DOI: 10.3901/JME.2020.10.095

铝合金-丁腈橡胶复合密封件的界面结合性能*

毛剑 林微超 官宁宁 李熹平
(浙江师范大学工学院 金华 321004)

摘要: 硫化粘合成型金属-橡胶复合密封件存在环境污染、效率低、难以形成复杂构件的缺点。提出一种利用阳极氧化和硅烷偶联剂处理铝合金表面,再通过控制注塑工艺参数直接成型铝合金-丁腈橡胶(Aluminum alloy-nitrile butadiene rubber, Al-NBR)复合密封构件的方法。研究了阳极氧化电解液温度、偶联剂浓度和注塑成型时模具温度与成型构件界面力学性能的对应关系。利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)对不同条件处理的铝合金基材表面形貌和成分进行表征,探讨了铝合金表面结构形态和成分对铝合金-丁腈橡胶界面结合强度的影响规律以及铝合金-丁腈橡胶密封构件的失效原因和机理。试验结果表明,在优化后的成形参数下制得的复合构件其界面结合强度高于橡胶基体强度,研究所取得的结果对拓展金属-橡胶复合密封构件的成型方法和应用领域具有重要作用。

关键词: 铝合金-丁腈橡胶; 复合密封件; 阳极氧化; 表面处理

中图分类号: TG156

Interface Properties of Aluminum Alloy-Nitrile Butadiene Rubber Composite Sealing Part

MAO Jian LIN Weichao GONG Ningning LI Xiping
(College of Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract: Metal-rubber composite sealing part is mainly formed by vulcanization bonding, but it has poor vulcanization environment, low efficiency and difficulty in forming complex structural components. A method producing aluminum alloy-nitrile butadiene rubber composite sealing part by injection technology is proposed. The aluminum alloy substrate is treated by anodizing and coupling agent. The process parameters of injection molding are controlled. The relationship between the anodizing electrolyte temperature, concentration of coupling agent, mold temperature and the interface bonding properties of the composite parts is investigated through tensile shear test. Scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) are used to characterize the surface microstructures and compositions of Al substrates treated by different methods. The influence of the surface structure and composition of aluminum alloy on the bonding strength between aluminum alloy and NBR, as well as the failure mechanism of the Al-NBR composite sealing part are discussed. The results show that the bonding strength of the composite is higher than that of the rubber matrix. The obtained results play an important role in expanding the forming methods and application fields of metal-rubber composite part.

Key words: Al-NBR; composite seals; anodic oxidation; surface treatment

0 前言

近年来,由于航空航天、汽车工业以及机械装备等领域的快速发展,密封构件的质量与性能要求不断提高。Al-NBR 复合密封件是以铝合金为基材,在其单侧或两侧附着丁腈橡胶层而形成的一种特殊密封

件。该密封件具有两种材料的优点,既耐油、耐高温、具有良好的密封性又具有足够的强度,还能起到减振的效果,在航天装备、汽车、通用汽油机等设备缸头及其他高温高压的密封部位有广阔应用前景。

铝合金与丁腈橡胶之间的界面结合强度是影响复合密封构件性能的重要因素。通常情况下,为提高铝合金与聚合物材料的界面结合强度,需要对其表面进行处理。常见的表面处理方法主要有阳极氧化处理、微弧氧化、表面喷砂等。这些处理方法的主要目的是在材料表面形成一定的微结构,增大两

* 国家自然科学基金(51675489)和浙江省自然科学基金(LY18E050011, LY20E050008)资助项目。20190628 收到初稿,20191220 收到修改稿

种材料结合时的接触面积,从而提高结合强度。ZHAN 等^[1]研究了砂纸打磨和磷酸阳极氧化处理对 2060 铝锂合金与 E-120HP 环氧树脂粘合效果的影响。测试结果表明,以上处理方式均增大了环氧树脂与基材的结合面积从而提高粘合强度。LI 等^[2]采用喷砂处理 Al-Li-S-4 铝锂合金基材,发现喷砂处理可以提高基材的表面粗糙度并改善其表面润湿性,从而大幅提高了其与 FM94 环氧树脂的粘合性能。ZHANG 等^[3]采用磷酸阳极氧化法预处理 6061 铝合金来提高其与碳纤维增强复合材料(Carbon fiber reinforced polymer, CFRP)的激光焊接效果。研究发现,阳极氧化产生的氧化层不仅增强了 CFRP 与铝合金的物理结合还能和 CFRP 反应生成化学键,经阳极氧化处理的试样界面剪切强度是未处理组的 8 倍。XU 等^[4]采用磷酸阳极氧化方法处理 2060-T8 铝锂合金,通过改变阳极氧化参数获得了不同表面粗糙度与表面能的试样,采用 J-116 环氧树脂粘合试样,制备了具有优良耐湿热老化性能的结合件。此外,由于硅烷偶联剂具有无污染、成本低、适用范围广等特点,利用偶联剂对金属表面进行处理,提高金属与其他材料的界面结合强度也越来越受到人们的关注。例如,NIU 等^[5]使用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对 AZ60 镁合金表面进行修饰来提高聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)涂层的附着力。研究发现,经过硅烷偶联剂处理,镁合金与 PCL 的相容性和耐腐蚀性有很大提高。PAN 等^[6]采用磷酸-硫酸阳极氧化与 γ -(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷处理 5083 铝合金,增强其与低温粘合剂粘合效果,剪切试验表明低温下阳极氧化与硅烷偶联剂混合处理组结合强度最高。此外, JING 等^[7-9]均提到用硅烷偶联剂可以显著改善金属表面的成分组成并提高金属表面与有机材料之间的界面作用。刘傅文等^[10]也在前期通过阳极氧化与硅烷偶联剂混合处理铝合金,成功得到了结合稳定的铝合金-聚苯硫醚复合构件。

目前, Al-NBR 密封件一般通过金属与橡胶硫化粘合成型,硫化环境差、效率低^[11-13]。在国内外学者和课题组前期研究的基础上,本文提出一种利用注射的方式成形 Al-NBR 密封件的方法。首先,利用阳极氧化与硅烷偶联剂混合处理铝合金表面,然后将铝合金置于高温模具中在其表面注射丁腈橡胶,冷却后成形 Al-NBR 密封件。研究了阳极氧化处理时电解液温度,硅偶联剂浓度以及注塑成型时模具温度等因素对构件界面性能的影响;利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)等表征手段,探讨了 Al-NBR 密

封构件的失效原因和机理,研究结果对金属-橡胶复合密封构件的实际应用与改进具有一定的指导意义。

1 Al-NBR 复合件注射成形机理

本文提出的铝合金-丁腈橡胶复合密封件成型流程如图 1 所示,主要过程如下:① 将铝合金试样经过打磨、碱洗、酸洗、丙酮清洗等前处理后,进行阳极氧化,获得一定的表面微观结构;② 将铝合金试样浸入到水解完成的硅烷偶联剂溶液中,使其表面吸附偶联剂,然后固化成膜;③ 对置入高温模具型腔的铝合金试样采用高注射压力、高注射速度进行注射成型;④ 待模具冷却,开模即得具有较高结合强度的铝合金-丁腈橡胶复合密封构件。成型过程中,铝合金表面的微结构形态、偶联剂溶液的浓度和固化时间、注射成型工艺参数是影响铝合金与丁腈橡胶结合强度的重要因素。

图 1 Al-NBR 密封圈成形过程示意图

2 试验方法与设备

2.1 试验材料与试样结构

采用铝合金(Al 6063, 东莞三硕金属制品有限公司)作为金属基材,先对铝合金进行阳极氧化处理,再采用偶联剂(γ -巯丙基三甲氧基硅烷)对其进行硅烷化处理,最后将丁腈橡胶(BR-80A, 美国陶氏)注射到铝合金表面。为便于探讨密封件成形的力学性能,所采用的试样结构如图 2 所示。

图 2 试验试样结构

2.2 阳极氧化处理

铝合金板材阳极氧化的主要步骤如下: 首先对铝合金表面进行打磨抛光, 清除表面的划痕和氧化层, 再用 2% 的 NaOH 溶液、2% 的硝酸溶液依次处理 2 min, 最后将铝合金浸入丙酮中, 超声波清洗 15 min, 用去离子水反复冲洗干净, 以此获得一个平整、洁净的表面。将铝合金作为阳极, 铝合金作为阴极, 进行阳极氧化处理。电解液为 150 g/L 硫酸、15 g/L 草酸和 5 g/L 乳酸的混合溶液。采用的电流密度为 1 A/dm^2 , 阳极氧化时间为 60 min。试验结束后, 取出铝合金试样用去离子水洗净, 并在室温下风干。

2.3 铝合金表面硅烷化处理

铝合金表面用硅烷偶联剂处理之前需要对硅烷偶联剂进行水解, 但过度水解对改进金属表面处理效果不利^[14-15]。因此, 本文将硅烷的水解在室温下进行, 水解时间为 0.5~2 h。铝合金采用浸渍法进行表面硅烷化处理, 浸渍时间为 2 min。浸渍完成后, 取出试样, 用氮气吹去表面多余的硅烷溶液, 然后将铝合金试样放入恒温箱中固化成膜。固化时采用的恒温箱温度为 120°C , 固化时间为 20 min。铝合金表面经硅烷化处理后, 其表面发生的反应如图 3 所示。水解时硅烷分子上的甲氧基(-OCH₃)转变为羟基(-OH), 浸涂时硅醇分子在氢键的作用下吸附在铝合金表面, 硅醇分子间因氢键连接成硅烷膜^[16]; 固化成膜是一个羟基脱水缩合的过程, 最终偶联剂之间形成了 Si-O-Si 键, 偶联剂与金属表面之间形成 Si-O-Al 键。由于化学键键能远比氢键高, 该转变使得硅烷膜与铝合金基材结合更加强。

图 3 偶联剂与铝合金作用原理

2.4 注射成型与性能测试

将设计加工的模具安装在注塑机(MH-45T, 中国铭辉机械)上, 将经阳极氧化与硅烷偶联剂混合处理的铝合金试样放入模具型腔中, 然后将丁腈橡胶加热融化后注射到金属表面。注射工艺参数如表 1 所示。

表 1 成型工艺参数

参数名称	数值
熔体温度/ $^\circ\text{C}$	160
模具温度/ $^\circ\text{C}$	60~150
注射压力/MPa	100
保压时间/s	20
冷却时间/s	10

将注塑成型的铝合金-丁腈橡胶复合件, 按照 ASTM D1002 标准, 利用拉伸试验机(UTM4204 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司)进行拉伸剪切试验, 拉伸速度为 2 mm/min 。每组试样为四片, 取其平均值并记录。

3 结果分析与讨论

3.1 偶联剂浓度对界面强度的影响

硅烷偶联剂处理是为了对金属表面进行修饰, 改善其与有机材料的相容性, 某些硅烷还可以与有机材料反应形成化学键, 提高其与有机材料的结合强度。铝合金表面偶联剂膜层的质量与硅烷膜厚度有关, 以单层膜为宜, 而硅烷膜厚度取决于偶联剂溶液的浓度、水解程度以及浸涂后是否存在残余溶液等条件。偶联剂溶液的浓度过低或水解不充分将导致水解产生的硅醇浓度低, 不利于形成完整的硅烷膜。若偶联剂溶液的浓度较大, 偶联剂过度水解而产生的自聚体, 或者在铝合金表面残余的硅烷溶液均会在铝合金试样表面形成较厚的硅烷膜沉积层, 将导致其与铝合金的界面作用降低^[17-18]。为确保每种浓度下的偶联剂都能充分水解, 使用电导率测试仪对硅烷溶液的水解程度进行测量, 根据溶液电导率的变化来确定其最佳的水解时间。使用浓度为 1%、2%、5%、10% 的 4 组偶联剂溶液, 以浸涂方式对 35°C 阳极氧化处理后的铝合金基材进行处理, 相同条件下固化成膜并注射成型。进行拉伸剪切测试后得到偶联剂浓度与复合件的结合力的对应关系, 其结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 偶联剂溶液浓度对于铝合金-丁腈橡胶复合件结合力有较大影响。随着溶液浓度的提高, 铝合金与丁腈橡胶的结合力呈现先增大后减小的趋势。1% 与 2% 浓度的偶联剂溶液浓度适宜, 能够较充分的与铝合金表面阳极氧化层接触, 形成面积较大的硅烷膜, 所以结合力相对较大。然而, 随着偶联剂溶液浓度增大至 5% 甚至 10%, 铝合金与丁腈橡胶的粘结强度呈现逐渐下降的趋势。因为硅烷膜的厚度随偶联剂溶液的浓度增大而增大, 此时

偶联剂在铝合金表面发生的反应如图5所示。硅醇分子相互吸附,将Al表面的阳极氧化层原本凹凸不平的微结构形貌封闭,减少了橡胶与铝合金表面的接触面积,降低了橡胶与Al表面的机械结合力。除此之外,浓度过高的偶联剂溶液在水解阶段,自身已经变成了二聚体、三聚体等物质,部分硅羟基之间发生脱水缩合,从而使偶联剂失去了一定的偶联作用。因此,5%与10%浓度的偶联剂溶液处理后的铝合金与丁腈橡胶的结合力较小。

图4 偶联剂浓度对复合件结合力影响

图5 硅醇分子相互吸附

为进一步探讨偶联剂与铝合金的作用机理,将未加热固化成膜以及加热固化成膜的铝合金表面用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS 5型,美国Thermo Fisher Scientific)对试样进行检测,结果如图6所示。

图6 固化成膜前后铝合金表面红外光谱图

由图6可见,浸渍在铝合金表面的偶联剂固化

前后成分基本一致。其中,3 440 cm^{-1} 处为羟基(-OH)伸缩振动峰;2 924 cm^{-1} 、2 853 cm^{-1} 处为亚甲基(-CH₂-)中C-H伸缩振动峰^[19];2 566 cm^{-1} 处为巯基(-SH)伸缩振动吸收峰^[20];1 640 cm^{-1} 处为水中羟基(H-O-H)弯曲振动峰^[19, 21],这是制样过程中溴化钾吸收空气中的水分所致;1 438 cm^{-1} 、696 cm^{-1} 处为Si-C振动吸收峰^[22-24];1 128 cm^{-1} 处是硅氧键(Si-O)反对称伸缩振动峰,固化后此处峰较宽是由于Si-O-Al与Si-O-Si的吸收峰交叠^[24]。加热固化促进了硅醇与铝合金表面阳极氧化层的羟基之间脱水缩合,使硅烷膜与氧化层结合从氢键吸附转变为键能更大的化学键结合。同时,固化后巯基(-SH)仍明显存在,而巯基对橡胶有较强的吸附作用,有利于硅烷膜层与橡胶的结合。

3.2 金属表面形貌对Al-NBR界面结合强度的影响

电解液温度会影响电解液导电性、溶液中离子穿过氧化膜阻挡层的速率以及电解液对阳极氧化膜的溶解速率,进而影响铝合金基材的表面形态,图7为不同电解液温度下的铝合金基材的表面形貌。

图7 不同电解液温度下铝合金阳极氧化表面形貌

由图7可以看出,当电解液温度从25 $^{\circ}\text{C}$ 升高到40 $^{\circ}\text{C}$,铝合金表面变得凹凸不平乃至有裂纹产生。电解液温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 时,铝合金有少量微孔,整体平整;当电解液温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 时,其表面变得更粗糙且伴有微小沟壑产生。继续升温至35 $^{\circ}\text{C}$,铝合金表面出现密集的裂纹,宏观上其表面逐渐呈现亮白现象。当温度升高至40 $^{\circ}\text{C}$ 时,其表面出现密布明显的裂纹,同时氧化层表面逐渐浮现不规则

的微小凹坑结构。后续用相同试验参数对上述条件下获得的铝合金进行硅烷化处理、注射成形和拉伸剪切测试, 得到的 Al-NBR 复合件的界面结合力如图 8 所示。

图 8 电解液温度对复合件结合力的影响

由图 8 可见, Al 与 NBR 的界面结合力随着阳极氧化温度升高呈现先增大后减小的趋势。阳极氧化温度为 25 ℃时, 结合力平均值为 0 N, 说明丁腈橡胶与铝合金无法粘合; 阳极氧化温度 30 ℃时, 丁腈橡胶与铝合金可以粘合, 此时结合力平均值达到 232 N, 但是粘合效果不稳定; 当阳极氧化温度为 35 ℃时, 结合力平均值达到最大的 721 N, 此时粘合效果最稳定; 温度进一步升高至 40 ℃时, 结合力下降至 680 N 左右, 不同试样之间结合力数值差异也变大, 粘合效果变得不稳定。铝合金经过阳极氧化处理与丁腈橡胶的结合, 可由机械互锁理论来解释^[25-26], 即阳极氧化处理在铝合金表面形成微结构形态, 橡胶进入到微结构形成嵌接和锚合。随着电解液温度的提高, 铝合金表面微结构增多, 变得更为粗糙, 增强了锚合效应, 这对丁腈橡胶与铝合金的机械结合是有利的, 因此结合力表现为逐渐增大。但过高温度会形成更深的、更大的裂纹, 这将导致氧化层与铝合金基体结合变差, 因此电解液温度超过 35 ℃以后结合力有所下降。结合以上数据, 确定该条件下阳极氧化温度为 35 ℃时粘合效果较好。

3.3 模具温度对界面强度的影响

将铝合金基材采用阳极氧化温度 35 ℃、2 %浓度的偶联剂溶液进行处理, 固化成膜后将铝合金置入不同温度的模具中与丁腈橡胶注射成型得到的 Al-NBR 复合件的界面结合力如图 9 所示。

对比图 9 中数据可以发现, 当模具温度为 60 ℃时候, 试样的结合力较小, 只有 110 N。随着模温的提高, 界面结合力逐渐增大。当模温提

高至 120 ℃时候, 结合力平均值达到峰值的 721 N, 结合效果最好, 界面结合力相比于模温为 60 ℃时提升了近 7 倍。然而, 当模温提高至 150 ℃时候, 结合力下降至 539 N, 结合力又呈现下降的趋势。高温熔体在模具内流动时, 随着熔体压力与温度的逐渐降低, 其流动性逐渐下降。为保证橡胶与铝合金表面充分接触以提高结合力, 采用较高的注射压力和模具温度, 可以减弱或消除高温熔体遇到冷的金属表面形成的冷凝层, 使其能更多的渗入铝合金阳极氧化处理形成的微结构, 从而提高了机械结合作用, 还能减少橡胶冷却过程中的体积收缩。但是橡胶基体强度随着模温提高而逐渐降低, 这是模温在 150 ℃时复合件结合力降低的原因之一。当模温在 60 ℃至 120 ℃之间时, 机械结合作用增强占据主导, 复合件结合力随着模温提高而提升。当提高到 150 ℃时, 一方面丁腈橡胶的强度进一步降低, 另一方面金属表面形成的硅烷膜在高温下容易失效^[24], 这两种因素综合作用最终导致丁腈橡胶与铝合金的界面结合强度降低。

图 9 模具温度对复合件结合力以及橡胶强度的影响

图 10 为拉伸剪切破坏后的 Al-NBR 复合件极其结合区域截面。该复合件采用阳极氧化温度 35 ℃、2 %浓度的偶联剂处理, 在模温为 120 ℃条件下注射成型得到。图 10 左侧为复合件界面形貌, 由上到下分别为丁腈橡胶、结合区域和铝合金。图中可以清楚地看到, 氧化层表面呈现高低不平的锯齿状, 丁腈橡胶渗入其中, 该结构显著提高了丁腈橡胶与铝合金的结合面积, 增强了锚合效应, 从而提高了构件的界面强度。图 10 右侧为为拉伸剪切测试后的复合件。可以看出, 在该成形条件下, 丁腈橡胶与铝合金的界面结合牢固, 进行拉伸剪切测试时, 其失效区域并不是界面部分, 而是丁腈橡胶层发生了内聚破坏, 界面的结合强度超过了橡胶本身的剪切强度。

图10 复合物结合界面

4 结论

提出了一种用注射成型制造铝合金-橡胶复合密封件的方法,该方法采用阳极氧化法和偶联剂混合处理,改变金属表面的微结构形态和组织成分;注射成型时,采用高的注射压力和模具温度,成功制取了铝合金-丁腈橡胶复合密封构件,拉伸剪切试验证明获得的复合构件具有良好的界面强度,得到的主要结论如下。

(1) 不同电解液温度下铝合金表面具有不同微观结构,随着温度提高,铝合金表面产生微裂纹逐步加深。该微裂纹结构可扩大与偶联剂接触的比表面积,增强锚合效应,阳极氧化后表面生成的羟基还能与偶联剂反应,改善表面润湿性,提高铝合金-丁腈橡胶界面的结合强度。但过深的微裂纹产生时,由于铝合金基体与氧化层结合变差,界面强度降低。

(2) 偶联剂溶液浓度对于丁腈橡胶和铝合金的结合效果有较大影响。随着溶液浓度的提高,铝合金与丁腈橡胶的结合力呈现先增大后减小的趋势。偶联剂浓度过低则无法形成面积较大的硅烷膜,浓度过高则不利于丁腈橡胶与铝合金表面氧化层结合。

(3) 对采用优选后的工艺参数注塑成型的铝合金-丁腈橡胶复合构件进行拉伸剪切试验发现,复合件失效的原因主要是丁腈橡胶破裂。该结果说明经过阳极氧化与偶联剂涂覆处理的铝合金,能够实现与丁腈橡胶有效结合,且两者间的界面结合强度已超过丁腈橡胶自身强度。本文的研究结果有助于进一步拓展金属-橡胶密封构件的制造方式与应用领域。

参考文献

[1] ZHAN Xiaohong, CHEN Jicheng, GU Cheng, et al. Study on effects of pre-treatment and surface roughness on tensile-shear strength of 2060 Al-Li alloy adhesive joints[J]. Journal of Adhesion, 2017, 93(8): 613-625.

[2] LI Jian, LI Yibo, HUANG Minghui, et al. Improvement of aluminum lithium alloy adhesion performance based on sandblasting techniques[J]. International Journal of Adhesion

and Adhesives, 2018, 84: 307-316.

- [3] ZHANG Zhou, SHAN Jiguo, TAN Xianghu, et al. Effect of anodizing pretreatment on laser joining CFRP to aluminum alloy A6061[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 70: 142-151.
- [4] XU Yiwei, LI Huaguan, SHEN Yizhou, et al. Improvement of adhesion performance between aluminum alloy sheet and epoxy based on anodizing technique[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 70: 74-80.
- [5] NIU Jialin, LIU Huiyin, XU Xianchao, et al. Silane coupling agent (SCA) pretreatment and polycaprolactone (PCL) coating for enhanced corrosion resistance for magnesium[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(1): 125-133.
- [6] PAN Lei, ZHANG Aiai, ZHENG Zengmin, et al. Enhancing interfacial strength between AA5083 and cryogenic adhesive via anodic oxidation and silanization [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 84: 317-324.
- [7] JING Sang, AISAWA S, MIURA K, et al. Adhesion of carbon steel and natural rubber by functionalized silane coupling agents[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2016, 72: 70-74.
- [8] PICARD L, PHALIP P, FLEURY E, et al. Bonding of silicone rubbers on metal: (1) Chemistry of adhesion[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 250-257.
- [9] NAGATSUKA K, TANAKA H, XIAO Bolyu, et al. Effect of silane coupling on the joint characteristics of friction lap joined Al alloy/CFRP[J]. Welding International, 2018, 32(5): 328-337.
- [10] 刘博文, 李熹平, 宫宁宁, 等. 界面微构对注射成型铝塑复合件性能的影响研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(12): 148-155.
- LIU Fuwen, LI Xiping, GONG Ningning, et al. Effect of interfacial microstructure on properties of aluminum-plastic composite[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(12): 148-155.
- [11] ANOUAR S, ALAIN S, REMI D, et al. Rheological characterization and modelling of the rubber to metal vulcanization-bonding process[J]. Polymer Testing, 2014, 36: 88-94.
- [12] ANOUAR S, ALAIN S, REMI D, et al. Influence of reversion on adhesion in the rubber-to-metal vulcanization-bonding process[J]. Polymer Testing, 2015, 41: 157-162.
- [13] KARDAN M, GLANCY S, FERGUSON R, et al. Optimizing adhesion and cohesion parameters in vulcanized

- rubber-metal bonding[J]. Rubber World, 2014, 250(5): 20-30.
- [14] WU Chengzhu, LIANG Yonghe, YIN Yucheng, et al. Characterization of hydrolysis process of a silane coupling agent KH-570[J]. Key Engineering Materials, 2018, 768: 279-285.
- [15] 尚志新, 张香兰. γ -巯丙基三乙氧基硅烷水解程度对纳米二氧化硅接枝机理影响的 DFT 研究[J]. 化工学报, 2019, 70(5): 1663-1673.
- SHANG Zhixin, ZHANG Xianglan. DFT study on effects of hydrolysis degrees of 3-mercaptopropyltriethoxysilane on grafting mechanisms of nano-silica[J]. CIESC Journal, 2019, 70(5): 1663-1673.
- [16] GOU Junfeng, WANG Guan, NING Yuelin, et al. Preparation and corrosion resistance of chromium-free Zn-Al coatings with two different silane coupling agents [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 1-6.
- [17] WANG Fazhou, LI Ming, QU Zhengyao, et al. Improvement of the FRP sheet bonded to concrete substrate by silane coupling agent[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2018, 33(1): 117-123.
- [18] RAPHAEL P, MARIA D, ANNA P, et al. Effect of tribochemical treatments and silane reactivity on resin bonding to zirconia[J]. Dental Materials, 2018, 34(2): 306-316.
- [19] 闫晓伟. 表面活性剂产品红外光谱数据库的建立及其应用[D]. 南京: 南京师范大学, 2015.
- YAN Xiaowei. Establishment and application of IR database of surfactant products[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015.
- [20] 钱少平. 竹纳米纤维素晶须增强聚乳酸复合材料界面结合及强化机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- QIAN Shaoping. Toughen mechanism and interphase interaction of bamboo cellulose nanowisker reinforced poly lacti acid composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [21] 王世禄. 纳米二氧化硅的改性及其降压增注性能评价[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- WANG Shilu. The modification of silica nanoparticles and their pressure-decreasing ability evaluation[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [22] FAEZEH H, AKBAR S. Silane functionalization of nanodiamond for polymer nanocomposites-effect of degree of silanization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 506: 254-263.
- [23] 李员. 硅烷偶联剂改性白炭黑及在硅橡胶中的应用[D]. 济南: 济南大学, 2015.
- LI Yuan. Silane coupling agents modified silica nanoparticles and the application in silicone rubber[D]. Jinan: University of Jinan.
- [24] 韩佳佳. 铝合金表面复合硅烷膜的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- HAN Jiajia. Preparation and properties of composite silane film on aluminum alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [25] 刘红超. 一种铝合金板材与塑胶框架粘接强度的实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- LIU Hongchao. Experimental study on bonding process-between aluminum alloy and plastic frame[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [26] 余周辉, 赵培仲, 胡芳友. 湿热环境下表面处理对 GFRP 加固铝板结构耐久性的影响[J]. 航空材料学报, 2018, 38(5): 116-122.
- YU Zhouhui, ZHAO Peizhong, HU Fangyou. Effect of surface treatment on durability of GFRP reinforced aluminum structure under hygrothermal environment[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(5): 116-122.

作者简介: 毛剑, 男, 1970 年出生。主要研究方向为先进成形加工技术。
E-mail: maojian@zjnu.cn
李熹平(通信作者), 男, 1981 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为先进材料成形技术、聚合物加工等。
E-mail: xpl2005@163.com