) 的对甲苯磺酸以及250mL的甲苯加入单颈圆底烧瓶。使圆底烧瓶装备有Dean和Stark装置,然后将混合物在140℃下搅拌48小时。

[0157] 在反应结束时,通过真空蒸发来除去甲苯。然后将远螯聚丁二烯溶于二氯甲烷中;两次连续的水浸提使得能够除去过量的3,4-二羟基氢化肉桂酸以及对甲苯磺酸。二氯甲烷相用无水硫酸钠干燥。随后通过真空蒸发来除去二氯甲烷。表6示出改性聚合物JF的微观结构和宏观结构。

[0158] 表6

[0159]	官能二烯聚合物	JF
	Mn	3750
	Mw	29100
	二羟芳基基团 (mol%) (meq/g)	1.8 0.46

[0160] II.2-复合材料的制备:

[0161] 通过测试确定聚合物基质和部件之间的结合质量,在所述测试中测量从交联聚合物基质中抽出具有金属表面的单独丝线段所需的力。基于该目的,复合材料以试样的形式制得,所述试样一方面包含作为具有金属表面的部件的单独金属丝线,另一方面包含含交联聚合物基质的弹性体共混物。

[0162] 为此,预先制备包含聚合物基质的弹性体共混物。

[0163] II.2.1-弹性体共混物的制备:

[0164] 由于聚合物基质中使用的微观结构、宏观结构和官能二烯聚合物含量,因此制备的弹性体共混物的特征在于聚合物基质。对于所有弹性体共混物,聚合物基质由天然橡胶和官能二烯聚合物的混合物组成,官能二烯聚合物占聚合物基质的10质量%、15质量%或25质量%。在聚合物基质中使用的官能二烯聚合物及其含量在表7至表9中示出。

[0165] 为了制备弹性体共混物,根据下文所述的方案将增强填料炭黑(N326)和交联体系过氧化物(过氧化二异丙苯)引入聚合物基质中。炭黑含量为50份/100份聚合物基质,过氧化物含量为5份/100份聚合物基质。

[0166] 将天然橡胶、炭黑和官能二烯聚合物加入密闭式混合器(最终填充度:约70体积%),其中初始容器温度为约60℃。然后进行热机械加工(非制备阶段),直到达到约150℃的最大“滴落”温度。将所得混合物回收并冷却,然后将交联体系加入30℃的开放式混合器(均精整机),将所有物质混合(制备阶段)。

[0167] II.2.2-试样制备:

[0168] 所得弹性体共混物根据以下方案用于制备试样形式的复合材料:

[0169] 制成橡胶块,其由在固化前被施加至彼此的两个板材组成。该块的两个板材由相同的弹性体共混物组成。正是在该块的制备过程中,将单独丝线嵌在两个未加工状态下的片材之间,所述单独丝线相隔的距离相等并且使单独丝线的端部在这些片材的任一侧上伸出足够的长度从而进行随后的拉伸测试。然后将包括单独丝线的块置于适合于目标测试条件并由本领域技术人员自行决定的模具中;举例而言,在本情况下,根据5.5吨压力下的组合物,在160℃下将块固化25分钟至60分钟的时间。

[0170] 单独丝线为普通的(即未涂覆的)钢或涂有黄铜或青铜的钢。除了镀青铜丝线的直径为1.30mm外,它们的直径为1.75mm;黄铜涂层的厚度为200nm至1μm,青铜涂层的厚度为50nm至0.1μm。

[0171] 对于制备的每个所得试样,表7至表9示出:

[0172] -使用官能二烯聚合物AF、BF、CF、DF、EF、GF、HF和JF的情况,

[0173] -聚合物基质中官能二烯聚合物的质量分数，

[0174] -单独丝线中金属表面的金属。

[0175] 每个试样通过一个数字加一个小写字母(例如1a)来引用。一个数字对应于一种官能二烯聚合物。小写字母表示单独丝线中金属表面的金属性质:a用于黄铜,b用于钢,c用于青铜。

[0176] 制备的所得试样对应于根据本发明的复合材料。

[0177] II.3-结果:

[0178] 粘合测试:

[0179] 在固化结束时,将由交联块和单独丝线组成的所得试样放置在合适的拉伸测试机的夹具之间,从而使得能够在给定的速度和给定的温度下(例如在本情况下,在100mm/min和环境温度下)单独测试每个段。

[0180] 通过测量从试样中撕出所述段的“撕出”力来表征粘合水平。

[0181] 结果以相对于对照样品而言的基数100来表示,所述对照样品含有与试样相同的单独丝线并含有其聚合物基质由天然橡胶组成的弹性体共混物(换言之,聚合物基质中的官能二烯聚合物的质量分数在对照试样中为0%)。除了没有官能二烯聚合物之外,对照试样和组成它的弹性体共混物分别以与其它试样和弹性体共混物相同的方式制备。

[0182] 比对照试样的值(任意地设定为100)大的值表明改进的结果,即比对照试样更大的撕出力。根据在聚合物基质中的官能二烯聚合物水平并根据单独丝线的性质,在表7至表9中总结了从试样上进行的测试得出的以基数100计的撕出力值。

[0183] 表7

试样	1a 和 1b	2a 和 2b	3a 和 3b	4a 和 4b	5a 和 5b	6a 和 6b
质量分 数 10%	AF	BF	DF	EF	HF	JF
黄铜	3360	2320	2480	900	220	240
钢	2780	2840	3480	1460	1240	3160

[0185] 表8

试样	7a 和 7b	8a 和 8b	9a、9b 和 9c	10a、10b 和 10c
质量分 数 15%	BF	CF	GF	JF
黄铜	2100	3240	980	560
钢	3300	2400	2700	3940
青铜			2360	1740

[0187] 表9

[0188]	试样	11a和11b	12a和12b
	质量分数25%	AF	CF
	黄铜	2320	2920
	钢	2600	1920

[0189] 根据本发明的复合材料在粘合测试中呈现远高于100的值,显示出极大改进的撕出力,其对于由钢制成的丝线元件与由黄铜和青铜制成的丝线元件即包括铁、铜、锌或锡的丝线元件同样好。

[0190] 无论官能二烯聚合物的微观结构和宏观结构如何,都可以观察到所有基质的抗撕出性改进:

[0191] -无论由至少2个邻位羟基官能团取代的芳族基团的位置如何,实际上都观察到了改进:在聚合物JF中,芳族基团被携带在链端;在聚合物AF、BF、CF、DF、EF、GF和HF中,它位于链端以外;

[0192] -当官能二烯聚合物为聚丁二烯(JF)、丁二烯共聚物(DF和EF)、聚异戊二烯(GF和HF)或异戊二烯共聚物(AF、BF和CF)时观察到改进;

[0193] -对于官能二烯聚合物的数均摩尔质量的从数千(AF、BF、CF、DF和JF)到数万(DF和EF)、或者数十万(HF)的宽范围,观察到改进。

[0194] 还值得注意的是,在没有任何硫化步骤的情况下观察到复合材料的性能改进,所述硫化步骤通常在制造基于二烯聚合物和钢或黄铜或青铜的复合材料中是必需的。