

溶胶-凝胶法合成有机/无机杂化材料进展

——2. 组间以次价力作用的有机/无机杂化材料

王家芳, 章文贡

(福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

摘要:介绍了溶胶-凝胶法(Sol-gel process)制备组间以次价力作用的有机/无机杂化材料的基本情况, 根据合成方法进行分类, 并指出其发展趋势。

关键词:溶胶-凝胶法; 有机/无机杂化材料; 次价力

有机/无机杂化材料是复合材料的一个新领域, 它兼具有机和无机材料的特性, 且两相间存在强的作用力或形成互穿网络, 微区尺寸通常为纳米级, 两组分形成纳米复合, 界面作用特别强使材料产生一些纳米材料的特性, 具有巨大的应用潜力^[1]。由于有机材料与无机材料在性能和制备方法上的差异(一般有机材料的最高耐热温度低于 500°C, 而传统的熔融法则要求 1000°C 以上的温度), 故传统的方法难以用以制备有机/无机杂化材料。溶胶-凝胶(Sol-gel)法是制备有机/无机杂化材料的主要方法之一^[2]。它是金属醇盐在溶液中水解缩聚形成无机氧化物网络的方法, 其反应条件温和且得到的材料分散程度高。利用 Sol-gel 反应与有机聚合反应的组合可以有灵活多变的合成途径。自 80 年代以来, 该领域的研究特别活跃, 已取得可喜的成绩, 并合成了许多系列的杂化材料。

Sol-gel 法合成的有机/无机杂化材料根据两相间的相互作用可分为两类: (1) 两相间有强的化学键作用, 如共价键、离子键、配位键等; (2) 两相间以次价力相作用, 如范德华力、氢键、静电作用或亲水疏水平衡等。本文对后者进行综述, 首先简要介绍溶胶-凝胶化学, 然后以合成方法分类进行阐述, 最后指出发展方向。

1 溶胶-凝胶化学

Sol-gel 过程指无机凝胶前体(主要是金属醇盐)的水解, 及水解产物继而缩聚形成无机氧化物的湿化学过程, 包括体系混合过程、凝胶化过程、陈化过程及干燥过程^[3]。即将前体溶液与水混合, 水解缩聚后形成溶胶, 随着时间的增长溶胶逐渐转化为凝胶, 然后陈化一段时间, 进一步交联, 增强凝胶强度, 避免凝胶在干燥时破裂, 最后干燥除去溶剂及生成的水、醇。如果要获得陶瓷或玻璃材料, 还须进行高温致密过程。其中前四个过程在室温或稍高室温下进行, 可以引入有机组分(小分子、低聚物或高聚物)形成有机/无机杂化材料, 且不需高温致密过程。

金属醇盐的 Sol-gel 反应是亲核取代反应和络合反应。反应活性取决于金属原子中心的电负性、原子半径和配位不饱和度、醇基、溶剂、催化剂(酸、碱和亲核试剂)等各种因素^[4,5]。金属电负性越小、原子半径越大、配位不饱和度越高, 金属醇盐的活性越大。醇基的影响有空间位阻和诱导效应。溶剂影响其缔合、溶剂化效应和醇基取代。不同的反应条件, 缩聚有不同的方式, 产物可以是

基金项目:福建省教委资助项目(JB99009);

作者简介:王家芳, 男, 实习研究员, 硕士, 从事溶胶-凝胶法合成有机/无机杂化材料的研究。

沉淀、凝胶或分子簇溶胶。一般而言,硅原子电负性大,配位饱和,故硅醇盐反应活性低、水解速度慢,通常须加入催化剂加速水解过程,其水解产物是凝胶状态。而过渡金属电负性较低,配位不饱和度高,所以水解活性大,速度快,水解易产生沉淀,为避免沉淀通常需用螯合型配体对前体改性。在制备有机/无机杂化材料时,为了避免宏观相分离须得到凝胶或分子簇溶胶产物。

2 组分间以次价力作用的有机/无机杂化材料

表 1 相间以次价力作用的聚合物/无机杂化材料

聚合物/齐聚物	缩写	参考文献
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	6, 7
聚噁唑啉	POZO	8, 9
聚酰亚胺	PI	10, 11
聚酰胺	PA	12
聚丁二烯	PBD	13, 14
聚碳酸酯	PC	15
聚乙烯醇	PVA	16, 17, 18
聚醋酸乙烯酯	PVAc	19, 20
聚丙烯酸	PAA	21
聚 2-乙烯基吡啶		22
聚对苯乙炔	PPV	23
聚 N-乙烯基吡咯		24
聚己内酰胺	PCL	25, 8
聚氨酯	UP	25, 8
聚 N, N'-二甲基丙烯酰胺	Pdmac	24
纤维素	Cell	26
聚硅酸乙酯	Pase	27

该类有机/无机杂化材料两种组分间无化学键作用,只有弱的次价力,但次价力的作用(特别是氢键)对它形成纳米复合结构起关键作用。依据 Sol-gel 反应及有机聚合的组合顺序,有灵活多样的合成途径。根据引入的有机组分为小分子或聚合物得到的杂化材料分别为小分子掺杂有机/无机杂化材料和聚合物/无机杂化材料(见表 1)。聚合物/无机杂化材料根据两相形成的先后又可将合成方法分为顺序合成法和两相同时生成法,其中根据有机相与无机相形成的先后顺序,顺序合成法又可以分为有机相在无机凝胶中原位形成和无机相在有机相中原位生成。

2.1 小分子掺杂有机/无机杂化材料

掺杂在溶胶-凝胶基质中的有机小分子主要是各种有机染料,包括激光染料、荧光染料、光致变色染料、烧孔活性染料及非线性光学染料。

掺杂方法有预掺杂法和后掺杂法^[28]。预掺杂是将染料加入到金属醇盐水解形成的溶胶中,通过凝胶化使其均匀地分散在无机网络中;而后掺杂则将多孔的无机干凝胶浸在染料溶液中,利用毛细管现象使染料均匀地分布在凝胶中。

在这类材料中染料在基质中所处的微环境及染料和基质间的相互作用是决定染料分散程度和材料最终性能(光响应、可逆性及稳定性等)的关键因素。Sol-gel 基质产生的笼壁效应使染料分子彼此孤立,有效地阻止染料分子的聚集,提高了染料的分散程度,减少了浓度猝灭,提高了染料掺杂浓度(浓度高达 10^{-2} mol/L)^[29,30]。此外, sol-gel 基质还使染料分子与外界环境隔离开,从而有效保护染料的功能。

Levy 等^[31~33]将螺吡喃掺杂于四甲氧基硅烷(TMOS)和乙基三乙氧基硅烷(ETOS)的凝胶产物基质中(合成的材料分别用 TMOS-SP 和 ETOS-SP 表示),并研究染料与基质的相互作用对螺吡喃的光致变色效应的影响。发现杂化材料中染料分子处于微孔中,微孔的表面性质对其光学性质起决定作用。

TMOS-SP 在溶胶状态,染料溶解其中呈正光致变色;在凝胶状态中,螺吡喃由于与酸性的硅羟基的氢键作而稳定化呈逆光致变色;而在干凝胶状态,刚性的无机网络束缚了染料分子运动,观察不到光致变色。

在 ETOS-SP 体系中凝胶的交联度较低,在 ETOS-SP 中微孔表面是 Si-CH₂CH₃ 的非极性胶束,部花青不能形成氢键而稳定,所以表现出正光致变色效应;非极性胶束为染料分子提供运动空间,所以在干凝胶状态可保持光致变色效应。

为了获得具有高效的高温烧孔(HFHB)活性和长期稳定性的材料,Matsurra 等^[34]将 5, 10, 15, 20-四(4-羧苯基)-21H, 23H-卟吩四钠[MP(Na)]和中卟啉 IX 二钠[TPPC(Na)]掺入 Al₂O₃,得到的 MP(Na)/Al₂O₃ 在 20K 下烧孔量子效率为 2.8×10^{-3} ,而 TPPC(Na)/Al₂O₃ 为 5.4×10^{-4} 。该材料的 Debye-Waller 因子较聚合物基体材料有较小的温度依赖性。且可在 132K 下烧孔,这是游离卟啉所能达到的最高烧孔温度,也是 Al₂O₃ 基质材料所能达到的最高烧孔温度。

2.2 有机相在无机凝胶中原位形成

2.2.1 有机单体无机干凝胶中原位聚合

如同沸石,纯无机溶胶-凝胶基质通常具有互相连通多孔结构,孔径在 1nm 和 10nm 之间。通过把多孔基质浸渍在含有聚合性单体(MMA, S 等)和引发剂的溶液中,然后通过 UV 光辐射或加热使之聚合,可得到大尺寸可调折射率的透明块状材料。它可应用于光学器件,其折射率取决于孔隙的大小和形状、两相的折射率差及有机/无机比例。通过调节干凝胶的孔隙率可以大范围(超临界干燥法得到的干凝胶孔隙率可达 98%)对各组分含量加以调节,有利于对杂化材料的性能加以调节。但这种方法的明显缺陷在于单体与聚合物间密度的差异会在材料中引起机械应力和许多光学缺陷。

Pope^[35]用浸渍法制得 PMMA/SiO₂ 杂化材料,发现材料的密度符合加和原则,处于两组分之间,折射率遵循 Clausius-Mossotti 关系,弹性模量和硬度随 PMMA 的含量的增大而降低,而压缩强度也遵循加和原则。

在浸渍过程中还可以同时引入有机功能分子。染料、酶、卟啉等已被引入这类材料中,得到功能性材料,应用于传感器或荧光性 SiO₂ 微球^[36],激光功能复合物^[37,38]。Reisfield^[39]用这种方法把不溶于常用溶剂中的芘(Perylene)引入溶胶-凝胶杂化材料中。因为它可溶解在 MMA 单体中,这样可以共浸渍于 SiO₂ 干凝胶中,当 MMA 聚合后染料被截留其中,这样形成的杂化材料 PMMA-Perylene/SiO₂ 在可见光范围内表现出良好的可调激光特性。染料与基质间的相互作用是影响其光学性质的重要因素。

2.2.2 有机单体在层状凝胶间嵌入聚合

Sol-gel 反应产物的形态和结构取决于其反应条件^[40,41]。VO(OⁿPr)₃ 正丙醇溶液水解时,当水解率 $h=3$ 时,几秒内就可以形成黄色透明的无定形凝胶;而当 $h>100$ 时几个小时内产生由带负电荷的平板组成的红色触变性的有序结构凝胶,也叫局部取向凝胶,它的结构式为 V₂O₅·nH₂O。这种有序凝胶也可以通过偏钒酸盐溶液酸性水解而获得^[42]。

将层状凝胶浸在有机单体溶液中可达到嵌入的目的,嵌入的驱动力来自于阳离子交换、酸碱作用、氧化还原作用或溶解平衡。Hildebrand 溶解参数 δ 可以用来判断能否发生嵌入,当 $\delta < 26.65 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{-2/3}$ 时不能发生嵌入。单体嵌入后通过原位聚合形成聚合物。由于钒原子表现出氧化还原性质,可以参与电子转移过程,所以可以起类似纤维素氧化酶的作用使有机单体氧化聚合。通过原位嵌入和聚合,Kanatizidis 等^[43,44]已把许多单体,如苯胺、吡咯、噻吩及其衍生物的聚合物嵌入到 V₂O₅·nH₂O 中。这些单体首先被嵌入到凝胶中并取向排列,同时与钒原子发生氧化还原作用[V(V)→V(IV)]

进行氧化聚合,得到有序层状结构材料,单层的导电聚合物层夹在半导体 V_2O_5 层间。杂化材料具有导电性,如嵌入噻吩的杂化材料 $(C_8H_4S_2)_{0.04} \cdot V_2O_5 \cdot 0.54H_2O$ 的室温电导率高达 $0.1S \cdot cm^{-1}$ 。产物通常是粉末或柔性膜。如果得到直径为 $20 \sim 2000nm$ 间的微纤时,可观察到电导率的显著增大。

2.3 无机相在有机相中原位生成

2.3.1 无机颗粒原位填充聚合物 无机填料填充可改善聚合物的物理机械性能。但传统的填充方法是将聚合物或预聚物和无机填料相混合,由于混合物的粘度较大引起填料颗粒的聚集,降低了聚合物与填料颗粒间的相互作用,影响复合材料的性能。利用溶胶-凝胶法在聚合物中原位产生无机分子簇把无机填料颗粒填充在聚合物中可以克服材料的不均匀性。

Mark 等^[45]采用溶胶-凝胶法原位填充交联弹性体聚二甲基硅氧烷(PDMS)。将交联 PDMS 试样在四硅酸正乙酯(TEOS)溶液中溶胀,达到溶胀平衡后,在水、催化剂溶液中水解缩聚,原位产生 SiO_2 颗粒使 PDMS 得到填充,粒径约为 $20nm$,且分布很窄,聚集很少,但随着 TEOS 含量的增大而增大。发现酸催化条件较碱催化条件产生的颗粒形状更没规则;大的催化剂浓度得到较小的颗粒,颗粒在水中熟化后变得规则,大小更为均匀,聚集更少。颗粒的形成基本上遵循成核生长机理。

他们^[46]还发展了使 PDMS 同时得到交联和填充的方法。TEOS 的水解产物与 PDMS 的端羟基反应使 PDMS 得以交联;而过量的 TEOS 则产生 SiO_2 颗粒填充 PDMS。电镜表明颗粒未发生聚集,平均粒径约为 $20nm$ 。在高伸长率时,模量出现升高,说明材料得到显著的补强效果。增加颗粒含量促使模量上升而伸长率下降,并使最大延展度、强度、冲击强度增大,材料得到全面的补强。

2.3.2 可溶性聚合物溶液中杂化 对于可溶性高聚物,典型的方法是把聚合物与金属醇盐溶解在共溶剂中,然后加入水和催化剂来引发水解和缩聚反应。如果条件控制得当,且两相间形成氢键作用时,可获得纳米复合材料。

Landry 等^[47,48]采用不能与无机网络产生共价键作用的聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、聚二甲基丙酰胺(PDMA)、双酚 A 聚碳酸酯(BDA-PC)、聚丙烯酸(PAA)、聚酰胺(TROGAMID)、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物 $[P(MMA-co-MAA)]$,将它们溶解在适当的溶剂中并依次加入 TEOS、水和催化剂(HCl 或 NH_4OH),然后在适当温度下涂膜,得到杂化膜。用 FTIR、DMTA 和 NMR 表征材料的结构与相互作用,发现在这类材料中氢键的形成是得到均匀复合材料的关键。TEOS 的水解须在酸性条件下进行以使产生的 SiO_2 能高度水合,表面的残余羟基可作为氢键授予体;而碱性催化条件下水解形成高度支化的 SiO_2 颗粒且带有负电荷,阻止氢键的形成。而形成氢键的聚合物必须有氢键接受体。PMMA、PVA、 $P(MMA-co-MAA)$ ($10mol\%MMA$) 和 PDAA 链上都有氢键接受体,可获得透明的薄膜,且机械强度和耐溶剂性得到提高。而 PAA 和 Trogamid 虽含有氢键接受体,但在其附近有氢键给予体,从而形成分子内氢键,减少与 SiO_2 间的相互作用,分散性较差。

2.3.3 通过可溶性聚合物前体合成 对不溶性的聚合物如聚酰亚胺^[10,11]及共轭聚合物等,可通过可溶性聚合物前体进行杂化,然后处理转化而制得。由于共轭聚合物具有大的离域 π 电子,显示出导电性和三阶 NLO 性质。将共轭聚合物如聚吡咯、聚对苯乙炔(PPV)和聚苯胺(PA)等引入溶胶-凝胶基质中,将获得具有导电性或三阶 NLO 的杂化材料。

Morikawa 等^[49]在 N,N -二甲基乙酰胺中通过均苯四甲酸酐与双(4-氨基苯基)醚反应得到聚酰胺酸溶液,然后在其中通过 TEOS 的水解得到杂化材料聚酰胺酸/ SiO_2 ,经过在 $270^\circ C$ 热处理后得到聚

酰亚胺/SiO₂。其 SiO₂ 可高达 70%，但颗粒较大，达到 5 μ m。杂化材料的密度、热分解温度和模量随 SiO₂ 含量的增大而提高，而拉伸强度有所下降。

Wung 等^[50~52] 成功地将聚对苯乙炔 (PPV) 及其衍生物聚 (2-溴-5-甲氧基苯乙炔) (BrMPPV) 和聚 (2-丁基-5-甲氧基苯乙炔) (BuMPPV) 掺入到 SiO₂ 基质中。由于 PPV 及其衍生物不溶于有机溶剂，故采用水溶性的铀盐前体。通常是把聚合物前体和四甲氧基硅烷 (TMOS) 溶解在共溶剂甲醇或四氢呋喃中，水解缩聚后通过热处理 (220 $^{\circ}$ C)，把铀盐前体转化为 PPV、BrMPPV 或 BuMPPV，得到杂化膜。尽管杂化膜呈微相分离，但仍是透明的，具有良好的光学性质。

对杂化材料的三阶 NLO 性质和导电性加以表征。高达 50% 的 PPV 被掺杂，其 $x^{(3)}$ 为 3×10^{-10} esu，略小于纯 PPV 值，但必须考虑其浓度较低。尽管杂化膜的 $x^{(3)}$ 略低于纯 PPV，但具有良好的光学性质，这明显优于纯 PPV，能更好地发挥其内在的 NLO 性质。导电性研究表明掺杂 AsF₅ 的 PPV/SiO₂ 膜最大导电率为 $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而掺杂 AsF₅ 的 BrMPPV/SiO₂ 膜电导率为 $8.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，都略低于纯 PPV 的电导率。用 UV-VS 光谱、FTIR 和 TGA 表征杂化材料，UV-VS 中出现蓝移和 DSC 中峰的位移表明聚合物与 SiO₂ 间存在强烈的作用。此外，SiO₂ 基质还可以提高共轭聚合物的稳定性。

Dunn 等^[53,54] 研究了 PA 和 2-乙基聚苯胺与 SiO₂ 的杂化体系。PA 以翠绿亚胺形式分散在 TEOS 溶胶中。获得的杂化材料含 2% (wt) 的环取代的 2-乙基聚苯胺的杂化膜的 $x^{(3)}$ 为 4.8×10^{-13} esu，比 CO₂ 参比高 12 倍。更高浓度的 PA 可以掺杂到 PDMS ($M_w = 1700$)/SiO₂ 体系中。首先 PDMS/SiO₂ 杂化材料在乙醇-水溶液中用过硫酸铝浸渍，然后 PA-HCl 通过酸-乙醇体系中加入到溶胶中，24h 后 PA 完全扩散到凝胶中形成翠绿色的凝胶，干燥后得到块状材料。

2.4 有机无机互穿网络的原位合成和非收缩性溶胶-凝胶合成

设计、制备具有良好的光学性能的块状复合材料必须控制材料的均匀性，纳米相的大小和形状。而在化学本质不同的有机无机两相要均匀分散，单靠氢键是不够的，而且许多聚合物更是难溶于水-醇介质中，在凝胶化开始就沉淀出来，导致不可控制的分相分离。

为了使不相容的两相也能形成纳米杂化材料，必须采用两相同步形成网络的方法。在溶胶-凝胶过程中能同时进行的有机聚合有自由基加成聚合 (FRP) (光聚合或热聚合) 和水性开环易位聚合 (ROMP)。后者由 Novak^[55] 提出，是环烯烷单体通过各种 Ru³⁺ 或 Ru²⁺ 盐的催化下进行开环易位聚合，得到的聚合物的玻璃化温度范围较宽 (-100 $^{\circ}$ C ~ +250 $^{\circ}$ C)，利用这种方法可以把不溶的环烯烷聚合物均匀地引入无机网络中，并达到纳米分散的互穿网络。

要获得透明的纳米分散的互穿网络的关键是要匹配有机网络与无机网络的生成速度。由于有机聚合与无机聚合的机理不同，所以可以分别控制其反应速度，以获得最佳的分散状态。ROMP 和水解缩聚反应可通过调节亲核催化剂 (如 NaF) 的使用来匹配；FRP 可通过改变引发剂的含量来与水解缩聚反应匹配。

溶胶-凝胶法的致命缺点在于共溶剂、水分和醇的除去带来的严重的体积收缩。为此 Novak 等^[56~59] 提出非收缩性溶胶-凝胶合成。可聚合的醇 ROH (环烯醇或不饱和烷基醇，R 为可聚合基团) 与 SiCl₄ 反应得到改性的 Si(OR)₄，具有两种不同的反应性，一是金属原子形成无机网络，二是有机单体聚合。该前体溶解在相应的醇 ROH 中，加入准确计量的水水解后产生的醇和溶剂可以通过环烯烷的 ROMP 或 FRP 形成有机聚合物，这样使无机 SiO₂ 和有机聚合物网络同时形成杂化互穿网络。由于整个体系各个组分全部参与聚合，所以不必进行干燥。如果有有机单体与聚合物密度相似，也不会产生凝胶收缩现象。

循着同样的思路,井新利等^[60]利用 SiCl_4 与丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)反应得到四(丙烯酰氧基乙氧基)硅烷,并采用 HEA 为共溶剂,在适当的条件下水解脱出 HEA,而 HEA 可通过自由基引发加成聚合生成聚(丙烯酸-2-羟乙酯)。得到的杂化材料质量损失在 9% 以下,体积收缩也很小,未出现开裂现象。

3 结束语

纳米复合材料是材料复合的发展方向,它具有传统复合无可比拟的优异性能。Sol-gel 法在合成纳米复合结构的有机/无机杂化材料方面具有独特的优势,有巨大的潜力和广阔的应用前景。今后降低成本和提高性能是两个发展方向。应该不断完善 Sol-gel 化学理论,丰富合成途径,缩短生产周期,探索减少或消除凝胶干燥过程的收缩龟裂现象的途径,拓宽杂化聚合物的种类,特别是大品种低价树脂的高性能化,对于杂化材料的应用具有重大的现实意义。此外,应利用 Sol-gel 法的优势合成功能性杂化材料。

参考文献:

- [1] Judeinstein P, Sanchez C. *J Mater Chem*, 1996, 6, 511.
- [2] Sanchez C, Ribot F. *New J Chem*, 1994, 18, 1007~1047.
- [3] Hench L L, West J K. *Chem Rev*, 1990, 90(1), 33~72.
- [4] Sanchez C, Livage J, Henry M, et al. *J Non-cryst Solids*, 1988, 100, 65~76.
- [5] Livage J, Sanchez C. *J Non-cryst Solids*, 1992, 145, 11~19.
- [6] Pope E J A, Mackenzie J D. *MRS Bull*, 1987, 12, 29.
- [7] Pope E J A, Asami M, Mackenzie J D. *J Mater Res*, 1989, 4(4), 1018~1026.
- [8] Saegusa T. *PMSE Prepr*, 1994, 70, 371.
- [9] Saegusa T, Chujo Y. *J Macromol Sci Chem*, 1990, A27, 1603.
- [10] Iyoku Y, Kakimoto M, Imai Yoshio. *Hign Perform Polym*, 1994, 6, 95.
- [11] Jeng R J, Chem Y M, Jain A K, et al. *Chem Mater*, 1992, 4, 1141.
- [12] Ahmad Z, Wang S, Mark J E, Mark J E, ed. *Hybrid Organic-inorganic Composites*, ACS Series 585, ACS Washington DC, 1995, 291.
- [13] Kohjiya S, Ochiai K, Yamashita S. *J Non-cryst Solids*, 1990, 119, 132.
- [14] Surivet F, Lam T M, Pascault J P, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 5742.
- [15] Landry C J T, Coltrain B K. *Polym Prepr*, 1990, 32, 514.
- [16] Yoshida M, Prasad P N. *Chem Mater*, 1996, 8, 235.
- [17] Suzuki F, Onozato K J. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39, 371.
- [18] Messemith P B, Stupp S I. *Polym Prepr*, 1991, 32, 536.
- [19] Landry C J T, Coltrain B K. *J M S Pure Appl Chem*, 1994, A31, 1965.
- [20] Yano S, Nakamura K, Kodimari M, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54, 163.
- [21] Nakanishi K, Soga N. *J Non-cryst Solids*, 1992, 139, 1.
- [22] Novak B M, Ellsworth N, Wallow T I, et al. *Polym Prepr*, 1990, 31, 698.
- [23] Lebeau B, Guerneur, Sanchez C. *MRS Symp Proc*, 1994, 346, 315.
- [24] Saegusa T. *J Macromol Sci Chem*, 1991, A28, 817.
- [25] Sanchez C, Alonso B, Chapusot F, et al. *J Sol-gel Sci Technol*, 1994, 1, 161.
- [26] Novak B M, Davies C. *Macromolecules*, 1991, 24, 5481.
- [27] Ellsworth M W, Novak B M. *Chem Mater*, 1993, 5, 839.
- [28] 王民权, 钱国栋, 王智宇. *材料导报*, 1984, 12(2), 56~60.
- [29] Dire S, Babonneau F, Sanchez C, et al. *J Mater Chem*, 1992, 2(2), 239.

- [30] Avir D, Kauffman V R, Reisfield R. *J Non-cryst Solids*, 1988, 74, 395.
- [31] Levy D, Avnir D, *J Phys Chem*, 1988, 92, 4734.
- [32] Levy D, Einhorn S, Avnir D, *J Non-cryst Solids*, 1986, 113, 137~145.
- [33] Kaufman V R, Levy D, Avnir D, *J Non-cryst Solids*, 1986, 82, 103.
- [34] Matsuura K, Machida S, Horie K, *J Non-cryst Solids*, 1997, 217, 137~142.
- [35] Pope E J A, Asami F, Mackenzie J D, *J Mater Res*, 1989, 4(4), 1018~1026.
- [36] Pope E J A, Mackenzie J D, Ed. *Sol-Gel Optics II*, Proc SPIE 1758 SPIE Washington DC, 1992.
- [37] Hench L L, LaTorre G P, Donovan S, Mackenzie J D, Ulrich D R, Eds. *Sol-Gel Optics I*, Proc SPIE 1328 SPIE Washington DC, 1990.
- [38] Hench L L, West J K, Zhu B F, Mackenzie J D, Ulrich D R, Eds. *Sol-Gel Optics I*, Proc SPIE 1328 SPIE Washington DC, 1990.
- [39] Reisfield R, Brusilovsky D, Eyal M, et al. *J Chem Phys Lett*, 1989, 160, 43.
- [40] Sanchez C, Nabavi M, Taulelle F, *Mar Res Soc Symp Proc*, 1988, 12, 193.
- [41] Nabavi M, Sanchez C, Livage J, *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1991, 28, 1173.
- [42] Gharbi N, Sanchez C, Livage J, et al. *J Inorg Chem*, 1982, 21, 2758.
- [43] Kanatzidis M G, Wu C G, *J Am Chem Soc*, 1989, 111, 4139.
- [44] Kanatzidis M G, Wu C G, Marcy H D, et al. *Chem Mater*, 1990, 2, 22.
- [45] Mark J E, Pan S, *J Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3, 681.
- [46] Mark J E, Jiang C Y, Tang N Y, *Macromolecules*, 1984, 17, 2613~2616.
- [47] Coltrain B K, Ferrar W T, Landry C J T, et al. *Polym Prep*, 1991, 32(3), 447.
- [48] Landry C J T, Coltrain B K, Wesson J A, et al. *Polymer*, 1992, 33(7), 1496.
- [49] Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M, et al. *J Mater Chem*, 1992, 2, 679.
- [50] Wung C J, Pang Y, Prasad P N, et al. *Polymer*, 1991, 32(4), 605~608.
- [51] Wung C J, Lee K S, Prasad P N, et al. *Polymer*, 1992, 33(19), 4145~4151.
- [52] Singh B P, Prasad P N, *Polymer*, 1988, 29, 1940~1942.
- [53] Mattes B R, Knobbe E T, Fuqua P D, et al. *Wynth Met*, 1991, 41, 3183.
- [54] Nashida F, Dunn B, Knobbe E T, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 180, 747.
- [55] Novak B M, Grubbs R H, *J Am Chem Soc*, 1988, 110, 7542~7543.
- [56] Ellsworth M W, Novak B M, *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 2756~2757.
- [57] Novak B M, Davies C, *Macromolecules*, 1991, 24, 5481.
- [58] Ellsworth M W, Novak B M, *Chem Mater*, 1993, 5, 839.
- [59] Novak B M, *Adv Mater*, 1993, 5(6), 422.
- [60] 井新利, 罗金恒, 郑茂盛. *应用化学*, 1998, 15(4), 109~110.

Progress on Organic/Inorganic Hybrid Materials by Sol-Gel Process

——2. Organic/Inorganic Hybrid Materials with Non-Chemical Bond Interaction Between Phases

WANG Jia-fang, ZHANG Wen-gong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teachers' University, Fuzhou 350007, China*)

Abstract: In this paper, based on the synthesis methods, the organic/inorganic hybrid materials with non-chemical bonds between two phases by sol-gel process are reviewed, and the future development trends are forecasted.

Key words: Sol-Gel Process; Organic/Inorganic Hybrid Materials; Non-chemical bond