

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

УДК 620.193.7

**АДСОРБЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 2. АДСОРБЦИЯ  
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ****© 2022 г. М. А. Петрунин<sup>1</sup>, Л. Б. Максаева<sup>1</sup>, Н. А. Гладких<sup>1</sup>, Т. А. Юрасова<sup>1</sup>,  
В. А. Котенев<sup>1, \*</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия**\*e-mail: m-protect@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Органофункциональные силаны являются важными поверхностно-активными соединениями, способными формировать на минеральных поверхностях функциональные нанослои, способные усиливать взаимодействие (адгезию) между поверхностью неорганического материала (стекло, диоксид кремния, углерод и др.) и полимером (связующим в композитах или полимерным покрытием), а в случае металлических поверхностей — ингибировать коррозию металла. Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной адсорбции органосиланов на металлических поверхностях в разных условиях. Показано, что в зависимости от условий нанесения, органосиланы могут адсорбироваться на поверхность, формируя, как моно-, так и полимолекулярные адсорбционные слои, толщиной до нескольких сотен нм. Показано, что при полимолекулярной адсорбции этоксисиланов из паровой фазы на свеженанесенном алюминии, первый монослой адсорбируется необратимо, при этом адсорбционные связи имеют Ван-дер-Ваальсову природу. Изотерма адсорбции силанов описывается уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра и БЭТ. Представлены определенные в литературе величины энергий адсорбции силанов и “посадочных” площадок индивидуальных молекул. Установлено, что возникновение ковалентных связей силанов с алюминием (Al—O—Si) происходит при наличии адсорбированной воды на поверхности металла, а модификация напыленного металла органосиланами из водного раствора приводит к многослойной адсорбции триэтоксисиланов. Показано, что при хемосорбции на свеженанесенном алюминии, молекулы силана (силанола, силоксана) в процессе их хемосорбции вытесняют с поверхности адсорбированную воду, образуя поверхностный силоксановый олигомерный слой, способный ингибировать гидратацию оксидной пленки металла, что может обуславливать замедление коррозионных процессов на металле. Представлена информация по влиянию кремнийорганических поверхностных слоев на адгезию полимерного покрытия на поверхности алюминия и на водостойкость адгезии покрытия. Предоставлен механизм промотирования как адгезии в “сухом” состоянии эпоксидного покрытия на алюминии, так и повышения водостойкости адгезии эпоксидной смолы. Представлены результаты исследования адсорбции органосиланов на поверхностях алюминия, цинка, железа из водного раствора методом пьезокварцевого нановзвешивания. Для интерпретации адсорбционных данных использованы подходы известных изотерм адсорбции: Ленгмюра, БЭТ, Флори-Хиггенса, многоцентровой Ленгмюра, Темкина, Фрумкина, Фрейндлиха. Показано, что силаны при адсорбции вытесняют с поверхности металла адсорбированную воду, занимая от 2.5 (на алюминии) до более чем 6-ти (на цинке) адсорбционных мест на поверхности металла. Определена поверхностная ориентация адсорбированных молекул. Приведены рассчитанные разными способами теплоты адсорбции силанов. Показано, что силаны хемосорбируются на металлах. Показана возможность совместной адсорбции на металл органосиланов и ингибиторов коррозии. Анализ литературы, касающейся применения смесей силанов и ингибиторов коррозии показал, что обработка металла смесями органосиланов и ингибиторов коррозии обеспечивает формирование поверхностного слоя, отличающегося по химической структуре от слоев, получаемых при обработке поверхности растворами, содержащими отдельные компоненты смеси, который эффективно ингибирует коррозию металла под покрытием и существенно повышает адгезию покрытия к металлу, в том числе и в условиях повышенной влажности.

*Ключевые слова:* адсорбция, органосиланы, изотерма адсорбции, монослой, хемосорбция, полимолекулярная адсорбция, медь, алюминий, железо, сталь, цинк

**DOI:** 10.31857/S0044185622020140

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные покрытия нашли широкое применение для защиты металлических сооружений от коррозии [1]. Защитные свойства покрытий во многом определяются прочностью адгезионной связи между защищаемым металлом и полимером и ее устойчивостью к воздействию агрессивных водных сред. Одним из перспективных путей увеличения межфазных взаимодействий на границе раздела фаз металл – полимер является введение в систему дополнительного промежуточного слоя, формируемого на поверхности субстрата перед его контактом с адгезивом [2]. В качестве такого промежуточного подслоя используются как органические, так и неорганические соединения. Среди органических соединений, применяемых для этих целей (называемые промоторами адгезии), к которым могут относиться органотитанаты, органоцирконаты, бензотриазолы и др., выделяется своими уникальными свойствами класс кремнийорганических промоторов адгезии, т.н. органосиланов общей формулы  $R_nSi(OR')_{4-n}$  [3]. Особенность этих соединений, обусловленная бифункциональностью молекулы, проявляется в универсальности промотирующего действия по отношению к субстратам и полимерам различных типов. Поэтому, не удивительно, что во второй половине 20-го века они нашли широкое применение в индустрии композиционных материалов для повышения адгезии между поверхностью неорганического наполнителя и полимерным связующим [4, 5]. Кроме того, органосиланы при адсорбции формируют на металлах поверхностные слои, способные ингибировать коррозию металла [6].

Эффективность использования адсорбционных слоев кремнийорганических соединений для различных систем неорганическая подложка (металл)–полимерный адгезив неоднократно подтверждалась как результатами экспериментальных работ, так и практикой их применения. Однако несмотря на интенсивные исследования, проводимые в этой области уже более 50 лет [3, 5–7], механизм воздействия модификаторов на прочность и стабильность адгезионных соединений окончательно не выяснен. Открытым остается также вопрос о структуре и свойствах поверхностных соединений, образующихся при адсорбции и о природе межфазных связей, ответственных за увеличение адгезии и водостойкости на границе раздела фаз металл-силановый слой-полимер. Кроме того, недостаточно полно в литературе освещен вопрос об участии поверхностных слоев, образованных при адсорбции органосиланов на металлах, в коррозионных и электрохимических процессах.

Отсутствие четких представлений о механизме адсорбции силанов и о процессах, проходящих с

участием органосиланов на поверхностях металлов и, особенно, на границе раздела фаз металл-полимер, препятствует оптимизации выбора модификатора и условий обработки поверхности металла для конкретных условий и полимерных покрытий и не позволяет направленно подходить к разработке новых способов модификации поверхности металла и новых модифицирующих составов. Изучение механизма адсорбции, ингибирования коррозии и промотирующего действия органосиланов позволит определить перспективные пути способов антикоррозионной защиты металлов и совершенствования или создание новых полимерных защитных покрытий, обладающих повышенной адгезией и водостойкостью и разработки новых.

Кроме того, в последние десятилетия, учитывая важность экологической безопасности промышленных технологий, было предложено заменять токсичную хроматную предобработку поверхности металла, ее обработкой водными растворами органofункциональных силанов [8, 9] или смесями органосиланов с другими ингибиторами коррозии [10]. Такая обработка поверхности с последующим нанесением лакокрасочного покрытия может обеспечивать не только повышение адгезии покрытия к металлу, но и улучшенную защиту от коррозии [6, 11].

Для понимания природы физико-химических процессов, протекающих при формировании поверхностных слоев, и механизма действия органосиланов, как ингибиторов коррозии, необходимо проанализировать имеющуюся информацию о взаимодействиях между молекулами органосиланов и поверхностью металлов в различных средах (паровая фаза, водные и органические растворы).

В настоящей работе предпринята попытка обобщить опыт, накопленный исследователями при изучении адсорбции органосиланов и ингибиторов коррозии на поверхностях металлов.

## ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНОСИЛАНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Поскольку силановые аппреты наносят на поверхность в основном из водных или водно-спиртовых растворов и во взаимодействии силановых молекул с поверхностью принимает участие вода, необходимо рассмотреть изменения, происходящие с силанами в водных растворах. Тем более, что структура оргносилана в растворе оказывает непосредственное влияние на свойства формируемого адгезионного соединения [12].

Полагают, что при использовании водных растворов силанов, взаимодействие с поверхностью происходит после гидролиза силана до силантри-

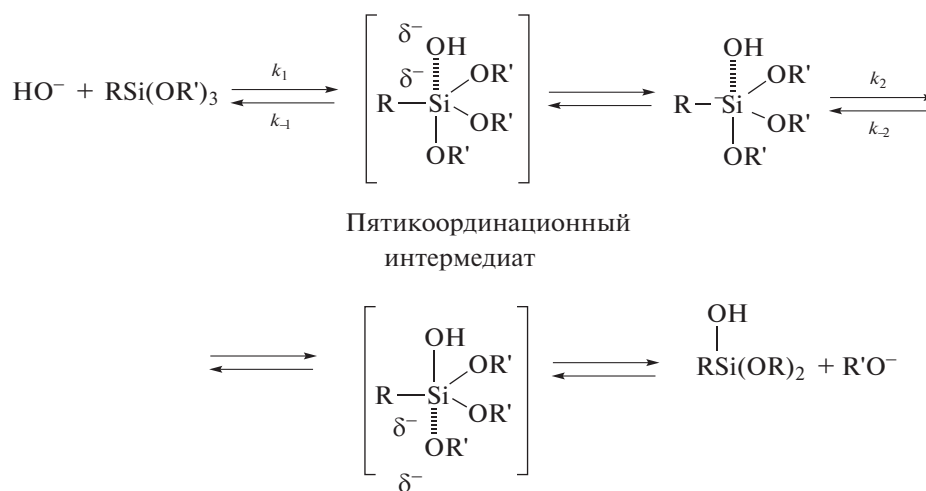


Рис. 1. Схема протекания реакции гидролиза алкоксисиланов в щелочном растворе.

ола, который конденсируется с гидроксильными группами поверхности [13]:



Практически все соединения, содержащие связи Si–O–C, могут в определенных условиях гидролизаться, хотя в зависимости от их строения способность к гидролизу меняется в весьма широких пределах [14].

Алкоксисиланы в водных растворах претерпевают ряд химических превращений, связанных с гидролизом и конденсацией [14–16]. В [16] исследовали кинетику и механизм гидролиза и конденсации алкоксисиланов в разбавленных растворах, в которых кинетика реакции гидролиза соответствует псевдо-первому порядку, а реакция катализируется и основаниями и кислотами. Показано, что гидролиз глицидоксипропилтриэтоксисилана (ГПС):  $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  носит ступенчатый характер и катализатором процесса может являться как ион гидроксида, так и ион гидроксония. Первой и наиболее медленной стадией является образование моносиланола ( $\text{RSiOH}(\text{OEt})_2$ ). Константа скорости этой стадии зависит от pH и минимальна при pH 7.0. Установлено, что реакция замещения при гидрооксидном катализе идет по механизму  $\text{S}_{\text{N}}^{**} - \text{Si}$  или  $\text{S}_{\text{N}}^* - \text{Si}$  с пятикоординационным промежуточным соединением (интермедиатом) (рис. 1а, 1б, где  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скорости прямой реакции (гидролиза), а  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$  — обратной реакции).

Исследование процесса гидролиза раствора винилтриацетоксисилана с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показало [16], что соотношение  $k_1/k_2$  мало. Это показывает, что первая стадия гидролиза медленная и поэтому

является скоростью определяющей стадией процесса гидролиза алкоксисилана.

Кроме того, при изучении кинетики гидролиза алкоксисилановых эфиров смеси растворитель/вода были проанализированы возможные факторы, влияющие на гидролиз силанов, и было отмечено, что во-первых, реакция гидролиза протекает самопроизвольно, во-вторых, как кислоты, так и основания ускоряют гидролиз силанов, но различными способами [3]. Катализируемый кислотой гидролиз включает стадию протонирования кислорода алкоксигруппы ионом водорода ( $\text{H}^+$ ) (рис. 2), за которым следует нуклеофильное замещение остальных групп по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$  [11]. Катализируемый щелочью гидролиз включает стадию атаки атома кремния гидроксил-ионом с образованием пятичленного промежуточного соединения, за которым следует бимолекулярное замещение алкоксигруппы на гидроксильную (рис. 1). Скорость гидролиза по обоим механизмам зависит от природы алкильной группы у атома кремния, а также от природы алкоксильной группы. В [15, 16] нашли, что скорость гидролиза замедляется при нейтральном pH (pH 7.0); при pH 4.0 скорость гидролиза в 1000 раз выше, чем при pH 7.0 [15]. Кроме того, на скорость реакции гидролиза влияет природа гидролизующейся группы [11] (для триметоксисилана константа скорости в  $\sim 10$  раз выше, чем для диметоксиэтоксисилана). Для ГПС при pH > 4.07 показано, что после 0.6 ч в растворе присутствует только силантриол (т.е. силоксаны отсутствуют и реакция поликонденсации не протекает). Для реакции гидролиза силанов время полуреакции составляет 3.5 с [3]. Отсюда следует, что силикантриол накапливается в растворе. При увеличении реакционного времени линия ЯМР, соответствующая дисилоксану увеличивается, и после 23 ч количество силок-

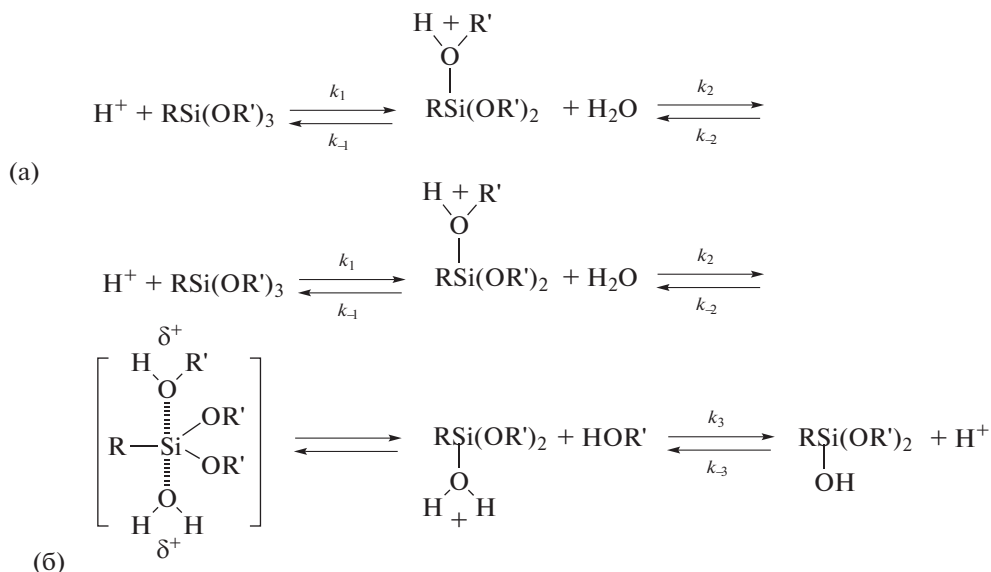
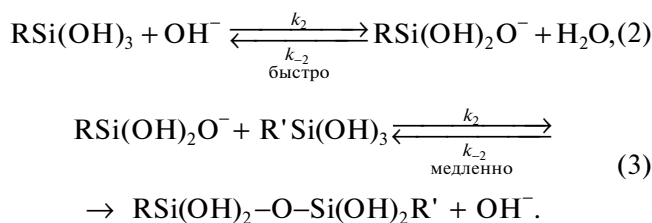


Рис. 2. Схема протекания реакции гидролиза алкоксисиланов, в соответствии с [16]: (а) в щелочном растворе, (б) в кислом растворе.

сана становится соизмеримо с количеством силанола. Дальнейшая конденсация в низкомолекулярные олигомеры начинается после 24 ч выдержки раствора. Реакция конденсации также катализируется как  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$  ионами. Зависимость  $\lg k$  от pH проходит через минимум при pH 4. Эпоксидный цикл при низких pH ( $\leq 2.15$ ) может раскрываться, однако влияние раскрытия оксиранового кольца на скорость реакции конденсации неизвестно. Авторами предложена следующая схема конденсации в дисилоксан (реакции (2), (3)):

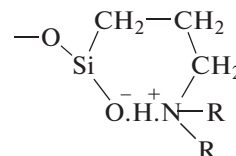


Авторы установили, что реакция имеет второй порядок по силантриолу и первый по  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионам.

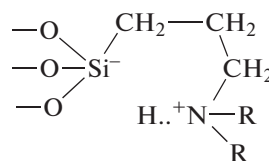
Специфичными свойствами обладают растворы органосиланов содержащих третичную аминогруппу. Эти аминосиланы практически мгновенно гидролизуются в воде и образуют стабильные разбавленные растворы. Стабильные растворы образуются также в полярных растворителях, в которых возможно образование водородных связей, например в спиртах.

Стабильность водных растворов монофункциональных силанов трудно объяснима, т.к. амины являются катализаторами поликонденсации силанов в силосаны и конденсации силанов с гид-

роксильными группами поверхности [5], более того, монофункциональные силаны могут выступать как само-катализаторы в реакциях с поверхностью наполнителя [5], а поскольку хорошо известно [6], что циклические хелаты с пяти- и шестичленными циклами обладают исключительной устойчивостью, то предполагают образование внутримолекулярных силосанов с внутренними циклическими амфотерными ионами:



или



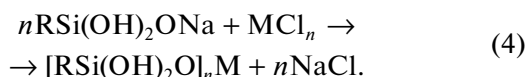
Таким образом, в водном растворе силаны претерпевают быстрый гидролиз, и при длительной выдержке раствора конденсируются в низкомолекулярные силосаны.

### ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛ-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Если в растворе, кроме силанов, содержатся металлосодержащие соединения (соли, кислотосодержащие соединения и др.), то возможно образование металлосилоксановых комплексов.

В [17–21] изучено образование и свойства комплексов металлов (Mg, Al, Fe, Zn и др.) с силанами.

Для синтеза алюмоорганосилоксанов еще в 1960–1970-е годы в литературе были описаны методы прямого взаимодействия триалкилгидроксисиланов с металлическим алюминием, реакция алколиза триалкилгидроксисиланами алкоксильных производных алюминия, реакция обменного разложения и перэтерификация алколятов алюминия ацетоксисиланами [17]. В отдельных случаях для синтеза мономерных соединений, содержащих связь Si–O–Al, использовалась реакция разрыва силоксановой связи под действием галоидных солей алюминия в щелочной среде:

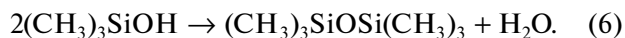


Первым из мономерных алюмоорганосилоксановых соединений был получен трис-(трнэтилсилокси)алюминий в результате взаимодействия триэтилгидроксисилана и металлического алюминия в присутствии следов сулемы [20, 22]:



Эта реакция энергично протекает при температуре кипения триэтилгидроксисилана и может служить удобным методом получения трис-(триэтилсилокси) алюминия [17].

Выход конечного продукта в этой реакции в значительной степени зависит от природы взятого в реакцию триалкилсиланола, так как в условиях проведения процесса всегда возможна частичная дегидратация триалкилгидроксисилана с образованием гексаалкилдисилоксана и воды:



Именно по этой причине некоторые триалкилгидроксисиланы (триметилгидроксисилан) оказываются совершенно не реакционноспособными и превращаются при нагревании с алюминием в гексаалкилдисилоксан и воду. Реакция обменного разложения была использована [17, 23] для синтеза трис-(триметилсилокси)алюминия по следующему уравнению:



Устойчивость полученных по реакциям ((4), (5), (7)) алюмосилоксановых соединений зависит от природы органического радикала *R* (например,  $\text{C}_2\text{H}_5$  менее устойчив, чем  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [17]. Для этих соединений отмечена относительно высокая гидролитическая стабильность связи Si–O–Al. Причем сравнение свойств веществ  $[\text{RSiO}]_3\text{Al}$  и  $[\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}]_3\text{Al}$  показывает, что первое легко гидролизуется влагой воздуха, в то время, как второе устойчиво в воде. Это связано с отрицательным

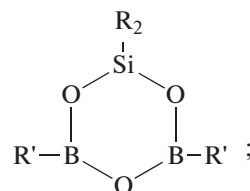
индукционным эффектом OH группы, в результате которого снижается полярность связи Al–O, что в свою очередь затрудняет ориентацию молекул воды у этой связи, являющейся первой стадией гидролиза [73].

Замена OH группы на алифатический радикал вызывает противоположное действие и облегчает гидролиз. Кроме алюмоорганосилоксанов получены также органосилоксаны других металлов (например, железа, магния) [18, 19], которые могут быть достаточно устойчивы в водных или водноорганических средах [19]. Кроме того, с использованием реакции обменного разложения был синтезирован трис-(трифенилсилокси)алюминий:

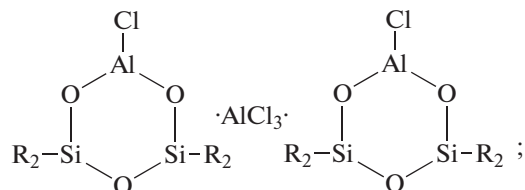


В литературе описаны также циклические металл-кремнийорганические соединения [74, 78], в том числе и гетероциклические, содержащие бор, алюминий, мышьяк и др. элементы. Ниже представлены формулы [17]:

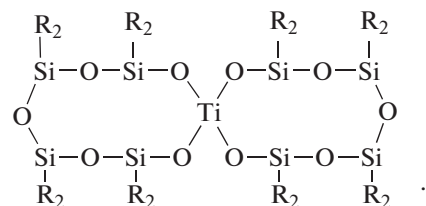
– циклических боросилоксанов:



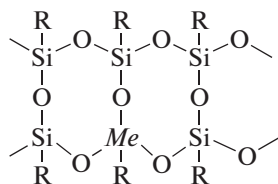
– алюмосилоксанов (в виде комплексов с хлористым алюминием):



– титаносилоксанов спиранового строения:



Полиметаллосилоксаны могут иметь также полициклическое строение [17]:

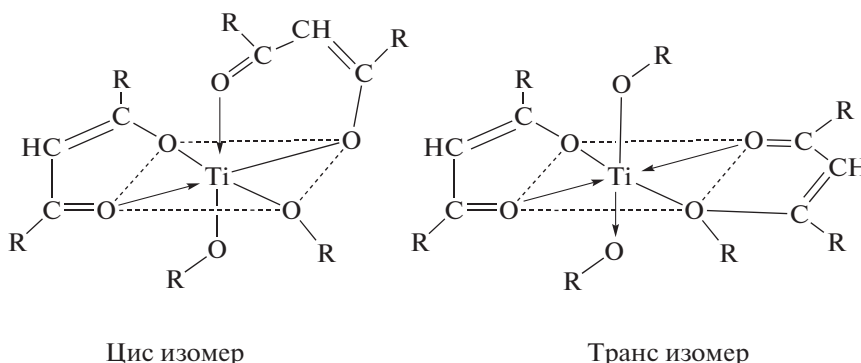


$Me = Al, Ti, Sn$  и т.д.

Авторы [19] предположили, что соединения, подобные  $ROAlCl_2$ , являются димерными. В литературе также описаны титан-кремнийорганические соединения [24] и показано, что триметилсилоксихлоротитаны кристаллизуются при стоянии [19, 21] и меняют цвет при длительном хранении [19], а трис-(триметилсилокси) буток-

сититан представляет собой бесцветную жидкость с эфироподобным запахом [19, 25]. Смешанные триметилсилоксиизопропокси-производные титана также бесцветны, но приобретают ярко-синий цвет после хранения в течение нескольких месяцев в запаянной ампуле [19]. Кремнийорганические производные титансодержащих хелатных групп являются кристаллическими веществами, имеющими желтый цвет независимо от природы хелатного заместителя [19].

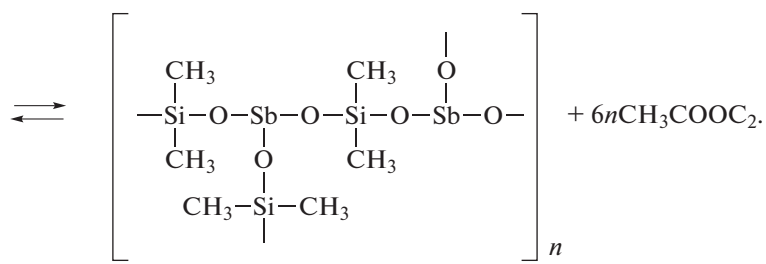
В литературе представлены две возможные диастереоизомерные формы производных 3-дикетонов [19]:



Цис изомер

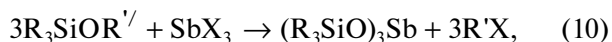
Транс изомер

При изучении процесса получения сурьмо-содержащих кремнийорганических соединений первоначально полагали [19], что реакция диметилдиэтоксисилана с триэтилантимонитом протекает по следующей схеме:



Для создания благоприятных условий для реакции (9) реагенты использовали в молярном соотношении 2 : 1, а не в стехиометрическом соотношении. Реакция начинается с простого нагрева смеси и при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  протекает устойчиво с медленным высвобождением этилацетата. Однако при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  выделение последнего происходит интенсивно и образуется твердый нерастворимый полимер, содержащий сурьму в соотношении 3 : 2, а также около 15% ацетоксигрупп. Более подробное исследование показало, что получение трис-(триорганосилил) антимонов из триалкилалкоксисиланов

и трихлорида сурьмы (по реакции (10)) требует довольно жестких условий:



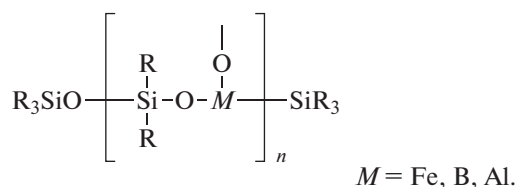
где  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

Образование трис-(триметилсилан) антимонов наблюдали при нагревании смеси триметилметоксисилана и трихлорида сурьмы в течение 12 ч в автоклаве при  $240^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  [19].

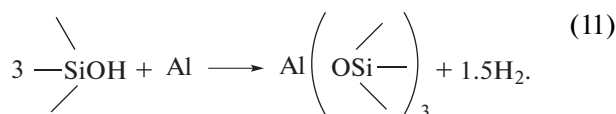
В [23] описаны органоэлементсилосаны, т.е. олигомерные и полимерные соединения, главная цепь которых состоит из атомов кремния, кислорода и других элементов (алюминий, бор, железо,



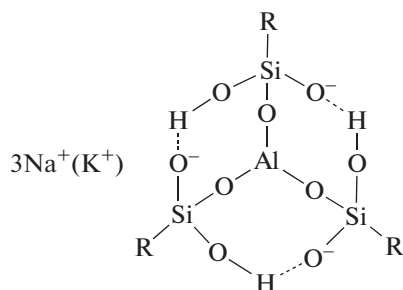
титан, фосфор и др.) и имеющие боковые органические радикалы следующей структуры:



Алюмосилоксаны можно получить и по реакции (11):



Водные или водно-спиртовые растворы так называемых “силиконатов” щелочных металлов  $\text{RSi(OH)}_2\text{OM}$  или  $\text{HO[SiR(OH)}_x(\text{OM})_{1-x}\text{O}]_n$  ( $x = 0$  или 1), как известно [19], являются эффективными водоотталкивающими композициями. Однако высокая щелочность растворов этих соединений (рН не менее 12) препятствует их широкому применению. По данным [24], при растворении металлического алюминия в растворах “силиконатов” выделяется водород и образуются “алюмосиликонаты” щелочных металлов (реакция (11)). При соотношении  $\text{Si} : \text{Al} = 1 : 3$  получается белоснежное гигроскопичное вещество, которое примерно соответствует по составу соединению  $[\text{RSi(OH)(OM)O}]_3\text{Al}$ , и ему приписана следующая циклическая структура [19]:



Оптимальные области стабильности растворов этого соединения лежат при значениях рН 3–4 и выше 10. Изменяя соотношение  $\text{Si} : \text{Al}$  в растворах и добавляя кислоты, можно получить растворы “алюмосиликоновых” соединений, которые стабильны в широком диапазоне значений рН и превосходят по водоотталкивающему действию композиции на основе силиконатов щелочных металлов.

Из вышесказанного можно видеть, что в водном растворе, при наличии в растворе соединений металлов, кроме гидролиза органосиланов (до силанолов), с последующей поликонденсацией, приводящей к образованию силоксановых олигомеров/полимеров, возможен синтез метал-

лосилоксановых соединений, с устойчивой к гидролитическому расщеплению связью  $\text{Me-O-Si}$ .

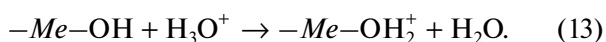
Таким образом, органосиланы и органосиланолы реагируют с металлами с образованием металл-кремнийорганических соединений и, по-видимому, способны взаимодействовать с поверхностью не только минеральных наполнителей в композитах, но и с поверхностями металлов.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНОСИЛАНОВ С ПОВЕРХНОСТЯМИ МЕТАЛЛОВ

Теории, объясняющие действие силанов [4, 26, 27], и особенно, теория химической связи [26, 27] применимы при описании взаимодействий органосиланов, как с поверхностями минеральных наполнителей (стекло, оксид кремния, углерод и т.д.) в композиционных материалах, так и с поверхностями металлов. В случае применения силанов на конструкционных металлах (Al, Fe, Ti и др.) показано [27–29], что силаны способны улучшать адгезию и водостойкость широкого ряда полимерных покрытий, как при модификации поверхности, так и при введении силанов в матрицу полимера. В случае адсорбции силанов на металлы также часто предполагают наличие химического связывания силанолов с гидроксильными группами поверхности [3, 29, 30] и образование ковалентных связей  $\text{Me-O-Si}$  [28]. В случае адсорбции на поверхности металлов, большое значение имеет ориентация молекул силана. Было показано [31–33], что для металлических поверхностей, так же, как и для поверхности стекла, кислотно-основные взаимодействия играют важную роль в адгезии. Для ионогенных полимерных покрытий считают [34], что наилучшая адгезия наблюдается в случае взаимодействий полимеров, несущих кислотные группы с поверхностями, имеющими основные свойства. Кислотность рассматривается в терминах кислот Льюиса и теории “жестких” и “мягких” кислот и оснований Пирсона [35]. Этот подход может быть правомочен и в случае адсорбции органосиланов на поверхности металла.

В литературе установлено [3], что силаны эффективны в композитах, содержащих кислотные и нейтральные наполнители, такие как двуокись кремния, стекло и окись алюминия. Значительно менее действенны силаны при контакте с щелочными поверхностями (Mg, асбест и углекислый кальций). Поверхности различных металлов, окислов и силикатов также по-разному взаимодействуют с органическими адгезивами. Поверхностный слой этих материалов обогащен гидратированными гидроксильными группами, находящимися в равновесии с электролитом или атмосферной влагой. На гидроксильированной поверхности возможно установление протекание

следующих кислотно-основных равновесий (реакции (12), (13)):



На поверхности, при этом, присутствуют, как отрицательно (по (12)), так и положительно (по (13)) заряженные группы, количество которых определяется кислотностью раствора. Значение рН, при котором заряд поверхности равен 0, называют изоэлектрической точкой поверхности (ИЭТП). Если рН поверхности в водной среде выше, чем ИЭТП, она заряжена отрицательно, если ниже – положительно.

Аналогично этому, состояние ионогенных (способных к диссоциации) групп в водном растворе (таких, например, как  $-SiOH$ ,  $-NH_2$  и др.) определяется величинами рН раствора и  $pK_a$  для данной группы. Если рН раствора выше, чем  $pK_a$  рассматриваемой группы, то большая часть таких групп существует в растворе в диссоциированном виде (например  $-SiO^-$ ), если же  $pH < pK_a$  – в недиссоциированном ( $-SiOH$ ).

Стабильная адсорбция возможна только в том случае, если поверхность адсорбента и функциональная группа адсорбата имеют заряды противоположенных знаков [36].

Так, в случае модификации аminosиланом поверхности алюминия наблюдали увеличение водостойкости эпоксидных покрытий [3, 29, 37]. Однако поведение Al в растворе аминопропилсилана существенно отличается от поведения титана и железа. Если последние устойчивы в модифицирующем растворе, то оксид алюминия растворяется в растворе аminosилана, причем скорость растворения уменьшается при снижении рН [32, 38]. Структура пленок (исследованных ИК-спектроскопией), получаемых модификацией алюминия при рН 6 была такой же, как на титане и железе в аналогичных условиях, т.е. на поверхности металла наблюдали образование силоксановых олигомеров. При более высоких значениях рН пленки на алюминии существенно отличались от пленок на железе и титане. При рН 8.5 наблюдали слабое растворение оксида, при этом авторы [90] предполагали образование алюмосилоксановых полимеров, подобных описанным в предыдущей части. Увеличение рН до 10.4 приводит к растворению оксида и к возможному образованию алюмосилоксанов [32].

Пленки аминопропилсилана, нанесенные в нейтральном электролите, представляют собой слой силоксановых полимеров толщиной 5 нм, способных ингибировать гидратацию окисной пленки (согласно эллипсометрическим данным). В течение 2 ч толщина окисной пленки на модифицированных образцах была очень маленькой –

около 10 нм (на немодифицированных – 200 нм). Эти результаты показывают, что органосилановые праймеры, такие как АПС, могут не только улучшать водостойкость адгезионных соединений, но и ингибировать гидратацию поверхностного оксида металла [38, 39].

При ориентации силановых молекул силанольными группами к поверхности, возможно образование ковалентных связей  $Me-O-Si$ . Впервые авторы [40] при модификации поверхности стали силанами, определили с помощью вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС) наличие связей  $Fe-O-Si$  (пик  $(FeOSi)^+$ ). Однако, наличие ковалентного связывания было зафиксировано только для 3-глицидилоксипропилтриэтоксисилана (3-ГПС) при нанесении его из 1% водного раствора. При использовании аминосодержащих силанов наличие связей  $Fe-O-Si$  не было обнаружено в широком ряду концентраций (0.01–10%). Авторы [41] использовали туннельную электронную спектроскопию для исследования взаимодействия АПС и винилтриэтоксисилана (ВТЭС) с поверхностью железа. Для винилтриэтоксисилана (ВТЭС) было определено образование связей  $Fe-O-Si$  и наличие цепочек  $Si-O-Si$ , что говорит об образовании силоксановых полимеров, ковалентно связанных с поверхностью. Модификация стали АПС не приводила к образованию ковалентных связей, что авторы связывали с предположением о наличии водородного связывания с поверхностью субстрата. В [42] при нанесении на поверхность стали диаминофункционального силана  $(OCH_3)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$  из раствора в толуоле с использованием ВИМС зафиксированы пики  $(FeOSi)^+$ , что указывает на наличие связей  $Fe-O-Si$ . Полученные результаты, по мнению авторов [42], говорят о возможности образования ковалентных связей с поверхностью металла при нанесении силана, даже в условиях недостатка воды (например, из раствора в органическом растворителе или при введении силанов в покрытие). В литературе имеются также сведения о связывании силанов с поверхностью Al через связи  $Al-O-Si$  [43] и с Ti с образованием  $Ti-O-Si$  связей [44]. Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (ФП-ИК) показано [45], что при нанесении на сталь из водно-метанольного раствора и из чистого силана химическую связь образует достаточно широкий ряд органосиланов (фенильный, метильный, эпокси- и пр.). При нанесении аминопропилтриэтоксисилана на поверхность металлического хрома из 1% раствора в воде, образуется слой, толщиной 10 А, т.е. примерно соответствующий статистическому монослою [46].

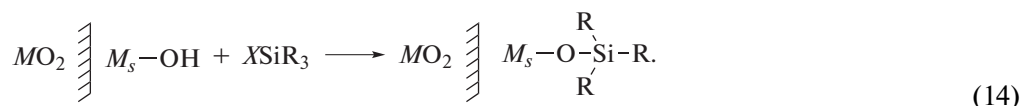
Таким образом, представленные в литературе данные показывают возможность существования



химических связей между металлом и силановым подслоем. Однако остается неясным, какие факторы влияют на образование таких связей и на промотирующее адгезию действие силанов.

В [47] изучали формирование кремнийорганических слоев, полученных на основе органосиланов на поверхностях диоксидов титана и циркония. Адсорбенты получали реакциями порошков неперистого диоксида титана (рутил и анатаз) и диоксида циркония (моноклинный) с пятью кремнийорганическими гидридами общей формулы  $R\text{SiH}_3$ , где  $R = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ;  $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ;  $(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  и  $(\text{CH}_2)_8\text{SiH}_3$ . Характеристики полученных поверхностей изучали методами ФП-ИК, термогравиметрического анализа (ТГА) и химического анализа. Авторы установили, что приготовленные адсорбенты демонстрируют высокую плотность прививки органических молекул, что указывает на образование плотно упакованных самоорганизующихся монослоев на поверхности оксидов металлов (уравнение (14)). Была исследована серия из девяти адсорбентов, содер-

жащих различные функциональные возможности и приготовленных из оксидов различных металлов. Основное внимание было уделено оценке роли концевых функциональных групп в адсорбционных свойствах самоорганизующихся монослоев. Формирование поверхностного слоя на основе  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiH}$  на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  приводило к плотноупакованному монослою с заполнение 3.5–4.4 молекулы/нм<sup>2</sup>, с высокоупорядоченными алкильными группами. Формирование слоя на основе  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , обеспечивало другую плотность прививки, а именно ~1.5 молекул/нм<sup>2</sup>, однако, авторы определили, что молекулы на поверхности были “довольно разупорядоченными” [47]. Учитывая, что плотность гидроксильных групп составляет 8 и 12 групп/нм<sup>2</sup> для диоксидов титана и циркония, а соответственно, авторы [47] полагают, что только небольшая часть поверхностных гидроксильных групп связана с молекулами силана. На поверхности протекает реакция (14):



Оценивали устойчивость полученных монослоев, определяя их гидролитическую стабильность. Для этого гидролитическую стабильность полученных  $\text{C}_{18}$ -монослоев изучали в статических условиях при 25 и 65°C с использованием смесей вода-тетрагидрофуран (ТГФ) с рН от 1 до 10. Потеря привитого материала из-за гидролиза определялась с помощью химического анализа и термогравиметрический анализ (ТГА). Значительного гидролиза монослоев при 25°C (за исключением  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  не наблюдали.

Для удобства анализа данных степень гидролиза для всех монослоев определяли в соответствии с (15):

$$\theta_{\text{гидр}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (15)$$

где  $\rho$  – плотность прививки после гидролиза, а  $\rho_0$  – плотность прививки до гидролиза.

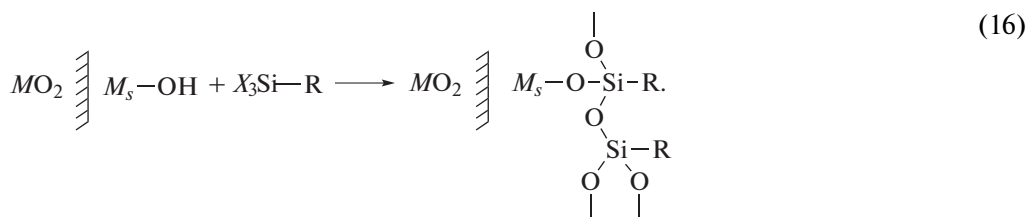
Полученные результаты показали, что через 50 ч эксперимента гидролиз поверхностного слоя прекращается [47].

Для монослоев, полученных на основе  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  была определена невысокая гидролитическая стабильность. Даже при нейтральном рН и 25°C монослои гидролизуются практически полностью ( $\theta > 0.9$ , как для  $\text{TiO}_2$ , так и для  $\text{ZrO}_2$ ) за 3–24 ч. Использование кислых или

основных растворов приводит к еще большей скорости гидролиза [47].

Авторы полагают, что монослои монофункциональных силанов формируются из-за образования силоксановых ( $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ ) связей с атомом металла ( $\text{M}$ ) в оксиде металла (уравнение (14)). Однако силоксановая связь стабильна только когда  $\text{M} = \text{Si}$  и не столь устойчива для  $\text{M} = \text{Ti}$  и  $\text{Zr}$ . По-видимому, с помощью реакции (14) можно получить монослои с высоким покрытием поверхности, но вряд ли можно ожидать хорошей стабильности этих поверхностей при контакте с водой или водно-органическими растворами [47]. Адсорбционные свойства изученных органосиланов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота [45]. Все полученные изотермы адсорбции относились к изотермам физической адсорбции (тип II в соответствии с классификацией, предложенной Брунауером с соавт. [48, 49] и ИЮПАК [50]) (рис. 3) и в области относительных давлений  $p/p_0 \sim 0.05-0.3$  укладывались в уравнение БЭТ.

Авторы считают, что при модификации металлоксидных подложек органосиланами, последние химически взаимодействуют с поверхностью в соответствии с (16):



В работе [51] изучали свойства поверхностных слоев, формируемых на поверхности углеродистой стали при нанесении органосиланов из раствора в толуоле и из паровой фазы (влажный воздух, RH в интервале от 0 до 95%). Использовали моноэтоксисилан, тетраэтоксисилан и ди- и трихлорсиланы. Установлено, что при модифицировании на поверхности образуются силиконовые пленки, толщиной несколько молекулярных слоев, не имеющие барьерных свойств. Исследовали электрохимические свойства модифицированных поверхностей стали. Для образцов, модифицированных во влажном воздухе, поляризационные характеристики сопоставляли с толщиной адсорбционного слоя воды на поверхности металла при модифицировании. Из полученных результатов следовало, что уменьшение влаги, адсорбированной поверхностью, способствует росту анодной поляризации стали. Кроме того, показано, что защитная (т.е. соответствующая

меньшему анодному току растворения металла) способность поверхностного силиконового слоя связана с количеством легко гидролизуемых групп: один слой, на основе моно-алкокси-(или хлор-)силана состоит из поверхностных мономеров, на основе ди-алкоксисилана – из димеров, три-алкоксисилана – из силиконового линейного полимера, на основе тетраэтоксисилана – слой состоит из сетчатого полимера, либо происходит полимеризация с увеличением толщины пленки [99]. Авторы полагают, что степень поверхностной полимеризации силиконов коррелирует с увеличением поляризационного сопротивления анодному процессу из-за закрепления поверхностных атомов металла.

Было показано, что при адсорбции силанов из паровой фазы для образования линейного полимера необходимо наличие адсорбционной воды на поверхности металла. При этом, избыток воды на поверхности нежелателен, поскольку из-за гидролиза и полимеризации силанов снижается общее количество реакционных групп в молекулах силана и, следовательно, количество хемосорбционных связей  $\text{Me-O-Si}$ . Кроме того, установлено, что введение силана в покрытие менее целесообразно, чем модификация поверхности из-за гидролиза молекул силана влагой, содержащейся в покрытии и, из-за этого протекания полимеризации внутри покрытия без выхода на поверхность металла [51].

Таким образом, молекулы органосиланов способны взаимодействовать с поверхностью металла, конденсируясь, как с гидроксильными поверхностными группами, так и с силанольными фрагментами соседних гидролизованных силановых молекул и формируя прочно связанные с поверхностью силиконовые слои. Однако интерес представляет информация о закономерностях адсорбции органосиланов на поверхностях металлов.

### ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ОРГАНОСИЛАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

С использованием отражательной ИК-спектроскопии исследовали [52, 53] адсорбцию на углеродистой стали винилтриэтоксисилана (ВТЭС) и триметилэтоксисилана (ТМЭС) (органосиланы отличались друг от друга количеством легко гидролизуемых этоксигрупп: ВТЭС – 3 группы, ТМЭС – 1 группа) из 0.25 М раствора силана в то-

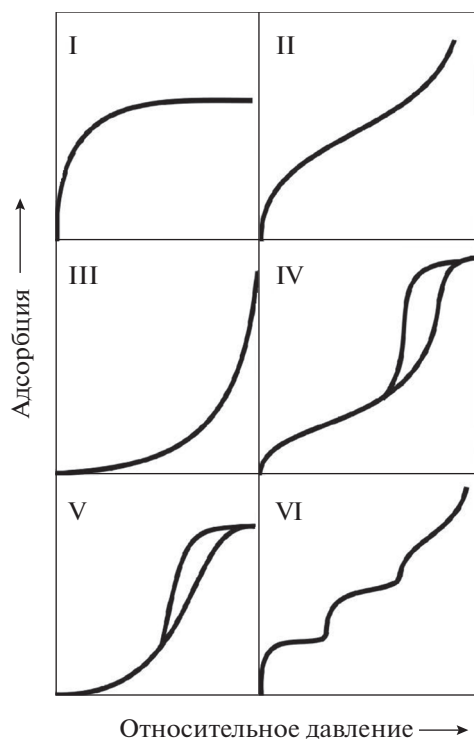


Рис. 3. Пять типов изотерм адсорбции (I–V) по классификации Брунауэра [48, 49] и ИЮПАК [50] и ступенчатая изотерма (тип VI).

луоле. Было показано, что при модификации поверхности стали силанами структура поверхностных слоев похожа на структуру слоев, сформированных на поверхности при модификации стекла [54]. Так, ИК-спектр поверхности стали, обработанной винилтриэтоксисилоном, содержал ряд полос, отнесенных к винилсилоксану, образующемуся при гидролизе и конденсации молекул ВТЭС, что указывало, по мнению авторов [52, 53], на хемосорбцию силана на поверхности стали. Полосы при  $1411$  и  $1585\text{ см}^{-1}$  относили к колебаниям двойной связи  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , при  $2961\text{ см}^{-1}$  — к колебаниям связей  $\text{C}-\text{H}$  и винильной группы. Полоса при  $770\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей кремний–углерод, а при  $905\text{ см}^{-1}$  к колебаниям связей мостикового атома кислорода фрагмента  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Кроме того, в спектре наблюдали малоинтенсивную полосу при  $950\text{ см}^{-1}$ , лежащую в области колебаний  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$  [53], что указывало на образование химических связей силоксанового слоя с поверхностью металла. В отличие от винилтриэтоксисилана, триметилэтоксисилан адсорбируется незначительно. В ИК-спектре наблюдали интенсивные полосы толуола ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), адсорбированной воды ( $3400\text{ см}^{-1}$ ), адсорбированного углекислого газа ( $2400\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы, соответствующие колебаниям групп поверхностного оксида и гидроксида железа (лежащие в области:  $400-800\text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность зафиксированных сигналов указанных соединений для ТМЭС в 10–50 раз выше аналогичных полос в спектре, соответствующем ВТЭС. Таким образом, ИК-спектроскопически показано, что при адсорбции ВТЭС на поверхности стали образуется винилсилоксановый олигомер. ТМЭС, имеющий только одну гидролизуемую группу адсорбируется незначительно. Эллипсометрическое изучение адсорбции силанов на железе показало [39] увеличение толщины поверхностного слоя (вплоть до 20 нм) с ростом концентрации толуольного раствора, как в случае ВТЭС, так и при использовании ТМЭС (рис. 4). Однако, при последующем отмывании образца с адсорбированным ТМЭС в чистом толуоле, толщина оставшегося адсорбированного слоя составила менее 5 нм, что указывало, по мнению авторов, на физическую адсорбцию большей части силановых молекул.

Изотермы адсорбции на металлах, полученные эллипсометрически (рис. 4), показывают увеличение толщины поверхностного слоя, как в случае ВТЭС (кривые 3, 4), так и при использовании ТМЭС с ростом концентрации толуольного раствора (кривые 1, 2). Однако при последующем отмывании образца с адсорбированным ТМЭС толщина слоя адсорбата составила менее 5 нм, что указывает на его физическую адсорбцию на металле. На основании этих данных можно предполагать,

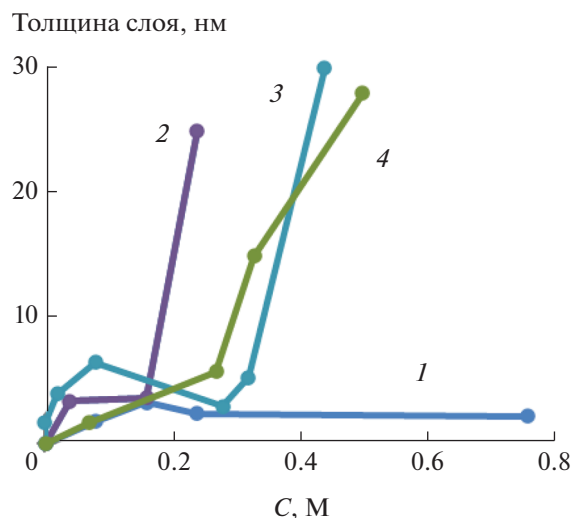


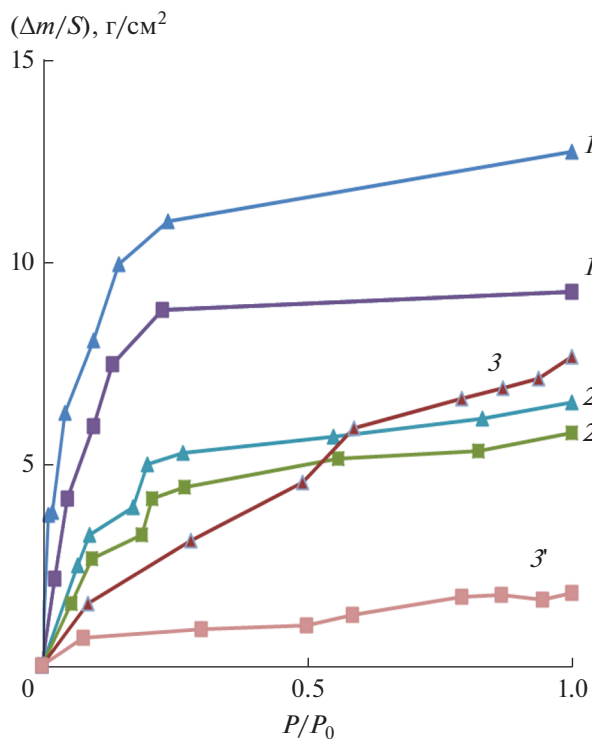
Рис. 4. Изотермы адсорбции силанов: ТМЭС (1, 2) и ВТЭС (3, 4): на алюминии (1, 3) и железе (2, 4). Эллипсометрия.

что триэтоксисилан адсорбируется из толуольного раствора на поверхности металла многослойно, в то время, как в случае адсорбции моноэтоксисилана наблюдали монослойное или домонослойное заполнение поверхности металла.

Описанные выше результаты позволяют предполагать, что триэтоксисилан адсорбируется на стали многослойно, образуя на поверхности линейный полимер (олигомер), в то время, как моноэтоксисилан при сорбции из толуольного раствора образует либо связанные с поверхностью одной металл-силоксановой связью мономеры, либо не адсорбируется. В любом случае, на поверхности образуется адсорбционный слой, толщиной монослой или менее [53].

Кроме того, исследовали адсорбцию органосиланов на алюминии [39]. Выше показано с использованием эллипсометрии, что моноэтоксисилан ТМЭС адсорбируется монослойно в широком интервале концентраций (рис. 4, кривая 1). Триэтоксисилан (ВТЭС) образует на А1 силоксановый полимер толщиной 18–20 нм при концентрации ВТЭС 0.25 М (рис. 4, кривая 3). Методом пьезокварцевого взвешивания изучали адсорбцию этоксисиланов из их паров и водных растворов на поверхности свеженанпыленного алюминия. Использовали следующие этоксисиланы:  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АПС), винилтриэтоксисилан (ВТЭС), фенилтриэтоксисилан (ФТЭС) и триметилэтоксисилан (ТМЭС) [39]. Получены изотермы адсорбции из паровой фазы и показано наличие на поверхности обратимо и необратимо адсорбированного вещества (рис. 5).

Установлено, что толщина обратимо сорбированной части соответствует 1.4–3 статистическим



**Рис. 5.** Изотермы обратимой (1–3) и необратимой (1'–3') адсорбции силанов на алюминии [39]: 1 – аминопропилтриэтоксисилан (АПС); 2 – фенилтриэтоксисилан (ФТЭС); 3 – винилтриэтоксисилан (ВТЭС). Адсорбция из паровой фазы (вакуум). Пьезокварцевое взвешивание.

монослоям. Толщина необратимо сорбированной части силана составила около 1 монослоя. Кроме того, показано [39], что изотермы адсорбции описываются уравнениями Ленгмюра (уравнение (17)) и БЭТ (уравнение (18)).

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (17)$$

где  $b$  – константа,  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбатом,  $\theta = V/V_m$ ,  $V$  – количество вещества, адсорбированное при рабочем давлении.

**Таблица 1.** Величины “посадочных площадок” молекул этоксисиланов при адсорбции на поверхность свеженапыленного алюминия, определенных с использованием уравнений БЭТ и Ленгмюра [39]

Адсорбат	S, нм <sup>2</sup> /мол	
	по уравнению БЭТ	по уравнению Ленгмюра
ВТЭС	0.77	0.65
АПС	0.40	0.32
ФТЭС	0.94	0.52
ТМЭС	0.33	0.31

нии  $P$ ,  $V_m$  – количество вещества, необходимое для монослойного заполнения.

$$P/(P - P_s)V = 1/V_m C + (1 - C)/V_m C P/P_s, \quad (18)$$

где  $P_s$  – давление насыщенных паров,  $C$  – константа.

С использованием обоих уравнений, рассчитаны величины “посадочных площадок” молекул силанов ( $S$ ), которые приведены в табл. 1 [53].

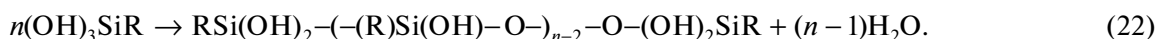
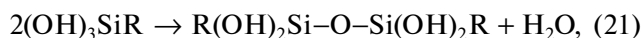
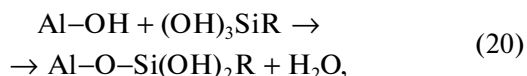
Значения, полученные при использовании обоих уравнений, близки (за исключением ФТЭС) и согласуются с данными [52]. По мнению авторов, величины посадочных площадок могут указывать на различное расположение молекул силанов на поверхности. Так, относительно большие величины  $S$  для силанов с неопредельными группами ( $R = -CH=CH_2$ ;  $-C_6H_5$ ) указывают на их плоскостную ориентацию к металлу вследствие дополнительного взаимодействия  $\pi$ -электронов органического радикала с поверхностью, подобно описанной в литературе [12].

С использованием уравнения БЭТ проведена оценка энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью алюминия. Величины теплот адсорбции составили 2.31; 1.75; 1.86 и 1.66 ккал/моль для аминопропилтриэтоксисилана (АПС), винилтриэтоксисилана (ВТЭС), фенилтриэтоксисилана (ФТЭС) и триметилэтоксисилана (ТМЭС) соответственно. Низкие значения теплот адсорбции указывают на наличие слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий (водородных связей) [53], возникающих при адсорбции этоксисиланов на металл из паровой фазы.

Представленные в [39] результаты указывают, по мнению авторов, что необходимым условием ковалентного связывания молекул силана с поверхностными атомами металла (образование мостиковых металл-силоксановых связей Al–O–Si) является присутствие на поверхности адсорбированной воды. Авторы полагают, что при адсорбции силан хемосорбируется, причем механизм адсорбции в присутствии воды включает гидролиз (реакция (19)) с образованием силанола, и конденсацию последнего с гидроксильными группами поверхности (реакция (20)). Увеличение количества адсорбированной воды приводит к росту поверхностной концентрации молекул силанола и, следовательно, количества хемосорбата. На поверхности происходит конкурирующая адсорбция молекул силана и воды. При этом силан вытесняет воду с поверхности, что было подтверждено данными по изучению адсорбции воды на силанированную поверхность металла. Так, пьезокварцевым микровзвешиванием установлено, что наличие на поверхности алюминия предварительно адсорбированного силана (один монослой ТМЭС) ведет к уменьшению адсорб-

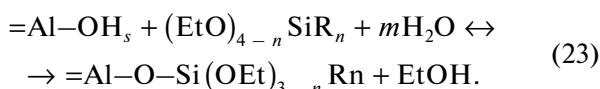


ции воды, т.е. происходит гидрофобизация поверхности.



Для изучения взаимодействия силанов с обводненной поверхностью металла, алюминий, напыленный на рабочий элемент пьезокварцевого резонатора, предварительно выдерживали в парах H<sub>2</sub>O (при различных относительных давлениях), после чего удаляли (откачкой в вакууме) физически сорбированную воду, вводили в систему пары силанов и измеряли их адсорбцию. Установлено, что предварительная адсорбция небольших количеств воды ( $P/P_{0H_2O} \approx 0$  значительно снижает как обратимую, так и необратимую адсорбцию триметилэтоксисилана (ТМЭС) (рис. 6а) и винилтриэтоксисилана (рис. 6б). Это может быть вызвано блокированием водой активных центров адсорбции на поверхности металла.

Повышение содержания воды на поверхности в интервале  $P/P_{0H_2O} = 0.2-0.5$  приводило к пропорциональному росту количества адсорбированного силана (рис. 6а, кривые 3, 4 и рис. 6б). Увеличение адсорбционной способности силанов с повышением количества H<sub>2</sub>O<sub>адс</sub> может быть вызвано гидролизом связей  $-Si-OEt$  и образованием алюмосилоксановых адсорбционных соединений  $R-Si-O-Al$  с ковалентными связями (реакция (23)).



При адсорбции силанов на обводненной поверхности возможно протекание реакций (19)–(22).

Расчет возможной потери массы из стехиометрии реакций (19)–(22) (удаление вакуумированием летучих продуктов) показал, что реальная потеря (при введении в систему паров силана) более чем в 5 раз превосходит рассчитанную. Последнее может быть объяснено десорбцией предварительно нанесенной воды при адсорбции силана. Полученные данные указывали на то, что силаны при адсорбции разрушают структуру фазовой пленки воды на поверхности (на алюминии при  $P/P_{0H_2O} = 1$  может находиться от 2 до 15 необратимо адсорбированных молекулярных слоев воды [52]) и вытесняют H<sub>2</sub>O<sub>адс</sub> в паровую фазу.

Кроме того, пьезокварцевым микровзвешиванием проведено исследование адсорбции силанов в водных растворах (рис. 7) и показано, что количество необратимо адсорбированного силана в этом случае составило 5–30 статистических

монослоев: ВТЭС – 30; ФТЭС – 10; ТМЭС – 5 монослоев. Наибольшей адсорбционной способностью обладает винилтриэтоксисилан; два–три молекулярных слоя олигомеров винилсилоксана образуется на поверхности алюминия уже при

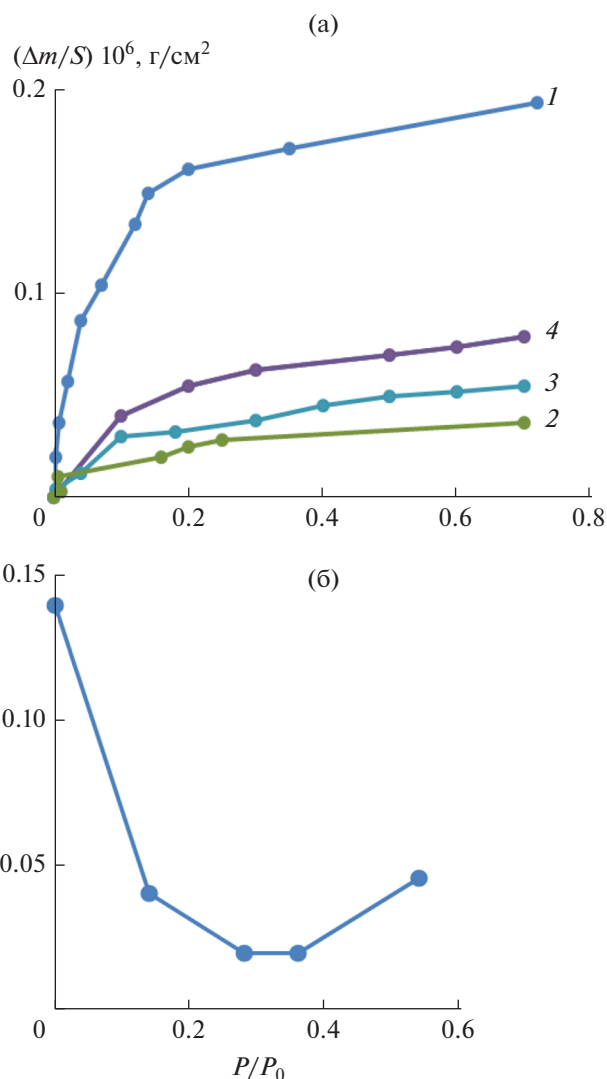


Рис. 6. (а) Изотермы необратимой адсорбции ТМЭС на алюминии, предварительно выдерживаемом в парах воды при  $P/P_{0H_2O}$ : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.5. (б) Количество необратимо адсорбированного ВТЭС на алюминии, предварительно выдержанном в парах H<sub>2</sub>O в зависимости от  $P/P_{0H_2O}$ .

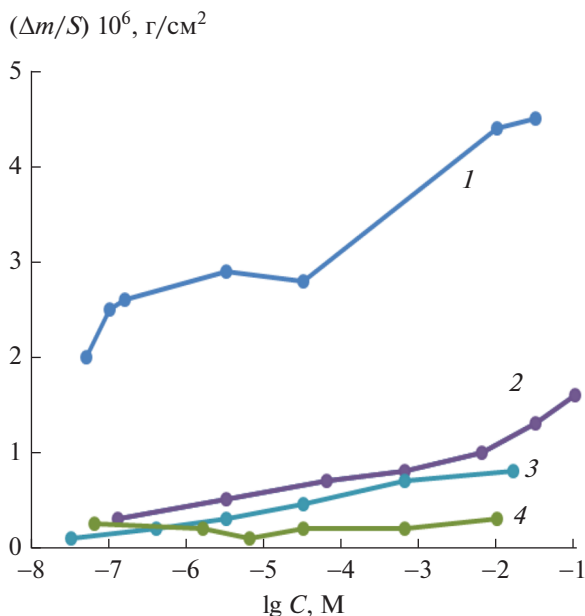


Рис. 7. Изотермы адсорбции силанов на алюминий из водного раствора. 1 – ВТЭС; 2 – АПС; 3 – ТМЭС; 4 – ФТЭС.

концентрации  $10^{-8}$  М. Наименьшую адсорбционную способность наблюдали в случае фенил-содержащего силана.

Небольшая адсорбция ФТЭС обусловлена его низкой растворимостью в воде. При  $[ФТЭС] > 10^{-5}$  М уже практически не наблюдали зависимость количества адсорбированного силана от концентрации, что было подтверждено эллипсометрически [39].

Кроме изучения адсорбционных свойств органических силанов, в [39] проведено исследование влияния адсорбционных пленок силанов на коррозионные свойства алюминия и полученные результаты указывают на то, что монослойная хемосорбция силана способна уменьшать в 1.5–2 раза скорость взаимодействия металла с водой (рис. 8). По степени ингибирования гидратации оксидной пленки авторы расположили силаны в следующий ряд: ВТЭС > ФТЭС > АПС > ТМЭС.

Наибольший эффект наблюдали для триэтоксисиланов, способных образовывать поверхностные линейные силоксановые цепи:

$=Al-O-Si(R)-O-Si(R)-O-Al=$  или связывать соседние атомы алюминия на поверхности. ТМЭС, не способный к поликонденсации, проявляет наименьшее ингибирующее действие. Таким образом, силан по мнению авторов [39] при хемосорбции разрушает фазовую пленку воды и предотвращает гидратацию  $Al_2O_3$ , что может приводить к ингибированию коррозионных процессов на межфазной границе металл–полимер-

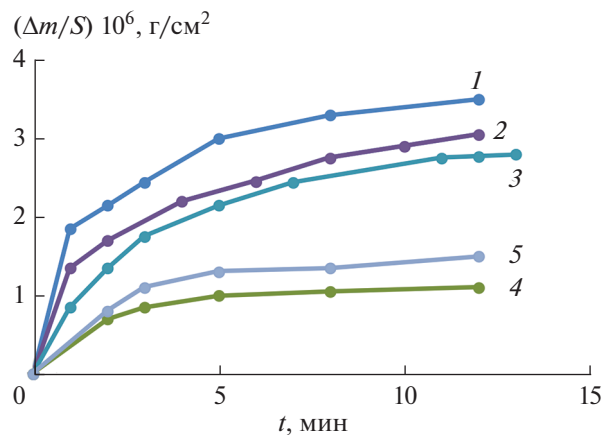


Рис. 8. Кинетика гидратации оксидной пленки на модифицированном силанами алюминии: 1 – без модификации; 2 – МТЭС; 3 – АПС; 4 – ВТЭС; 5 – ФТЭС.

ное покрытие. Кроме того, авторы [39] исследовали влияние степени заполнения силаном поверхности металла на адгезию и водостойкость полимерных покрытий в модельной системе алюминий–эпоксидная смола. Использовали аминопропилтриэтоксисилан (АПС), известный промотор адгезии эпоксидной смолы [3]. Силан наносили на поверхность металлической фольги из паровой фазы, контролируя его количество пьезокварцевым микровзвешиванием в соответствии с изотермой адсорбции при различных относительных давлениях силана. Далее на металл наносили эпоксидную смолу и после отверждения полимера измеряли прочность адгезионного соединения металл–полимер (рис. 9).

Было установлено, что наибольшую адгезию имели образцы, на которых был адсорбирован АПС со степенью заполнения поверхности силаном  $\theta = 0.3$  монослоя. Адгезионная прочность была в 2–2.5 раза выше, чем у немодифицированных образцов (т.е. без предварительно адсорбированного аминсилана). Увеличение степени заполнения поверхности (до  $\theta = 1$  монослой) силаном приводит к уменьшению адгезионной прочности, что по мнению авторов обусловлено тем, что за адгезию полимера к металлу отвечает связывание через небольшое количество наиболее активных адсорбционных центров поверхности металла.

Предварительное обводнение силанированной поверхности (т.е. выдерживание фольги с нанесенным силаном в насыщенных парах воды перед нанесением эпоксидного покрытия) приводило к увеличению адгезии с ростом степени заполнения поверхности алюминия силаном (рис. 9, кривая 3). При нанесении АПС из водного раствора величина адгезионной прочности в 2–2.5 раза превышала значение для немодифицированного металла и мало зависела от концентра-



ции модифицирующего раствора [39]. Показано также, что хемосорбция силана определяется количеством предварительно адсорбированной на поверхности воды [39]. Кроме того, установлено [39], что на поверхности алюминиевой фольги находится адсорбированная вода, не удаляемая вакуумированием, в количестве, необходимом для химического связывания лишь части силана ( $\theta < 0.3$ ). Адгезия обеспечивается ковалентно связанными с поверхностью алюминия молекулами АПС (связи  $Al-O-Si-R-NH-C-$ ) и взаимодействием функциональных групп (эпокси-, амино- и др.) полимерного покрытия с активными центрами поверхности металла. Увеличение степени заполнения поверхности алюминия молекулами силана ( $\theta > 0.3$ ), не имеющими химических связей с поверхностью (силан адсорбирован физически вследствие недостатка воды на поверхности алюминия), препятствует образованию адгезионных связей между функциональными группами эпоксидного покрытия и металлом. Молекулы силана, не образующие ковалентных связей с оксидно-гидроксидной пленкой поверхности алюминия, являются антиадгезантами в системе  $Al$ –силан–эпоксидная смола. Выдерживание силанированной поверхности алюминия в парах воды приводит к образованию ковалентных связей для всех адсорбированных молекул силана. При этом адгезионная прочность с увеличением количества силана постоянно увеличивается (не снижается) (рис. 9, кривая 3). Это, по мнению авторов, указывает на то, что за промотирование адгезии полимерного покрытия силанами отвечают молекулы (или конгломераты молекул), связанные с поверхностью алюмосилоксановыми связями  $Al-O-Si$  [39].

Изучение водостойкости эпоксидной смолы на алюминии, модифицированном АПС, показало, что поверхностный монослой хемосорбированного силана недостаточен для обеспечения высокой устойчивости адгезионного контакта к действию воды (полный отрыв от металлической поверхности покрытой 1 монослоем АПС – через 2 сут, без модификации поверхности органосилоном – через 1 сут). Модификация поверхности из водного раствора (с концентрацией силана, лежащей в интервале:  $10^{-4} \ll [AПС] < 0.017$  М) приводила к увеличению времени отслаивания (до 6 сут). Авторы [39] установили, что при концентрации модифицирующего раствора 0.017 М и более соединение сохраняло высокую адгезионную прочность после 20 сут испытаний. При этом на поверхности адсорбирован полимолекулярный силоксановый слой. На межфазной границе происходила диффузия эпоксидной смолы и аминосилосилана, ковалентное связывание компонентов модификатора и полимера (реакция (24)) и образование на межфазной границе “взаимопроникающих сеток” [55], ответственных за во-

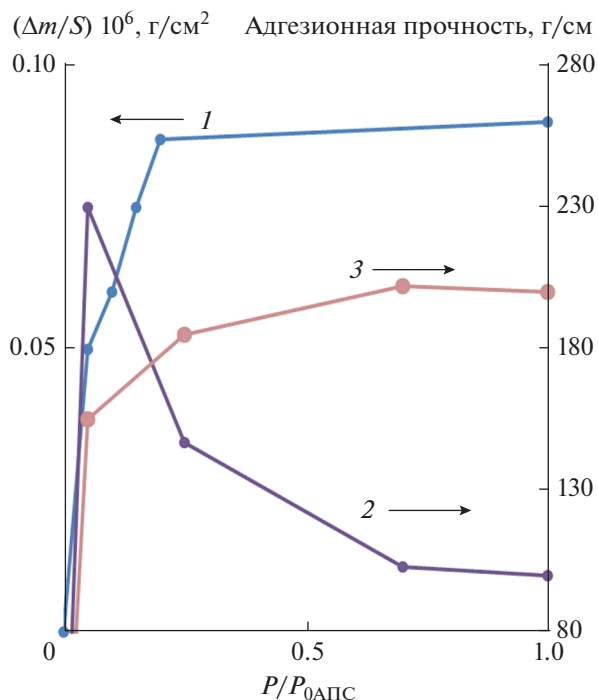
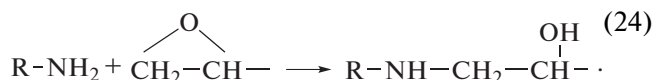


Рис. 9. Зависимость количества АПС на поверхности свеженапыленного алюминия (изотерма адсорбции) (1) и адгезионной прочности эпоксидной смолы (2, 3) на модифицированной АПС обезвоженной (откачкой в вакууме) алюминиевой фольге (2) и модифицированной АПС предварительно обводненной алюминиевой фольге (3) от  $P/P_{0AПС}$ .

достоинство адгезии полимерных покрытий на силанированных металлах [39, 53]:



Таким образом, авторами [39] установлено, что промотирование адгезии эпоксидного покрытия на алюминии в сухом состоянии вызывается только химически адсорбированными на поверхности алюминия молекулами аминосилана, а водостойкость адгезии эпоксидной смолы обеспечивается формированием переходного слоя на границе металл–полимер вследствие взаимопроницающей диффузии силоксановых олигомеров и эпоксидной смолы в приповерхностном слое и взаимодействия реакционноспособных групп полимера и силанового модификатора.

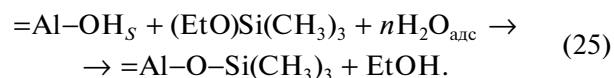
В [56] на поверхность алюминиевой фольги наносили аминосилан и оценивали влияние поверхностных аминосилоксановых слоев на коррозию и анодное растворение алюминия в водных растворах. Аминосилан наносили на поверхность алюминиевой фольги из 1% водного и толуольного растворов. Растворение алюминия оценивали, используя метод фотокалориметрического анализа. Количественная оценка выхода

гидратированных соединений алюминия в водный раствор с немодифицированной поверхности металла и с поверхностей, обработанных аminosиланами показала, что присутствие аминосодержащих кремнийорганических промоторов адгезии на поверхности алюминия приводит к повышению растворимости его гидроксо соединений в воде. Этот эффект авторы объясняли повышением рН в приповерхностном слое раствора [56].

В подтверждение вышесказанного в работе [57] показано, что аminosилоксановый слой на алюминии не ингибирует, а активирует анодное растворение металла в хлорид-содержащих электролитах. В работах [52, 58–60] активирование анодного растворения металла аminosилановым слоем объяснили с позиций электростатических взаимодействий на поверхности в хлоридсодержащих растворах и продемонстрированными возможностями изменения заряда поверхности при формировании поверхностных слоев, несущих ионогенные группы разной природы. Постулируется, что отрицательно заряженный слой ингибирует депассивацию и локальную коррозию металла, а положительно заряженный – повышает склонность к протеканию этих процессов, поскольку депассивация пассивирующихся металлов определяется количеством адсорбированных анионов-депассиваторов – хлорид-ионов [61]. Положительный заряд поверхности (формирование поверхностного слоя, несущего положительно заряженные группы, (например, аминогруппы, способные протонироваться:  $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$ ), способствует по электростатическим причинам адсорбции отрицательно заряженных хлорид-ионов, активирующих депассивацию и локальное растворение. Отрицательное зарядение (например, из-за диссоциации силнольных групп поверхностного слоя:  $(\equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+)$ ) препятствует адсорбции хлорид-ионов, ингибируя локальное растворение металла. На поверхности алюминия были синтезированы хемосорбированные силоксановые монослои [58–60], аналогичные по структуре пленкам Ленгмюра–Блоджетт [62] и несущие как отрицательно (имидоацетат- и сульфо-), так и положительно (аммоний-, amino-) заряженные группы и показали, что отрицательно заряженный слой ингибирует, а положительно заряженный – активирует депассивацию и локальную коррозию металла, поскольку положительное зарядение поверхности способствует, а отрицательное – препятствует адсорбции анионов-депассиваторов (хлорид-ионов) [61]. Рассчитаны плотность заряда и потенциал в плоскости ионогенных групп силоксанового слоя и показано, что обе эти величины функционально количественно связаны с критическим потенциалом питтингообразования и склонностью алюминия к депассивации в хлорид-содержащих

средах [58]. Предложенный в [52, 58–60] механизм депассивации металла подтверждается представленными в литературе данными [61, 63, 64].

В [52] исследовали влияние воды, находящейся на поверхности металла, на особенности адсорбции силанов на алюминии и на параметры формируемого поверхностного слоя. Исследуемую поверхность металла предварительно выдерживали в парах воды (при различных относительных давлениях), после чего удаляли (откачкой в вакууме) физически сорбированную воду и адсорбировали органосилан, снимая изотермы адсорбции. Было показано, что небольшое количество адсорбированной воды (предварительная гидратация при  $P/P_{0\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ ) значительно снижает как обратимую, так и необратимую адсорбцию триметилэтоксисилана (ТМЭС) (рис. 6а). Это может быть вызвано блокированием водой активных адсорбционных мест поверхности металла. Увеличение содержания воды на поверхности в интервале  $P/P_{0\text{H}_2\text{O}} = 0.2-0.5$  приводило к пропорциональному увеличению адсорбции силана, что может быть вызвано участием  $\text{H}_2\text{O}_{\text{алс}}$  в гидролизе связей  $-\text{Si}-\text{OEt}$  и образованием алюмосилоксановых адсорбционных соединений [39] в соответствии с (25):



Аналогичные данные получены для винилтриэтоксисилана (рис. 6б). Так же, как и в случае ТМЭС максимальную адсорбцию винилсилана наблюдали при отсутствии на поверхности адсорбированной воды. Авторы полагают, что приведенные экспериментальные результаты могут указывать на то, что адсорбция силанов из паровой фазы на оксидно-гидроксидную поверхность металла, не содержащую фазовой или адсорбционной пленки воды, происходит без гидролиза этокси-групп силанов. Адсорбция в этом случае определяется образованием водородных связей между атомами кислорода этокси-групп силана и гидроксидными группами поверхности металла. Повышение содержания адсорбированной воды приводит к увеличению степени гидролиза этокси-групп и адсорбции силана с образованием валентных связей  $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$ . Известно [12, 54, 65], что обычно адсорбция из водных и водно-органических растворов имеет многослойный характер. Однако, при изучении адсорбции силанов на алюминии из паровой фазы в присутствии на поверхности нескольких монослоев воды  $P/P_{0\text{H}_2\text{O}} < 0.5$  многослойного заполнения поверхности молекулами силана не наблюдали. Это может быть вызвано тем, что для гидролиза силана, поликонденсации с образованием силоксанового олигомера/полимера необходим значительный

избыток воды на поверхности металла [39]. При относительных давлениях воды, близких к давлению насыщенного пара, на поверхности алюминия может находиться от 2 до 10 необратимо адсорбированных молекулярных слоев воды [66], а при  $P/P_{\text{OH}_2\text{O}} \leq 0.7$  на поверхности металла адсорбируется необратимо около 5 монослоев воды (не удаляемых откачкой в вакууме до  $10^{-5}$  мм рт. ст.) [66].

Исследование адсорбции силанов на алюминии, предварительно выдержанном в парах воды (при  $P/P_{\text{OH}_2\text{O}} = 0.75$ ) показало, что избыток воды на поверхности алюминия приводит в случае ВТЭС и АПС не к привесу, а к потерям массы в системе  $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}_{\text{алс}}-\text{силан}$  относительно нулевой точки, за которую брали начальную массу алюминия с необратимо адсорбированной на нем водой [39]. Анализ изотерм адсорбции показал, что при введении силана в систему происходит изменение массы образца свеженапыленного алюминия, выдержанного в парах воды, что вызвано десорбцией  $\text{H}_2\text{O}_{\text{алс}}$  при адсорбции силана [40].

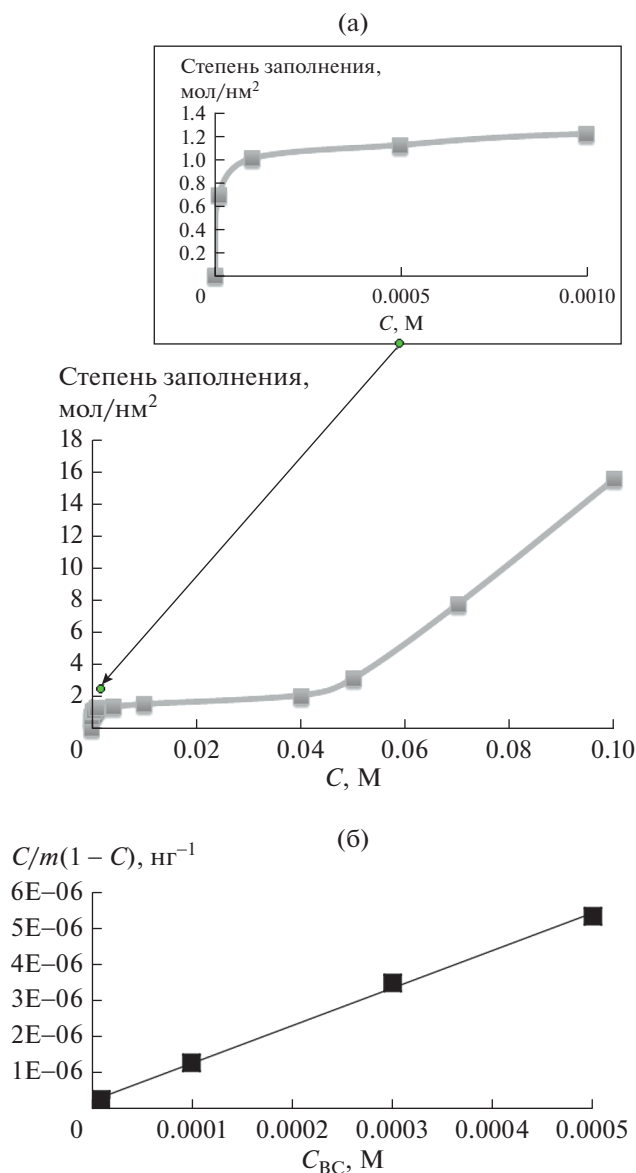
Таким образом, силаны при адсорбции на поверхности свеженапыленного алюминия разрушают структуру фазовой пленки и вытесняют воду с поверхности металла. Исследование поведения фенилтриэтоксисилана (ФТЭС) показало, что наличие предварительно нанесенной воды на алюминии не приводит к значительному снижению массы образца при адсорбции ФТЭС. Моноэтоксисилан ТМЭС при адсорбции на предварительно обводненную поверхность металла вызывает незначительное уменьшение массы образца по сравнению с образцом свеженапыленного алюминия [39]. Представленные в литературе весовые данные могут указывать на то, что ВТЭС и АПС адсорбируются оксидной пленкой алюминия, возможно проникая в ее поры, с вытеснением адсорбированной воды как с поверхности, так и из пор, образуя на поверхности сетчатый или линейный силоксановый полимер. Отсутствие подобного эффекта при адсорбции ФТЭС, по-видимому, вызвано его незначительной адсорбционной способностью из-за слабой растворимости в пленке поверхностной воды. Результаты по изучению адсорбции ФТЭС из водного раствора на Al так же показали его незначительную адсорбционную способность силана (рис. 7, кривая 4) [39, 52]. Таким образом, для молекул ФТЭС можно предполагать монослойную адсорбцию на обводненной поверхности Al без вытеснения воды. Расчеты показали, что разница в массах ФТЭС при адсорбции на свеженапыленную и обводненную поверхность соответствует количеству летучих продуктов реакции, выделяющихся при поликонденсации монослоя силана и удаляемых с поверхности при откачке системы в вакууме. Моноэтоксисилан способен лишь частично вытес-

нить воду, не образуя на поверхности сетчатого полимера.

Для более детального изучения взаимодействия силанов и воды на поверхности металла, исследовали влияние силанового слоя на алюминии на адсорбцию воды из паровой фазы (рис. 8) [39, 41]. Показано, что ТМЭС уменьшает адсорбцию как обратимо, так и необратимо адсорбированной воды на поверхности алюминия [39], что происходит, по-видимому, вследствие гидрофобизации поверхности триметилсилильными группами, что согласовывалось с литературными данными [67, 68], где было показано, что на триметилсилилированной поверхности адсорбция воды снижается. С другой стороны, показано [39], что поверхностный слой более гидрофильного винилтриэтоксисилана, не препятствует адсорбции воды. Авторы связывают это с поглощением воды монослоем силана, вследствие участия молекул воды в реакциях гидролиза и поликонденсации триэтоксисилана (реакции (19)–(22)) [39].

Таким образом, представленные в литературе данные по изучению адсорбции этоксисиланов на поверхности алюминия указывают, что из паровой фазы силаны адсорбируются физически. Взаимодействия молекул с поверхностью определяются силами Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Для образования ковалентных связей  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  необходимо наличие на поверхности избытка адсорбированной воды. В этом случае на поверхности свеженапыленного алюминия происходит конкурирующая адсорбция молекул силана и воды на активных центрах поверхности. Триэтоксисиланы, адсорбированные на поверхности, способны вытеснить с нее воду, образовывать поверхностный силоксановый полимер, ингибирующий образование фазовой пленки  $\text{H}_2\text{O}$ .

В [69] методами пьезокварцевого взвешивания (ПКВ), сканерно-электрохимической рефлектометрии (СЭР) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), изучали адсорбцию винилтриэтоксисилана на поверхности меди из водного раствора и исследовали возможности направленного формирования самоорганизующихся поверхностных слоев и их противокоррозионное действие в агрессивных хлоридсодержащих электролитах. Были получены изотермы адсорбции (рис. 10), показано, что адсорбция винилсилана описывается изотермой БЭТ [49] (рис 10б), рассчитаны степени заполнения поверхности молекулами силана (табл. 2) и, соответственно, посадочные площадки молекул, а также энергии взаимодействия молекул силана с поверхностью металла. Значения степеней заполнения лежали в интервале 0.69–15.45 мол/нм<sup>2</sup> (что соответствует толщинам поверхностного слоя от 0.87 до 19.31 молекулярных слоев), значение усредненной по-



**Рис. 10.** Изотерма адсорбции винилсилана на поверхности свеженанпыленной меди из водного раствора силана [69]. (а) В обычных координатах, (б) в координатах изотермы адсорбции БЭТ [97]. *In situ* пьезокварцевое взвешивание.

садочной площадки молекулы винилсилана составило 0.8 нм<sup>2</sup>/мол, значение теплоты адсорбции молекул — 5.45 ккал/моль. Полученные значения посадочных площадок указывают на образование плотного слоя адсорбированных молекул на поверхности, величина теплоты адсорбции соответствует водородным связям [101], которые могут образовываться между поверхностными гидроксильными группами меди и силанольными фрагментами гидролизованной молекулы этоксисилана. Выдерживание образца с адсорбированным силановым слоем в растворе

приводит к уменьшению его массы, что может быть связано, как с десорбцией обратимо адсорбированных молекул, так и с протеканием реакции конденсации [69].

Адсорбционные исследования позволили авторам предложить следующую схему формирования самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди (рис. 11). На первом этапе при введении винилсилана в раствор происходит его гидролиз с образованием силанола (реакция (26)). Далее, молекулы силанола диффундируют к оксидно-гидроксидной поверхности металла, вытесняют с нее адсорбированные молекулы растворителя (H<sub>2</sub>O<sub>алд</sub>) и взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности (рис. 11).

Кроме того, методом кварцевого взвешивания подробно исследовали адсорбцию винилтриэтоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана на поверхности алюминия в водном растворе [70], были получены изотермы адсорбции (рис. 12, 13).

Анализ адсорбционных данных показал [70], что силаны, адсорбируясь, вытесняют с поверхности адсорбированную воду, что выражается в снижении массы при добавлении силана (рис. 14). Показано, что молекула силана занимает при адсорбции 2.5 адсорбционных места на поверхности. Установлено, что аминоксодержащий силан при адсорбции образует плотноупакованный слой, вертикально ориентированный к поверхности. Толщина этого слоя составляет не менее 3 молекулярных слоев при концентрации раствора 10<sup>-5</sup> М. Показано, что в случае винилсилана на поверхности алюминия происходит диссоциативная адсорбция. Молекула этоксисилана гидролизует с образованием 1 молекулы силанола и 3 молекул этилового спирта. В начальный период адсорбции, молекулы ВТЭС на поверхности имеют горизонтальную ориентацию и в области заполнения до 1 монослоя не взаимодействуют с соседними молекулами. Были рассчитаны теплоты адсорбции. Показано, что ВТЭС хемосорбируется на поверхности алюминия и устойчив к действию коррозионно-агрессивного хлоридсодержащего электролита в течение не менее 10 сут [70].

В [71] проведено исследование адсорбции винил- и аминоксодержащих силанов на поверхности свеженанпыленного железа из паровой фазы. Получены изотермы адсорбции (рис. 15). Для интерпретации адсорбционных данных использовали подходы известных изотерм адсорбции: Ленгмюра [71] (уравнение (22)), БЭТ [49, 72] (уравнение (23)), Флори–Хиггенса (уравнение (27)) [73], многоцентровая Ленгмюра (уравнение (28)) [74, 75], Темкина (уравнение (29)) [76], Фрумкина (уравнения (30), (31)) [75–78], Фрейндлиха (уравнения (32), (33)) [74, 76].

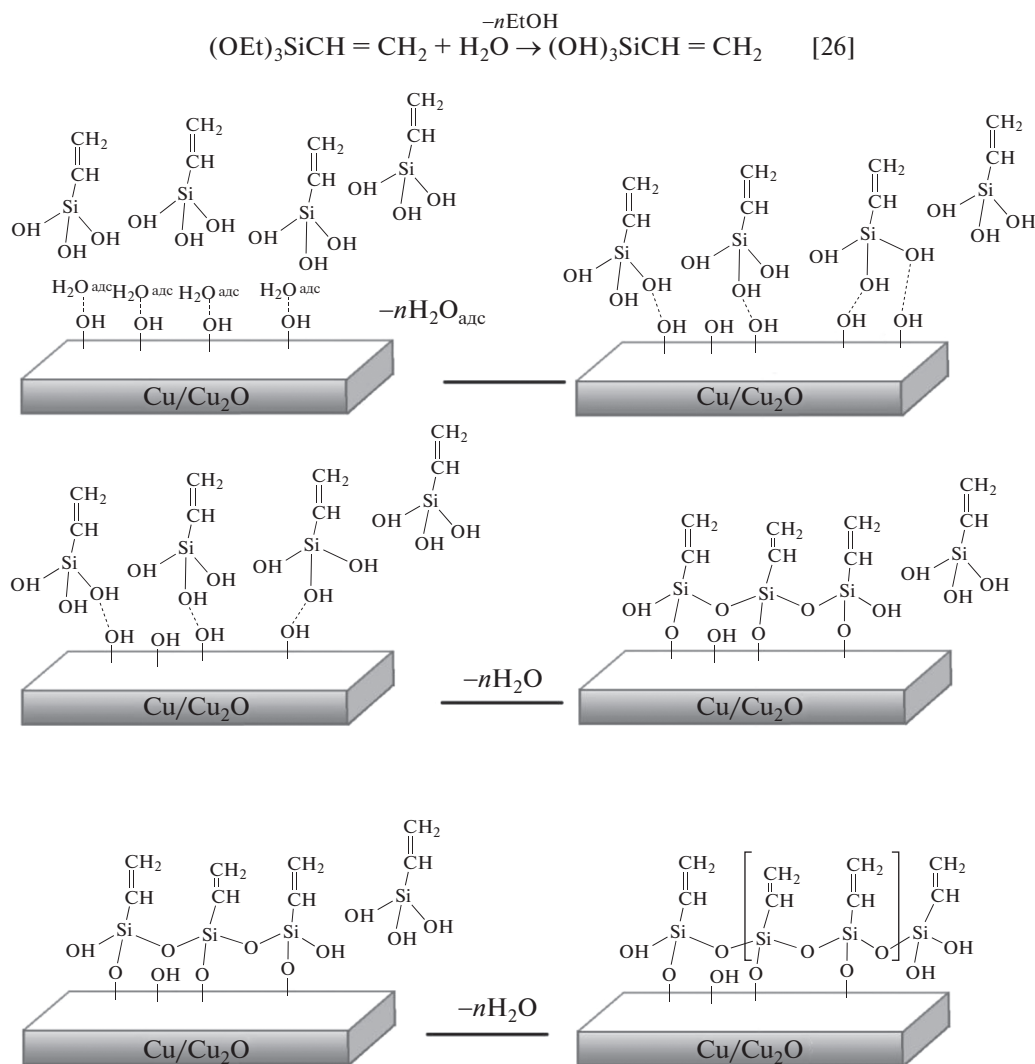


Рис. 11. Схема формирования винилсилоксанового слоя на поверхности меди [69].

Таблица 2. Толщина винилсилоксанового нанослоя на поверхности свеженапыленной меди в зависимости от концентрации раствора ВТЭС [69]

Концентрация раствора винилсилана, М	Степень заполнения поверхности молекулами винилсилана, мол/нм <sup>2</sup>	Толщина слоя, молекулярные слои
0	—	—
0.00001	0.69	0.87
0.00010	1.00	1.26
0.00050	1.12	1.40
0.00100	1.21	1.52
0.00400	1.30	1.62
0.01000	1.45	1.82
0.04000	2.00	2.50
0.05000	3.05	3.81
0.07000	7.66	9.57
0.10000	15.45	19.31

Показано, что при адсорбции винилсилана из паровой фазы на поверхности железа формируется равномерный, самоорганизующийся, ковалентно-связанный с поверхностными группами металла винилсилоксановый нанослой толщиной 1–1.5 нм. Аминосилан, адсорбируясь на поверхности железа и ковалентно связываясь с поверхностными группами металла, не вступает в реакцию поликонденсации и не образует полисилоксанового поверхностного слоя. Установлено, что наличие на поверхности металла слоя аminosилана не обеспечивает снижение скорости коррозии железа, а наличие самоорганизующегося винилсилоксанового нанослоя обеспечивает ингибирование атмосферной коррозии как напыленного, так и массивного железа.

$$\frac{\theta}{e^{(x-1)(1-\theta)^x}} = K_c, \quad (27)$$

где  $c$  – концентрация,  $\theta$  – степень заполнения поверхности,  $x$  – фактор замещения – количество замещенных молекул воды,  $K_c$  – константа адсорбционного равновесия.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^x} = K_c, \quad (28)$$

$$\theta = a + \frac{1}{f} \ln c, \quad (29)$$

где  $a$  – постоянная, из которой можно рассчитать  $K$ ,  $f$  – эмпирическая величина, отражающая степень неоднородности поверхности, т.н. фактор неоднородности поверхности металла.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp^{-2a\theta} = K_c, \quad (30)$$

$$\theta = (-1/2a) \ln K - (1/2a) \ln \left( \frac{1-\theta}{\theta} c \right), \quad (31)$$

где  $c$  – концентрация,  $\theta$  – степень заполнения поверхности,  $K$  – константа адсорбционного равновесия,  $a$  – аттракционная постоянная.

$$\theta = \beta c^{1/n}, \quad (32)$$

$$\ln \theta = \ln \beta + (1/n) \ln c, \quad (33)$$

где  $\beta$  и  $n$  постоянные.

Адсорбционные исследования, проведенные на железе показали [71], что в случае обоих силанов для всех использованных изотерм адсорбции наблюдали спрямление кривой в соответствующих координатах с высоким коэффициентом корреляции (табл. 3), что указывает на их применимость для обчета адсорбционных данных. В табл. 3 представлены данные по заполнению поверхности молекулами силанов и энергии адсорбционных взаимодействий.

Методами пьезокварцевого взвешивания и Фурье-ИК-спектроскопии изучена адсорбция и

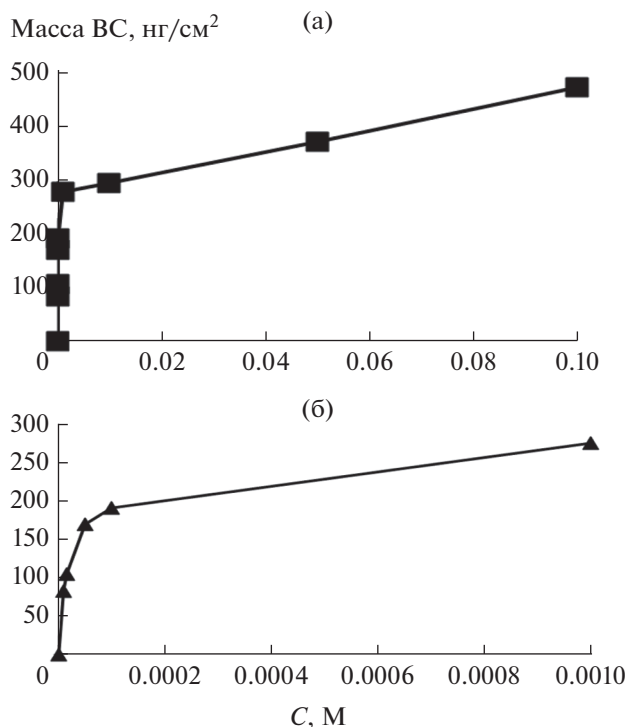
получены изотермы адсорбции (рис. 16) винилтриметоксисилана (ВТМС) на поверхности цинка из водного раствора [79]. Показано, что винилтриметоксисилан (ВТМС), адсорбируясь на поверхность термически нанесенного цинка из водного раствора, вытесняет с поверхности адсорбированную воду, занимая более 6 адсорбционных мест на поверхности. Установлено, что монослойное заполнение поверхности цинка достигается при концентрации раствора ВТМС, равной  $10^{-4}$  М. Соседние молекулы адсорбата способны к взаимодействию, образуя силоксановые димеры и тримеры, связанные с поверхностью металла либо ковалентными, либо водородными связями (рис. 17б). С использованием разных моделей адсорбции рассчитаны теплоты адсорбции и посадочные площадки молекул силана. Определена величина емкости монослоя, которая составила 59.67 и 107.34 нг/см<sup>2</sup> для расчета по уравнениям Ленгмюра и БЭТ соответственно [79]. Пересчет емкости монослоя в заполнение поверхности молекулами адсорбата показало, что на 1 нм<sup>2</sup> поверхности сорбируется при монослойном заполнении от 2.4 до 4.3 молекул, а величина площади, занимаемой 1 молекулой ВТМС, лежит в интервале от 0.455 до 0.231 нм<sup>2</sup>. Расчет условных радиусов фрагментов –Si–O–C–H и –Si–O–H, проведенный исходя из длин связей и радиусов атомов, показал близкие значения площади, занимаемой молекулой ВТМС. Таким площадям соответствует заполнение 1 нм<sup>2</sup> поверхности цинка 2.42 молекулами винилсилана и 4.35 молекулами винилсиланола.

Совпадение расчетных и экспериментально определенных величин заполнения позволило авторам предполагать вертикальное расположение молекул на поверхности металла. Расчет теплот адсорбции, проведенный с использованием различных адсорбционных моделей показал, что теплоты адсорбции могут достигать 55 кДж/моль (табл. 4), что также позволило предполагать химическое связывание адсорбированных молекул с поверхностью, что подтверждено ИК-исследованием [79]. Авторами предложен механизм формирования самоорганизованного винилсилоксанового нанослоя на поверхности цинка (рис. 17).

Таким образом показано [79], что увеличение концентрации раствора ВТМС до 0.1 М приводит к образованию на поверхности поликонденсированных силоксановых олигомеров со степенью поликонденсации 8–12 (рис. 17). Между собой олигомерные поверхностные фрагменты связаны водородными связями, а с поверхностью – мостиковыми связями Zn–O–Si. Общая толщина такого слоя составляет 10–12 нм или 10 молекулярных слоев.

Изучение адсорбции органосиланов на поверхности углеродистой стали из водного раствора по-





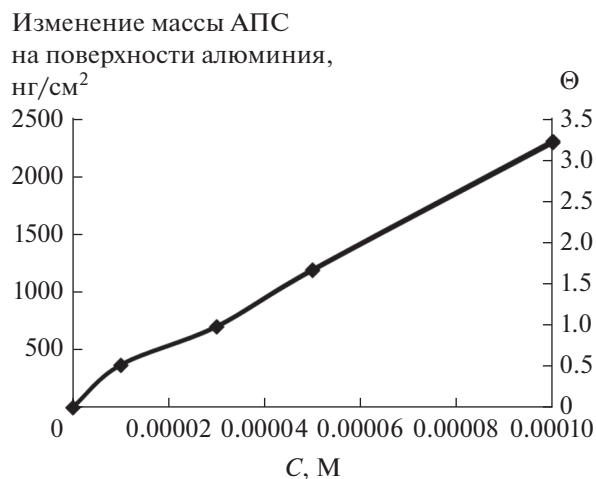
**Рис. 12.** Изотерма необратимой адсорбции винилтриэтоксисилана на поверхности свеженанесенного алюминия [115]: (а) в широком интервале концентраций ВТЭС, (б) в области низких концентраций ВТЭС.

казало [80], что в результате адсорбции винилтриэтоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана формируется равномерный самоорганизующийся ковалентно связанный с поверхностными группами металла (связями Fe–O–Si) кремнийорганический слой.

Кроме того, установлено, что винил- и диаминосилоксановые слои эффективно ингибируют локальное анодное растворение и коррозию углеродистой стали [80]. Кроме того, показано, что винилсилоксановый самоорганизующийся поверхностный слой устойчив к действию анодной поляризации в хлоридсодержащем электролите, вызывающей равномерное и локальное растворение металла, и сохраняется на поверхности стали после поляризации, что указывает на его устойчивость к действию воды и коррозионно-активных компонентов.

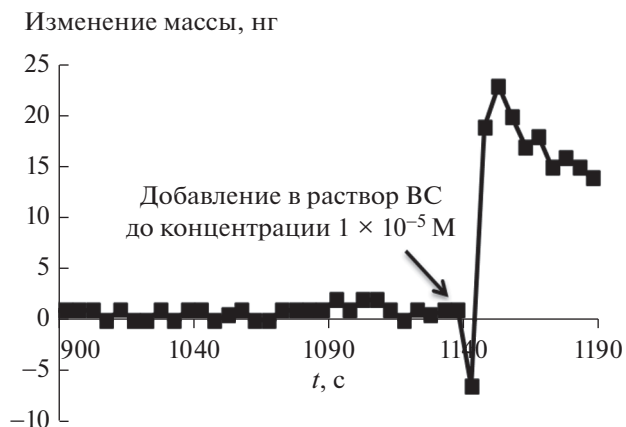
### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНОСИЛАНОВ СОВМЕСТНО С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

Известно, что органосиланы способны ингибировать коррозию металлов [6, 11], в частности могут обладать высокими пассивирующими способностями по отношению к углеродистой стали,



**Рис. 13.** Изотерма адсорбции 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПС) на поверхности свеженанесенного алюминия [115].

но слабо препятствуют депассивации ет хлоридами [127]. Усилить эффективность пассивации стали и ингибирующую способность органосиланов возможно, используя их композиции с органическими ингибиторами коррозии [6, 19, 81–85], например, с карбоксилатами [81, 85]. Кроме того показано, что при формировании хроматных конверсионных покрытий, хромат-ионы могут диффундировать в водной среде к поврежденному месту и включаться в пленку, обеспечивая восстановление поврежденных в процессе коррозии участков (так называемый эффект “самозалечивания” [86–89]). Силоксановые слои, в отличие от хроматных покрытий, не обеспечивают такой эффект, что может являться существенным недостатком, поскольку в местах нарушения целостности слоя возможно протекание коррозионных процессов, преимущественно локальных, учиты-



**Рис. 14.** Кинетика адсорбции винилсилана на поверхности свеженанесенного алюминия [70].

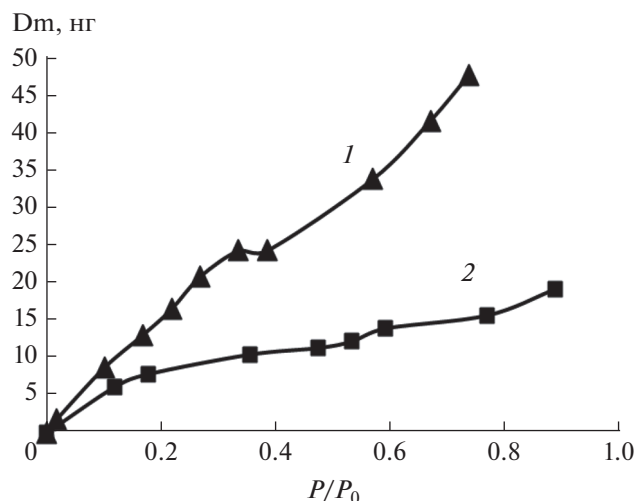


Рис. 15. Изотермы адсорбции из паровой фазы на поверхности свеженанесенного железа [71]: 1 – ВТЭС, 2 – АПС.

вая малую площадь дефектов по сравнению с общей площадью. Возможность поверхностного слоя к самозалечиванию могла бы значительно уменьшить опасность коррозии, протекающей в дефектах поверхностного слоя. В литературе представлена информация об устранении этого недостатка модификацией силоксановых поверхностных слоев посредством наполнения силоксановых пленок органическими ингибиторами коррозии и использования смесей органосилоанов и ингибиторов коррозии [86, 88]. Так, введение октилтиопропионата натрия в пленку бис-триэтоксисиланэтан (БТСЭ) на железе обеспечивало эффективное ингибирование коррозии железа

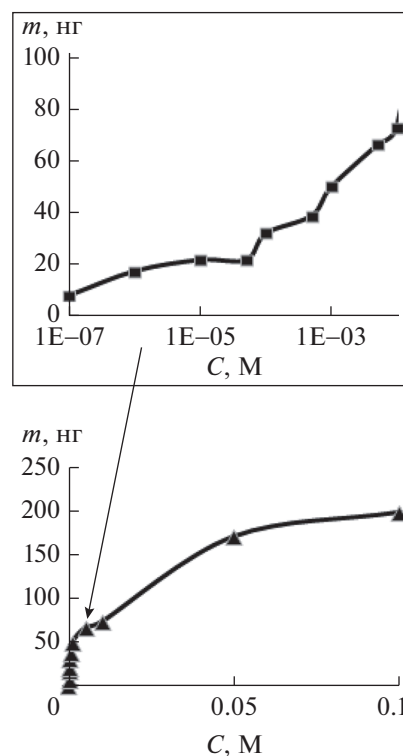


Рис. 16. Изотерма адсорбции ВТМС на поверхности термически нанесенного цинка [125]. Пьезокварцевое взвешивание.

в дефекте поверхностного слоя (искусственно сделанном надрезе) в аэрированном растворе хлорида натрия [86]. С использованием поляризационных и импедансных измерений обнаружена “самозалечивающая” способность моди-

Таблица 3. Адсорбционные характеристики алкоксисилоанов на поверхности железа при нанесении силанов из паровой фазы

ВТЭС				
№	Изотерма адсорбции	Корреляция, $R^2$	Заполнение, мол/нм <sup>2</sup>	Энергия взаимодействия, кДж/моль
1	Ленгмюра	0.995877	3.43	
2	БЭТ	0.949509	2.16	–10.27
4	Многоцентровая Ленгмюра	0.989472		–13.13
4	Ленгмюра–Фрейндлиха	0.997747		–14.38
АПС				
№	Изотерма адсорбции	Корреляция, $R^2$	Заполнение, мол/нм <sup>2</sup>	Энергия взаимодействия, кДж/моль
1	Ленгмюра	0.998538	1.06	
2	БЭТ	0.994742	0.50	–9.88
4	Многоцентровая Ленгмюра	0.996857		–13.92
4	Ленгмюра–Фрейндлиха	0.999295		–14.26

фицированной ингибиторами силоксановой пленки в хлоридсодержащем растворе [87]. Кроме того, в работах [6, 11, 84, 90–92] отмечено значительное повышение эффективности действия ингибиторов коррозии при использовании их совместно с органосиланами. Например, введение ацетата церия в модифицирующий раствор на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана приводит к снижению рН модифицирующего раствора, повышению поверхностного натяжения и смачивания модифицированных образцов из алюминия и стали, и к существенному снижению скорости их коррозии [11, 86]. Наиболее эффективным оказался поверхностный слой, получаемый при модификации металла раствором органосилана с добавкой 3% ацетата церия [11].

При сополимеризации 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (3-ГПС) с тетраэтилортосиликатом тетра (n-пропокси) цирконата получали частицы оксида циркония  $ZrO_2$  размером 40–200 нм. Образование таких частиц зависит от температуры и времени реакций гидролиза/конденсации цирконата [11, 86]. Сформированное золь–гель-покрытие обладает повышенной коррозионной защитой, вероятно, благодаря закупориванию пор силоксанового слоя наночастицами оксида циркония. Максимальная эффективность достигалась при атомном соотношении  $Zr/Si$  в пленке от 1 : 4 до 1 : 9 [11].

Введение наноразмерных частиц  $SiO_2$ , соли ванадиевой кислоты и гексафторкремниевой кислоты (или ее соли) в модифицирующий раствор органосилана приводит к формированию модифицированного поверхностного слоя, обеспечивающего улучшенную защиту металлов от коррозии [86].

Исследование двухслойной пленки, сформированной на алюминиевом сплаве при модификации металла раствором солей церия (III) с последующей обработкой раствором бистриэтоксисилилэтана (БТСЭ) показало, что цериевое конверсионное покрытие способствует лучшей сшивке силоксанового слоя и таким образом улучшает его защитную способность [86].

В [83, 86] представлена информация о процессах, происходящих на поверхности оцинкованной стали. Растворы бис-сульфосилана для обработки электрооцинкованной стали были модифицированы нитратами церия и циркония, а для обработки горячеоцинкованной стали – нитратами церия и лантана, а также оксидами церия и титана. Морфологию поверхности этих покрытий исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для обработки горячеоцинкованной стали, водный раствор БТСЭ и других силанов модифицировали наночастицами  $SiO_2$ . Защитные свойства полученного слоя исследовали с помощью методов

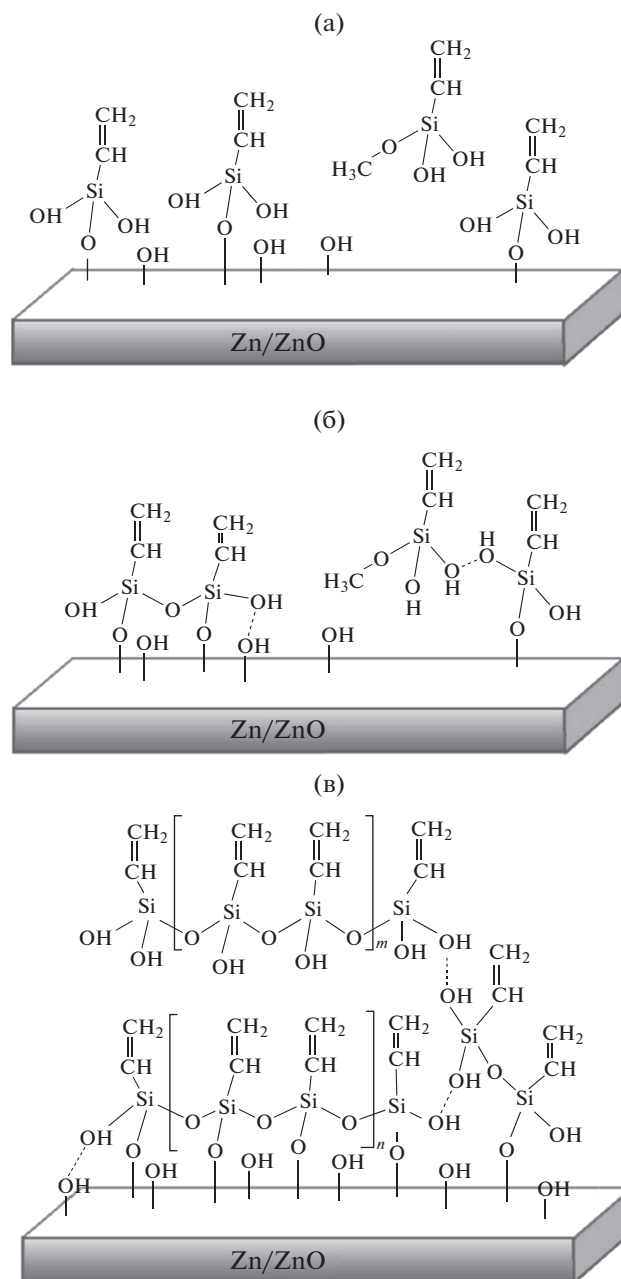


Рис. 17. Схема формирования винилсилоксанового слоя на поверхности свеженапыленного цинка при адсорбции винилтриэтоксисилана из водного раствора.

спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), потенциодинамической поляризации и других [86]. Исследование факторов, влияющих на адгезию пленки (3-ГПС) на поверхности стали, показало, что на нее влияют растворитель, время гидролиза, концентрация раствора и температура формирования пленки. Установлены оптимальные условия для поверхностных слоев, полученных на основе 3-ГПС: водно-метанольный раствор силана, время гидролиза 48 ч, 10%

**Таблица 4.** Использование известных адсорбционных подходов для описания адсорбции ВТМС на поверхности цинка из разбавленных водных растворов

№	Изотерма	Корреляция $R$	Емкость монослоя, нг/см <sup>2</sup>	Емкость монослоя, мол/нм <sup>2</sup>	Посадочная площадка молекулы, нм <sup>2</sup> /мол	$f$ (изотерма Темкина)	$n$ (изотерма многоцентровой адсорбции Ленгмюра)	$x$ (изотерма Флори–Хиггинса)	$h$ (изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха)	Энергия взаимодействия, кДж/моль
1	Ленгмюра	0.999	59.67	2.20	0.46					
2	БЭТ	0.996	107.34	4.33	0.23					25.31
3	Темкина	0.934				17.65				55.47
4	Многоцентровая адсорбция Ленгмюра	0.901					6.90			48.59
5	Флори–Хаггинса	0.901						6.90		33.97
6	Ленгмюра–Фрейндлиха	0.958							0.62	20.24

концентрация раствора, формирование слоя при 150°C в течение 1 ч [86].

Одним из наиболее сильных пассиваторов является олеилсаркозинат натрия (ОСН) [93, 94]. В [94] изучали адсорбцию ОСН на железе в нейтральном боратном растворе и способность ОСН облегчать пассивацию и стабилизировать пассивное состояние железа в хлоридсодержащем электролите. Показано, что адсорбция ОСН на поверхности восстановленного (при катодном потенциале) металла имеет полимолекулярный характер, а железо в хлоридсодержащем растворе ( $C_{\text{NaCl}} = 10$  мМ) хорошо пассивируется в электролите  $C_{\text{осн}} \geq 0.05$  мМоль/л. Высокую пассивирующую способность ОСН наблюдали не только на железе, но и на углеродистой стали [94].

В литературе описано совместное применение органосиланов (например, диаминосодержащего силана (АЭАПТС)) и ОСН [81, 84], в частности изучена адсорбция органосиланов и ОСН на поверхности металлов. Так, установлено, что АЭАПТС хорошо адсорбируется из боратного буферного раствора, как на восстановленную, так и на окисленную поверхность. Эллипсометрически установлено [84], что толщина мономолекулярного слоя составила 1.4 нм, а изотермы адсорбции АЭАПТС на стали имеют S-образный характер и адекватно описываются уравнением Фрумкина [76] с положительными значениями аттракционных постоянных. Оценка энергий взаимодействия молекул с поверхностью показала, что значения теплот адсорбции АЭАПТС на стали составляют 45.1 и 46.3 кДж/моль при потенциалах  $-0.65$  и  $0.2$  В соответственно, что указывает,

по мнению авторов, на прочную адсорбцию и может объяснить высокую пассивирующую способность диаминосилана [81]. Определенная эллипсометрически толщина монослоя АЭАПТС (равная 1.4 нм, см. выше), позволяла авторам предполагать вертикальное расположение молекул силана на поверхности металла, поскольку практически соответствует расчетной величине, полученной, исходя из длин связей в молекуле АЭАПТС.

Изучение адсорбции ОСН показало [94], что отличные пассивирующие свойства ОСН возможно объяснить его высокой адсорбционной активностью. В области низких концентраций ( $C_{\text{осн}} < 0.08$  ммоль/л) адсорбция ОСН надежно описывается изотермой Фрумкина со стандартной свободной энергией адсорбции, равной  $(-AG_a^0) = 40.2$  кДж/моль, что, по мнению авторов, свидетельствует о высокой прочности связи между молекулами ОСН и железом, что по мнению авторов, обусловлено координацией атомов азота и кислорода саркозинатной группы с ионом металла и образованием устойчивого пятичленного хелатного цикла [81].

В [94] было показано, что изотерма адсорбции ОСН на стали соответствует полимолекулярной адсорбции, описывается уравнением Темкина [76], а значения энергии адсорбции на восстановленной (свободной от оксидов) поверхности составляет 55.7 кДж/моль. На окисленной поверхности энергия адсорбции составила 38.9 кДж/моль. Расчет толщин монослоя ОСН показал величины 1.5 и 0.5 нм для адсорбции при потенциалах  $-0.65$  и  $0.2$  В, соответственно. Расчет толщины слоя,

исходя из длин связей в молекуле ОСН показал, что при потенциале  $-0.65$  В молекулы ингибитора коррозии расположены под углом к поверхности, а на окисленной поверхности (т.е. при потенциале  $0.2$  В) — почти горизонтально, т.е. молекулы “лежат” на поверхности [95].

В [96] было показано взаимное усиление ингибирующей эффективности при совместном использовании ОСН и АЭАПТС и установлено, что наиболее эффективным является соотношение компонентов  $n = 3 : 1$ . Ускоренные коррозионные испытания подтвердили способность АЭАПТС усиливать защитные свойства ОСН, а именно: при совместном использовании смеси АЭАПТС и ОСН наблюдали значительное увеличение ингибирующего эффекта, например, появление признаков коррозии замедлилось в 6 раз по сравнению с ОСН (без органосилана).

Кроме того, органосиланы способны увеличивать защитное действие не только ингибиторов коррозии карбоксилатного типа, но и азол-содержащих ингибиторов коррозии [90–92]. В литературе также представлены данные по влиянию смесей органосиланов и ингибиторов коррозии на коррозию магниевых и алюминиевых сплавов. Так, исследование влияния ингибиторов коррозии: олеата натрия и линолената натрия на коррозию магния показало [97], что обработка поверхности магния растворами изученных ингибиторов с концентрацией  $16$  мМ, приводит к значительному снижению скорости анодного растворения металла в хлорид-содержащих электролитах и замедляет появление следов атмосферной коррозии даже в условиях ежесуточной конденсации влаги на образцах. Показано, что наиболее эффективен олеат натрия. Установлено, что ингибиторы хемосорбируются на окисленной поверхности магния. А предварительное окисление поверхности Mg в щелочном растворе усиливает пассивирующее действие ингибиторов, в частности наиболее эффективного из них — олеата натрия [97]. В работах [98, 99] изучали адсорбцию и влияние на коррозию магния и его сплавов следующих ингибиторов коррозии: олеиновой, стеариновой и тридодекановой кислоты [98], 5-хлорбензотриазола и диоктилфосфата [99]. Установлено, что варьирование скорости перемешивания, температуры, pH и концентрации компонентов в смеси смешанного триазол-содержащего ингибитора и триалкоксисилана может улучшить противокоррозионную защиту магния, вследствие формирования на поверхности металла ультратонкого органического покрытия, эффективного в условиях жесткой влажной атмосферы. Максимальный ингибирующий эффект, выраженный в увеличении индукционного периода коррозии в 8–9 раз, достигался при концентрации силана в смеси  $5.0$  мМ [99].

В работах [98, 99] изучали возможности усиления эффективности пассивирующей обработки поверхности алюминиевых сплавов растворами ингибиторов коррозии карбоксилатного типа при смешивании их с органосиланами. Использовали алюминиевый сплав АД31. На образцах алюминиевого сплава АД31 (при отсутствии их предварительной пассивации) первые очаги коррозии наблюдали во влажной атмосфере через 26 ч, а в нейтральном солевом тумане через 8 ч. Пассивация раствором  $16$  ммоль/л  $K_2Cr_2O_7$  обеспечивает защиту сплава в течение  $\tau_{кор} = 100$  ч, а в солевом тумане  $\tau_{кор} = 24$  ч. Обработка в растворах триалкоксисиланов уступает по эффективности пассивации в растворе бихромата, и время до появления коррозионных поражений не превышает 75 ч для АЭАПТС (N-(2-аминоэтил)—3-аминопропилтриметоксисилан) и 30 ч для винилтриэтоксисилана (ВС). Обработка в растворе, содержащем  $16$  ммоль/л ингибитора коррозии — олеата натрия предохраняет образец от коррозии в течение инкубационного периода ( $\tau_{кор}$ ), равного 120 ч, а в растворе ОСН —  $\tau_{кор} = 220$  ч. Смесевая обработка в растворе  $12$  ммоль/л ОСН +  $4$  ммоль/л АЭАПТС обеспечивает во влажной атмосфере  $\tau_{кор} = 246$  ч, а в камере солевого тумана  $\tau_{кор} = 78$  ч. Результаты коррозионных испытаний показывают, что пассивирующая обработка в смеси ОСН + АЭАПТС (3 : 1) эффективнее хроматной обработки в 2.4–3.2 раза.

Совместное применение карбоксильных ингибиторов коррозии и органосиланов способно обеспечить супергидрофобизацию поверхности алюминиевого сплава. В частности, одним из предлагаемых методов формирования супергидрофобных поверхностных слоев является послойная обработка Al-сплава в растворе винилсодержащего силана и стеариновой кислоты, которая оказывается эффективнее смесевой модификации не только по результатам измерения углов смачивания поверхности, но и по результатам электрохимической оценки супергидрофобных покрытий и коррозионных испытаний в камере соляного тумана [98]. В [99] установлено, что наиболее эффективной является послойная обработка не винил-, а октилтриэтоксисиланом и стеариновой кислотой.

Оценка толщины слоев эллипсометрическим методом показала, что в растворе винилсиланана поверхности формируется слой толщиной  $d = 2.5$  нм. Учитывая длину молекулы ВС, авторы предполагают, что на поверхности алюминия формируется 4 монослоя ВС. Для молекулы ОТС наблюдали формирование пленки толщиной 3 монослоев ОТС. Ультразвуковая промывка образцов в воде не влияла на изменение толщины пленки триалкоксисилана, что косвенно свидетельствовало, по мнению авторов, о необратимо-

сти адсорбции триалкоксисилана на поверхности алюминиевого сплава. Толщина слоя стеариновой кислоты (СК) составляет 8 нм, но после ультразвуковой промывки она уменьшается до 2.5 нм, что позволило авторам предположить, что на поверхности Al-сплава формируется монослой СК с вертикальной ориентацией молекул. При послойной обработке образцов Al в растворах ВС и стеариновой кислоты; октилтриэтоксисилана и стеариновой кислоты значение  $d$  для покрытий составляет 10 и 12 нм соответственно [99].

Исследование совместного применения органосиланов и бензотриазола (БТА) показало [90], что введение различных композиций БТА с силанами в водные хлоридсодержащие растворы приводит к ингибированию растворения железа, уменьшая ток равномерного растворения металла и увеличивая потенциал питтингообразования на 0.4–0.5 В, что может указывать на ингибирование локального растворения металла. На поверхности железа, при выдерживании металла в растворе, содержащем смесь силана и БТА, образуются плотные полимероподобные слои, прочно связанные с поверхностью металла. Слои состоят как из молекул БТА, так и из молекул органосиланов. Полимеризация происходит за счет реакции гидролитической поликонденсации органосиланов и молекул БТА [90].

Кроме того, было показано [92], что составы на основе смеси силанов и 1,2,3-бензотриазола (БТА) являются эффективными полимеробразующими ингибиторами коррозии для стирол-акриловых покрытий на водной основе и органорастворимых пентафталевых эмалей. В случае водной дисперсии, добавки смеси [диаминосилан (ДАС) + БТА] показывают лучшие результаты благодаря щелочному катализу реакций гидролитической поликонденсации и хорошей растворимости ДАС в водных растворах. В пентафталевых красках наивысшую эффективность показали добавки [БТА + винилтриметоксисилана (ВС)] благодаря лучшей совместимости ВС с компонентами пленкообразующих красок. Добавление смесей в объем как водорастворимых красок, так и лакокрасочных покрытий на основе органических растворителей приводит к увеличению адгезии краски к металлу.

При исследовании адсорбции БТА на поверхности стали с помощью рентгенофазовой электронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии установлено [100], что модификация углеродистой стали водным раствором БТА дает полимероподобную железо-азольную пленку толщиной около четырех молекулярных слоев (или 2 нм). Слой содержит мостиковый комплекс с донорно-акцепторными связями Fe-триазол и способен препятствовать как равномерной, так и локальной коррозии стали в присутствии в рас-

творе хлорид-ионов. В [100] показано, что предварительная обработка поверхности стали раствором бензотриазола улучшает антикоррозионные характеристики противокоррозионного полимерного покрытия, такие как адгезия покрытия к стали. Улучшение адгезии было продемонстрировано при испытаниях покрытий на отслаивание и отрыв после выдержки образцов в условиях повышенной влажности воздуха и температуре. Коррозионные испытания показали, что подпленочная коррозия стали также снижается за счет прививки функциональных групп полимерного покрытия к поверхностному слою бензотриазола при нанесении покрытия на металл. Слой БТА действует на межфазной границе и как ингибитор коррозии металла, и как промотор адгезии полимерного покрытия к металлу [100]. Аналогично могут действовать и другие азол-содержащие соединения. Так, в [101] при изучении влияния бензоимидазола (БИА) на адгезионные характеристики эпоксидного покрытия на стали, показали, что введение БИА в покрытие в концентрации 0.75% улучшает, как сопротивление покрытия катодному отслаиванию, так и адгезию покрытия во влажных условиях.

При изучении смесей силанов и БТА, авторы [91] утверждают, что структурные особенности органосиланолов позволяют создавать полимероподобные структуры с разной длиной цепи и физико-химическими свойствами за счет использования специальных добавок — регуляторов роста сополимеров, а именно фосфоновой и карбоновых кислот. Согласно исследованиям РФЭС и СЭМ [91], на стали и меди формируются многослойные полимероподобные пленки. Наноразмерный силоксан-азольный слой является внутренним слоем этой пленки. Промежуточный слой состоит из продукта реакции силанольных групп силанов с молекулами лимонной или гидроксипропантрикарбоновой кислоты. Внешний силоксан-силанольный слой может вступать в реакцию с компонентами лакокрасочных покрытий. Электрохимические и коррозионные испытания показали [92], что такие многослойные пленки могут использоваться для защиты стали и меди от атмосферной коррозии. Во всех проведенных испытаниях наивысшую эффективность показала смесь [ВС + БТА] с добавкой гидроксоэтилендифосфоновой кислоты. Предложена схема формирования и структура поверхностного слоя [91].

Таким образом, анализ литературы, касающейся применения смесей силанов и ингибиторов коррозии показал, что обработка металла смесями органосиланов и ингибиторов коррозии обеспечивает формирование поверхностного слоя, отличающегося по химической структуре от слоев, получаемых при обработке поверхности растворами отдельных компонентов смеси, эф-



фективно ингибирующего коррозию металла под покрытием и существенно повышающего адгезию покрытия к металлу, в том числе и в условиях повышенной влажности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 4П “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forsgren A., Knudsen O. Corrosion Control Through Organic Coatings. 2-nd Ed. 2017. Taylor & Francis Group, LLC-CRC Press. Boca Raton-London-NY. 256 p.
2. Wypych G. Handbook of adhesion promoters. 2018. ChemTech Publishing Toronto, Canada: P. 5.
3. Plueddemann E.P. Silane coupling agents. 2nd Ed. 1991. Plenum Press NY: 253 p.
4. Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance. i: Ed. Zafeiropoulos N.E. 2011. Woodhead Publishing Limited. Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delh. P. 48.
5. Arkles B. Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries. 3 Ed. Morrisville, PA, USA: Gelest Inc. Morrisville, PA, USA, P. 21.
6. Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksava L.B., Yurasova T.A. // International J. Corrosion and Scale Inhibition. 2019. V. 8. № 4. P. 882–907.
7. Plueddemann E.P. // J. Adhesion Sci. Technol. 1991. V. 5. № 4. P. 261–277.
8. Palanivel V., Zhu D.G., van Ooij W.J. // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 26. P. 384–392.
9. Avdeev Yu.P., Karpov V.A., Maksava L.B., Petrunin M.A. // J. Corros. Scale Inhib. 2014. V. 3. № 3. P. 198–203.
10. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 512–521.
11. Wang D., Bierwagen G.P. // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
12. Ishida H. Structural Gradient in the Silane Coupling Agent Layers and Its Influence on the Mechanical and Physical Properties of Composites in Molecular Characterization of Composite Interfaces. Ishida H., Kumar G. Eds., 1985. Plenum Press NY. P. 25–50.
13. Netzer L., Iscovici R., Sagiv J. Thin Solid Films. 1983. V. 99. P. 235–241.
14. Voronkov M.G. Advanced in Organosilicon Chemistry. Ed. 1985. MIR Publishers. Moscow. 2888 p.
15. Pohl R., Chaves A. Sterically hindered silanes for waterborne systems: a model study of silane hydrolysis, in Silanes and other coupling agents. V. 3 Mittal K.L. Ed. 2004. VSP Utrecht-.Boston. P. 3–10.
16. Pohl R., Osterholtz F.D. Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes. in Molecular characterization of composite interfaces. Ishida H., Kumar G. Eds. 1985. Springer Science + Business Media NY: P. 157–170.
17. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М: Наука, 1968. 700 с.
18. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Синтез моновалентных солей органосилантриолов и алюмоорганосилоксанов на их основе. Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 3. С. 395–399.
19. Borisov S.N., Voronkov M.G., Lukevits E.Ya. Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds. NY: Plenum Press., 1970. 633 p.
20. Marschner C. Oligosilanes. In Functional Molecular Silicon Compounds I. Regular Oxidation States. Cham-Heidelberg-NY-Dordrecht-London: Scheschkewitz D. Ed. Springer International, 2014. P. 163–228.
21. Eisen M.S. Transition-metal silyl complexes. In The Chemistry of Organic Silicon Compounds. V. 2: Rapoport Z., Apeloig Y. Eds., 1998. John Wiley & Sons. Chichester-NY-Weinheim-Brisbane P. 2037–2120.
22. Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P. // Journal of Adhesion Science and Technology. 1992. V. 6. № 1. P. 193–206.
23. Andrianov K.A., Zhdanov A.A. // J. polymer science. 1958. V. 30. № 1. P. 513–524.
24. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 3. С. 395–399.
25. Бухаров С.В., Илалдинов И.З., Климентова Г.Ю., Нугуманова Г.Н., Гаврилов В.И. Технология тонкого органического синтеза. Часть III. Элементоорганические соединения. 2006: Казанский Гос. техн. Ун-т. Казань. С. 9.
26. Erickson P.W., Plueddemann E.P. Historical Background of the Interface-Studies and Theories in Composite Materials. Broutmann L.J., Krock R.H. Eds. V. 6. Interfaces in polymer matrix composites, E.P. Plueddemann Ed. 1974. Academic Press NY-London. P. 1–29.
27. Thanu D.P.R., Antoniswamy A., Danaei R., Keswani M. Adhesion Phenomena Pertaining to Thermal Interface Materials and Solder Interconnects in Microelectronic Packaging: A Critical Review. In Progress in Adhesion and Adhesives. V. 4. Mittal K.L. Ed. 2019: John Wiley & Sons Hoboken, NJ, Beverly, MA, USA, P. 1–24.
28. Trakhtenberg L.I., Lin S.H., Ilegbusi O.J. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces. 2007. Academic Press NY: 783 p.
29. Plueddemann E.P. Silane Adhesion Promoters for Polymeric Coatings. in Adhesion Aspects of Polymeric Coatings.: Mittal K.L. Ed. 2011. Plenum Press NY-London. P. 363–378.
30. Petrunin M.A., Nazarov A.P., Mikhailovski Yu.N. // J. Electrochemical Society. 1996. V. 143. № 1. P. 251–257.
31. Kraus E., Orf L., Baudrit B., Heidemeyer P., Bastian M., Bonenberger R., Stoyanov O. // Applied Surface Science. 2016. V. 371. P. 365–375.
32. Boerio F.J., Gosselin C.A., Williams J.W., Dillingham R.G., Burkstrand J.M. Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals. In Molecular characterization of composite interfaces. NY: Ishida H., Kumar Eds. Springer Science + Business Media, 1985. P. 171–186.

33. *Bolger J.C.* Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds. In *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. NY-London: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 2011. P. 3–18.
34. *Fowkes F.M.* Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion. In *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*. V. 2. New York: Plenum Press. Mittal K.L. Ed., 1983. P. 583–596.
35. *Cox B.G.* Acids and Bases. Solvent Effects on Acid-Base Strength. Oxford: University Press., 2013. 144 p.
36. *Getzen P.W., Ward T.M.* // *J. Colloid and Interface Sci.* 1969. V. 31. № 4–7. P. 441–453.
37. *Walker P.* Organosilanes as adhesion promoters. In *Silanes and other Coupling Agents*. Mittal K.L. Ed. 1992. VSP. Utrecht, Netherlands: P. 21–48.
38. *Boerio F.J., Ondrus D.E.* // *J. Adhesion*. 1987. V. 22. № 1. P. 1–12.
39. *Петрунин М.А., Назаров А.П., Михайловский Ю.Н.* // *Защита металлов*. 1993. Т. 29. № 2. С. 282–290.
40. *Getting G., Kinloch A.J.* // *J. Mater. Sci.* 1977. V. 12. P. 2511–2518.
41. *Diaz F., Hetzler U., Kay E.* // *J. American Chemical Society*. 1977. V. 99. № 20. P. 6780–6781.
42. *Cayless R.A., Perry D.L.* // *The J. Adhesion*. 1988. V. 26. № 2–3. P. 113–130.
43. *Allen K.W.* // *The J. Adhesion*. 1982. V. 14. P. 137–144.
44. *Boerio F.J., Dillingham R.G.* Hydrothermal stability of titanium/epoxy adhesive joints. In *Adhesive Joints*. Mittal K.L. Ed. 1984. Plenum Press. NY-London. P. 541–553.
45. *Leidheiser H., De Costa M., Granata R.D.* // *Corrosion*. 1987. V. 43. № 6. P. 382–387.
46. *Zisman W.A.* // *Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1969. V. 8. № 2. P. 98–111.
47. *Marcinko S., Fadeev A.Y.* // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 2270–2273.
48. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е издание. М.: Мир, 1984. С. 15.
49. *Межфазовая граница газ-твердое тело.* Флад Э. Ред. М. Мир, 1970. С. 77.
50. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Roquerol J. Siemieniowska T.* *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
51. *Назаров А.П., Петрунин М.А., Михайловский Ю.Н.* // *Защита металлов*. 1987. Т. 23. № 6. С. 1007–1011.
52. *Petrunin M.A., Nazarov A.P., Mikhailovski Yu.N.* // *J. Electrochemical Society*. 1996. V. 143. № 1. P. 251–257.
53. *Петрунин М.А., Назаров А.П., Зайцев Р.М., Михайловский Ю.Н.* // *Защита металлов*. 1990. Т. 26. № 5. С. 759–765.
54. *Ishida H.* Recent Progress in the Studies of Molecular and Microstructure of Interfaces in Composites. Coatings and Adhesive Joints. In *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Mittal K.L. Ed., 2011. Plenum Press. NY-London: P. 45–106.
55. *Sperling L.H., Hu R.* Interpenetrating Polymer Networks. in *Polymer Blends Handbook*. 2 Ed. Utracki L.A., Wilkie C.A. Eds: 2014. Springer Science + Business Media, Dordrecht. P. 677–725.
56. *Селектор С.Л., Арсланов В.В., Огарев В.А.* // *Защита металлов*. 1990. Т. 26. № 4. С. 583–585.
57. *Селектор С.Л., Петрунин М.А., Назаров А.П., Огарев В.А.* // *Защита металлов*. 1990. Т. 26. № 5. С. 848–849.
58. *Петрунин М.А., Гильденгорн В.Д., Назаров А.П.* // *Защита металлов*. 1994. Т. 30. № 2. С. 155–162.
59. *Назаров А.П., Петрунин М.А., Михайловский Ю.Н.* // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 4. С. 564–574.
60. *Петрунин М.А., Гильденгорн В.Д., Юрасова Т.А., Кудрявцев Г.В., Назаров А.П., Лисичкин Г.В.* // *Журн. Физ. Химии*. 1992. Т. 66. № 9. С. 2493–2501.
61. *McCafferty E.* *Introduction to Corrosion Science*. 2010. Science + Business Media NY-Dordrecht-Heidelberg-London: P. 286.
62. *Petty M.C.* *Langmuir–Blodgett films. An introduction*. 1996. University Press., Cambridge UK: 235 p.
63. *McCafferty E.* // *J. Electrochemical Society*. 1999. V. 146. № 8. P. 2863–2869.
64. *Natishan P.M., O’Grady W.E.* // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. V. 161. № 9. P. C421–C432.
65. *Boerio F.J., Gosselin C.A., Williams J.W., Dillingham R.G., Burkstrand J.M.* Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals. in *Molecular characterization of composite interfaces: Ishida H., Kumar G. Eds., 1985. Springer Science + Business Media. NY. P. 171–186.*
66. *Leygraf C., Odneval Wallinder I., Tidblad J., Graedel T.* *Atmospheric Corrosion*. 2nd Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016. P. 9.
67. *Vascom W.D.* // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 6. P. 792–798.
68. *Седнев В.А., Савченко Н.А.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2011. № 6. С. 76–81.
69. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 554–563.
70. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 6. С. 606–613.
71. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Малеева М.А., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 6. С. 656–663.
72. *Adsorption and Diffusion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Karge H.G., Weitkamp J. Eds., 2008. P. 6.
73. *Goodwin J.W.* *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction: 2004*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. England. P. 32.
74. *Kern P., Landolt D.* // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 47. P. 589–598.
75. *Колтакова Н.А., Минакова Т.С.* Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования. Ч. 1. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. С. 141.
76. *Ягдовский В.Д.* Адсорбция. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. С. 155.
77. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. Москва: Наука, 1966. С. 65.

78. *Куприн В.П., Щербаков А.Б.* Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. 1996. Киев: Наукова Думка. С. 7.
79. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Гладких Н.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 572–580.
80. *Петрунин М.А., Гладких Н.А., Малеева М.А., Максаева Л.Б., Костина Ю.В., Шапагин А.В., Юрасова Т.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 1–8.
81. *Chirkunov A., Semiletov A.M., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 7. P. 1154–1159.
82. *Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 8. С. 24–30.
83. *Shivane C., Simhadhi N.B.V., van Ooij W.J.* Improved water-based silane pretreatment for hot-dip galvanized steel substrates. in Silane and other coupling agents. V. 4: Mittal K.L. Ed., 2007. VSP Leiden-Boston. P. 253–275.
84. *Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* // Журн. физической химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1915–1922.
85. *Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П.* // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 512–521.
86. *Montemor M.F., Ferreira M.G.S.* A review on the use of nanostructured and functional organosilane coatings modified with corrosion inhibitors as environmentally friendly pre-treatments for metallic substrates. In Self-healing properties of new surface treatments. Leeds. UK: Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F. European Federation of Corrosion-Maney Publishing, 2011. P. 39–64.
87. *Меньшиков В.В., Калинин А.А., Мазурова Д.В., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 4. С. 30–37.
88. *Salasi M., Sliahrabi T., Koayaci E., Aliofkharzrnei M.* // Materials Chemistry and Physics. 2007. V. 104. P. 183–190.
89. *Zheludkevich M.L., Raps D., Hack T., Ferreira M.G.S.* Self-healing anticorrosion coatings. In Self-healing properties of new surface treatments. Leeds. UK: European Federation of Corrosion-Maney Publishing. 2011. P. 11–38.
90. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Petrunin M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A., Kuznetsov Yu.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 481–489.
91. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Chirkunov A., Shapagin A., Petrunin M., Maksaeva L., Maleeva M., Yurasova T., Marshakov A.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 141.105544. P. 1–10.
92. *Gladkikh N., Makarychev Yu., Petrunin M., Maleeva M., Maksaeva L., Marshakov A.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 138.105386. P. 1–8.
93. *Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 4. С. 487–494.
94. *Андреева Н.П., Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 9. С. 29–35.
95. *Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Лучкин А.Ю., Чиркунов А.А.* // Журн. физической химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 829–836.
96. *Andreeva N.P., Kuznetsov Yu.I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 7. P. 1338–1345.
97. *Kuznetsov Yu.I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2016. V. 5. № 1. P. 31–49.
98. *Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П.* // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 512–521.
99. *Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I.* // Materials and Corrosion. 2019. P. 1–9.
100. *Petrunin M., Maksaeva L., Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Yurasova T., Nazarov A.* // Coatings. 2020. V. 10. P. 362–373.
101. *Nabavian S., Naderi R., Asadi N.* Determination of Optimum Concentration of Benzimidazole Improving the Cathodic Disbonding Resistance of Epoxy Coating. In Advances in Organic Coatings 2018. Basel-Barcelona-Manchester-Tokio: MDPI. Deflorian F. Ed., 2020. P. 61–71.