

# 聚合物基无机纳米复合材料的制备方法

## I. 原位生成法

生 瑜<sup>1,2</sup>, 朱德钦<sup>2</sup>, 陈建定<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学材料工程学院, 教育部超细材料制备与应用重点实验室, 上海 200237

2. 福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

**摘要:** 无机纳米颗粒因其巨大的表面能有很强的团聚趋势, 用常规复合方法难以制得聚合物基无机纳米复合材料。本文对聚合物基无机纳米复合材料的复合形式和制备方法进行了探讨, 分为两篇对原位生成法、直接分散法、同时形成法的原理和方法进行综述。本篇主要讨论原位生成法的基本原理、关键技术和制备过程。

**关键词:** 纳米复合材料; 有机-无机复合; 原位生成法

20 世纪 80 年代末, 纳米体系(1~100nm)成为科学家十分关注的研究对象。纳米材料刚刚诞生几年, 纳米材料体系所具有的独特性质和新的规律, 已使这一领域成为跨世纪材料学研究的热点。

纳米合成为发展新型材料提供了新的途径和新的思路, 纳米微粒的诞生也为常规的复合材料的研究增添了许多内容。Roy<sup>[1]</sup>于 1984 年最早提出了纳米复合材料的概念, 其定义为: 至少有一种分散相的一维尺度在 100nm 以内的复合材料, 称为纳米复合材料(nanocomposite)。由于纳米粒子的小尺寸效应、量子尺寸效应、量子隧道效应和表面界面效应等, 使得纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质, 因而纳米复合材料备受各国的科研工作者的关注, 被称为 21 世纪最有前途的材料之一, 它的研究和应用已在国内外广泛展开, 并取得了一定的成果。

本文将讨论以有机聚合物为基体的无机纳米复合材料, 即作为分散相的无机化合物、金属粒子至少有一维尺度在 1~100nm 范围的聚合物基复合材料。

### 1 聚合物基无机纳米复合材料的复合形式

根据定义至少有一维尺度在 1~100nm 范围的物质称为纳米材料, 作者将三维尺度均在 100nm 以内的颗粒称为纳米粒子(以 0 表示), 二维尺度在 100nm 以内的称为纳米纤维(以 1 表示), 只有一维尺度在 100 纳米以内的称为纳米薄膜(以 2 表示), 三维尺度均超过 100nm 的称为常规材料(以 3 表示)。那么纳米复合材料的复合方式可能有 0~0, 0~1, 0~2, 0~3, 1~1, 1~2, 1~3, 2~2, 2~3 的形式复合。

0~0 复合即不同成分、不同相或者不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体, 这种复合体的纳米粒子可以是金属与金属、金属与陶瓷、金属与高分子、陶瓷与陶瓷、陶瓷与高分子等构成的纳米复合体, 它们沿一维方向排列成纳米丝, 在二维方向排列成纳米薄膜, 在三维空间堆积成纳米块体

**作者简介:** 生瑜(1966—), 男, 江苏泰兴人, 福建师范大学高分子研究所副研究员, 现在华东理工大学材料工程学院攻读博士学位。主要研究方向: 烷氧金属有机高分子、阻燃高分子材料、纳米复合材料。

材料。0~0 复合材料的制备方法、性质研究是当今纳米材料中的主要内容和研究热点。

对于聚合物基无机纳米复合材料而言,主要的复合形式为0~2,0~3,1~3,2~3 复合。0~2 复合即把无机纳米粒子分散到二维的聚合物纳米薄膜材料,如Liu<sup>[2]</sup>等人将TiO<sub>2</sub>分散到聚合物纳米薄膜中。这种0~2 复合材料又可以分为均匀弥散和非均匀弥散两大类。均匀弥散是指无机纳米粒子在薄膜中均匀分布,人们可根据需要控制纳米粒子的粒径及粒间距。非均匀弥散是指纳米粒子随机地混乱地分散在薄膜基体中。在制备0~2 复合材料中最重要的几个参数是纳米粒子的粒径大小、掺入的粒子体积分数和纳米微粒在基体膜中的分布。0~3 复合即无机纳米颗粒分散到常规的三维聚合物基体中,这是聚合物基无机纳米复合材料的主体。1~3 复合主要是纳米晶须和纳米碳管(Bucky tube),以及利用纳米碳管制成的纳米丝和纳米棒与高分子基体的复合,纳米晶须、纳米碳管、纳米丝、纳米棒的直径一般为几个纳米,长度为几百纳米。2~3 复合主要是一些层状无机化合物(厚度为几个纳米,长度、宽度大于一百纳米)与聚合物形成的复合材料。

## 2 聚合物基无机纳米复合材料的制备方法

聚合物基无机填料复合材料制备的常规加工方法如双辊开炼、螺杆挤出、熔融混合、溶液混合等在一般情况下不能用来制备聚合物基无机纳米复合材料,因为这些常规方法从本质上分散和混合的尺度是在几百纳米以上。无机纳米颗粒由于具有极高的表面能,有很强的团聚趋势,在与聚合物混合的加工过程中遇热、力等作用,破坏其原为分散的平衡状态,往往得到的是纳米颗粒团聚成几百纳米甚至微米尺度的复合材料,从而丧失纳米颗粒的特有功能和作用。因此制备过程如何获得纳米级分散是聚合物基无机纳米复合材料的研究热点,研究者们曾作不懈的努力,探索出卓有成效的方法。

既然纳米尺度是处于宏观与微观之间的一种介观状态,因此纳米粒子可以从原子或分子成长而得,即“由小到大”;也可以从宏观块体材料通过适当的方法破碎而成,这是一个“由大到小”过程。目前文献报道的聚合物基无机纳米复合材料的制备有十几种方法,现将其归纳为两大类。

第一类方法简单称为“由小到大,控制大小”。按照聚合物组分与纳米颗粒在复合体系中的先后次序,可以分为三种情况。(1)先制备聚合物基体,然后无机纳米颗粒在聚合物基体提供的受控环境(或称为纳米反应器)下通过化学反应由原子、分子原位生成,从而实现有机-无机复合。在此过程中无机组分的尺度被控制在纳米范围内。简称为原位生成法或纳米模板法。(2)先在一定条件下制备纳米颗粒,然后与聚合物组分(聚合物或单体)通过适当途径复合,简称为直接分散法。(3)聚合物基体与纳米颗粒同时形成,简称为同时形成法。此外,溶胶-凝胶法作为制备聚合物基无机纳米复合材料的一类主要方法和研究热点,广受关注。但它的实质仍是“由小到大,控制大小”,文献<sup>[3~5]</sup>对这种方法已作综论,本文将不赘述。

第二类方法简称为“由大到小,越小越好”,这类方法除了高能球磨法<sup>[6]</sup>,主要为层状无机化合物的插层嵌入法。插层嵌入法是聚合物基无机纳米复合材料的一个主要合成方法,在目前的聚合物基无机纳米复合材料研究领域占有一半以上的比例。这类方法亦可详见有关综述<sup>[7~9]</sup>,本文不作介绍。

下面将讨论第一类方法中原位生成法合成聚合物基无机纳米复合材料的原理和过程。直接分散法、同时形成法将在本综述的第二篇中讨论。

### 3 原位生成法

原位生成法是指先制备适当的聚合物,然后纳米颗粒在聚合物提供的受控环境(纳米模板或纳米反应器)下通过化学反应原位生成,从而实现聚合物基无机纳米复合材料的制备。

可以提供这种纳米模板的聚合物在分子结构上均带有强极性基团,如磺酸基、羧酸基、羟基、胺基、腈基。这些强极性基团可以与强极性的无机纳米颗粒中的金属离子之间形成离子键、络合配位键等强烈的相互作用,从而降低微粒间的相互碰撞几率。同时聚合物链可以阻止颗粒的过度聚集,有利于形成纳米颗粒。这些极性高分子可以是离聚物、离子交换树脂、含有极性基团的均聚型、共聚型(无规共聚、嵌段共聚)的高分子化合物及其共混物、树枝状聚合物(dendrimer)等。以下分别作讨论。

#### 3.1 离聚物型纳米模板

离聚物是指碳氢链中含有少量( $<10\text{mol}\%$ )离子基团的聚合物。离聚物的微结构一直是其研究的核心问题<sup>[10]</sup>。由于检测手段的限制,对离聚物的结构还存在许多争议,但普遍认为离子基团在离聚物中形成离子对聚集体(multiplets),其尺寸只有几个纳米大小。离聚物的这一形态结构在1998年已得到证实。美国宾州大学的 Winey 等人用同时装有高角环型暗场(high-angle annular dark field)和亮场(bright field)闪烁检测器的扫描投射电镜直接观察到了乙烯-甲基丙烯酸共聚物锌盐中的离子聚集体。这些离子聚集体近似球形,直径为 $2.5\sim 2.8\text{nm}$ ,大小分布均匀。此外, $\text{Zn}^{2+}$ 含量由22%增加到58%时,离子聚集体仅数目增加,大小基本不变。离聚物在非极性溶剂中的结构与其本体中相似,同样存在离子对的聚集体,但在极性溶剂中离子基团的聚集被解开呈聚电解质行为。

离聚物这一结构上的特点被人们用来制备聚合物基无机纳米复合材料<sup>[11~16]</sup>。现在已证实离聚物与金属离子组成的络合体系中,会形成由离聚物中的阴离子基团和金属离子构成的离子性区域结构,其大小一般为 $2\sim 10\text{nm}$ 之间,与离聚物中疏水部分微相分离。人们可以利用这种离子聚集体作为“微反应器”控制粒子大小,在聚合物基体的保护下原位形成纳米颗粒,从而制备聚合物基无机纳米复合材料。典型的例子如文献[12]中,Huang 等人先通过溶液聚合合成了衣康酸与丙烯酸的无规离聚物,在二甲基甲酰胺中将离聚物与乙酸铜混合后浇注成膜,然后薄膜在室温下用硼氢化钠或水合肼作还原处理得到了含纳米铜的聚(衣康酸-丙烯酸)基纳米复合材料。

#### 3.2 离子交换树脂型纳米模板

离子交换树脂尽管与离聚物一样也带有离子基团,但其离子基团含量较高,而且一般是交联型聚合物,利用离子交换树脂制备纳米复合材料的例子很多,为了方便讨论,特归为一类。

根据离子交换树脂上所带基团的属性,离子交换树脂可分为阳离子型、阴离子型和两性型。由于金属离子带正电荷,因此一般采用阴离子型离子交换树脂作为纳米复合材料的基体树脂。用本法制备纳米复合材料时的离子交换树脂为带磺酸基的聚苯乙烯离子交换树脂<sup>[17~24]</sup>,以及 Nafion、Surlyn、Flemion 离子交换膜<sup>[11,25~31]</sup>。磺酸型聚苯乙烯离子交换树脂是用二乙烯苯交联的聚苯乙烯经硫酸磺化后得到的,具有三维多孔网络,能提供一定的阳离子交换能力。商品化的 Nafion、Surlyn、Flemion 离子交换膜为全氟乙烯磺酸离子交换树脂。这些阴离子交换树脂均可以吸附水溶液中的金属阳离子如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ,然后在经过一定的化学反应制得含有  $\text{Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbI}_2$  纳米颗粒的复合材料。无机颗粒或金属颗粒的尺寸一般只有几个纳米大小(一般称为纳米晶,nanocrystalline)具有很高的纳米效应。如文献[24]中 Ziolo 等人用磺酸型的聚苯

乙烯树脂微球(粒径为 30~150 $\mu\text{m}$ , 离子交换能力为 5.2meq/g)吸附水溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  离子后, 经过一系列的化学与物理处理得到了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒(粒径 5~10nm), 它们在树脂中分散相当均匀。重复以上过程, 发现只增加  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在基体中的数目, 而不增加颗粒的大小, 以上的反应在无离子交换树脂存在的情况下只能得到尺寸在微米级的无磁性的无定形的或结晶度很低的其它氧化态的聚集体, 而非纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这充分说明聚合物基体在制备纳米复合材料的作用, 聚合物基体不仅在空间上为颗粒的成核提供了固定的位置, 同时也减少了氧化铁颗粒的集结, 给出了粒子尺寸的上限。

### 3.3 极性聚合物作为纳米模板

这类聚合物一般带有羟基、胺基、羰基、羧基及腈基等, 如聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯吡啶(PVP)、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺及某些天然高分子, 它们可以是均聚物<sup>[32~36]</sup>、共聚物(无规、嵌段)<sup>[37~47]</sup>, 也可以是两者的合金<sup>[48, 49]</sup>。

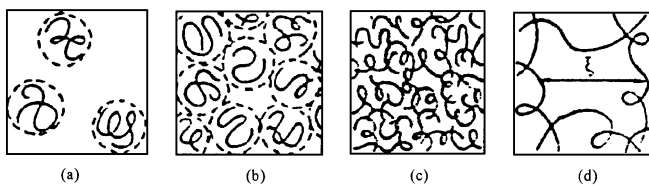


图 1 不同浓度的高分子链状态示意图  
(a) 稀溶液; (b) 临界交叠溶液; (c) 亚浓溶液; (d) 网眼相关长度

刘引烽<sup>[50]</sup>等人对极性聚合物作为纳米模板的机理进行了研究, 他们认为高分子的亚浓溶液可以提供由纳米至微米尺寸间变化的网络空间。具体来讲, 亚浓溶液是指溶液中高分子线团相互穿插交叠, 整个溶液中的高分子链段趋于均匀的高分子溶液。如图 1(d)所示, 高分子链的形态很像是具有某种网眼的交联网, 网眼的平均尺寸  $\xi$  可用公式(1)来计算:

$$\xi(C) = S \left( \frac{C^*}{C} \right)^n \quad (1)$$

式中  $n=3/4$ ;  $C$  为高分子亚浓溶液的浓度;  $C^*$  为高分子线团相互接触而未相互穿插的一种临界交叠浓度(如图 1(b)所示);  $S$  为高分子线团尺寸, 在无扰状态下线团尺寸与分子量  $M$  有公式(2)的关系:

$$\overline{S}^2 = \frac{1}{6} \overline{h}^2 = \frac{1}{6} A^2 M \quad (2)$$

式中  $\overline{h}^2$  为高分子链的均方末端距;  $A$  为特征比(又称分子的无扰尺寸),  $A$  仅与链的结构单元有关, 只取决于链的近程结构。

可见, 改变分子结构的柔性( $A$  值)、改变分子量( $M$  值)以及改变  $C^*/C$  都可以调节网眼尺寸的大小。  $A$  值一般在 0.05~0.3nm 之间, 若分子量为 100 万, 则  $S$  在 20.4~122.4nm 之间, 若分子量为 1 万时, 在 2.0~12.2nm 之间。所以  $\xi$  的尺寸大小在纳米级。

在制备聚合物基纳米复合材料时, 以上聚合物的强极性基团上的氧、氮原子可以与过渡金属离子形成配位化合物, 经过配位反应后, 金属离子在聚合物链的周围均匀分布。然后通过转化反应将金属离子转化为金属化合物微粒, 其尺寸受网眼尺寸的限制正好落在纳米范围内。

如文献[32]中, Kyprianidou-Leopidou 等人通过将  $\text{H}_2\text{S}$  的水溶液加到含有聚氧化乙烯(PEO)和乙

酸鉛の溶液中、得たの沉淀を乾燥後即为含有 PbS 颗粒(粒径为 29nm)の聚氧化乙稀乙酸鉛纳米复合材料。研究表明改变反应物的浓度不会改变粒子的尺寸;而加入不同浓度的十二烷基硫酸钠(其浓度小于临界胶束浓度 CMC)后,颗粒的粒径减小,在 4~29nm 之间变动;加入乙酸后(提高了体系的 pH 值),粒径增大至 80nm。

除了采用添加剂外,对纳米复合材料的热处理在有些体系也可以改变粒径的大小。如文献 [36]中 PEO/Au 的纳米复合材料,热处理会导致粒子的聚集,而聚乙稀吡啶 PVP/Au 的纳米复合材料中,热处理却不会,も [ — — PVP (七) Au ] — — , 19. — — ⊙。

⊖。もブ ちZ 』ブ バ (七) ギ [ Z , -  
 ⊕ ⑤ 。 Z (12) ー バ、≡ ギ 。  
 ,もブ →≡ - ③ , ー →Z ⑤)バ- vi  
 ③ [51]。 Z | \ \ テもブ [51]。

3.4 ⊖ ウY ,  
 ウY (dendrimer dendritic polymer) - 』 19. ⊕ ≡ テ ≡ l τ ,  
 エ 』 ⊕ ≡ , ナ(七)⑤ ≡ 。  
 ウY (12) 、 、 。 ⊕ ε ウY

— , ⊕ ⑤ vi 19. = = > 。  
 ー Balogh ≡ [52,53] 19. ウY もブ | → ≡ / ⊕ τ ⊕ , ウY  
 , → ≡ ⊕ τ vi ⊕ ≡ — — 。 ヨ  
 ¥ 19. ウY 8 ≡ τ , ≡ - vi ⊕ も - τ τ / ⊕  
 Z ウY バ 。

≡ PAMAM (polyamidoamine) - ≡ 1, 2- f ( ) ウY  
 , ⊕ ナ 18214g/mol, (12) 192 。 ⊕ — | - τ ウ ー Cu ( II )  
 τ τ , ≡ (七) ≡ [ vi CuS, テ ウY ⊕ (12) -  
 。もブ ⊕ ナ, ≡ ⊕ ≡ - (5) [ ⊕ ウY  
 ナ , ⊕ も → ≡ ≡ [ ⊕ τ ⊕ - Z ⊕ バ ⊕ ≡ ≡ / ⊕  
 τ ≡ , 19. Z もブ バ [ ⊕ (七) ⊕ τ ギ Z , / ⊕ τ  
 Z / | ⊕ ② ウY 。 - ウY 8 [(CuAc<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-PAMAM  
 G<sup>4</sup>.T] ≡ - ウY [(CuS)<sub>15</sub>-PAMAM G<sup>4</sup>.T]バ ウY ⊕ (七)  
 τ 8 τ K バ CuS 。 バτ ≡ (SANS) X ≡ —  
 ≡ (SAXS) , - ウY 8 \* τ — Z ⊕ ウY  
 τ , CuS τ , CuS τ r Z [ ⊕ τ 5 ⊕ , \* Z ≡ [ バ - ウ  
 Y ⊕ - (5) 50 ⊕ ウY - τ ー ⊕ 。

[ 1 ] ⊖ Roy R. Sci, 1987, 238, 1664.  
 [ 2 ] ⊖ Liu Y, Wang A. Claus R. J Phys Chem B, 1997, 101, 1385.  
 [ 3 ] ⊖ Novak B M. Adv Mater, 1993, 5(6), 422.  
 [ 4 ] ⊕ 1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[ 5 ] ⊖ Wen J, Wilkes G L. *Chem Mater*, 1996, 8, 1667.

[ 6 ] ⊖ Giri A K. *J Appl Phys*, 1997, 8(3), 1348.

[ 7 ] ⊖ ち 16 , ← . , 1998, 12(2), 61.

[ 8 ] ⊖ (+), ⊖ ° , ⊖ . ⊖ Vi 19, 1999, 27(2); 1.

[ 9 ] ⊖ =, ° ⊖ . , 1999, 13(3), 54.

[10] ⊖ ⊖ ⊖ , ⊖ . τ , 1999, (3), 67.

[11] ⊖ Wang Y, Herron N, Mahler W. et al. *J Opt Soc Am B*, 1989, 6, 808.

[12] ⊖ Huang C, Chen L, Yang C. *Polym Bull*, 1998, 41, 585.

[13] ⊖ Wang Y, Suna A, Mahler W. et al. *J Chem Phys*, 1987, 87, 7315.

[14] ⊖ Gao M, Yang Y, Yang B. et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2779.

[15] ⊖ a) 6 , ° , ⊖ , . , 1995, 16(8); 1311; b) ° , 6 , ⊖ , . , 1994, 15 (11); 1719.

[16] ⊖ Mahler W. *Inorg Chem*, 1988, 27, 435.

[17] ⊖ , ° , . , 1995, 16(12); 1976.

[18] ⊖ Vassiliou J K, Mehrotra V, Otto J W. et al. *Mater Sci Forum*, 1996, 225—227, 725.

[19] ⊖ Gao M-Y, Gao M-L, Zhang X. et al. *J Chem Soc. Chem Commun*, 1994, 2777.

[20] ⊖ Gao M-Y, Zhang X, Yang B. et al. *J Chem Soc. Chem Commun*, 1994, 2229.

[21] ⊖ Gao M-Y, Peng X, Shen L. *Thin Solid Films* 1994, 248, 106.

[22] ⊖ Huang J, Yang Y, Yang B. et al. *Polym Bull*, 1996, 37, 679.

[23] ⊖ Huang J, Yang Y, Yang B. et al. *Polym Bull*, 1996, 36, 337.

[24] ⊖ Ziolo R F, Giannelis E P, Weinstein B A. et al. *Sci*, 1992, 257(10); 219.

[25] ⊖ Bordayo C, Davis S V, Moore R B. et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1993, 70, 230.

[26] ⊖ Shao P L, Mauritz K A, Moore R B. *Chem Mater*, 1995, 7, 192.

[27] ⊖ Krishan M, White J R, Fox M A. et al. *J Am Chem Soc*, 1983, 105, 7002.

[28] ⊖ Mau A W, Huang C, Kakuta N. et al. *J Am Chem Soc*, 1989, 106, 6537.

[29] ⊖ Wang Y, Mahler W. *Opt Commun*, 1987, 61, 223.

[30] ⊖ Hilinski E F, Lucas P A. *J Chem Phys*, 1988, 89(6); 3435.

[31] ⊖ Wang Y, Suna A, McHugh J. et al. *J Chem Phys*, 1990, 92, 6927.

[32] ⊖ Kyprianidou-Leodidou T, Caseri W, Suter U W. *J Phys Chem*, 1994, 98, 8992.

[33] ⊖ Nenadovic M T, Comor M I, Vasic V. et al. *J Phys Chem*, 1990, 94, 6390.

[34] ⊖ Akimov I A, Denisjuk I Y, Meshkov A M. *Opt Spectrosc*, 1992, 72, 558.

[35] ⊖ Lyons A M, Nakahara S, Marcus M A. et al. *J Phys Chem*, 1991, 95, 1098.

[36] ⊖ Spatz J P, Roescher A, Möller M. *Adv Mater*, 1996, 8, 337.

[37] ⊖ Chen L, Yang W, Yang C. *J Mater Sci*, 1997, 32, 3571.

[38] ⊖ Ng Cheong Chan Y, Schrock R R, Cohen R E. *Chem Mater*, 1992, 4, 24.

[39] ⊖ Ng Cheong Chan Y, Graig G S W, Schrock R R. et al. *Chem Mater*, 1992, 4, 885.

[40] ⊖ Ng Cheong Chan Y, Schrock R R, Cohen R E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 7295.

[41] ⊖ Antonietti M, Thünemann A, Werz E. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274, 795.

[42] ⊖ Frisch H L, Mark J E. *Chem Mater*, 1996, 8, 1735.

[43] ⊖ Sankaran V, Cummins C C, Schrock R R. et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 6858.

[44] ⊖ Cummins C C, Schrock R R, Cohen R E. *Chem Mater*, 1992, 4, 27.

[45] ⊖ Sankaran V, Yue J, Cohen R E. et al. *Chem Mater*, 1993, 5, 1133.

[46] ⊖ Tassoni R, Schrock R R. *Chem Mater*, 1994, 6, 744.

[47] ⊖ Chen L, Liu K, Yang C Z. *Polym Bull*, 1996, 37, 377.

[48] ⊖ Yuan Y, Cabasso I, Fendler J H. *Macromolecules*, 1990, 23(12), 3198.

## Progress in Synthesis and Properties of Poly(ferrocenylsilanes)

TANG Hong-ding, QIN Jin-gui\*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan ⊖ 430072, China)

**Abstract:** Poly(ferrocenylsilanes) with alternative ferrocenylene and organosilylene units in the skeleton are attractive materials as they possess high molecular weight, good solubility, chemical diversity and various potential applications. In this paper, the synthetic methods including condensation polymerization, ring-opening polymerization (ROP) and postfunctionalization, and the physical properties of the polymers are reviewed, and their potential application and perspectives are discussed with 54 refs.

**Key words:** Poly(ferrocenylsilanes); Synthesis; Property; Application

(上接第 14 页)

[49] ⊖ Yuan Y, Fendler J H, Cabasso I. *Chem Mater*, 1992, 4, 312.

[50] ⊖ ↓, ~, 16, ., τ, 1998, (1), 11.

[51] ⊖ Beecroft L L, Ober C K. *Chem Mater*, 1997, 9, 1302.

[52] ⊖ Balogh L, Swanson D R, Spindler R, et al. *ACS PMSE Preprints*, 1997, 77, 118.

[53] ⊖ Beck Tan N C, Balogh L, Trevino S F, et al. *Polymer*, 1990, 40, 2537.

## Preparation Strategy of Polymer-based Nanocomposite

SHENG Yu<sup>1,2</sup>, ZHU De-qin<sup>2</sup>, CHEN Jian-ding<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Education Ministry on Application and Preparation of Ultrafine Materials,

Department of Material Science and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai ⊖ 200237, China;

2. Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou ⊖ 350007, China)

**Abstract:** Inorganic nanoparticles have great tendency to aggregation resulting from its high surface energy, so it is difficult for polymeric general processing method to prepare polymer-based nanocomposites. In this series of two reviews, the combination form between inorganic nanoparticles and polymer base and preparation method of polymer-based nanocomposites are sorted, and the fundamental principle and methodologies of in-situ synthesis, direct dispersion method and simultaneous formation method are elucidated, followed by some examples respectively. The paper here emphasizes on the fundamental principle, key techniques and preparation process of in-situ synthesis.

**Key words:** Nanocomposite; Organic-inorganic composite; In-situ synthesis