

# 研究不同硫化程度对橡胶交联密度的影响

葛永亮, 郑宁娟, 刘晴晴, 刘豫皖, 赵晶, 吕双双, 张进进, 吕国正, 王小磊\*

(风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454000)

**摘要:** 交联结构是影响橡胶类材料性能的一个重要因素<sup>[1]</sup>, 而橡胶的网络结构除了交联密度外, 还有交联键类型也是重要表征交联网络的参数, 因此也会影响到交联网络中的交联键类型<sup>[2]</sup>, 本文设计了通过改变温度和不同硫化程度来测试其对交联密度的影响。采用两种交联密度测试方法, 一种是化学平衡溶胀法, 另一种是核磁法。结果表明未硫化或硫化不充分, 此时橡胶的交联密度较低, 随着硫化程度的增加, 橡胶的交联密度逐渐增大, 分子链之间的连接更加紧密, 但硫化程度过高, 橡胶的交联密度会有下降趋势, 而且两种测试方式得到的交联密度趋势是一致的, 而且化学法测出的交联密度和核磁法交联密度两者有很强的相关性, 两者关系还有很大的研究空间。

**关键词:** 硫化程度; 平衡溶胀法; 核磁法; 交联密度; 交联键类型

**引用论文:** 葛永亮, 郑宁娟, 刘晴晴, 等. 研究不同硫化程度对橡胶交联密度的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(8):51-55.

**中图分类号:** TQ330.67

**文章编号:** 1009-797X(2026)08-0051-05

**文献标识码:** B

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2026.08.011

橡胶硫化是将橡胶加热并与硫化剂反应, 使其成为一种具有弹性的材料。在硫化过程中, 橡胶的分子链会发生交联, 所谓交联就是指在两个高分子的活性位置上生成一个或数个新的化学键, 从而形成三维网络结构<sup>[3]</sup>, 使橡胶具有弹性和耐磨性等特性。不同硫化程度对橡胶的交联密度有显著影响, 进而影响橡胶的各项性能, 例如交联密度增加, 有利于提高橡胶的硬度、拉伸强度和耐磨性。所以在橡胶加工过程中, 需要严格控制硫化条件, 以获得最佳的交联密度。而且研究橡胶交联密度可以深入了解橡胶结构与性能之间的关系, 对于橡胶材料的性能优化具有重要意义<sup>[4]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶 (NR), 不同国家产品; 不同型号炭黑, 不同企业产品; 氧化锌, 不同企业产品; 硬脂酸, 不同企业产品; 硫磺, 不同企业产品; 促进剂, 不同企业产品。

### 1.2 试验配方

天然橡胶 (NR) 100, 炭黑 50, 防老剂 4020 3, 硬脂酸 2, 促进剂 NS 0.8, 硫磺 1.5, 其他助剂 7.5。

### 1.3 主要设备和仪器

Polymix 150L 型开炼机, 德国蒙泰克产品; BR1600 密炼机, 英国法雷尔; hGM 600MM 平板

硫化机, 台湾凯统工业股份有限公司产品; 真空烘箱, 上海慧泰仪器制造有限公司产品; 分析天平, METTLER TOLEDO 产品, MicroMR-CL-I 核磁共振交联密度成像分析仪, 苏州纽迈电子。

## 1.4 试样制备及测试

### 1.4.1 试样制备

一段混炼: 在密炼机中进行, 1.6 L 密炼机开始温度 50 °C, 转子转速为 40 r/min, 生胶塑炼后, 依次加入天然胶 NR, 炭黑、氧化锌、硬脂酸, 混炼 7 min 后排胶, 称量混炼胶的质量, 检查排胶是否排净。

二段混炼: 将开炼机辊温升至 50 °C, 用其他多余的胶对辊进行擦辊, 然后加入一段混炼的胶, 进行包辊, 再依次加入硫磺和促进剂, 左右 3/4 割刀 4 次, 薄通、打三角包 6 次后下片, 胶料停放 24 h。

然后使用无转子硫化仪先测试混炼胶的硫化曲线, 根据硫变曲线算出样品在硫化过程中 70%、80%、90%.....125% 硫化完成对应的时间 (即  $T_{70}$ 、 $T_{80}$ 、 $T_{90}$ ..... $T_{125}$ ), 将硫化温度分别定为 130 °C、140 °C、145 °C、151 °C, 然后根据算出对应的时间在平板硫化进行硫化, 硫化得到不同硫化程度的 2 mm 厚的硫化胶片, 硫化胶停放 24 h 后进行性能测试。

**作者简介:** 葛永亮 (1991-), 男, 助理工程师, 学士, 主要从事橡胶轮胎性能及原材料检测分析工作。

\* 为通讯作者

## 1.4.2 样品测试

### 1.4.2.1 化学平衡溶胀法交联密度的测定

用裁刀将不同硫化程度的硫化胶试样上裁取大小为长×宽(1 cm×1 cm),厚度约为2 mm<sup>[5]</sup>,质量约为0.5 g的薄片。对样品进行标记并记录重量,每个玻璃管中最多放8个样品,然后将称重后的样品放入棕色玻璃管中,用量筒量取入100 mL正庚烷,加入棕色玻璃管中对样品浸泡,充入氮气(N<sub>2</sub>)进行保护,在室温条件下保持48 h,然后用石油醚清洗多次,然后加入50 mL石油醚,对其浸泡2 h并充入氮气(N<sub>2</sub>)进行保护,取出后用真空烘箱室温下抽真空时间大于12 h,再取用100 mL甲苯浸泡72 h以上,达到平衡后,用滤纸轻轻挤压试样吸净表面溶剂,立即放入干净的称量瓶中用分析天平称其质量。用70 ℃真空烘箱抽真空,抽真空时间大于12 h,质量恒定后称取质量<sup>[2]</sup>。然后通过计算得到交联密度,即为Xlink(*T*)化学交联密度。

### 1.4.2.2 硫键含量测定

在另一个棕色玻璃试管中放入称重后的样品,再加入量取好50 mL的正庚烷,充入氮气(N<sub>2</sub>)进行保护,室温条件下保持24 h,然后加入适量的丙基-2-硫醇和吡啶,继续在氮气(N<sub>2</sub>)保护反应2 h,然后再用50 mL正庚烷浸泡24 h并充入氮气(N<sub>2</sub>)进行保护,后用石油醚清洗多次,再加入50 mL石油醚,对其浸泡2 h并充入氮气(N<sub>2</sub>)进行保护,取出后用真空烘箱室温下抽真空时间大于12 h,再用甲苯浸泡72 h,达到平衡后,用滤纸轻轻挤压试样吸净表面溶

剂,立即放入干净的称量瓶中用分析天平称其质量。用70 ℃真空烘箱抽真空,抽真空时间大于12 h,质量恒定后称取质量。此时样品中多硫键被丙基-2-硫醇和吡啶反应而断开<sup>[6]</sup>,通过计算所得的交联密度就是单硫键和双硫键的含量之和,即为Xlink(*M+D*),总交联密度减去单硫键和双硫键的含量之和就能得到多硫键的含量,多硫键占比为总交联密度减去单和双的含量除上总交联密度。

### 1.4.2.3 核磁法交联密度的测定

用专用裁刀对不同硫化程度的硫化胶片裁成直径为0.8 cm的圆形,每个样品需要裁5~6个圆形,总高度范围在1.0左右之间最佳,测试前先将仪器打开,同时开启磁体温控单元、气泵开关和温度开关,设置测试温度,让其升温,仪器恒温时4 h以上,将标样油放进核磁仪器内,稳定20 min后,找到合适中心频率和脉宽,校准符合要求后,将裁好的样品放进玻璃管中,放入仪器,对样品加热,同样加热20 min,在界面中点击测量,然后填写参数和选择用的橡胶模板,点击测量。得到核磁交联密度,此交联密度是总交联密度(包含物理交联和化学交联)。

## 2 结果与讨论

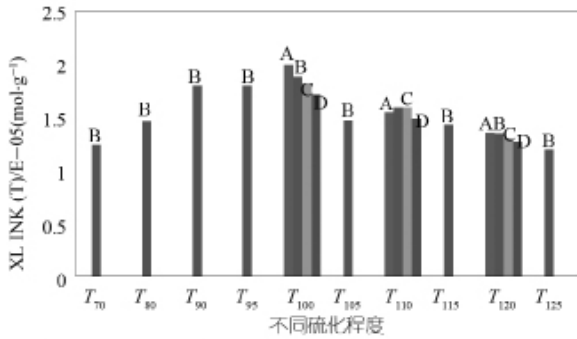
### 2.1 不同硫化程度对两种交联密度测试影响

不同硫化程度下的交联密度测试结果以及硫键含量的测试结果,如表1所示。

不同硫化程度下的化学法交联密度Xlink(*T*)以及核磁交联密度的变化情况,分别如图1、图2所示。

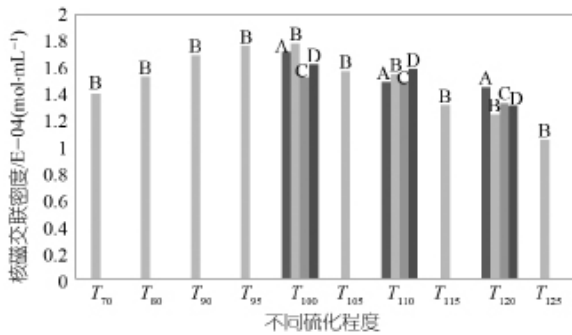
表1 不同硫化程度下的交联密度测试结果以及硫键含量的测试结果

| 硫化温度/℃ | 试验编号 | 硫化程度                    | 化学交联密度 Xlink( <i>T</i> )/<br>[E-05(mol·g <sup>-1</sup> )] | 化学交联密度 Xlink( <i>M+D</i> )/<br>[E-05(mol·g <sup>-1</sup> )] | (单+双)硫<br>键/% | (多)硫键/% | 核磁交联密度<br>[E-04(mol·mL <sup>-1</sup> )] |
|--------|------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------|---------|-----------------------------------------|
| 130    | 1    | <i>T</i> <sub>100</sub> | 1.986                                                     | 0.753                                                       | 37.92         | 62.08   | 1.720                                   |
|        | 2    | <i>T</i> <sub>110</sub> | 1.542                                                     | 0.796                                                       | 51.62         | 48.38   | 1.492                                   |
|        | 3    | <i>T</i> <sub>120</sub> | 1.347                                                     | 0.763                                                       | 56.64         | 43.36   | 1.447                                   |
|        | 4    | <i>T</i> <sub>70</sub>  | 1.237                                                     | 0.540                                                       | 43.65         | 56.35   | 1.400                                   |
|        | 5    | <i>T</i> <sub>80</sub>  | 1.464                                                     | 0.583                                                       | 39.82         | 60.18   | 1.532                                   |
|        | 6    | <i>T</i> <sub>90</sub>  | 1.793                                                     | 0.619                                                       | 34.52         | 65.48   | 1.693                                   |
|        | 7    | <i>T</i> <sub>95</sub>  | 1.790                                                     | 0.645                                                       | 36.03         | 63.97   | 1.766                                   |
| 140    | 8    | <i>T</i> <sub>100</sub> | 1.876                                                     | 0.714                                                       | 38.06         | 61.94   | 1.784                                   |
|        | 9    | <i>T</i> <sub>105</sub> | 1.466                                                     | 0.788                                                       | 53.75         | 46.25   | 1.573                                   |
|        | 10   | <i>T</i> <sub>110</sub> | 1.584                                                     | 0.814                                                       | 51.39         | 48.61   | 1.552                                   |
|        | 11   | <i>T</i> <sub>115</sub> | 1.425                                                     | 0.782                                                       | 54.88         | 45.12   | 1.314                                   |
|        | 12   | <i>T</i> <sub>120</sub> | 1.342                                                     | 0.815                                                       | 60.73         | 39.27   | 1.241                                   |
|        | 13   | <i>T</i> <sub>125</sub> | 1.194                                                     | 0.790                                                       | 66.16         | 33.84   | 1.049                                   |
| 145    | 14   | <i>T</i> <sub>100</sub> | 1.811                                                     | 0.736                                                       | 40.64         | 59.36   | 1.525                                   |
|        | 15   | <i>T</i> <sub>110</sub> | 1.586                                                     | 0.820                                                       | 51.70         | 48.30   | 1.491                                   |
|        | 16   | <i>T</i> <sub>120</sub> | 1.301                                                     | 0.831                                                       | 63.87         | 36.13   | 1.327                                   |
|        | 17   | <i>T</i> <sub>100</sub> | 1.713                                                     | 0.779                                                       | 45.48         | 54.52   | 1.624                                   |
| 151    | 18   | <i>T</i> <sub>110</sub> | 1.485                                                     | 0.800                                                       | 53.87         | 46.13   | 1.589                                   |
|        | 19   | <i>T</i> <sub>120</sub> | 1.265                                                     | 0.805                                                       | 63.64         | 36.36   | 1.306                                   |



A: 130℃-Xlink(T) B: 140℃-Xlink(T) C: 145℃-Xlink(T) D: 151℃-Xlink(T)

图1 不同硫化程度下的化学交联密度 Xlink(T) 的变化情况



A: 130℃-核磁交联密度 B: 140℃-核磁交联密度  
C: 145℃-核磁交联密度 D: 151℃-核磁交联密度

图2 不同硫化程度下的核磁交联密度的变化情况

从图1、图2可以看出,在硫化温度 140℃ 情况下,随着不同硫化程度的增加,其化学交联密度 Xlink(T) 和核磁交联密度是逐渐增加的,当硫化条件达到  $T_{100}$  时,此时硫化出的硫化胶片测试的交联密度 Xlink(T) 是最大的,再增加硫化程度,两种交联密度开始下降。对于在硫化温度分别在 130℃、140℃、145℃、151℃ 情况下,随着不同硫化程度的增加 ( $T_{100}$ 、 $T_{110}$ 、 $T_{120}$ ),它们的趋势是相同的,两种交联密度是逐渐下降的。所以说想让交联密度最大,硫化程度为  $T_{100}$  时的硫化条件是最佳的。

化学法交联密度与核磁法交联密度是否有一定的相关性呢,下面以 140℃ 硫化温度下不同硫化程度对化学法交联密度和核磁法交联密度测试结果进行分析为例,如图3、图4所示。

从图3、图4可以看出,随着不同硫化程度的增加,化学法交联密度和核磁法交联密度趋势是相同的,而且化学法交联密度和核磁法交联密度建立曲线相关性  $R^2 > 0.97$ ,所以建立核磁法交联密度和化学法交联密度的关系有很大研究空间,如果真能建立关系,利用

核磁就能得到化学法交联密度,那将会是一项重大突破。而且核磁测得的交联密度大于化学法测得的交联密度要大,是因为橡胶在溶胀过程中,溶剂分子进入交联网络,部分物理缠结会逐渐解开,导致测得的交联密度偏小,因此化学法测得的交联密度为化学交联和部分物理缠结交联之和。

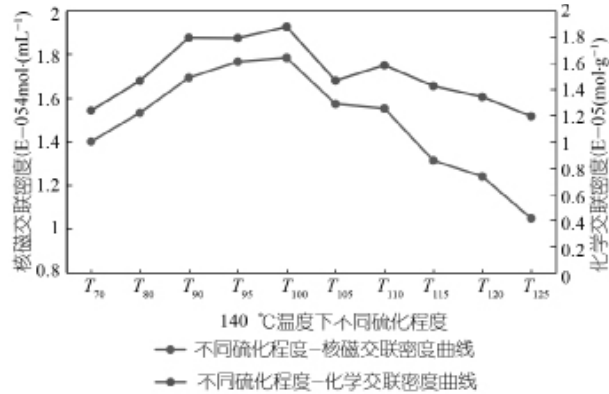


图3 不同硫化程度下化学法交联密度和核磁法交联密度关系图

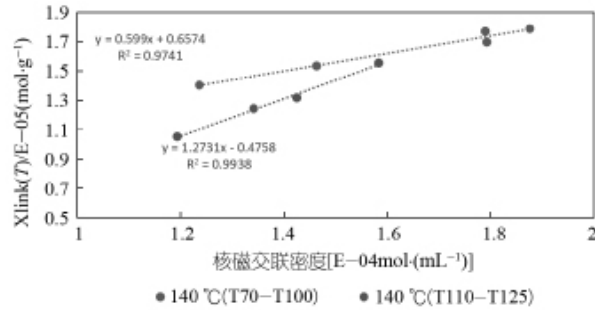


图4 化学法交联密度和核磁法交联密度关系图

## 2.2 不同硫化程度下交联密度与硬度的关系

不同温度条件下的不同硫化程度的化学法交联密度和核磁法交联密度与硬度的测试结果。如表2所示。

140℃ 硫化温度条件下的不同硫化程度与化学法交联密度 Xlink(T) 和核磁交联密度以及硬度的关系曲线分别如图5、图6所示。

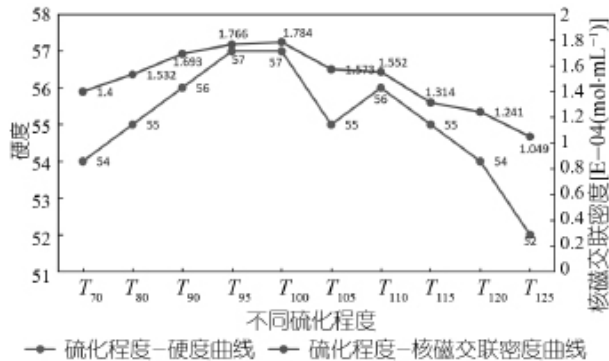


图5 不同硫化程度与核磁交联密度以及硬度的关系曲线

表 2 不同温度条件下的不同硫化程度的化学法交联密度和核磁法交联密度与硬度的测试结果

| 硫化温度   | 试验编号 | 硫化程度      | 化学交联密度 $Xlink(T) / [E-05(mol \cdot g^{-1})]$ | 核磁交联密度 $/ [E-04mol \cdot mL^{-1}]$ | 硬度 |
|--------|------|-----------|----------------------------------------------|------------------------------------|----|
| 140 °C | 4    | $T_{70}$  | 1.237                                        | 1.400                              | 54 |
|        | 5    | $T_{80}$  | 1.464                                        | 1.532                              | 55 |
|        | 6    | $T_{90}$  | 1.793                                        | 1.693                              | 56 |
|        | 7    | $T_{95}$  | 1.790                                        | 1.766                              | 57 |
|        | 8    | $T_{100}$ | 1.876                                        | 1.784                              | 57 |
|        | 9    | $T_{105}$ | 1.466                                        | 1.573                              | 55 |
|        | 10   | $T_{110}$ | 1.584                                        | 1.552                              | 56 |
|        | 11   | $T_{115}$ | 1.425                                        | 1.314                              | 55 |
|        | 12   | $T_{120}$ | 1.342                                        | 1.241                              | 54 |
|        | 13   | $T_{125}$ | 1.194                                        | 1.049                              | 52 |

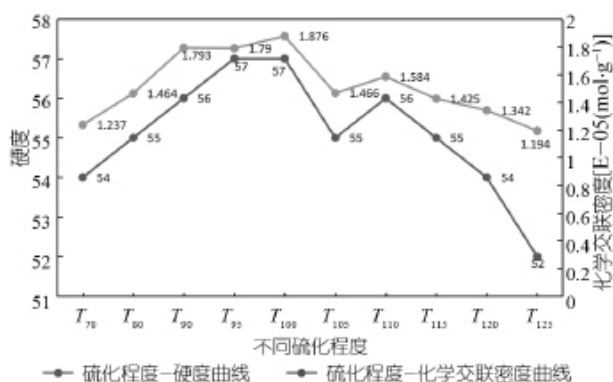


图 6 不同硫化程度与化学交联密度以及硬度的关系曲线

从图 5、图 6 可以看出, 140 °C 温度下随着不同硫化程度增加, 硬度与两种交联密度的走势具有一致性, 而且当硫化程度达到  $T_{100}$  时, 此时硫化出的硫化胶片测试的两种交联密度和硬度的值是最大。所以说交联密度增加, 有利于提高橡胶的硬度、拉伸强度和耐磨性。所以在橡胶加工过程中, 需要严格控制硫化条件, 以获得最佳的交联密度。

### 3 结论

(1) 随着不同硫化程度的增加, 化学法测得的交联密度  $Xlink(T)$  是逐渐增加的, 当硫化程度达到  $T_{100}$  的硫化条件时, 此时硫化出的硫化胶片测试的交联密度  $Xlink(T)$  能达到最大, 再增加硫化程度, 交联密度  $Xlink(T)$  开始下降。而且在不同硫化程度下的核磁法交联密度趋势与化学法交联密度趋势是相同的。大家以前只知道随着硫化程度不断增加, 交联密度会下降, 但是并不知道硫化程度在何种硫化条件下

交联密度会下降。本文以实际测试让大家了解了硫化程度和交联密度的影响及测试过程。

(2) 通过不同硫化程度将化学法测得的交联密度  $Xlink(T)$  与核磁法交联密度联系起来, 建立的曲线相关性  $R_2 > 0.97$ , 说明两者是有相关性的, 而且核磁测得的交联密度大于化学法测得的交联密度要大, 是因为橡胶在溶胀过程中, 溶剂分子进入交联网络, 部分物理缠结会逐渐解开, 导致测得的交联密度偏小, 因此化学法测得的交联密度为化学交联和部分物理缠结交联之和。

(3) 在 140 °C 温度下随着不同硫化程度增加, 硬度与两种交联密度的走势具有一致性, 而且当硫化程度达到  $T_{100}$  的硫化条件时, 此时硫化出的硫化胶片测试的两种交联密度和硬度的值是最大。所以说交联密度增加, 有利于提高橡胶的硬度、拉伸强度和耐磨性。所以在橡胶加工过程中, 需要严格控制硫化条件, 以获得最佳的交联密度。

### 参考文献:

- [1] 程伟, 孙社营. 橡胶交联结构表征的研究进展 [J]. 材料开发与应用, 2007, 22(1):5.
- [2] 贾颖华. 橡胶硫磺硫化交联密度表征方法研究及应用 [D]. 北京化工大学, 2010.
- [3] 魏铁亮, 周子超, 杨蕊. 产品定量分析硫磺用量对交联密度及产品物理性能的影响 [J]. 橡塑资源利用, 2017,(02):19-23.
- [4] 王慧敏, 张丽杰, 贾爱瑞, 等. 橡胶交联密度测试方法及其应用研究进展 [J]. 轮胎工业, 2021,41(10):602-606.
- [5] 李亚平. 硫磺与促进剂的比例对天然橡胶交联结构、返原和强度的影响 [J]. 橡胶参考资料, 2018, 48(3):9.
- [6] 袁彬彬, 刘力, 梁继竹, 等. 交联结构的表征及其对硫化胶性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2011, 58(7):6.

