

溶胶凝胶法制备橡胶模具表面涂层及其防粘性能

张秀丽^{1,2}, 冯如康¹, 吴永玲^{1,2*}, 刘志兰³, 吴棣本³, 郑宏宇¹

(1. 山东理工大学 机械工程学院, 山东 淄博 255000;
2. 山东省精密制造与特种加工重点实验室, 山东 淄博 255000;
3. 山东省轮胎模具关键技术重点实验室, 山东 高密 261000)

摘要: **目的** 针对目前 45 钢橡胶模具易粘污、寿命低, 而氟树脂涂层模具成本高等问题, 基于溶胶凝胶法制备防粘涂层, 研究涂层的防粘性能和耐久性。**方法** 以硅溶胶、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、氟硅烷为主要原料, 采用空气喷涂法在 45 钢模具试样表面制备溶胶凝胶涂层、氟硅烷改性溶胶凝胶涂层和氟硅烷表面处理涂层, 通过硫化脱模试验, 并利用扫描电子显微镜和能谱仪观察分析试样表面微观形貌和元素组成随硫化试验次数的变化, 研究涂层对橡胶的防粘性和耐久性, 探究橡胶在涂层表面的黏附过程。**结果** 溶胶凝胶涂层由 O、Si、C、Ti 4 种元素组成, 成膜性好, 硫化脱模力约为 20 N, 与 PTFE 涂层相近, 并具有较好的防橡胶粘污性能, 相较 45 钢模具可多硫化约 300 次, 模具连续使用寿命提高 2~3 倍。氟硅烷改性溶胶凝胶涂层增加了 F 元素, 但其与基底结合力降低; 而氟硅烷表面处理虽能降低表面能, 减小脱模力, 但在橡胶硫化过程中容易被粘掉, 污染制品。橡胶污染物在模具表面的黏附积累与橡胶的流动有关。在橡胶流动较小的区域, 橡胶污染物微观形貌呈现纹理状; 而在流动区域, 橡胶污染物初期为片状, 随硫化次数增加逐渐增厚, 随后沿流动方向产生裂纹, 发展为块状。**结论** 溶胶凝胶涂层具有较好的防粘性和耐久性, 同时环境友好, 成膜温度低、成本低、易清洗, 在橡胶模具上具有广阔的应用前景。

关键词: 溶胶凝胶法; 涂层; 橡胶模具; 防粘性; 耐久性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)16-0229-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.16.020

Preparation and Anti-sticking Properties of Rubber Mold Surface Coating by Sol-gel Method

ZHANG Xiuli^{1,2}, FENG Rukang¹, WU Yongling^{1,2*},
LIU Zhilan³, WU Diben³, ZHENG Hongyu¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Shandong Zibo 255000, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Precision Manufacturing and Non-traditional Machining, Shandong Zibo 255000, China;
3. Shandong Provincial Key Laboratory of Core Tire Mold Technology, Shandong Gaomi 261000, China)

收稿日期: 2023-09-03; 修订日期: 2024-01-05

Received: 2023-09-03; Revised: 2024-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51905317); 山东省自然科学基金 (ZR2020ME047)

Fund: National Nature Science Foundation of China (51905317); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020ME047)

引文格式: 张秀丽, 冯如康, 吴永玲, 等. 溶胶凝胶法制备橡胶模具表面涂层及其防粘性能[J]. 表面技术, 2024, 53(16): 229-239.

ZHANG Xiuli, FENG Rukang, WU Yongling, et al. Preparation and Anti-sticking Properties of Rubber Mold Surface Coating by Sol-gel Method[J]. Surface Technology, 2024, 53(16): 229-239.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: As the type 45 steel rubber mold is easy to be contaminated and the fluororesin coated mold is expensive, the work aims to prepare the anti-sticking coating on rubber mold based on the sol-gel method, and investigate the anti-sticking property and durability of the coating. With silica sol and methyl triethoxysilane (MTES) as the main raw materials, sol-gel coating was prepared on the type 45 steel mold samples. Fluoroalkyl silane modified sol-gel coating and fluoroalkyl silane surface treatment coating were also prepared for comparison with the non-fluorine sol-gel coating. The anti-sticking property and durability of the coatings were investigated by rubber vulcanization tests. The changes of surface micro morphology and element composition of the samples with the number of vulcanization tests were studied by scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The adhesion process of rubber on the coating surface was investigated. The results showed that the sol-gel coating was composed of O, Si, C, and Ti, with good film forming property. Its vulcanization release force was about 20 N, similar to that of the PTFE coating. The element composition changed little after 10 vulcanization tests, indicating that it had good anti-fouling performance. The fluoroalkyl silane modified sol-gel coating was composed of O, Si, C, Ti, and F. The element F reduced the adhesion between the coating and the substrate, which might lead to cracking and spalling of the coating during the vulcanization tests. The fluoroalkyl silane surface treatment coating could reduce the surface energy and the release force, but the fluoroalkyl silane film was easy to stick to the rubber and pollute the products. The sol-gel coating was more applicable to rubber molds compared with the fluoroalkyl silane modified sol-gel coating and fluoroalkyl silane surface treatment coating. The results of the durability test showed that the type 45 steel surface became yellow after 100 vulcanization tests, with different brightness at different positions, and turned brown after 300 tests. However, the surface color of the sol-gel coating changed little after 200 vulcanization tests, turned light yellow after 300 tests, and became brown after 500 tests. The variation of Zn element mass content with the number of vulcanization tests indicated that the sol-gel coating could be used approximately 300 times more than the type 45 steel mold for rubber vulcanization, increasing the continuous service life of the mold 2-3 times. The adhesion and accumulation of rubber contaminants on the surface of the mold were related to the flow of rubber during vulcanization. In areas where the rubber flow speed was low, the micro morphology of rubber pollutants appeared as a textured pattern. While in the high flow rate area, rubber pollutants initially appeared as flakes, gradually thickened with increasing vulcanization times, and then cracked along the flow direction, developing into blocks. The different micro morphologies led to the different appearance at different positions, and affected the surface quality of the rubber products. Thus, reducing the rubber flow will improve the surface brightness uniformity of the products. Although the service life of the sol-gel coating is shorter than that of the fluororesin anti-sticking coating, it has the advantages of environmental friendliness (free of toxic and refractory substances such as perfluorooctanoic acid), low film forming temperature, low carbon consumption, low cost, and easy cleaning. The sol-gel coating has broad application prospects in rubber molds.

KEY WORDS: sol-gel method; coating; rubber mold; anti-sticking property; durability

橡胶模具是生产轮胎、密封圈、垫片等橡胶制品的重要工艺装备,广泛应用于交通、建筑、航空、电子等领域^[1-3]。然而,在橡胶制品硫化成型过程中,橡胶模具(材料:钢或铝)处于高温、高压的恶劣环境中,易产生由橡胶和配合剂等引起的表面污染^[4-6]。橡胶模具的表面粘污会造成脱模困难,影响产品质量,因此,使用厂家通常采用喷砂清洗、干冰清洗、激光清洗等方法定期处理模具表面^[7-9],但是频繁清洗会降低生产效率,增加生产成本,也会对橡胶模具造成难以修复的损伤。因此,提高橡胶模具表面防粘性是提高橡胶制品生产效率和表面质量的关键。

目前,橡胶模具主要采用特氟龙涂层^[10-16]或脱模剂^[17]进行表面防粘处理。特氟龙涂层防粘性能优异,但烧结温度在 320 ℃ 以上、耗能高、成本高。脱模剂能够大大降低橡胶制品的脱模难度,但容易对制品和环境造成污染。近年来,溶胶凝胶法制备涂层因环

境友好、固化温度低(150 ℃)、成本低廉、基材适应性广、可有效控制涂层成分和微观结构等优点被广泛应用于制备防污防腐涂层^[18-19]。Zhang 等^[20]开发了一种含 Ce³⁺智能释放缓蚀剂的水基 ZrO₂-SiO₂ 溶胶凝胶涂层,提高了碳钢的耐腐蚀性能。Nezamdoost 等^[21]采用溶胶凝胶法在镁合金表面制备了含羟基化纳米金刚石的耐腐蚀涂层,大幅度提高了镁合金的耐腐蚀性能,扩大了镁合金的户外应用前景。刘富等^[22]采用溶胶凝胶法在 304 不锈钢表面制备了陶瓷涂层,涂层在 NaCl 溶液和盐雾中表现出了优异的耐蚀性。毛政等^[23]采用溶胶凝胶法在钛合金表面制备了微弧氧化-氧化钇稳定氧化锆的陶瓷复合涂层,涂层显著提高了钛合金的抗高温氧化性能和使用温度。许峰等^[24]采用溶胶凝胶法在铝合金表面制备无机锆溶胶涂层,具有良好的高温热防护性能,实现了铝合金结构材料在高温环境下的热防护。薛鑫宇等^[25]采用溶胶凝胶法在

Q235 钢表面制备了 TiO_2/PDMS 涂层, 具有超疏水效果和良好的长期耐腐蚀性。Shen 等^[26]和王芳等^[27]采用溶胶凝胶法制备了具有优秀透光率的超疏水涂层, 在光学元件上具有广阔的应用前景。Ke 等^[28]利用溶胶凝胶法在玻璃基板上制造 SiO_2 涂层, 用氟硅烷装饰涂料后, 涂层最大水接触角为 154° , 涂层透光率仅比裸露基材低 $<1\%$, 同时该涂层还表现出超高的耐久性。Shang 等^[29]采用酸催化溶胶凝胶法制备了含聚乙二醇和三乙氧基辛基硅烷和正十八烷基三甲氧基硅的两亲性干凝胶膜, 证实了其具有优异的防污性能。Suleiman 等^[30]在低碳钢基底上开发了细菌和抑制剂掺杂的溶胶凝胶防污涂层, 通过海水浸泡实验发现, 该涂层具有优异的耐腐蚀和防污性能。Mehner 等^[31]采用溶胶凝胶法在光学元件的高精度模具表面制备了 ZrO_2 涂层, 涂层附着良好并且有良好的防粘性能, 成功地解决了在高精度热压玻璃透镜期间玻璃和金属模具之间的黏附问题。以上研究表明, 溶胶凝胶涂层具有优异的耐腐蚀、耐高温、超疏水、防污等性能, 在玻璃用金属模具上表现出良好的防粘性, 显示出其具有一定的防粘应用前景。

橡胶模具使用时硫化压力大于 1 MPa , 硫化温度为 $150\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, 且在橡胶硫化成型过程中容易在表面沉积污染物 ZnS , 因此对涂层耐压性、耐高温性能、防粘性能都有极高的要求。溶胶凝胶涂层与金属具有较好的结合力且耐高温, 但其对橡胶的防粘污性能仍有待研究。本文基于溶胶凝胶法, 采用甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 作为前驱体, 采用酸性硅溶胶作为纳米填料和催化剂制备涂料, 采用空气喷涂法在 45 钢模具试样上制备溶胶凝胶涂层, 通过硫化脱模试验研究涂层对橡胶的防粘性和耐久性, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 研究试样表面形貌和元素组成随硫化试验次数的变化, 探究橡胶在涂层表面的黏附过程, 并对比研究了氟硅烷改性溶胶凝胶涂层和氟硅烷表面处理对试样表面防粘性能的影响。

1 试验

1.1 试验材料

钛白粉 R-902, 粒径约为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$, 美国杜邦公司; 炭黑 MA-100, 粒径 24 nm , 广州市敬益新材料有限公司; 硅溶胶 GSW-30, 固含量为 30% , pH 值约为 3, 德州市晶火技术玻璃公司; 甲基三乙氧基硅烷 (MTES), 纯度为 98% , 山东西亚化学有限公司; 氟硅烷 SCA-F13C8M, 即十三氟辛基三甲氧基硅烷 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Si}$), 南京能德新材料技术有限公司; 分散剂 ECO-2300, 东莞市万颖新材料有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 山东旭晨化工科技有限公司; 正丙醇, 分析纯, 山东旭晨化工科技有限公司; 去离子水,

实验室自制; 45 钢模具试样, 规格为 $\phi 75\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 山东豪迈机械科技有限公司; 天然橡胶, 青岛北橡国际贸易有限公司。

1.2 涂层的制备

1) 溶胶凝胶涂料的制备。将适量的硅溶胶和去离子水 (0.5 mol) 混合并搅拌 10 min , 将正丙醇 (1 mol) 加入溶液中, 并在室温下继续搅拌 10 min 。然后在冰水浴中将 MTES (0.43 mol) 逐滴加入该溶液中, 通过在室温下水解缩聚 2 h 获得透明且稳定的溶胶-凝胶溶液。取适量溶胶凝胶溶液, 按质量比 $1:20$ 加入颜料, 颜料由钛白粉和炭黑按质量比 $1:3$ 配制, 充分搅拌加入颜料质量分数 1% 的分散剂, 将混合溶液进行超声分散 10 min , 然后以 300 r/min 球磨 24 h 获得均匀的涂料。

2) 氟硅烷改性溶胶凝胶涂料的制备。将氟硅烷用正丙醇稀释至 10% (质量分数), 加入 20% (质量分数) 的硅溶胶并搅拌均匀, 水解 5 h 获得氟硅烷溶液。取适量溶胶凝胶溶液, 按质量比 $1:3$ 加入氟硅烷溶液, 搅拌均匀, 之后加入颜料和分散剂, 超声分散并球磨, 获得氟硅烷改性溶胶凝胶涂料。

3) 涂层的制备。为了保证涂层的附着力, 先对 45 钢试样表面进行喷砂处理, 喷砂后试样表面粗糙度 R_a 约为 $1.4\text{ }\mu\text{m}$, 然后用水和无水乙醇清洗试样并烘干。采用空气喷涂法, 分别用 2 种涂料在 45 钢试样表面制备涂层, 喷枪口径为 0.8 mm , 喷涂距离为 250 mm , 喷涂压力为 0.25 MPa 。喷涂后将试样在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 30 min , 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下固化 30 min , 最终获得涂层。

4) 涂层表面改性。将制备的氟硅烷溶液喷涂在溶胶凝胶涂层试样和 45 钢试样表面, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下快速干燥。

1.3 性能测试与表征

涂层厚度、粗糙度和硬度测试: 采用中国深圳宇问公司的 EC500XE 涂层测厚仪测量涂层膜厚, 采用日本 Mitutoyo 公司的 SJ-210 表面粗糙度仪测量涂层表面粗糙度。按 GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》, 采用华国仪器公司的 QHQ-A 铅笔硬度计测定涂层的铅笔硬度。

水接触角测试: 采用上海中晨公司的 JC2000D1 接触角测量仪测量涂层与水的静态接触角, 注射液滴体积为 $8\text{ }\mu\text{L}$ 。每个试样表面取 3 个位置测试, 取平均值。

试样脱模力测试: 采用图 1 所示的平板硫化试验机 and 数显拉力计测量试样的硫化橡胶脱模力。试样用 2 个螺钉固定到硫化机底板上, 试样上另有 2 个定位孔用来安装定位销, 从而定位橡胶模具。橡胶模具内表面为锥形面, 上表面有 4 个排气槽, 模具上安装有拉环与拉力计连接。硫化试验时, 先将硫化机上平板

加热至 180 ℃，合模保温 30 min，设置硫化压力为 10 MPa，然后开模将适量方形橡胶块（20 mm×20 mm）放入橡胶模具中间，合模热压 7 min，开模后用拉力计测量橡胶试块和试样间的最大脱模力。每个试样连续试验 10 次并测量脱模力。

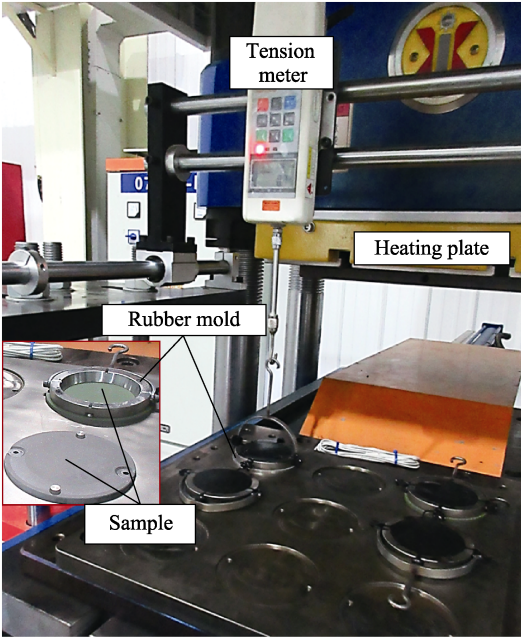


图 1 平板硫化试验机
Fig.1 Plate vulcanization test machine

试样表面形貌和元素组成测试：采用荷兰 Phenom 公司的 Phenom XL G2 台式扫描电镜观察涂层的表面微观形貌，并用 EDS 进行表面元素含量分析。

试样防粘耐久性测试：重复橡胶硫化试验，并通过对比分析试样宏观、微观形貌和元素成分随硫化试验次数的变化，来测试涂层防粘耐久性。

2 结果与讨论

2.1 试样基本信息

表 1 列出了试样的基本信息。其中试样 1 为溶胶凝胶涂层，试样 2 为氟硅烷（C₁₁H₁₃F₁₃O₃Si）改性溶胶凝胶涂层，试样 3 和试样 4 分别在溶胶凝胶涂层和 45 钢表面喷涂了氟硅烷（C₁₁H₁₃F₁₃O₃Si）。试样 1~3 涂层铅笔硬度为 6H，说明涂层具有较高的硬度。溶

胶凝胶涂层试样 1 的水接触角为 76.5°，表现为亲水，而氟硅烷改性溶胶凝胶涂层试样 2 和表面氟硅烷处理试样 3~4 的水接触角大于 108°，呈疏水性。图 3a~d 为各试样照片，试样 1~3 涂层均为蓝灰色，试样 3 和 4 表面氟硅烷层为透明。为了测量试样的表面能，采用德国 arcotest 40 号达因液在试样表面涂线，结果表明试样 1 表面达因墨水约在 6 s 后聚集，试样 2~4 表面达因墨水迅速聚集，说明溶胶凝胶涂层表面能略低于 40 mN/m，氟硅烷改性涂层和氟硅烷表面处理试样表面能远小于 40 mN/m。

2.2 试样脱模力和宏观形貌

图 2 总结了各试样脱模力随橡胶硫化试验次数的变化，并与常用橡胶模具表面特氟龙涂层 PTFE 涂层的脱模力^[10]进行了对比。试样 1 溶胶凝胶涂层和试样 2 氟硅烷改性溶胶凝胶涂层的硫化脱模力都约为 20 N，与 PTFE 涂层脱模力相近。试样 3 表面喷涂氟硅烷的溶胶凝胶涂层硫化前 4 次均无脱模力，从第 5 次开始脱模力增大，最终增大到与试样 1 的脱模力相近。试样 4 表面喷涂氟硅烷的 45 钢最初脱模力小于 10 N，但随着硫化试验次数增加，其脱模力增大至 65 N。由于橡胶块与试样是面接触，脱模力受拉力作用点和方向的影响，因此脱模力曲线有波动。试样 4 脱模力较大，受拉力作用点和方向的影响较大，因此波动较明显。

图 3 对比了硫化试验前和硫化试验 10 次后试样宏观表面的变化。硫化试验后，试样 1 和试样 3 表面变化不明显，试样 2 表面有点状涂层脱落，说明氟硅烷改性硅溶胶涂层结合力较差，试样 4 表面呈现暗黄色，且橡胶硫化区域边界明显。

2.3 试样微观形貌和表面成分

图 4 为硫化试验前和试验 10 次后各试样的表面微观形貌。可以发现，硫化试验前，试样 1 溶胶凝胶涂层和试样 2 氟硅烷改性溶胶凝胶涂层表面较光滑平整，其中试样 1 表面的亮斑和颗粒物为团聚的颜料；试样 3 和 4 表面存在氟硅烷膜，试样 4 表面显示有基底的加工沟槽。硫化试验后，试样 1 表面变化不大，试样 2 表面出现较多裂纹，试样 3 表面氟硅烷膜消失，形貌与试样 1 一致，试样 4 表面原加工沟槽似乎被胶垢填充。

表 1 涂层试样基本信息
Tab.1 Information of coating samples

Sample	Material	Coating thickness/ μm	Surface roughness/ μm	Pencil hardness	Water contact angle/ $^{\circ}$
1	Sol-gel coating	17.6 \pm 0.7	1.2 \pm 0.2	6H	76.5 \pm 1.2
2	Fluorosilane modified sol-gel coating	17.1 \pm 0.9	0.9 \pm 0.3	6H	108.5 \pm 1.5
3	Sol-gel coating with fluorosilane film	20.8 \pm 1.1	1.3 \pm 0.3	6H	109.5 \pm 2.1
4	Type 45 steel with fluorosilane film	2.0 \pm 0.3	0.4 \pm 0.2	—	116.0 \pm 1.8

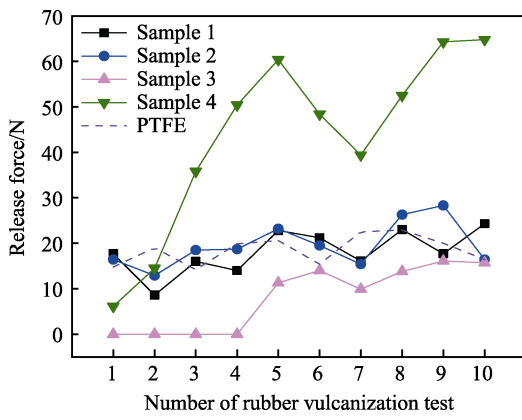


图 2 试样脱模力随橡胶硫化试验次数的变化
Fig.2 Variation of demoulding force of the samples with number of rubber vulcanization tests

为了进一步分析涂层的防橡胶粘污性能,图 5 对比了硫化试验前后各试样表面元素成分的变化。可以发现,试样 1 溶胶凝胶涂层由 O、Si、C、Ti 4 种元素组成,硫化试验前后元素组成和各元素含量变化不大,试样表面并未增加橡胶污染物 Zn、S 等元素,说明该溶胶凝胶涂层具有一定的防橡胶粘污性。试样 2 氟硅烷改性溶胶凝胶涂层较溶胶凝胶涂层增加了 F 元素,硫化试验前后元素组成和各元素含量变化不大,该涂层也具有一定的防橡胶粘污性。试样 3 硫化试验前表面也由 F、O、Si、C、Ti 5 种元素组成,其中 F 元素质量分数为 31.8%,硫化试验 10 次后表面 F 元素消失, C 元素含量减少,试样 3 表面元素组成和含量与试样 1 相近,说明硫化试验后试样表面氟硅烷消失,并表现出防橡胶粘污性能。图 6 为试样 3 所硫

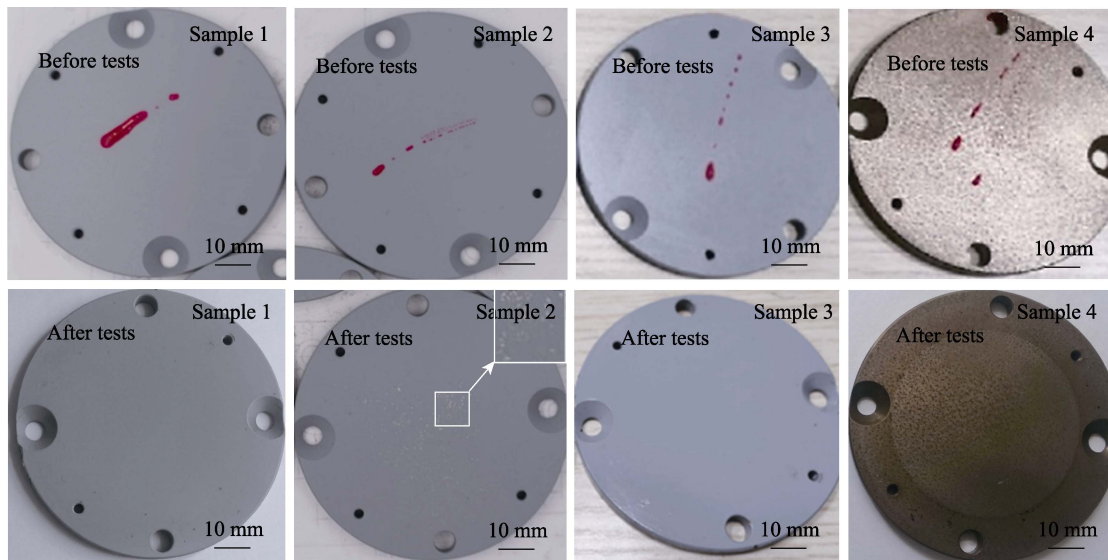


图 3 硫化试验前和试验 10 次后的试样外观
Fig.3 Sample appearance before vulcanization test and after ten vulcanization tests

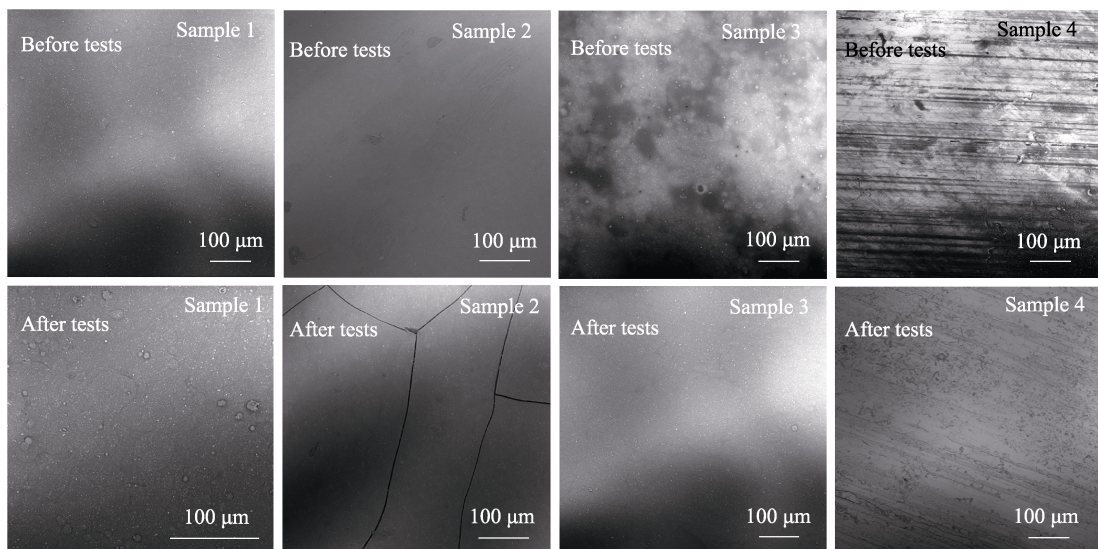


图 4 硫化试验前和试验 10 次后试样表面微观形貌
Fig.4 Micro morphology of the samples before vulcanization test and after ten vulcanization tests

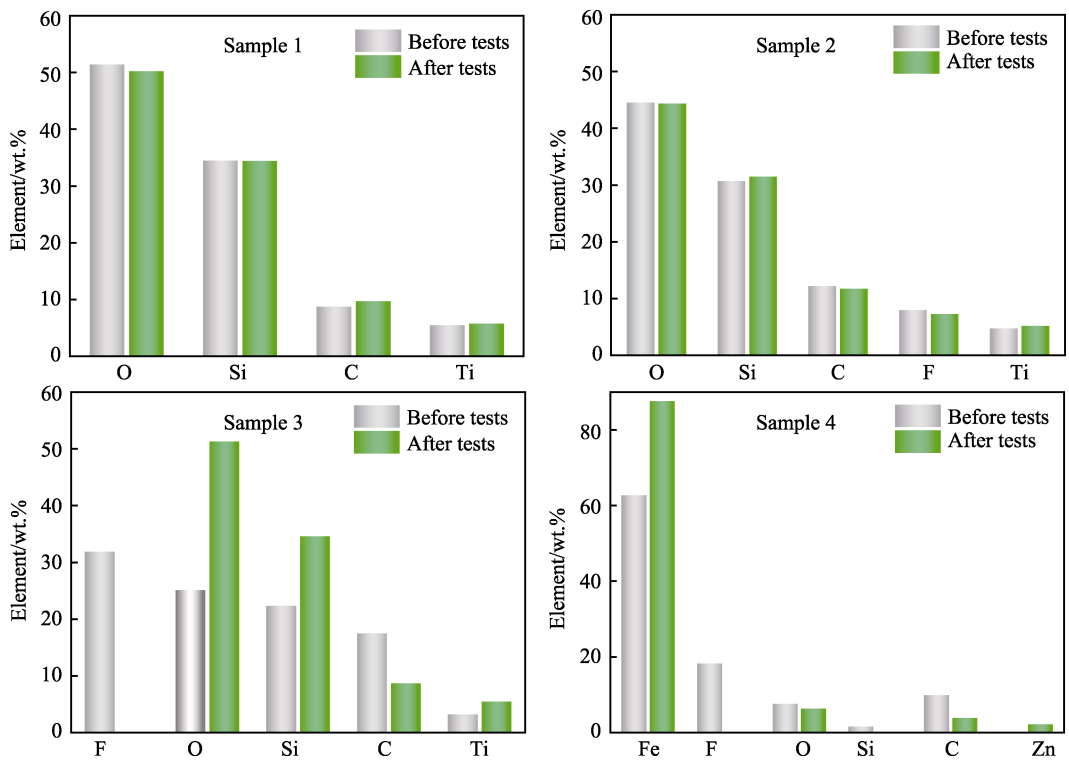


图 5 硫化试验前和试验 10 次后试样表面元素成分
Fig.5 Surface element composition of the samples before vulcanization test and after ten vulcanization tests

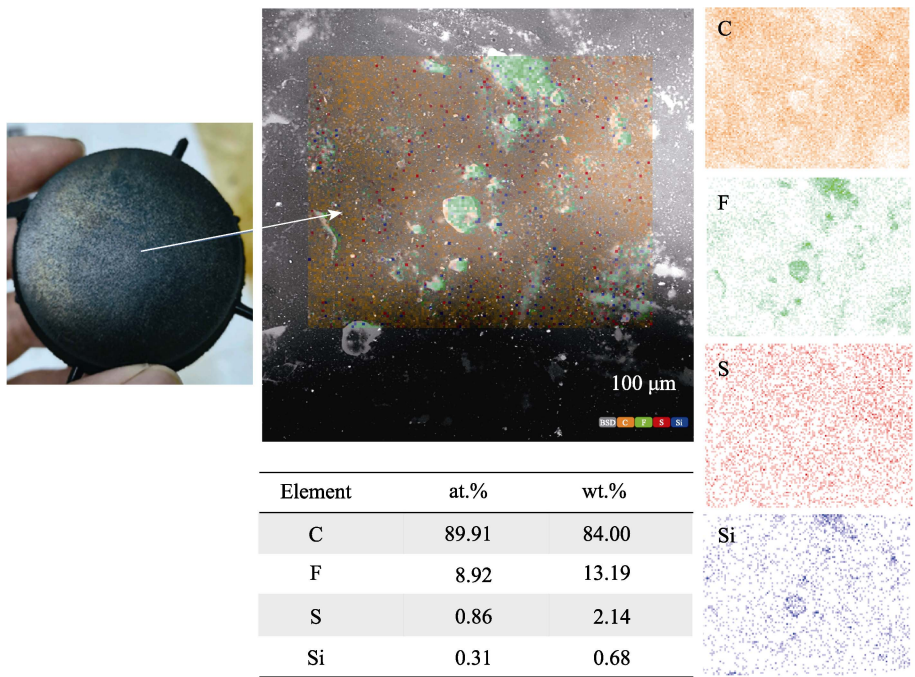


图 6 试样 3 硫化的橡胶块
Fig.6 Vulcanized rubber blocks by sample 3

化的橡胶块及其表面元素成分分析,可见橡胶块表面色差严重,表面除 C 和 S 元素外,在亮斑处含有 F 元素,说明涂层表面的氟硅烷黏附在橡胶上,对橡胶造成了污染。试样 4 硫化试验前表面含有元素 Fe、F、O、Si、C,硫化试验 10 次后 F 和 Si 元素消失,Fe 元素质量分数增加至 87.6%,说明表面氟硅烷涂层被

剥落,暴露出被氧化的 45 钢基材表面,表面增加了 Zn 元素,说明已存在橡胶粘污。

综上结果表明,溶胶凝胶涂层与基底结合力较好,且具有一定的防橡胶粘污性能;氟硅烷改性溶胶凝胶涂层较溶胶凝胶涂层增加了 F 元素,但 F 元素的增加导致涂层与基底结合力变差,使得涂层在硫化试

验过程中容易产生裂纹; 试样表面喷涂氟硅烷层能够降低脱模力, 但无法与基底形成良好的化学键, 在橡胶硫化过程中容易被粘掉, 污染橡胶制品。

2.4 试样防粘耐久性

由于试样 3 表面喷涂氟硅烷的溶胶凝胶涂层在硫化 10 次后表面氟硅烷已被橡胶粘掉, 暴露出溶胶凝胶涂层, 因此将其与试样 1 一起进行多次硫化试验, 测试溶胶凝胶涂层的防粘耐久性, 并与 45 钢试样硫化耐久性进行了对比。图 7 总结了试样表面宏观形貌随硫化次数的变化情况。可以看出, 试样 1 和试样 3 硫化试验 200 次后表面颜色变化并不明显, 粘污很少, 硫化 300 次后表面呈现淡黄色, 试样中心部位粘污较少, 距中心 7~12 mm 处粘污较多, 向外粘污减少; 硫化 500 次后涂层表面已为棕色, 粘污严重。45 钢试样硫化 200 次图片为电镜拍摄图, 其余为手

机拍摄图。如图 7k~l 所示, 45 钢试样在硫化试验前表面光亮, 硫化试验 100 次后其表面已黏附较多杂质, 试样中心位置呈暗黄色, 距中心 10~22 mm 处呈淡黄色, 说明不同区域橡胶污垢含量及微观形貌不同。随硫化试验次数增加, 45 钢试样表面胶垢继续增加, 试验 300 次后试样表面已呈棕色, 试样中心位置较暗, 距中心 15 mm 处较亮。

图 8 为 3 个试样试验 100 次后的硫化橡胶块外观图。由图 8c 可见, 45 钢试样硫化的橡胶块表面色差明显, 其表面与试样表面分布形状一致, 这是由于 45 钢试样表面较暗处较粗糙 (图 9a), 而较亮处较光滑 (图 9d), 导致硫化橡胶块表面不同区域光泽度有差异。2 个涂层试样硫化的橡胶块表面几乎无色差。由此可见, 模具表面粘污将极大影响硫化橡胶产品的质量, 要提高橡胶模具的使用寿命, 必须要保证表面涂层防橡胶粘污持久性。

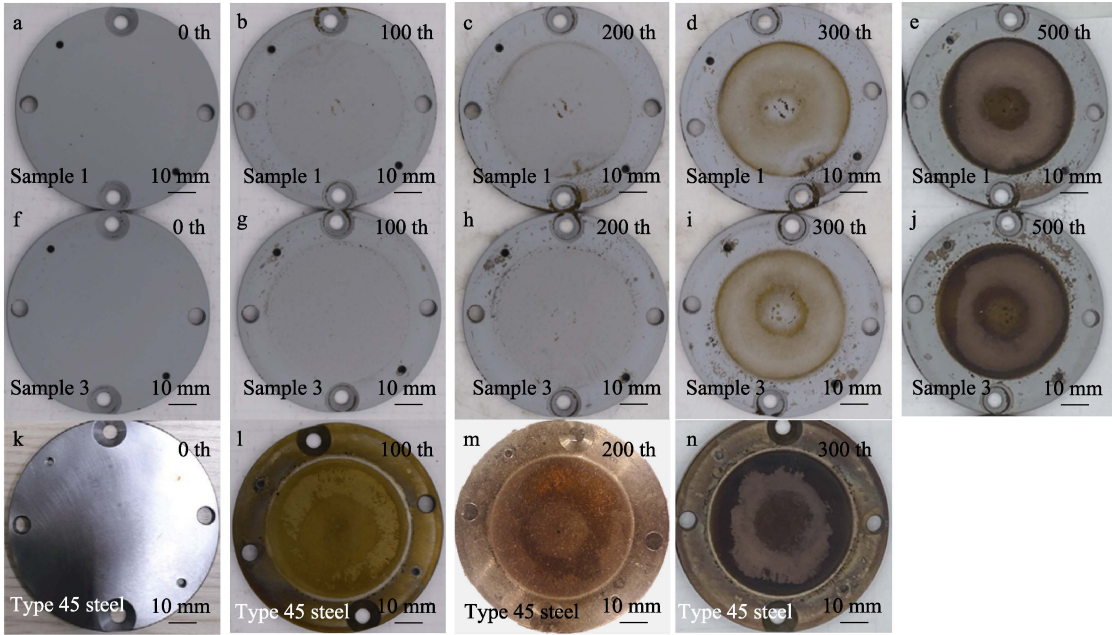


图 7 试样外观随硫化试验次数的变化
Fig.7 Variation of sample appearance with vulcanization test times

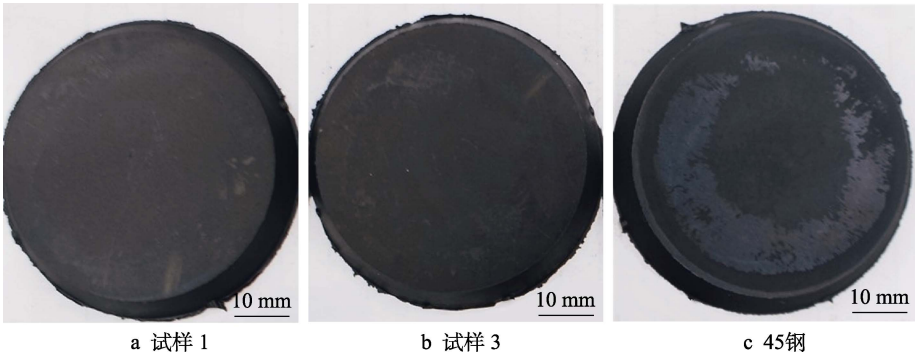


图 8 试样硫化试验 100 次时的硫化橡胶块
Fig.8 Vulcanized rubber blocks of sample after 100 vulcanization tests: a) Sample 1; b) Sample 3; c) type 45 steel

图 9 表示了 45 钢试样表面微观形貌和元素成分随硫化试验次数的变化。图 9a~c 为试样表面中心位置的测量结果,图 9d~f 为试样距中心约 15 mm 处的测量结果,左上角图片中的绿点表示测量位置。可以看出,45 钢试样硫化试验 100 次后试样表面沟痕已被污垢填充,在试样中心位置 Fe 元素质量分数为 22.12%,而在距中心约 15 mm 处 Fe 元素质量分数仅为 12.91%,说明试样距中心约 15 mm 处(即图 71 中试样淡黄色处)黏胶较多。试验 200 次后试样表面胶垢更加致密,试验 300 次后在试样中心位置表面胶垢呈现纹理状,而在距中心约 15 mm 处表面胶垢呈现块状,连续的胶垢已产生裂纹,继续试验块状胶垢可能脱落,进而影响橡胶制品的表面质量,这也说明 45 钢试样将达到使用寿命。45 钢试样在硫化试验前表面仅含有 Fe 和 C 元素,试验后试样表面增加了 Zn、S、O、Cl 和 Bi 元素,其中 Zn 和 S 元素增加显著,硫化试验 200 次时试样表面 Fe 元素质量分数已减少至 4%。

由于试样 1 与试样 3 外观随硫化试验次数变化一致,因此仅测试分析了试样 1 的微观形貌随硫化次数的变化。图 10a~f 分别表示试样 1 硫化 10 次至 500 次的表面微观形貌和元素成分。测量位置为胶垢明显处。可以看出,硫化 100 次后涂层表面几乎没有粘胶,Zn 元素质量分数也仅为 0.07%。硫化 200 次后试样表

面开始出现明显块状亮斑(胶垢),Zn 元素质量分数增加至 1.81%,并检测到 S 元素。硫化 300 次后涂层表面颜色较深处(图 7d)已被胶垢覆盖,Zn 元素质量含量达到 34%,S 元素增加至 13.7%,并检测到 Bi 元素和 Cl 元素。硫化 500 次后涂层表面被胶垢完全覆盖。

图 11 为硫化试验 500 次后溶胶凝胶涂层在不同位置的微观形貌,其中图 11a~d 为距试样中心 10 mm 范围内不同位置的微观形貌,图 11e~h 为试样表面较亮处 4 个位置的微观形貌。可以发现,试样中心位置胶垢呈现纹理状,随着距中心的距离增大,逐渐形成块状胶垢。在距中心较远处胶垢有很多裂纹,径向方向裂纹较长,这可能是由于橡胶硫化过程中橡胶沿径向方向流动,径向方向胶体结合更紧密,胶垢热胀冷缩时更容易沿径向方向形成长裂纹。

由图 7、9、11 总结发现,橡胶污垢的黏附积累与橡胶的流动相关,在试样中心区域,橡胶流动小,橡胶污染物微观形貌呈现纹理状(图 9c、图 11a~d),因此胶垢宏观颜色较暗(图 7e、7g、7n);而在橡胶流动区域,橡胶污染物微观形貌初期为片状,随硫化次数增加逐渐增厚,随后沿流动方向产生裂纹,发展为微观表面较光滑的块状(图 9f、图 11e~h),因此距试样中心 10~20 mm 处胶垢宏观颜色较亮(图 7e、7g、7n)。

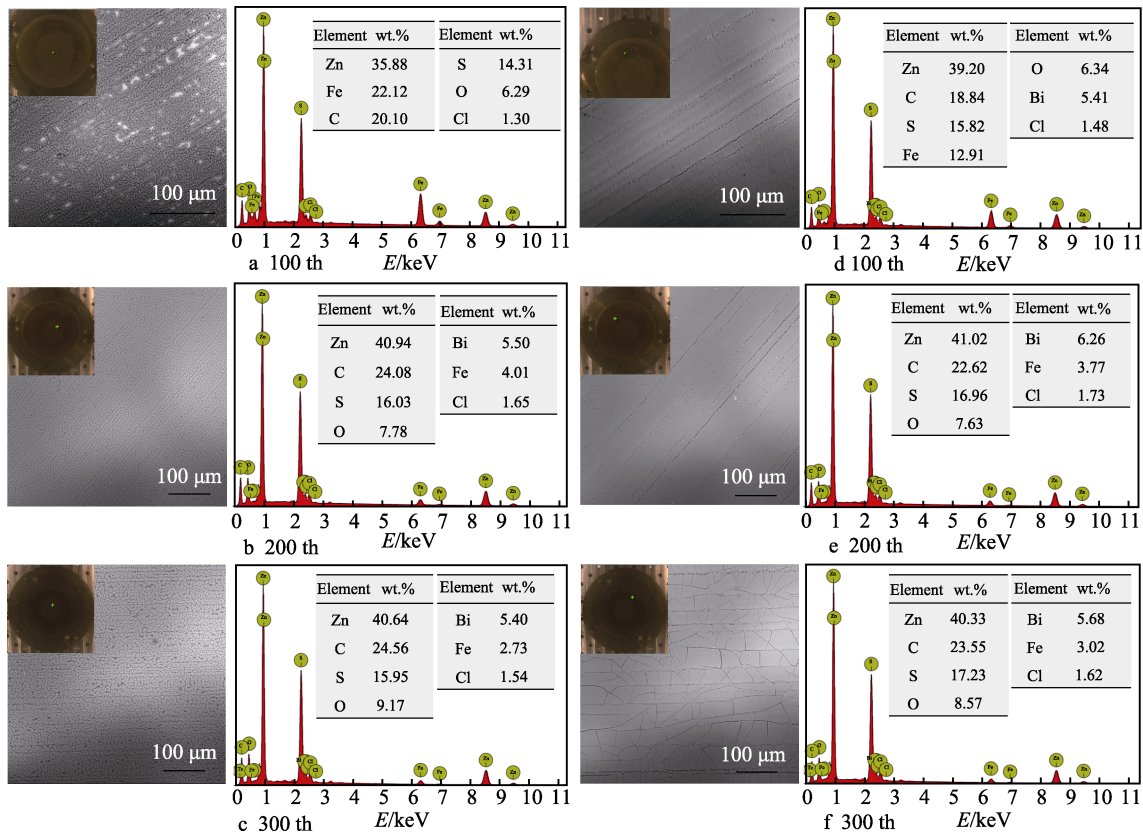


图 9 45 钢试样表面微观形貌和元素成分随硫化试验次数的变化
Fig.9 Variation of micro morphology and surface element composition of the type 45 steel sample with vulcanization test times

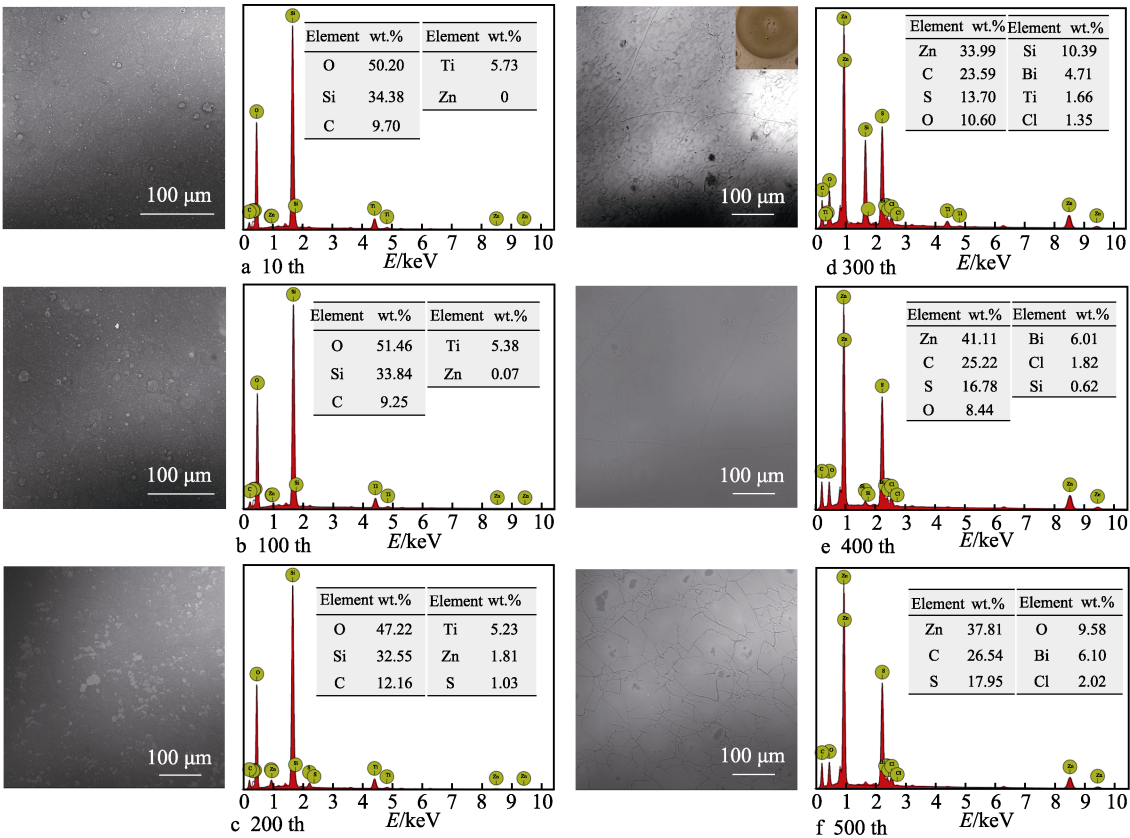


图 10 试样 1 表面微观形貌和元素成分随硫化试验次数的变化

Fig.10 Variation of morphology and surface element composition of the sample 1 with vulcanization test times

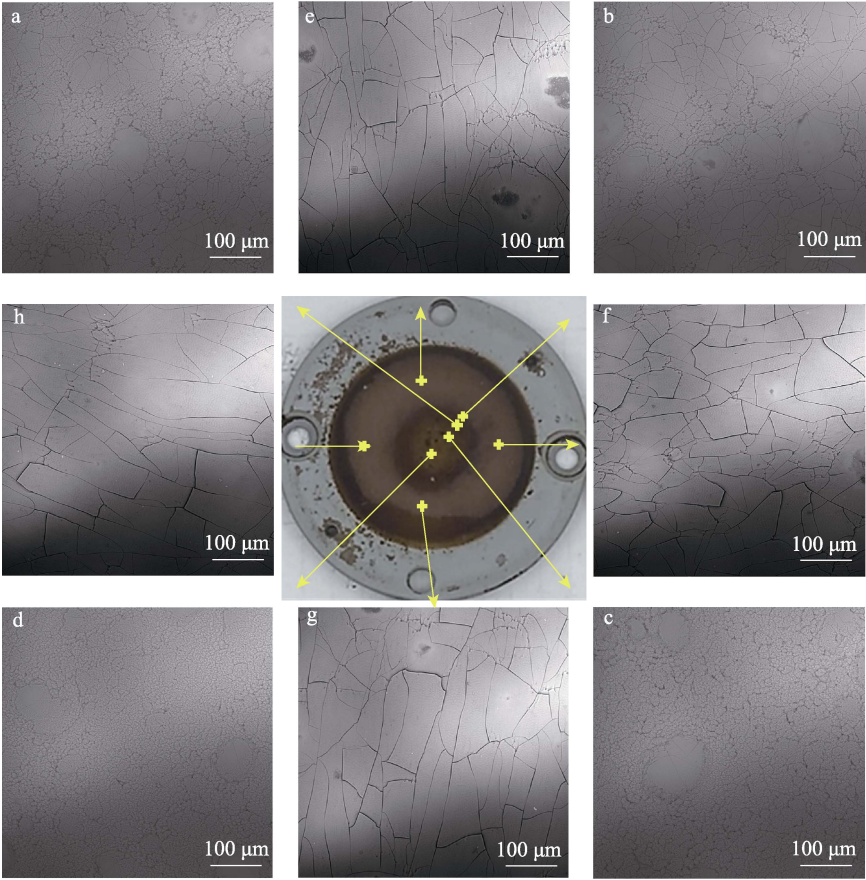


图 11 试验 500 次后试样 3 在不同位置的微观形貌

Fig.11 Micro morphology of the sample 3 at different positions after 500 vulcanization tests

图 12 总结了 3 个试样表面 Zn 元素质量分数随硫化试验次数的变化, 并与 FEP 涂层结果^[12]进行了对比。由图 12 可以看出, 如果以 Zn 元素质量分数达到 35% 作为试样寿命依据, 那么溶胶凝胶涂层试样 1 和表面喷涂氟硅烷的溶胶凝胶涂层试样 3 较 45 钢试样可以多硫化 300 次, 使模具连续使用寿命提高了 2~3 倍。文献[12]的研究结果表明, FEP 涂层在 500 次硫化试验后表面 Zn 元素质量仍低于 2%, 对比说明溶胶凝胶涂层表面防粘耐久性较 FEP 涂层差。但朱维浩等^[13]、高远昊^[14]对橡胶模具表面氟树脂涂层使用寿命的研究表明, 氟树脂防粘涂层在使用 400 模左右时出现涂层损坏与破损, 进而导致防粘失效。

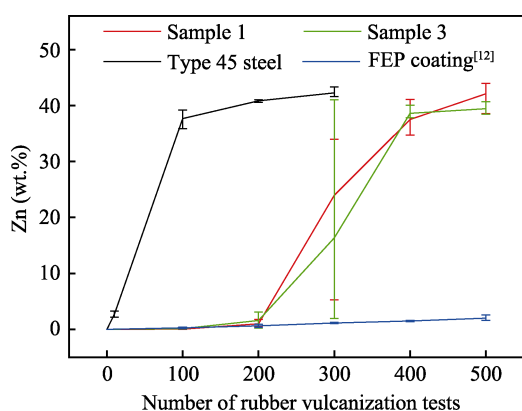


图 12 试样表面 Zn 元素质量分数随硫化试验次数的变化
Fig.12 Variation of mass fraction of Zn element with vulcanization test times

虽然溶胶凝胶涂层防粘耐久性较氟树脂涂层差, 但其不含全氟辛酸铵 (PFOA) 等有毒难降解物质, 环境友好, 且成膜温度低, 碳消耗少, 成本低, 易清洗, 在 45 钢橡胶模具上的使用寿命也可达到 300~400 次。溶胶凝胶涂层是一种环保安全经济的防粘涂层, 在橡胶模具上具有广阔的应用前景。

3 结论

1) 利用溶胶凝胶技术制备了橡胶模具防粘涂层, 溶胶凝胶涂层由 O、Si、C、Ti 4 种元素组成, 成膜性好, 具有较好的防橡胶粘污性能, 脱模力与 PTFE 涂层相近, 相较 45 钢模具可多硫化约 300 次, 模具连续使用寿命可提高 2~3 倍。

2) 氟硅烷改性溶胶凝胶涂层与基底结合力较差, 硫化试验过程中易脱落; 而氟硅烷表面处理虽能降低表面能, 减小脱模力, 但在橡胶硫化过程中容易被粘掉, 污染制品, 仅能作为脱模剂使用。

3) 橡胶污染物在模具表面的黏附积累与橡胶的流动有关。在橡胶流动较小的区域, 橡胶污染物微观形貌呈现线理状, 因此表面颜色较暗; 而在流动区域, 橡胶污染物初期为片状, 随硫化次数增加逐渐增厚, 随后沿流动方向产生裂纹, 发展为块状, 其粗糙度较

小, 因此表现为宏观颜色较亮。

参考文献:

- [1] KUO C C, CHEN W H, LIN Y X, et al. Effects of Different Fillers on the Silicone Rubber Mold with Conformal Cooling Channels[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 108(5): 1509-1525.
- [2] KUO C, CHEN G T, HUANG S. Study and Analysis of Process Parameters for Silicone Rubber Mold[J]. Materials Science, 2018, 24(4): 399-402.
- [3] SIRISINHA C, SAE-OUI P, SUCHIVA K, et al. Properties of Tire Tread Compounds Based on Functionalized Styrene Butadiene Rubber and Functionalized Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(20): e48696.
- [4] LIU C S, ZHUANG M T, HUANG Q S, et al. Investigation of Vulcanization Fouling Behavior of Biomimetic Liquid-Infused Slippery Surfaces[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(29): 16290-16306.
- [5] HANULIKOVA B, SHEJBALOVA D, DVORAK Z. Infrared Analysis of Fouling during Epdm Curing Studied on Molds Made of Steel and Aluminium Alloys[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2018, 91(2): 390-400.
- [6] BUKHINA M F, MOROZOV Y, VEN P V D, et al. Mould Fouling of EPDM Rubber Compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2003, 56: 172-183.
- [7] FRAGASSA C, IPPOLITI M. Technology Assessment of Tire Mould Cleaning Systems and Quality Finishing[J]. International Journal for Quality Research, 2016, 10(3): 523-546.
- [8] ZHOU Z H, SUN W P, WU J J, et al. The Fundamental Mechanisms of Laser Cleaning Technology and Its Typical Applications in Industry[J]. Processes, 2023, 11(5): 1445.
- [9] 王超群. 激光和干冰清洗轮胎模具技术与应用[J]. 轮胎工业, 2018, 38(10): 579-582.
WANG C Q. Technology and Application of Laser and Dry Ice Cleaning Tire Mold[J]. Tire Industry, 2018, 38(10): 579-582.
- [10] ZHANG X L, LIU Z L, WANG X, et al. Comparative Study of Anti-Sticking Properties of Coatings for Tire Molds[J]. Coatings, 2022, 12(11): 1740.
- [11] 王旭, 刘志兰, 张秀丽, 等. 橡胶模具水性氟树脂涂层防粘性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(4): 50-56.
WANG X, LIU Z L, ZHANG X L, et al. Study on Anti-Sticking Performance of Waterborne Fluororesin Coatings for Rubber Mold[J]. Electroplating & Finishing, 2023, 42(4): 50-56.
- [12] 张秀丽, 刘志兰, 徐秀芳, 等. 橡胶模具表面 FEP 涂层防粘耐久性影响因素及机理[J]. 中国表面工程. 2024, 37(1): 126-136.

- ZHANG X L, LIU Z L, XU X F, et al. Factors and Mechanisms Influencing the Anti-sticking Durability of FEP Coatings on Rubber Molds[J]. *China Surface Engineering*, 2024, 37(1): 126-136.
- [13] 朱维浩, 姜晓妍, 陈明同, 等. 橡胶模具粉末氟树脂防粘涂层的制备及应用[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(24): 1779-1784.
- ZHU W H, JIANG X Y, CHEN M T, et al. Preparation and Application of Anti-Sticking Fluororesin Powder Coating for Rubber Mold[J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(24): 1779-1784.
- [14] 高远昊. 橡胶模具表面防粘涂层制备工艺及应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- GAO Y H. Study on Preparation Technology and Application of Anti-Sticking Coating on Rubber Mold Surface [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [15] 邹德荣. 含氟防粘涂料在金属模具中的应用[J]. *现代塑料加工应用*, 2003, 15(3): 21-23.
- ZOU D R. The Application of Antiadhesion Coating Based Fluorine in Metal Mould[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2003, 15(3): 21-23.
- [16] NOVOTNY J, MICHNA S, HREN I, et al. PTFE Based Multilayer Micro-Coatings for Aluminum AlMg₃ Forms Used in Tire Production[J]. *Coatings*, 2021, 11(2): 119.
- [17] D'AVICO L, BELTRAMI R, PARGOLETTI E, et al. Insight into the Release Agents/PVD Coatings Interaction for Plastic Mold Technology[J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 281.
- [18] ZANURIN A, JOHARI N A, ALIAS J, et al. Research Progress of Sol-Gel Ceramic Coating: A Review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 48: 1849-1854.
- [19] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐蚀涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(6): 75-81.
- NIE Z Y, LIU J H, ZHANG Y W, et al. Progress of Sol-Gel Anti-Corrosion Coatings on Metals[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(6): 75-81.
- [20] ZHANG N N, ZHOU B M, LIU Y H, et al. Dual-Functional Anti-Corrosion Coatings with Surface Hydrophobicity and Internal Smart-Releasing Ce³⁺ Loaded in Bentonite on Carbon Steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 879-894.
- [21] NEZAMDOUST S, SEIFZADEH D, HABIBI-YANGJEH A. Nanodiamond Incorporated Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of Magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(6): 1535-1549.
- [22] 刘富, 相珺, 张越, 等. 溶胶凝胶法制备 304 钢表面陶瓷涂层的耐蚀性研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(12): 233-237.
- LIU F, XIANG J, ZHANG Y, et al. Corrosion Resistance of Ceramic Coating on 304 Steel in Sol-Gel Method[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(12): 233-237.
- [23] 毛政, 李洪, 张津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(3): 76-81.
- MAO Z, LI H, ZHANG J, et al. High Temperature Oxidation Resistance Properties of Composite Coatings on TC4 Titanium Alloy Prepared by Micro-Arc Oxidation and Sol-Gel[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(3): 76-81.
- [24] 许峰, 朱时珍, 马壮, 等. 溶胶-凝胶法制备无机涂层及热防护性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(4): 1261-1267.
- XU F, ZHU S Z, MA Z, et al. Preparation of Inorganic Coating by Sol-Gel Method and Its Thermal Protection Performance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(4): 1261-1267.
- [25] 薛鑫宇, 尹正生, 蒋永锋, 等. 碳钢表面防腐超疏水 TiO₂/PDMS 涂层的制备及性能[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(4): 53-59.
- XUE X Y, YIN Z S, JIANG Y F, et al. Preparation and Properties of TiO₂ /PDMS Anticorrosion Superhydrophobic Coating on Carbon Steel[J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(4): 53-59.
- [26] SHEN B, XIONG H, ZHANG X, et al. Post-Treatment of 351 nm SiO₂ Antireflective Coatings for High Power Laser Systems Prepared by the Sol-Gel Method[J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(1): 011601.
- [27] WANG F, HONG Y R, PANG Y, et al. Sol-Gel Preparation of Optically Transparent Fluoride Superhydrophobic Hybrid Coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(S1): 308-314.
- [28] KE C, ZHANG C H, WU X G, et al. Highly Transparent and Robust Superhydrophobic Coatings Fabricated via a Facile Sol-Gel Process[J]. *Thin Solid Films*, 2021, 723: 138583.
- [29] SHANG D, SUN X Y, SHEN X Y, et al. Effects of PEG-TMS on the Stability and Antifouling Performances of Hydrocarbon-Modified Amphiphilic Xerogel Coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 142-150.
- [30] SULEIMAN R, GITTENS J, KHALED M, et al. Assessing the Anticorrosion and Antifouling Performances of a Sol-Gel Coating Mixed with Corrosion Inhibitors and Immobilised Bacterial Endospores[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(10): 4327-4338.
- [31] MEHNER A, ZOCH H W, DATCHARY W, et al. Sol-Gel Coatings for High Precision Optical Molds[J]. *CIRP Annals*, 2006, 55(1): 589-592.