复合材料学报 第22卷 第1期 2月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 1 February 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 01-0022-05

# 透明 $SiO_2$/酚醛树脂纳米复合材料的制备及其吸收光谱

郑顺兴*, 李 澄, 范振鲁, 韩祚祥, 吕兆萍
(南京航空航天大学 应用化学系, 210016)

**摘 要**: 利用热固性酚醛树脂和正硅酸乙酯通过溶胶-凝胶法制备出透明 $SiO_2$/酚醛树脂纳米复合材料, 探讨了影响该材料透明性的因素。采用分光光度计研究了复合材料的吸收光谱。结果表明, 复合材料的透光率与波长有关, 不同波长下测量的复合材料透光率不具有可比性。复合材料的颜色和吸收光谱与酚醛树脂的颜色和吸收光谱不同。复合材料的透光率随固化程度的增加而增大, 而酚醛树脂的透光率随固化程度的增加而减小。采用分光光度计表征该材料薄膜的透光率用于评价该材料的固化程度是有可能的。

**关键词**: 酚醛树脂; 复合材料; 原位聚合; 透光率
**中图分类号**: TB332 **文献标识码**: A

## PREPARATION AND TRANSMITTANCES OF TRANSPARENT SILICA/PHENOLIC RESIN HYBRID MATERIALS

ZHENG Shunxing*, LI Cheng, FAN Zhenlu, HAN Zuoxiang, LÜ Zhaoping
(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract**: The transparent silica/phenolic resole hybrid material was prepared. The relationship between wavelength and transmittances was measured by the single beam spectrophotometer. The films of the hybrid material and phenolic resole have different colors and transmittances within 460～780nm. The transmittances of the hybrid material film in the range of 460～780 nm change with different wavelengths and cannot be compared if the wavelengths are different. The transmittances of phenolic resole decrease with the development of its curing. The transmittances of the hybrid material increase with the development of its curing and may be a method to characterize the degree of curing of the hybrid material.

**Keywords**: phenolic resin; hybrid material; *in-situ* polymerization; transmittance

$SiO_2$/酚醛树脂纳米复合材料具有稳定性高、结构均匀一致和异于寻常的机械性能[1], 可以用于涂料、橡胶加工、模塑材料、摩擦材料等酚醛树脂的传统领域, 又可用于制备纳米 SiC 粉末的前驱体。

文献[1, 2]中用 TEM 观测原位聚合制备的透明 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料薄膜, 发现 $SiO_2$ 粒径小于 100 nm 时就透明, 而且薄膜透光率在 $SiO_2$ 的平均粒径为 1～100 nm 时不随粒径的改变而改变。因此, 当制备出透明的复合材料时, 无需 $SiO_2$ 粒径的精确值, 就可以确定 $SiO_2$ 的粒径在 100 nm 范围内, 即 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料就是纳米材料。

文献[2]中用波长 600 nm、观测厚度约为 100 μm厚的薄膜样品, 复合材料的透光率为 80 %; 文献[3]中用波长 750 nm、观测厚度为 5～7 μm 的薄膜样品, 复合材料的透光率为 95 %。上述文献采用不同波长研究 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料透光率, 观测结果是否具有可比性, 本文作者采用分光光度计就这个问题进行了实验探讨。

$SiO_2$/酚醛树脂是热固性复合材料, 易制成薄膜进行测量。热固性薄膜固化程度的测量方法[4]有用扭摆分析仪或拉伸式分析仪的动态力学分析法、介电分析法、溶胀法测量材料交联密度, 这些测量方法都比较复杂。因此, 如果能用分光光度计测量的透光率评价其固化程度, 将会非常简便。本文中就其可能性进行了探索。

本文中采用原位聚合制备 $SiO_2$/酚醛树脂复合

**收稿日期**: 2004-02-25; **收修改稿日期**: 2004-06-11
**通讯作者**: 郑顺兴, 硕士, 讲师, 研究方向为高性能酚醛树脂、有机涂料 E-mail: zhengsx@nuaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

材料, 考察了影响透明复合材料制备的主要因素, 并研究了影响材料的透光率因素。

## 1 制备原理

由原位聚合制备的 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料(Hybrid materials), 尽管 $SiO_2$ 在颗粒的形态和 $SiO_2$ 与酚醛树脂分子之间的作用两个方面与传统的分散体系不同, 但仍然可以用传统遮盖理论来解释薄膜材料的透明性。根据无机颗粒分散到聚合物的传统理论即颜料遮盖理论[5], 薄膜材料是否透明, 取决于无机颗粒在聚合物中是否起到遮盖作用, 即无机颗粒对入射光散射和吸收的能力。从遮盖的角度来讲, 当 $SiO_2$ 粒径为入射光波长的一半时, 遮盖力最大, 即二氧化硅粒径在 200～400 nm 时, 遮盖力最大, 材料透明程度最小。但是, 当 $SiO_2$ 粒径更小时, 入射光绕过 $SiO_2$ 颗粒, 而不被反射, 材料表现为透明。

采用分光光度计对颜色进行测量是用仪器表征颜色的一种主要方法。分光光度计是测量物体透射率随波长而变化的仪器, 在可见光光谱(380～780 nm)内, 分光光度计测得的吸收光谱从本质上表征了颜色的特征[6]。尽管一种颜色可以有几种吸收光谱, 但一种光谱只对应一种颜色。实验中制备的钡酚醛树脂薄膜为枣红色, $SiO_2$/酚醛树脂复合材料薄膜为黄色, 这表明它们的吸收光谱明显不同。

## 2 实 验

### 2.1 原材料和主要仪器

苯酚: 分析纯; 甲醛: 工业级、无色溶液, 甲醛含量 36 %～37 %(质量分数, 下同), 甲醇含量 2 %～3 %; $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$: 试剂纯; 正硅酸乙酯: 分析纯; 无水乙醇: 分析纯。

主要仪器: 721 型分光光度计; 精密 pH 计。

### 2.2 实验

按苯酚: 甲醛 = 1∶1.2 (摩尔比)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 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$。在 70 ℃下进行反应, 直至变成枣红色的酚醛树脂溶液, 该树脂的含量为 50.5 %, 真空脱水至树脂含量为 77.2 %, 得到实验用酚醛树脂。

按照文献[2]给出的方法用自制的酚醛树脂、正硅酸乙酯、无水乙醇进行配制。按照干燥后复合材料中 $SiO_2$ 占 10 %选择酚醛树脂与正硅酸乙酯的配比。酚醛树脂中加入无水乙醇并混合均匀, 其 pH = 7.28, 再加入正硅酸乙酯混合均匀, 其 pH = 6.84, 为了消除酸度不同的影响, 把用配置预聚物同样量的无水乙醇稀释后的酚醛树脂溶液, 用稀盐酸滴定到溶液的 pH = 6.82 作为参比溶液, 它基本与复合材料预聚物的酸度相同。

把酚醛树脂或复合材料预聚物倒入洁净的培养皿中, 干燥制成厚度为(70 ±5) μm 的薄膜。采用分光光度计测量薄膜的透光率, 为了使测量数据具有可比性, 精确控制确保薄膜上的被测试点在同一位置。

酚醛树脂和复合材料在 70 ℃下烘干 1 h, 在 110 ℃下烘干 30 min, 进行固化。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 影响复合材料制备的主要因素

制备复合材料预聚物时, 直接把酚醛树脂与正硅酸乙酯混合, 二者不溶, 发生分层。需要加入无水乙醇使二者混溶。在酚醛树脂中无水乙醇的加入量要使酚醛树脂成为 40 %的乙醇溶液。

为了得到透明的复合材料, 需要控制预聚物中水的含量。预聚物中没有水, 正硅酸乙酯无法水解得到 $SiO_2$; 如果水含量太多, $SiO_2$ 颗粒太大, 复合材料不透明。直接合成的酚醛树脂的树脂含量为 50.5 %, 采用该酚醛树脂制备不出透明复合材料, 真空脱水至树脂含量为 77.2 %, 才能得到透明的复合材料。

复合材料预聚物在室温下 10 d 以上也不干结成膜, 表面仍然发粘。实验中观察到在培养皿中 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料预聚物溶液制备后很快就不透明, 这是由于乙醇挥发较快, 分散于水-乙醇溶剂中的正硅酸乙酯形成乳状细微颗粒, 产生丁达尔效应[7]。乳状液颗粒的粒径远小于入射光的波长, 在预聚物体系中引起材料不透明。

正硅酸乙酯与酚醛树脂中的水发生水解、缩聚, 形成 $SiO_2$, 机理见文献[8]。

复合材料预聚物在 70 ℃下烘干, 使水和乙醇彻底挥发, 就成为透明薄膜。文献[1]中用 TEM 观察到 $SiO_2$ 均匀地分散在透明的复合材料中, $SiO_2$ 颗粒不是球形, 而是呈分叉树枝状, 与酚醛树脂充分粘合在一起。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　热固性酚醛树脂与其纳米复合材料透光率

Table 1　Transmittances of resole and hybrid material by spectrophotometer

| Wavelength / nm | Solvent evaporation | | | Curing | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH = 7.28 resole | pH = 6.82 resole | Hybrid material | pH = 7.28 resole | pH = 6.82 resole | Hybrid material |
| 780 | 0.915 | 0.840 | 0.730 | 0.970 | 0.840 | 0.800 |
| 760 | 0.950 | 0.880 | 0.760 | 0.800 | 0.835 | 0.810 |
| 740 | 0.950 | 0.870 | 0.755 | 0.850 | 0.850 | 0.830 |
| 720 | 0.945 | 0.900 | 0.740 | 0.870 | 0.850 | 0.820 |
| 700 | 0.950 | 0.895 | 0.740 | 0.870 | 0.870 | 0.750 |
| 680 | 0.953 | 0.900 | 0.725 | 0.865 | 0.870 | 0.800 |
| 660 | 0.950 | 0.920 | 0.715 | 0.870 | 0.890 | 0.800 |
| 640 | 0.950 | 0.905 | 0.700 | 0.850 | 0.880 | 0.780 |
| 620 | 0.935 | 0.890 | 0.710 | 0.840 | 0.880 | 0.760 |
| 600 | 0.900 | 0.875 | 0.650 | 0.760 | 0.855 | 0.710 |
| 580 | 0.835 | 0.845 | 0.590 | 0.670 | 0.810 | 0.630 |
| 560 | 0.840 | 0.850 | 0.590 | 0.660 | 0.810 | 0.620 |
| 540 | 0.850 | 0.880 | 0.570 | 0.700 | 0.810 | 0.610 |
| 520 | 0.820 | 0.880 | 0.553 | 0.705 | 0.800 | 0.580 |
| 500 | 0.750 | 0.840 | 0.490 | 0.670 | 0.710 | 0.540 |
| 480 | 0.590 | 0.765 | 0.420 | 0.570 | 0.670 | 0.460 |
| 460 | 0.440 | 0.610 | 0.420 | 0.455 | 0.590 | 0.370 |

为了讨论固化程度对材料透光率的影响时表达方便，文中称在 70 ℃下烘干，使材料中所含溶剂水和乙醇彻底挥发，为“溶剂挥发”(Solvent evaporation)；材料在 110 ℃下烘干为“固化”(Curing)。应当注意的是，酚醛树脂在 70 ℃能够聚合，但聚合速度较慢。表 1 是分光光度计测量的结果，本文作者将就这些测量结果进行讨论。

### 3.2　影响复合材料透光率的因素

在复合材料中，$SiO_2$ 只占 10 %，其余 90 %是酚醛树脂。因此，酚醛树脂对复合材料的吸收光谱特性应该起重要作用。首先研究了影响酚醛树脂透光率的因素，为复合材料与酚醛树脂的透光率比较奠定基础。

实验中观察到 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料预聚物溶液制备后很快就不透明，复合材料预聚物在 70 ℃烘干，使水和乙醇彻底挥发，成为透明薄膜。表 1 中复合材料在溶剂挥发后及固化后测得的透光率数据不同，表明固化程度对复合材料的透光率有影响。

表 1 中复合材料在溶剂挥发后及固化后测得的透光率数据随波长的不同而不同，因此，不同波长下测量的复合材料透光率不具有可比性。文献[1～3,9 ]中透明的 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料薄膜的透光率数据由于采用不同波长测量，不能相互比较。

#### 3.2.1　影响酚醛树脂透光率的因素

采用与复合材料制备过程相同的工艺来处理酚醛树脂，影响酚醛树脂透光率的主要因素是树脂溶液的酸度和固化程度。图 1 比较了不同酸度(pH = 7.28 和 pH = 6.82 )的酚醛树脂溶剂挥发后透光率的差异。

图 1 表明在溶剂挥发后，酸度引起酚醛树脂透光率以 580 nm 为界发生不同的变化，在 460～580 nm时，pH = 6.82 的酚醛树脂的透光率大于 pH = 7.28 的酚醛树脂的透光率；而在 580～780 nm时，pH = 6.82 的酚醛树脂的透光率小于 pH= 7.28 的酚醛树脂的透光率。在 560 nm 处，这两个酚醛树脂有一个小的吸收峰，显示透光率在该数据附近下降。因此溶剂挥发后，pH = 7.28 的酚醛树脂和 pH = 6.82 的酚醛树脂的吸收光谱发生明显改变，表现在树脂颜色上有微小变化：pH = 7.28 的溶液偏枣红色，pH = 6.82 的溶液为棕红色。

图 2 表明固化后 pH = 6.82 的酚醛树脂的透光率大于 pH = 7.28 的酚醛树脂的透光率。在560 nm 处 pH = 7.28 的酚醛树脂有一个明显的吸收峰，显示透光率明显下降；而 pH = 6.82 的酚醛树脂不显示该峰。固化后这两个不同酸度的酚醛树脂的吸收曲线与图 1 中的变化显著不同。因此，不同酸度的酚醛树脂随固化程度的不同，它们的吸收光谱也发

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

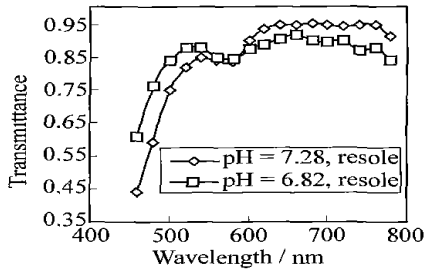


图 1　不同酸度的酚醛树脂溶剂挥发后透光率的比较

Fig. 1　Transmittance of resole with different acidities after solvent evaporation

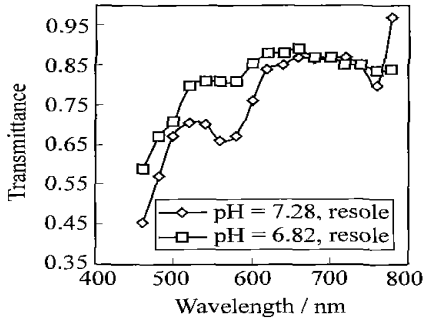


图 2　不同酸度的酚醛树脂固化后透光率比较

Fig. 2　Transmittance of resole with different acidities after curing

生不同的变化。

图 1 和图 2 表明酚醛树脂溶液酸度的改变, 透光率测试结果也发生变化, 从而导致树脂颜色发生微小变化。由于酸度对酚醛树脂的透光率有影响, 复合材料预聚物溶液的酸度是 pH = 6.84, 作为与复合材料的比较标准, 文中只采用 pH = 6.82 酚醛树脂的透光率数据。

### 3.2.2　固化程度对复合材料和酚醛树脂的透光率的影响

热固性酚醛树脂在室温下也能够缓慢聚合, 在实验室经常观察到在室温下放置半年或几个月后热固性酚醛树脂能够自行固化。随温度的升高, 树脂固化速度加快, 复合材料和酚醛树脂在 70 ℃下加热 1 h (溶剂挥发) 只发生小部分的交联固化, 在 110 ℃下加热 30 min 的过程(固化) 中继续发生交联聚合, 它们代表的是不同的固化程度。

图 3 比较了固化程度对纳米复合材料和 pH = 6.82 的酚醛树脂的透光率的影响。

图 3 (虚线) $SiO_2$/酚醛树脂纳米复合材料固化后比固化前透光率大。在 580～780 nm 时复合材料的透光率增大显著, 而且在700 nm附近有一个

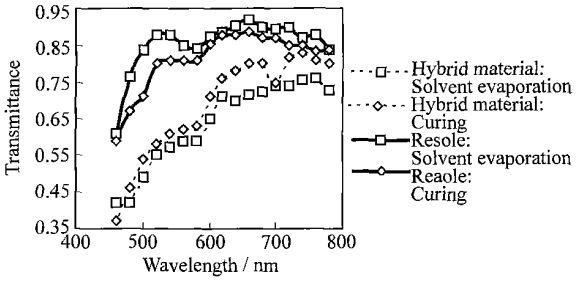


图 3　固化程度对材料透光率的影响

Fig. 3　Effect of degree of curing on transmittance of materials

吸收峰, 但曲线形状基本相同, 固化前后的颜色无明显变化, 均呈浅黄色; 另外一个显著的特征是在 460～780 nm 时固化后的透光率增大。本文作者认为其中有少量未挥发出来的溶剂, 形成固-液界面, 而影响其透光率。固化后这部分溶剂挥发出来, 使其更加致密, 透光率更大。因此, 在 640～660 nm 时, 用分光光度计测量它的透光率评价其固化程度是可能的, 但需要进一步的研究。

图 3 (实线) pH = 6.82 的酚醛树脂在 460～580 nm 时固化后树脂的透光率显著减小, 随固化程度的进展颜色明显加深。

因此, 复合材料的透光率随固化程度的增加而增大, 而酚醛树脂的透光率随固化程度的增加而减小。

### 3.2.3　酚醛树脂与 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料透光率特性的比较

图 4 (虚线) 表明溶剂挥发后复合材料的透光率比相同酸度的酚醛树脂的小, 而且透光率的特征峰不明显。在溶剂挥发过程中发生了不同于酚醛树脂交联的反应, 而影响复合材料的颜色。酚醛树脂为棕红色, 复合材料为浅黄色。这证明正硅酸乙酯的水解交联及其与酚醛树脂的反应在溶剂挥发过程中就已经发生, 且为化学反应, 改变了酚醛树脂原来

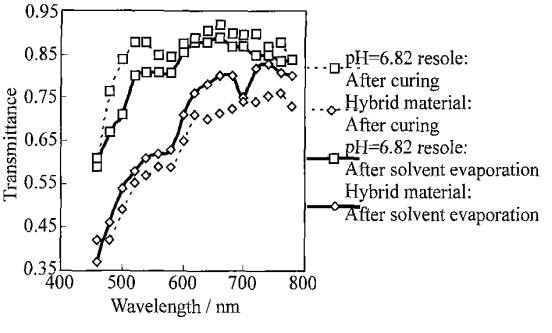


图 4　材料的透光率比较

Fig. 4　Comparison between transmittances of materials

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的结构，因为酚醛树脂的结构变化产生颜色变化。

酚醛树脂固化后在 480～560 nm 时透光率降低，复合材料的透光率增大。图 4 (实线) 表明固化后在 700～780 nm 时酚醛树脂与复合材料的透光率基本相同。但在 460～700 nm 时复合材料的透光率远比酚醛树脂的低，这造成二者固化后颜色明显不同。溶剂挥发后 pH = 6.82 的酚醛树脂与纳米复合材料透光率之差远大于固化后二者透光率之差，即随固化程度的加深，二者颜色差别逐步缩小。

## 4 结　论

(1) 为了制备透明 $SiO_2$/酚醛树脂复合材料，需控制预聚物中水的含量，水含量高得不到透明的复合材料。酚醛树脂和正硅酸乙酯直接混合发生分层现象，复合材料预聚物中加入乙醇使酚醛树脂和正硅酸乙酯互溶。复合材料预聚物长时间不干燥、发粘，且不透明，需要加热才能使溶剂挥发干燥。

(2) 本研究可以证明在 460～780 nm 时，采用不同的波长，测量透光率的数据不具有可比性，因为复合材料的透光率随波长变化。

(3) 复合材料的颜色和吸收光谱均不同于酚醛树脂的，表明固化过程中酚醛树脂与 $SiO_2$ 发生化学反应，改变了酚醛树脂的分子结构。

(4) 复合材料的透光率随固化程度的增加而增大，而酚醛树脂的随固化程度的增加而减小。采用分光光度计表征该材料薄膜的透光率用于评价该材料的固化程度是有可能的。

## 参考文献:


[1] Haraguchi K, Usami Y, Ono Y. The preparation and characterization of hybrid materials composed of phenolic resin and silica [J]. *Journal of Materials Science*. 1998, 33 (13): 3337 - 3344.

[2] Hernandez-Padron G, Lima R M, Nava R, *et al*. Preparation and characterization of SiO//2-functionalized phenolic resin hybrid materials [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21 (2): 116 - 124.

[3] Haraguchi K, Usami Y. Morphology and properties of phenolic resin/silica nanocomposites [J]. *Japan Society of Materials Science*, 1999, 48 (5): 424 - 429.

[4] 姜英涛. 涂料基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 214 - 222.
Jiang Y T. Foundation of Organic Coatings [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 214 - 222.

[5] 武利民, 李　丹, 游　波. 现代涂料配方设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 141 - 144.
Wu L M, Li D, You B. Technical Design of Modern Organic Coatings [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 141 - 144.

[6] Berns R S. 李小梅译. 颜色技术原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 14 - 22.
Bern R S, Li X M. Principle of Color Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 14 - 22.

[7] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 第 5 版. 北京: 科学出版社, 2002. 84 - 85.
Zhang L D, Mo J M. Nanomaterials and Nanostructure [M] 5th. Beijing: Science Press, 2002. 84 - 85.

[8] 高朋召, 王红洁, 金志浩. $SiO_2$ 溶胶-凝胶转变过程的动力学研究及应用 [J]. 复合材料学报. 2003, 20 (4): 122 - 127.
Gao P Z, Wang H J, Jin Z H. Kinetic study on sol-gel transition and application of $SiO_2$ sol [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20 (4): 122 - 127.

[9] Haraguchi K, Usami Y, Yamamura K, *et al*. Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by *in situ* polymerization [J]. *Polymer*, 1998, 39 (25): 6243 - 6250.


© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net