

纳米铝溶胶杂化有机硅耐火阻燃涂层的制备及性能

郭玉婷, 杭建忠, 王媛, 李园园, 孙小英, 施利毅

(上海大学理学院纳米中心, 上海 200444)

摘要: 本研究以纳米铝溶胶为无机组分(ALS), 甲基三乙氧基硅烷(MTES)和苯基三乙氧基硅烷(PhTES)为有机前驱体, 通过溶胶-凝胶法制备了纳米铝溶胶杂化甲基三乙氧基硅烷(ALS/MTES)、纳米铝溶胶杂化苯基三乙氧基硅烷(ALS/PhTES)和纳米铝溶胶杂化甲基三乙氧基硅烷及苯基三乙氧基硅烷(ALS/MTES/PhTES) 3种有机/无机杂化耐火阻燃涂层。对涂层的柔韧性测试表明, 含苯基硅烷的ALS/PhTES和ALS/MTES/PhTES涂层的柔韧性优于ALS/MTES涂层, 说明PhTES的引入可提升涂层柔韧性。对涂层热稳定性测试表明, ALS/MTES/PhTES涂层的 T_g 最高, 为205.78℃, 900℃时剩余质量占比为72.57%, 说明PhTES的加入可提高涂层热稳定性。SEM像显示, 涂层表面均匀致密且无明显相界面。另外, 涂层烧蚀前后的XRD测试表明, 涂层耐火阻燃机理归因于涂层烧蚀时有机硅侧链基团分解生成 CO_2 和 H_2O , 以及铝溶胶分解生成 $\gamma-Al_2O_3$ 和 H_2O , 从而阻止涂层的燃烧。

关键词: 纳米铝溶胶; 有机/无机杂化; 有机硅; 耐火; 阻燃

中图分类号: TQ637

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0160-07

随着中国电子通信、机械制造、化学化工、航空航天等行业的快速增长, 越来越多的设备和仪器需要在高温条件下长期运行^[1], 为了避免因高温发生火灾事故, 通常在其表面涂覆一层耐火阻燃涂料, 以确保设备和仪器的正常运行^[2]。目前, 耐火阻燃涂料可分为有机耐火阻燃涂料和无机耐火阻燃涂料^[3]。有机耐火阻燃涂料一般由有机成膜物、耐高温颜填料、溶剂和助剂等组分组成^[4-5]。这类耐火涂层因其主要成膜物为有机聚合物, 因而具有优良的柔韧性、成膜性和良好的附着力等优点, 已被广泛应用于现代工业领域。但由于其成膜物质为有机物, 所以耐火性能一般较差, 大都只能承受200~300℃的温度^[6-7]。

而无机耐火阻燃涂料一般由无机金属化合物或硅溶胶或硅酸盐等无机成膜物和耐高温颜填料组成^[8], 它一般不易燃烧, 具有较为优异的耐火阻燃性能。例如, 汪瑞军等人^[9]采用微弧脉冲离子表面改性技术和高能等离子喷涂工艺制备了具有阻燃特性的 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3$ 无机金属氧化物非晶材料层和具有隔热特性的YSZ隔热一体化复合功能涂层, 研究表明, 该涂层在750℃条件下仍然具有良好的阻燃性能。Dwinanda等人^[10]将石英熔体作为锆英石基耐火涂料填料的替代材料, 研究表明, 涂层样品在800℃时也不会分解, 其热稳定性能较好。赵明雨等人^[11]采用“电

泳+电沉积”两步法在金属基体上先预沉积CrAlSiC电泳层, 再电沉积Ni层, 制备了NiCrAlSiC复合涂层, 实验同时制备了不含SiC的NiCrAl涂层作为对比样, 测试结果表明, SiC颗粒的加入可提高NiCrAl涂层的抗高温氧化性能。许峰等人^[12]采用溶胶-凝胶法在铝合金基材表面制备了无机锆溶胶涂层, 研究表明, 锆溶胶基涂层在1300℃火焰烧蚀30s后基体未发生破坏, 具有优异的热防护效果。总体来看, 无机耐火阻燃涂层虽然阻燃性能优异, 能承受700~2400℃的高温, 但其柔韧性差、易开裂并且表面粗糙孔隙大, 使其在精密仪器等领域的应用受到极大的限制。

为了克服目前无机耐火涂层的柔韧性差、易开裂等诸多不足, 以有机/无机杂化为设计理念^[13-14], 采用纳米铝溶胶为无机相, 以确保涂层优异的耐火性能, 同时采用有机硅单体甲基三乙氧基硅烷(MTES)为有机相, 通过将其催化水解, 然后与纳米铝溶胶表面活性羟基共价键合, 从而可形成无明显相界面的有机/无机杂化网络结构。为了更进一步提高涂层的柔韧性, 将苯基三乙氧基硅烷(PhTES)与MTES共同水解并参与铝溶胶的杂化, 由于将较大空间位阻结构的苯基引入, 可大幅度提高有机与无机杂化时的局部位阻, 降低交联密度, 增加柔韧性^[15]。通过以上方法合成的杂化耐火涂层中, Si-O-Si和无机纳米铝溶胶组成的无

收稿日期: 2022-01-08

基金项目: 上海市科委项目(20dz1201102)

作者简介: 郭玉婷, 女, 1996年生, 硕士, 上海大学理学院纳米中心, 上海 200444, 电话: 021-66133800, E-mail: 18752011028@i.shu.edu.cn

机网络结构占到了较大一部分, 它将赋予涂层以刚性骨架和耐火性能。而其中的甲基和苯基, 则将提供涂层以一定的柔韧性, 因此获得的杂化涂层刚柔相济, 具有强的附着力、优异的柔韧性、耐高温和耐火阻燃等优异性能, 但相关的研究报道甚少。

本研究以水性纳米铝溶胶为无机组分, 甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和苯基三乙氧基硅烷 (PhTES) 为有机前驱体, 通过溶胶-凝胶法制备了 ALS/MTES、ALS/PhTES 和 ALS/MTES/PhTES 3 种有机/无机杂化耐火阻燃涂层。利用漆膜柔韧性测试仪和铅笔硬度测试对涂层的力学性能进行研究。采用差式扫描量热仪 (DSC) 和热重分析仪 (TGA) 对各样品的热稳定性进行测试。采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对各样品的表面及断面形貌进行观察。另外, 利用红外光谱仪 (FT-IR) 和 X 射线衍射仪等仪器对样品的分子结构进行了表征, 并对杂化涂层的耐火阻燃机理进行了初步探讨。

1 实验

1.1 主要原料

甲基三乙氧基硅烷 (MTES): 工业级, 上海硅山高分子材料有限公司; 苯基三乙氧基硅烷 (PhTES): 工业级, 南京全希化工有限公司; 铝溶胶 (ALS), 工业级, 淄博金琪化工科技有限公司; 冰醋酸 (HAC) 和无水乙醇 (EtOH): 分析纯, 上海国药化学试剂有限公司; 流平剂 (DC-57): 工业纯, 美国道康宁公司。

1.2 涂料制备

首先将 MTES 与 HAC 以一定比例均匀混合, 得到组分 A, 然后将纳米铝溶胶 (ALS) 和乙醇混合后倒入装有机械搅拌器的三颈烧瓶中, 在不断搅拌下将组分 A 滴加至烧瓶中。滴加完成后室温搅拌反应 3 h, 最后加入流平剂 DC-57, 得到有机/无机杂化耐火涂料, 并命名为 ALS/MTES 耐火涂料。重复上述步骤, 将 MTES 替换成 PhTES, 得到有机-无机杂化耐火涂料, 并命名为 ALS/PhTES 耐火涂料。重复上述步骤, 将 MTES 替换成 PhTES 和 MTES, 得到有机/无机杂化耐火涂料, 并命名为 ALS/MTES/PhTES 耐火涂料。3 种涂料中各物质的比例列于表 1。

1.3 涂层制备

涂料涂覆前, 将铝合金基板用乙醇清洗多次后烘干待用。采用压缩空气喷涂法涂布。涂层固化工艺为: 60 °C 下固化 1 h, 然后 140 °C 下固化 20 min。涂层厚度控制在 $15 \pm 2 \mu\text{m}$ 。

1.4 测试与表征

采用美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 型傅里叶变换红外光谱仪对涂层样品进行结构分析, KBr 压片液膜法制样。

采用日本 Rigaku 工业公司 D/max-2200 型 X 射线衍射仪对涂层样品进行晶型分析。

采用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜以及配套的能谱分析仪对涂层样品的表面及断面的形貌和元素分布进行观察。

依据 GB/T9286-1998 标准, 采用十字划格法对涂层进行附着力测定, 按照 GB/T6739-2006 标准, 对涂层进行硬度测试, 按照 GB1731-79 标准, 对涂层进行柔韧性测试。

采用德国 NETZSCH 公司的 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪对涂层样品进行测试。称取试样 5~10 mg, 升温速率 10 °C/min, 气体流量为 60 mL/min, 测试在氮气氛围中进行。

采用美国 TA 公司的 TA Q500 HiRes 型热重分析仪对涂层样品进行测试。称取试样 5~10 mg, 升温速率 10 °C/min, 气体流量为 60 mL/min, 在氮气氛围中测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

实验对原料 ALS、MTES 及 PhTES 和杂化涂层 ALS/MTES、ALS/PhTES 及 ALS/MTES/PhTES 样品分别进行了红外光谱测试, 测试样品均为液样, 结果见图 1。由图可见, 原料 ALS 的红外光谱中在 1643 cm^{-1} 处出现了代表水的 H-O-H 的伸缩振动峰, 在 1077、775、631 及 485 cm^{-1} 处出现了 Al-O 和 O-H 的伸缩震动峰^[16], 表明铝溶胶中铝氢氧化物 (AlO(OH)) 和水的存在。原料 MTES 的红外光谱在 2970 和 2910 cm^{-1} 处出现了代表甲基的 C-H 的伸缩振动峰, 在 1269 及 955 cm^{-1} 处出现了 Si-CH₃ 的伸缩震动峰, 在 1089 处出现了 Si-O-C 的伸缩震动峰。原料 PhTES 的红外光谱

表 1 杂化反应所用原料的组成

Table 1 Composition of raw materials used in the hybrid reaction (g)

Material	ALS	MTES	PhTES	EtOH	HAC	DC-57
ALS/MTES	20.39	21.40	-	4.20	0.21	0.23
ALS/PhTES	20.39	-	28.53	4.90	0.29	0.27
ALS/MTES/PhTES	20.39	14.26	9.61	4.47	0.48	0.25

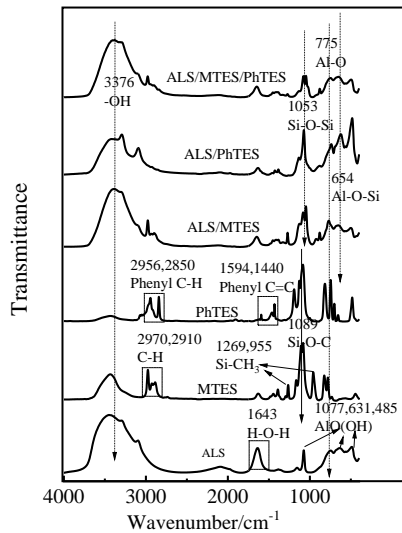


图 1 不同原料及涂料的 FT-IR 图谱

Fig.1 FT-IR spectra of different raw materials and coatings

在 2956 和 2850 cm^{-1} 处出现了苯基中 C-H 的伸缩振动峰，在 1594 及 1440 cm^{-1} 处出现了苯环的 C=C 伸缩震动峰，在 1089 cm^{-1} 处出现了 Si-O-C 的伸缩震动峰。

与 3 种原料 ALS、MTES 和 PhTES 的图谱相比，杂化涂层样品 ALS/MTES、ALS/PhTES 和 ALS/MTES/

PhTES 的图谱中都新增了位于 1053 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 特征吸收峰和位于 654 cm^{-1} 处的 Al-O-Si 特征吸收峰，其中的 Si-O-Si 特征吸收峰是因为在有机硅单体与 ALS 杂化反应的过程中，由有机硅单体水解形成的 Si-OH 之间通过进一步缩合，形成了 Si-O-Si。而 Al-O-Si 特征吸收峰是有机硅单体水解形成的 Si-OH 与 ALS 中的 AlO(OH)，同样通过缩合反应形成了 Al-O-Si^[17]。因此，可初步确定铝溶胶与有机硅单体之间的成功杂化。

2.2 形貌

为了分析各涂层样品的微观形貌和元素分布，实验对各样品的表面和断面进行了 SEM 以及 EDS 面扫观察，结果见图 2。从样品的表面形貌图 2a~2c 可以看出，所有杂化涂层样品的表面都非常平整光滑，也未出现明显的相界面。从样品表面的 EDS 元素分布图可以看出，所有样品表面的 Al、Si、O、C 4 种元素都均匀分布，可初步确定，有机相与无机相经过杂化反应，形成了无明显相界面的网络结构。从样品断面图 2d~2f 可以看出，所有杂化涂层样品的断面都有毛刺，这说明 3 种涂层都具有一定的韧性^[18]。其中 ALS/MTES 涂层的毛刺最短，韧性较差。而 ALS/PhTES

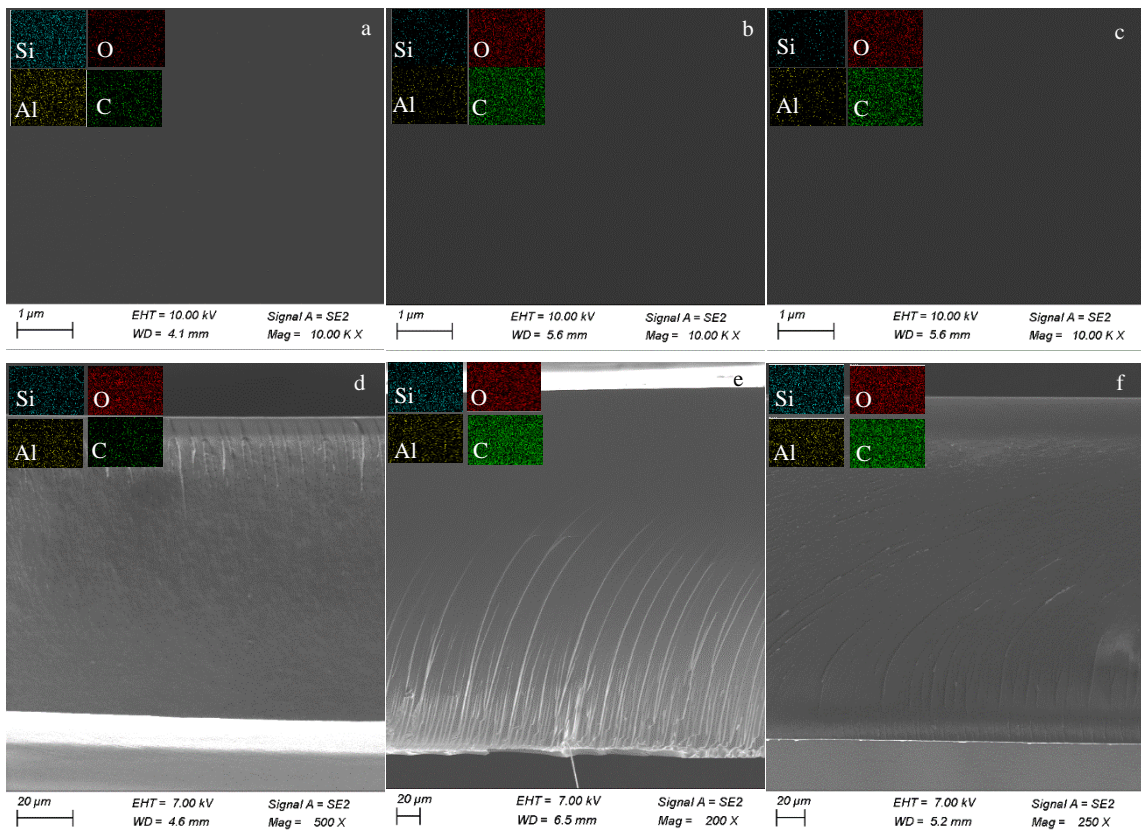


图 2 耐火涂层试样表面和断面 SEM 像及 EDS 元素面扫描

Fig.2 SEM images and EDS element mappings of surface (a-c) and cross section (d-f) of refractory coating samples: (a, d) ALS/MTES, (b, e) ALS/PhTES, and (c, f) ALS/MTES/PhTES

涂层的毛刺最长, ALS/MTES/PhTES 涂层的毛刺介于两者之间, 这一结果表明, PhTES 的加入将有效提升涂层的韧性。从涂层断面的 EDS 元素分布图可以看出, 所有样品断面上 4 种元素的分布也都十分均匀, 这可进一步说明涂层中结构均一, 已无明显相界面。

2.3 力学性能

实验采用十字划格法、TQX 柔韧性测试仪和铅笔硬度法对各涂层样品的附着力、硬度和柔软性等力学性能进行了测试, 结果如表 2 所示。表中数据显示, 所有样品的附着力均为 0 级, 说明各样品对金属基材的附着力都非常优异。从各杂化涂层样品的柔韧性数据来看, ALS/MTES 涂层的柔韧性最差, 为 15 mm, 说明涂层刚性较强, 这是由于较小空间位阻的 MTES 参与杂化反应时形成了高交联密度的刚性涂层所造成的。而 ALS/PhTES 涂层的柔韧性最佳, 为 4 mm, 其原因是这类涂层中引入了具有较大空间位阻的苯基硅烷来参与杂化反应, 从而降低涂层的交联密度, 提高了涂层的柔韧性^[19]。对于 ALS/MTES/PhTES 涂层来说, 其柔韧性为 5 mm, 同样显示出较好的柔韧性, 其原因是这类涂层中也同样包含了部分大空间位阻的苯基硅烷, 其参与了杂化反应。

从铅笔硬度数据来看, ALS/MTES 涂层样品的硬度最高, 为 5H, 这是由于涂层中包含了占有大比例的高硬度无机组分和高的交联密度所导致的。ALS/PhTES 涂层样品的硬度最低, 为 F, 其原因是将具有较大空间位阻结构的苯基引入至涂层之中, 降低了涂层的交联密度, 从而降低硬度。而 ALS/MTES/PhTES 涂层的硬度处于中间值, 为 3H, 相比于 ALS/PhTES 涂层, 该涂层中苯基含量已有所降低, 从而引起交联密度上升, 涂层硬度增加。因此, 总体来看, ALS/MTES/PhTES 涂层综合性能最佳, 在保持较好柔韧性的同时, 也具有较高的硬度。

2.4 热稳定性测试

为了分析各涂层的热稳定性, 对各涂层样品进行了差示扫描量热分析, 观察了各涂层在 25~400 °C 温度范围内的玻璃化转变温度 (T_g) 和分解峰。测试结果见图 3。由图可见, 3 种涂层的 DSC 曲线变化趋势几乎一致,

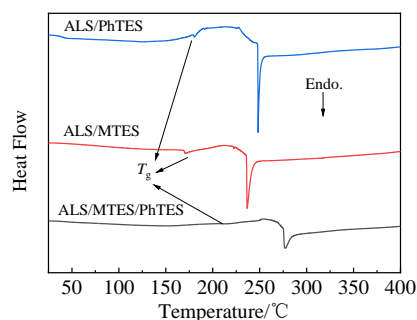


图 3 不同涂层的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of different coatings

区别在于 T_g 温度和分解峰的位置。3 种涂层 T_g 的温度范围在 170~210 °C 之间, 都比较高, 这表明涂层的热稳定性都较好。从数据来看, ALS/MTES 涂层的 T_g 为 189.26 °C, ALS/PhTES 涂层的 T_g 为 179.29 °C, 两者的 T_g 相差不大, 这是由于刚性基团苯基的引入弥补了 ALS/PhTES 涂层交联程度低的不足。但 ALS/MTES/PhTES 涂层的 T_g 为 205.78 °C, 玻璃化转变温度变大, 这是由于 MTES 的引入提高了涂层的交联密度, 同时引入带有刚性基团苯基的 PhTES, 使得单键内旋受阻^[20], 两者共同作用的结果使得涂层 T_g 增大。

从涂层的吸热峰来看, 各涂层在 225~280 °C 之间出现的吸热峰都归因于涂层中有机基团的氧化脱氢反应。其中涂层 ALS/MTES 和 ALS/PhTES 的分解峰位置相差不大, 而 ALS/MTES/PhTES 的分解峰位置发生了右移, 说明 2 种有机前驱体的复合, 提高了涂层在 25~400 °C 温度范围内的热稳定性能。

为了更深入地研究各涂层的热稳定性能, 实验对各涂层样品进行了热重分析, 结果见图 4。图中显示了在 25~900 °C 温度范围内 3 种涂层的质量损失以及有机物分解情况, 从曲线中提取的 T_1 , T_2 分解温度和 900 °C 时剩余质量占比列于表 3。从图和表的数据可以看出, 所有样品均呈现 2 个降解阶段。第 1 个降解阶段, 是在 170~280 °C 之间, 此温度范围内各涂层的质量损失速率较小, 质量损失也较小, 这归因于涂层中部分有机基团的氧化脱氢反应。第 2 个降解阶段介于 440~590 °C 之间, 此温度范围内质量损失速率较大, 涂层出现较大质量损失, 这主要归因于涂层中 Si-O-Si 主链的无规解聚、残余侧链烷基的分解以及勃姆石的分解^[21-22]。而 900 °C 时, ALS/PhTES 涂层的剩余质量最少, ALS/MTES 涂层的剩余质量最多, 这主要归因于 PhTES 中苯基的质量分数较高, 而 MTES 中甲基的质量分数较小的缘故。因此在双前驱体的 ALS/MTES/PhTES 涂层中, 剩余质量占比为 72.57%, 介于两者之间, 同样具有较为优异的热稳定性。

表 2 不同涂层的机械性能

Table 2 Mechanical properties of different coatings

Coating	Adhesion (grade)	Flexibility/mm	Pencil hardness
ALS/MTES	0	15	5H
ALS/PhTES	0	4	F
ALS/MTES/PhTES	0	5	3H

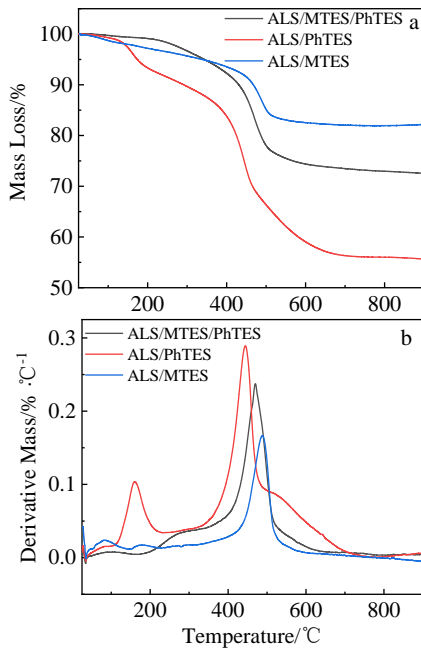


图 4 不同涂层的 TGA-DTG 曲线

Fig.4 TGA (a)-DTG (b) curves of different coatings

表 3 不同涂层的 TGA-DTG 曲线分析数据

Table 3 Data of TGA-DTG curves analysis for different coatings

Coating	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	Residual mass fraction/%
ALS/MTES	174.28	489.52	82.18
ALS/PhTES	159.55	444.38	55.66
ALS/MTES/PhTES	273.64	469.93	72.57

2.5 耐火性能测试

为了模拟涂层在实际应用中的耐火阻燃情况,实验对各涂层样品进行了喷枪明火烧蚀实验,结果见图 5。从喷火照片图 5a~5c 可以看出,所有涂层遇明火都不燃。这是因为虽然烧蚀温度约为 1300 °C,涂层中的有机组分和勃姆石会在短时间内快速分解,但剩余的无机组分会协同作用来维持涂层的成膜性和耐温性^[23]。

从喷火过程中不同时间段的涂层照片来看,与喷火前 3 种涂层照片对比,由图 5e 可知,在经历 60 s 烧蚀后,涂层表面都无开裂、起泡等缺陷,并与基材粘附紧密。当烧蚀时间达 120 s 时,由图 5f 可以看到,涂层 ALS/MTES 表面依旧没有发生任何变化,涂层耐火性能较好。但涂层 ALS/PhTES 和 ALS/MTES/PhTES 的表面均发生了些碳化,相比而言,ALS/PhTES 涂层碳化稍严重些,这是由于 ALS/PhTES 涂层中高含量的有机组分苯基分解所造成的。但总体来看,3 种涂层在明火烧蚀下,涂层还基本完好,具有较好的耐火性能。

2.6 XRD 测试

实验对铝溶胶原料及喷枪明火烧蚀前后的涂层样品进行了 XRD 测试,结果见图 6。从铝溶胶原料及喷枪烧蚀前的 3 种涂层 XRD 图谱(图 6a)可以看出,各涂层中铝溶胶的勃姆石晶型结构并没有因杂化反应而发生变化,均为 AlO(OH)结构。

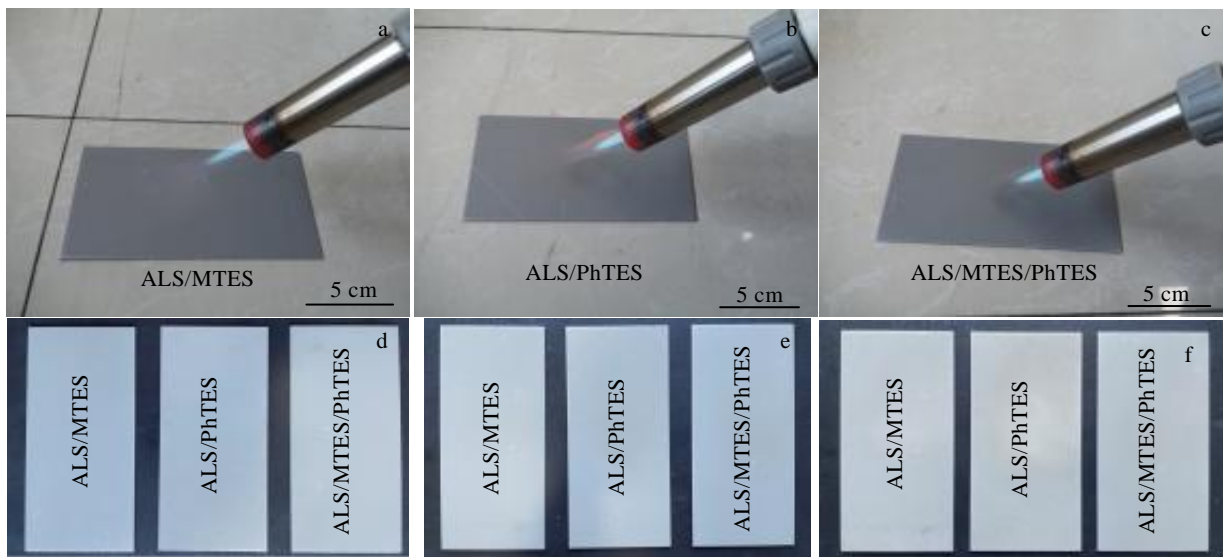


图 5 不同涂层的喷枪烧蚀照片和不同时间烧蚀涂层的外观

Fig.5 Spray gun ablation photos of different coatings: (a) ALS/MTES, (b) ALS/PhTES, and (c) ALS/MTES/PhTES; appearances of coatings ablated for different time: (d) before ablation, (e) ablated for 60 s, and (f) ablated for 120 s

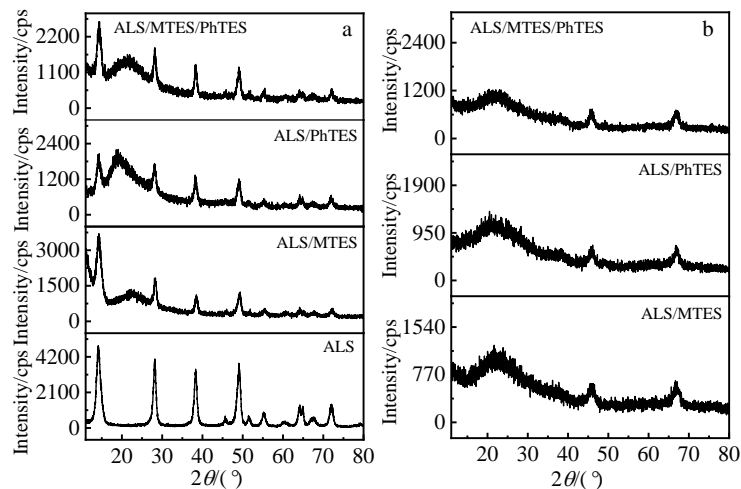


图6 喷枪烧蚀前后涂层的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of coatings before and after spray gun ablation: (a) aluminum sol and three coatings; (b) after spray gun ablation at 1300 °C

而在 20°~25°之间出现的波峰是典型的无定型二氧化硅馒头峰，这归因于有机硅单体的引入。而从经 1300 °C 喷枪烧蚀后的涂层 XRD 图谱（图 6b）发现，涂层中出现了 γ - Al_2O_3 晶型，这是因为勃姆石 $\text{AlO}(\text{OH})$ 经火焰烧蚀后发生了晶型转变所致。而涂层中无定型的二氧化硅依旧存在，并没有发生变化。

从喷枪烧蚀前后涂层的 XRD 图谱和 TGA-DTG 曲线可初步推断出杂化涂层的阻燃机理为：涂层在被喷枪火焰烧蚀的过程中，有机硅侧链中的甲基和苯基等基团受热分解生成了 CO_2 和 H_2O ，铝溶胶中的勃姆石 $\text{AlO}(\text{OH})$ 受热分解为 γ - Al_2O_3 和 H_2O ，其中的 CO_2 和 H_2O 在一定程度上阻止了涂层的燃烧，同时，生成的 γ - Al_2O_3 和二氧化硅则又赋予了涂层优秀的耐高温性能。因此，杂化涂层遇明火不燃，具有优异的耐火性能。

3 结 论

1) 有机硅单体水解形成的 Si-OH 与铝溶胶中的 $\text{AlO}(\text{OH})$ 通过缩合反应形成了 Al-O-Si 。因此可初步确定铝溶胶与有机硅单体的成功杂化。

2) 3 种涂层表面均匀致密、平整光滑，元素分布均匀，说明铝溶胶与有机硅单体之间形成了无明显相界面的杂化结构。3 种涂层均具有较好的柔韧性。

3) ALS/MTES/PhTES 涂层的综合性能最佳，在柔韧性达到 5 mm 的情况下，硬度可达 3H。

4) ALS/MTES/PhTES 涂层的 T_g 最高，为 205.78 °C，900 °C 时剩余质量占比也达到了 72.57%。

5) 3 个涂层样品遇明火不燃，1300 °C 喷枪烧蚀 60 s

后涂层毫无变化，呈现出优异的耐火性能。

6) 涂层的阻燃机理是：在遇明火烧蚀时，涂层中有机硅侧链基团分解为 CO_2 和 H_2O ，以及涂层中铝溶胶分解为 γ - Al_2O_3 和 H_2O ，从而阻止了涂层的燃烧。

参考文献 References

- [1] Yasir M, Amir N, Ahmad F *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2018, 122: 229
- [2] Dhoke S K, Bhandari R, Khanna A. S. *Progress in Organic Coatings*[J], 2009, 64(1): 39
- [3] Liu Lanxuan(刘兰轩), Tang Peng(汤朋), Tian Zhiqiang(田志强) *et al.* *Shanghai Coatings*(上海涂料)[J], 2020, 58(6): 30
- [4] Dong S T, Xiao G Q, Chen C L *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 157: 106 291
- [5] Yu M D, Lu Q Y, Cui Z Y. *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2020, 139: 105 457
- [6] Nguyen Thuy D, To Thi Xuan H, Nicolay A *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2016, 101: 331
- [7] Phonthamachai N, Chia H L, Li X *et al.* *Polymer*[J], 2010, 51(23): 5377
- [8] Liu Z K, Sun Q, Song Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349: 885
- [9] Wang Ruijun(汪瑞军), Bao Manyu(鲍曼雨), Ma Xiaobin(马小斌). *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2019, 11(1): 77
- [10] Dwinanda D A, Dhaneswara D, Shandiana B. *Materials Science Forum*[J], 2020, 998: 23
- [11] Zhao Mingyu(赵明雨), Zhen Huijuan(甄会娟), Dong

- Zhihong(董志宏) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(7): 902
- [12] Xu Feng(许峰), Zhu Shizhen(朱时珍), Ma Zhuang(马壮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1261
- [13] Figueira R B, Silva C J R, Pereira E V. *Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2015, 12(1): 1
- [14] Xu T, Zvonkina I J, Soucek M D. *Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2021, 18: 1461
- [15] Zheng Shanshan(郑闪闪), Hang Jianzhong(杭建忠), Sun Xiaoying(孙小英) *et al. Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 2020, 36(3): 120
- [16] Milani S S, Kakroudi M G, Vafa N P *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(7): 9492
- [17] Guo Hao(郭浩), Hang Jianzhong(杭建忠), Sun Xiaoying(孙小英) *et al. Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 2018, 34(11): 130
- [18] Li Ruiyang(李瑞阳). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016
- [19] Teng Yadi(滕雅娣), Tong Xiujun(佟秀君), Wang Silin(王思林) *et al. CIESC Journal*(化工学报)[J], 2007(2): 260
- [20] Zhan Xibing(展喜兵). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014
- [21] Lin Peng(林鹏). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008
- [22] Lu Yiliang(卢壹梁), Du Yao(杜瑶), Wang Cheng(王成) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2021, 35(6): 466
- [23] Wang Shuo(王硕), Wu Xiaoqing(吴晓青). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2020, 39(20): 1438

Preparation and Properties of Nano-Aluminium Sol Hybrid Silicone Refractory Flame Retardant Coating

Guo Yuting, Hang Jianzhong, Wang Yuan, Li Yuanyuan, Sun Xiaoying, Shi Liyi

(Research Center of Nano Science & Technology, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In this study, three kinds of organic/inorganic hybrid flame retardant coatings were prepared by sol-gel method using water-based nano-aluminum sol (ALS) as the inorganic component, methyltriethoxysilane (MTES) and phenyltriethoxysilane (PhTES) as the organic precursors. The three kinds of coatings are nano-aluminum sol hybrid methyltriethoxysilane (ALS/MTES), nano-aluminum sol hybrid phenyltriethoxysilane (ALS/PhTES), and nano-aluminum sol hybrid methyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane (ALS/MTES/PhTES). The flexibility test of the coatings shows that the flexibility of ALS/PhTES and ALS/MTES/PhTES coatings containing phenylsilane are better than that of ALS/MTES coatings, indicating that the addition of PhTES could improve the flexibility of the coating. The thermal stability test of the coatings illustrates that the T_g of ALS/MTES/PhTES coating is 205.78 °C, which is the highest, besides, the residual mass fraction reaches 72.57% when the temperature is 900 °C. It illustrates that the addition of PhTES promotes the thermal stability of the coating in some extent. SEM images of the samples show that the surface of coating is uniform, dense and without obvious phase interface. Otherwise, the XRD test results of the coatings before and after ablation show that the mechanism of fire-resistant is attributed to the decomposition of organic silicon side chain group in coating, generating CO₂ and H₂O, and the decomposition of aluminium sol, generating γ -Al₂O₃ and H₂O when the coating is ablated, thus preventing the coating from combustion.

Key words: nano-aluminum sol; organic/inorganic hybrid; organic silicone; fire resistance; flame retardant

Corresponding author: Hang Jianzhong, Ph. D., Professor, Research Center of Nano Science & Technology, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66133800, E-mail: jianzhongh6998@shu.edu.cn