

聚二茂铁硅烷的合成与性能

唐红定, 秦金贵^{*}
(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘要: 90 年代以来, 聚二茂铁硅烷高分子由于其分子量大、溶解性好、可连接功能基侧链等优良性能以及潜在的应用前景而被关注。本文主要对缩聚法、开环聚合、后功能化等合成方法进行了评述, 并对其物理性质以及应用前景进行了探讨。

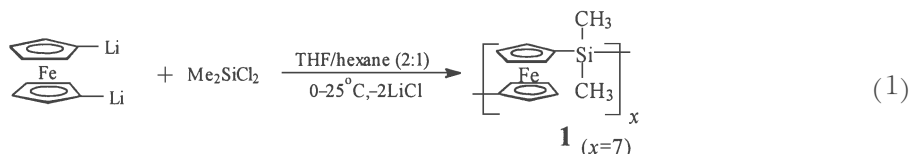
关键词: 聚二茂铁硅烷; 合成; 性质; 应用

长期以来, 由于金属有机聚合物所表现出来的独特的物理特性和潜在的应用前景, 而一直受到研究者关注^[1]。特别是含二茂铁的聚合物, 因其具有独特的结构、反应活性、对光和热的稳定性、优良的电化学性能等而成为人们研究的热点^[2~4]。20 世纪 60 年代, 通过二茂铁二锂盐与二有机基二氯硅烷的缩聚, 得到了一类主链含有交替的二茂铁基和有机硅基的高分子。遗憾的是其表征不完全, 并且其分子量不很高^[5]。92 年, Manners 在研究具有较大张力的硅桥二茂铁时, 首次发现了将其进行热开环聚合得到了表征明确的高分子量的二茂铁硅烷聚合物, 从而开辟了一条合成聚二茂铁硅烷高分子的新路子^[6]。这一研究结果很快地被扩充到阴离子开环聚合, 催化开环聚合, 合成出了大量具有特殊结构单元的二茂铁硅烷高分子, 近来对其固体物理性能如导电性、磁性、液晶性能等也开始进行研究^[6,7]。本文主要是对这一类高分子的合成、物理性能以及应用前景作一评述。

1 合成方法

1.1 缩聚法

69 年 Rosenberg 在其专利中首次报道了具有二茂铁和有机硅单元骨架的高分子^[5]。二茂铁二锂盐和二甲基二氯硅烷在极性溶剂中反应得到了一黑色脆性物质, 能溶解在苯和二氯甲烷中, 其分析数据与结构 **1** 相一致。通过渗透蒸汽压法 (VPO) 可测得其数均分子量为 1750, 这大约相当于 7 个重复单元。

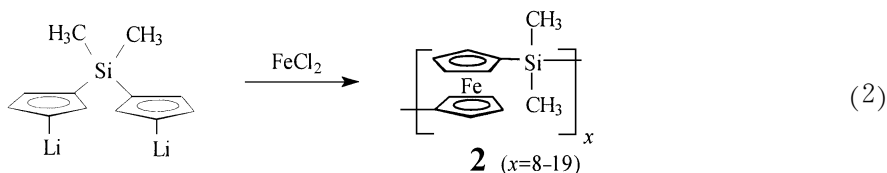


同样, 低分子量寡聚二茂铁硅烷或聚二茂铁硅烷也可以通过另外的缩合方式得到^[8,9]。例如, 通过反应(2)能提供一种缩合方法得到数均分子量大约 4900 的聚二茂铁硅烷^[8]。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 29774018); 国家教委科技重点项目 (2000 年)。

作者简介: 唐红定 (1972—), 男, 1995 年毕业于中南工业大学化学系应用化学专业, 1998 年获武汉大学化学系高分子化学与物理专业硕士学位, 现于武汉大学化学系师从秦金贵先生攻读博士学位, 主要从事有机硅功能高分子材料的合成与性能研究。

^{*} 通讯联系人, E-mail: jgqin@whu.edu.cn



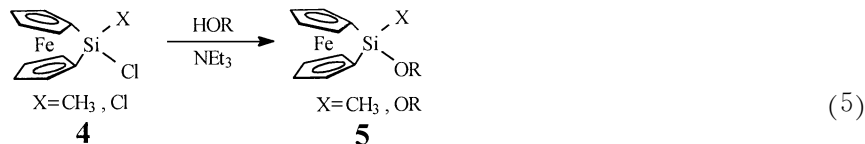
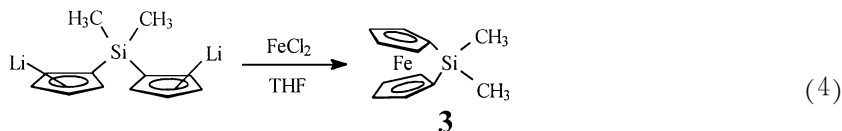
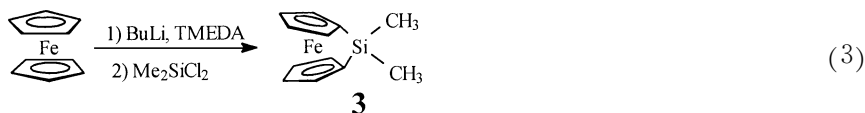
从上述结果可以看出,由这两种方法得到的产物其分子量都不高,究其原因可能是由于在反应过程中二锂盐的纯度不高引起链反应的终止而得到低分子量寡聚物。

1.2 开环聚合

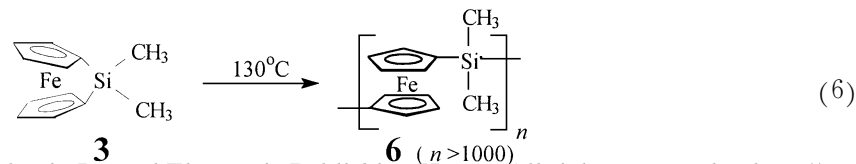
1992 年, **Manners**^[10] 发现硅桥二茂铁单体可以通过开环聚合得到溶解性好、分子量高的具有二茂铁与有机硅相间排列的高分子,在近几年的研究中,开发出了包括热开环聚合、阴离子开环聚合以及过渡金属催化开环聚合等方法^[7]。它是合成聚二茂铁硅烷的最有效的方法。

最早,硅桥二茂铁被认为是不可能稳定存在的张力环结构^[11]。但 1975 年 **Osborne** 等通过二茂铁二锂盐与二氯二苯基硅烷反应,首次得到了这种环状化合物而否定了这种质疑^[12]。随后的 X 射线衍射晶体结构分析结果表明,这种环状化合物的两个茂环之间具有一个大约 38° 的二面角^[13]。92 年, **Manners** 首次发现这种环状化合物可进行热开环聚合^[13],这一结果大大地促进了硅桥二茂铁的研究。

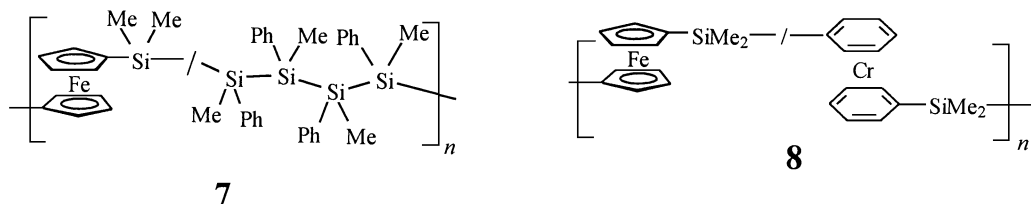
归结起来,合成硅桥二茂铁主要有三种方法。第一种方法是通过二茂铁二锂盐与二有机硅烷缩合(反应 3)^[14];第二种方法是二环戊二烯基二有机硅烷二锂盐与氯化亚铁缩合(反应 4)^[15,16];第三种方法是前两种方法的延续,先合成硅上氯取代的硅桥二茂铁,然后通过醚化反应得到功能化的硅桥二茂铁(反应 5)^[17,18]。第一种方法是最常用的方法,而反应 4 常被用来合成茂环上具有混合取代基的硅桥二茂铁化合物。



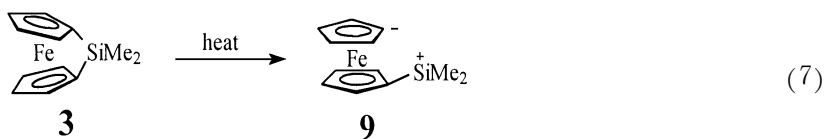
1.2.1 热开环聚合 92 年, **Manners** 首次发现了硅桥二茂铁化合物 **3** 在熔融状态下发生热开环聚合(反应式 6),其聚合物分子量可达到 10⁵ 以上^[10]。



随后的研究表明,这种热开环聚合的范围可以扩展到硅中心被各种不同取代基取代的硅桥二茂铁,包括烷基、芳基、二茂铁基、氢和氯,以及茂环上带有不同取代基的环状单体。而且都可以得到高分子量的聚合物^[7]。同时,这种环状化合物还可以与其它具有张力的环状化合物(如环四硅烷或其它硅桥茂金属化合物)进行热开环聚合,得到了多种独特的无规结构的共聚物,如结构 **7** 和 **8**^[19~21]



张力能的存在是进行热开环的内在因素,通过 DSC 原位跟踪硅桥二茂铁的热聚合可以估计到这类环状化合物的张力能大约在 $70\sim 80\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[10]。其大小随着硅原子上的取代基不同而不同。这种取代基不同的差异同样影响热开环聚合的起始温度,结构 **3** 与茂环甲基化的硅桥二茂铁相比,后者热开环起始温度从 130°C 升高到约为 240°C ^[22]。如果在硅上引入吸电子取代基,同样也导致热开环的起始温度升高,如结构 **4**,其热开环起始温度升高到 250°C ^[17]。进一步的热开环机理研究表明,热开环过程是非选择性地异裂 C_p-Si 键^[23],并且这种异裂可能是由具有亲核性的杂质所引起的,因而产生少量共振稳定的两性离子 **9**(如反应式 7 所示),其正电荷位于硅原子上,而负电荷位于茂环上(链引发),这种两性离子中负电荷中心对结构 **3** 中的硅原子进行亲核进攻从而产生链增长。这种两性离子的存在很好的解释了在茂环上引入供电子基团和在硅上引入吸电子基团导致其热开环起始温度升高的事实^[6,7]。



1.2.2 阴离子开环聚合 阴离子开环聚合曾经广泛地用于有机硅环状化合物,包括环四硅烷^[24]、硅杂环戊环^[25]、苯并硅杂环丁烷^[26]以及其它不饱和的和饱和的有机硅环^[27,28]。近来,这一方法被用于硅桥二茂铁的开环聚合^[29~31]。聚合机理(图 1)被认为是与其它阴离子聚合机理相似,同样包括硅原子上的亲核进攻产生环戊二烯阴离子(引发),随后这一阴离子参与链增长。通过用核磁分析其三甲基氯硅烷封端的产物的结构,这一机理的合理性得到进一步证实^[29]。

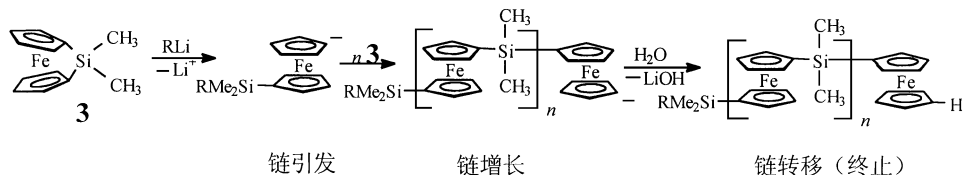
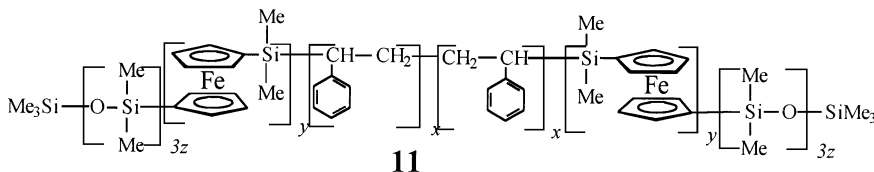
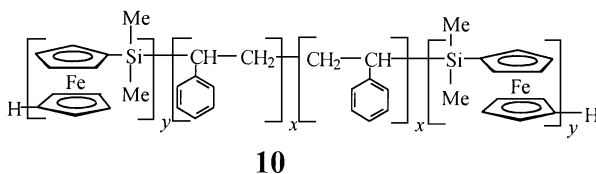


图 1 阴离子开环聚合机理

从机理可以看出,这种阴离子开环聚合是一种活性聚合,因而对单体以及聚合介质的纯度要求很高,但它却提供了一条合成含过渡金属和其它组分的嵌段聚合物的有效方法^[30,31]。Manners 等研

究了硅桥二茂铁与六甲基环四硅氧烷以及苯乙烯进行阴离子共聚合,得到了多种嵌段共聚物,如结构 **10** 和 **11**^[30]。



1.2.3 过渡金属催化开环聚合 95 年 Manners^[32] 和 Tanaka^[33] 分别报道了在大约摩尔比为 1% 的 PtCl_2 存在下进行开环聚合得到高分子量的二茂铁硅烷聚合物。从而开辟了一条在温和反应条件下合成聚二茂铁硅烷的新方法,可用于硅上带有其它不同取代基的硅桥二茂铁的开环聚合,如氯、氢等。但硅上取代基的体积大小影响开环反应的速度,如带有一个苯基的环体在室温下的开环速度非常慢,但可以通过升高聚合温度而得以解决^[34]。同时将其与其它环状化合物进行共聚可以得到无规的嵌段共聚物^[7,34]。

研究者发现可起到催化作用的过渡金属的催化剂还有 PdCl_2 , 二氯二环辛二烯基铑, 二氯二(1,5-环辛二烯)基钯^[7]。最初研究者认为催化开环聚合机理可能与硅杂或二硅杂环丁烷的催化开环聚合机理一致^[35,36], 认为催化过程(图 2)是张力的硅-碳键氧化加成到配位的不饱和金属中心,从而产生一个新的链增长中心,而卤原子从金属上转移到硅原子上形成链的终端,通过发生这种重复的氧化加成/还原消除过程形成高分子。这种机理能解释二聚体 **12** 的生成,但不能解释为何对环状碳硅烷开环聚合具有很好催化效果的 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 不能催化硅桥二茂铁进行开环聚合^[7]。

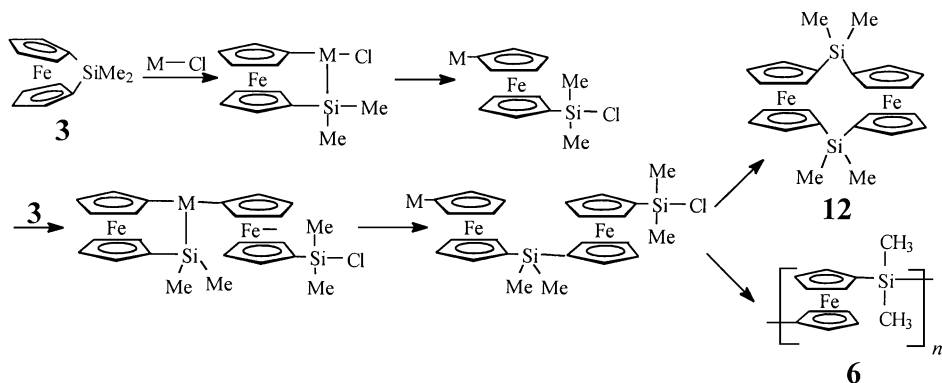


图 2 过渡金属催化开环聚合机理之一

另一种聚合机理是根据 Tanaka 的工作而提出来的(图 3)^[37]。与第一种机理相似,它同样包括氧化加成和还原消除过程,但其中间体始终保持环状。近来, $\text{P}(\text{PEt}_3)_3$ 与环体 **3** 进行反应后的产物(反应式 8)的晶体结构分析结果,为过渡金属插入硅桥二茂铁而形成中间体提供了直接的证据。

但这种中间体对单体 **3** 却不具有催化效果, 当用其它较易离去的配体代替膦配体时却表现出好的催化效果。或者将其与 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 形成共催化剂也具有催化效果, 但分子量低, 基本为大环化合物, 这也说明环状中间体始终保持在催化过程中^[38]。同时在这一催化引发过程中催化剂的配体离去

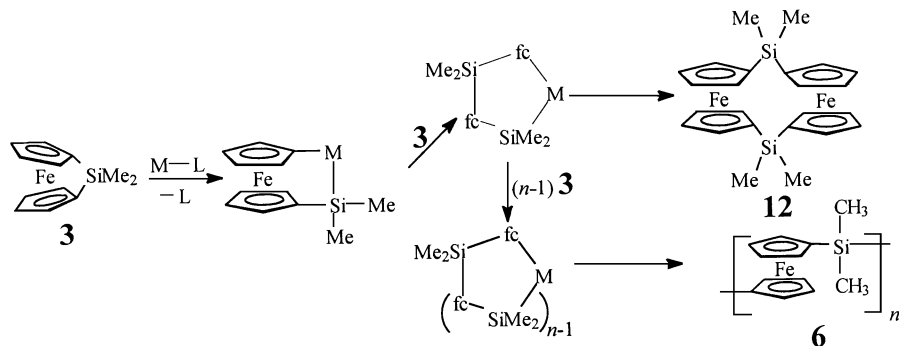
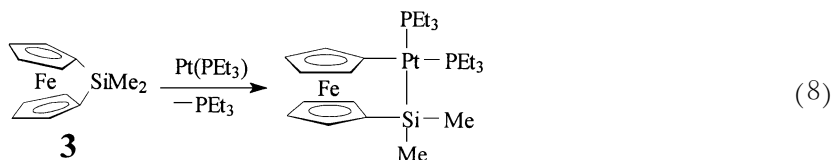


图3 过渡金属催化开环聚合机理之二

至关重要, 它决定了催化剂的催化效果好坏。带有弱配位能力配体的过渡金属配合物, 在催化过程中过渡金属更容易插入到硅桥二茂铁的硅-碳键, 而带有强配体的配合物就相对难插入, 这样就可以解释为何能很好地催化环状碳硅烷进行开环聚合的 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ^[39] 不能催化硅桥二茂铁进行开环聚合, 而 $[\text{Rh}(\text{cyclooctene})_2(\mu\text{-Cl})]$ 却具有很好的催化效果。

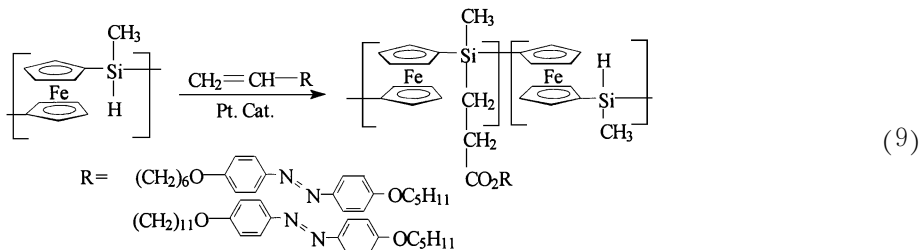


最近, Manners 又报道了用 γ 射线引发聚合^[40] 和阳离子聚合^[41] 两种新型开环聚合方法。开发其它有效的聚合方法仍然是重要的研究方向。

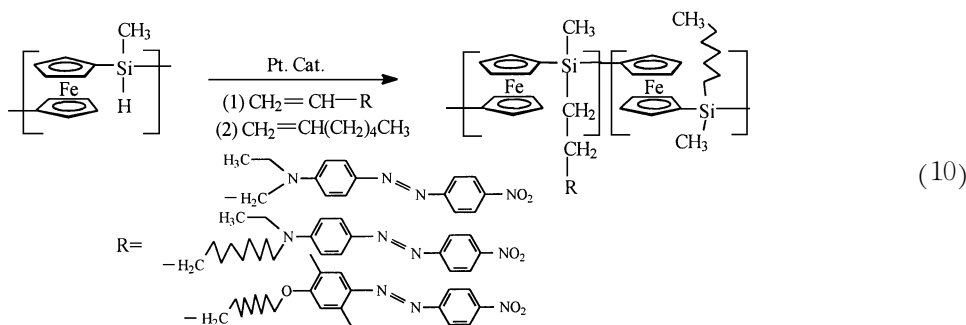
1.3 后功能化方法合成功能化的二茂铁硅烷聚合物

后功能化方法常被用于引入那些难以在聚合之前引入的功能基, 它已成为目前高分子材料合成中一条重要的途径。

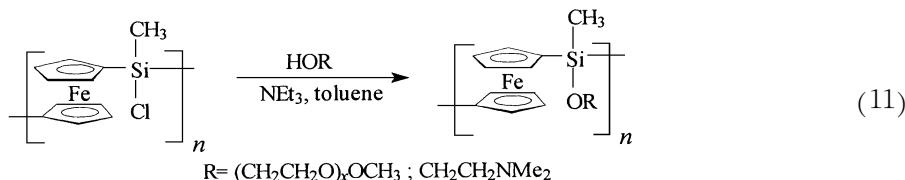
Manners 合成了含有硅-氢键的二茂铁硅烷聚合物, 通过与末端含烯键的介晶基元发生硅氢化反应(反应式 9), 得到了一类以过渡金属为主链的液晶高分子, 并研究了其液晶性能^[42,43]。



通过高分子硅氢化反应, 作者也成功地将二阶非线性生色团引入到聚二茂铁硅烷高分子的侧链中(反应式 10), 其非线性光学性质正在测试中^[44]。



近来, Manners 等通过结构 **4** ($R=CH_3$) 进行催化开环聚合后, 与含羟基的聚醚反应得到了一系列亲水或水溶性的聚二茂铁硅烷高分子(反应式 11)^[18]。



这些后功能化方法为合成具有特定应用前景的聚二茂铁硅烷高分子提供了一条新的思路, 将是以后应用研究的重点之一。

2 二茂铁硅烷聚合物的物理特性及其应用

在开发多种合成二茂铁硅烷聚合物的方法的过程中, 得到了一系列具有高分子量的聚二茂铁硅烷高分子, 它们都表现出优良的溶解性和良好的成膜性(形成自支撑膜)^[45]。这是以过渡金属为主链的高分子研究的一个重大突破, 同时也促进了对其性能及应用进行深入的探索。

2.1 导电性能

通过循环伏安法对二茂铁硅烷聚合物溶液进行电化学研究, 结果发现其呈现两个可逆的氧化还原峰, 其峰电流比例为 1:1, 这一结果说明在这类高分子主链中相邻铁原子间可能存在相互作用^[46]。通过进一步研究二茂铁硅烷寡聚物的电化学性能, 发现最开始的氧化过程确实发生在同一主链上的相邻铁原子上^[47]。

正因为主链中存在这种铁-铁相互作用, 因而有人预测其主链应该具有一定的导电性^[45]。通过氧化掺杂(I_2 掺杂)后, 这种高分子的电导率大约为 $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$, 甚至可以达到 $2 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$, 这一结果比未掺杂时的电导率($10^{-14} S \cdot cm^{-1}$)整整提高了 10 个数量级。这种半导体性质主要来源于掺杂后主链中的空穴迁移^[48]。如在 $5.0 \times 10^5 V/cm$ 的电场下, 高分子 **7** 估计具有的迁移率大约为 $4.0 \times 10^{-6} cm^2/(V \cdot s)$, 这一结果接近于目前用于静电复印的共混材料的空穴迁移率。因而可能用于静电复印材料或其它器件^[48]。

近来, 利用嵌段高分子有些不同嵌段的相溶性差而导致相分离的特点, Manners 等通过硅桥二茂铁与六甲基环三硅氧烷活性阴离子聚合得到了含有聚二茂铁硅烷链段和聚硅氧烷链段的嵌段高分子, 经过透射电镜或原子力显微镜可以观察到这种嵌段型高分子呈现明显的相分离, 并且还发现这种共聚物具有以二茂铁硅烷高分子链为核, 以聚硅氧烷为外壳的凝聚态结构。进一步的研究显示, 其核的尺寸可以通过聚二茂铁硅烷链段的长度来调节。由于经过氧化以后聚二茂铁硅烷具有

较好的导电性,因而这种嵌段型高分子材料被认为是一种潜在的纳米级自绝缘导线材料^[31]。

2.2 磁学性能

94年, Garnier 及其同事将几种低分子量的二茂铁硅烷聚合物用 TCNE 氧化后,通过 Mössbauer 谱可以观察到电子离域现象,并且在低温呈现铁磁有序。但对于产生磁性的机理没有进行深入的探讨^[49]。用更高分子量的高分子进行类似的研究时,却没有观察到铁磁行为^[22,50]。作者将富电子的苯胺或吡啶引入到聚二茂铁硅烷高分子的侧链中,希望在氧化后得到铁磁性高分子,其磁性研究正在进行中^[51]。

2.3 陶瓷材料的前体

陶瓷前体高分子具有很好的加工性能,将其加工成所需的模式以后进行热裂解可以得到具有预计模式的陶瓷材料,这是高分子烧结陶瓷较无机陶瓷的一个重要优势。合成硅-碳陶瓷就是一个很好的例子^[52]。将二茂铁硅烷高分子进行热裂解(500~1000℃),可以得到含有铁元素的铁磁陶瓷体^[53]。利用中空的硅胶为模板,将硅桥二茂铁升华到这种纳米孔径中,热聚合后再烧结,得到了具有纳米磁结构的陶瓷材料^[54]。

3 总结和展望

主链由二茂铁和有机硅相间排列而形成的高分子从出现到现在,由于所表现出来的多种优良特性和潜在的应用前景而被研究者所关注。其中 Manners 研究组作出了大量的工作。在短短几年时间内,开发了包括热开环聚合、阴离子聚合、过渡金属催化开环聚合等聚合方法,合成了各种带有不同侧基的二茂铁硅烷高分子,同时对其性能如导电,磁性,以及作为陶瓷材料的前体等都进行了一些初步的研究,并取得了一定的进展。但总的说来,关于这类高分子的固体物理性质的研究还处在刚刚起步的阶段。目前研究者的目光主要集中在利用这种具有氧化-还原活性主链的高分子制备多种用途的材料,如纳米磁性材料、传感器、电荷转移材料、氧化-还原凝胶以及药物输送材料等。我们预计,这种高分子在非线形光学材料方面也会有良好的发展前景。

致谢 感谢国家自然科学基金,国家教委和武汉大学对本工作的资助。

参考文献:

- [1] Chisholm M H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30, 673.
- [2] Compton D L, Rauchfuss T B. *Organometallics*, 1994, 13, 4367.
- [3] Bayer R, Pöhlmann T, Nuyken O. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14, 359.
- [4] Green M L H, J Qin, D O'Hare. *J Organomet Chem*, 1988, 358, 375.
- [5] Rosenberg H. U.S. Patent, 3, 426, 053, 1969.
- [6] Manners I. *Can J Chem*, 1998, 76, 371.
- [7] Manners I. *Polyhedron*, 15(24), 4311.
- [8] Rosenberg H, Rausch M D. U.S. Patent, 3, 060, 215, 1962.
- [9] Park J, Seo Y, Cho S, Whang D, et al. *J Organomet Chem*, 1995, 489, 23.
- [10] Foucher D A, Tang B Z, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 6246.
- [11] Neuse E W, Rosenberg H. *J Macromol Sci Rev, Macromol Chem*, 1970, C4(1), 110.
- [12] Osborne A G, Whiteley R H. *J Organomet Chem*, 1975, 101, C27.
- [13] Stoeckli-Evans H, Osborne A G, Whiteley R H. *Helv Chim Acta*, 1976, 59, 2402.

- [14] Fischer A B, Kinney J B, Staley R H, Wrighton M S. *J Am Chem Soc*, 1979, 101, 6501.
- [15] Pudelski J K, Foucher D A, Honeyman C H, Lough A J, Manners I. *Organometallics*, 1995, 14, 2470.
- [16] Tudor J, Barlow S, Payne B R, O'Hare D, Nguyen P, Manners I. *Organometallics*, 1999, 18, 2281.
- [17] Zechel D L, Hultsch K C, Rulkens R, Balaishis D, Ni Y, Manners I. *Organometallics*, 1996, 15, 1972.
- [18] Power-Billard K N, Manners I. *Macromolecules*, 2000, 33, 26.
- [19] Hultsch K C, Nelson J M, Lough A G, Manners I. *Organometallics*, 1995, 14, 5496.
- [20] Pudelski J K, Rulkens R, Foucher D A, Lough A J, Macdonald P M, Manners I. *Macromolecules*, 1995, 28, 7301.
- [21] Fossum E, Matyjaszewski K, Rulkens R, Manners I. *Macromolecules*, 1995, 28, 401.
- [22] Pudelski J K, Foucher D A, Honeyman C H, Macdonald P M, Manners I, O'Hare D. *Macromolecules*, 1996, 29, 1894.
- [23] Pudelski J K, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 7265.
- [24] Fossum E, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 1618.
- [25] Wang L, Ko Y, Manuel S G, Weber W P. *Macromolecules*, 1992, 25, 2828.
- [26] Theurig M, Sargent S J, Manuel S G, Weber W P. *Macromolecules*, 1992, 25, 2832.
- [27] West R, Hayase S, Iwahara T. *J Inorg Organomet Polym*, 1991, 1, 545.
- [28] Suzuki M, Obayashi T, Saegusa T. *J Chem Soc, Chem Commun* 1993, 717.
- [29] Rulkens R, Ni Y, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 797.
- [30] Ni Y, Rulkens R, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 4102.
- [31] Massey J, Power-Billard K N, Manners I, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 9533.
- [32] Ni Y, Rulkens R, Pudelski J K, Manners I. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1995, 16, 637.
- [33] Reddy N P, Yamashita H, Tanaka M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 2263.
- [34] Wu H J, Interrante L V. *Macromolecules*, 1992, 25, 1840.
- [35] Sheridan J B, Gomez-Elipse P, Manners I. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1996, 17, 319.
- [36] Bamford W R, Lovie J C, Watt J A C. *J Chem Soc (C)*, 1996, 1137.
- [37] Yamashita H, Tanaka M, Hinda K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 8873.
- [38] Temple K, Lough A J, Sheridan J B, Manners I. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998, 2799.
- [39] Cundy C S, Eaborn C, Lappert M F. *J Organomet Chem*, 1972, 444, 291.
- [40] Rasburn J, Foucher D A, Reynolds W F, Manners I, Vancso G J. *Chem Commun*, 1998, 843.
- [41] Resends R, Nguyen P, Lough A J, Manners I. *Chem Commun*, 1998, 1001.
- [42] Liu X, Bruce D W, Manners I. *Chem Commun*, 1997, 289.
- [43] Liu X, Bruce D W, Manners I. *J Organomet Chem*, 1997, 548, 49.
- [44] Tang H, Liu Y, Qin J. The 19th IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, China, July 23—28, 2000. *Books of Abstracts*, PS164.
- [45] Manners I. *Adv Organomet Chem*, 1995, 37, 131.
- [46] Foucher D A, Honeyman C H, Nelson J M, Tang B—Z, Manners I. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32, 1709.
- [47] Rulkens R, Lough A J, Manners I, Lovelace S R, Grant C, Geiger W E. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 12683.
- [48] Rulkens R, Resendes R, Verma A, Manners I, Murtl K, Fossum E, Miller P, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30, 8165.
- [49] Hmyene A, Yasser A, Escorne M, Percheron-Guegan A, Garnier F. *Adv Mater*, 1994, 6, 564.
- [50] Nelson J M, Nguyen P, Petersen R, Rengel H, Macdonald P M, Lough A J, Manners I, Raju N P, Greedan J E, Barlow S, O'Hare D. *Chem Eur J*, 1997, 3, 573.
- [51] Liu Y, Tang H, Qin J. The 19th IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, China, July 23—28, 2000. *Books of Abstracts*, PS165.
- [52] Birot M, Pillot J—Paul, Dunogues J. *Chem Rev*, 1995, 95, 1443.
- [53] Petersen R, Foucher D A, Tang B—Z, Lough A J, Raju N P, Greedan J E, Manners I. *Chem Mater*, 1995, 7, 2045.
- [54] MacLachlan M J, Aroca P, Commbs N, Manners I, Ozin G A. *Adv Mater*, 1998, 10, 144.

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] 刘引烽, 桑文斌, 钱永彪, 等. *高分子通报*, 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, Balogy L, Trevino S F, et al. *Polymer*, 1990, 40, 2537.

Preparation Strategy of Polymer-based Nanocomposite

SHENG Yu^{1,2}, ZHU De-qin², CHEN Jian-ding¹

(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 aggreation 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