

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 63/00

C08L 67/06 C08L 61/06

C08L 21/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01136381.9

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177895C

[22] 申请日 2001.10.12 [21] 申请号 01136381.9

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

[72] 发明人 黄 帆 乔金梁 刘轶群 张晓红

高建明 宋志海

审查员 白 玉

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

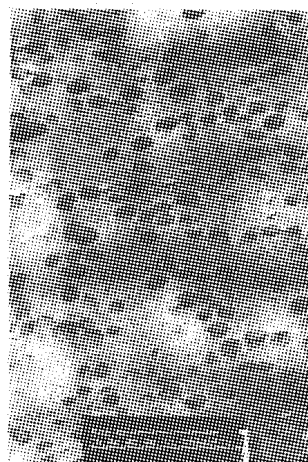
代理人 韦庆文

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种增韧热固性树脂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种增韧热固性树脂及其制备方法，涉及对热固性树脂增韧的技术领域。该增韧热固性树脂包含有热固性树脂和平均粒径在 20 ~ 500nm 的橡胶粒子。该树脂是通过将平均粒径在 20 ~ 500nm 的全硫化粉末橡胶与热固性树脂预聚物混合并固化后得到的。本发明的增韧热固性树脂，所含橡胶相粒径小，且粒径均匀、稳定，增韧效果明显，特别是裂纹快速增长（如进行标准的悬臂梁冲击试验）时的增韧效果非常明显。该增韧热固性树脂具有优异的抗冲击性能及较高的强度、模量和耐热性，在一定的增韧条件下，可使热固性树脂的冲击强度、玻璃化温度和热变形温度同时得到提高。适用于非常广泛的领域。其制备方法工艺简单、易于操作，适用于各种热固性树脂的增韧。



1. 一种增韧热固性树脂，其特征在于该种树脂包含以下组分：热固性树脂和平均粒径在 20~500nm 的橡胶粒子，橡胶粒子为均相结构，其凝胶含量为 75% 重量或更高，橡胶粒子总重量和热固性树脂总重量的比为 (0.5~95) : 100。
2. 根据权利要求 1 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述热固性树脂包括环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙脂或有机硅树脂。
3. 根据权利要求 2 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述热固性树脂包括环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂。
4. 根据权利要求 1 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述橡胶粒子的平均粒径范围为 30~200nm。
5. 根据权利要求 1 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述橡胶粒子的平均粒径范围为 50~150nm。
6. 根据权利要求 1 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述橡胶粒子总重量与热固性树脂总重量的比为 (1~45) : 100。
7. 根据权利要求 1~6 之一所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述橡胶粒子为全硫化粉末橡胶。
8. 根据权利要求 7 所述的增韧热固性树脂，其特征在于所述的全硫化粉末橡胶包括以下物质的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯或全硫化粉末氟橡胶。
9. 一种制备权利要求 1-8 之任一项所述的增韧热固性树脂的方法，其特征在于将所述的平均粒径为 20~500 nm 的橡胶粒子与热固性树脂预聚物混合均匀，

同时加入起固化作用的助剂，之后固化而得所述的增韧热固性树脂，其中橡胶粒子总重量与热固性树脂预聚物总重量之比为 $(0.5\sim 95):100$ ；以上所述的橡胶粒子与热固性树脂预聚物的混合按以下两种方法之一进行：a.一步混合：将橡胶粒子与热固性树脂预聚物按比例直接混合；b.两步混合：将橡胶粒子与一部分热固性树脂预聚物以 $(1\sim 100):100$ 的重量比进行预混，制得预混料，再将预混料与剩余的热固性树脂预聚物混合。

- 10.根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于所述橡胶粒子与热固性树脂预聚物的混合方法b.中，预混料中橡胶粒子与热固性树脂预聚物的重量比为 $(5\sim 50):100$ 。

一种增韧热固性树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种增韧热固性树脂，进一步地说，是涉及一种橡胶增韧的热固性树脂及其制备方法。

背景技术

热固性树脂与热塑性树脂共同构成了合成树脂的两大体系。热固性树脂在制造或加工的前期阶段常常是液态或具有可溶可熔性质，通过加热、催化或其他方法（如紫外线、射线等）可使之发生化学变化而交联成不溶不熔的三维网状结构树脂。热固性树脂包括环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙脂以及有机硅等树脂。其中环氧树脂和不饱和聚酯是两种用量最大、最具有代表性的热固性树脂。与热塑性树脂相比，热固性树脂耐热性好，硬度高，电性能优异，工业和民用上均得到广泛应用。然而热固性树脂固化后，质地硬而脆，耐开裂性差，韧性低，在很多方面的应用都受到限制。因此，如何提高热固性树脂的韧性，使其综合的物理机械性能更加优异，成为人们长久以来进行研究的一个方向。

现有技术中提高热固性树脂韧性的主要方法有 4 种，它们是：（1）提高主链柔性的化学改性法；（2）提高聚合单体的分子量；（3）降低热固性树脂的交联密度；（4）加入增韧剂。其中，加入增韧剂的方法是目前最为有效的热固性树脂增韧方法。这种方法是二十世纪六十年代，由 Mc Garry 和 Willner 发明的，他们发现将液体端羧基丁腈橡胶（CTBN）与环氧树脂预聚物混合，在一定条件下固化，液体端羧基丁腈橡胶能显著提高环氧树脂的韧性。几十年来，人们详细研究了 CTBN 的分子量、端基活性、腈含量、CTBN 橡胶与环氧树脂基体的界面粘接行为、固化剂的种类、用量和固化工艺等对 CTBN 增韧环氧树脂的影响。除用 CTBN 增韧环氧树脂外，人们还进行了其它端羧基的橡胶（端羧基聚丁二烯 CTB、端羧基丁苯橡胶 CTBS、端羧基聚醚 CTPE 等）和各种端羟基橡胶（液体端羟基丁腈橡胶 HTBN、端羟基聚丁二烯 HTPB 等）增韧环氧树脂的研究。如文献：CHARLES B. ARENDS 主编《POLYMER TOUGHENING》，MARCEL DEKKER, Inc 出版，P.131；吴培熙、张留城编著，聚合物共混改性，中国轻工业出版社，1996，P.311；李宁生、孙载坚，高分子

材料科学与工程, 1987 年第 5 期 8-13 页; 阎恒梅, 工程塑料应用, 1989 年第 2 期 45-52 页; 陈平、刘胜平编著, “环氧树脂”, 化学工业出版社, 126-138 页 (1999 年) 所述。一般认为, 要想使橡胶起到增韧热固性树脂的作用, 必须符合以下条件: (1) 橡胶相要能很好地溶解在未固化的树脂体系中, 并能在树脂交联过程中发生相分离, 形成一定粒径的橡胶微区分散于基体树脂中。相分离的控制会直接影响橡胶相的粒径。因此利用现有技术增韧热固性树脂时, 对橡胶相的选择有很大限制, 对工艺控制的要求也很高, 操作比较复杂; (2) 橡胶的分子结构中必须含有能与基体树脂进行反应的活性基团, 以使橡胶相和基体之间产生化学键或有好的相容性, 才能达到一定的增韧效果。(3) 要达到一定的增韧效果, 一般橡胶用量均较大, 因此会导致热固性树脂耐热性和强度的下降。概括起来, 用液体橡胶增韧热固性树脂存在 4 个主要问题, 它们是: (1) 热固性树脂一般具有较高的热变形温度和玻璃化温度, 当用玻璃化温度低的橡胶进行增韧改性的时候, 往往使改性后的热固性树脂的热变形温度和玻璃化温度下降很多, 即制品的耐热性降低, 同时热固性树脂的强度也会降低; (2) 对不饱和聚酯等热固性树脂增韧效果不明显; (3) 橡胶粒径不稳定, 微观形态难以控制, 导致制品性能不易重复; (4) 当裂纹快速增长 (如进行标准的悬臂梁冲击试验) 时, 无明显增韧效果。

为克服上述不足, 人们进行了许多尝试, 其中, 最为有效的尝试当属具有芯壳结构的橡胶粒子增韧环氧树脂, 这种增韧方法可以使环氧树脂的韧性提高, 而保持环氧树脂的玻璃化温度不降低。但这种增韧方法仍不能有效地解决裂纹快速增长 (如进行标准的悬臂梁冲击试验) 时, 对环氧树脂无明显增韧效果的问题。而且树脂的玻璃化温度不降低并不说明其热变形温度即耐热温度不降低, 所以这种方法不能使环氧树脂具有较高的热变形温度。

此外, 为了克服橡胶改性热固性树脂带来的耐热性下降的问题, 近年来人们开始研究用某些耐热性高的热塑性树脂 (如: 聚醚砜 PES、聚醚亚胺树脂 PEI、末端具有官能基的聚芳醚砜 PSF 等) 改性热固性树脂。这种体系虽然有助于提高耐热性, 但增韧效果却不是很理想。[见——吴培熙、张留城编著, 聚合物共混改性, 中国轻工业出版社, 1996, P.311; H. KISHI, Y-B. SHI, J. HUANG, A. F. YEE, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32 (1997) 761-771]。

因此, 如何在保持热固性树脂的耐热性的同时, 提高树脂的韧性成为研究的一个难点和热点。

发明内容

本发明是一种对热固性树脂普适的增韧方法。本发明人经过多次试验和深入研究后,发现使用全硫化粉末橡胶增韧热固性树脂具有很好的增韧效果。本发明提供一种利用全硫化粉末橡胶增韧的热固性树脂及其制备方法。该增韧热固性树脂具有:(1)橡胶粒子在热固性树脂基体中分散均匀,平均粒径约为20~500nm;(2)橡胶粒子的大小固定,不随橡胶用量和固化工艺的改变而变化,增韧树脂的性能稳定性好;(3)增韧效果明显,特别是裂纹快速增长(如进行标准的悬臂梁冲击试验)时的增韧效果非常明显;(4)增韧的热固性树脂具有优异的抗冲击性能的同时也具有较高的强度、模量和耐热性,甚至在一定的增韧条件下,可使热固性树脂的冲击强度、玻璃化温度和热变形温度同时得到提高。该种增韧热固性树脂制备过程中操作简单,成本低于现有技术中的制备方法。

本发明的增韧热固性树脂包含以下组分:热固性树脂和平均粒径在20~500nm,优选为30~200nm,更优选为50~150nm的橡胶粒子。其中橡胶粒子为均相结构,其凝胶含量为75%重量或更高,优选为85%重量或更高。橡胶粒子和树脂的重量比为(0.5~95):100,优选为(1~45):100,更优选为(1~30):100。

在该增韧热固性树脂中,作为连续相的热固性树脂包括环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙脂以及有机硅树脂等树脂。优选为环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂。

在该增韧热固性树脂中,作为分散相的橡胶粒子优选为均相结构的橡胶粒子,其最好为凝胶含量75%重量或更高。该种橡胶粒子可采用按照本发明人于1999年12月3日申请的中国专利申请99125530.5(国际专利申请PCT/CN00/00281要求了中国专利申请99125530.5的优先权,其国际申请日2000年9月18日,国际公开号WO 01/40356 A1,公开日2001年6月7日)及2000年6月15日申请的中国专利申请00109217.0所制备的全硫化粉末橡胶,包括以下全硫化粉末橡胶的至少一种:全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯或全硫化粉末氟橡胶。该种全硫化粉末橡

胶是指凝胶含量达 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高的，干燥后无需加隔离剂即可自由流动的橡胶微粉。该粉末橡胶是通过对橡胶胶乳辐照交联使橡胶粒子粒径固定而得的。

本发明的增韧热固性树脂的制备方法是：将所述的平均粒径为 20~500 nm 的橡胶粒子与热固性树脂预聚物混合均匀，同时加入起固化作用的助剂或其他常用助剂，之后固化而得所述的增韧热固性树脂。以上所述的橡胶粒子与热固性树脂预聚物的混合按以下两种方法之一进行：a.一步混合：将橡胶粒子与热固性树脂预聚物按比例直接混合；b.两步混合：将橡胶粒子与一部分热固性树脂预聚物以 (1~100) : 100 的重量比进行预混，制得预混料，再将预混料与剩余的热固性树脂预聚物混合。预混料中，橡胶粒子与热固性树脂预聚物的重量比优选为 (5~50) : 100，更优选为 (5~30) : 100。无论以一步法混合或以两步法混合，总之混合物中橡胶粒子总重量与热固性树脂预聚物总重量的重量比应为 (0.5~95) : 100，优选为 (1~45) : 100，更优选为 (1~30) : 100。本发明的方法中，起固化作用的助剂包括固化剂和/或固化助剂，或包括交联剂和/或交联助剂、引发剂等。在混合方法 b.中起固化作用的助剂及其他常规助剂可在预混时加入，也可在第二步混合时加入。

本发明的方法中橡胶粒子的平均粒径优选为 30~200nm，更优选为 50~150nm。该种橡胶粒子优选为均相结构的橡胶粒子，其最好为凝胶含量 75%重量或更高、优选为 85%重量或更高的橡胶粒子。

在制备本发明的增韧热固性树脂时，热固性树脂可包括环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙脂以及有机硅等树脂。优选为环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂。

本方法中橡胶粒子可采用按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日申请的中国专利申请 99125530.5 (国际专利申请 PCT/CN00/00281 要求了中国专利申请 99125530.5 的优先权，其国际申请日 2000 年 9 月 18 日，国际公开号 WO 01/40356 A1，公开日 2001 年 6 月 7 日)及 2000 年 6 月 15 日申请的中国专利申请 00109217.0 所制备的全硫化粉末橡胶，包括以下全硫化粉末橡胶的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯或全硫

化粉末氟橡胶。该种全硫化粉末橡胶是指凝胶含量达 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高，干燥后无需加隔离剂即可自由流动的橡胶微粉。该粉末橡胶是通过将橡胶乳液辐照交联使橡胶粒子粒径固定而得的。该种全硫化粉末橡胶容易与各种热固性树脂混合。

在上述的制备本发明增韧热固性树脂的过程中，热固性树脂预聚物的混料温度、固化（或交联）条件（包括温度、时间、起固化作用的助剂等等）及使用的设备均为热固性树脂通常加工中所用的加工及固化（或交联）设备。在此用到的起固化作用的助剂及其用量也为热固性树脂通用的助剂及其用量。此外，根据加工需要，还可适量加入热固性树脂加工的常规助剂，如固化助剂、交联引发剂等。不同的热固性树脂其通常加工、固化（交联）的条件有所不同。如环氧树脂，一般先将固化剂及其它组分与环氧树脂预聚物混合均匀，混合方法一般采用三辊研磨机、搅拌、捏合机、单螺杆、双螺杆、开炼机及密炼机等常规设备进行混料，混料可在恒温下进行。然后对混合物抽真空。再将混合物注入预热了的模具中，在一定的固化温度

及时间下固化而得到固化的环氧树脂。常用的固化剂可选自多元胺类（二亚乙基三胺 DETA、二胺基二苯砜 DDS、双氰胺 DICY 等）、酸酐类（苯二甲酸酐 PA、甲基四氢苯酐 MeTHPA 等）和聚酰胺类聚合物。此外，还可以加入固化促进剂如三乙醇胺等。对于不饱和聚酯来说，其预聚物自身已包含有可聚合的单体如苯乙烯等烯烃类单体，一般只需加入交联引发剂如有机过氧化物等。在将交联引发剂及其它组分与不饱和聚酯预聚物混合均匀后，不对混合物抽真空，而直接将混合物注入预热了的模具中，在一定的温度及时间下固化。总之本发明的方法中所涉及到的热固性树脂的加工固化方法均可采用现有技术中的常规方法。

本发明的增韧热固性树脂，所含橡胶相粒径小，且粒径均匀、稳定，增韧效果，特别是裂纹快速增长（如进行标准的悬臂梁冲击试验）时的增韧效果非常明显。增韧的热固性树脂具有优异的抗冲击性能及较高的强度、模量和耐热性，在一定的增韧条件下，可使热固性树脂的冲击强度、玻璃化温度和热变形温度同时得到提高。可应用于广泛的领域。本发明的增韧热固性树脂制备方法操作工艺简单，成本较现有技术低，适用于各种热固性树脂的增韧。

附图说明

附图 1 为实施例 1 的样品透射电镜 (TEM) 照片, 放大倍数为 29000 倍。图中标尺所示为 500nm, 颗粒状阴影部分为分散在热固性树脂母体中的橡胶粒子, 平均粒径约为 90nm。

具体实施方式

实施例 1

称取 24 克环氧树脂 (无锡树脂厂生产, 牌号为: E-44)、环氧树脂预聚物与橡胶粒子的预混料 (NMRT-1) (自制) 43.2 克、45 克甲基四氢苯酚 (浙江嘉兴东方化工厂) 放到三口烧瓶中, 在 90℃ 恒温水浴加热下, 搅拌混合 30 分钟, 加入 0.9 克三乙醇胺 (加木斯石油化工厂), 搅拌并抽真空 5 分钟, 然后把混合物浇注到已经预热到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中, 在 130℃ 下预固化 1 小时, 冷却脱模, 在 110℃ 下后固化 16 小时, 得制品, 测试各种性能。试验结果见表 1。该样品的透射电镜照片如附图 1, 图中阴影部分为分散在热固性树脂母体中的橡胶粒子, 平均粒径约为 90nm。

预混料制备: 将全硫化羧基丁腈粉末橡胶 (在兰化合成树脂厂的羧基丁腈乳液中, 按羧基丁腈乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 2.5Mrad, 经喷雾干燥后得到, 凝胶含量为 96.1% 重量, 平均粒径约为 90nm) 20 份与 100 份环氧树脂 (同上) 混合, 用三辊研磨机研磨三遍, 制成全硫化羧基丁腈粉末橡胶与环氧树脂预聚物的预混料 (NMRT-1)。

实施例 2

将环氧树脂和 NMRT-1 的用量分别改为 48 克和 14.4 克、其余条件同实施例 1, 试验结果见表 1。

实施例 3

将环氧树脂和 NMRT-1 的用量分别改为 36 克和 28.8 克, 其余条件同实施例 1, 试验结果见表 1。

实施例 4

将环氧树脂和 NMRT-1 的用量分别改为 12 克和 57.6 克, 其余条件同实施例 1, 试验结果见表 1。

实施例 5

不加环氧树脂，只称取上述预混料（NMRT-1）72 克、其余条件同实施例 1，试验结果见表 1。

实施例 6

将全硫化羧基丁腈粉末橡胶（同实施例 1）10 重量份与 100 重量份环氧树脂（同实施例 1）混合，用三辊研磨机研磨五遍，制成环氧树脂预聚物与全硫化羧基丁腈粉末橡胶的混合物（NMRT-2）。称取 66 克 NMRT-2、45 克甲基四氢苯酚（同实施例 1）放到三口烧瓶中，在 90℃ 恒温水浴加热下，搅拌混合 30 分钟，加入 0.3 克三乙醇胺（同实施例 1），搅拌并抽真空 5 分钟，然后把混合物浇注到已经预热到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下预固化 1 小时，冷却脱模，在 110℃ 下后固化 16 小时，得制品，测试各种性能。试验结果见表 1。

实施例 7

将全硫化羧基丁腈粉末橡胶改为全硫化丁腈粉末橡胶（在兰化胶乳研制中心的丁腈-26 乳液中，按丁腈乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到，凝胶含量 85.3%，平均粒径为 100nm）其余条件同实施例 1，试验结果见表 1

比较例 1

称取 60 克环氧树脂（同实施例 1）、45 克甲基四氢苯酚（同实施例 1）放到三口烧瓶中，在 90℃ 恒温水浴加热下，搅拌混合 30 分钟，加入 0.9 克三乙醇胺（同实施例 1），搅拌并抽真空 5 分钟，然后把混合物浇注到已经预热到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下预固化 1 小时，冷却脱模，在 110℃ 下后固化 16 小时，得制品，测试各种性能。试验结果见表 1。

比较例 2

称取 60 克环氧树脂、7.2 克液体端羧基丁腈橡胶（兰化研究院生产，牌号为：CTBN-2-16）、45 克甲基四氢苯酚放到三口烧瓶中，在 90℃ 恒温水浴加热下，搅拌混合 30 分钟，加入 0.9 克三乙醇胺（同实施例 1），搅拌并抽真空 5 分钟，然后把混合物浇注到已经预热到 130℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 130℃ 下预固化 1 小时，冷却脱模，在 110℃ 下后固化 16 小时，得制品，测试各种性能。试验结果见表 1。

比较例 3

除液体端羧基丁腈橡胶用量改为 28.8 克外，其余条件同比较例 2。试验结

果见表 1。

实施例 9

称取 60 克不饱和聚酯（北京玻璃钢研究设计院生产，牌号为：UP-191）、不饱和聚酯预聚物与橡胶粒子预混料（NUPT-1）（自制）66 克、3 克过氧化甲乙酮溶液（北京玻璃钢研究设计院生产）放到三口烧瓶中，在 60℃ 恒温水浴加热下，搅拌混合 30 分钟，然后把混合物浇注到已经预热到 90℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 90℃ 下固化 2 小时，冷却脱模，得制品，测试各种性能。试验结果见表 2。

预混料的制备：将全硫化羧基丁腈粉末橡胶（在兰化合成树脂厂的羧基丁腈乳液中，按羧基丁腈乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到，凝胶含量为 96.1% 重量，平均粒径为 90nm）10 份与 100 份不饱和聚酯（同上）混合，用三辊研磨机研磨三遍，制成不饱和聚酯预聚物与全硫化羧基丁腈粉末橡胶的预混料（NUPT-1）。

比较例 7

称取 120 克不饱和聚酯（北京玻璃钢研究设计院生产，牌号为：UP-191）、3 克过氧化甲乙酮溶液（北京玻璃钢研究设计院生产）放到三口烧瓶中，在 60℃ 恒温水浴加热下，搅拌混合 30 分钟，然后把混合物浇注到已经预热到 90℃ 的聚四氟乙烯模具中，在 90℃ 下固化 2 小时，冷却脱模，得制品，测试各种性能。试验结果见表 2。

表 1

项 目	橡胶与树脂重量比	冲击强度	弯曲强度	弯曲模量	玻璃化温度	热变形温度
单 位	——	kJ/m ²	MPa	GPa	℃	℃
实施例 1	12 : 100	22.3	81.4	2.76	114.2 (DSC)	114.4
实施例 2	4 : 100	14.3	97.9	2.90	113.2 (DSC)	112.4
实施例 3	8 : 100	17.1	88.1	2.71	110.6 (DSC)	111.6
实施例 4	16 : 100	19.4	81.9	2.43	111.4 (DSC)	114.3
实施例 5	20 : 100	25.4	76.5	2.43	109.6 (DSC)	114.9
实施例 6	10 : 100	18.3	87.7	2.76	105.1 (DSC)	110.0
实施例 7	12 : 100	16.1	77.6	2.52	114.4 (DSC)	108.3
比较例 1	0 : 100	11.4	102	3.18	108.9 (DSC)	113.2
比较例 2	12 : 100	15.9	86.6	2.66	107.0 (DSC)	107.6
比较例 3	48 : 100	16.2	23.0	1.07	-9.6 (DMA)	91.6
测试标准	——	GB1843-96	GB9341-88	GB9341-88	——	GB1634-79

表 2

项 目	橡胶与树脂重量比	冲击强度	弯曲强度	弯曲模量	玻璃化温度	热变形温度
单 位	——	kJ/m ²	MPa	GPa	(DSC) ℃	℃
实施例 9	5 : 100	3.6	76.4	2.51	41.0	75.0
比较例 7	0 : 100	2.8	84.6	2.92	38.3	70.8
测试标准	——	GB1843-96	GB9341-88	GB9341-88	——	GB1634-79

说明书附图



图 1