

文章编号:1004-793X(2005)01-0146-05

硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究

王雪明¹, 李爱菊¹, 李国丽², 管从胜²

(山东大学 1. 材料液态结构及其遗传性国家重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室;
2. 化学与化工学院; 山东 济南 250061)

【摘要】 使用硅烷偶联剂对金属进行预处理是新兴的、环保型的表面处理工艺, 可使涂层的附着力及耐蚀性能显著提高, 可替代传统的磷化和钝化处理。本文对 SCA 的结构、作用机理, SCA 的选择、溶液的制备, 金属表面硅烷化处理, 有机硅烷薄膜及其分析测试做了简要阐述。

【关键词】 硅烷偶联剂; 涂层; 金属表面预处理; 磷化
中图分类号: TGI7 文献标识码: A

Studies on the Application for SCA in the Metal Pretreatment of Anti-corrosion Coatings

WANG Xue-ming¹, LI Ai-ju¹, LI Guo-li², GUAN Cong-sheng²

(1. Key Lab for Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Key Lab for Engineering Ceramic of Shandong Province; 2. School of Chemical Technology, Shandong University, Jinan 250061, China)

【Abstract】 It is a new and environmental-protecting surface-treatment technology to apply silane coupling agents in metal pretreatment, which can obviously improve the adhesion and the anti-corrosion of coatings. The conventional chromating and phosphating processes can be replaced by it. The structure, the affecting mechanism and the optimum of silane, the preparation of solution, treatments of metals in solution of silane, the films and its analysis were summarized in this paper.

【Key words】 silane coupling agents; coatings; pretreatment of metal surface; phosphate

1 引言

金属基体表面处理对涂层性能起着非常重要的作用, 传统的表面处理可以分为机械处理和化学处理。从涂层与金属基体的附着力来看, 机械处理和化学处理方法只能改善和提高涂层与金属基体的物理结合力, 而无法从根本上解决涂料与金属基体结合强度低的缺点。另外化学处理中的磷化、钝化等方法虽工艺成熟, 但其废物排放和处理耗费大, 不可避免地对环境造成污染。所以研究开发既能有效提高涂层与金属基体的化学结合力, 又能环保的表面处理方法已成为目前表面处理中的新兴课题。

硅烷偶联剂 (Silane coupling agents, 简称 SCA) 是应用最早、最广泛的偶联剂, 它架起了无机物与有机物之间的桥梁, 改进了许多材料的性能。近年来, SCA 在防腐涂层金属预处理中的作用逐渐被人们所认识, 国外学者自上世纪 90 年代在这方面已做了大量研究工作^[1-2]。以硅烷为主的金属表面防锈技术具有以下优点^[3]: 工艺过程简单, 无毒、无

污染, 适用范围广, 成本低, 防腐效果优于传统的磷化、钝化工艺, 经硅烷处理过的金属表面对有机涂层的胶粘性能优异。研究表明: 硅烷特殊的结构特征决定了它可以与金属形成 Si-O-Me (Me 表示金属) 化学结合键, 从而可以提高涂层与金属基体的化学结合力。如能实现工业化生产, 必将对金属材料表面处理行业带来深远的影响。

2 硅烷偶联剂的结构特征及其作用机理

2.1 硅烷偶联剂的结构特征

硅烷分子具有两种不同的反应性基团, 其化学结构可以用 $Y-R-SiX_3$ 表示, 式中: Y 是可以和有机化合物起反应的基团, 如乙烯基、氨基、环氧基、巯基等; R 是具有饱和或不饱和键的碳链, 通过它把 Y 与 Si 原子连接起来; X 是可进行水解反应并生成 Si-OH 的基团, 如烷氧基、乙酰氧基、卤素等。X 和 Y 是两类反应特性不同的活性基团。因此通过硅烷可在无机材料和有机材料的界面之间架起“分子

收稿日期: 2004-04-10; 修订日期: 2004-06-07

作者简介: 王雪明 (1977 -) , 男, 河北衡水人, 硕士研究生, Email: wj1998@163.com

桥^[41],把两种性质悬殊的材料连接起来。

2.2 硅烷偶联剂的作用机理

目前硅烷在无机物表面行为的理论主要有化学键理论、物理吸附理论和氢键形成理论等。而 B. Arkles^[5]提出的化学键理论被认为是最接近实际的一种理论。该理论提出了四步反应模型:与硅相连的 Si - X 基水解成 Si - OH; Si - OH 之间脱水缩合成含 Si - OH 的低聚硅氧烷;低聚物中的 Si - OH 与基材表面上的 OH 形成氢键;加热固化过程中伴随脱水反应而与基材形成共价键。一般认为,在界

面上硅烷的 Si 与基材表面只有一个键合,剩下两个 Si - OH,或者与其他硅烷中的 Si - OH 缩合,或者处于游离状态。但是化学键理论的单分子层机理过于简单,是一种理想情况,实际上硅烷的用量多于单分子层的需要,在界面中的厚度大于单分子层,多余的偶联剂还可起交联作用。

硅烷与金属表面的反应目前有两种解释^[6]:一种认为硅醇与金属表面的氧化物或水化物层起了反应,如图 1 所示;另一种认为是偶联剂上的氮原子与金属表面原子发生了螯合作用,如图 2 所示。

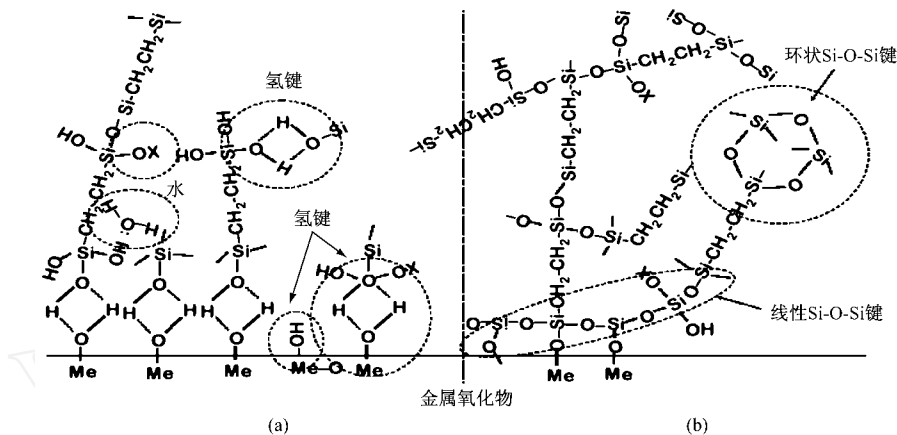


图 1 金属表面上硅烷膜过程的示意图^[7](a) 凝聚前:氢键富集的界面;(b) 凝聚后:Si-O-Si 及 Si-O-Me 共价键的形成

Fig. 1 the forming of the film of silanes in the surface of metals

(a) the interface of the hydrogen bonds' gathering;(b) the forming of the covalent bonds of Si-O-Si and Si-O-Si after concentration

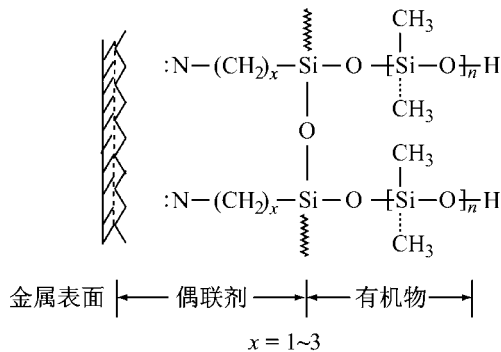


图 2 硅烷与金属表面可能发生的反应^[8]

Fig. 2 the impossible reaction of silanes and the surface of metals

3 硅烷偶联剂的选择

3.1 硅烷偶联剂结构对硅烷选择的影响

试验表明^[9],硅氧键数目越多,与基材结合的机会就越多,形成的网状覆盖膜愈致密,对基材的防腐蚀效果越好。因此硅烷对基材的粘结能力随分子中可水解基团 X 的增加而增加。不同的 X 基团对偶联效果没有影响,但对水解性能有影响,从而影响硅烷水解液的稳定性及对基材的处理

效果:X 基团若为卤素的硅烷,水解能产生对金属基材有腐蚀性的酸(如 HCl),因而不宜采用;X 基团若为酰氧基的硅烷,水解能产生起催化作用的弱酸(如 HAC),水解速度加快,但储存稳定性降低,使用不便;X 基团为烷氧基的硅烷其水解产生的醇为中性,比较稳定,因此可以采用。烷氧基硅烷中, Si - OC 键的水解活性,随硅烷基中烷基碳原子数的增加而下降(见表 1)。所以有机甲氧基硅烷和乙氧基硅烷是两种水解活性最高和使用较多的烷氧基硅烷。

表 1 烷氧基硅烷酸性水解速率常数(20 °C)^[10-11]

Table 1 Rate of hydrolysis of alkylalkoxy silanes in acidic solution at 20 °C

R	$k \times 10^2 / L \cdot mol \cdot s^{-1} \cdot [H^+]^{-1}$
CH ₃	30.6
C ₂ H ₅	5.1
C ₄ H ₉	1.9
C ₆ H ₁₃	0.8
(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	0.3

YRSiX₃ 中的 Y 基团对有机聚合物具有反应选择性,即 Y 基团的选择与所用涂料的类型有关,应根据待用涂料的性质,选择相应硅烷进行前处理。另外硅烷与有机聚合物作用的同时,聚合物本身也在进行化学反应。如果硅烷与聚

合物的反应速度过慢或聚合物自身的反应速度太快,即只有少部分硅烷参与聚合物反应,就会影响偶联效果^[12]。一般说来,SCA中活性基团的活性越大,则与聚合物的反应机会就越多,偶联效果也就越好。在较困难的成键条件下,混合的硅烷可以提供多种官能团,而且能调整硅烷水解的速度和反应活性。

硅烷的选择还要考虑对硅烷溶液稳定性产生影响的因素。Si上的羟基越多,硅醇的稳定性越低,因此已知的硅三醇化合物不多。在R确定后,硅醇稳定性的顺序^[10]是: $R_3SiOH > R_2Si(OH)_2 > RSi(OH)_3$ 。在有机硅化学^[13]中,取代基的位置对有机硅化合物的稳定性会产生不同程度的影响:当取代基在 位时,即官能团与碳原子相隔3个碳原子,硅原子对官能团的影响较小,可认为这种结构的有机硅化合物是稳定的;当取代基在 位碳上时,即官能团与硅原子相隔2个碳原子,这类结构的有机硅化合物最不稳定,易发生硅碳键的断裂;取代基在 位碳上时,即官能团与硅原子只相隔1个碳原子时,这类结构的有机硅化合物的稳定性介于 和 取代官能团两类化合物之间。

3.2 金属基体对硅烷选择的影响

有研究^[14]发现硅烷可以有效地用于如下金属或合金的防护:铝及铝合金,锌及锌合金(包括镀锌钢板),铁及铁合金,铜及铜合金,镁及镁合金。

硅烷的结构对涂层和金属基体的结合有很大的影响,另外同一种SCA与不同的金属结合程度是不同的,所以金属基体对偶联剂也具有选择性。成功应用的SCA的例子见表2。

表2 应用于特定金属的硅烷举例^[2]

Table 2 Some examples of silanes used on metals

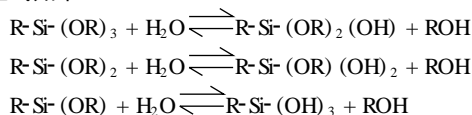
Acronym	Formula	Metals treated
-APS	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	Fe, Al
-UPS	$H_2NCOHN(CH_2)_2CH_2Si(OCH_3)_3$	Zn
BTSE	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	Fe, Al
SAAPS	$H_2C = CHC_6H_5CH_2NHCH_2CH_2 - APS$	Galvalume
VS	$CH_2 = CHSi(OC_2H_5)_3$	Zn

Van Ooij^[11]认为硅烷的选择不仅与金属基体有关,而且有很多因素很难预测,如:金属氧化物有较高的表面能,并且含有反应性的羟基,结果使许多硅烷产生颠倒吸附,Y官能团被金属氧化物吸附而硅烷醇基向外。因此Y官能团不能与涂层中的聚合物发生交联反应,也就形不成耐水解的共价键,只能形成对水敏感的氢键。金属氧化物中的羟基通常是碱性的,而各种金属氧化物的碱性不同。硅醇基团则是酸性的,硅醇的酸性依赖于X官能团的性质。因此,并非所有的硅烷-金属结合都能反应形成稳定的共价键。有时不是金属本身,而是涂料中的聚合物决定了应使用哪一种硅烷,例如含有氨基的硅烷偶联剂能与环氧树脂和聚氨酯发生化学反应,对酚醛树脂和三聚氰胺树脂的固化也有催化作用,故适用于环氧、酚醛、三聚氰胺和聚氨

酯等树脂,但是它对不饱和聚酯的固化有阻聚作用,因此不适用于不饱和聚酯树脂。

4 硅烷溶液的制备

硅烷水解反应为逐级离解的化学平衡体系,水解平衡反应式如下:



水解生成的硅醇的突出特点是易脱水缩合生成硅烷: $2R-Si-OH \rightarrow Si-O-Si + H_2O$ 。水解与缩合是处于竞争状态的两个反应,为保证硅醇的含量,必须控制缩合反应的发生。这两个反应的速率极大程度上取决于水介质的pH值,但在最适宜的条件下,水解反应相对较快(几分钟),而缩合反应则要慢得多(数小时),较高级的烷氧基硅烷在水中水解得很慢,因为它们的高度疏水形的,即使是在与水可混溶的溶剂的均匀溶液中,它们的水解速度也要比低级的烷氧基硅烷慢。而水解程度的检测手段是一个难点,常规化学反应测定方法和某些对体系产生反应或干扰的测定方法,均会导致水解平衡的破坏,不能有效监测水解进行过程中硅烷的水解程度。研究表明^[15]:光学测定法和电导率测定法能直接在线监测硅醇生成,不对体系带来干扰和破坏。其中,电导率测定法设备简单、操作方便,具实用价值。

4.1 水解溶剂的选择

硅烷的水溶性可分为两类:疏水型和亲水型。表3列出了笔者在试验中采用的硅烷的水溶性。

表3 常用硅烷的水溶性

Table 3 Water-solubility of some familiar silanes

Formula	Kind of silanes	Water-solubility
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	KH-550	hydrophilic property
$CH_2=CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	KH-560	hydrophilic property
$F_3C(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	KBM-7103 ^{&}	hydrophobic property
$C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	ND-42	hydrophobic property
$CH_2 = CHSi(OC_2H_5)_3$	A-151 [*] (VS)	hydrophobic property

(& 为日本信越公司牌号, * 为美国联合碳化物公司牌号,其它为国内牌号)

4.1.1 醇解 采用电导率测定法在线检测发现醇解时电导率变化非常小,可以推断硅烷在反应初期只是与醇中的水分发生了水解反应。当水分消耗完时电导率基本不变,而醇的存在将促使反应向左进行,不利于硅醇的生成,硅烷在醇中快速形成均匀溶液只是溶解作用而已,涂膜基材上的硅烷只是一种物理吸附,直接覆盖在基材表面,与基材结合不牢固,耐蚀性差。采用CB/T5210-1980《涂层附着力的测定法-拉开法》测试KH-560溶液的粘结强度时发现:醇解的粘结强度只有0.1MPa,而采用混合溶剂溶液的粘结强度

最高时可达 4.5MPa,说明醇解时产生的硅羟基很少,不易采用。

4.1.2 水解 无论是亲水型还是疏水型硅烷,单一水解的方式不易采取,因为对于亲水型硅烷,如 KH-550 极易水解,即使使用 5% 浓度的水溶液也会因硅醇的缩合而迅速浑浊,电导率也随之迅速下降,不利于硅烷膜的制备;疏水型硅烷多数不溶于水,与水反应是在异相中进行的,如 KBM-7103 由于比重比水大,与水难以互溶,三天后溶液仍然是泾渭分明的两层,也不利于硅烷膜的制备。

4.1.3 混合溶剂 甲醇和乙醇既能溶解硅烷又能与水互溶,所以可以使用乙醇、甲醇辅助溶解硅烷。硅烷结构中 X 基团为乙氧基的采用乙醇作为助剂, X 基团为甲氧基的采用甲醇作为助剂。经试验^[16]及分析知,混合溶剂较水或醇的单一溶剂为佳。从水解平衡反应式可知,醇的存在阻碍平衡右移,可减缓水解速度并能防止硅醇交联聚合,保证水解产生最大量的硅醇,并使之相对稳定存在。硅烷的水解条件还随所带 Y 基团的性质不同而不同, Y 为强极性基团时对水解有自催化作用,在水溶液中易水解、缩合,需控制其水解程度,应在含少量水的醇溶液中醇解,如 KH-550; 为弱极性基团时应在含少量醇的水溶液中水解,如 KH-560; 为非极性基团时,除选择合适的溶剂外,还需调节水解液的 pH 值,以加快其水解速度,如 KBM-7103。试验^[17]发现将 SCA $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{H}_2\text{O} = 1 (0.1 \sim 5.0) 1$ 配制水解液,按选定时间条件进行水解后稀释成 3% ~ 5% 的溶液,定时涂覆在基材上,耐点蚀效果均好于相应磷化处理的指标。

4.2 水解工艺参数的选择

这些工艺参数主要包括:pH 值、温度、浓度、水解时间。

对于 pH 值的选择应根据硅烷的结构及极性来定,用乙酸(HAC)降低 pH 值也是加速水解反应的常用手段之一^[18]。HAC 是否参与水解反应还有待进一步论证。但像氨基硅烷或脲基硅烷这样具有碱性官能团的硅烷会与乙酸成盐,故不能用酸式水解法。水解的催化剂不仅包括水合氢离子和氢氧离子而且还包括其它碱(如有机胺)和金属(如锡)。试验发现^[2],pH 值只是对水解速度有很大的影响(pH 值高,助水解,反之则助缩合),对硅烷膜性能影响不大,只涉及到第一层硅烷分子在金属上的吸附而对于后继的分子层及膜厚度却无影响。许多硅烷在 pH=4 时水解速度快而聚合速度慢,但是在较高 pH 值时,水解和聚合反应的速度都快,因而高 pH 值无法形成高质量的硅烷薄膜。在 pH=4 时,大部分金属氧化物都在它们的等电点以下,故带正电;在这个 pH 值,硅羟基还不能高度解离,因此对某些金属的吸附效果不好;另外,当 pH 等于或小于 4 时,金属溶解加剧,会减少膜的厚度。

由于硅醇的缩合是吸热反应,温度升高有利于缩合反应的进行,温度升高后溶液的稳定时间明显缩短。不同温度段的试验发现,15 ~ 30℃ 为最佳溶液配制温度。

硅烷溶液的浓度是决定膜优劣的主要因素,对硅烷膜的厚度有影响,在所有的硅烷和金属的搭配中,在实际浓度范围内膜厚和溶液浓度有线性规律^[2]。

水解时间并不是决定性的。当未发生完全水解时,仍能够得到高质量的硅烷膜,因为未水解的酯基在金属露于空气中时继续被水解。例如 BTSE 和 VS 水解 1 min 后就可获得优质膜,尽管这些膜一般比较薄并夹杂一些未水解酯基,但仍可奏效。而水解时间因 SCA 的种类及其浓度不同而有所不同,可以根据电导率的变化来确定,并且通过耐点蚀性能试验加以验证。稳定时间以溶液浑浊为限,出现浑浊现象即意味着已形成硅烷的缩合产物,这样的硅烷溶液是不能使用的。

4.3 水解稳定性

硅烷溶液的稳定性和反应性取决于包括原子上有机官能团的属性在内的多种因素,受其结构特征、pH 值、温度、溶液介质及添加剂的影响,在此主要讨论添加剂的影响。

多元醇是可以有效提高硅烷溶液稳定性的添加剂。多元醇作为一种多羟基化合物在体系中并不参加反应,但可以形成大量的氢键,由于氢键的存在,溶液中的硅醇能够比较稳定地存在,这样硅醇羟基发生缩合反应的几率就会大大降低。试验^[19]的结果也证明:加了丙三醇的体系稳定时间较未加的有一定的提高,用稳定的丙三醇硅烷溶液处理的工件,具有较常规工业磷化表面处理更好的耐蚀性。添加剂对体系的电导率有一定影响,绝大多数体系的电导率下降变缓,即硅醇缩合过程减缓。

在酸性条件下,各种 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 水溶液的相对稳定形按高、低顺序排列如下^[20]: $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 甲基, 乙基, 苯基, 乙烯基, 混杂的戊基, 丙基, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

5 金属表面硅烷化处理

金属表面的成膜工艺条件对硅烷膜的性能有极其重要的影响,这些工艺条件主要是^[21]:金属基体预处理,浸渍时间,老化温度、时间,硅烷溶液的浓度、pH 值、水解时间等。

基本工艺流程:除油 清洗 除锈 清洗 机械抛光(金相砂纸打磨) 碱洗 清洗 氧化 金属表面涂敷硅烷溶液 老化 涂漆。

5.1 金属基体预处理

采用碱性清洗剂对金属进行碱洗,主要是因为金属表面有大量碱性羟基,要保留这些羟基以便与酸性的硅烷羟基反应,倘若它们被酸性清洗剂所消耗则必将降低其与硅烷的反应能力。

根据偶联机理,对于表面不具有羟基的无机底材,很难实现硅醇在其表面的缩合和交联作用^[22],采用化学预处理方法引入羟基,可提高基材与硅烷水解产物的化学键合能力。因此在金属表面预处理中针对不同的金属可采取不同的氧化工艺,形成氧化膜。

5.2 硅烷膜的成膜工艺

硅烷溶液可以采用浸涂、喷涂、刷涂在金属表面,相对于铬钝化的数分钟浸涂,硅烷化处理过程短暂得多,因为浸涂时溶液中的硅烷分子的吸附过程极为迅速,而主要的成膜过程发生在固化阶段。

成膜厚度与浸渍时间关系不大,主要取决于硅烷浓度^[16]。徐溢^[23]利用反射吸收红外光谱研究表明:在2min内,硅烷分子不停地吸附到金属表面,吸附是瞬间完成的,金属表面上硅烷膜的厚度在不断地增长;但2min后,以化学键合的膜的厚度已不再增长,自此之后,膜的性质和浸渍时间无关。

在金属表面硅烷化中,老化的方式及温度对膜层的附着力及耐蚀性都有较大影响。对比自然老化和加热老化后硅烷膜的耐蚀性发现:加热老化的膜层耐蚀性能增长较大,但对于VS,温度的影响并不明显,而KH-560、KH-550膜的性能受老化时间和温度的影响很大。老化温度若过高,会造成膜内的交联以至降低膜的反应性。这种反应性的降低可能是由于发生了如下反应: Si-O-Me 化学结合键的形成; 未反应SCA、硅醇分子之间的交联、缩聚; Y基团发生的交联。结果随着膜变得越来越致密,使得硅烷向高分子材料形成互穿式网络结构越来越困难。

6 硅烷薄膜的分析测试

6.1 结构检测

为了探明硅烷与金属表面之间的作用机理,聚合物常用的结构检测方法也可以应用于对硅烷-金属系统的检测,来论证金属表面硅烷试剂膜的组成、结构和特性。红外反射吸收光谱(RA-IR)是目前检测Si-O-Me键结构广泛采用的方法^[24];X射线光电子分析(XPS)可以用来检测硅烷膜中各元素的成分^[3],由此可推断出官能团在硅烷膜中的比例;可以采用椭圆光谱反射法、透射电子显微镜(TEM)和能量分散X射线探测器(EDX)等方法测试硅烷薄膜的厚度;拉曼光谱和核磁共振技术可以分析硅烷膜的化学键模式;用X射线荧光能谱分析确认膜的组成结构和包覆度。其中,红外光谱以其能提供官能团及其环境的信息且不损表面而成为表面分析的优秀工具,用红外光谱测定金属表面膜时一般使用反射技术。理论分析表明^[25],以大角度入射时红外光谱在金属表面产生叠加现象,能收集到增强的光谱信号。

6.2 性能检测

各类工业标准测试实验,诸如中性盐雾试验、铜加速的醋酸盐雾试验、电偶腐蚀试验、大气暴露试验、海水腐蚀试验、划痕扩展试验及电化学阻抗谱(EIS)试验等都可以作为硅烷膜的试验手段。

7 结论

金属表面硅烷化处理的防腐蚀效果既与硅烷的结构和性质有关,又与金属表面的性质有关,因此受到金属基体预处理、硅烷溶液的制备、硅烷膜老化工艺等因素影响。聚合物常用的结构检测方法也可以应用于对硅烷-金属系统的检测,同时此系统也对现今存在并广泛应用的材料分析检测方法提出了新的要求,期待新的检测方法的出现。另外,

由于高温下有机硅烷薄膜将挥发甚至分解,因此需要研究新型硅烷来应用于高温防腐涂料。

参 考 文 献

- [1] Child T, W. J. Van Ooij. Application of Silane Technology to Prevent Corrosion of Metals and Improve Paint Adhesion[J]. Trans IMF, 1999, 77(2): 64~70.
- [2] W. J. Van Ooij, T. Child. Protecting metals with silane coupling agents[J]. Chemtech, 1998, 28(2): 26~35.
- [3] T. F. Child and W. J. van Ooij, Application of Silane Technology to Prevent Corrosion of Metals and Improve Paint Adhesion[J]. Trans IMF, 1999, 77(2): 64~70.
- [4] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 5, 第1版: 168~172.
- [5] Arkles B. Tailoring Surfaces with Silanes[J]. ChemTech, 1977, 7: 766.
- [6] 晨光化工研究院有机硅编写组. 有机硅单体及聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 430.
- [7] Vignesh Palanivel, Danqing Zhu, Wim J. van Ooij. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, (47): 384~392.
- [8] 何敏婷. 偶联剂在涂料及复合材料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2002, 02: 32~349.
- [9] 王楠, 徐溢, 杨立华. 硅烷试剂防腐蚀工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 32~34.
- [10] 杜作栋, 陈剑华. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 184~206.
- [11] 黄汉生. 硅烷偶联剂及其应用技术动向[J]. 化工新型材料, 1995, (11): 23~28.
- [12] 蒋宪明. 硅烷偶联剂在填充复合材料中的应用[J]. 国外塑料, 1994(2): 5~12.
- [13] 吴纪森. 有机硅及其应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990: 309.
- [14] G. P. Sundararajan, W. J. van Ooij. Silane Based Pretreatments for Automotive Steels[P]. Surface Engineering, 2000, 16(4): 315~320.
- [15] 徐溢, 王楠, 张小凤. 直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(4): 157~159.
- [16] W. J. Van Ooij. Metal substrate with enhanced corrosion resistance and improved paint adhesion[P]. United States Patent, 5, 539, 031; 1996.
- [17] 徐溢, 王楠, 徐铭熙. 钢铁表面防腐硅烷膜表面涂层[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(2): 135~136, 142.
- [18] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl. [J]. J. Adhesion Sci. Technol, 1992, (6): 127.
- [19] 徐溢, 滕毅, 唐守渊. 提高硅烷试剂溶液稳定性的研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(5): 193~195.
- [20] 梁发思, 谢世杰. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 山海科学技术文献出版社, 1987 第一版: 62~63.
- [21] V. Subramanian, W. J. van Ooij. Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes[J]. Corrosion-March, 1998, 54(3): 204~215.
- [22] Bohlen D S, Blum F D[J]. Polymer Material Science Engineering, 1992(66): 310.
- [23] 徐溢, 唐守渊, 陈立军. 铁表面硅烷试剂膜的反射吸收红外光谱[J]. 分析测试学报, 2002, 21(2): 72~74.
- [24] V. Subramanian, W. J. van Ooij. Silane Based Metal Pretreatment as Alternatives to Chromating[J]. Surface Engineering, 1999, 15(20): 168~172.
- [25] 徐溢, 徐铭熙, 王楠. 金属表面硅烷试剂防腐涂层性能测试[J]. 应用化学, 2000, 17(3): 331~333.