



## 专题论述



# 聚合物纳米杂化材料的控制合成、 自组装及功能化

许一婷, 袁丛辉, 邓远名, 蒋妮娜, 杨仓杰, 陈江枫, 刘杰, 罗伟昂,  
曾碧榕, 何宁, 韩国彬, 戴李宗\*

福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门大学材料学院, 化学化工学院, 厦门 361005

\*通讯作者, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

收稿日期: 2010-12-20; 接受日期: 2011-01-25

doi: 10.1360/032010-932

**摘要** 聚合物纳米杂化材料的制备及功能化是当前国际前沿研究课题之一. 特殊结构的聚合物可以通过分子间特殊相互作用, 在纳米尺度上自发地组装成具有特殊结构和形态的集合体, 这类材料在新材料、电子以及生物医学等领域具有广泛的应用前景. 本文介绍国内外, 特别是厦门大学在双亲性分子及嵌段共聚物的模板自组装、基于 POSS 单体纳米构筑单元以及 POSS 嵌段聚合物自组装的有机/无机纳米杂化材料、模板控制导电高分子材料纳米形态构筑等领域材料的可控合成和组装, 与此同时对相关材料的性能及功能化应用进行了简要的讨论.

**关键词**

聚合物纳米杂化材料  
自组装  
控制合成  
功能化

## 1 引言

聚合物纳米材料是指至少一维尺寸在 1~100 nm 以内的聚合物聚集体. 纳米材料因量子尺寸效应表现出特殊的物理、化学性质, 给催化<sup>[1]</sup>、超导<sup>[2]</sup>、环境、能源、生命科学等领域带来新的发展契机, 已经发展成为 21 世纪备受人们关注的重要研究领域之一.

纳米材料的制备方法有两种: 一种是“由上而下的方法”(top down), 即尽力降低物质结构维数, 如: 机械研磨粉碎法以及非传统的光刻蚀技术来获得纳米材料, 但是该方法会遇到其尺寸上的物理极限; 另外一种是“自下而上的方法”(bottom up), 从原子及分子级开始构造纳米材料, 如通过分子的自组装来构建纳米材料. 一些特殊结构有机分子或有机聚合物(如嵌段共聚物、超支化、树枝状聚合物等), 可以通过氢键、静电相互作用、亲疏水作用、 $\pi$ - $\pi$  堆砌等分子水平上的非共价键作用或表面张力、毛细管力等较

大尺寸范围的作用力, 组装成各种有序的特殊结构和形状, 包括层状、管状、螺旋状、囊泡状等特殊结构, 这种“bottom up”组装方法及实现结构、位置、尺度的精确控制已成为国内外研究的前沿热点.

我们课题组近年来一直以双亲性分子、嵌段共聚物(包括双亲性嵌段聚合物)、导电高分子为纳米构筑单元, 研究有机高分子自组装、有机高分子/无机物复合结构组装、软模板自组装等方法构筑聚合物纳米材料以及含 POSS 有机/无机杂化材料, 并对这些新型聚合物纳米材料的组装原理及功能化应用进行研究和探索.

## 2 嵌段共聚物的设计合成及自组装

嵌段共聚物是指由两个或者两个以上不同化学结构的单体序列以共价键相连接而形成的新聚合物. 科学家们通过设计和合成具有特殊结构单元、链结构

明确的嵌段共聚物, 在外场(电场、磁场、剪切场和介质诱导等)作用下, 由于不同高分子链段的热力学不相容性, 嵌段之间会相互排斥, 发生纳米尺度上的微相分离(micropHase separation). 利用其微观相分离、自组装或自组织特性, 调控高分子一级结构(链构象)、二级结构(聚集态结构)和三级结构(自组装或自组织结构), 实现高分子材料的纳米图案化. 嵌段共聚物自组装的动力学稳定性和结构稳定性均大于小分子表面活性剂, 另外自组装形成的规整微结构不仅能存在于溶液中, 还能以固体状态存在, 这对成为具有实用意义的材料至关重要.

## 2.1 双亲性分子及嵌段共聚物的可控合成及自组装

双亲嵌段共聚物是指同一大分子中同时对两相都具有亲和性的聚合物, 一般指分子结构中同时含有亲水基团和疏水基团<sup>[3]</sup>. 双亲嵌段共聚物的不同嵌段通常是热力学不相容的, 这就导致其在选择性溶剂(水介质或者有机溶剂)中经自组装能形成不同形态的胶束<sup>[4-7]</sup>, 如球状、蠕虫状、棒状、囊泡状<sup>[8-12]</sup>和复合状<sup>[13-15]</sup>等. 这些自组装纳米结构在纳米器件构筑、生物医学、组织工程等领域有着诱人的应用前景. 近年来, 二嵌段、三嵌段、接枝以及树枝状高分子被大量的合成并广泛应用于大分子自组装领域<sup>[16-24]</sup>. 其中尤以智能型高分子自组装胶束的研究最具有吸引力, Wei 等<sup>[25, 26]</sup>合成了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*b*-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物及其星型聚合物, 以其在水溶液中自组装而得温度敏感性纳米胶束, 该胶束的粒径在 33°C 附近出现突变, Lee 等<sup>[27]</sup>设计合成的聚组氨酸-聚乙二醇两嵌段共聚物所形成的纳米胶束, 能够在 pH 的控制下有效解组装, 这些智能型胶束在药物控释领域有着良好的应用前景. 另外, 双重及多重敏感性纳米胶束以其独特的响应性也得到了较多的关注. 如 Soppimath 等<sup>[28]</sup>合成了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*b*-*N,N*-二甲基丙烯酰胺-*b*-十一烯酸)三嵌段共聚物, 发现其在水溶液中自组装而成的纳米胶束不仅表现出良好的温度敏感性, 而且具有优越的 pH 敏感性. 这类双重敏感性纳米胶束不仅能够对药物有效包覆, 而且能在温度以及 pH 等因素的调控下控制释放.

双亲性分子无论是小分子表面活性剂还是嵌段共聚物, 自组装驱动力一般为范德华力、疏水聚集力、氢键等弱相互作用. 自组装纳米胶束很容易受外

界环境因素的改变而发生形态变化甚至解组装. 为了实现自组装胶束的稳定化, 研究人员尝试了各种不同的方法. 如: Thurmond<sup>[29, 30]</sup>, Huang<sup>[31]</sup>, 以及 Bütün<sup>[32]</sup> 等分别在壳层引入可反应官能团, 采用物理及化学交联法实现了自组装纳米胶束壳层的交联, 赋予了胶束“可流动的核”以及“稳定化的壳”. 与其相对应的核交联纳米胶束也得到了广泛的研究, Kataoka<sup>[33]</sup>以及 Petrov<sup>[34]</sup>等分别设计合成了具有核交联结构的聚合物纳米胶束, 同样实现了纳米胶束的稳定化. 近年来, 在胶束中间部分实现胶束的交联稳定越来越受到广泛关注. 组成这类胶束的双亲性分子一般在分子中间具有可反应性的官能团, 胶束组装完成后可通过物理及化学反应将分子中间的官能团交联固定, 从而实现胶束的稳定化. Kim<sup>[35-37]</sup>, Xu<sup>[38, 39]</sup>等通过设计不同结构的分子中间带有可反应性基团的双亲性分子, 进一步交联这些反应性基团, 获得了稳定性良好的中间交联纳米胶束. 这类纳米胶束的突出特点在于交联点位于胶束的中部, 使得胶束的核与壳均具有良好的“流动性”, 赋予胶束良好的可调控性.

本课题组在双亲性分子自组装领域的研究主要集中在腰部交联聚合物纳米胶束(WCMs)的合成及其功能化. 通过分子结构设计, 以马来酸酐、十八醇以及聚乙二醇为原料, 获得分子中间含有双键的双亲性齐聚物 O-B-EG(合成路线如图 1(a)所示)<sup>[40-42]</sup>, 该双亲性齐聚物自组装成胶束后, 通过自由基引发聚合可得到具有腰部交联结构的聚合物纳米胶束 WCM(图 1(b)). 由于交联部位在胶束的中间, 使得胶束的核与壳均具有很好的“流动性”. 通过控制胶束浓度以及 PEG 链段的长度, 该腰部交联胶束可组装成单分子层纳米胶束、复合胶束以及囊泡等纳米结构(如图 2 所示). 研究发现, 该系列腰部交联纳米胶束具有良好的温度敏感性, 其温度响应范围在 35~50 °C 之间, 接近于人体温度, 在该温度下胶束直径会有一个突变(图 3); 另外该胶束能对疏水药物进行有效包埋, 并能够通过温度控制药物的释放, 包埋于胶束核中的疏水药物可在较低温度环境下释放出来, 而在较高温度环境中停止释放.

若在 O-B-EG 羟基端再酯化接上一个马来酸分子, 获得 O-B-EG-B 双亲性分子, 则可组装成纳米棒状胶束, 与 CuO 杂化制备空心或实心的纳米棒, 通过调节有机/无机相杂化比例, 控制核-壳层成分, 改

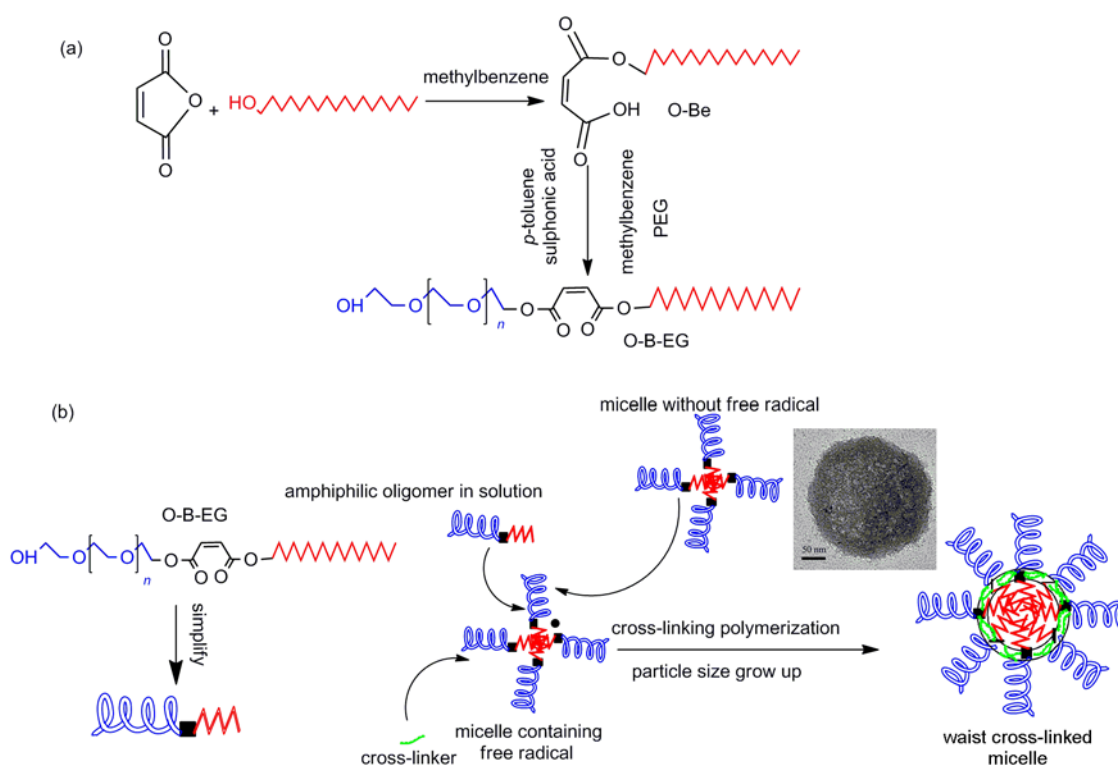


图1 马来酸十八醇聚乙二醇双酯双亲性分子的结构式(a)以及腰部交联胶束的模拟形态(b)<sup>[40]</sup>

变纳米棒状胶束的疏水性能, 获得具有湿度敏感性的有机/无机杂化材料(图4)<sup>[42]</sup>。

近年来, 一类由纳米粒子在液-液界面上有序自组装而成的新型胶粒自组装聚集体(Colloidosomes)引起了研究者的广泛兴趣。这类自组装聚集体以其独特的多级微纳米结构, 在药物包覆与可控释放、乳液稳定、电子器件以及纳米材料的不对称功能化等诸多领域显现出诱人的潜在应用价值<sup>[43-45]</sup>。在胶粒自组装纳米聚集体的稳定化方面, 当前主要采用烧结法, 往往需要将聚集体加热至聚合物纳米微球的熔点之上。2002年 Dinsmore 等<sup>[43]</sup>利用聚合物纳米微球(如: 聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯等)在油水界面上有序自组装, 通过熔融“烧结”法制备了可从乳液中单独分离出来的稳定胶粒自组装聚集体。本课题组以 O-B-EG 为反应型表面活性剂, 与苯乙烯(St)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚, 合成了 P(St-co-O-B-EG)、P(MMA-co-O-B-EG)聚合物纳米微球, 并以其为自组装单元获得了具有可控解组装机能的胶粒自组装聚集体, 实现了胶粒自组装聚集体在溶液中低温“烧结”稳定化, 见图5<sup>[46]</sup>。

## 2.2 双亲性分子构筑聚合物纳米微球稳定化贵金属

贵金属纳米粒子如纳米金、铂、银等以其独特的物理及化学性质, 在纳米技术、催化、生物医学等领域均有着广阔的应用前景。然而, 单纯贵金属纳米颗粒极易团聚, 影响其稳定性。因此, 如何获得稳定化的贵金属纳米粒子, 一直是纳米材料领域的研究热点。将贵金属纳米粒子包埋于纳米胶囊中是当今研究较多的一种贵金属纳米粒子稳定化方法。目前, 优越的包埋体系一般具有以下两个特点: (1)每个纳米胶囊包埋一颗贵金属纳米粒子, 能有效提高包埋效率并且大幅度提高其稳定性; (2)纳米胶囊具有多孔壳层结构, 该结构不仅能够对贵金属纳米粒子起到保护作用, 而且能够方便胶囊内外物质和能量的交换, 从而赋予贵金属纳米粒子充分的化学及物理反应活性。

近年来, 经过不少研究人员的努力, 具有以上一种或者两种结构特点的核壳结构纳米材料不断地被合成出来。如: Ag/Au<sup>[47]</sup>, ZnO/Au<sup>[48]</sup>, Co/Au<sup>[49]</sup>以及 Pd/Fe/Pt<sup>[50]</sup>等多功能化的贵金属核壳纳米结构已经成功合成, 这些结构均实现了单胶囊包覆单纳米粒

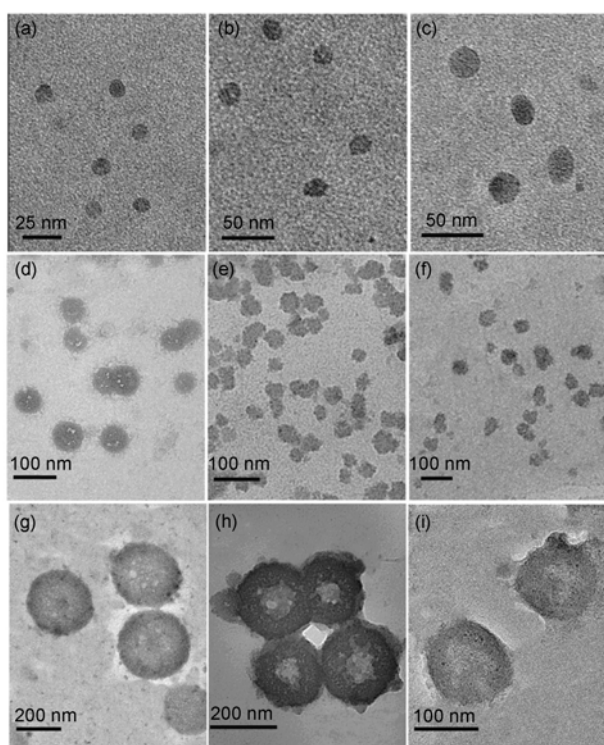


图 2 腰部交联纳米胶束的透射电镜图。(a) WCMs800, (b) WCMs1000 和 (c) WCMs1500 由  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$  双亲性分子水溶液组装而成; (d) WCMs800, (e) WCMs1000 和 (f) WCMs1500 由  $2.0 \text{ mg mL}^{-1}$  双亲性分子水溶液组装而成; (g) WCMs800, (h) WCMs1000 和 (i) WCMs1500 由  $4.0 \text{ mg mL}^{-1}$  双亲性分子水溶液组装而成。其中 800, 1000, 1500 为 PEG 的分子量<sup>[41]</sup>

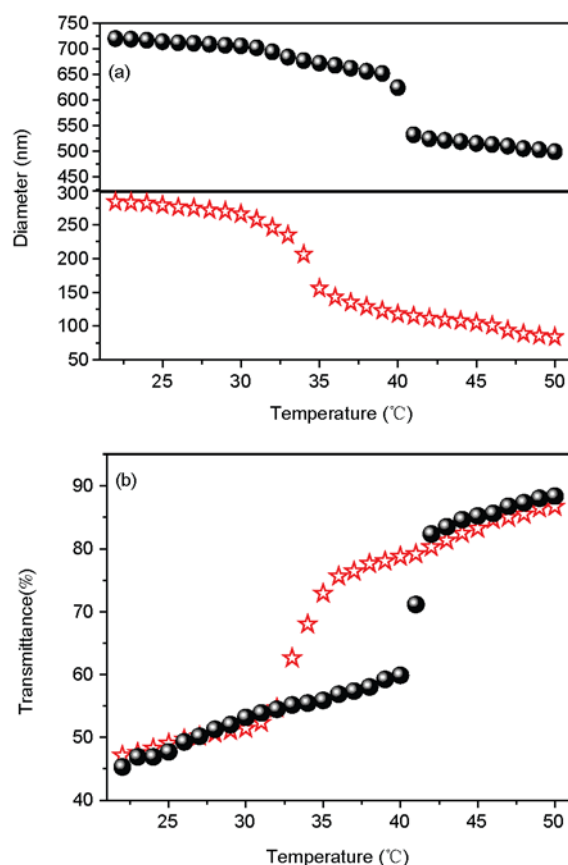


图 3 O-B-EG 胶束(☆)与 WCM(●)的温度响应性。(a) 温度对胶束粒径的影响; (b) 温度对胶束水分散液紫外透过率的影响(波长  $500 \text{ nm}$ )<sup>[40]</sup>

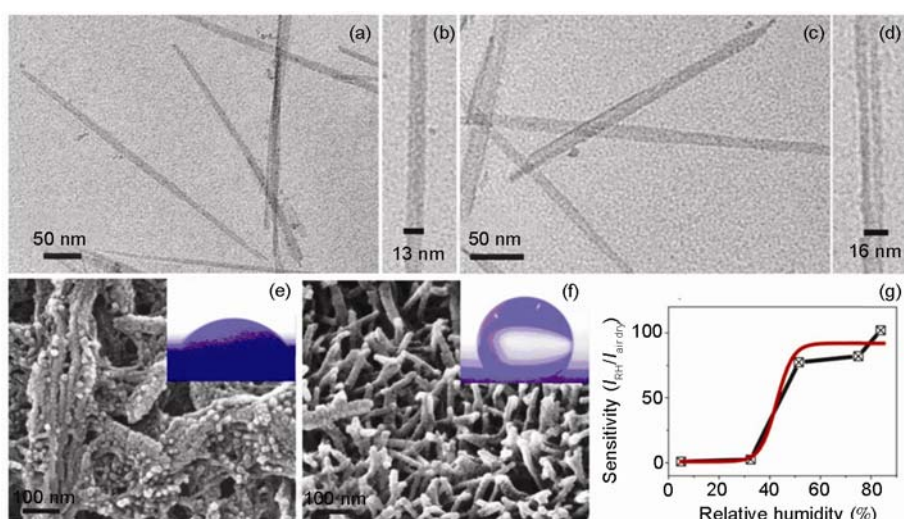


图 4 O-B-EG-B/CuO 杂化实心纳米线(a)、(b), 空心纳米线(c)、(d)的透射电镜照片; 亲水性纳米线(e), 疏水性纳米线(f)的扫描电镜照片以及湿度响应曲线(g)<sup>[42]</sup>

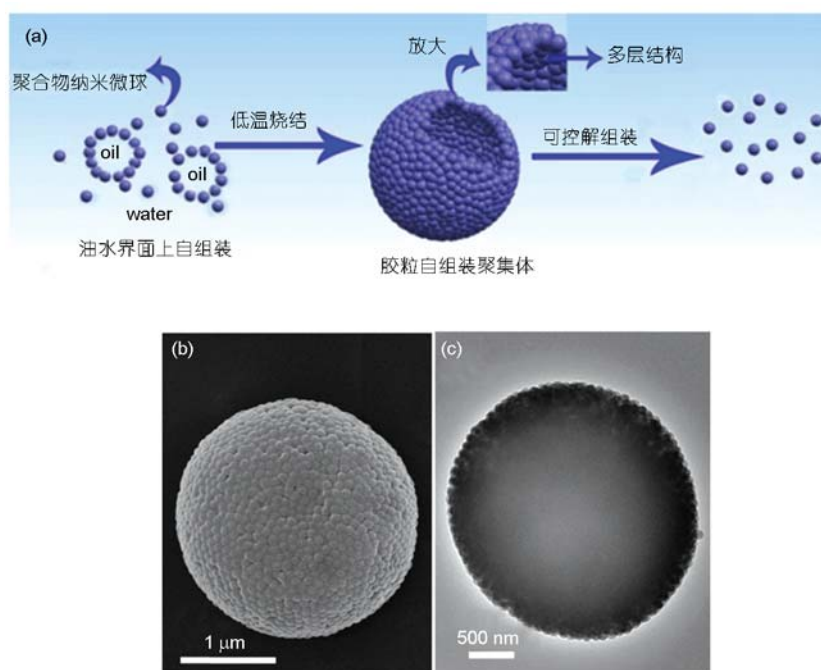


图5 (a)聚合物纳米微球在油水界面上自组装为胶粒自组装聚集体及其解组装过程示意图, (b)、(c)分别为胶粒自组装聚集体的扫描及透射电镜图<sup>[46]</sup>

子。为了获得介孔壳包埋特殊纳米粒子的优越结构, 研究人员进行了不懈的努力, 其中尤以  $\text{SiO}_2$  介孔壳包裹特殊纳米粒子最为成功,  $\text{Au@SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$  等纳米核壳结构相继出现<sup>[50~53]</sup>, 这些材料的共同特点在于均具有介孔大小在 2~3 nm 之间的介孔  $\text{SiO}_2$  壳。当前用于合成介孔壳的方法主要有“选择性刻蚀”法<sup>[54, 55]</sup>以及“保护刻蚀”法<sup>[56]</sup>, 但这两种方法只适用于无机及有机/无机杂化的壳, 不适用于有机壳尤其是聚合物壳。

高分子作为贵金属纳米粒子的包覆材料一直以来是研究的热门领域。然而, 将高分子用于包覆贵金属纳米粒子却是一项极具挑战性的工作, 也就是说要将聚合物分子链接于金属纳米粒子表面之上, 必须进行复杂的表面处理以及聚合物的功能化改性。虽然这项工作很具有挑战性, 但高分子特殊的功能性, 以及其对贵金属纳米粒子优越的稳定性使得研究人员不断地投身于该领域的研究, 并且获得了一些突破性的进展。如: Dong 等人<sup>[57]</sup>采用一锅法成功将聚丙烯酸正丁酯以及聚二甲基丙烯酸酯包覆于 Au 表面, 发现该核壳结构的光学性能与温度有着密切的关系。Contreras-Cáceres 等人<sup>[58, 59]</sup>通过对金纳米粒子表面硫化改性, 成功地将聚 *N*-异丙基丙烯酰胺包

覆于金纳米粒子表面。由于聚 *N*-异丙基丙烯酰胺具有良好的温度敏感性, 从而赋予该核壳结构纳米粒子的光学性能也随着温度的变化而变化。另外, 其他具有多功能性的  $\text{Au@}$  聚合物纳米核壳结构也相继出现, 不同的聚合物不仅能够对纳米金起到稳定化作用, 而且赋予了 Au 以独特的功能性<sup>[60~68]</sup>。这些纳米结构均已经实现了单胶囊包裹单纳米粒子, 但却无法赋予聚合物壳层以介孔结构。

我们采用选择性水解的方法, 获得了具有介孔壳的  $\text{Au@}$  聚合物纳米核壳结构。该结构不仅实现了单胶囊包裹单贵金属纳米粒子, 而且成功合成了具有介孔结构的聚合物壳。采用“从外到里”的方法, 首先合成了  $\text{P(St-co-O-B-EG)}$  纳米微球, 然后在氯金酸的酸性环境下选择性水解双亲性 O-B-EG, 进一步原位还原氯金酸而得到具有介孔壳的  $\text{Au@}$  聚合物纳米微球(如图 6 所示)。研究发现, 该纳米材料能选择性催化疏水硝基苯还原为苯胺, 却无法催化亲水性硝基苯酚还原为氨基苯酚(图 7)<sup>[69]</sup>。

此外我们还利用所合成的粒径可控的  $\text{P(St-co-O-B-EG)}$  核壳结构聚合物纳米微球表面负载纳米 Pt、Au、Ag, 使其稳定化, 并实现纳米粒子在聚合物纳米微球表面的重新分配。

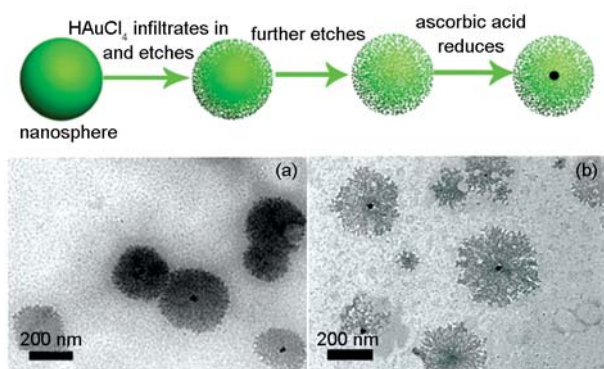


图 6 具有介孔壳的 Au@聚合物纳米微球的合成路线图及其水解不同时间的微球透射电镜图. (a)水解 6.0 h, (b)水解 8.0 h<sup>[69]</sup>

### 2.3 POSS 嵌段共聚物的可控聚合及微相分离构筑有序纳米结构

多面体低聚硅倍半氧烷(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, 简称 POSS), 通式(RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub>(典型 n = 8), 具有笼型结构, 尺寸为 1~3 nm, 其结构特征如图 8 所示. POSS 包含有机和无机材料各自的优越性能, 又有两者协同效应产生的特性, 近年来在催化和高性能聚合物杂化材料领域成为研究热点. Cordes 等<sup>[70]</sup>最近综述了 POSS 的合成研究及应用进展. 研究表明 POSS 聚合物杂化材料有望在热性能、介电性能、光学性能、机械性能、耐辐射性能及阻燃性能<sup>[71-79]</sup>等方面提升本体材料性能. 根据 R 官能团的差异, POSS 可分为非官能团、单官能团、双官能团、八官能团和非封闭硅醇及其衍生物等类型, 因而在聚合物中的存在状态也对应混合型、悬挂型、主链型和交联型等(如图 9).

Wu 等<sup>[80]</sup>综述了 POSS 在聚合物领域的进展, 目前在具有确定结构的 POSS 聚合物合成中以单官能团悬挂型 POSS 为主要研究对象. POSS 成为构筑更高级纳米材料的构筑单元(building blocks), 其自组装形态往往决定了对应聚合物材料的性能, 而自组装形态则决定于分子形态, 因而 POSS 聚合物结构设计也就成为了该研究领域的基础. POSS 嵌段聚合物由于其由化学键合的嵌段之间具有不同亲和性, 在材料上表现出环境选择性, 即具有纳米自组装特性, 成为近年聚合物研究领域的最活跃的热点之一.

POSS 基聚合物最常用的聚合方法是自由基聚合<sup>[81-88]</sup>, 自由基聚合的优势在于其聚合条件较为温

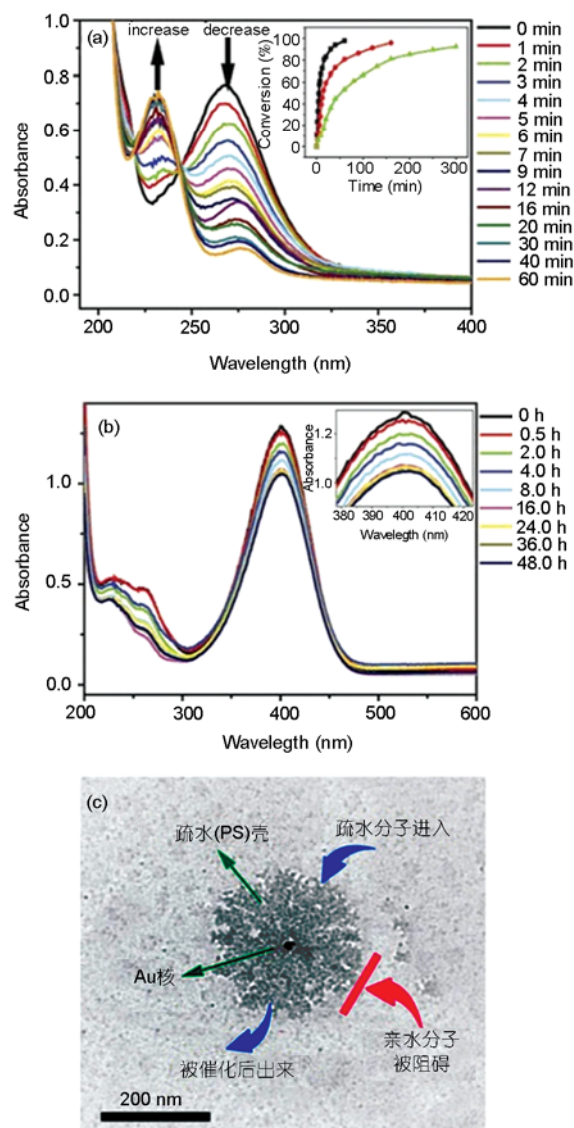
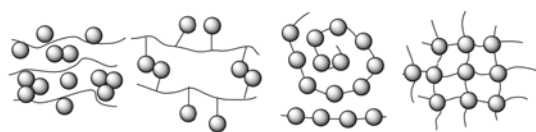


图 7 Au@介孔 PSt 核壳结构纳米微球催化硼氢化钠还原硝基苯(a)及硝基苯酚(b)的紫外吸收光谱及选择性催化模型图(c)<sup>[69]</sup>



图 8 笼形 POSS 的结构及基团特征

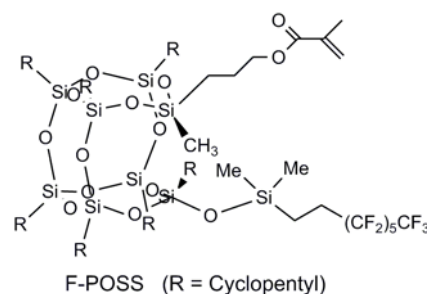
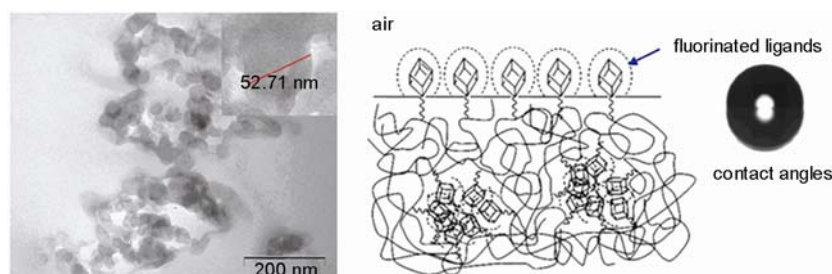
图9 POSS在聚合物中的存在状态示意图<sup>[70]</sup>

和、聚合方式多样,其缺点在于分子量分布宽、可设计性较差.因此通过含巯基调聚剂控制分子链序列和分子量及其分布的办法可在一定程度上弥补自由基聚合的这个缺点<sup>[84]</sup>. Silverstein 等<sup>[85]</sup>采用传统自由基聚合合成了甲基丙烯酰氧丙基 POSS(MAPOSS)与 MMA 的无规共聚物,POSS 有效地提高了聚合物的热稳定性、热降解温度,减少质量损失,POSS 的存在阻止了 PMMA 的链连锁降解. Kawase 等<sup>[86]</sup>成功合成了以多氟基团封端的 MAPOSS 均聚物及与 *N,N* 二甲基丙烯酰胺无规共聚物,前者具较高的热稳定性,而后者表现出较好的相容性,具有亲水疏油的表面活性特征.我们的法国合作者 Galy 等<sup>[87]</sup>对有机/无机杂化 MAPOSS-co-MMA 共聚物进行了分子动力学模拟,研究了 POSS 外围不同有机基团等因素对分子运动的影响.我们选取新型多氟官能团 POSS(F-POSS, 结构如图 10)与甲基丙烯酸酯进行自由基共聚,通过投料比来调节聚合物中 POSS 的含量,TEM 图中可观察到共聚物薄膜产生了微观相分离(图 11),当 POSS 含量达到 3 wt%, 由于 POSS 在表面的自组装,可明显提高聚合物的热稳定性,同时随着 POSS 含量的提高,聚合物薄膜具有较大的水接触角,疏水性能接近氟材料 PVDF 或 PTFE<sup>[89, 90]</sup>.

POSS 均聚物较单一的 POSS 在分子结构、尺寸及性能上差异明显,因而在聚合物结构中以 POSS 聚合物链段代替单一 POSS 有着重要的研究意义,对 POSS 单体的活性聚合研究也就成为了分子结构设计的基础. POSS 通过“接枝”的办法接入到聚合物中,

可以突破自由基聚合中对 POSS 位阻效应的限制.加成或者缩合聚合都是“接枝”法,还可以通过氢键等方法对 POSS 进行接入. Carroll 等<sup>[91]</sup>设计了一种所谓的“即插即用”法(“Plug and Play”),就是将含配体的聚苯乙烯共聚物与含配体的 POSS 在溶剂中共混,即将 POSS 接入到苯乙烯分子链上,形成 POSS 基的共聚物.

从分子角度看 POSS 基材料的构筑过程,以甲基丙烯酰氧丙基环己基 POSS(MACyPOSS)为例,从单体到聚合度为 18 的均聚物将分子尺寸从 1.6 nm 提升到 6.2 nm, POSS 单体成为真正意义上的纳米构筑单元(nano building blocks)(见图 12).目前 POSS 的活性聚合主要针对带有可聚合双键的 R 基,涉及的手段有开环聚合 ROMP<sup>[92, 93]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[94]</sup>、活性阴离子聚合(LAP)<sup>[95, 96]</sup>,值得注意的是 ATRP 法中,由于金属络合物活性中心的位阻效应大,含双键的 POSS 分子聚合的聚合度不高,通常只有 DP = 15~16<sup>[97]</sup>,然而通过活性阴离子聚合的方法突破了这一限制,将 POSS 活性均聚物的聚合度提高到 DP = 97~98<sup>[95]</sup>.作为一种重要的活性可控自由基聚合方法,可逆断裂加成链转移(RAFT)聚合具有条件相对温和、可设计分子量大、适用的功能性单体多

图10 F-POSS 化学结构式<sup>[89]</sup>图11 共聚物薄膜的 TEM 照片、自组装模型及水接触角<sup>[89]</sup>

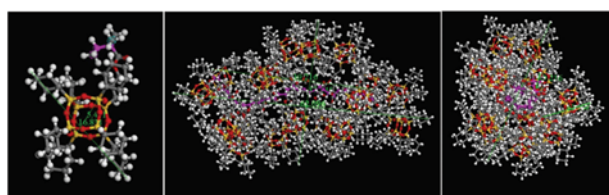


图 12 MACyPOSS 单体, 均聚物的纵向及横截面分子结构示意图(Material studio 4.0)(图中红、黄、灰、白、紫分别对应 O、Si、C、H 及重复单元主链)

及不含金属离子等优点<sup>[98]</sup>, 受到高分子设计领域研究者的广泛欢迎, 但对 POSS 单体的 RAFT 研究很少, 仅见于 Khine<sup>[99]</sup>的报道, 可是获得的聚合物分子量分布很宽, 嵌段聚合物相结构不典型, 可能是聚合过程中非活性链含量过高, 结果仍不理想. 受限与合成手段, 在 POSS 嵌段共聚物的性能研究方面也较少<sup>[100~102]</sup>, 且局限于 R 基团为异丁基的 POSS. 研究表明, POSS 基聚合物的性能很大程度上取决于 POSS 笼之间相互作用的强弱及 POSS 的聚集状态, 这两个因素直接取决于 R 基团<sup>[103, 104]</sup>, 因而对不同 R 基 POSS 嵌段聚合物性能进行广泛研究对深入理解结构—性能关系有重要意义.

我们课题组联合法国国立应用科学院大分子实验室以及法国国家科学研究中心(IMP/LMM, INSA Lyon; CNRS#5672)对几类 POSS 单体的 RAFT 聚合进行了研究, 成功设计合成不同拓扑结构的聚 POSS-聚甲基丙烯酸酯嵌段共聚物(图 13), 并对其相结构和热机械性能进行了研究. 发现, 以环氧树脂为选择性溶剂, 加入 POSS 基嵌段聚合物, 通过固化稳定其分散结构, 可在环氧基体中组装成球形或蠕虫微相(图 14), 并实现对环氧树脂的增韧.

多种结构新颖的含 POSS 的双亲大分子也在不断涌现并逐渐引起重视. Xu 等<sup>[93]</sup>报道了由降冰片烯基 POSS(NBEPOSS)和降冰片烯-2,3-二甲酸三甲硅烷酯(NBETMS)开环聚合得到 PNBETMS-*b*-PNBEPOSS 嵌段共聚物, 并水解 PNBETMS 后得到

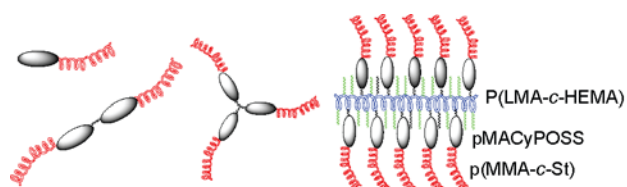


图 13 不同拓扑结构 POSS 嵌段共聚物示意图

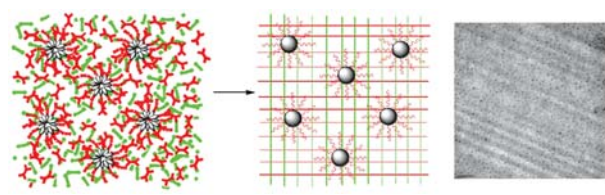


图 14 固化前后环氧纳米杂化材料自组装示意图及 TEM 照片

双亲性聚降冰片烯 POSS-聚降冰片烯二甲酸嵌段共聚物(PNBE<sub>2</sub>COOH-*b*-PNBEPOSS). Zhang 等<sup>[105]</sup>在聚苯乙烯和聚乙二醇两嵌段的接合点处引入了悬挂式的 POSS, 并在水溶液中观察到其理想的囊泡形态. Zhang 等<sup>[106]</sup>成功合成含 POSS 的 RAFT 链转移剂并用于引发丙烯酸叔丁酯(tBA)聚合, 再经酸解得到 POSS 作为单远螯基团的双亲大分子, 自组装所得到的尺寸较大的聚集体均匀地分散在体系中. 本课题组采用 RAFT 聚合方法制备聚甲基丙烯酸酯氧丙基异丁基 POSS-聚丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物(PMAPOSS-*b*-PtBA), 然后通过三氟乙酸水解得到含聚丙烯酸嵌段的双亲嵌段共聚物(PMAPOSS-*b*-PAA), 并对其在水中的形态及 pH 敏感性进行了研究. 球形胶束的粒径均一, 在 50~60 nm 左右, 初期以单个球形胶束均匀分散在水溶液中, 逐渐地胶束发生絮凝, AA 嵌段之间的氢键作用和位阻能垒的协调作用诱导胶束成珍珠串形, 后期构成了交联网状形态(图 15).

## 2.4 反应型 POSS 单体改性环氧树脂的自组装行为及拓扑结构

鉴于环氧树脂的脆性, 通常引入一种聚合物来提升改善环氧树脂的韧性. 这种改性的办法从封端丁腈橡胶的预聚物<sup>[107]</sup>开始, 到广泛的引入各种商业化的聚合物例如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氧烷基醚、聚酯等等<sup>[108~110]</sup>. 近二十年来, 由于纳米技术的兴起, “纳米强化”逐渐引起人们的兴趣, 而嵌段共聚物由于极性的差异, 而且在环氧树脂中能够进行选择性纳米构筑, 更是引起人们的关注<sup>[111~116]</sup>. POSS 一经商品化, 首先就被考虑用来对环氧树脂进行改性, 期望凭借 POSS 的特性在不影响加工性的前提下, 大幅提高环氧的综合性能. 用 POSS 改性的环氧树脂耐热性、介电性好, 并且无卤阻燃.

Abad 等人<sup>[113]</sup>合成了带单环氧基的异丁基 POSS, 制备了含 POSS 的环氧树脂固化剂, 并讨论了 POSS



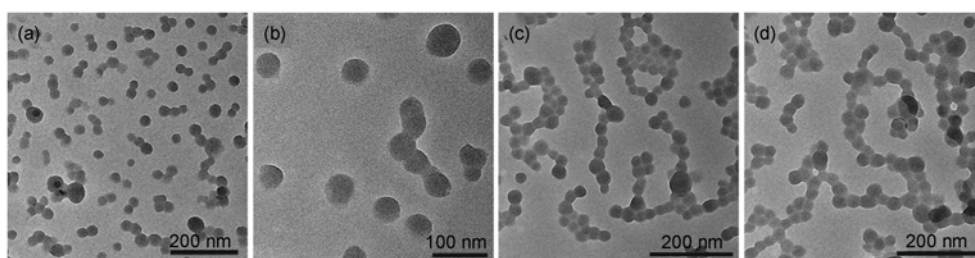


图 15 PMAPOSS-*b*-PAA 在水中的胶束形态(a)、(b); 放置一个月后发生絮凝的胶束形态(c)、(d)

增强环氧树脂的结构和性能, 发现 POSS 与 POSS 的相互作用对热性能有影响. Choi 和 Laine 等人<sup>[114]</sup>用一系列 R 为苯胺基或二甲基硅氧烷丙基环氧基醚的八官能度或多官能度的笼型硅氧烷来改性环氧树脂, 研究发现环氧树脂/POSS 复合物的动态力学性能、断裂强度和热稳定性由 POSS 上 R 功能团的类型、环氧树脂基体和 POSS 笼之间的结合结构等因素决定. 我们从三羟基七异丁基七聚笼形硅氧烷[T<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]出发, 经过多步有机合成反应合成了一个顶角带有酰胺基团的 POSS, [(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>OSi-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)] 即化合物 4(AH-POSS)(合成路线见图 16), 将 AH-POSS 加入到环氧树脂中, 以六氢苯酐(HHPA)作为固化剂, 固化得到 POSS-环氧复合材料. AH-POSS 以

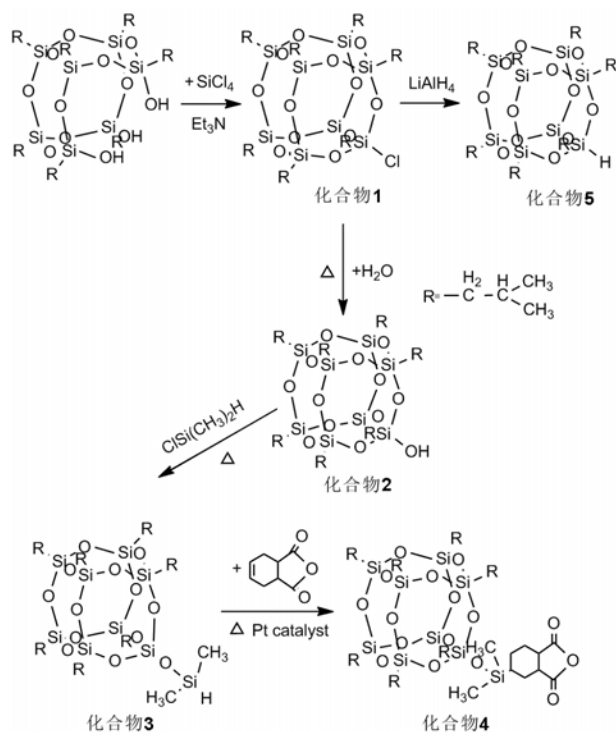


图 16 单官能团 POSS 单体的合成设计

化学键的形式接入环氧固化网络, AH-POSS 添加量  $\leq 30\text{wt}\%$  时, 由于聚合反应引发相分离, 异丁基 POSS 与环氧树脂的部分相容及 POSS 的自组装, 固化体系中出现一些不规则团簇, 形成“囊泡”结构(图 17)<sup>[117]</sup>.

我们也分别采用了 POSS-MMA 的无规聚合物与嵌段共聚物对环氧树脂进行纳米构筑, 通过对纳米构筑相行为的观察, 得到了 POSS 作为纳米分散相的环氧树脂. 并对固化过程的动力学进行了研究, 利用 Couchman 方程模拟了聚合物固化过程中的玻璃化温度和反应程度的关联性, 将 POSS 基聚合物作为一个组分, 环氧树脂作为另一个组分进行  $T_g$  的拟合, 拟合的结果表明 POSS 聚合物与环氧基体的相互作用与 POSS 的含量相关联. 采用自行合成含缩水甘油酯结构单元的 POSS 无规共聚物与环氧共固化的结果表明 POSS 取代基对共聚物与环氧树脂相容性影响很大. PhMAPOSS(苯基 POSS)系列共聚物与环氧树脂的相容性较 iBuMAPOSS(异丁基 POSS)系列好, 有助于提

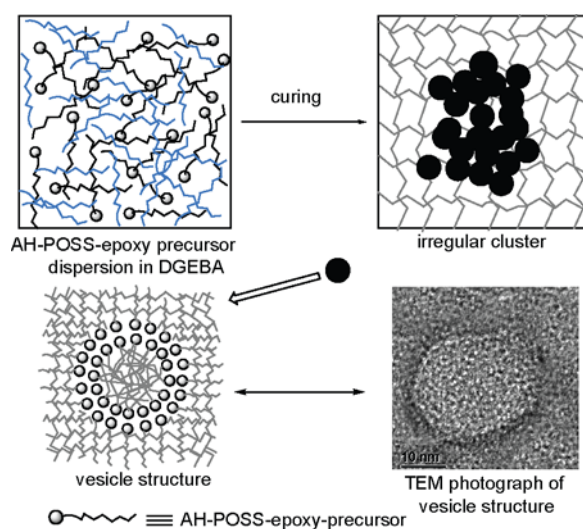


图 17 AH-POSS 与环氧树脂预反应体系固化前后的模型图<sup>[117]</sup>

高改性环氧树脂的热性能<sup>[118]</sup>。

直接采用反应性 POSS 三硅醇改性环氧树脂也是我们的研究工作之一。POSS 三硅醇对环氧树脂的纳米构筑机理是一个比较有争议的问题。Zheng<sup>[119]</sup>等通过 POSS 三硅醇在乙酰丙酮铝催化下与环氧发生开环反应, 降低了体系的玻璃化温度, 而 Lu<sup>[120]</sup>等人的结果却相反, 因此我们研究了 POSS 三硅醇对环氧构筑反应的机理。将 POSS 三硅醇在有机铝、钴、铜三种催化剂的作用下, 先与环氧树脂预反应, 发现少量的水存在时 POSS 三硅醇对环氧的开环反应, 消耗了远远超过理论用量的环氧基, 而同时有观察到环氧均聚物的存在, 通过红外和核磁的研究, 我们提出了水催化环氧开环的模型, 这个模型涉及到 POSS 三硅醇与金属络合物的配位, 这部分工作将会在近期发表。

### 3 纳米导电聚合物复合材料及功能化

#### 3.1 软模板法构筑聚苯胺纳米线

聚苯胺作为一种典型的导电高分子材料, 具有良好的导电性、热稳定性和耐化学腐蚀性, 在光电子器件、传感器、分子导线, 以及电磁屏蔽、金属防腐、防静电等方面有着巨大的应用前景。近年来, 纳米结构的聚苯胺, 如纳米纤维<sup>[121, 122]</sup>、纳米棒<sup>[123]</sup>、纳米粒子<sup>[124]</sup>等因其特殊的物理性能和在高科技领域的潜在应用更是引起了研究者的广泛兴趣<sup>[125]</sup>; Huang 等<sup>[126]</sup>发现聚苯胺纳米纤维对氨气有强烈的吸收, 可用于制造“电子鼻”(传感器); 万等<sup>[127]</sup>合成出的纳米结构的聚苯胺, 可望作为分子导线。

模板法是最早用来合成聚苯胺纤维材料的一个最普遍的方法。所采用的模板可分为硬模板和软模板。硬模板的种类多种多样, 包括聚合物多孔模板、无机物多孔模板以及分子筛等等, 而软模板则为胶束。模板法制备聚苯胺纤维结构的优点是可控性较

好, 得到的导电聚合物的直径与长度都可以通过选择适当的模板来控制。不过这种方法最大的缺点是必须在最后将模板除去, 制备步骤较繁琐。

最近发现利用  $\gamma$  射线、紫外线辐照或者在超声条件下也可以制备导电聚合物的纳米纤维<sup>[128~130]</sup>。界面聚合法则成为合成直径为 30~50 nm 的聚苯胺纳米纤维的经典方法。Kaner<sup>[131]</sup>等人将苯胺溶解在四氯化碳、二硫化碳、苯、甲苯等有机溶剂中, 将氧化剂和掺杂剂溶解在水中, 当把两种溶剂转移到一个容器中时就产生了一个界面, 聚苯胺的纳米纤维就从界面处产生出来。而 Epstein 等<sup>[132]</sup>发现利用传统方法制备聚苯胺时, 当苯胺浓度足够低时, 得到的也都是聚苯胺的纳米纤维, 这一发现也间接证明了界面聚合通过抑制二次生长得到聚苯胺纳米纤维的机理。

本课题组采用表面活性剂为软模板, 通过改变氧化剂滴加速度、单体浓度、乳化剂浓度以及改变乳化剂种类控制聚苯胺纳米形态, 包括纳米纤维、星型、纳米网络及蠕虫状(图 18)<sup>[133, 134]</sup>

需要指出的是, 这些纳米结构的导电聚合物大都是通过化学氧化聚合得到, 缺乏有序性和规整度, 从而很难在器件上进行规整排列。因此一些研究者们开始探索纳米结构的导电聚合物在微米级尺度上的自组装或宏观表面上的定点负载<sup>[135]</sup>。然而, 在这些表面上实现对聚苯胺纳米结构的控制却往往需要对基体进行复杂的化学修饰或物理刻蚀过程<sup>[136]</sup>。此外, 据我们所知, 目前在三维基体表面构筑聚苯胺纳米纤维网络结构尚未见诸报道。至于聚苯胺在聚苯乙烯微球表面的负载, 研究者们目前仅仅是致力于在聚苯乙烯表面覆盖致密的聚苯胺壳层结构<sup>[137~142]</sup>, 而没有对聚苯胺在聚苯乙烯微球表面的纳米形态构筑进行相关的研究。纳米结构的聚苯胺在更大尺度上的形态控制仍然是一个巨大的挑战。

近年来, 自然界中具有微纳二级结构的荷叶为人工制造超疏水表面提供了启发。采用平板印刷与

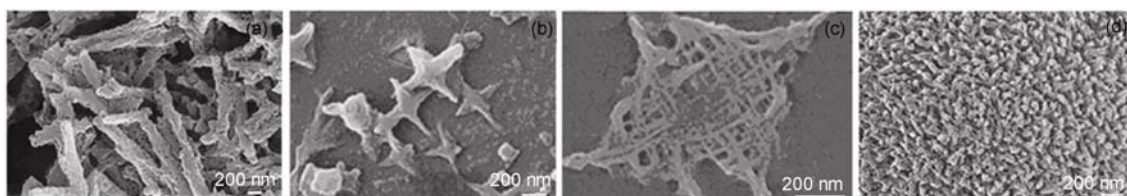


图 18 软模板法构筑各种纳米形态聚苯胺。(a)纳米线, (b)星型, (c)纳米网状, (d)纳米蠕虫<sup>[133]</sup>

激光刻蚀的方法可制造出微纳米二级结构, 从而获得规则形貌的超疏水表面, 但是加工条件复杂且苛刻, 不利于实际中的规模化制备<sup>[143]</sup>. Zhu 等<sup>[144]</sup>利用电纺丝技术制备导电高分子-聚苯胺的纳米纤维, 并将其与聚苯乙烯微球共混构建微纳米二级结构, 从而得到超疏水、耐腐蚀的表面, 但是由于导电高分子聚苯胺的溶解性差, 因此采用电纺丝技术制备聚苯胺纳米纤维的效率不高, 而且该制备方法在实际中无法实现在不同尺寸的固体表面构筑超疏水涂层.

我们课题组在三维基体表面构筑聚苯胺纳米纤维方面做了一些有创新性的工作<sup>[145, 146]</sup>: (1)在聚苯乙烯微球表面构筑聚苯胺纳米纤维网络并对该微纳二

级结构的超疏水性进行研究, 拓展其应用领域; (2)在海藻酸钙毫米级球表面修饰聚苯胺纳米纤维网络并应用于水中重金属离子的吸附.

我们开发了一种简单且有效的合成微纳米结构的新方法, 即竞争吸附-受限聚合法<sup>[146]</sup>. 该方法建立在用质子化的苯胺单体与阳离子表面活性剂在三维球状表面的竞争吸附来实现苯胺单体在球状表面的有限区域内的聚合, 从而得到复杂的纳米网络状结构, 如图 19 所示. 该方法实现了在微米级聚苯乙烯球表面构筑聚苯胺纳米纤维结构, 从而获得一种具有超疏水性的功能高分子材料(图 20). 该体系充分体现了结构决定性能的理念, 尽管聚苯胺具有非常好

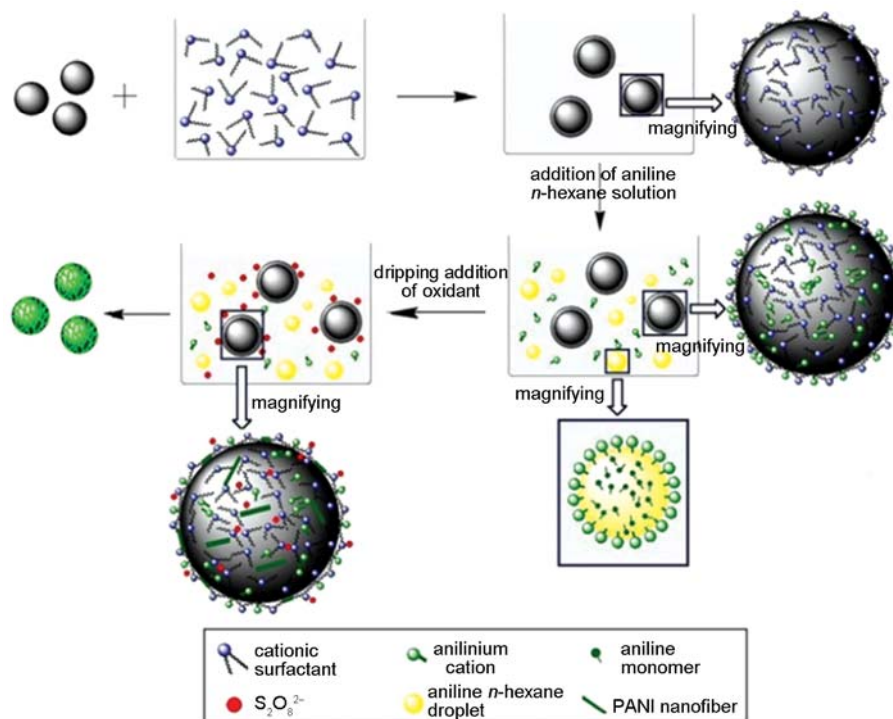


图 19 竞争吸附-受限聚合法的示意图<sup>[146]</sup>

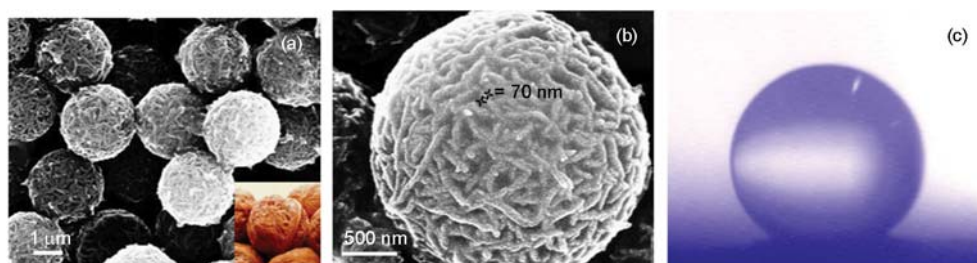


图 20 (a) 具有超疏水性的核桃状聚苯胺纳米纤维复合微球(插图核桃照片), (b) 单个表面分布聚苯胺纳米纤维网络的聚苯乙烯微球; (c) 复合微球铺展表面水滴的形状<sup>[146]</sup>

的亲水性.

### 3.2 Pt-聚苯胺/碳纳米复合材料的构筑及功能化

铂已被认为是直接甲醇燃料电池最适合的催化剂, 但是其催化性能依赖于多种因素<sup>[147]</sup>, 导电聚合物/碳纳米复合材料作为一种新型的载体材料有助于提高其催化性能<sup>[148~150]</sup>. 根据主客体的不同, 导电聚合物/碳纳米复合材料(ECP/C)可以分为两类: 第一类以 ECP 为主体, C 为填充材料, 目的是为了改善 ECP 的力学和导电性能, 在该体系中纳米碳材料因其具有独特的结构、热稳定性、机械和电子性能, 而成为聚合物基复合材料的理想增强体和改性体; 另一类是以纳米碳材料为主体, 将 ECP 修饰在纳米碳材料表面, 改善纳米碳材料的表面特性. 近年来, 已出现不少关于  $\pi$ -共轭导电聚合物与碳材料复合材料的报道<sup>[151~156]</sup>.

将导电聚合物作为 Pt 系催化剂载体在国内外文献中均有大量报道, 导电聚合物加入到 Pt 催化体系中的目的在于提高甲醇氧化的催化活性, 实验证明聚苯胺(PAn)、聚噻吩(PTh)、聚吡咯(PPy)、聚(*N*-乙炔咪唑)(PVK)、聚邻苯二胺等多种导电高分子作为催化剂载体均有助于加速甲醇直接氧化成  $\text{CO}_2$ , 减少  $\text{CO}_{\text{ads}}$  毒性中间物的形成, 提高催化性能. 基于上述原因, 聚合物/碳复合载体成为抗中毒催化剂新兴的研究方向, 如在碳材料载 Pt 催化层中引入电子导电聚合物(PPy、PAn、聚 3-甲基噻吩等)来提高催化剂利用率, 改善电极(金属催化剂与碳材料)与电解质(聚合物膜)的界面性质等.

清华大学的 Wu 等<sup>[157, 158]</sup>用电化学法制备了 PAn/XC-72 碳黑、PAn/SWNTs 复合膜作为 Pt 及 Pt-Ru 催化剂载体用于甲醇的氧化, 证明该载体能提高 Pt 的分散度与利用率, 表现出优良的催化活性. Santhosh 等<sup>[159]</sup>在 MWNTs 表面电化学接枝 PAn 作为

载体, 再电沉积纳米金颗粒, 该电极对甲醇的氧化电位低于 Au/MWNTs 或 Au 电极, 且氧化电流密度更高, 可促进  $\text{CO}_{\text{ads}}$  氧化成  $\text{CO}_2$ , 具有较强的耐 CO 能力.

我们采用原位法分别制备了聚苯胺/碳黑、聚苯胺/碳纳米管、聚吡咯/碳纳米管复合材料并作为 Pt 催化剂的载体, 获得了较好的催化稳定性<sup>[160~164]</sup>. 这些研究体系的选择主要基于以下几个方面的考量: (1) 由于  $\text{PtCl}_6^{2-}$  可作为掺杂离子在导电聚合物表面定点吸附(图 21(a)), 促进沉积的 Pt 颗粒在载体表面的单分散, 提高了催化剂的比表面(图 22)<sup>[165]</sup>; (2) 通过 XRD 研究证明在导电聚合物/纳米碳复合载体上, Pt 在抗 CO 中毒的 Pt(111) 晶面优势生长<sup>[166]</sup>; (3) 导电聚合物有助于水在催化剂表面的吸附, 产生活性中间体  $[\text{Pt}(\text{M})\text{-OH}_{\text{ads}}]$ , 促进毒性中间体 Pt- $\text{CO}_{\text{ads}}$  氧化成  $\text{CO}_2$  而脱除<sup>[160~162]</sup>. 除此之外, 两组份间特殊的电荷

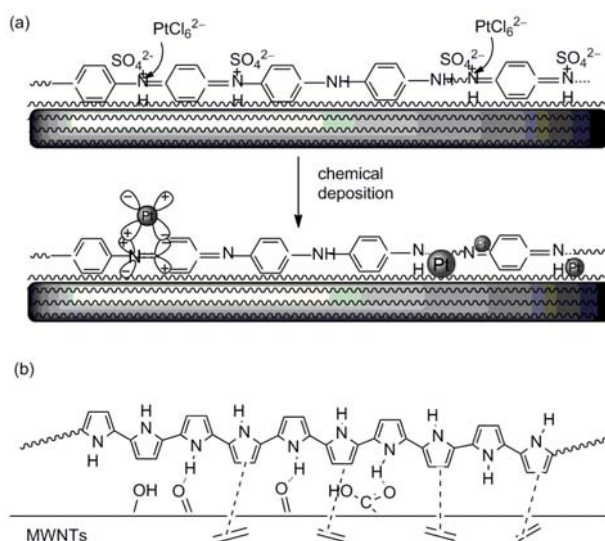


图 21 Pt 颗粒在聚苯胺/碳纳米管复合材料表面的沉积(a)及聚吡咯在 CNTs 表面原位聚合(b)机理示意图<sup>[160, 161]</sup>

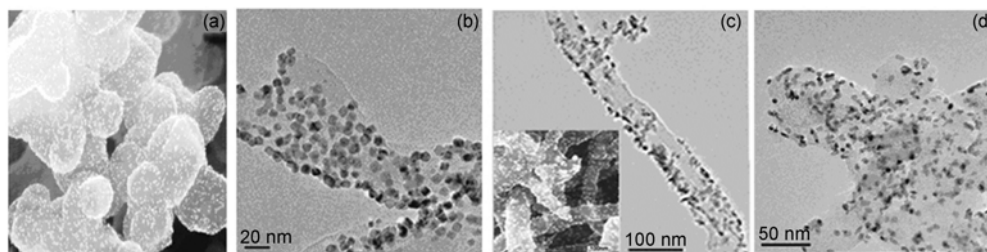


图 22 Pt 颗粒在聚吡咯/CNTs(a), (b), 聚苯胺/CNTs(c), 聚苯胺/炭黑(d)复合材料表面呈单分散负载<sup>[160~162]</sup>

传输机制也引起人们的关注. 研究发现, 导电聚合物与碳之间不是纯粹的物理复合, 两组分之间的相互作用可能包括单体与CNTs之间的 $\pi$ - $\pi$ 电子相互作用, CNTs表面羧基与单体或寡聚体上亚胺基的氢键作用(图 21(b)). 两组分间的特殊相互作用及碳模板的纳米构筑作用, 使得该体系成为一类新型纳米尺寸导电复合材料, 不同于一般通用高分子与CNTs等构成的复合材料.

### 3.3 导电聚合物膜修饰电极的功能化

导电聚合物替代小分子媒介体用于电分析是传感器发展的方向之一, 导电聚合物膜修饰电极将电化与有机、生物、高分子结合在一起, 实现了人们渴望的电极在电催化、电分析等领域的功能设计与可能应用. 导电聚合物具有稳定性高、氧化还原可逆和显著的化学记忆性, 克服了小分子媒介体在反应中易流失, 操作复杂, 成本高等不利因素. 通过电活性导电聚合物对电极表面的修饰, 形成稳定性好、具有三维结构的膜修饰电极, 被检测物质在膜上结合并反应, 产生电化学反应信号, 并被导电高分子膜及电极传导、感应和检测. Oyama等<sup>[167]</sup>认为: 当某一物种的氧化还原电位处于电活性聚合物膜的活性电位范围, 聚合物催化该物种氧化-还原是一个热力学自发的过程. 正是由于聚苯胺及其衍生物在某些电化氧化-还原反应中的特殊催化作用, 因此可能被应用于制造具有自动控制功能的电化传感器, 实现电化传感器对水质进行科学管理的关键在于传感器的响应速度、灵敏度、稳定性及选择性, 这也是该领域研究的主要内容. 从目前已有的文献报道来看, 聚合物膜修饰电极普遍存在灵敏度低、选择性较差, 其中选择性又特别的重要; 导电聚合物的活性电位是

决定其电催化活性的重要因素, 而取代基和掺杂酸种类与聚苯胺的电活性与溶解性关系密切. 我们通过改变取代基的种类、数目、位置及掺杂酸种类, 调节PAn衍生物的活性电位范围(如表 1所示), 改善其催化活性, 提高它们对酚、醇、溶解氧等物质检测的灵敏度与选择性<sup>[168-179]</sup>. 我们在研究不同聚合物膜修饰电极的pH值敏感性时, 发现PDMAAn电极上氧气还原的过电位可作为pH传感器的探针, 而在Pt/POT/Pt电极上, 随浓度增大, 异丙醇氧化电流逐渐上升, 相对于Pt/PDMAAn/Pt电极, 更适合于低含量异丙醇的检测(图 23). 这部分研究工作是与法国国家科学研究中心水科学研究所、MONTPELLIERII大学合作开展的.

## 4 结论

聚合物纳米杂化材料的设计、控制合成、组装与制备是研究纳米材料结构与性能的基础, 也是纳米科技发展的重要过程. 自组装是组装基元通过次价键相互作用自发地形成有序结构的过程, 是构筑新材料并获得新功能的重要手段. 自组装技术的发展为我们呈现多姿多彩的纳米世界, 科学家们致力于通过自发、可控地制备具有确定结构、功能化的聚合物纳米材料, 有效地进行纳米装配、纳米操控, 揭示聚合物纳米材料微结构与性能的相关性及规律, 推动聚合物纳米材料在高科技领域的功能化应用.

分子自组装是获得聚合物纳米材料的重要手段, 其中组装基元间相互作用的协同规律, 可控组装过程及调控规律, 组装体系中的物质运输、能量传递和化学转换是研究的核心问题; 而纳米聚合物基元的自组装, 则是基于更加复杂而高级纳米结构的二次

表 1 环取代聚苯胺衍生物在 1.0 mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的氧化还原峰电位<sup>[171]</sup>

聚合物	I			II		
	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	$\Delta E_{p1}$ (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	$\Delta E_{p2}$ (V)
PAn	0.21	0.1	0.11	0.77	0.70	0.07
POT	0.26	0.125	0.135	0.54	0.516	0.024
PDMAAn	0.16	0.155	0.05	0.48	0.45	0.03
PmMAAn	0.17	0.1	0.07	0.48	0.32	0.15
PAT	0.24	0.058	0.182	0.48	0.32	0.16
PmClAn	0.33	0.16	0.17	0.54	0.52	0.02
An-co-SAn(1:6)	0.32	0.22	0.1	0.51	0.39	0.11

注: PAn-聚苯胺, POT-聚邻甲苯胺, PDMAAn-聚 2, 5-二甲氧基苯胺, PmMAAn-聚间甲氧基苯胺, PAT-聚邻胺基苯硫酚, PmClAn-聚间氯苯胺, An-co-SAn-苯胺-磺酸基苯胺共聚物

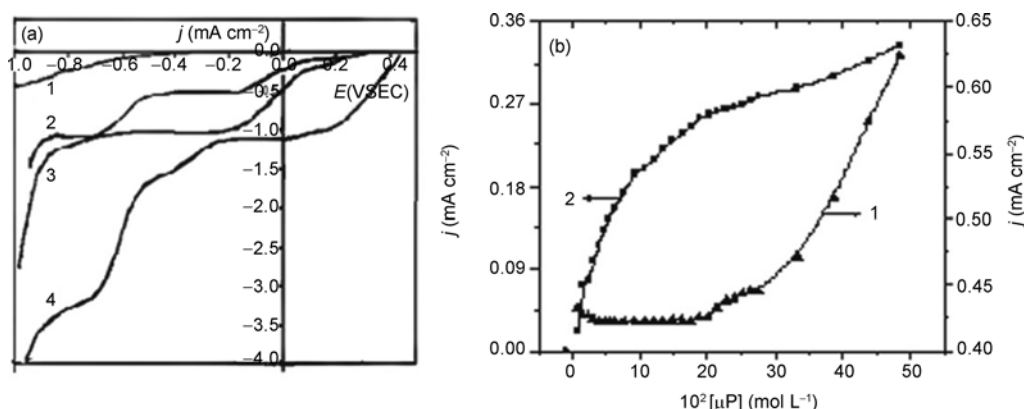


图 23 (a) 在未除空气缓冲溶液中不同电极对氧还原反应的  $j$ - $V$  曲线(扫描速度: 1 mV/s); (b) 铂化聚合物修饰电极上异丙醇氧化电流密度与浓度的关系曲线, 其中(a): 1, Pt, pH = 4.7; 2, Pt/PDMan(HCl)/Pt; pH 6; 3, Pt/Pt, pH 6; 4, Pt/PDMan(HCl)/Pt, pH 4.7; (b): 1, Pt/POT/Pt; 2, Pt/PDMan/Pt<sup>[172]</sup>

形态控制和功能化, 是构筑微纳米尺寸多功能复合材料的途径, 在聚合物纳米材料合成领域具有广阔的发展空间. 今后自组装的基元构建、组装体的功能化、自组装的理论及模拟等将是人们研究的热点, 包括: 构建基于多种相互作用的组装新基元; 建立和发展多级、多层次、多组分的自组装方法; 建立基于软物质概念的自组装结构与过程的理论模型; 发展自组装功能材料, 如: 可逆、自修复材料, 环境响应性药物输送载体, 特殊光、电、磁功能材料, 纳米反应器等. 但是我们应该看到目前合成和组装方法仍主要局限于实验室, 要使聚合物纳米材料真正服务于人类, 必须走向可控的规模化生产及应用, 实现纳

米材料的可加工性. POSS 杂化聚合物材料作为一类真正分子水平上的有机-无机纳米杂化材料, 具有更广泛的应用前景, 但 POSS 合成的难度较大也限制了其应用. 导电聚合物纳米复合材料虽然具有许多优异的性能, 但要实现商品化, 首先必须解决导电聚合物本身的稳定性、功能化、加工性和纳米化等问题. 随着各种合成技术的改进与提高, 以及组装理论研究的深入, 功能性聚合物纳米杂化材料必将给新材料和相关领域带来新的机遇, 具有广泛的应用前景.

聚合物纳米结构组装是一个多领域、多学科在纳米尺度交叉的“节点”, 有待各学科研究者的共同努力, 我们也期待在这个领域走得更远.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(50873082, 50903066, 50903067), 教育部高校博士点基金(20070384047), 中法先进研究计划(PRA E0107), 福建省科技创新平台建设基金(2009J1009), 福建省自然科学基金(2010J01306, 2006J1074, E0310003), 福建省科技重点项目(2010H6021, 2002I027), 厦门市科技计划项目(3502Z20021049)资助, 在此一并致谢.

## 参考文献

- 1 Zhang MJ, Zhang LD, Li GH, Zhang XY, Wang XF. Hierarchical ZnO nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 839-841
- 2 Pokropivny VV. Room-Tc superconductivity on whispering mode in Quasi-1D composite of superconducting nanotubes: Is it possible? *J Superconductivity Novel Magnetism*, 2000, 13: 607-612
- 3 Hamley IW. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University Press, 1998
- 4 Price C, Woods D. A method for studying micellar aggregates in block and graft copolymers. *Eur Polym J*, 1973, 9: 827-833
- 5 Price C. Micelle formation by block copolymers in organic solvents. *Pure Appl Chem*, 1983, 55: 1563-1572
- 6 Price C, Chan EKM, Hudd AL, Stubbersfield RB. Worm-like micelle formation by a polystyrene-*b*-polyisoprene block copolymer in *N,N*-dimethylacetamide. *Polym Commun*, 1986, 27(7): 196-198
- 7 Pedersen JS, Svaneborg C. Scattering from block copolymer micelles. *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 2002, 7: 158-1665

- 8 Buckingham SA, Garvey CJ, Warr GG. Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems. *J Phys Chem*, 1993, 97: 10236–10244
- 9 Magid LJ, Han Z, Warr GG, Cassidy MA, Butler PD, Hamilton WA. Effect of counterion competition on micellar growth horizons for cetyltrimethylammonium micellar surfaces: Electrostatics and specific binding. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 7919–7927
- 10 Karukstis KK, McDonough JR. Characterization of the aggregates of *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium bromide surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 2005, 21: 5716–5721
- 11 Shen H, Eisenberg A. Control of architecture in block-copolymer vesicles. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3310–3312
- 12 Discher DE, Eisenberg A. Polymer vesicles. *Science*, 2002, 297: 967–973
- 13 Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Block copolymer micelles for drug delivery: Design, characterization and biological significance. *Adv Drug Delivery Rev*, 2001, 47: 113–131
- 14 Jung T, Kamm W, Breitenbach A, Kaiserling E, Xiao JX, Kissel T. Biodegradable nanoparticles for oral delivery of peptides: Is there a role for polymers to affect mucosal uptake? *Eur J Pharmacol Biopharm*, 2000, 50: 147–160
- 15 Moffit M, Eisenberg A. Spherical assemblies of semiconductor nanoparticles in water-soluble block copolymer aggregates. *Chem Mater*, 1998, 10: 1021–1028
- 16 Lo CL, Lin KM, Huang CK, Hsiue GH. Self-assembly of a micelle structure from graft and diblock copolymers: An example of overcoming the limitations of polyions in drug delivery. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2309–2316
- 17 Shim DFK, Marques C, Cates ME. Diblock copolymers: Comicecellization and coadsorption. *Macromolecules*, 1991, 24: 5309–5314
- 18 Borovinskii AL, Khokhlov AR. Micelle formation in the dilute solution mixtures of block-copolymers. *Macromolecules*, 1998, 31: 7636–7640
- 19 Konak C, Helmstedt M. Comicecellization of diblock and triblock copolymers in selective solvents. *Macromolecules*, 2003, 36: 4603–4608
- 20 Mingvanish W, Chaibundit C, Boot C. Interaction energy contributions of H-bonded and stacked structures of the AT and GC DNA base pairs from the combined density functional theory and intermolecular perturbation theory approach. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 778–784
- 21 Liu T, Nace VN, Chu B. Self-assembly of mixed amphiphilic triblock copolymers in aqueous solution. *Langmuir*, 1999, 15: 3109–3117
- 22 Kojima C, Tsumura S, Harada A, Kono K. A collagen-mimic dendrimer capable of controlled release. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6052–6053
- 23 Biggs S, Sakai K, Addison TW, Schmid A, Armes SP, Vamvakaki M, Butun V, Webber G. Layer-by-layer formation of smart particle coatings using oppositely charged block copolymer micelles. *Adv Mater*, 2007, 19: 247–250
- 24 Weaver JVM, Williams RT, Royles BJJ, Findlay PH, Cooper AI, Rannard SP. pH-Responsive branched polymer nanoparticles. *Soft Matter*, 2008, 4: 985–992
- 25 Wei H, Zhang XZ, Zhou Y, Cheng SX, Zhuo RX. Self-assembled thermoresponsive micelles of poly(*N*-isopropylacrylamide-*b*-methyl methacrylate). *Biomaterials*, 2006, 27: 2028–2034
- 26 Wei H, Zhang X, Cheng C, Cheng SX, Zhu RX. Self-assembled, thermosensitive micelles of a star block copolymer based on PMMA and PNIPAAm for controlled drug delivery. *Biomaterials*, 2007, 13: 99–107
- 27 Lee ES, Shin HJ, Na K, Bae YH. Poly(L-histidine)-PEG block copolymer micelles and pH-induced destabilization. *J Control Release*, 2003, 90: 363–374
- 28 Soppimath KS, Tan DCW, Yang YY. pH-Triggered thermally responsive polymer core-shell nanoparticles for drug delivery. *Adv Mater*, 2005, 17: 318–323
- 29 Thurmond KB, Kowalewski T, Wooley KL. Water-soluble knedel-like structures: The preparation of shell-cross-linked small particles. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7239–7240
- 30 Thurmond KB, Kowalewski T, Wooley KL. Shell cross-linked knedels: A synthetic study of the factors affecting the dimensions and properties of amphiphilic core-shell nanospheres. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6656–6665
- 31 Huang HY, Kowalewski T, Remsen EE, Gertzmann R, Wooley KL. Hydrogel-coated glassy nanospheres: A novel method for the synthesis of shell cross-linked knedels. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 11653–11659
- 32 Bütün V, Billingham NC, Armes SP. Synthesis of shell cross-linked micelles with tunable hydrophilic/hydrophobic cores. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 12135–12136
- 33 Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Block copolymer micelles for drug delivery: Design, characterization and biological significance. *Adv Drug Delivery Rev*, 2001, 47: 113–131
- 34 Petrov P, Bozukov M, Burkhardt M, Muthukrishnan S, Muller AE, Tsvetanov C. Stabilization of polymeric micelles with a mixed

- poly(ethylene oxide)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) shell by formation of poly(pentaerythritol tetraacrylate) nanonetworks within the micelles. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2192–2199
- 35 Kim JS, Jeon HJ, Park JJ, Park MS, Youk JH. Encapsulation of nanomaterials using an intermediary layer cross-linkable ABC triblock copolymer. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 4963–4970
- 36 Kim JS, Youk JH. Encapsulation of nanomaterials within intermediary layer cross-linked micelles using a photo-cross-linking agent. *Macromol Res*, 2009, 17: 926–930
- 37 Kim JS, Jeon HJ, Park MS, You MS, Youk JH. Preparation of intermediary layer crosslinked micelles from a photocrosslinkable amphiphilic ABC triblock copolymer. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1918–1923
- 38 Xu HF, Meng FH, Zhong ZY. Reversibly crosslinked temperature-responsive nano-sized polymersomes: Synthesis and triggered drug release. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4183–4190
- 39 Xu YM, Meng FH, Cheng R, Zhong ZY. Reduction-sensitive reversibly crosslinked biodegradable micelles for triggered release of doxorubicin. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 1254–1261
- 40 Yuan CH, Xu YT, Deng YM, Chen JF, Liu YL, Dai LZ. Waist cross-linked micelles synthesized via self-assembly guiding radical polymerization. *Soft Matter*, 2009, 5: 4642–4646
- 41 Yuan CH, Xu YT, Liao YF, Lin SJ, He N, Dai LZ. Morphology tailoring and temperature sensitivity control of waist cross-linked micelles and evaluation of their application as intelligent drug carriers. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9968–9975
- 42 Yuan CH, Xu YY, Deng YM, Jiang NN, He N, Dai LZ. CuO based inorganic-organic hybrid nanowires: A new type of highly sensitive humidity sensor. *Nanotechnology*, 2010, 21: 415501–415509
- 43 Dinsmore AD, Hsu MF, Nikolaidis MG, Marque M, Bausch AR, Weitz DA. Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, 2002, 298: 1006–1009
- 44 Lin Y, Skaff H, Emrick T, Dinsmore AD, Russell TP. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces. *Science*, 2003, 299: 226–229
- 45 Binder WH. Supramolecular assembly of nanoparticles at liquid-liquid interfaces. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5172–5175
- 46 Yuan CH, Xu Y T, Jiang NN, Chen GJ, XuBB, He N, Dai LZ. Colloidosomes constructed by the seamless connection of nanoparticles: A mobile and recyclable strategy to intelligent capsules. *Soft Matter*, 2011, in press (DOI:10.1039/c0sm01128b)
- 47 Cao YW, Jin RC, Mirkin CA. DNA-modified core-shell Ag/Au nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7961–7962
- 48 Fan FR, Liu DY, Wu YF, Duan S, Xie ZX, Jiang ZY, Tian ZQ. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: From gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6949–6951
- 49 Lu Y, Zhao Y, Yu L, Dong L, Shi C, Hu MJ, Xu YJ, Wen LP, Yu SH. Hydrophilic Co@Au yolk/shell nanospheres: Synthesis, assembly, and application to gene delivery. *Adv Mater*, 2010, 22: 1407–1411
- 50 Mazumder V, Chi M, More KL, More KL, Sun SH. Core/shell Pd/FePt nanoparticles as an active and durable catalyst for the oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7848–7849
- 51 Li YS, Shi JL, Hua ZL, Chen HR, Ruan ML, Yan DS. Hollow spheres of mesoporous aluminosilicate with a three-dimensional pore network and extraordinarily high hydrothermal stability. *Nano Lett*, 2003, 3: 609–612
- 52 Deng YH, Cai Y, Sun ZK, Liu J, Wei J, Li W, Liu C, Wang Y, Zhao DY. Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: a highly integrated catalyst system. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8466–8473
- 53 Zhang TR, Ge JP, Hu YX, Zhang Q, Aloni S, Yin YD. Formation of hollow silica colloids through a spontaneous dissolution-regrowth process. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5806–5811
- 54 Chen Y, Chen HR, Zeng DP, Tian YB, Chen F, Feng JW, Shi JL. Core/shell structured hollow mesoporous nanocapsules: A potential platform for simultaneous cell imaging and anticancer drug delivery. *ACS Nano*, 2010, 4: 6001–6013
- 55 Chen Y, Chen HG, Guo LM, He QJ, Chen F, Zhou J, Shi JL. Hollow/rattle-type mesoporous nanostructures by a structural difference-based selective etching strategy. *ACS Nano*, 2010, 4: 529–539
- 56 Zhang Q, Zhang T, Ge J, Yin Y. Permeable silica shell through surface-protected etching. *Nano Lett*, 2008, 8: 2867–2871
- 57 Dong H, Zhu M, Yoon J A, Gao H, Jin R, Matyjaszewski K. One-pot synthesis of robust core/shell gold nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12852–12853
- 58 Contreras CR, Pacifico J, Pastoriza SI, Perez JJ, Fernandez BA, Lizmarzan LM. Au@pNIPAM thermosensitive nanostructures: Control over shell cross-linking, overall dimensions, and core growth. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3070–3076
- 59 Contreras CR, Sánchez IA, Karg M, Pastoriza SL, Perez JJ, Pacifico J, Hellweg T, Fernandez BA, Liz ML. Encapsulation and growth of gold nanoparticles in thermoresponsive microgels. *Adv Mater*, 2008, 20: 1666–1670



- 60 Watson KJ, Zhu J, Nguyen ST, Mirkin CA. Hybrid nanoparticles with block copolymer shell structures. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 462–463
- 61 Gittins D, Caruso F. Tailoring the polyelectrolyte coating of metal nanoparticles. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 6846–4852
- 62 Lowe AB, Sumerlin BS, Donovan MS, McCormick CL. Facile preparation of transition metal nanoparticles stabilized by well-defined (co)polymers synthesized via aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11562–11563
- 63 Zhu MQ, Wang LQ, Exarhos G J, Li ADQ. Thermosensitive gold nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2656–2657
- 64 Nayak S, Lyon L. Soft nanotechnology with soft nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7686–7708
- 65 Kang Y, Taton TA. Core/shell gold nanoparticles by self-assembly and crosslinking of micellar, block-copolymer shells. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 409–412
- 66 Roth PJ, Theato P. A method for obtaining defined end groups of polymethacrylates prepared by the raft process during aminolysis. *Chem Mater*, 2008, 20: 1614–1621
- 67 Abraham S, Kim I, Batt CA. A facile preparative method for aggregation-free gold nanoparticles using poly(styrene-*block*-cysteine). *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46, 5720–5723
- 68 Álvarez PR, Contreras CR, Pastoriza SI, Perez JJ, Mlíz LM. Au@pNIPAM colloids as molecular traps for surface-enhanced, spectroscopic, ultra-sensitive analysis. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 138–143
- 69 Yuan CH, Luo WA, Zhong LN, Deng HJ, Liu J, Xu YT, Dai LZ. Au@polymer nanostructures with tunable permeability shells for selective catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2011, DOI: 10.1002/aine.201007077
- 70 Cordes DB, Paul DL, Franck R. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. *Chem Rev*, 2010, 110: 2081–2173
- 71 Wang X, Hu Y, Song L, Xing WY, Lu HD. Thermal degradation behaviors of epoxy resin/POSS hybrids and phosphorus–silicon synergism of flame retardancy. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2010, 48: 693–705
- 72 Xie KL, Gao XR, Zhao WG. Thermal degradation of nano-cellulose hybrid materials containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Carbohydrate Polym*. 2010, 81: 300–304
- 73 Chena WY, Wangb YZ, Kuoa SW, Huang CF, Tung PH, Chang FC. Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from POSS-epoxy and meta-phenylenediamine. *Polymer*, 2004, 45: 6897–6908
- 74 Zhang ZP, Liang GZ, Wang XL. The effect of POSS on the thermal properties of epoxy. *Polym Bull*, 2007, 58: 1013–1020
- 75 Song L, He QL, Hu Y, Chen H, Liu L. Study on thermal degradation and combustion behaviors of PC/POSS hybrids. *Polym Degradation Stability*, 2008, 93: 627–639
- 76 Kima EH, Myounga SW, Junga YG, Paik U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate. *Progress OrgaCoatings*, 2009, 64: 205–209
- 77 Masanori I, Hideo S. Improvement of polymer performance by cubic-oligosilsesquioxane. *Reactive Funct Polym*, 2007, 67: 1148–1156
- 78 Adam S, Irena K, Jana K, Libor M. Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes(POSS). Thermomechanical properties. *Macromolecules*, 2004, 37: 9457–9464
- 79 Camino G, Fina A, Tabuani D. POSS as fire retardants. *MoDeSt-Workshop'08 on Nano-filled Fire Retardant Polymers and Polymeric Composites*, Beijing (China), 16th-17th October, 2008. P7–12
- 80 Wu J, Mather PT. POSS polymers: Physical properties and biomaterials applications. *J Macromolecular Sci, Part C: Polym Rev*, 2009, 49: 25–63
- 81 Yang B, Li J, Wang J, Xu HY, Guang SY. Poly(vinyl pyrrolidone-*co*-octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane) hybrid nanocomposites: Preparation, thermal properties, and Tg improvement mechanism. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 2963–2969
- 82 Xu H, Kuo SW, Lee JS, Chang FC. Glass transition temperatures of poly(hydroxystyrene-*co*-vinylpyrrolidone-*co*-isobutylstyryl polyhedral oligosilsesquioxanes). *Polymer*, 2002, 43: 5117–5124
- 83 Haddad TS, Viers BD, Phillips SH. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers. *J Inorg Organometallic Polym*, 2001, 11:155–164
- 84 Kotal A, Si S, Paira TK, Mandal TK. Synthesis of semitelechelic POSS-polymethacrylate hybrids by thiol-mediated controlled radical polymerization with unusual thermal behaviors. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1111–1123
- 85 Amir N, Levina A, Silverstein MS. Nanocomposites through copolymerization of a polyhedral oligomeric silsesquioxane and methyl methacrylate. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(18): 4264–4275
- 86 Sawada H, Yoshioka H, Ohashi R, Kawase T. Synthesis and properties of novel fluoroalkyl end-capped oligomers containing

- silsesquioxane segments. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 3486–3493
- 87 Bizet S, Galy J, Gérard J F. Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate. *Polymer*, 2006, 47(24): 8219–8227
- 88 Li SY, Simon GP, Matisons JG. The effect of incorporation of POSS units on polymer blend compatibility. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 1153–1159
- 89 Dai LZ, Yang CJ, Xu YT, Deng YM, Chen JF, Galy J, Gérard JF. Preparation of novel methyl methacrylate/fluorinated silsesquioxane copolymer film with low surface energy. *Sci China Chem*, 2010, 53: 2000–2005
- 90 戴李宗, 陈江枫, 许一婷, 邓远名, 彭小亮. 一种含氟 POSS 丙烯酸酯嵌段共聚物树脂及其合成方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710008685.4, 授权时间: 2009.12
- 91 Carroll JB, Waddon AJ, Nakade H, Rotello VM. “Plug and play” polymers. Thermal and X-ray characterizations of noncovalently grafted polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polystyrene nanocomposites. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6289–6291
- 92 Buestrich R, Kahlenberg F, Popall M, Martin A, Rösch O. Hybrid inorganic organic diblock copolymers. nanostructure in polyhedral oligomeric silsesquioxane polynorbornenes. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2000, 628: cc2.6.1–cc2.6.7
- 93 Xu WT, Chung CH, Kwon YW. Synthesis of novel block copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) pendent groups via ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Polymer*, 2007, 48: 6286–6293
- 94 Jeffrey P, Krzysztow M. The synthesis of hybrid polymers using atom transfer radical polymerization: Homopolymers and block copolymers from polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers. *Macromolecules*, 2000, 33, 217–220
- 95 Hirai T, Leolukman M, Hayakawa T, Kakimoto M, Gopalan P. Hierarchical nanostructures of organosilicate nanosheets within self-organized block copolymer films. *Macromolecules*, 2008, 41: 4558–4560
- 96 Hirai T, Leolukman M, Jin S, Goseki R, Ishida Y, Kakimoto M, Hayakawa T, Ree M, Gopalan P. Hierarchical self-assembled structures from poss-containing block copolymers synthesized by living anionic polymerization. *Macromolecules*, 2009, 42: 8835–8843
- 97 Pyun J, Matyjaszewski K. The Synthesis of hybrid polymers using atom transfer radical polymerization: Homopolymers and block copolymers from polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers. *Macromolecules*, 2000, 33: 217–220
- 98 Graeme M, Ezio R, San HT. Radical addition efragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, 2008, 49: 1079–1131
- 99 Khine YM, Esther M JL, Chakravarthy SG, Shen L, He CB. Time-dependent polymerization kinetic study and the properties of hybrid polymers with functional silsesquioxanes. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 9119–9127
- 100 Jeffrey P, Krzysztow M, Jian W, Kim GM, Chun SB, Mather PT. ABA triblock copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties. *Polymer*, 2003, 44: 2739–2750
- 101 Tomoyasu H, Melvina L, Sangwoo J, Raita G, Yoshihito I, Masa AK, Teruaki H, Moonhor R, Padma G. Hierarchical self-assembled structures from poss-containing block copolymers synthesized by living anionic polymerization. *Macromolecules*, 2009, 42: 8835–8843
- 102 Tomoyasu H, Melvina L, Chi CL, Han E, Kim YJ, Ishida Y, Hayakawa T, Kakimoto M A, Nealey PF, Gopalan P. One-step direct-patterning template utilizing self-assembly of poss-containing block copolymers. *Adv Mater*, 2009, 21: 4334–4338
- 103 Jian W, Timothy SH, Patrick TM. Vertex group effects in entangled polystyrene polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) copolymers. *Macromolecules*, 2009, 42: 1142–1152
- 104 Stephane B, Jocelyne G, Jean FG. Structure property relationships in organic inorganic nanomaterials based on methacryl POSS and dimethacrylate networks. *Macromolecules*, 2006, 39: 2574–2583
- 105 Zhang L, Lu DR, Tao K, Bai RK. Synthesis, characterization and self-assembly of novel amphiphilic block copolymers with a polyhedral oligomeric silsesquioxanes moiety attached at the junction of the two blocks. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1015–1020
- 106 Zhang WA, Fang B, Walther A, Muller AHE. Synthesis via RAFT Polymerization of tadpole-shaped organic/inorganic hybrid poly(acrylic acid) containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and their self-assembly in water. *Macromolecules*, 2009, 42: 2563–2569
- 107 Yamanaka K, Takagi Y, Inoue T. Reaction-induced phase separation in rubber-modified epoxy resins. *Polymer*, 1989, 30(10):1839–1844
- 108 López J, Ramírez C, Abad MJ, Barral L, Cano J, Diez FJ. Relations between the molecular aggregation state and ionic conductivity in photopolymerized crosslinking polymers with oligo(oxyethylene) chains. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1277–1286
- 109 Hwang JW, Cho K, Park CE, Huh W. Phase separation behavior of cyanate ester resin/polysulfone blends. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 33–45
- 110 Goossens S, Groeninckx G. Mutual influence between reaction-induced phase separation and isothermal crystallization in POM/epoxy resin blends. *Macromolecules*, 2006, 39: 8049–8059
- 111 Rebizant V, Venet AS, Tourmilhac F, Girard RE, Navarro C, Pascault JP, Leibler L. Chemistry and mechanical properties of epoxy-based thermosets reinforced by reactive and nonreactive SBMX block copolymers. *Macromolecules*, 2004, 37: 8017–8027

- 112 Tercjak A, Serrano E, Mondragon I. Multifunctional thermally reversible nano-structured thermosetting materials based on block copolymers dispersed liquid crystal. *Macromolecul Rapid Commun*, 2007, 28: 937–941
- 113 Abad MJ, Barral L, Fasce DP, Williams RJJ. Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *Macromolecules*, 2003, 36: 3128–3135
- 114 Choi J, Tamaki R, Kim GSA, Laine RM. Organic/inorganic imide nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. *Chem Mater*, 2003, 15: 3365–3375
- 115 Lee LH, Chen WC. Organic-inorganic hybrid materials from a new octa(2,3-epoxypropyl)silsesquioxane with diamines. *Polymer*, 2005, 46: 2163–2174
- 116 Andre L, Joseph DL. Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems. *Macromolecules*, 1998, 31: 4970–4974
- 117 Xu YT, Ma YY, Deng YM. Morphology and thermal properties of organic-inorganic hybrid material involving monofunctional-anhydride POSS and epoxy resin. *Mater Chem Phys*, 2011, 125: 174–183
- 118 邓远名, 陈江枫, 马莹莹, 施素立, 许一婷, 戴李宗. POSS 基共聚物/环氧杂化材料的合成与表征. *材料科学与工艺*, 2008, 16: 112–116
- 119 Ni Y, Zheng SX. Epoxy resin containing octamaleimidophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 2075–2083
- 120 Lu TL, Chen T, Liang GZ. Synthesis, thermal properties, and flame retardance of the epoxy-silsesquioxane hybrid resins. *Polym Eng Sci*, 2007, 47: 225–234
- 121 Zhang ZM, Wan MX, Wei Y. Highly crystalline polyaniline nanostructures doped with dicarboxylic acids. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1100–1104
- 122 Zhang HB, Wang JX, Zhou ZB, Wang Z, Zhang FB, Wang SC. Preparation of nanostructured polyaniline and its super-amphiphilic behavior. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 68–73
- 123 Kuila BK, Nandan B, Böhme M, Janke A, Stamm M. Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties. *Chem Commun*, 2009, 38: 5749–5751
- 124 Li D, Kaner RB. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 968–975
- 125 Meng LH, Lu Y, Wang XD, Zhang J, Duan YQ, Li CX. Facile synthesis of straight polyaniline nanostick in hydrogel. *Macromolecules*, 2007, 40: 2981–2983
- 126 Huang JX, Virji S, Weiller BH, Kaner RB. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 314–315
- 127 Ding HJ, Long YZ, Shen JY, Wan MX.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  as a binary oxidant and dopant to thin polyaniline nanowires with high conductivity. *J Phys Chem*, 2010, 114: 115–119
- 128 Pillalamarri SK, Blum FD, Tokuhito AF, Story JG, Bertino MF. Radiolytic synthesis of polyaniline nanofibers: A new templateless pathway. *Chem Mater*, 2005, 17: 227–229
- 129 Werake LK, Story J, Bertino MF, Pillalamarri SK, Blum FD. Photolithographic synthesis of polyaniline nanofibres. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2833–2837
- 130 Jing XL, Wang YY, Wu D, She L, Guo Y. Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1014–1019
- 131 Huang JX, Kaner RB. A general chemical route to polyaniline nanofibers. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 851–855
- 132 Chiou NR, Epstein AJ. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. *Adv Mater*, 2005, 17: 1679–1683
- 133 Chen JF, Xu YT, Zheng YF, Dai LZ, Wu HH. The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials. *C R Chimie*, 2008, 11: 84–89
- 134 戴李宗, 陈江枫, 邓远名, 郑毅芳, 雷光财, 许一婷. 一种制备聚苯胺纳米线的新方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710009461.5, 授权时间: 2009.08
- 135 Han GY, Shi GQ. Porous polypyrrole/polymethylmethacrylate composite film prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole and its application for ammonia detection. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 6986–6991
- 136 Vlad A, Dutu CA, Guillet P, Jedrasik P, Fustin CA, Sodercall U, Gohy JF, Melinte S. Highly ordered conjugated polymer nanoarchitectures with three-dimensional structural control. *Nano Lett*, 2009, 9: 2838–2843
- 137 戴李宗, 邓远名, 许一婷, 陈江枫, 丁霖桐. 一种球壳结构的导电聚合物纳米材料的制备方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710144024.4, 授权时间: 2010.06

- 138 戴李宗, 邓远名, 雷光财, 许一婷, 陈江枫, 杨柯佳. 一种粒径单分散的核壳结构导电聚合物微球的制备方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710144023.X, 授权时间: 2009.06
- 139 Jang J. Enzyme catalyzed synthesis of polymers. *Adv Polym Sci*, 2006: 189–199
- 140 Park MK, Onishi K, Locklin J, Caruso F, Advincula RC. Self-assembly and characterization of polyaniline and sulfonated polystyrene multilayer-coated colloidal particles and hollow shells. *Langmuir*, 2003, 19: 8550–8554
- 141 Wu Q, Wang ZQ, Xue G. Controlling the structure and morphology of monodisperse polystyrene/polyaniline composite particles. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1784–1789
- 142 Ding KL, Miao ZJ, Liu ZM, An GM, Xie Y, Tao RT, Han BX. Imidazolium cation mediated synthesis of polystyrene-polyaniline core-shell structures. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5406–5411
- 143 Ming W, Wu D, Van BR, De WG. Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano Lett*, 2005, 5: 2298–2301
- 144 Zhu Y, Zhang JC, Zheng YM, Huang ZB, Lin F, Lei J. Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/ polystyrene films for corrosive environments. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 568–574
- 145 戴李宗, 陈江枫, 许一婷, 邓远名, 郑毅芳, 雷光财, 马莹莹. 表面修饰导电聚苯胺纳米线的聚苯乙烯微球的制备方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710009676.7, 授权时间: 2010.05
- 146 Jiang NN, Xu YT, He N, Chen JF, Deng YM, Yuan C H, Han GB, Dai LZ. Synthesis of walnut-like hierarchical structure with superhydrophobic and conductive properties, *J Mater Chem*, 2010, 20: 10847–10855
- 147 Kabbabi A, Gloaguen F, Andolfatto F, Durand R. Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane. *J Electroanal Chem*, 1994, 373: 251–254
- 148 Riggs JE, Guo Z, Carroll DL. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5879–5880
- 149 Santhosh P, Gopalan A, Lee KP. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. *J Catalysis*, 2006, 238(1): 177–185
- 150 Wu G, Li L, Li JH, Xu BQ. Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films. *J Power Source*, 2006, 115: 118–127
- 151 Karim MR, Lee CJ, Lee MS. Synthesis and characterization of conducting polythiophene/ carbon nanotubes composites. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 5283–5290
- 152 Zengin H, Zhou W, Jin RC, Smith DW, Carrol DL, Foulger SH, Ballato J. Carbon nanotube doped polyaniline. *Adv Mater*, 2002, 14: 1480–1483
- 153 Ginic MM, Matisons JG, Cervini R, Simon GP, Fredericks PM. Synthesis of new polyaniline/nanotube composites using ultrasonically initiated emulsion polymerization. *Chem Mater*, 2006, 18: 6258–6265
- 154 Baibarac M, Baltog I, Lefrant S. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. *Chem Mater*, 2003, 15: 4149–4156
- 155 Wu TM, Lin YM. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties. *Polymer*, 2006, 47: 3576–3582
- 156 Feng W, Bai XD, Lian YQ, Liang J, Wang XG, Yoshino K. Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by *in situ* aniline polymerization. *Carbon*, 2003, 41: 1551–1557
- 157 Wu G, Li L, Li JH, Xu BQ. Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films. *J Power Source*, 2006, 155: 118–127
- 158 Wu G, Li Li, Li JH, Xu BQ. Polyaniline-carbon composite films as supports of Pt and PtRu particles for methanol electrooxidation. *Carbon*, 2005, 43: 2579–2587
- 159 Santhosh P, Gopalan A, Lee K. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. *J Catalysis*, 2006, 238: 177–185
- 160 Qu B, Xu YT, Lin SJ, Zheng YF, Dai LZ. Fabrication of Pt nanoparticles decorated PPy-MWNTs composites and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Synt Met*, 2010, 160: 732–742
- 161 Xu YT, Lin SJ, Peng XL, Luo WA, Gal JY, Dai LZ. *In situ* chemical fabrication of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as supports of Pt for methanol electrooxidation. *Sci China Chem*, 2010, 53: 2006–2014
- 162 Qu B, Xu YT, Deng Y M, Peng XL, Chen JF, Dai LZ. Polyaniline/carbon black composite as Pt electrocatalyst supports for methanol oxidation: synthesis and characterization. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 2034–2042
- 163 戴李宗, 彭小亮, 许一婷, 陈江枫. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂制备方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710008452.4, 授权时间: 2009.02

- 164 戴李宗, 郑毅芳, 许一婷, 彭小亮, 陈江枫. 一种纳米级铂/聚吡咯复合材料的简易制备方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200710008657.2, 授权时间: 2009.02
- 165 Zhao HB, Yang J, Li L, Li H, Wang JL, Zhang YM. Effect of over-oxidation treatment of Pt-Co/polypyrrole-carbon nanotube catalysts on methanol oxidation. *International J Hydro Energy*, 2009, 34: 3908–3914
- 166 Napporn WT, Laborde H, Leger JM, Lamy C. Electro-oxidation of C1 molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer matrix: Effect of the method of preparation. *J Electroanal Chem*, 1996, 404: 153–159
- 167 Oyama N, Ohnuki Y, Chiba K, Ohsaka T. Selectivity of poly(aniline) film-coated electrode for redox reactions of species in solution, *Chem Lett*, 1983, (11): 1759–1762
- 168 Xu YT, Dai LZ, Chen JF, Gal JY, Wu HH. Influence of different acidic dopant on the structure and properties of poly-*o*-toluidine. *PMSE Preprints*, 2004, 91: 424–425
- 169 Xu YT, Dai LZ, Chen JF, Gal J Y, Wu HH. Synthesis and characterization of aniline and aniline-*o*-sulfonic acid copolymers. *Euro Polym J*, 2007, 43: 2072–2079
- 170 戴李宗, 许一婷, 邹友思. 间氯苯胺的乳液聚合及聚合物链结构表征. 高等学校化学学报, 2002, 23: 514–516
- 171 Dai LZ, Xu YT, He YY, Gal J Y, Wu H H. A comparative study on the electrochemical properties of ring-substituted polyanilines. *Polym International*, 2005, 54: 1256–1261
- 172 许一婷, 戴李宗, 何云游. 聚苯胺衍生物膜修饰电极的电化学和催化性能. 物理化学学报, 2003, 19: 564–568
- 173 戴李宗, 许一婷, 陈江枫, 吴辉煌. 一种聚合物膜修饰电极与制备方法及其应用. 中国发明专利, 专利号: ZL 2005100002830, 授权时间: 2008.06
- 174 许一婷, 何云游, 戴李宗. 功能化聚(2,5-二甲氧基苯胺)膜的电化学和电催化性质研究. 高等学校化学学报, 2003, 24(10): 1915–1919
- 175 戴李宗, 许一婷, 陈江枫, 吴辉煌. 一种甲醇电氧化催化电极与制备方法及其应用. 中国发明专利, 专利号: 200510000288.3, 授权时间: 2005.01
- 176 戴李宗, 许一婷, Jean YG. 环取代基对金属化聚苯胺衍生物膜修饰电极性能的影响. 高等学校化学学报, 2002, 23: 1404–1408
- 177 许一婷, 戴李宗, 陈江枫, 吴辉煌. 一种邻苯二酚检测传感器与制备方法及其应用. 中国发明专利, 专利号: ZL200510000290.0, 授权时间: 2007.08
- 178 许一婷, 戴李宗, 陈江枫, 吴辉煌. 一种电子导电聚合物聚邻氨基苯硫酚合成方法. 中国发明专利, 专利号: ZL200510000289.8, 授权时间: 2007.01
- 179 Dai LZ, Xu YT, Gal JY, Lu X, Wu HH. *m*-Chloroaniline emulsion polymerization, macromolecular chain structure and electrochemical properties. *Polym International*, 2002, 51: 547–554

## Controlled synthesis, self-assembly, and functionalization of polymer nano-hybrid materials

XU YiTing, YUAN CongHui, DENG YuanMing, JIANG NiNa, YANG CangJie, CHEN JiangFeng, LIU Jie, LUO WeiAng, ZENG BiRong, HE Ning, HAN GuoBin & DAI LiZong

Key Laboratory for Fire Retardant Materials of Fujian Province, College of Materials and College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract:** The synthesis and functionalization of polymer based nano-hybrid materials is one of the hottest fields all over the world. Polymers with specific structures can interact distinguishingly with each other by special intermolecular interactions, which induce them self-assemble into aggregations possessing special structures and morphologies. These structures exhibit great potential applications in many fields such as new materials, electronics and biomedicines. This review introduced the research progress in these fields of China and abroad, especially Xiamen University. The content mainly included the template associated self-assembly of amphiphilic molecules; the organic/inorganic hybrid materials based on POSS monomer nano building blocks and POSS block polymers self-assembly and template controlling construction of conductive polymeric nano-structure. Besides introducing the controllable synthesis and self-assembly of relative materials, this paper also discusses the properties and functionalization of the nano-materials, briefly.

**Keywords:** polymer nano-hybrid materials, self-assembly, controlled synthesis, functionalization