

橡胶膜片表面喷霜成因及解决方法

马海瑞, 刘新良

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 对橡胶制品喷霜的成因从配方设计、硫化工艺、模具、环境条件、氧化影响等方面进行了理论分析, 并针对橡胶膜片表面喷霜现象进行了电镜扫描测试及机理分析研究。冷却温度对膜片表面喷霜影响试验表明, 膜片制造工艺过程中膜片启模后, 冷却温度控制在0~15℃可有效解决膜片表面喷霜问题。

关键词: 橡胶; 膜片; 喷霜

中图分类号: TQ330.6

文献标识码: A

文章编号: (2009) 06-0041-06

Blooming of rubber diaphragm and the prevention

Ma Hairui, Liu Xinliang

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: In this paper the reason of rubber products blooming was analyzed based on formula design, vulcanizing process, mould, environment and oxidation condition. The mechanism of rubber diaphragm blooming was studied through scanning electron microscopy (SEM). According to the experiment results, rubber diaphragm blooming can be effectively prevented by controlling the cooling temperature between 0℃ and 15℃ after the diaphragm is taken out of the mould.

Key words: rubber; diaphragm; blooming

0 引言

橡胶膜片是一种结构复杂的橡胶制品, 曾出

现的表面喷霜现象造成产品批次报废, 严重制约着型号产品的交付进度。橡胶制品加工过程中常会发生喷霜现象, 喷霜又名喷出 (blooming), 它是指未硫化胶或硫化胶中所含的配合剂迁移到表

收稿日期: 2009-07-16; 修回日期: 2009-08-11。

作者简介: 马海瑞 (1979—), 男, 硕士, 研究领域为橡塑密封技术。

面并析出现象。这种喷出物常成霜状结晶物，故习惯上称“喷霜”，是橡胶常见的质量问题。硫化制品表面的喷霜会影响产品的外观，甚至会影响其使用性能，造成大批成品的报废。通过对橡胶膜片表面喷霜成因进行分析研究，并通过膜片制造工艺过程中冷却温度控制解决了膜片喷霜现象，保障了膜片批生产要求。

1 橡胶制品表面喷霜成因

橡胶制品表面喷霜现象是由橡胶化合物的复杂结构所决定的。喷霜的原因主要是由于配方中橡胶和配合剂品种及用量的变化、加工工艺的变化以及受周围环境条件（光、热、氧化等）的影响所造成。

1.1 配方设计

在配方设计上，可能所添加的软化剂偏低，不能均匀分散硫化剂如硫磺、硫化活性剂如氧化锌、填充剂等，以至于造成喷霜现象。夏季炎热，空气湿度大，工艺温度控制困难，混炼胶冷却不好，延长了受热历程，导致更多的不溶性硫磺转化为可溶性硫磺；夏季环境温度高，用温度控制胶料排胶，达到相同温度时混炼时间短，胶料混炼不充分，硫磺分散差，降低了硫磺与胶料的相容性；高湿度也加速了喷霜。另一方面，从分子运动论角度看，高温加大了喷出物分子的运动能量，也容易使喷出物迁移到橡胶表面。

1.2 硫化工艺

高温易引起橡胶分子链断裂，乃至发生硫化返原现象，导致产品物理性能下降，同时易引发喷霜现象，因此硫化温度不能太高。虽然采用长时间低温硫化有利于提高产品质量并可防止喷霜，但这种办法生产率太低。因此，要测试胶料的硫化曲线，选择适当的硫化温度和硫化时间。

1.3 模具

橡胶制品一般是热启模，而橡胶的热强度一般又较低，因此在启模时，制品与模具发生摩擦，使其表面受到一定程度的损伤而变得无光泽，易受到臭氧破坏而引起喷霜现象。为减少启模引起的摩擦伤以及模具表面不光洁导致产品的

失光，因此启模时速度要慢，用力不要太猛。保持模具光洁或涂一层薄薄的石蜡，使橡胶表面免受氧和臭氧的攻击。也可将薄膜型喷雾脱模剂喷于模具表面，使模具表面变得清洁光亮从而不易使硫化后制品表面受损伤。

1.4 环境条件

在贮存中，长期置于大气中，长期光照和机械受损，或离热源太近，这些因素都比较容易诱发喷霜。同样，在湿热的条件下也容易发生喷霜现象。因此应避免贮存过程中由于环境变化引起的喷霜现象。

1.5 氧化影响

空气中臭氧量很少，但在某些环境中它仍可能对某些暴露在空气中的硫化胶产生一定的危害。当橡胶处于未拉伸状态时，表面出现“喷霜”——一种银白色光泽。臭氧攻击聚合物链中的C=C双键，得到一个不稳定的分子臭氧化合物，该物质在正常条件下迅速重排，得到一个异构臭氧化物，该臭氧化物在许多情况下可被分离。然后，该臭氧化物进行水解，得到羰基化合物。

再由于热和潮湿条件，结果仅产生一个“无光泽”的或粗糙的表面。如果涂一层薄薄的石蜡，使橡胶表面免受氧和臭氧的攻击，可提高制品表面质量。

2 橡胶膜片表面喷霜的测试及机理分析

2.1 喷出物成分分析

为了分析试5171胶料所压制的橡胶膜片表面喷霜成因，对其表面进行电镜扫描测试，以确定喷出物的化学成分。选取4片试5171（丁腈-18 100份；硬脂酸 1.0份；氧化锌 5.0份）胶料所压制的橡胶膜片。对每一膜片表面喷霜区和无喷霜区进行电镜扫描测试对比，扫描图谱如图1所示，测试数据见表1。

从测试结果看，膜片表面喷霜区表面发亮，喷霜区和无喷霜区碳、硫含量变化不大，而喷霜位置氧、锌含量偏高，分别为无喷霜区的1.73倍和1.81倍，且氧和锌增加的倍数接近。

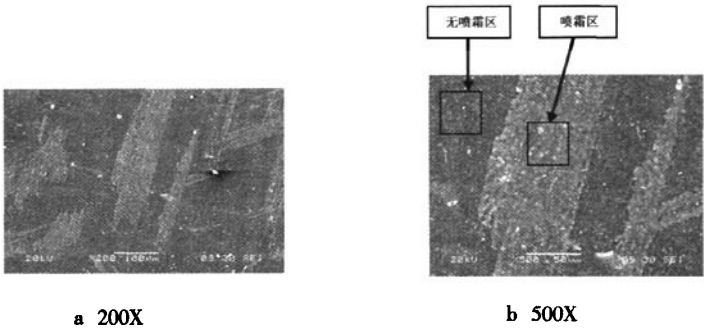


图 1 膜片表面电镜扫描图

Fig.1 SEM image of the surface of bloomed rubber diaphragm

表 1 膜片表面电镜扫描测试数据

Tab.1 SEM data of the surface of bloomed rubber diaphragm

序号	C(碳)元素含量(%) 及对比		O(氧)元素含量(%) 及对比		S(硫)元素含量(%) 及对比		Zn(锌)元素含量(%) 及对比	
	喷霜 表面	无喷霜 表面	喷霜 表面	无喷霜 表面	喷霜 表面	无喷霜 表面	喷霜 表面	无喷霜 表面
	1 比	1.09	2.49 比	1	1 比	1.07	2.12 比	1
1 #	86.35	93.70	9.20	3.70	0.84	0.90	3.61	1.70
	1 比	1.09	2.49 比	1	1 比	1.07	2.12 比	1
2 #	89.16	93.14	6.54	4.26	0.79	0.88	2.51	1.72
	1 比	1.04	1.54 比	1	1 比	1.11	1.46 比	1
3 #	90.43	93.29	5.40	3.99	0.97	0.85	3.20	1.87
	1 比	1.03	1.35 比	1	1.14 比	1	1.71 比	1
4 #	89.87	93.57	5.73	3.69	0.82	0.88	3.59	1.86
	1 比	1.04	1.55 比	1	1 比	1.07	1.93 比	1
平均	1 比	1.05	1.73 比	1	1 比	1.03	1.81 比	1

从配方和分析结果可以得出，喷霜成分中含有活性剂氧化锌和氧化锌与硬脂酸在硫化过程中反应生成的硬脂酸锌。分析其机理有两方面的原因：一方面胶料混炼不均，局部硬脂酸过量，即高出了它的饱和度，硬脂酸锌喷出表面，使得膜片表面喷霜区锌和氧的含量偏高；另一方面，膜片启模温度在 150℃左右，表面温度较高，氧化锌和硬脂酸锌分子运动能量高，容易析出膜片表面。

2.2 冷却温度影响分析

在膜片压制成型过程中发现，室温下(28℃)压制的膜片，刚从模具中取出时膜片表

面光亮，无任何喷霜现象，但在室温下冷却后，发现膜片表面出现花斑。从表面电镜扫描测试结果确定此种花斑为橡胶制品的喷霜现象。可以确定喷霜是在膜片冷却过程中出现的。考虑到冷却温度对膜片表面喷霜的影响，对不同冷却温度下膜片表面质量进行了工艺试验研究。

2.2.1 27±2℃、31±2℃温度下冷却对膜片表面质量影响

为了分析不同厂家胶料压制的膜片表面的差异，从 A 厂和 B 厂各购置了一批试 5171 胶料，分别为试 5171-GF20070605d 批、试 5171-113。对原材料性能进行了复验，两批次胶料性能均满

足 GJB250A-96 技术条件。

以 A 厂和 B 厂各一批试 5171 胶料为原材料，用模具 Da11-17-1B 生产两批膜片（各 30 件）进行工艺试验。这两批膜片硫化启模后在不同环境温度下冷却，同一环境温度又分不同的停放时间。冷却环境温度为 $22\pm2^{\circ}\text{C}$ 、 $31\pm2^{\circ}\text{C}$ ，冷却时间分别为 0h、1h、2h、4h。存放环境温度为 $27\pm2^{\circ}\text{C}$ 、 $31\pm2^{\circ}\text{C}$ ，停放时间 7 天，每天观察一次，同时记录实际湿度。对试验结果进行统计，见表 2。

表 2 膜片表面现象统计结果 (冷却温度 $22\pm2^{\circ}\text{C}$ 、 $31\pm2^{\circ}\text{C}$)

Tab.2 Statistic results after cooling (cooling temperature $22\pm2^{\circ}\text{C}$ 、 $31\pm2^{\circ}\text{C}$)

材料 批次	冷却 时间	数量	冷却 温度	存放 温度	表面现象
试 5171-GF200 70605d	0h	6 件	$22\pm2^{\circ}\text{C}$	$27\pm2^{\circ}\text{C}$	零件两面均有油污花斑，部分有凸包、边缘粘模、亮点
	1h	6 件			零件两面均有油污花斑，总体程度比 0h 轻，部分有凸包、边缘粘模、亮点
	2h	6 件			类似 1h 现象
	4h	6 件			类似 2h 现象
	7 天 以上	6 件	$31\pm2^{\circ}\text{C}$	$31\pm2^{\circ}\text{C}$	零件两面均有油污花斑，其中一面有擦伤、少许毛絮喷霜，部分有凸包、边缘粘模、亮点
试 5171-113	0h	6 件	$22\pm2^{\circ}\text{C}$	$27\pm2^{\circ}\text{C}$	一面有擦痕、少许毛絮状喷霜，另一面完好
	1h	6 件			一面有擦痕、少许毛絮状喷霜，4 件零件表面发乌，并有无数亮点，其中一件两面都发乌
	2h	6 件			一面有擦痕、少许毛絮状喷霜，2 件零件一面发乌，并有无数亮点
	4h	6 件			一面有擦痕、少许毛絮状喷霜，5 件零件表面发乌，并有无数亮点，其中 4 件两面都发乌
	7 天 以上	6 件	$31\pm2^{\circ}\text{C}$	$31\pm2^{\circ}\text{C}$	一面有擦痕、少许毛絮状喷霜

由表 2 可知，膜片试验件表面现象有三种：

1) 膜片表面均存在油污花斑；2) 膜片表面有少许毛絮状喷霜；3) 膜片表面发乌，并有无数亮点。研究其原因如下：

膜片表面油污花斑现象为橡胶喷霜形式中的一种喷油情况。喷油是软化剂、增塑剂、润滑剂等液态配合剂迁移到橡胶表面形成一层油状物的现象。在启模时模具两面和膜片两面均有油污花斑，用棉球将模具轻轻擦拭即可除去。但下一模启模后，又出现同样现象，因此分析认为此种现象为胶料本身原因所致。

毛絮状喷霜的产生可能为膜片中呈过饱和状态的配合剂在表面析出，并向四周扩散。

膜片表面发乌并有无数亮点的现象，通过对试验记录进行分析，发现表面发乌膜片的冷却环境湿度几乎都在 70% 以上，环境湿度小于 70% 的膜片几乎没有表面发乌现象。由于环境湿度大，刚从热模具中取出的膜片，在湿度较大的环境下急速冷却，使得表面湿气凝聚、模糊不清。其中的亮点，可能为在湿度较大的环境下，胶料中的配合剂析出呈现出亮点。

A 厂胶料压制的膜片两面均存在油污花斑，用 B 厂胶料压制的膜片多数一面有毛絮状喷霜，有部分膜片表面发乌并有局部亮点现象。这两批不同厂家的胶料在 $27\pm2^{\circ}\text{C}$ 、 $31\pm2^{\circ}\text{C}$ 下冷却，均有喷霜现象，从分子运动论角度解释，冷却温度相

对较高, 加大了喷出物分子的运动能量, 容易使喷出物迁移到橡胶表面。

2.2.2 0~15℃温度下冷却对膜片表面质量影响

以 A 厂和 B 厂各一批试 5171 胶料 (试 5171-GF20070605d、试 5171-113) 为原材料, 用模具 Da11-17-1B 生产两批膜片 (各 36 件) 进行工艺试验。这两批膜片硫化启模后在不同环境温度下冷却。试验在高低温试验箱中进行, 冷却环境温度定为 0℃、3℃、6℃、9℃、12℃、15℃, 每个温度每批胶料各压 6 件, 冷却时间为 24h, 同时记录实际湿度。对试验结果进行统计, 见表 3。

表 3 膜片表面现象统计结果

Tab.3 Statistic results after cooling (cooling temperature 0℃~15℃)

材料批次	冷却温度 /℃	数量 /	冷却时间 /h	表面现象
试 5171-GF2007 0605d	0	6	24	膜片表面无喷霜
	3	6	24	膜片表面无喷霜
	6	6	24	膜片表面无喷霜
	9	6	24	膜片表面无喷霜
	12	6	24	膜片表面无喷霜
	15	6	24	膜片表面无喷霜
试 5171-113	0	6	24	膜片表面光洁、无喷霜
	3	6	24	膜片表面光洁、无喷霜
	6	6	24	膜片表面光洁、无喷霜
	9	6	24	膜片表面光洁、无喷霜
	12	6	24	膜片表面光洁、无喷霜
	15	6	24	膜片表面光洁、无喷霜

A 厂的试 5171 胶料压制的膜片, 在 0~15℃条件下冷却 24h 表面无喷霜现象; B 厂购置试 5171 胶料压制的膜片, 在 0~15℃条件下冷却 24h 表面光洁、均无喷霜现象。

用两个不同厂家不同批次的胶料压制的膜片, 在 0~15℃条件下冷却 24h, 表面均无喷霜现象。表明冷却温度对膜片喷霜有影响。通过控制膜片冷却温度方法, 可有效控制膜片表面的喷霜。从分子运动论角度解释, 冷却温度相对较低 (0~15℃), 减小了喷出物分子的运动能量, 喷出物不容易迁移到橡胶表面。

2.2.3 冷却温度对膜片胶料性能影响

用 B 厂四批试 5171 胶料 (试 5171-15 批、试 5171-102 批、试 5171-162 批、试 5171-197 批) 进行工艺试验。按照工艺条件硫化制备所需

的橡胶试片, 对试 5171 的四批胶料压制的试片分别在 15±2℃、27±2℃、31±2℃左右进行冷却 24 小时。在冷却试验完成后对试片进行物性测试试验。试验结果表明, 在不同温度下冷却, 试片的物理性能变化不大。测试数据均符合 GJB250A-96 标准要求。测试结果证明在 0~15℃环境温度下冷却对膜片材料物理性能几乎没有影响。

通过上述试验认为: 在胶料配方不变、硫化工艺不变、膜片验收技术条件不变的前提下, 对刚压制的膜片在 0~15℃温度下进行冷却, 即可以满足膜片的物理性能要求, 又可以有效抑制膜片表面的喷霜。膜片表面的喷霜与冷却温度有关, 从分子运动论角度看, 高温加大了喷出物分子的运动能量, 容易使喷出物迁移到橡胶表面。

3 结论

橡胶膜片表面进行电镜扫描测试,从配方和测试结果可以得出,喷霜成份中含有活性剂氧化锌和氧化锌与硬脂酸在硫化过程中反应生成的硬脂酸锌。分析其机理有两方面的原因:一方面胶料混炼不均,局部硬脂酸过量,即高出了它的饱和度,硬脂酸锌喷出表面,使得膜片表面喷霜区锌和氧的含量偏高;另一方面,膜片启模温度在150℃左右,表面温度较高,氧化锌和硬脂酸锌分子运动能量高,容易析出膜片表面。

橡胶膜片启模后冷却温度控制在0~15℃温度环境下,可防止膜片表面喷霜。

参考文献:

- [1] 君轩. 喷霜[J]. 世界橡胶工业, 2004, (1): 58.
- [2] 杨建华, 姜诚玉. 乙丙橡胶防水片材粘接性能[J]. 中国建筑防水, 1998, (1): 20-21.
- [3] 吴宏晓. 力车轮胎喷霜成因及解决方法 [J]. 橡胶工业, 2000, 47(3): 168-171.
- [4] 张文芳, 林宜超. 运动鞋大底喷霜的能量色散 X 射线荧光分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 84-85.
- [5] 李道力. 子午线轮胎钢丝胶帘布喷霜问题探讨[J]. 湖北化工, 2002, 6: 47-48.
- [6] 侯永振. 橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用, 2007, (1): 18-21.

(编辑: 陈红霞)

(上接第 40 页)

(2) 减压阀特性计算中,对减压阀出口气流按照等熵计算并不合适;在短时工作制减压阀静态特性以及动态特性计算中,建议按照等温过程计算。

(3) 因为节流口后激波的存在,总压并不守恒,以阀芯平面动压积分作为稳态流动力是不合适的;以阀芯平面动压积分作为稳态流动力的前提条件是总压守恒。

(4) 由于计算机硬件的限制,本文简化了计算模型,并假设出口处于轴对称中心,进出口边界非常接近节流口,仅计算了阀芯开度 0.2mm、降压比 3.5 的二维轴对称稳态流场,建议采用真实三维模型,考虑传热,进行阀芯开度更小、降压比更大的三维流场的动态计算。

参考文献:

- [1] 董志勇. 射流力学[M]. 北京: 海洋出版社, 2000.
- [2] 董志勇. 冲击射流[M]. 北京: 海洋出版社, 1997.
- [3] 刘沛清. 自由紊动射流理论[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008.
- [4] 赵承庆, 姜毅. 气体射流动力学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [5] 王冬梅, 陶正良, 贾青, 等. 高压蒸汽阀门内流场的二维数值模拟及流动特性分析 [J]. 动力工程, 2004, 24 (10): 690-692, 697.
- [6] 相晓伟, 毛靖儒. 汽轮机调节阀全工况三维流场特性的数值研究[J]. 西安交通大学学报. 2006, 40(3): 289-293.
- [7] 郑丽, 李清廉, 罗泽明, 等. 减压器开启过程内部流场的动态仿真和特性研究[J]. 火箭推进. 2009, 35(1): 36-40.
- [8] 尤裕荣. 气体瞬态力对减压器动态特性的影响分析[J]. 机床与液压, 2006, (5): 86-87.
- [9] 陈晓琴. 减压阀充填过程动态特性仿真[J]. 导弹与航天运载技术, 2006, (5): 48-52.

(编辑: 陈红霞)