

FTIR 研究不同固化程度 SiO_2 /酚醛杂化材料官能团的变化*

郑顺兴** 林渊杰 吕兆萍

(南京航空航天大学应用化学系 南京 210016)

摘 要 采用 FTIR 光谱吸收峰的波数位移、 A/A_{1612} 表示的吸收强度和半峰宽 $\Delta_{1/2}(\text{O—H})/\Delta_{1/2}(\text{C}=\text{C})$ 表示的谱带宽度, 比较不同固化程度 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料官能团的变化. 在相同固化条件下 (120°C , 2 h), 杂化材料的氢键作用比酚醛树脂的强得多, 羟基含量更高, 而且杂化材料发生邻位取代缩合反应的比例特别高. 正是因为杂化材料中未反应的官能团多, 作为底漆使用时能与面漆中的官能团反应, 实现无层间界面交联, 获得层间结合力. 过固化过程 (160°C , 1 h) 能够有效降低杂化材料中的羟基含量, 但醚键含量比酚醛树脂的高得多, 而且过固化过程中酚环主要发生对位取代缩合反应. 杂化材料固化后的颜色比热固性酚醛树脂的淡得多, 与热塑性酚醛树脂的相当. 在相同氧化程度下, 杂化材料中无游离酚, 比酚醛树脂更环保.

关键词 FTIR, 溶胶-凝胶法, SiO_2 /酚醛树脂杂化材料

原位聚合 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料在形成过程中, SiO_2 和酚醛树脂在极小尺度上相互融合, 二者的界面结合非常好, 其模量、冲击强度等都得到大幅度提高, 能够达到传统改性手段所达不到的效果, 综合性能极好^[1~3]. SiO_2 /酚醛树脂杂化材料可制备碳-碳复合材料^[4,5]. Vendamme 等^[6] 喷涂制备的有机/无机杂化涂层, 极薄一层 (仅约 35 nm 厚) 就具有极好的机械性能, 作为涂料应用很有前景. 因酚醛树脂易老化变色, SiO_2 /酚醛树脂杂化材料只适合做底漆.

本实验中杂化材料的 SiO_2 只占 10 wt%, 其余 90 wt% 是酚醛树脂. 酚醛树脂对杂化材料的 FTIR 光谱特性起重要作用. 以酚醛树脂的吸收峰为基础, 参考 FTIR 定量分析方法 (吸收峰的波数位移、用 A/A_{1612} 表示的吸收强度、用半峰宽 $\Delta_{1/2}(\text{O—H})/\Delta_{1/2}(\text{C}=\text{C})$ 表示的谱带宽度), 对酚醛树脂和不同固化程度的二氧化硅/酚醛树脂杂化材料中的官能团进行定量分析研究, 揭示了该材料的特征, 探讨其作为涂料时的特性.

1 实验部分

1.1 原材料和主要仪器

苯酚, 分析纯; 甲醛, 工业级无色溶液, 甲醛质量含量 36% ~ 37%, 甲醇质量含量 2% ~ 3%; $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 试剂纯; 正硅酸乙酯, 分析纯; 无水

乙醇, 分析纯.

主要仪器, Thermo Nicolet FT-Raman 670 型红外拉曼光谱仪

1.2 实验

按苯酚: 甲醛 (摩尔比) = 1:1.2 称量苯酚和甲醛, 加入圆底烧瓶中. 按苯酚质量的 3% 加入催化剂 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. 在 70°C 下进行反应, 直到变成枣红色的酚醛树脂溶液, 该树脂的含量 (质量分数) 为 50.5%, 真空脱水到树脂含量 (质量分数) 为 84.4%, 得到实验用酚醛树脂. 分别采用酚醛树脂: 原硅酸乙酯: 乙醇: 水 = 4.1 g:1.5 g:20 mL:2 mL 的配比配制杂化材料预聚物, 静置 24 h, 充分水解后加热固化. 把酚醛树脂溶液和 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料溶液放在表面皿中, 采用工业上常用的酚醛树脂固化条件 120°C 下烘干 2 h 进行固化. 酚醛树脂成为黑红色硬脆的薄膜, 而 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料薄膜成为淡黄色有稍柔韧的薄膜. SiO_2 /酚醛树脂杂化材料薄膜在同样条件下不如酚醛树脂固化彻底. 部分 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料薄膜在 160°C 下继续加热 60 min, 成为棕红色硬脆的薄膜, 该过程称为“过固化”. 把薄膜材料研成粉末, 按照约 3% 的比例加入 KBr 中混合均匀, 压片, 测 IR 光谱, 见图 1、2、3.

处理数据的方法见文献[7]. 因为羟基谱带的位置和强度受水含量的影响, 本文测试所采用的

* 2008-01-13 收稿, 2008-03-17 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhengsx@nuaa.edu.cn

材料都是加热固化后的薄膜直接用于 FTIR 测量的。

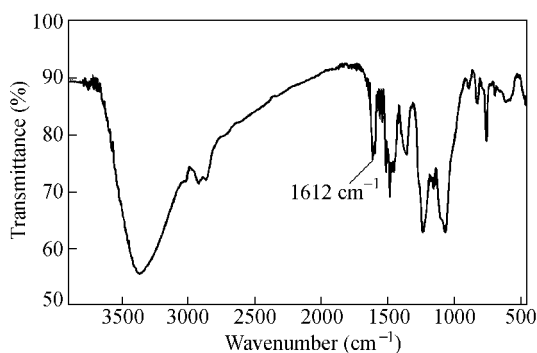


Fig. 1 FTIR absorption of hybrid materials

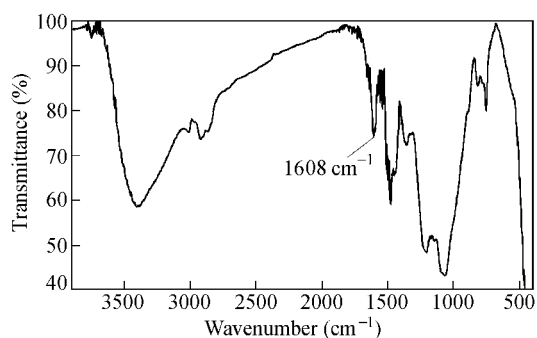


Fig. 2 FTIR absorption of post cured material

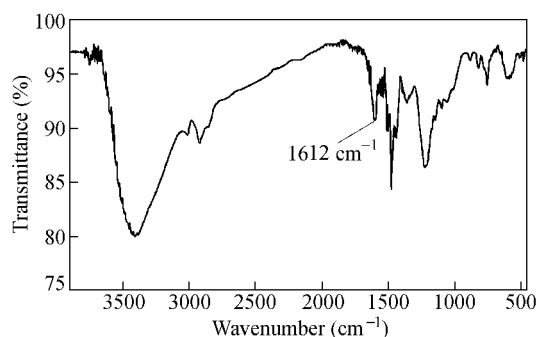


Fig. 3 FTIR absorption of phenolic resin

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析原理

FTIR 谱带的指认及这些分析方法的来源是 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料 IR 光谱上 O—H 伸缩振动吸收峰在 $3400 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 之间,属于在材料中形成多聚缔合的氢键^[8].文献[7]认为 O—H 生成氢键后,伸缩振动谱带发生 3 个变化,波数向低频位移,谱带加宽,吸收强度增大,其中波数向低频位移可以直接采用位移的波数来表征。

为便于不同材料之间定量比较,需要对光谱

图上的数据进行处理.酚醛树脂的酚环上 C=C 特征伸缩振动吸收峰在 1612 cm^{-1} 附近.在本实验中,酚醛树脂和杂化材料的吸收峰在 1612 cm^{-1} ,而过固化后的杂化材料的吸收峰在 1608 cm^{-1} .数据处理时采用的是材料的实际吸收峰.酚环在固化过程中数量不发生变化,作为内标以消除固化过程中材料体积收缩、制备 FTIR 测试样品时掺入 KBr 比例不完全一致造成的差异等因素的影响,因此用待分析吸收峰的吸光度 A 除以 1612 cm^{-1} 峰的吸光度 A_{1612} ,即 A/A_{1612} 作为吸收强度的量度.由于采用内标法来校正吸收峰的强度进行比较,这样能够确保结论可靠。

文献[9]在研究聚环氧氯丙烷以及环氧氯丙烷-缩水甘油醚共聚物中是否形成氢键时,采用半峰宽 $\Delta_{1/2}(\text{O—H})/\Delta_{1/2}(\text{C=C})$ 来表示谱带宽度,用谱带宽度间接来表示吸收强度。

酚醛树脂和杂化材料中的酚环含量不同,它们之间吸收峰强度 A/A_{1612} 的可比性不充分.酚环含量不同对羟基半峰宽 $\Delta_{1/2}(\text{O—H})/\Delta_{1/2}(\text{C=C})$ 也有影响,而 O—H 伸缩振动频率位移不受酚环含量的影响。

文献[10]在研究交联酚醛树脂的固态结构和热性能时,认为 $1100 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰表示二甲基醚桥和聚氧乙烯的不对称伸缩振动、羟甲基的 C—O 伸缩振动. 1642 cm^{-1} 吸收峰表示两个酚环之间的亚甲基桥被氧化为酮,形成二芳基酮.根据该吸收峰在材料固化过程中的变化了解酚醛基材料被氧化的程度。

文献[11]在定量分析酚醛树脂的波谱与游离酚等性质之间的关系时,认为 1100 cm^{-1} 附近的吸收峰表示芳香环面内变形振动, 1010 cm^{-1} 附近的吸收峰表示羟甲基的 C—O 伸缩振动.文献[10]认为 Si—O—Si 的伸缩振动在 $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 。

文献[12]在研究固化后酚醛树脂的热分解行为时,指明固化后的酚醛树脂 C—O—C 伸缩振动在 $1080 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$.杂化材料的两个强并肩吸收峰,一个在 1100 cm^{-1} 附近,另一个在 1070 cm^{-1} 附近,表示在固化过程中形成的醚键的伸缩振动吸收,但受到芳香环面内变形振动弱吸收的影响.因此,根据 $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰在材料固化过程中的变化可以定性了解醚键强度的变化。

根据文献[8]的综述,芳香族化合物留在环上的氢原子发生 C—H 面外变形振动,在 $1000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 区域产生强谱带,而这些谱带的位置几乎完

全取决于取代基的位置,与取代基的性质无关.根据文献[11]对 1000 ~ 650 cm⁻¹ 区域吸收谱带进行指认.本文根据这些谱带的性质^[11],进一步指明了酚环上取代基所在的位置(表 1).

Table 1 Assignment of absorption bonds between 1000 ~ 650 cm⁻¹ of phenolic resole

Wavenumber (cm ⁻¹)	Nature	Substituted positions of phenolic ring
880	Isolated H	2,4,6-Trisubstituted ; 2,4-disubstituted
820	Adjacent 2H	Para-substituted ; 2,4-di-substituted
790	Adjacent 3H	2,6-Di-substituted
760	Adjacent 4H	Ortho-substituted
690	Adjacent 5H	Phenol

文献[13]在分析采用不同苯酚/甲醛配比合成的热固性酚醛树脂的固化程度时,用在 818 cm⁻¹和 754 cm⁻¹ 吸收的相对强度 $R_1 = [I]_{818} / [I]_{754}$ 、 $R_2 = [I]_{818} / [I]_{1612}$ 、 $R_3 = [I]_{754} / [I]_{1612}$ 来标征酚醛树脂中酚环的固化程度. I 是基团吸收的辐射.根据朗伯-比耳定律,吸光度 A 与基团吸收的辐射之间的关系为 $I = 1 - 10^{-A}$, $0 < A < 1$,应用 I 或 A 表示酚环固化程度是一致的.这里采用 $R_1 = [A]_{818} / [A]_{754}$, $R_2 = [A]_{818} / [A]_{1612}$, $R_3 = [A]_{754} / [A]_{1612}$ 表示酚环固化程度.

2.2 氢键作用

杂化材料 OH 伸缩振动吸收峰是由羟基缔合成不同的多聚形式,形成不同程度的氢键,由很多尖锐的谱线组合而成的宽阔谱带.当 O—H 发生氢键作用时,O—H 键长增加,其吸收峰移向较低频率.由氢键导致的 O—H 伸缩振动频率的位移

可以作为氢键强度的量度^[10],约 4.18 kJ/35 cm⁻¹.

表 2 中酚醛树脂与杂化材料相比,波数向低频位移 49 cm⁻¹,氢键强度增加约 5.85 kJ.羟基半峰宽增加非常显著,即使考虑酚环含量的差异,也可认为杂化材料的氢键强度比酚醛树脂的氢键强度大.因此,杂化材料与酚醛树脂相比,氢键作用增大.

杂化材料与过固化后的杂化材料相比,波数向高频位移 41 cm⁻¹,氢键强度减少约 4.90 kJ,吸收强度下降,表明氢键作用显著减少.过固化杂化材料的谱带变宽,表示杂化材料中有醚键,羟基缔合多聚的形式增加,形成不同程度的氢键,使氢键谱带变宽.过固化过程中,杂化材料进一步发生羟甲基、硅羟基等的缩合反应,导致羟基含量减少,氢键作用减弱.尽管如此,从表 2 数据比较可以看出,过固化后杂化材料的氢键强度仍比酚醛树脂的稍大,即羟基含量稍多.

Table 2 Characteristic parameters of O—H stretch vibration by FTIR

Characteristic parameters of O—H stretch vibration	Phenolic resin	Hybrid material	Post-cured hybrid material
Wavenumber (cm ⁻¹)	3414	3365	3406
Ratio of peak width at half $\Delta_{1/2}$ (O—H)/ $\Delta_{1/2}$ (C=C)	4.25	7.76	9.74
Absorbance ratio A/A_{1612}	2.52	2.44	1.88

固化后的材料中形成氢键需要羟基,氢键强度大,表明材料中羟基的含量高,因此,在 120℃, 2 h下,杂化材料比酚醛树脂的羟基含量高得多,羟基含量高使薄膜材料的吸水和透水性提高,作为涂层材料其屏蔽作用不好,防腐蚀要求高时,需要采用钝化颜料或制成富锌底漆才能满足使用要求,不过,160℃,60 min 的过固化过程能大幅度降低杂化材料中的羟基含量.

2.3 材料其它官能团变化的定性分析

因为吸收峰相互重叠,所以表 3 中没有谱带宽度数据.杂化材料与过固化后的杂化材料相比,在表 2 中 O—H 伸缩振动吸收峰的强度从 2.44 下降到 1.88,在表 3 中 1362 cm⁻¹ 处 O—H 的面内变

形振动吸收峰的强度从 1.50 下降到 1.09,都表明过固化后杂化材料中羟基 O—H 密度下降.

酚醛树脂在 1100 cm⁻¹附近有一个小吸收峰,在 1070 cm⁻¹附近也显示很弱的吸收.杂化材料在 1100 ~ 1065 cm⁻¹之间有很强吸收的并肩峰.这表明杂化材料中的醚键密度比酚醛树脂的大得多,而且杂化材料过固化后,吸收更强,醚键密度更大.因此,在过固化过程中羟基进一步缩合形成醚键.

在 1000 ~ 650 cm⁻¹ 区域内,杂化材料与酚醛树脂相比,突出的特征是杂化材料在 756 cm⁻¹ 处的吸收特别强,即杂化材料在固化时发生邻位取代反应的比例特别高,而对位发生取代反应主要

Table 3 Characteristic parameters of FTIR absorption bonds

Phenolic resin		Hybrid material		Post-cured hybrid material	
Wavenumber(cm^{-1})	Absorbance ratio A/A_{1612}	Wavenumber(cm^{-1})	Absorbance ratio A/A_{1612}	Wavenumber(cm^{-1})	Absorbance ratio A/A_{1608}
1646	0.53	1646	0.31	1641	0.54
1362	0.76	1357	1.50	1362	1.09
1100	0.81	1067	1.87	1069	2.99
886	0.20	888	0.18	888	0.74 ^a
790	Very small	790	Very small	790	0.49
823	0.28	824	0.32	817	0.51
757	0.48	755	0.72	754	0.74
692	0.082	692	0.23	none	

^a The absorption peak is partly covered by 888 cm^{-1} absorption peak.

是在过固化过程中实现的,790 cm^{-1} 吸收峰表示酚环 2,6-二取代,只在过固化杂化材料中,才显著呈现.杂化材料在 756 cm^{-1} 处的吸收特别强的原因目前还不清楚.

从表 3 的数据可以看到,比较 880 cm^{-1} 附近的吸收强度(表示邻对取代苯酚),杂化材料的比酚醛树脂的弱,说明杂化材料中酚环的交联程度小. 990 cm^{-1} 附近的吸收强度(表示苯酚),杂化材料的比酚醛树脂的强,杂化材料的游离酚含量高.这都说明 120℃,2 h 下,杂化材料没有酚醛树脂固化得彻底,即杂化材料固化程度小.

SiO_2 /酚醛树脂杂化材料作为底漆,要求层间结合力要好. 120℃,2 h 是工业上热固性丙烯酸漆、氨基漆等常用面漆的固化条件.在该条件下 SiO_2 /酚醛树脂杂化材料的固化程度较小,即有相当数量未反应的羟基等官能团,能与上层涂料中的官能团反应,实现无层间界面交联,能够确保复合涂层的层间结合力.

过固化后的杂化材料在 692 cm^{-1} 处的吸收峰消失,即游离酚都参与交联反应,形成取代苯酚,材料中不存在游离酚.过固化后的杂化材料在 888 cm^{-1} 、817 cm^{-1} 的吸收峰强度与杂化材料相比,都显著地大,表明酚环取代程度提高,即酚环进一步发生取代酚环上氢原子的反应.在过固化过程中,因为有取代二氧化硅与酚醛树脂一起,混杂在材料中,杂化材料有一定程度的柔韧性,官能团能够继续移动,进一步发生缩合反应.

表 3 中杂化材料与过固化后的杂化材料相比,在 1646 cm^{-1} 附近的吸收峰增强,表明更多酚环之间的亚甲基被氧化为酮,形成二芳基酮.酚醛树脂的氧化程度与过固化后杂化材料的相当,表明杂化材料耐热氧化程度增大.尽管有酚环含量差异的影响,这个结论也成立,文献[14]证明这个结论正确.

把酚醛树脂与过固化后的杂化材料在 1646 cm^{-1} 的吸收峰相比,二者的氧化程度基本相同,因此,在相同的氧化程度下,杂化材料却需要进行过固化(160℃,60 min)的过程.

由上所述,过固化后杂化材料的羟基含量显著减少,醚键密度更大,酚环参与交联的程度显著提高,而且无游离酚,比工业上使用的热固性酚醛树脂材料更环保,在使用过程中不会散发出游离酚污染环境.

2.4 材料固化程度的表征

表 4 中酚醛树脂与杂化材料分别属于不同的材料,用于表示固化程度的 3 个参数 R_1 、 R_2 、 R_3 相互之间不能比较,但杂化材料本身不同的固化程度可用这 3 个参数来表示.杂化材料和过固化后的杂化材料的 R_1 、 R_2 、 R_3 3 个参数的变化方向是一致的,都表示过固化后酚环取代程度增加.杂化材料在过固化后,材料的交联程度显著增加、羟基密度显著下降,杂化材料在 120℃,2 h 进行固化,固化不彻底.过固化过程中仍然继续发生缩合反应.因此,杂化材料允许更高的固化交联程度.

Table 4 Degree of curing of materials by FTIR

Material	$R_1 = [A]_{818}/[A]_{754}$	$R_2 = [A]_{818}/[A]_{1612}$	$R_3 = [A]_{754}/[A]_{1612}$
Phenolic resin	0.58	0.28	0.48
Hybrid material	0.44	0.32	0.72
Post-cured hybrid material	0.69	0.51	0.74

同样,表 4 中 $R_2 = [A]_{818}/[A]_{1612}$ 表示的是对位取代, $R_3 = [A]_{754}/[A]_{1612}$ 表示的是邻位取代,可以看到杂化材料在过固化过程中 R_2 从 0.32 增加到 0.51,而 R_3 增加不明显,表明过固化过程中主要发生的对位交联,邻位取代很少.

3 结论

(1) 杂化材料的羟基含量比酚醛树脂显著地高,氢键作用比酚醛树脂的强得多.正是因为杂化材料未反应的官能团多,作为底漆使用时能与面漆中的官能团反应,实现无层间界面的交联,确保复合涂层的层间结合力;(2) 过固化过程虽然能够

有效降低杂化材料的羟基含量,但醚键含量比酚醛树脂的显著地高.在相同氧化程度下, SiO₂/酚醛树脂杂化材料比酚醛树脂的酚环参与交联的程度更高,而且杂化材料中无游离酚.该材料使用过程中就不会散出游离酚,比工业上的热固性酚醛树脂材料更环保;(3) 杂化材料固化(120℃, 2 h)时酚环发生邻位取代缩合反应的比例很高.过固化(160℃, 1 h)时则主要发生对位取代缩合反应.

致谢 感谢何聘婷、王玲老师帮助测定 FTIR 光谱.

REFERENCES

- 1 Haraguchi K, Usami Y. Japan J. Polym Sci Technol, 1998, 55(11): 715 ~ 722
- 2 Haraguchi K, Turo T. Adv Mater, 2002, 14(16): 1120 ~ 1124
- 3 Haraguchi K, Usami Y. J Soc Mat Sci, Japan, 1990, 48(5): 424 ~ 429
- 4 Chiang C L, Ma C C M, Wu D L, Kuan H C. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 2003, 41(7): 905 ~ 913
- 5 Lin J M, Ma C C M, Chang W C. J Mater Sci, 2001, 36(17): 4259 ~ 4266
- 6 Vendamme R I, Onoue S I, Nakao A, Kunitake T. Nature Mater, 2006, 5(6): 494 ~ 501
- 7 Bellamy L J. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. New York: John Wiley & Sons Inc, 1958. 40 ~ 80
- 8 Xue Qi(薛奇), Spectrum Methods to Research on Polymer Structure(高分子结构研究中的光谱方法). Beijing(北京): Senior Education Press(高等教育出版社), 1995. 80 ~ 88
- 9 Glavcheva I, Sirashkib G, Matevaa R. Polym Testing, 2000, 19: 415 ~ 417
- 10 Bouajila J, Raffin G, Waton H, Sanglar C, Alamercury S, Grenier-Ioustalot M F. Polym & Polym Comp, 2003, 11(4): 263 ~ 276
- 11 Timo Holopainen, Leila Alvila, Jouni Rainio, Tuula T. Pakkanen. J Appl Polym Sci, 1998, 9: 2175 ~ 2185
- 12 Morterra C, Low M J D. Carbon, 1985, 23(5): 525 ~ 530
- 13 Scariah K J, Usha K M. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 2517 ~ 2524
- 14 Lin J M, Ma C C M, Chang W C. J Mater Sci, 2001, 36(17): 4259 ~ 4266

FTIR STUDIES ON THE CHANGE OF FUNCTIONAL GROUPS OF SILICA/PHENOLIC RESIN HYBRID MATERIALS WITH DIFFERENT DEGREES OF CURE

ZHENG Shunxing, LIN Yuanjie, LÜ Zhaoping

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Silica/phenol resin hybrid material was prepared by a sol-gel process. Resole, tetraethoxysilane (TEOS), ethanol and water were mixed to form the precursor, the ratio being resole:TEOS:ethanol:water = 4.1 g:1.5 g:20 mL:2 mL. The precursor was hydrolysed for 24 h to obtain a hybrid material (organic/inorganic weight ratio 9:1). Resole and the precursor was cured at 120℃, 2 h concurrently, then, part of the hybrid material was post-cured at 160℃, 1 h. The three samples (phenol resole, hybrid material and post-cured hybrid material) were analysed by FTIR and evaluated in view of application as organic coatings. Because phenol resin is liable to change its color in service, the hybrid material is only applied as undercoat. The wavenumber shift of O—H stretch vibration, the ratio of peak width at half height $\Delta_{1/2}(\text{O—H})/\Delta_{1/2}(\text{C=C})$ and absorbance ratios were used to characterize the structure

changes of the hibrid material. Under the same curing conditions (120°C , 2 h), the O—H peak of the hybrid material shifts 49 cm^{-1} downward from that of resole, H-bond of the hybrid material (half hight 4.25) is stronger than that of resole (half hight 7.76), and there is more hydroxyl concentration in the hybrid material. As an undercoat, the hybrid material can have enough functional groups to react with those of the topcoat in order that the multiple coatings can cure without interface between undercoat and topcoat. Post cure (160°C , 1 h) can greatly reduce the hydroxyl concentration of the hybrid material. Phenol resole has a weak absorbance peak at 1070 cm^{-1} ($A_{1070}/A_{1612} = 0.81$), the hybrid materials ($A_{1067}/A_{1612} = 1.87$; post-cured $A_{1069}/A_{1612} = 2.99$) have two very strong absorbance peaks in the range of $1100 \sim 1065\text{ cm}^{-1}$, therefore, the hybrid materials have more ether bonds than resole, and post-cure can form more ether bonds. The absorbance ratio $[A]_{754}/[A]_{1612}$ that expresses the substitution reaction of *o*-positions of the phenol rings increases from 4.25 of resole to 7.76 of the hybrid material, which means the substitution reaction of *o*-positions in the hybrid material is much more remarkabe than that in resole. The $[A]_{818}/[A]_{1612}$ that expresses the substitution reaction of *p*-positions increases from 0.32 of the hybrid material to 0.51 of post-cured hybrid material, but $[A]_{754}/[A]_{1612}$ increases unremarkably, which means the substitution reaction of *p*-positions in the hybrid material during post-cure is predominant, and the substitution reaction of *o*-positions is negligible. The ratio A_{1646}/A_{1612} of phenol resin is 0.53, and that of the post-cured hybrid material is 0.54, which means the post-cured hybrid material gets the same oxidation degree as the phenol resin. The post-cured hybrid material does not have free phenols, consequently, the post-cured hybrid material is more environment-friendly than resole.

Keywords FTIR, Sol-gel process, Silica/resole hybrid material