

# 原位法制备无机纳米粒子/聚合物复合材料

孙海珠<sup>①②</sup>, 杨柏<sup>①\*</sup>

① 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;

② 东北师范大学化学学院高分子研究室, 长春 130024

\* E-mail: [byangchem@jlu.edu.cn](mailto:byangchem@jlu.edu.cn)

收稿日期: 2007-12-14; 接受日期: 2008-2-28

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2007CB936402)、国家自然科学基金项目(批准号: 20534040, 20804008)和东北师范大学自然科学基金青年基金项目(批准号: 20070306)资助

**摘要** 纳米粒子的尺寸介于体相材料和分子之间, 具有许多独特的物理和化学性质, 近年来在催化、光电子以及生物等领域得到广泛的关注。为了使纳米粒子更好的展现它们特有的功能, 将其与聚合物复合是行之有效的办法, 这不仅可以稳定纳米粒子, 还可以实现纳米粒子与聚合物之间功能的集成。但是, 这一思想的实现在很大程度上依赖于纳米粒子与聚合物之间的相容性, 以及如何调节纳米粒子与聚合物之间的相互作用, 使我们得到预期的功能。因此, 人们发展了许多将纳米粒子复合到聚合物中的方法。本文主要阐述了近几年我们课题组把原位法和其他方法有机结合, 实现纳米粒子与聚合物的复合, 从而制备了具有不同功能的一维、二维乃至体相纳米粒子/聚合物复合材料。我们所建立的这些方法最突出的特点是纳米粒子与聚合物之间具有很好的相容性, 可以确保其在聚合物中的均匀分散, 而且聚合物网络结构的存在使纳米粒子更加稳定, 对于更好的体现其功能具有重要意义。

**关键词**

原位法  
纳米粒子  
聚合物  
复合材料

纳米粒子是指颗粒尺寸为纳米量级(1~100 nm)的金属或半导体超细微粒, 它的尺寸大于原子簇, 而小于通常的微粉, 是介于体相材料与分子间的物质。这些粒子尺寸的减小会使其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而展现出许多特有的性质, 在催化、滤光、光吸收、电荷输运、气体吸附等方面有广阔的应用前景<sup>[1~13]</sup>。但也正是纳米粒子的这些特点, 使得它们在实际中往往无法直接拿来应用, 而通常要以一定的形式复合到其他基体中。此时, 人们把目光转向了聚合物。作为纳米粒子的载体, 聚合物是一个很好的选择。聚合物的引入可以带来以下优点。

1) 稳定纳米微粒, 限制它们的聚集, 从而保护它们的功能;

2) 聚合物的存在可以提高复合材料的可加工性;

3) 如果聚合物具有光、电、磁等功能, 不仅可以起到稳定纳米粒子的作用, 还可以利用纳米粒子与聚合物之间的相互作用来增强纳米粒子的功能或实现纳米粒子与聚合物之间功能的集成, 这对于发展小、轻、薄、高性能的新一代电子设备是重要的。

虽然人们的愿望是实现纳米粒子与聚合物的复合, 使制备的复合材料兼有无机纳米粒子稳定、性能好的特点和有机材料结构可控、加工简便、价格低廉的优点, 但是在真正实施的过程中, 面临很多问题需要解决, 从而使人们发展出很多种制备纳米粒子/聚合物复合材料的方法。最简单也是最早发展起来的方法是直接分散法<sup>[14~18]</sup>。直接分散法又称共混法, 即先合成出各种形态的纳米粒子, 再通过各种方式与

聚合物复合, 制备聚合物基纳米复合材料. 利用该方法制备的复合材料在电致发光、光伏太阳能电池以及温敏材料等领域已有应用, 有的已经达到产业化生产<sup>[19~25]</sup>. 该方法虽然简单, 纳米粒子与材料的合成是分步进行的, 纳米粒子的形态、尺寸均可控制, 但由于无机纳米微粒具有较高的表面自由能, 易于自发团聚, 在利用直接分散法制备纳米粒子/聚合物复合材料过程中不可避免地出现纳米微粒的团聚现象, 导致纳米粒子在聚合物中分散不均匀, 造成纳米粒子丧失或部分丧失其特有的功能和作用. 第二种重要的方法是由Decher发展的层层组装技术<sup>[26~32]</sup>. 这是一种利用带相反电荷的聚电解质在基片上交替沉积制备薄膜的一种方法, 驱动力通常为静电力, 它的简便与普适性使其可以应用在许多领域. 经过不断完善和发展, 其无论在理论还是在实际应用等方面都得到深入的研究. 近年来, 层层组装技术也被应用在纳米粒子与聚合物组装方面, 所制备的复合材料具有电致发光的性质<sup>[33,34]</sup>. 其缺点是仅适合制备膜材料, 如果制备体相材料则有一定困难. 另外, 还可以利用某些两性亲嵌段共聚物在溶液中形成的微区对纳米微粒进行稳定, 共聚物的微区可以使微粒在形成后彼此分离, 避免相互聚集生长, 从而达到稳定纳米微粒的目的<sup>[35~41]</sup>. 我们课题组最近发展了一种利用聚合物与纳米粒子之间的静电作用来制备具有优异加工性能的复合材料的方法<sup>[42,43]</sup>. 通过向聚合物中引入咪唑基团, 又合成出纳米粒子/聚合物白光材料. 这种制备白光材料的方法不仅简单, 器件发光颜色纯, 而且十分稳定<sup>[44~46]</sup>. 此外, 采用电化学、溶胶-凝胶、超声等方法也可以获得性能优异的纳米粒子/聚合物复合材料<sup>[47~49]</sup>.

除了上面所提及的方法外, 还有一种重要而又广泛被使用的方法, 即原位法<sup>[50~53]</sup>. 通常所指的原位生成法是无机纳米粒子不预先制备, 而是在反应中就地生成的. 该法主要用于制备过渡金属硫系化合物或卤化物/聚合物复合材料. 基本原理如图1所示<sup>[54]</sup>, 将基体与金属离子( $M^+$ )预先组成前驱体, 使金属离子在聚合物中均匀、稳定分散, 然后暴露在对组份(如 $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ )气体或溶液中, 原位反应生成纳米粒子. 其中第一步是控制微粒大小和均匀分散的关键, 基体中要有限制、吸附进而稳定金属离子的几何因素(如

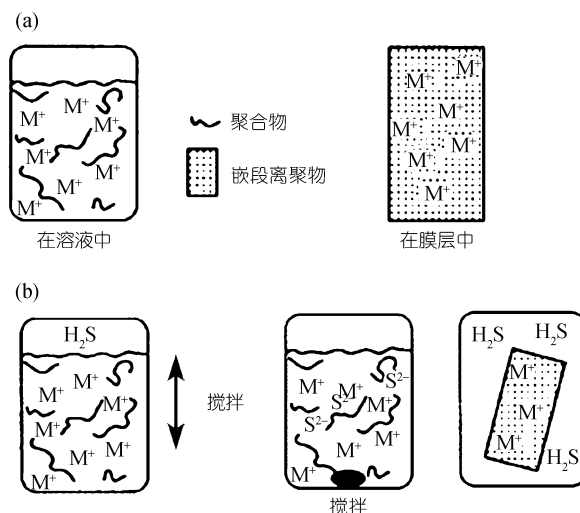


图1 原位法制备无机纳米粒子/聚合物复合材料示意图.

(a) 将金属离子( $M^+$ )与基体混合; (b) 引入抗衡离子

空隙)或化学组成结构. 可以通过对聚合物基体分子结构的设计、剪裁来控制粒子的粒径及分散性. 嵌段共聚物和聚合物共混物的相分离行为也有助于半导体团簇在形成过程中的分散. 本文中所指的原位法除了上面提及的原位生成法以外, 还包括将预先制备好的无机纳米粒子复合到与其相容性很好的聚合物单体中, 然后通过聚合或溶胶-凝胶的方法将纳米粒子稳定到聚合物网络中. 近年来, 我们采用该方法制备了纳米粒子与聚合物的一维、二维以及体相复合材料. 本文主要把我们课题组在这方面的工作进行了总结, 阐述如何将该方法和其他方法相结合, 制备出形状、性质不同的复合材料. 这些方法最突出的特点是通过修饰无机纳米粒子的表面, 选择和纳米粒子相容性好的聚合物单体, 使纳米粒子在聚合物中具有很好的分散性, 聚合物可以稳定纳米粒子, 纳米粒子是聚合物的交联中心, 这种网络结构的形成对于长期稳定纳米粒子, 保护其功能具有深远的意义.

## 1 原位法制备无机纳米粒子/聚合物一维、二维以及体相复合材料

### 1.1 原位法制备硫化铅纳米粒子/聚合物一维复合材料

纳米线、纳米棒、纳米管等材料由于其本身独特的量子性质, 在纳米电子器件、纳米传感器、纳米激

光材料、太阳能电池以及纳米光电子等方面得到了深入的研究<sup>[55~59]</sup>。到目前为止,人们已经开发出很多种制备纳米线材料的方法,例如:模板法<sup>[60]</sup>。这种方法在制备纳米线方面具有很多优点,如:尺寸分布均匀、化学组成可控、得到的纳米线的排列具有方向性等,但是这种方法也存在一些缺点,如:模板不易完全除去、纳米线的尺寸受到模板尺寸的限制等。软模板法是在亲油性的溶剂中,表面活性剂可以形成反相胶束,在反相胶束内部可以制备纳米线<sup>[61]</sup>。化学气相沉积法,该法的优点是得到的纳米线晶体结构规整,尺寸分布均匀,而且可以得到在基片表面有序排列的纳米线结构<sup>[62]</sup>。用来制备纳米线的方法还有电化学沉积法、晶核生长法等<sup>[63~65]</sup>。尽管目前制备纳米线的方法很多,但是探索新的制备纳米线的方法依然是该领域的研究热点。我们课题组以黄色氧化铅和甲基丙烯酸为原料合成了层状结构的甲基丙烯酸铅有机金属盐,然后通过层状结构的甲基丙烯酸铅在热乙醇中先溶解再析出的简单方法第一次制备了有机重金属盐(甲基丙烯酸铅)纳米线。图 2 是纳米线的形成过程。虽然纳米线的形成机理还不是十分清楚,但是我们认为溶剂对纳米线的形成有重要的作用。由于每个甲基丙烯酸铅分子具有两个碳碳双键,可以用于聚合,为了在保持原有纳米线形貌的前提下使甲基丙烯酸铅纳米线聚合,我们采用 $\gamma$ -射线对单体纳米线进行辐照,获得了聚甲基丙烯酸铅纳米线,该方法还可以避免其他试剂的引入。最后,向聚甲基丙烯酸铅纳米线通入硫化氢气体,在聚合物中原位硫化生成硫化铅纳米微粒,即构造硫化铅纳米微粒/聚合物复合纳米线(图 3)。这一方法还可以用于含其他金属的甲基丙烯酸的盐类,例如,我们将这一方法扩展,第一次制备了一种新型发光稀土有机配合物

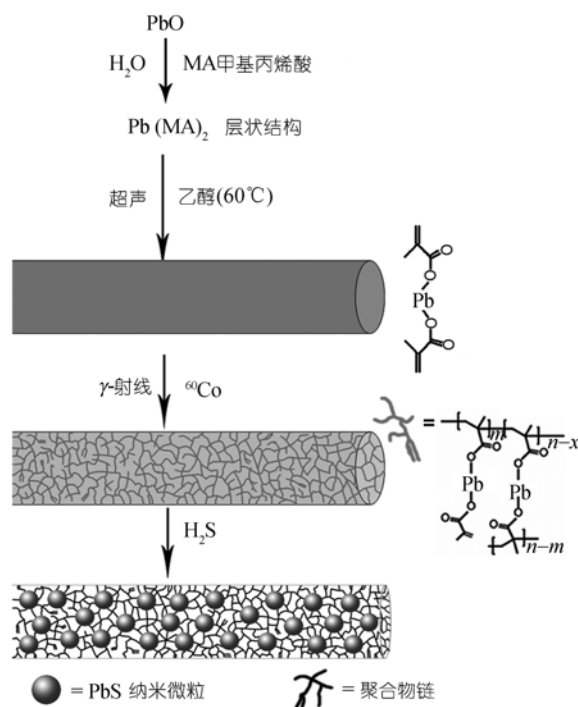


图 2 硫化铅纳米微粒/聚合物复合纳米线制备过程示意图

(甲基丙烯酸铅)纳米线。利用该方法不但可以制备新型硫化铅纳米微粒/聚合物复合纳米线和甲基丙烯酸铅纳米线,为纳米材料添加新的种类,还为纳米材料的制备开辟了一条新路<sup>[66]</sup>。

## 1.2 原位法制备无机纳米粒子/聚合物二维复合材料

在对各种尺度的纳米材料的精确合成、复合和组装过程中,人们一直期待能在超薄膜、多层膜、超晶格这一尺度上强化材料的光、电、磁、催化等性能,并且实现相互之间功能的转换,以期突破当今微电子工业发展的瓶颈,并在化工、医药、环境等传统和新兴工业中开拓出新的领域<sup>[67~69]</sup>。这里将主要介绍我

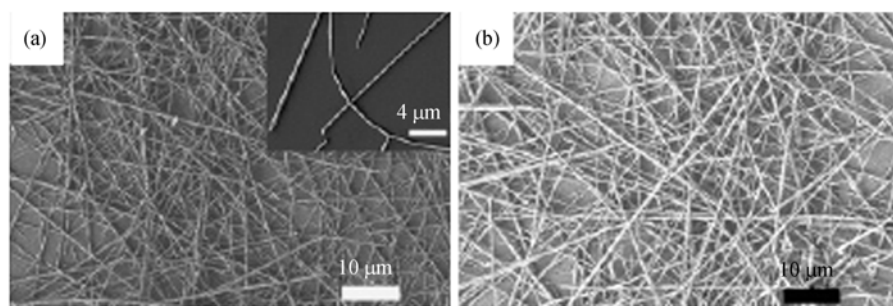


图 3 甲基丙烯酸铅在 $\gamma$ -射线辐照前后的 SEM 照片

们课题组将原位法与原子转移自由基聚合、溶胶-凝胶、层层组装等方法相结合来制备无机纳米粒子/聚合物复合功能薄膜材料。

**1.2.1 利用表面引发原子转移自由基聚合和气/固反应可控制备硫化铅纳米粒子/聚合物复合薄膜。** 表面引发原子转移自由基聚合由于可以控制聚合物膜层厚度、膜层的表面粗糙度和膜层的组成而发展成为一种制备均匀可控的纯聚合物薄膜材料的有效方法<sup>[70~72]</sup>。我们课题组结合表面引发原子转移自由基聚合反应, 聚合一种新的单体——甲基丙烯酸铅, 建立了一种直接可控制备交联的无机纳米微粒/聚合物复合薄膜的方法, 图 4 给出了复合薄膜的具体制备过程<sup>[73]</sup>。我们前面介绍过, 甲基丙烯酸铅含有两个双键, 因而用通常的聚合方法聚合后得到的产物是交联度高、刚性强的

粉末, 没有应用价值。人们往往将这种单体与其他单体共聚制备体相材料, 制备膜层材料的报道很少。而我们利用表面引发的原子转移自由基聚合反应直接在基底上生长出含金属离子的聚合物膜层, 其中聚合物是通过共价键作用与基底直接键合, 因而膜层与基底之间结合力增强; 我们还可以通过改变聚合时间来准确控制膜层的厚度(图 5(a)); 由于膜层是交联的, 因而具有较高的化学、热稳定性和表面硬度; 而且紧密交联的聚合物网络可阻止膜内生成的无机纳米微粒的聚集, 使其均匀分布(图 5(b))。因此, 采用我们的方法在基底表面聚合这种单体不仅可以有效克服传统方法聚合甲基丙烯酸铅所遇到的困难, 而且还能够利用其聚合物是交联的这一特性来提高聚合物膜层的性能, 从而拓展这类单体的应用范围。

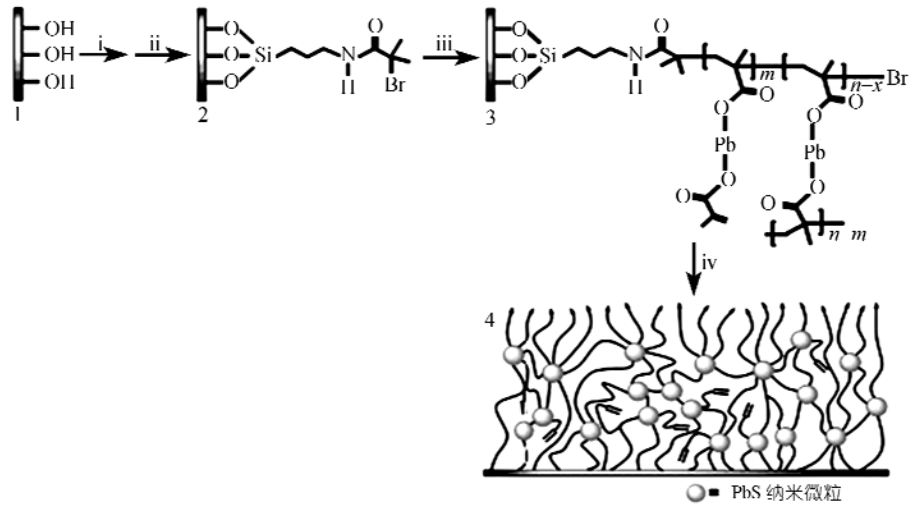


图 4 (i) (ii) 代表在基片上修饰引发剂; (iii) 代表利用原子转移自由基聚合的方法实现单体的聚合; (iv) 通入硫化氢气体在聚合物膜层中形成硫化铅纳米微粒

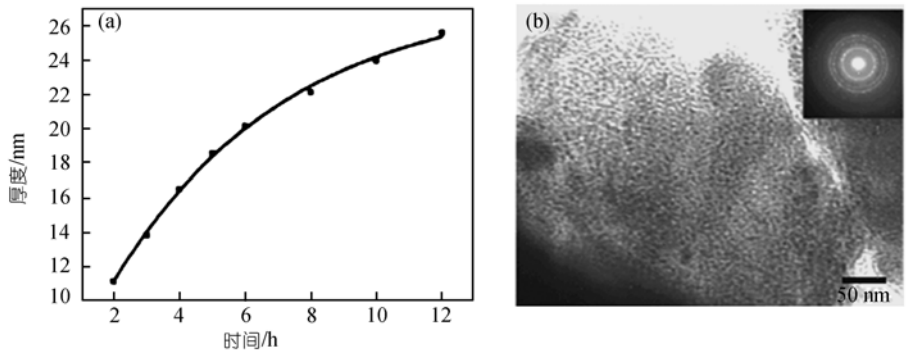


图 5 (a) 膜厚随聚合时间的变化; (b) 硫化铅纳米微粒在膜层中的 TEM 照片。内插图为粒子的电子衍射图

### 1.2.2 原位溶胶-凝胶法制备二氧化钛/聚合物高折射率材料.

二氧化钛成本低、稳定性好、对人体无毒, 是一种应用广泛的无机半导体材料<sup>[74]</sup>; 而聚硫代氨基甲酸酯聚合物中含有硫元素, 因此它的折射率比传统聚氨酯材料要高<sup>[75]</sup>. 可以将二氧化钛引入到这类聚合物基材中来制备高折射率的杂化材料, 此类材料在光学涂层方面具有潜在的应用价值. 我们课题组利用原位溶胶-凝胶的方法将二氧化钛以共价键的形式引入到聚硫代氨基甲酸酯网络中制备了新型高折射率杂化光学薄膜材料. 首先设计合成了一种侧链带硅氧烷的新型聚氨酯聚合物, 然后通过溶胶-凝胶法将其与钛的前驱体(钛酸四丁酯)共水解, 最后经涂膜和多步热固化得到高折射率的二氧化钛/聚硫代氨基甲酸酯杂化薄膜材料<sup>[76,77]</sup>. 材料的折射率与二氧化钛在聚合物中的体积分数呈现很好的线性关系, 因此, 可以通过调节二氧化钛在聚合物中的量来改变折射率. 当二氧化钛在聚合物膜中的含量增加到 80 wt%时, 材料的折射率可以达到 $n_{632.8\text{ nm}}=1.879$ .

### 1.2.3 原位法制备硫化锌(硫化铅)纳米微粒/聚合物高折射率材料.

众所周知, 体相硫化锌晶体材料具有较高的折光指数( $n_{620\text{ nm}}=2.36$ ), 在很广的波段范围内(400~14000 nm)都具有较低的光吸收特性, 被广泛作为高折射率材料应用于不同的光学领域<sup>[78]</sup>. 因此, 将硫化锌纳米微粒引入到聚合物中, 制备透明高折射率纳米复合材料具有重要意义. 但是, 通常制备高折射率复合材料时, 所采用的聚合物是水溶性的, 且聚合物与纳米粒子之间并没有化学键合, 材料的机械性能、热稳定性以及纳米粒子在聚合物中的稳定性较差, 这些都限制它们的进一步应用. 因此, 选择合适的油溶性, 热稳定性和机械性能高的聚合物来与硫化锌复合来制备高折射率材料是十分重要的问题. 以这种思想为基础, 我们建立了一种新的将高含量硫化锌纳米粒子复合到聚硫代氨基甲酸酯聚合物中的方法, 从而获得高折射率复合薄膜材料. 首先, 在液相中合成纳米微粒, 并采用苯硫酚/巯基乙醇来包覆硫化锌纳米微粒, 然后在 N, N-二甲基甲酰胺(N, N-dimethyl formamide, DMF)中直接与高折射率聚合物大单体(含异氰酸根和双键)混合成膜, 多步热固化来制备透明高折射率纳米复合薄膜材料. 这种方法

的优点是: DMF对硫化锌纳米微粒具有稳定作用, 同时结合硫醇包覆剂共同稳定纳米微粒, 可合成高浓度的硫化锌纳米微粒溶胶; DMF的另一个好处是可以作为共溶剂, 有利于聚合物大单体与纳米粒子的均匀混合; 采用功能性硫醇与苯硫酚共同包覆纳米微粒, 从而通过纳米微粒表面的羟基分别与大单体上的异氰酸根反应, 使纳米微粒固定在聚合物中, 形成稳定的纳米复合材料; 聚合物大单体除了具有高折射率并可固定纳米粒子外, 还具有一定的粘度, 有利于下一步混合溶液的成膜和固化. 通过控制材料中纳米微粒的含量, 我们制备了折射率可以达到 1.8 的硫化锌纳米微粒/聚合物复合薄膜材料<sup>[79]</sup>. 在研究这个体系的过程中, 我们发现其存在一个缺点, 即所使用的带异氰酸根的聚硫代氨基甲酸酯齐聚物在反应过程中对溶剂中痕迹量的水或空气的湿度较敏感, 要求的制备工艺相对较苛刻. 因此我们将包覆苯硫酚/巯基苯乙烯的硫化锌纳米微粒引入到聚氨酯丙烯酸酯大单体中, 制备了高折射率的硫化锌/聚氨酯丙烯酸酯复合薄膜. 这种方法的好处是可先利用紫外光固化工艺来初步快速固化硫化锌/聚氨酯丙烯酸酯大单体, 然后再进一步完全聚合, 以防止硫化锌在聚合物基材中形成密度梯度<sup>[80]</sup>, 所制备的材料在可见光区展现很好的光学透明性( $T>90\%$ 在 550 nm).

此外, 我们还将不同含量的含铅前驱体引入到聚合物基材中, 设计合成了一系列高折射率硫化铅/聚合物纳米复合薄膜材料<sup>[81]</sup>. 首先在水相中( $\text{pH}=5\sim 8.5$ )合成了巯基乙醇络合的含铅有机前驱体, 这种前驱体在二甲亚砜(Dimethyl Sulphoxide, DMSO)中有较好的溶解性, 然后将其引入到异氰酸根封端的聚氨酯齐聚物中制备不同前驱体含量的复合薄膜, 最后用硫化氢气体处理得到硫化铅/聚氨酯纳米复合薄膜. 这类材料的优点是: 所制备的硫化铅纳米微粒/聚合物复合膜的机械性能和热性能较好, 使这类材料在高折射率光学涂层及构造减反射方面具有潜在的应用价值; 原位生成的硫化铅纳米粒子通过共价键固定在聚合物网络中, 增加了硫化铅纳米微粒的稳定性; 利用这种方法合成的纳米复合膜材料的折射率连续可调; 所用的含铅前驱体为非离子型, 将其引入到聚合物中再经原位生成硫化铅纳米微粒后, 没有不必要的杂质存在于聚合物基材中, 因此无需复杂

的除离子过程. 我们可以通过 TEM 观察到一个有趣的现象: 纳米粒子在聚合物中的相行为与所加入的含铅有机前驱体的量相关(图 6), 当其含量低于 26.3%时, 硫化铅纳米粒子可以在聚合物中形成大小均一粒径小于 100 nm 的聚集体; 而含量大于 59.3%时, 粒径约为 3 nm 的硫化铅可以均匀分散在聚合物基体中. 同时, 随着含铅有机前驱体量的增加, 所得到的硫化铅/聚氨酯纳米复合薄膜的折射率也在增加, 当含量达到 67%时, 硫化铅/聚氨酯纳米复合薄膜的折射率为 2.06(图 7). 我们建立的这种方法为具有功能性的金属粒子与聚合物的复合提供了一条有效途径.

众所周知, 聚合物的折射率较低, 这限制了它们在光学材料方面的应用. 通过前面的讨论, 我们可以清楚的看到通过向聚合物中引入纳米粒子可以提高

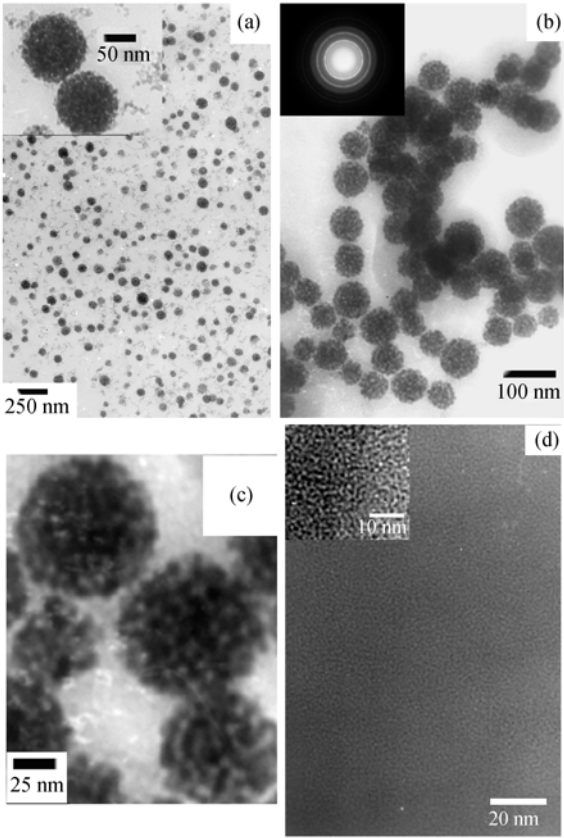


图 6 不同前驱体含量的硫化铅/聚氨酯纳米复合薄膜 TEM 照片

(a) 26.3 wt% (切片法制样); (b) 样品(a)沉积到碳网上;  
(c) 样品(b)的放大倍数照片; (d) 59.3 wt%(切片法制样)

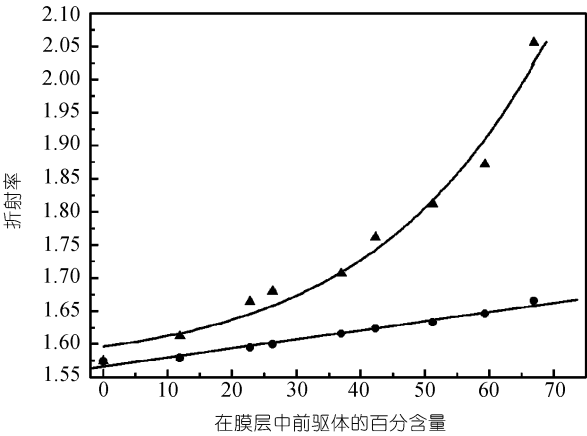


图 7 不同含量前驱体(●)和不同含量前驱体的复合材料(▲)折射率的变化

折射率, 获得透明的高折射率复合薄膜材料. 但是, 高含量的无机纳米粒子的引入势必会影响到材料的韧性, 会使材料变脆, 从而影响到其加工. 因此, 在制备这些复合材料的过程中, 我们必须要考虑这些因素, 调节无机纳米粒子的含量, 使所获得的材料既能满足我们的需要(比如具有较高的折射率), 同时还要具有很好的韧性, 以便于加工, 这种性能之间的兼顾在制备复合材料过程中是十分必要的.

**1.2.4 原位法与层层组装技术相结合制备银纳米粒子/聚合物微球功能膜材料.** 纳米微粒与聚合物进行层层组装的前提是要求微粒的表面带有功能性的基团. 有些纳米微粒的表面在制备过程中就直接带有功能基团, 而更多种类的纳米微粒需要进行表面修饰, 如将有机小分子、二氧化硅、聚电解质等修饰在纳米微粒的表面, 使其可以与其他物质存在较强的相互作用, 然后利用层层组装技术将其组装在聚合物基体中. 但是, 对纳米微粒进行表面修饰是一个比较复杂的过程. 首先, 纳米微粒在溶液中并不是以很稳定的状态存在, 表面的组成和结构对纳米微粒溶液的稳定性具有十分重要的作用, 在进行表面修饰的时候, 纳米粒子表面组成和结构的改变会对微粒在溶液中的稳定性带来影响; 而且, 并不是所有种类的纳米微粒都可以进行表面修饰, 这些因素在一定程度上限制了层层组装技术在纳米微粒组装中的应用<sup>[82]</sup>. 针对以上问题, 我们课题组探索了一种新的纳米微粒的层层组装方法. 将磺化聚合物微球浸泡在硝酸

银水溶液中进行离子交换;将制得的含有银离子的聚合物微球溶解在DMF中可以得到含有Ag纳米微粒的磺化聚苯乙烯微球;将这样的微球通过离心从DMF溶液中分离出来,然后重新分散溶解在水溶液中,在水溶液中磺化聚苯乙烯微球的表面带有负电荷,利用LBL技术可以将带有银纳米微粒的聚合物微球组装在基片表面.在组装过程中,聚合物微球既是纳米微粒的稳定剂,也是纳米微粒组装的载体,具有双重作用<sup>[183]</sup>.

### 1.3 无机纳米粒子/聚合物复合体相材料的制备

控制纳米粒子在聚合物基体中的粒径大小以及分布是很重要的问题.纳米粒子由于其高的表面能而倾向于聚集,导致在聚合物基体中分相,从而影响材料的各项功能.目前在膜材料的制备中,已经可以达到控制纳米粒子的大小,使粒子在聚合物中均匀分布.但是,制备高含量纳米粒子的透明复合物体相材料还是一个挑战.我们课题组尝试了不同的方法实现无机纳米粒子在聚合物中的均匀分散,制备了不同功能的纳米粒子/聚合物体相材料<sup>[184]</sup>.

**1.3.1 高折射率硫化锌纳米微粒/聚合物体相复合材料.** 我们的方案(见图8)是首先选择与纳米粒子之间具有很好相容性的聚合物为基体,这是合成透明高含量纳米粒子/聚合物体相材料的前提条件,为了实现这一目的,在纳米粒子表面修饰有机分子是十分必要的;第二,用来聚合的单体,既要与无机微粒有较强的相互作用,还要能作为溶剂使用,以前的研究

表明对于极性溶剂比如DMF, DMSO等可以通过和纳米粒子表面配位来稳定纳米粒子,因此我们选择结构和DMF相似的N, N-二甲基丙烯酰胺作为单体;最后,用 $\gamma$ 射线辐照聚合也是制备高含量纳米粒子复合材料的关键因素,这种方法提供了温和的反应条件以及快速的凝胶化过程,从而防止纳米粒子在体相材料内部产生密度梯度,影响光学性质.最终,我们成功制备了具有高含量硫化锌纳米微粒的高折射率透明体相聚合物材料(图9).通过这样的设计思路,当硫化锌的质量百分比达到50%时,复合材料的折射率可以达到1.63.这一方法的建立为制备高性能的功能性纳米复合材料提供了一条新的思路<sup>[185]</sup>.

**1.3.2 利用共聚合方法制备硫化铅纳米粒子/聚合物三阶非线性复合材料.** 关于硫化铅与聚合物复合以前通常采用的是离子交换法,即将铅离子引入聚合物,然后通过硫化氢的反应制得硫化铅纳米微粒.这种方法的缺点是:通过离子交换法来引入铅离子,铅离子含量不好控制;制备硫化铅纳米微粒时采用气固两相反应,这必然导致粒度分布的不均匀性.我们课题组则采用含铅的自由基单体与其他自由基单体的共聚将铅离子引入聚合物,通过对聚合反应的控制来改变共聚物中铅离子的含量;在制备硫化铅纳米微粒时,将含铅共聚物溶于有机溶剂中,然后通过硫化氢气体的反应来制备硫化铅纳米微粒.这种制备方法有以下三方面优点.

1) 由于液体的流动性很好,在与气体反应时,体系的均匀性容易得到控制;

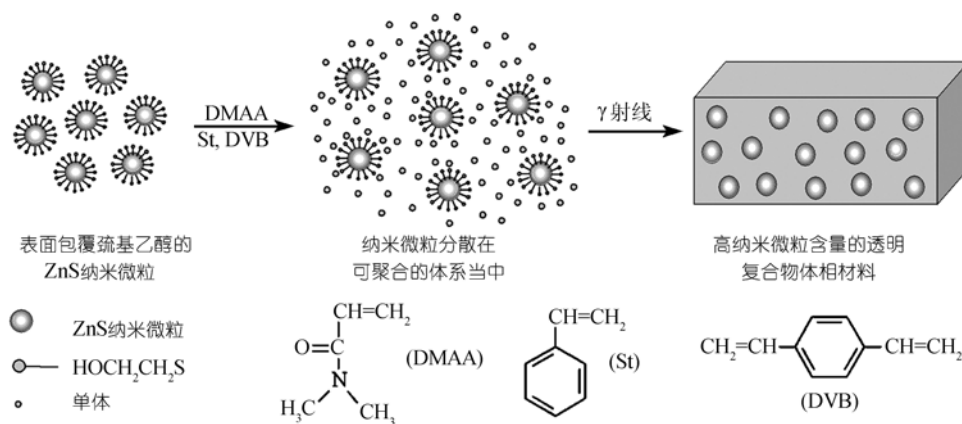


图 8 高含量透明硫化锌/聚合物复合体相材料合成路线



图9 高含量透明硫化锌/聚合物复合体相材料照片

2) 聚合物与硫化铅纳米微粒表面的化学键合作用及聚合物链段的空间阻碍作用有利于稳定硫化铅纳米微粒;

3) 控制硫化氢与聚合物中的铅离子的摩尔比可以实现对微粒表面的控制。

实验证明这种方法在控制硫化铅纳米微粒的含量、粒度及表面态等方面取得了比较满意的结果。由于硫化铅具有较大的吸收系数, 因而是开发光学非线性材料的首选材料。我们利用四波混频技术测量了复合材料的三阶光学非线性系数, 结果证明复合材料展示了很大的非线性响应。由于非线性材料的开发是发展光学通讯、光信息处理和传递以及高速光子计算机的前提, 因而对复合材料非线性光学性能的研究具有重要的意义<sup>[86~90]</sup>。

**1.3.3 碲化镉纳米晶/聚合物复合发光材料的制备。**我们课题组还设计制备了一些两亲性有机小分子可聚合表面活性剂, 利用其带有的正电荷将水相碲化镉纳米晶转移到油相, 然后聚合获得碲化镉纳米晶/聚合物体相发光材料。该方法提供了一种从水溶性纳米晶出发, 制备荧光纳米晶/聚合物复合材料的简便途径, 不但适用于苯乙烯, 也适用于包括甲基丙烯酸甲酯在内的其他自由基聚合单体。我们也尝试

用非可聚合表面活性剂将纳米晶转移到有机相, 并保持其原有荧光, 但在接下来的聚合过程中, 发生了严重的相分离, 样品变得浑浊, 荧光显著淬灭, 在透射电镜下会发现纳米晶的团聚。由此可见, 可聚合表面活性剂对于提高纳米晶和聚合物的相容性至关重要。这种相容性是通过纳米晶表面的可聚合基团与苯乙烯介质间形成共价键实现的, 经本体聚合得到了稳定的、具有较高发光效率的体相碲化镉纳米晶复合材料(图10)<sup>[91]</sup>。

**1.3.4 原位法制备稀土纳米粒子/聚合物复合发光材料。**稀土配合物与聚合物的复合材料由于兼有二者优良的性能, 近年来引起人们特别的关注<sup>[92]</sup>。我们采用原位复合的方法设计合成了多种含稀土配合物光学树脂, 并对其荧光性质进行了系统研究。首先将稀土离子与甲基丙烯酸中的羧基和有机配体同时配位, 然后通过聚合反应形成了与聚合物键合的稀土配合物。利用原位复合法合成光学树脂, 不仅合成工艺简单, 且这种复合材料能够发出稀土离子的特征荧光。在稀土配合物含量相同的情况下, 原位复合法制备树脂的荧光强度高于直接掺杂法制备的光学树脂, 荧光寿命明显增长。通过对光学树脂中稀土配合物的微观形态研究发现, 稀土配合物较为均匀地分散在聚合物体系中, 其尺寸小于 20 nm, 说明原位法对于稳定稀土配合物也是十分有效的<sup>[93]</sup>。

**1.3.5 硫化镉无机纳米粒子/聚合物复合微球的制备。**近年来, 纳米微球由于自身具有很好的光、电、磁和催化性质, 尤其是可以成为自组装周期性功能材料的构筑单元而备受关注<sup>[94~97]</sup>。在这个领域里, 人们所面临的挑战是在纳米微球表面可控的包覆有机聚合层。通过结合表面引发原子转移自由基聚合和气/

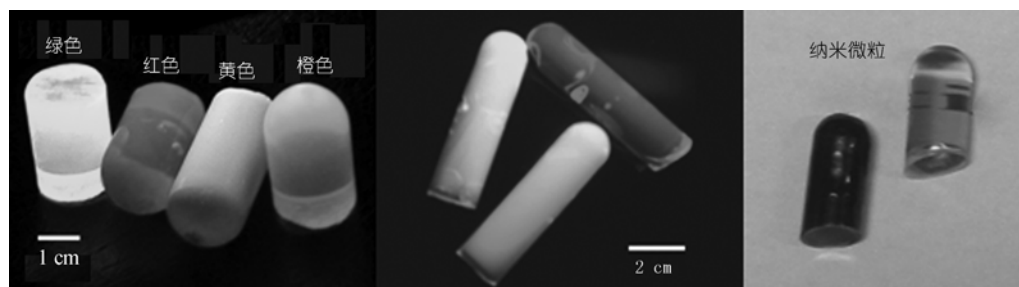


图10 碲化镉纳米晶/聚合物复合发光体相材料的照片

固反应, 我们课题组建立了一种可控的制备无机纳米微粒/聚合物复合材料的方法. 我们进一步将该方法从宏观平面拓展到微观曲面上、从均聚反应拓展到共聚反应, 成功地制备了发光硫化镉半导体纳米微粒/聚合物单层和多层复合的纳米核壳结构材料, 实现了纳米微粒功能的集成(图 11). 甲基丙烯酸镉单体的两个碳碳双键聚合后形成交联体系, 因而所制备的核壳微球具有较高的热稳定性和表面硬度; 金属离子又为聚合后原位生成无机纳米微粒提供了条件, 生成的纳米微粒与聚合物以共价键形式相连, 使纳米微粒在聚合物分子链中稳定存在; 而且紧密交联的聚合物网络可进一步阻止膜内生成的无机纳米微粒的聚集, 使其均匀分布. 由于原子转移自由基聚合过程的可控性, 还可以在二氧化硅纳米微球表面制备不同成分和结构的功能性壳层结构<sup>[98]</sup>.

## 2 展望

原位法用于制备无机纳米粒子/聚合物复合材料已经发展多年, 在这一过程中, 我们一直致力于如何更好的实现纳米粒子与聚合物的功能集成, 但依然还存在一些问题. 向聚合物中引入纳米粒子虽然可以得到功能新颖的复合材料, 但是当纳米含量很高的时候, 也会影响到材料的可加工性, 因此, 要调节好这一平衡, 使制备的材料在拥有我们预想的功能

的同时, 具有较好的加工性. 此外, 从理论上, 如果将无机纳米粒子与导电聚合物进行复合, 可以得到光电性能优异的复合材料, 应用在电致发光或者光伏太阳能电池方面. 可是, 通过多次的尝试, 所得到的结果并不理想. 当然, 这些问题的存在并不是说纳米粒子与聚合物的功能集成不能实现, 而是启示我们要更加全面而深入的思考纳米粒子与聚合物之间的相互作用, 从而来设计合成先进的复合材料. 基于以上思考, 我们今后研究的重点将侧重于以下两个方面.

1) 具有光、电、磁等功能的复合材料的制备, 即设法调整纳米粒子和聚合物之间的相互作用, 通过纳米粒子与聚合物的复合来实现纳米粒子功能的增强或者纳米粒子与聚合物功能的集成.

2) 仿生与智能材料的研究. 例如, 通过对大自然中各种动物或者植物所拥有的特殊功能的研究, 设计合成具有相应结构的无机纳米粒子/聚合物复合材料, 使其具有相似的功能, 可以应用在人们的日常生活当中; 还可以将具有不同功能的纳米粒子, 比如发光和磁性, 同时对环境如  $pH$  值、盐浓度、温度等具有灵敏响应的聚合物相复合, 所制备的材料可以用于传感器, 药物释放, 细胞分裂, 病理研究等重要领域.

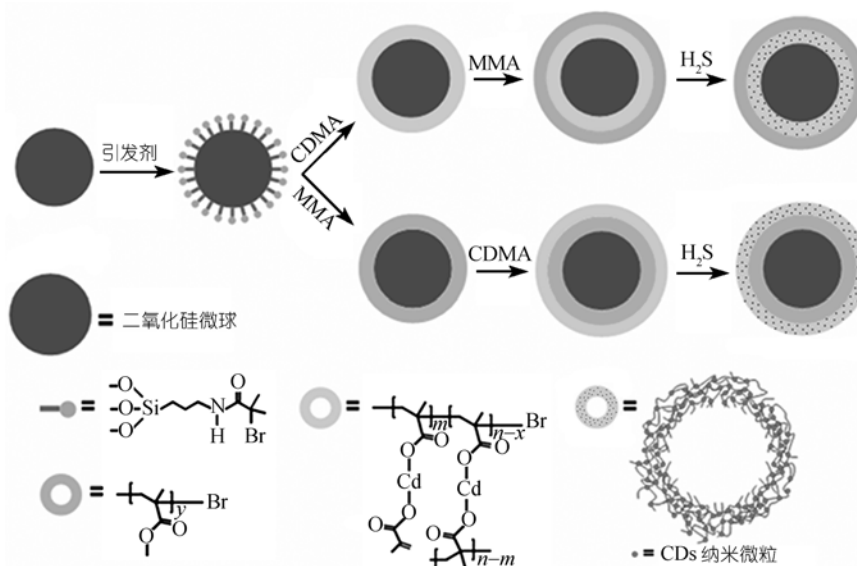


图 11 硫化镉纳米微粒/嵌段聚合物复合微球的制备路线

## 参考文献

- 1 Jr M B, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 1998, 281(5385): 2013—2016<sup>[DOI]</sup>
- 2 Chan W C W, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 1998, 281(5385): 2016—2018<sup>[DOI]</sup>
- 3 Henglein A. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev*, 1989, 89(8): 1861—1873<sup>[DOI]</sup>
- 4 Steigerwald M L, Brus L E. Semiconductor crystallites: A class of large molecules. *Accounts Chem Res*, 1990, 23(6): 183—188<sup>[DOI]</sup>
- 5 Wang Y. Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters. *Acc Chem Res*, 1991, 24(5): 133—139<sup>[DOI]</sup>
- 6 Schmid G. Large clusters and colloids: Metals in the embryonic state. *Chem Rev*, 1992, 92(8): 1709—1727<sup>[DOI]</sup>
- 7 Linsebigler A L, Lu G Q, Jr J T Y. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 735—758<sup>[DOI]</sup>
- 8 Schroedter A, Weller H, Eritja R, et al. Biofunctionalization of silica-coated CdTe and gold nanocrystals. *Nano Lett*, 2002, 2(12): 1363—1367<sup>[DOI]</sup>
- 9 Wang S P, Mamedova N, Kotov N A, et al. Antigen/antibody immunocomplex from CdTe nanoparticle bioconjugates. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 817—822<sup>[DOI]</sup>
- 10 Zhang H, Wang L P, Xiong H M, et al. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe Nanocrystals. *Adv Mater*, 2003, 15(20): 1712—1715<sup>[DOI]</sup>
- 11 Zhang H, Wang D Y, Yang B, et al. Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloiddally stable one-dimensional nanostructures. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(31): 10171—10180<sup>[DOI]</sup>
- 12 El-Boubbou K, Gruden C, Huang X F. Magnetic glyco-nanoparticles: A unique tool for rapid pathogen detection, decontamination, and strain differentiation. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(44): 13392—13393<sup>[DOI]</sup>
- 13 Xiong S L, Xi B J, Wang C M, et al. Tunable synthesis of various wurtzite ZnS architectural structures and their photocatalytic properties. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(15): 2728—2738<sup>[DOI]</sup>
- 14 Zhao X K, Xu S Q, Fendler J H. Ultrasmall magnetic particles in Langmuir-Blodgett films. *J Phys Chem A*, 1990, 94(6): 2573—2581<sup>[DOI]</sup>
- 15 Majetich S A, Carter A C. Surface effects on the optical properties of cadmium selenide quantum dots. *J Phys Chem A*, 1993, 97(34): 8727—8731<sup>[DOI]</sup>
- 16 Quaroni L, Chumanov G. Preparation of polymer-coated functionalized silver nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(45): 10642—10643<sup>[DOI]</sup>
- 17 Sondi I, Fedyunshyn T H, Sinta R, et al. Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer. *Langmuir*, 2000, 16(23): 9031—9034<sup>[DOI]</sup>
- 18 Corbierre M K, Cameron N S, Sutton M, et al. Polymer-stabilized gold nanoparticles and their incorporation into polymer matrices. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(42): 10411—10412<sup>[DOI]</sup>
- 19 Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(11): 1316—1318<sup>[DOI]</sup>
- 20 Winiarz J G, Zhang L M, Lal M, et al. Photogeneration, charge transport and photoconductivity of a novel PVK/CdS-nanocrystal polymer composite. *Chem Phys*, 1999, 245(1-3): 417—428<sup>[DOI]</sup>
- 21 Huynh W U, Peng X G, Alivisatos A P. CdSe nanocrystal rods/poly (3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. *Adv Mater*, 1999, 11(11): 923—927<sup>[DOI]</sup>
- 22 Tessler N, Medvedev V, Kazes M, et al. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. *Science*, 2002, 295(5559): 1506—1508<sup>[DOI]</sup>
- 23 孙海珠, 佟翠艳, 张巍, 等. 聚乙烯/聚并苯复合材料室温电阻率变化规律研究. *高等学校化学学报*, 2004, 25(6): 1153—1155
- 24 Kuila B K, Garai A, Nandi A K. Synthesis, optical and electrical characterization of organically soluble silver nanoparticles and their poly (3-hexylthiophene) nanocomposites: Enhanced luminescence property in the nanocomposite thin films. *Chem Mater*, 2007, 19(22): 5443—5452<sup>[DOI]</sup>
- 25 Lin Y Y, Chen C W, Chang J, et al. Exciton dissociation and migration in enhanced order conjugated polymer/nanoparticle hybrid

- materials. *Nanotechnology*, 2006, 17(5): 1260—1263[DOI]
- 26 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, 277(5330): 1232—1237[DOI]
  - 27 Gao M Y, Zhang X, Yang B, et al. A monolayer of PbI<sub>2</sub> nanoparticles adsorbed on MD-LB film. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 19: 2229—2230
  - 28 Gao M Y, Gao M L, Zhang X, et al. Constructing PbI<sub>2</sub> Nanoparticles in a monolayer structure using the molecular deposition (MD) method. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 24: 2777—2778
  - 29 Wang T C, Rubner M F, Cohen R E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticle composites: Controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3370—3375[DOI]
  - 30 Joly S, Kane R, Radzilowski L, et al. Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles. *Langmuir*, 2000, 16(3): 1354—1359[DOI]
  - 31 Correa-Duarte M A, Giersig M, Kotov N A, et al. Control of packing order of self-assembled monolayers of magnetite nanoparticles with and without SiO<sub>2</sub> coating by microwave irradiation. *Langmuir*, 1998, 14(22): 6430—6435[DOI]
  - 32 Zhang H, Zhou Z, Liu K, et al. Controlled assembly of fluorescent multilayers from an aqueous solution of CdTe nanocrystals and nonionic carbazole-containing copolymer. *J Mater Chem*, 2003, 13(6): 1356—1361[DOI]
  - 33 Gao M Y, Sun J Q, Dulkeith E, et al. Lateral patterning of CdTe nanocrystal films by the electric field directed layer-by-layer assembly method. *Langmuir*, 2002, 18(10): 4098—4102[DOI]
  - 34 Gao M Y, Lesser C, Kirstein S, et al. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films. *J Appl Phys*, 2000, 87(5): 2297—2302[DOI]
  - 35 Sankaran V, Cummins C C, Schrock R R, et al. Small PbS clusters prepared via ROMP block copolymer technology. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(19): 6858—6859[DOI]
  - 36 Sankaran V, Yue J, Cohen R E, et al. Synthesis of zinc sulfide clusters and zinc particles within microphase-separated domains of organometallic block copolymers. *Chem Mater*, 1993, 5(8): 1133—1142[DOI]
  - 37 Moffitt M, McMahon L, Pessel V, et al. Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites-2 Control via sizes of spherical ionic microdomains in styrene-based diblock ionomers. *Chem Mater*, 1995, 7(6): 1185—1192[DOI]
  - 38 Karanikolos G N, Law N L, Mallory R, et al. Water-based synthesis of ZnSe nanostructures using amphiphilic block copolymer stabilized lyotropic liquid crystals as templates. *Nanotechnology*, 2006, 17(13): 3121—3128[DOI]
  - 39 Lo C T, Lee B, Winans R E, et al. Effect of dispersion of inorganic nanoparticles on the phase behavior of block copolymers in a selective solvent. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6318—6320[DOI]
  - 40 Yun S H, Sohn B H, Jung J C, et al. Micropatterning of a single layer of nanoparticles by lithographical methods with diblock copolymer micelles. *Nanotechnology*, 2006, 17(2): 450—454[DOI]
  - 41 Li C P, Wei K H, Huang J Y. Enhanced collective electron transport by CdSe quantum dots confined in the poly (4-vinylpyridine) nanodomains of a poly (styrene-*b*-4-vinylpyridine) diblock copolymer thin film. *Angew Chem Int Edit*, 2006, 45(9): 1449—1453[DOI]
  - 42 Zhang H, Wang C L, Li M J, et al. Fluorescent nanocrystal-polymer complexes with flexible process ability. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 853—857[DOI]
  - 43 Sun H Z, Zhang J H, Tian Y, et al. Multifunctional composites obtained by incorporating nanocrystals into decorated PVK polymers. *J Nanomaterials*, 2007, 38589
  - 44 Sun H Z, Zhang J H, Zhang H, et al. Preparation of carbazole-containing amphiphilic copolymers: An efficient method for the incorporation of functional nanocrystals. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291(8): 929—936[DOI]
  - 45 Sun H Z, Zhang J H, Zhang H, et al. Pure white-light emission of nanocrystal-polymer composites. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(12): 2492—2496
  - 46 Sun H Z, Zhang H, Zhang J H, et al. Effect of electrostatic interaction on the photophysical properties of the composites of CdTe nanocrystals and carbazole-containing polymers. *J Phys Chem C*, 2008, 112(7): 2317—2324[DOI]
  - 47 Gorelikov I, Kumacheva E. Electrodeposition of polymer-semiconductor nanocomposite films. *Chem Mater*, 2004, 16(21): 4122—4127[DOI]
  - 48 Sorensen L, Strouse G F, Stiegman A E. Fabrication of stable low-density silica aerogels containing luminescent ZnS capped CdSe quantum dots. *Adv Mater*, 2006, 18(15): 1965—1967[DOI]
  - 49 Ni Y H, Hao H Q, Cao X F, et al. Preparation, characterization, and optical, electrochemical property research of CdS/PAM nanocomposites. *J Phys Chem B*, 2006, 110(35): 17347—17352[DOI]

- 50 Wang S H, Yang S H, Yang C L, et al. Poly (N-vinylcarbazole)(PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization. *J Phys Chem B*, 2000, 104(50): 11853—11858[DOI]
- 51 Sheng W C, Kim S, Lee J, et al. In-situ encapsulation of quantum dots into polymer microspheres. *Langmuir*, 2006, 22(8): 3782—3790[DOI]
- 52 Park J H, Park O O. Photorefractive properties in poly (N-vinylcarbazole)/CdSe nanocomposites through chemical hybridization. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(19): 193101[DOI]
- 53 Chen X, Yu Z T, Chen J S, et al. In-situ hydrothermal preparation of CdS/polymer composite particles with cadmium-containing polymer latexes. *Mater Lett*, 2004, 58(3-4): 384—386[DOI]
- 54 Beecroft L L, Ober C K. Nanocomposite materials for optical applications. *Chem Mater*, 1997, 9(6): 1302—1317[DOI]
- 55 Liang X R, Tan S S, Tang Z Y, et al. Investigation of transversal conductance in semiconductor CdTe Nanowires with and without a coaxial silica shell. *Langmuir*, 2004, 20(4): 1016—1020[DOI]
- 56 Fan H M, Ni Z H, Feng Y P, et al. Anisotropy of electron-phonon coupling in single wurtzite CdS nanowires. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(17): 171911[DOI]
- 57 Pan A L, Yang H, Yu R C, et al. Fabrication and photoluminescence of high-quality ternary CdSSe nanowires and nanoribbons. *Nanotechnology*, 2006, 17(4): 1083—1086[DOI]
- 58 He J H, Lin Y H, McConney M E, et al. Enhancing UV photoconductivity of ZnO nanobelt by polyacrylonitrile functionalization. *J Appl Phys*, 2007, 102(8): 084303[DOI]
- 59 Martinson A B F, Elam J W, Hupp J T, et al. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2007, 7(8): 2183—2187[DOI]
- 60 Thurn A T, Schotter J, Kästle G A, et al. Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science*, 2000, 290(5499): 2126—2129[DOI]
- 61 Sun Y G, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing. *Nano Lett*, 2002, 2(2): 165—168[DOI]
- 62 Yang P D, Yan H Q, Mao S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Adv Funct Mater*, 2002, 12(5): 323—331[DOI]
- 63 Zach M P, Ng K H, Penner R M. Molybdenum nanowires by electrodeposition. *Science*, 2000, 290(5499): 2120—2123[DOI]
- 64 Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem Commun*, 2001(7): 617—618
- 65 Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 2000, 287(5457): 1471—1473[DOI]
- 66 Cui T Y, Cui F, Zhang J H, et al. From monomeric nanofibers to PbS nanoparticles/polymer composite nanofibers through the combined use of  $\gamma$ -irradiation and gas/solid reaction. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(19): 6298—6299[DOI]
- 67 Xuan Y, Pan D C, Zhao N N, et al. White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots. *Nanotechnology*, 2006, 17(19): 4966—4969[DOI]
- 68 Zimnitsky D, Jiang C Y, Xu J, et al. Photoluminescence of a freely suspended monolayer of quantum dots encapsulated into layer-by-layer films. *Langmuir*, 2007, 23(20): 10176—10183[DOI]
- 69 Crespilho F N, Zucolotto V, Brett C M A, et al. Enhanced charge transport and incorporation of redox mediators in layer-by-layer films containing PAMAM-encapsulated gold nanoparticles. *J Phys Chem B*, 2006, 110(35): 17478—17483[DOI]
- 70 Patten T E, Xia J H, Abernathy T, et al. Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization. *Science*, 1996, 272(5263): 866—868[DOI]
- 71 An L J, Li Z Q, Wang Z, et al. Bifunctional  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdS}$  nanocomposites synthesized by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Chem Lett*, 2005, 34(5): 652—653[DOI]
- 72 安丽娟, 李兆强, 王艳萍, 等. 表面引发原子转移自由基聚合方法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$  复合纳米微粒. *高等学校化学学报*, 2006, 27(7): 1372—1375
- 73 Wang J Y, Chen W, Liu A H, et al. Controlled fabrication of cross-linked nanoparticles/polymer composite thin films through the combined use of surface-initiated atom transfer radical polymerization and gas/solid reaction. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13358—13359[DOI]
- 74 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69—96[DOI]
- 75 Okubo T, Kohmoto S, Yamamoto M. Synthesis, characterization and optical properties of polymers comprising 1, 4-dithiane-2,

- 5-bis(thiomethyl) group. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68(11): 1791—1799[DOI]
- 76 Lü C L, Cui Z C, Guan C, et al. Research on preparation, structure and properties of  $\text{TiO}_2$ /polythiourethane hybrid optical films with high refractive index. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288(9): 717—723[DOI]
- 77 Guan C, Lü C L, Liu Y F, et al. Preparation and characterization of high refractive index thin films of  $\text{TiO}_2$ /epoxy resin nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(2): 1631—1636[DOI]
- 78 Durrani S M A, Al-Shukri A M, Iob A, et al. Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements. *Thin Solid Films*, 2000, 379(1-2): 199—202[DOI]
- 79 Lü C L, Cui Z C, Li Z, et al. High refractive index thin films of ZnS/ polythiourethane. *J Mater Chem*, 2003, 13(3): 526—530[DOI]
- 80 Lü C L, Cui Z C, Wang Y, et al. Preparation and characterization of ZnS-polymer nanocomposite films with high refractive index. *J Mater Chem*, 2003, 13(9): 2189—2195[DOI]
- 81 Lü C L, Guan C, Liu Y F, et al. PbS/Polymer nanocomposite optical materials with high refractive index. *Chem Mater*, 2005, 17(9): 2448—2454[DOI]
- 82 Sun J Q, Hao E C, Zhang X, et al. Multilayer assemblies of colloidal ZnS doped with silver and polyelectrolytes based on electrostatic interaction. *Thin Solid Films*, 1998, 327—329, 528—531[DOI]
- 83 Zhang J H, Bai L T, Zhang K, et al. A novel method for the layer-by-layer assembly of metal nanoparticles transported by polymer microspheres. *J Mater Chem*, 2003, 13(3): 514—517[DOI]
- 84 Gao J F, Lü C L, Lü X D, et al. A phen-functionalized nanoparticles-polymer fluorescent nanocomposites via ligand exchange and in situ bulk polymerization. *J Mater Chem*, 2007, 17(43): 4591—4597[DOI]
- 85 Lü C L, Cheng Y R, Liu Y F, et al. A facile route to ZnS-polymer nanocomposite optical materials with high nanophase content via  $\gamma$ -ray irradiation initiated bulk polymerization. *Adv Mater*, 2006, 18(9): 1188—1192[DOI]
- 86 Huang J M, Yang Y, Yang B, et al. Synthesis of the CdS nanoparticles in polymer networks. *Polym Bull*, 1996, 36(3): 337—340[DOI]
- 87 Huang J M, Yang Y, Yang B, et al. Preparation and characterization of CdS/CdS/ZnS nanocomposites in polymeric materials. *Polym Bull*, 1996, 37(5): 679—682[DOI]
- 88 Gao M Y, Yang Y, Yang B, et al. Effect of the surface chemical modification on the optical properties of polymer-stabilized PbS nanoparticles. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, 91(22): 4121—4125[DOI]
- 89 Gao M Y, Yang Y, Yang B, et al. Synthesis of PbS nanoparticles in polymer matrices. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 24: 2779—2780
- 90 Hao E C, Wang L Y, Zhang J H, et al. Fabrication of polymer/inorganic nanoparticles composite films based on coordinative bonds. *Chem Lett*, 1999, 1: 5—6
- 91 Zhang H, Cui Z C, Wang Y, et al. From water-soluble CdTe nanocrystals to fluorescent nanocrystal-polymer transparent composites using polymerizable surfactant. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 777—780[DOI]
- 92 Yan B, Qiao X F. Rare-earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials: molecular assembly, regular microstructure and photoluminescence. *J Phys Chem B*, 2007, 111(43): 12362—12374[DOI]
- 93 Wang D M, Zhang J H, Lin Q, et al. Lanthanide complex/polymer composite optical resin with intense narrow band emission, high transparency and good mechanical performance. *J Mater Chem*, 2003, 13(9): 2279—2284[DOI]
- 94 Huang J M, Yang B, Huang D, et al. Core-shell nanoparticles reinforced polystyrene with no effect on its transparency. *Int J Polym Mater*, 1997, 35(1): 13—19[DOI]
- 95 Yang Y H, Wen Z K, Dong Y P, et al. Incorporating CdTe nanocrystals into polystyrene microspheres: Towards robust fluorescent beads. *Small*, 2006, 2(7): 898—901[DOI]
- 96 Lu Y, Mei Y, Drechsler M, et al. Thermosensitive core-shell particles as carriers for Ag nanoparticles: modulating the catalytic activity by a phase transition in networks. *Angew Chem Int Edit*, 2006, 45(5): 813—816[DOI]
- 97 Hu Y H, Litwin T, Nagaraja A R, et al. Cytosolic delivery of membrane-impermeable molecules in dendritic cells using pH-responsive core-shell nanoparticles. *Nano Lett*, 2007, 7(10): 3056—3064[DOI]
- 98 Cui T Y, Zhang J H, Wang J Y, et al. CdS-Nanoparticle/polymer composite shells grown on silica nanospheres by atom transfer radical polymerization. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(3): 481—486[DOI]