

# 聚合物金属复合材料研究进展<sup>\*</sup>

唐建国<sup>1,2,\*</sup> 胡克鳌<sup>1</sup> 刘海燕<sup>2</sup> 郭栋<sup>2</sup> 周漪琴<sup>3</sup> 吴人洁<sup>1</sup>

(1 上海交通大学复合材料研究所, 上海, 200030)

(2 青岛大学化工系, 青岛, 266071)

(3 青岛大学化学系, 青岛, 266071)

**提要** 系统评述了聚合物金属复合材料这一新兴交叉学科的科学范畴、聚合物基体的作用、金属相形态结构、基体与金属两相之间的相互作用。以金属相的形态结构为线索, 阐述了该类复合材料在层状复合材料、多层复合材料、纳米复合材料等几个重要方面的形态结构的设计、制备、物性与应用。

**关键词** 聚合物, 金属, 复合材料, 光, 纳米

## 引言

作为材料科学中重要分支的复合材料使材料科学家可以按照他们设想的材料用途来裁剪材料的性能并制造出实用的产品<sup>[1~4]</sup>。目前一般认为复合材料是一种多相材料<sup>[2]</sup>, 它不仅能保持原组分的特色, 而且还可通过复合效应使之具有原组成材料所不具有的性能, 所以它是一种事先可以设计的材料。通过复合, 可以创造出许多具有特殊性能的材料。

聚合物金属复合材料是聚合物基复合材料中的重要分支<sup>[5]</sup>, 是一个多学科交叉的复合材料学科, 有重要的意义。这里所谈的金属包括金属单质和金属化合物(如氧化物、硫化物等)是广义的定义, 以下的讨论均采用这种广义概念。就聚合物与金属两者的复合形态而言涉及以下几个方面。

(1) 零维粒状金属相为分散相, 它均匀地分布于基体聚合物中的复合材料<sup>[5~7]</sup>。此类复合材料是聚合物金属复合材料的最早的形式, 也是使用上最广泛的一种, 如结构导电材料、导电涂料、含有铁磁性金属或其它化合物的微波吸收材料、压电性材料等<sup>[5,8]</sup>。这类材料的性质取决于分散相的材料品种和添加量, 调节材料的性能的手段是调换分散相的品种和调节添加量;

(2) 二维层状金属相连续分布于基体聚合物中的复合材料。以某种条件控制制备复合材料的过程, 使金属在聚合物中的形态及分布呈现二维连续分布, 从而满足对材料设计的需要<sup>[10,11,12,13]</sup>。此类复合材料的一种例子就是层状复合材料;

(3) 第二相金属是纳米粒子的复合材料。广泛地应用于光学和光电子材料, 是当今材料研究的精髓所在。

聚合物金属复合材料大部分为功能性材料并在高技术领域中得到广泛的应用。含铁磁性金属微粒的涂料用作具有微波吸收性能的军用隐身材料、电磁屏蔽等; 聚合物表面金属化可制备耐磨擦复合材料、防紫外辐射薄膜等; 表面镀层的聚合物材料用作印刷线路板、电极、干式滑动部件等<sup>[11~26]</sup>。

\* 本工作由国家自然科学基金和山东省自然科学基金资助;

\*\* 通讯联系人: 通信地址为2。

# 1 基体聚合物的作用

基体的作用可大致归纳为以下几个方面。

## 1.1 材料的增韧作用

通常情况下,无机材料具有期望的功能性,但因其脆性大大影响了它们的应用。将柔性的聚合物作为基体制备功能性复合材料不失为一种良策,此时聚合物基体是作为韧性组分使用的。如超导材料一般为无机的脆性材料,引入聚合物基体制备柔性超导材料是非常有意义的工作。将  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y) 混入聚丙烯 (PP) 基体中得到较好韧性的超导材料<sup>[27,28]</sup>,并在上述复合体系中加入 Cu 和碳黑作为助导电体很好地解决了该种粒子在 PP 基体中自凝聚而影响导电性的问题,使这种材料的电导率达  $10^0\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

## 1.2 载体作用

许多情况下,聚合物基体的引入大大地方便了材料的成型和应用,是作为载体的性质来使用的。

金属硫化物类的  $\text{Cu}_x\text{S}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ - $\text{Cu}_x\text{S}$  和  $\text{PbS}$  等在光导体 (photoconductor)、磷光体 (phosphors) 等方面具有重要的应用。近几年报道了不少聚丙烯腈基的  $\text{CuS}$  和  $\text{CdS}$  复合材料<sup>[29~31]</sup>,聚丙烯腈就是作为载体来使用的。不过,聚丙烯腈作为这类半导体的载体有其特殊性,即聚丙烯腈的氰基与此类化合物中的金属原子具有一定的络合 (complex) 性质,使二者结合甚好而不致发生两相的分离。 $\text{Im}^{[29]}$ 将聚丙烯腈在 5% 的羟胺溶液中  $40^\circ\text{C}$  4h 胺肟化,而后相继加入金属离子溶液和硫离子溶液得聚丙烯腈基胺肟金属硫化物复合膜。 $\text{CuS}$ -胺肟 PAN 膜经  $60^\circ\text{C}$  3h 的硫化铜处理后有最大电导率  $1.5\times 10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,膜电导率随温度变化的特性与纯  $\text{CuS}$  晶体相似。从而认为  $\text{CuS}$ -PAN 复合膜的电导机理是由于  $\text{CuS}$  晶体在膜表面所形成的网络决定的。且证明导电机理为电子导电。 $\text{CdS}$ -PAN 胺肟复合膜的光电导特性随光波长的变化规律示于图 1<sup>[29]</sup>。

## 1.3 滋生新物性

在结构设计和组分选择上合适的话,可带来原组分均不具备的物性。丁(二烯)-苯(乙烯)共聚物用环氧基团改性并与  $\text{CuO}$  混合可以制得象橡胶一样的“金属”导体<sup>[32]</sup>,让人吃惊的是两者均为绝缘体。这种环氧化丁苯星型共聚物与  $\text{CuO}$  的混合物中,当  $\text{CuO}$  浓度达到 80% 时具有导电性;而非星型丁苯共聚物环氧改性后则不具有导电性。显然这一技术的关键在于丁苯胶的星型结构上。其电导率为  $\geq 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,其体积电阻率与温度的关系符合下列指数方程:

$$\rho = \rho_0 + AT^n \tag{1}$$

式中  $\rho_0$ 、 $\rho$  分别为  $T(\text{K})$  和室温下的体积电阻率; $A$  和  $n$  为与材料和添加量有关的参数。相应的参数值见文献<sup>[33]</sup>。经过计算,认为 80%(wt) 添加量时  $\text{CuO}$  的导电机理是  $\text{CuO}$  分子的“接触”机理。至于为什么  $\text{CuO}$  本不是导体,但与该聚合物体系混合后却变为导体还不能解释。作为比较,将本为半导体的  $\text{CuS}$  以 80%(wt) 的量混入该星型聚合物中得到类似以上的导电性规律。

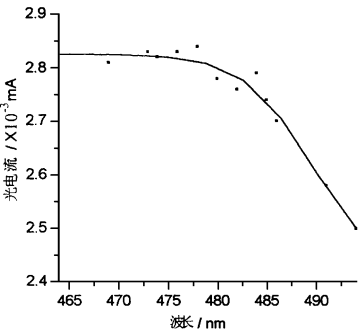


图 1 多孔  $\text{CdS}$ -PAN 复合材料  
光电流曲线

## 2 构造期望的第二相

制备聚合物基金属复合材料的基本目的是将金属及其化合物的功能性质引入材料中,获得满意的物性和结构,从而金属相便是关键。下面的讨论是以相的形态结构为线索,将性能的因素贯穿于其中进行讨论。

### 2.1 表面二微连续金属第二相

这类复合材料实际上是层状的材料。通常利用表面化学或物理的方法制备该类材料。

2.1.1 等离子体法 等离子体的方法是典型的表面方法,它制备二维连续金属膜特别方便。

Okamoto<sup>[34]</sup> 低电压(小于 300V) 等离子体(plasma) 溅射方法、Boxman 和 Goldsmith 用真空弧沉积(vacuum arc deposition) 的方法<sup>[35]</sup> 均属这同类方法。其特点是金属在膜表面的形态结构、光反射性能和电阻都随工艺变动而变化。

膜生长机理分三步:(1) 在易于成核的部位生成孤立的核;(2) 成核位置自由生长,直至孤立的“岛”相互接触;(3) 一旦“岛”相互接触,发生柱状生长而形成均匀的膜。由此可以看出金属在膜表面的沉积包含成核和晶体生长<sup>[34,35]</sup>。

2.1.2 表面镀层法 利用表面镀层法构思层状复合材料时,可考虑两种形式,一是以聚合物为载体,二是以金属为载体。

#### (A) 聚合物表面的金属镀层

表面化学镀法:先对聚合物表面进行化学活化,然后通过催化电化学反应镀金属。碳纤维表面化学镀金属是一典型的例子<sup>[36]</sup>。将碳纤维浸在盐酸溶液中并加入催化剂,用氢氧化钠使催化剂活化。在硫酸铜溶液中使纤维表层镀上铜,而后在 600°C ~ 700°C 条件下进行真空热处理,这样制得的材料有高体积电导率,可制造电极、高耐磨材料、和干式滑动部件。

含金属离子膜的表面还原:将 PAN 和金属盐分别溶解在 DMF 中<sup>[37]</sup>,得到含不同金属离子的 PAN 溶液。然后将 PAN 溶液均匀地浇铸在玻璃表面,常压下 60°C 干燥 48h,减压下 50°C 干燥 48h,而后 PAN 薄膜在 NaBH<sub>4</sub> 水溶液中还原处理,得到一系列表面有均匀金属层的薄膜。该方法所得电导率在( $10^{-3} \sim 10^1$ ) S · cm<sup>-1</sup> 之间。

导电聚合物载体表面的金属电沉积:Uribe<sup>[38]</sup> 采用导电聚合物聚吡咯(PPy) 代替贵金属在聚合物载体上进行预涂层,然用利用 PPy 膜的导电性通电沉积铜于该涂层上。用这种方法制备印刷线路板,其 PPy 涂层具有长效稳定性,比如放置 16 个月后,电阻仅从 220 Ω 增加到 370 Ω。铜在 PPy 表面的生长分为两步,成核(Nucleation) 和树枝生长(Dendritic growth)<sup>[38]</sup>。剥离强度为 1000 N/m,还可通过选择掺杂剂、电沉积条件和后处理工艺提高。

多孔载体表面上进行反应单体表面聚合:在多孔载体(substrate) 膜表面进行表面聚合制得密实聚合物涂层的方法<sup>[39]</sup> 是一种新的涂膜方法。Lei 等选择多孔铝载体进行表面聚合<sup>[39]</sup>。它类似于由 Lewis 及同事提出的 Si/聚乙炔 Schottky 势垒原位聚合方法<sup>[40]</sup>。由这种方法制备的复合膜,铝载体和 PPy 有良好的粘合性。其电流电压曲线示于图 2,有高达 1000 的正-逆偏流比。

#### (B) 金属载体的聚合物镀层

制备以金属作为载体的聚合物膜属于界面合成聚合物/金属二元复合材料的方法。

金属载体上 PAN 涂层热处理虽然是一项研究较多的方法<sup>[41]</sup>,但有新的发展,以致可以制备纳米厚度的 PAN 与铜的层状材料<sup>[42]</sup>。将铜在高真空下( $1.33 \times 10^{-5}$  Pa) 蒸涂于玻璃片上,而后 PAN

的 DMF 溶液涂于铜表面上约 100 nm, 真空干燥抽除溶剂, 而后在氮气保护下加热到 200℃ 或 300℃。结果表明, 200℃ 下试样铜与 PAN 是层状断面的分布, 而 300℃ 下铜以小颗粒渗入 PAN 膜层。

聚合物在金属表面聚合沉积的例子是丙烯腈在镍表面电化学聚合沉积, 而后热处理得导电 PAN<sup>[43]</sup>。可用于连接器件 (connector)。Tanguy<sup>[44]</sup>曾提出, 这类复合膜中有机单体单元与金属表面会有化学结合, 从而牢固。所用的电聚合装置是一个三电极系统: 工作电极是上述的镍片、辅助电极是铂电极、参考电极为  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电极。膜的热处理条件为每秒 100℃ 加热到 350℃、400℃、450℃ 和 500℃ 停留 10 s。

## 2.2 多层金属第二相

金属-聚合物-金属 (metal-polymer-metal, MPM) 和金属-聚合物-半导体 (metal-polymer-semiconductor, MPS) 层状复合材料是电子元件上常用的材料<sup>[45]</sup>, 中间的聚合物层是复合材料。本实验中, 中间层是电子给予体 TTF (tetrathiofulvalinium,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4$ ) 和电子接受体 7, 7, 8, 8-TCNQ 与低密度聚乙烯形成的复合物。在乙腈溶剂中  $\text{TTF}^+$  和  $\text{TCNQ}^-$  形成电荷转移络合物 (charge transfer, CT), 溶剂蒸发后, 该 CT 络合物发生原位结晶<sup>[46~49]</sup>。据不同的添加剂浓度和不同的浇膜条件 (温度、时间、压力等), CT 络合物形成程度不同的细密的树枝状导电网络。以 MPS 为例其制法是将上述的混合物溶液涂于导电玻璃 (如 ITO) 或硅片上, 形成 2 μm 厚的膜, 而后真空下蒸镀 60 nm ~ 80 nm 金属镀膜<sup>[46]</sup>。MPM 和 MPS 的电流电压特性曲线见图 3<sup>[46]</sup>。

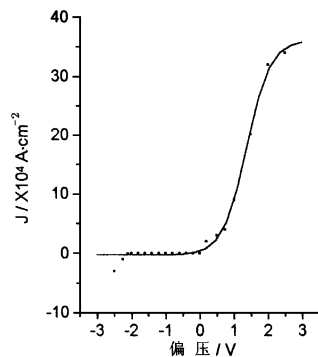


图2 铝/聚吡咯 Schottky 位垒的电流-电压曲线<sup>39</sup>

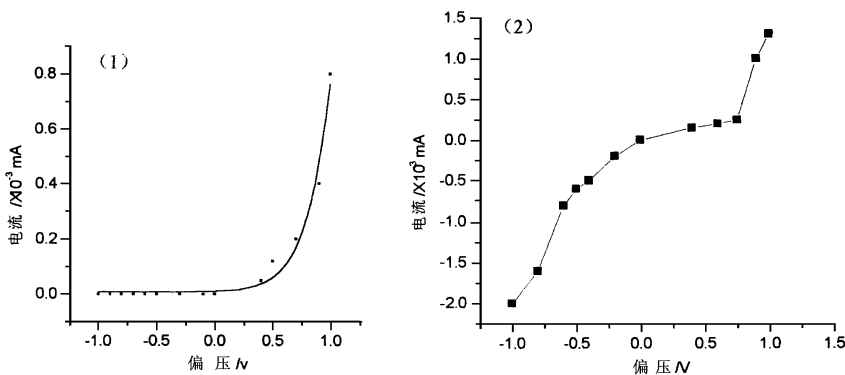


图3 MPM 和 MPS 的电流-电压特性曲线<sup>[46]</sup>

(1) 为 MPS 电流-电压特性曲线; (2) 为 MPM 电流-电压特性曲线

## 2.3 纳米粒子为第二相

纳米尺寸的金属原子簇表现出各种有用的物理性质, 包括磁性<sup>[50,51]</sup>、尺寸依赖性的光吸收特性 (量子尺寸效应)<sup>[52~54]</sup>、光极化能力<sup>[55]</sup>、拉曼散射光谱<sup>[56]</sup>、化学反应活性<sup>[57]</sup>和催化<sup>[52~58]</sup>等。这种增强的性质远超过用表面比计算所得的值。例如, 纳米尺寸的透明磁性材料  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  比早期的铁磁材料  $\text{FeBO}_3$ <sup>[59]</sup> 有更强的磁性; CdS、CdSe、金属原子簇、超导  $\text{C}_{60}\text{A}_x$  (A 为碱金属或卤素)<sup>[60,61]</sup> 等纳米粒子材料应用于包括发光元件、光电化学电池、光催化和非线性光学性质<sup>[62,63]</sup> 等领域。相应地, 由这些纳米材料组成的复合材料除能够保留它们的这些宝贵性质外, 还可以体现出相应的复合效应<sup>[1]</sup>。

### (1) 光学性质纳米复合材料

ZnO 在发光元件、光催化或光电化学方面有许多应用,而 ZnO 纳米原子簇制成的膜具有新的光电性质<sup>[64]</sup>。Mahamuni 等制备 ZnO 纳米粒子的聚合物基复合材料并与本体纳米 ZnO 的加以比较<sup>[65]</sup>。如苯乙烯基吡咯烷酮(PVP)作基体的 ZnO 纳米材料(5.0nm)和本体 ZnO 纳米粒子(35nm),都有光吸收的兰位移(a blue shift in absorption)、稳态发光曲线都表现为 360nm 和 510nm 的发光峰、都表现出的陷阱发光特性。但不同点为在时间分辨发光曲线上 PVP 基的 ZnO 纳米粒子比 Bahnemann 等<sup>[66]</sup>报道的 ZnO 纳米粒子有更短的衰减时间。

嵌入聚合物载体表面的纳米金或银粒子形成所谓的自组装金属胶体单层复合膜<sup>[19]</sup>用于表面增强拉曼散射谱(surface-enhanced Raman scattering, SERS)极有意义。粒子通过胶体金属与聚合物官能团之间的化学作用结合于聚合物载体的表面<sup>[19]</sup>。直径为 12nm 的金粒子在光波长为 520nm 处有特征吸收,此吸收峰的大小可用来表征制备该复合膜的反应进程。

### (2) 非线性复合材料

金纳米粒子具有快三级非线性光学响应性质<sup>[67]</sup>。Gonsalves 等人<sup>[68]</sup>用含有十二硫醇的金离子的相转移反应合成了稳定的金粒子,再与单体苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯混合通入闪烁管在 AIBN 引发下聚合。得聚合物基的透明并呈红紫色的复合膜。此复合材料有三级非线性光学( $X^{(3)}$ )敏感性。

## 3 基体聚合物与金属相的相互作用与影响

### 3.1 界面结合

金属附着在聚合物的表面要有化学键合作用(Chemical bonding),Burkstrand<sup>[69]</sup>在 70 年代后期首先用 XPS 作了这方面的开拓性研究工作,如象 C=O 基可与金属形成络合物而使两者具有结合力。氧化的表面碳活性种、分子链中或侧基的活化的芳环(如苯酚、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸二甲酯、聚酰亚胺等)等上面的离域电子对聚合物/金属界面均会具有化学作用(图 4)<sup>[70]</sup>,如聚酰亚胺与钛的结合作用其机理分两步,第一步是 Ti 与 CO 位的相互作用干扰 PMDA 段上的 6C 环的电子云;第二步生成 Ti-C 键。

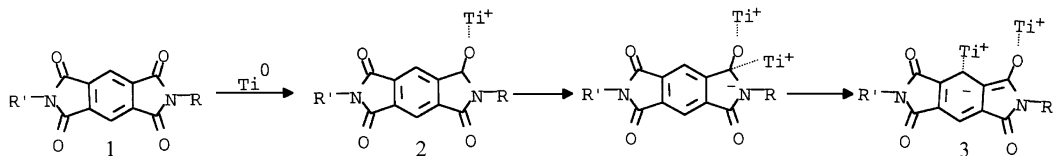


图 4 钛原子与聚酰亚胺(PMDA-OAD)的两步作用

导电聚合物为目标的发光二极管(light-emitting diodes, LED)的研究<sup>[18,20,71~76]</sup>,面临的重要问题是聚合物半导体和金属接触的界面问题。金属/聚合物接触的一般行为(如电阻等)可由其电性质(功函、p-或n-型掺杂、价带能和导电带能等)来评价和预测,但真实的界面性质则同样强烈地受两种材料化学相互作用的影响。Lazzaroni 等将聚合物膜表面一层一层地蒸涂铝或钙,每层沉积后聚合物/金属界面的性质由 XPS 和 UPS(超紫外光电谱)跟踪测试,并进一步研究了模型低聚物多烯(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)与铝的化学结合方式,发现铝与聚合物骨架发生共价键合而钙则是对共轭聚合物掺杂作用<sup>[76]</sup>。

### 3.2 金属对聚合物基体的影响

金属盐与聚合物主链和侧基的反应已有许多报道<sup>[77~79]</sup>,如 Okieimen 等对橡胶油衍生金属皂

对 PVC 脱氯反应的影响的研究<sup>[77]</sup>、Troev 等对含金属离子聚对苯二甲酸乙二酯的制备研究<sup>[78]</sup>等都很具启发性。但最令人关心的还是金属离子对聚合物降解反应的影响<sup>[79]</sup>,它涉及到聚合物与金属离子共存于复合材料中的可行性。Allan 等<sup>[79]</sup>出于他们应用的目的,将  $\alpha$ 萘红( $\alpha$ naphthyl red,  $C_{16}H_{13}N_3$ )与钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、铜(Ⅱ)的络合物添加与 PVC 中作为着色剂。发现  $\alpha$ 萘红的钴镍络合物与 PVC 的复合物在 170℃ 经 5min 的热处理下就表现出极差的热稳定性,此时样品逐渐变黑、表面组织呈现明显的破坏,但在 140℃ 下该样品不发生变化。

Day 等<sup>[80]</sup>系统地研究了金属铜、氯化铁等存在时对聚丙烯(PP)、ABS 树脂、聚氨酯(PU)和聚氯乙烯(PVC)的热降解的影响,发现在通常情况下,金属或金属离子对热降解有催化作用,最为明显的是对 PP 的热降解的影响。实验结果表明,在金属或金属离子的添加量为 5%(wt)(例如铜)、升温速度 5℃/min 时,PP 热失重 10% 的温度降低 26.2℃,表观活化能从(138.1±3.8) KJ/mol 减小到(113.6±7.7) KJ/mol;ABS/铜的热降解加重甚微;PU 的热降解分两步,第一步生成异氰酸酯和氨基,第二步是生成低分子量含氮活性种,该复合体系中,铜对第一步的影响甚微,对第二步作用明显,使表观活化能从(181.6±2.1) KJ/mol 降到(152.7±7.4) KJ/mol;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在对上述聚合物的热降解均会加剧;至于 PVC/铜体系的热降解在 5%(wt) 铜的添加量时,Day<sup>[80]</sup>的结果表明热降解变化不大,但当铜在 PVC 中的添加量较高时(如大于 25%wt),PVC 的热裂解温度发生明显的下降。

聚 4-乙烯基吡啶(PVP)与铜[Cu(Ⅱ)]、钴[Co(Ⅱ)]和镍[Ni(Ⅱ)]的氯化络合物的稳定性<sup>[81]</sup>的研究表明,由于铜、镍和钴盐的存在,使 PVP 的热降解起始温度从 380℃ 降至 330℃<sup>[81]</sup>。

离子状态钴、镍、铜等过渡金属与 PVC、PAN、聚氨基吡啶等带有配位官能团的聚合物形成络合物。Allan<sup>[82]</sup>等通过卤素和硫氰基过渡金属络合物的光谱性质和磁性质研究,讨论了过渡金属对 PVC 性能的影响。以过渡金属络合物(氨基吡啶的热乙醇溶液和金属卤化物热乙醇溶液以 2:1 的摩尔比混合,用乙醇和二己醚洗涤,而后用 CaCl<sub>2</sub> 干燥)作为试剂,将 PVC(100 份)、邻苯二甲酸二辛酯(50 份)、稳定剂(6 份)、硬脂酸钙(0.5 份)和上述过渡金属络合物(3 份)制得复合体系。该试样的性能表明:除 Cu(4ampy)Cl<sub>2</sub> 使试样变黑外,其余均表现为良好的热稳定性;2-和 3-取代的镍化合物有较好的耐酸耐碱性,且以 Ni(3ampy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 更优,但所有的样品浸在无离子水中 28 天后性能变坏。

## 4 结论

聚合物基金属复合材料是复合材料学的一个重要分支,学科体系已初有门目,如在认识基体聚合物的作用、设计金属第二相的形态结构、以及金属相对聚合物基体性质的影响都得到了较好的发展,作为该领域的研究热点问题——聚合物基纳米金属复合材料也一跃而起,成为功能材料,特别是高性能的光、电、磁材料等开发应用的主角。

## 5 参考文献

- 1 吴人洁.材料科学与工程,1984,(4):1~3
- 2 国家自然科学基金委员会,高分子材料科学.北京:科学出版社,1995,36
- 3 朱光亚.科技中国人.1996.5:3~7
- 4 石川欣造,泽冈,昭等.开拓未来的新材料.北京:冶金工业出版社,1989,102
- 5 Bhattacharya S K. Metal-Filled Polymers: Properties and Applications, Marcel Dekker, In New York and Basel, 1986, 27
- 6 Kusy R P, Coracliussu R D. Polymer Engineering and Science, 1975, 15, 107

- 7 Marshall D W, Agarwal J C. *WS*, 3, 983, 075. 1976
- 8 陶婉蓉, 吴叙勤, 张元民等. 高性能聚合物基复合材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1989, 4~171
- 9 Jouve C, Julien D, Remaki B. *Synthetic Metals*, 1994, 66, 197~202
- 10 Tang J, Chu X, Gao X, Zhao W. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61, 1773~1779
- 11 Freeman R G, Grabar K C, Allison K J. *Science*, 1995, 267, 1629~1632
- 12 Golden J H, Disalvo F J, Frechet J M J. *Science*, 1996, 273, 782~784
- 13 Nishizawa M, Menon V P, Martin C R. *Science*, 1995, 268, 700~702
- 14 Cabn R W. *Nature*, 1992, 591~592
- 15 Golden J H, Deng H, Dsalvo F J. *Science*, 1995, 268, 1463~1466
- 16 张兵临, 张兰, 马会中等. 功能材料, 1995, 26(6): 497~501
- 17 Shi G, Jin S, Xue G. *Science*, 267, 1995, 994~996
- 18 Service R F. *Science*, 267, 1995, 1918~1921
- 19 Cabin R W. *Nature*, 1996, 382, 405~406
- 20 Clery D. *Science*, 1994, 263, 1700~1702
- 21 Calvert P. *Nature*, 1996, 384, 311~312
- 22 姚康德, 许美萱等. 智能材料—21 世界的新材料. 天津: 天津大学出版社, 1996, 313
- 23 Rossetti R N S, Brus L E. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79, 1086
- 24 Jain R K, Lind R C. *Journal of Optical Society of America*, 1983, 73, 647
- 25 Schmitt-Rink S, Miller D A B, Chemla D S. *Physical Review*, 1987, 35, 8113
- 26 Wang Y. *Acc. Chemical Resources*, 1991, 24, 133
- 27 Higashida N, Kressler J, Yukioka S, Inoue T. *Macromolecules*, 1992, 15, 529
- 28 Acosta P L, Jurado J R. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 57, 431~437
- 29 Im S S, Lee J S, Kang E Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 45, 827~836
- 30 Im S S, Lee J S. *Synthetic Metals*, 1991, 41~43, 675~678
- 31 Fernandez A M, Nair P K. *Polymer Films*, 1992, 35, 459~471
- 32 Dalas E, Kolas S N, Vitoratos E, Sakkopoulos S. *Journal of Materials Science Letter*, 1993, 12, 497
- 33 Sakkopoulos S, Vitoratos E, Koklas S N, Dalas E. *Synthetic Metals*, 1995, 72, 177~180
- 34 Okamoto A, Nosaka T, Yoshitake M. *Thin Solid Film*, 1996, 281~282, 390~392
- 35 Boxman R L, Goldsmith S. *Thin Solid Film*, 1993, 236, 341~346
- 36 张桂环. 碳素, 1988, (1): 13~15
- 37 郑玉斌, 张善举, 柯扬船等. 功能高分子学报, 1997, 10, 42~45
- 38 Uribe F A, Valerio J, Gottesfeld S. *Synthetic Metals*, 1993, 55~57, 3760~3765
- 39 Lei J, Liang W, Marin R. *Synthetic Metals*, 1992, 47, 351~359
- 40 Sailor M J, Klavetter F L, Grubbs R H. *Nature*, 1990, 346, 155
- 41 唐建国. 高分子通报, 1995, 4, 227~233
- 42 周钰明, 吴长如, 陈超. 功能高分子学报, 1997, (1): 42~45
- 43 Houze F, Boyer L, Noel S. *Synthetic Metals*, 1994, 62, 207~216
- 44 Tanguy J, Viel P, Deniau G, Lecayon G. *Electrochemical Acta*, 1993, 38, 1501
- 45 Jouve C, Julien D, Remaki B. *Synthetic Metal*, 1994, 66, 197~202
- 46 Ulanski J, Jeszka K J, Tracz A, Kryszewski M. *Materials Science*, 1994, 10, 299
- 47 Kryszewski M, Jeszka K J, Ulariski J, Tracz A. *Pure Applied Chemistry*, 1984, 56, 355~368
- 48 Ulanski J, Tracz A, Kryszewski M. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1985, 18, 451
- 49 Ulanski J, Tracz A, Debue G, Deltour R. *Journal of Physics*, 1987, 20, 1512~1518
- 50 Nguyen A M T, Diaz A F. *Advanced Materials*, 1994, 11, 858
- 51 Ziolo R F. *Science*, 1992, 257, 219
- 52 Reetz M T. *Science*, 1995, 267, 367

53 Hagelt A, Gratzek M, Chemical Review, 1995, 95: 49

54 Sankaran V, Yue J, Cohen R E, Schrock K R, Silbey R J. Chemical Materials, 1993, 5: 1133

55 Bloemer M J, Hous J W, Ashley P R. Journal of Optical Society of America: B, 1990, 7( 5) : 790

56 Otto A, Bormemann T, Erturk U, Mrozek I, Pettenkofer C. Surface Science, 1989, 210: 363

57 Siegel R W. Material Science and Engineering: B, 1993, 19: 37

58 Lewis L N. Chemical Review, 1993, 93: 2693

59 Ziolo R F. Science, 1992, 257: 219~223

60 Zakhidov A A, Araki H, Tada K, Yoshino K. Synthetic Metals, 1996, 77: 127~137

61 Araki H, Zakhidov A A, Tada K, Yakushi K, Yoshino K. Synthetic Metals, 1996, 77: 291~297

62 林鸿溢. 纳米科学技术的进展. 1996, 2( 2) : 49~54

63 Brus L. Applied Physics: A, 1991, 53: 465

64 Hoyer P, Eichberger R, Weller H. Ber Bunsenges Physical Chemistry, 1993, 97: 630

65 Mahamuni S, Bendre B S, Leppert V J, et al. Nanostructured Materials, 1996, 7( 6) : 659~666

66 Bahnmann D W, Kormann C, Hoffmann M R. Journal of Physical Chemistry, 1987, 91: 3789

67 Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin D J, Whyman R. Journal of Chemical Society: Chemical Communication, 1993, 96

68 Gonsalves K E, Carlson G, Chen X, et al. Nanostructured Materials, 1996, 7( 3) : 293~303

69 Burkstrand J M. Journal of Applied Physics, 1981, 52: 4795

70 Pireaux J J. Synthetic Metals, 1994, 67: 3946

71 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539

72 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Nature, 1992, 357: 477

73 Grem G, Ledisky G, Ullrich B, et al. Advanced Materials, 1992, 4: 36

74 Ggreenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. Nature, 1993, 365: 628

75 Azzaroni R L, Logdlund M, Calderone A, Bredsa J L. Synthetic Metals, 1995, 71: 2159~2162

76 Lazzaroni R, Parente V, Fredriksson C, Bredas J L. Synthetic Metals, 1996, 76: 225~228

77 Okieimen F E, Ebhoaye J E. Polymer Journal, 1992, 28( 11) : 1423~1425

78 Troev K, Kisiova T, Grozeva A, Borisov G. Polymer Journal, 1993, 29( 11) : 1499~1504

79 Allan J R, Binnie N. Polymer Journal, 1991, 27( 10) : 1035~1038

80 Day M, Cooney J D, Mackinnon M. Polymer Degradation and Stability, 1995, 48: 341~349

81 Khairou K S. Polymer Degradation and Stability, 1994, 46: 315~318

82 Jose-Luis S, Hughes-Dillon M K. Polymer Degradation and Stability, 1994, 46: 241~246

83 Allan J R, Baillie G M, Bowley H J, Gerrard D L. European Polymer Journal, 1988, 24( 12) : 1149~1153

## Novel Development in Polymer-Based Metal Composite Materials

Tang Jianguo<sup>1,2</sup>, Hu Keao<sup>1</sup>, Liu Haiyan<sup>2</sup>, Guo Dong<sup>2</sup>, Zhou Yiqin<sup>3</sup>, Wu Renjie<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Composite Materials, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

(<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071)

(<sup>3</sup> Department of Applied Chemical, Qingdao University, Qingdao 266071)

**Summary** In this paper, the definition, function of polymer matrix, morphological structure of metal phase, interaction between polymeric and metallic phases were expatiated. The design, preparation, properties, and applications of the layer, multilayer, and nano composites were reviewed preferentially.

**Key words** Polymer, Metal, Composite, Optic, Nano  
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>