

综 述

低维聚合物纳米材料的自组装制备、性能及应用

赵振荣¹, 王立^{1*}, 王剑峰^{1,2}

(1. 浙江大学材料与化工学院, 聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027;

2. 宁波工程学院, 宁波 315011)

摘要:特殊的聚合物可以通过分子间识别或分子间相互作用, 自发地聚集成一定的分子结构或构筑成具有特殊结构和形状的聚集体, 从而使其具有特殊的功能。这类自组装体系在微电子、新材料及生物医药等领域展现出了巨大的应用前景, 已受到广泛关注。本文综述了低维聚合物纳米材料的自组装制备方法、性能和应用的最新进展。

关键词:聚合物; 纳米材料; 纳米结构; 自组装

引 言

聚合物纳米材料是指至少一维尺寸在 1~100nm 以内的聚合物。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), 可以通过分子识别, 或通过氢键、静电相互作用、疏水亲脂作用、范德华力等非共价键作用或共价键作用, 自发地聚集成具有特殊结构和形状的集合体。通过分子的这种自组装行为, 可在纳米尺度上控制聚合物分子组装成层状、管状、螺旋状等特殊结构, 有望作为有特殊光、电、磁特性的纳米电子元器件或特殊功能的纳米反应器、纳米生物容器等。这一类的聚合物纳米材料, 在微电子、新材料及生物医药等领域具有巨大的应用前景。聚合物纳米材料的自组装有不同的分类方法: 按组成可分为有机高分子自组装、有机高分子/无机物复合结构自组装等; 按超分子结构相互作用可分为静电吸引、共价键^[1]、配位键、氢键自组装等; 按自组装形式可分为可逆自组装、伴随化学反应的自组装、交联组装^[2]; 或按形成的聚合物纳米空间结构可分为准零维、一维、二维、三维自组装。本文将综述低维聚合物纳米材料的自组装制备、性能和应用。

1 准零维聚合物纳米结构(分散粒子)的自组装制备、性能及应用

自 20 世纪 80 年代初 Stoffer 等^[3]首次报道了利用微乳液聚合法制备小尺寸、均匀分散的聚合物乳胶粒以来, 人们对聚合物纳米分散粒子的制备及应用已有了较多的研究^[4]。而更多的兴趣则是通过不同途径, 采用分子自组装方法制备各种球形纳米分散粒子, 如“长发型”、“平头型”、中空结构或多层结构等(见表 1)。

具有氢键相互作用的不同聚合物 A、B, 可直接在选择性溶剂中自发形成纳米尺度的胶束; 或先在 A、B 的共同溶剂中通过氢键作用形成“接枝络合物”, 然后在另一种选择性溶剂中自组装形成具有核-壳结构的纳米胶束结构^[5](见表 1, a), 从而避开了复杂的嵌段共聚物或接枝共聚物的制备过程。例如, 将聚 4-乙烯基吡啶(P4VP)和端羧基聚苯乙烯(CPS)溶于氯仿溶液, 通过 CPS 的羧基与 P4VP 的吡啶基间氢键作用形成“接枝”共聚物, 加入一定量的甲苯, 可制得直径约 30nm 的胶束^[6]; 将聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)与磺酸化聚苯乙烯(suPS)溶于四氢呋喃(THF)溶液, 形成“接枝”聚合物, 再加入癸烷, 可制得以 P2VP 为核的纳

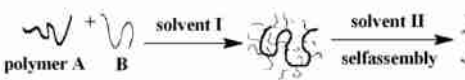
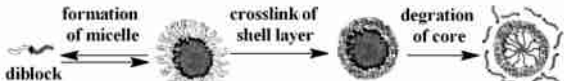
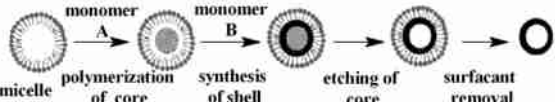
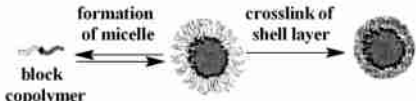
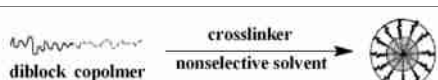
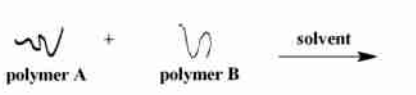
基金项目:浙江省科技计划项目(2004C34005); 宁波市科技计划项目的资助(2003A62027);

作者简介:赵振荣(1971-), 男, 浙江东阳人, 博士研究生, 研究方向为功能高分子材料和烯烃配位聚合。

* 通讯联系人

米胶束^[7](如图 1 所示)。

表 1 各种纳米胶束的合成
Table 1 Scheme of synthesis of micelles

Structure	Type	Scheme of synthesis	Examples	Ref.
	hairy		p(P4VP)- <i>b</i> -p(CPS) (core) (shell) chloroform as solvent I toluene as solvent II	6
			PEO- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PEO (shell) (core) water as solvent	7
	crew-cut		PEO- <i>b</i> -PBLA (shell) (core) DMSO or DMAc as solvent	7
	shaved hollow		PI- <i>b</i> -PAA	8
			PS hollow-sphere MMA as monomer A PS as monomer B	9
	shell crosslinked		PI- <i>b</i> -DPE- <i>b</i> -PAA 2,2'-(ethylenedioxy)bis (ethylamine) as crossliner	10~13
	core crosslinked		PS- <i>b</i> -P4VP 1,4-dibromobutane as crosslinker DMF as solvent	14
	hollow		PI+P4VP chloroform as solvent	15
	core/crosslinked innerlayer/corona		PEO- <i>b</i> -GMA- <i>b</i> -DEA DVS as crosslinker	16
	surface-shaved		PS- <i>b</i> -PI heptane as solvent	17

表中:CPS: carboxylic polystyrene; DMAc: *N,N*-dimethyl acetamide; DMSO: dimethyl sulfoxide; DVS: divinyl sulfone; PAA: poly-acrylic acid; PI: poly-isoprene; PS: polystyrene

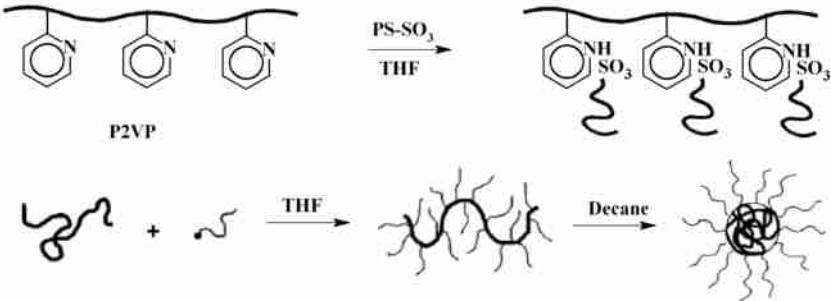


图 1 非共价键作用形成的聚合物胶束的自组装

Figure 1 Scheme of self-assembly of micelles with polymer A and B by non-covalent bonds

Li 等^[18] 利用含氨基的水溶性聚合物链与甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)进行接枝共聚(如图 2 所示),将原位生成的亲水性长链分子通过自组装形成以 PMMA 为核的核/壳型纳米胶束。

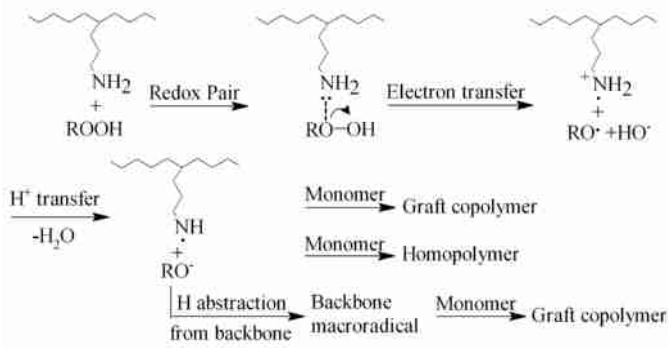


图 2 含氨基的水溶性聚合物链与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚的机理

Figure 2 Proposed mechanism for the graft copolymerization of MMA from water-soluble polymers containing amino groups

对嵌段共聚物,由于溶剂对不同嵌段的选择性作用,或因其它因素(如温度、pH 值等)影响,造成嵌段间热力学不相容性;同时由于嵌段间化学键的存在,使嵌段共聚物在溶剂中发生自组装^[19],可形成有特征性的核壳结构的准零维纳米级聚集体。通过改变嵌段共聚物某一嵌段的性质^[20]或各嵌段的相对长度,或溶剂性质,均可改变纳米粒子的聚集状态和形状;通过对共聚物某一嵌段的选择性交联,可以提高胶束的稳定性,形成特殊形态的胶束结构;通过在某一嵌段上接上特殊基团,使其表面功能化^[21]或具有识别功能^[22]。

Zhou 等^[20] 的研究表明,聚环氧乙烷-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚 1,2-丁二烯(PEO-*b*-PS-*b*-PB)三嵌段共聚物的两个疏水性嵌段能在水中均匀混合形成核,亲水性嵌段向外伸展形成壳,形成核壳型结构纳米胶束;而全氟正己烷的碘化物对其中的聚 1,2-丁二烯嵌段进行选择性氟化形成的共聚物(PEO-*b*-PS-*b*-PF)在水中能形成核/中间层/外层三层结构的扁球形结构(如图 3 所示)。

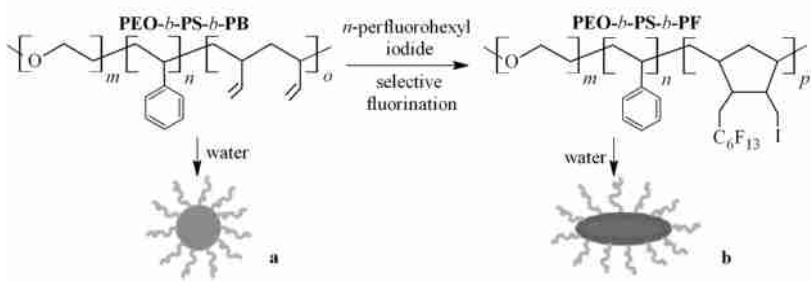


图 3 核壳型纳米胶束(PEO-*b*-PS-*b*-PB)向扁球形纳米胶束(PEO-*b*-PS-*b*-PF)的形态转变

Figure 3 Scheme of morphological transition from (a)a core-corona spherical micelle formed by PEO-*b*-PS-*b*-PB to (b) a core-shell-corona oblate elliptical micelle formed by PEO-*b*-PS-*b*-PF

利用嵌段共聚物的自组装,还可制备有机/无机复合纳米粒子。Koh 等^[23] 首先合成了亲水性嵌段;它的自由端带有数个受保护的硅氧烷基团的双亲性嵌段共聚物,然后将双亲性嵌段共聚物自组装形成纳米胶束粒子;最后利用最外层硅氧烷基团的反应性,在胶束表面覆盖上 SiO₂,制得无机/有机复合纳米粒子(如图 4 所示)。

虽然从表面自由能角度来看,聚合物自组装形成的纳米胶束的形状应为球形,但鉴于嵌段共聚物各嵌段的相对长短的不同及溶剂性质的差异,球形纳米胶束可转变成盘状、囊泡状或形成棒状结构。Hillmyer 等^[24] 认为,随着 Flory-Huggins 作用参数(χ)的增加,超强分离区(super-strong segregation regime)增大,当 χ 大到一定值时,界面应力占主导地位,球形胶束逐渐变为扁球形、曲滚球形及平板形(如图 5 所示);Borisov^[27] 提出的“平均场理论”(mean field theory)认为,如果在离子化嵌段共聚物形成的平头型球状

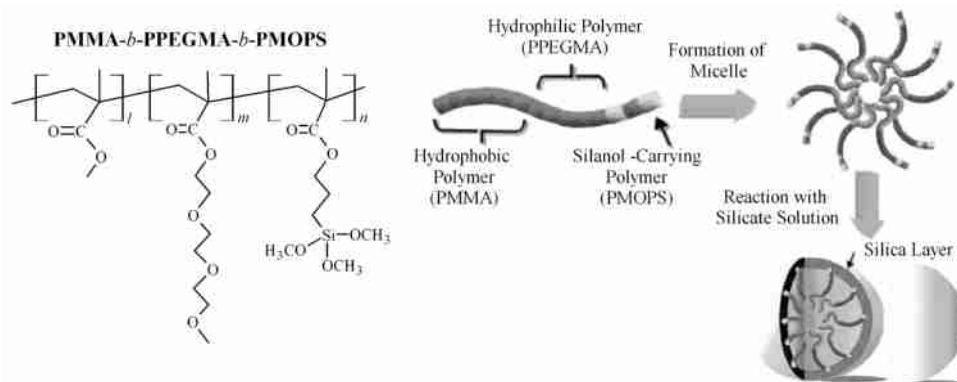


图 4 PMMA-*b*-PPEGMA-*b*-PMOPS 三嵌段共聚物制备无机/有机复合纳米粒子示意图

Figure 4 Strategy for the synthesis of an organic/inorganic hybrid nanocapsule with PMMA-*b*-PPEGMA-*b*-PMOPS triblock copolymer

胶束溶液中增加盐的浓度或降低离子化嵌段的离子化程度,则由于非离子化核嵌段构象熵的增加,球形胶束会转化为柱状结构或平板型结构;Hou 等^[25]研究发现,对利用三羰基(2,2'-二吡啶基)铼的高氯酸盐对聚苯乙烯-*b*-聚 4 乙烯基吡啶(PS-*b*-P4VP) 进行功能化制得的一系列三嵌段共聚物(如图 6 所示)在甲醇-二氯甲烷溶液中形成球状、盘状及棒状胶束;聚苯乙烯-*b*-聚 4-乙烯基吡啶(PS-*b*-P4VP)^[25]也有类似行为;聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸共聚物(PS-*b*-PAA)形成的胶束可在球状/棒状间相互转化^[26]。



图 5 纳米胶束的形态变化 (a)球形 (b)扁平状 (c)盘状 (d)棒状

Figure 5 Morphological transition of micelle from (a)spherical to (b)oblate, (c)disklike, and (d)flat sheet

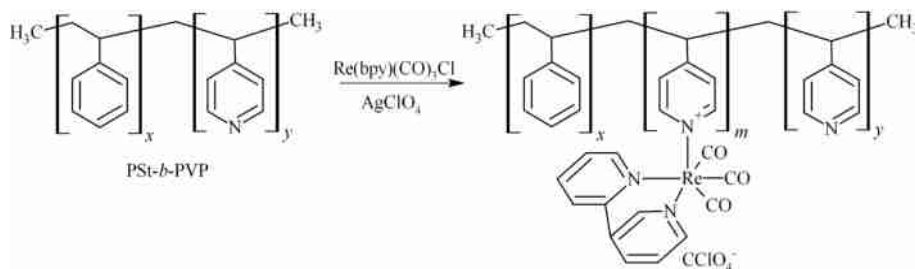


图 6 系列三嵌段共聚物的合成

Figure 6 Scheme of synthesis of a series of tri-block copolymers

利用核壳结构聚合物纳米胶束内核的亲油性及其壳体的亲水性,可将其作为亲油性较好亲水性较差药物的容器,已被广泛用作给药载体^[8,28,29],以直接将药物输送到靶细胞。药物的负载可通过直接溶解法或渗析法(如图 7 所示)来实现。此外,在胶束壳体嵌段聚合物上接上功能化基团(如带电基团、极性或非极性基团或单克隆抗体),还可形成靶向,使聚合物纳米粒子具有靶器官、靶组织和靶细胞所要求的选择性。

聚合物纳米胶束也可用作纳米级反应器^[30,31](如图 8 所示),用以制备粒径分布窄、粒径可控、分布均匀的金属、无机非金属纳米粒子^[32],或进一步用作高分散的负载型催化剂。Liu 等^[17]利用原子转移自由基聚合直接合成聚环氧乙烷-*b*-甘油异丁烯酸单酯-*b*-2-二乙胺-乙基异丁烯酸酯(PEO-*b*-GMA-*b*-DEA)及聚环氧乙烷-*b*-2-羟基乙基异丁烯酸单酯-*b*-2-二乙胺-乙基异丁烯酸酯(PEO-*b*-HEMA-*b*-DEA)三嵌段共聚物,在水溶液中通过调节 pH 值形成“洋葱状”胶束,并将其作为纳米级反应器制备了平均粒径为 1-5nm 的

金纳米颗粒;Bronstein 等^[33] 制备了用聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶(PS-*b*-P4VP)嵌段共聚物胶束负载的 Pd、PdAu、PdPt、PdZn 等纳米级金属催化剂。

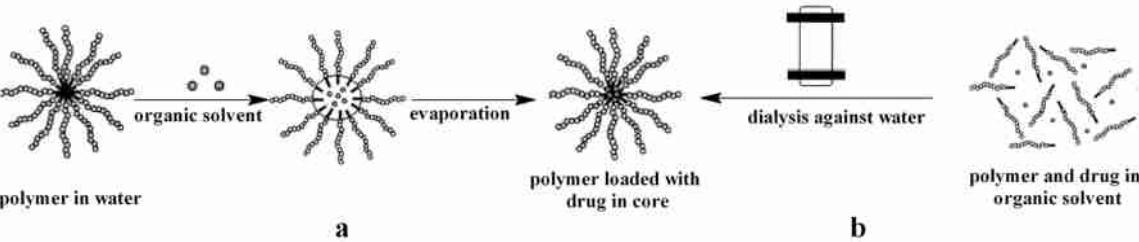


图 7 核壳结构聚合物纳米胶束负载药物示意图

(a)直接溶解法(b)透析法

Figure 7 Scheme of the loading of drug in block polymer micelles through

(a) dissolving and evaporation; and (b) dialysing against water of solution^[30]

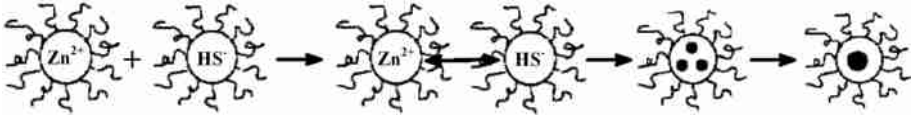


图 8 聚合物纳米胶束反应器合成 ZnS 纳米粒子示意图

Figure 8 Scheme of synthesis of ZnS nanoparticles using reverse micellar reactors^[31]

2 一维聚合物纳米结构(纳米线、纳米管)的自组装制备、性能及应用

Minatti 等^[18, 34] 利用环状嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚异丙烯(PS-*b*-PI)在正庚烷中自组装形成葵花状的以 PS 为核的核-壳结构胶束。在胶束浓度较高时,由于胶束核-核相互作用,胶束进一步组装成线状结构。直径约 30nm,长度达 1μm 的聚合物纳米线(如图 9a 所示)。Dalhaimer 等^[35] 利用聚环氧乙烷-*b*-聚丁烯(PEO-*b*-PEE)及聚环氧乙烷-*b*-聚丁二烯(PEO-*b*-PB)^[46] 分别形成了纤维状胶束(如图 9b 所示)。



图 9 环状 PS-*b*-PI 共聚物和(b)PEO-*b*-PEE 及 PEO-*b*-PB 共聚物自组装形成线状胶束示意图

Figure 9 Schematic model of wormlike micelle formed by (a) looped PS-*b*-PI copolymer^[18];

and (b) diblock copolymers PEO-*b*-PEE and PEO-*b*-PB in water^[35]

某些特殊单体在质子酸掺杂作用下,可以将自身体系作为模板进行自组装,形成具有纳米结构的聚合物。如利用 α-萘磺酸(α-NSA)^[36]、偶氮苯磺酸(ABSA)^[37]、水杨酸(SA)^[38]或樟脑磺酸(CSA)^[39]等质子酸掺杂作用,对苯胺进行自组装掺杂聚合。由于氢键的作用,掺杂剂/单体苯胺起到了模板的作用,使聚苯胺一维分子链卷曲而成纳米管结构。其尺寸与单体/掺杂剂的比例及掺杂剂的浓度有关^[37]。

最近,Liu 等^[40, 41] 首先利用高电流密度在基板上沉积大量的沉积核,然后逐步降低电流密度,通过控制苯胺在这些沉积核上的沉积和生长,在基板上得到规则、取向排列的聚苯胺纳米线。

Fenniri 等^[42] 研究发现,以甲醇为溶剂,化合物 1 在一定条件下可自组装形成花状纳米管结构(如图 10 所示)。加入手性氨基酸前体(*L*-Ala),通过与化合物 1 的冠醚部分的静电作用,可形成手性纳米管,甚至可制备性能可调的手性光学性质的螺旋形纳米管。

通过聚合物单体在多孔性(孔径为纳米级)膜模板孔壁上的自组装聚合,然后将模板溶解去除,即可得到聚合物纳米管。例如,利用多孔性 Al₂O₃ 模板^[43] 直接插入到含丙烯腈单体和引发剂的溶液中,可制

得聚丙烯腈的纳米管。

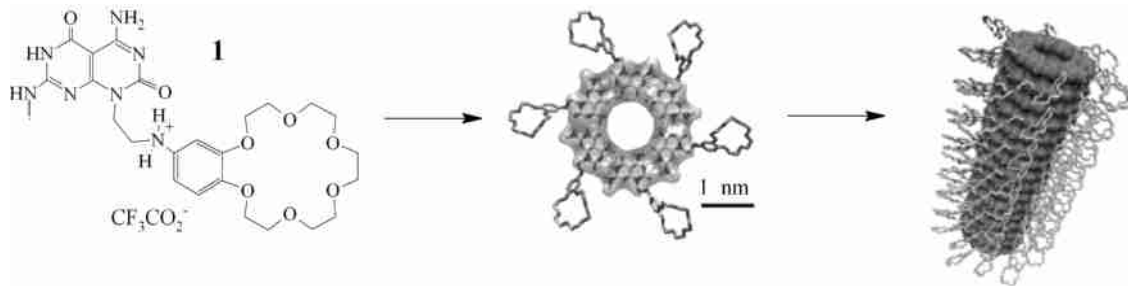


图 10 化合物 1 自组装形成花状纳米管结构示意图

Figure 10 Hierarchical self-assembly of compound 1 into a six-membered supramacrocycle and resulting nanotube, side views

与此相反,利用聚合物纳米纤维作模板,在纤维外层自组装聚合不同聚合物,形成核鞘结构,然后利用溶剂萃取法或热解法将模板(核)去除,同样可制得聚合物纳米管。最近, Hou 等^[44]先用电纺丝(electrospin)的方法分别制得直径为数纳米的聚苯胺(PA)、聚月桂胺(PLA)聚合物纤维,然后通过化学气相沉积,在表面生成聚对亚苯基二甲基(PPX),分别形成 PA/PPX 及 PLA/PPX 的核鞘结构,最后,分别用氯仿和甲酸作为溶剂进行萃取,去除核部分的 PA 或 PLA,得到 PPX 聚合物纳米管。

将模板复制技术及层-层组装技术相结合^[45],可制备具有同轴聚合物包覆的金属纳米导线或纳米管。以多孔膜为基体材料,在其纳米级微孔壁上进行模板复制与层-层自组装,形成聚合物/无机物的多层复合膜。如果将基体材料溶解,并可得到多层复合膜的纳米管结构(如图 11a 所示);如果在多层复合膜形成的纳米微孔内进行金属沉积后,再将基体材料溶解,就可得到具有同轴结构、外层包覆聚合物的纳米金属导线(如图 11b 所示)。利用这种方法很容易将不同纳米金属线连接起来,或制造出金属纳米线段与金属氧化物纳米线段相连接的具有整流功能的纳米二极管^[45]。

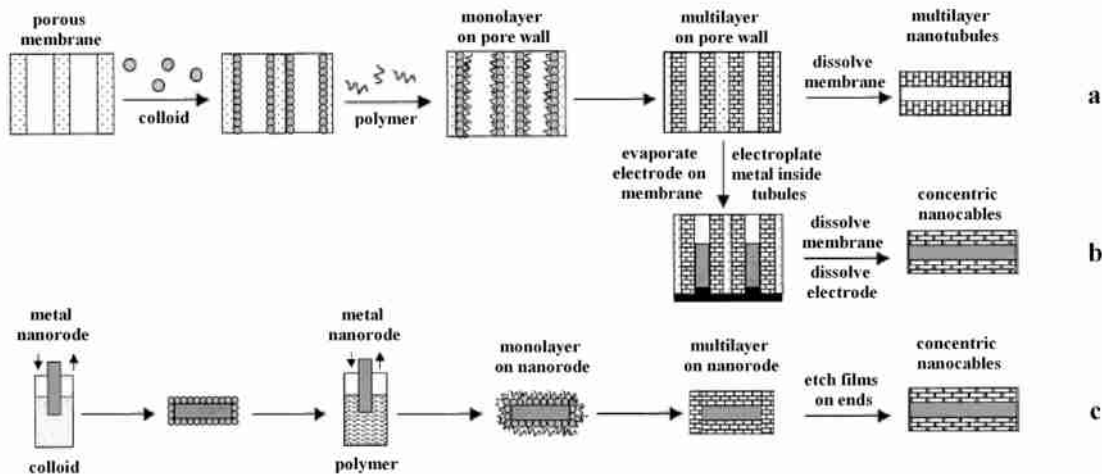


图 11 模板复制及层-层组装技术相结合制备半导体/聚合物多层复合纳米管(a)及同轴聚合物包覆的金属纳米管(b, c)

Figure 11 Scheme of the synthesis of (semiconductor/polymer) multilayer nanotubes (a), and concentric metal/(semiconductor/polymer multilayer) cables(b, c) by combined membrane replication/layer-by-layer assembly approach^[45]

如果先制得纳米金属导线,然后在纳米金属导线表面自组装包覆多层聚合物复合膜,同样可制得同轴纳米复合导线(如图 11c 所示)。

谢毅等^[47, 48]提出软-硬模板转换法制备同轴无机半导体/高分子纳米电线的方法。使双亲性聚合物单体在水溶液中形成胶束结构,亲水头以氢键连接形成中空的柱状超分子结构(软模板),经聚合形成聚合物(硬模板);而水溶液中的离子被限制在柱状超分子和聚合物形成的亲水性内腔,定向生长为纳米线,最

终形成无机化合物为轴、聚合物为鞘的同轴纳米导线。例如,在水溶液中,醋酸乙烯酯(AVC)在氢键作用下形成中空柱状超分子结构,并在 γ 射线诱导下经自由基聚合为聚醋酸乙烯酯(PAVc);而溶液中的 Cd^{2+} 、 SeO_3^{2-} 被限制在AVC及PAVc形成的亲水性内腔定向生成CdSe,最终制得CdSe/PVAc^[49]纳米导线;也有制备具有核/鞘结构的PbS/PVAc^[47]纳米导线的报道。

利用嵌段共聚物在适当溶剂中自组装形成核-鞘柱状纳米结构,然后将金属离子负载到柱状结构的核部位^[50]或鞘部位^[51],然后将金属离子还原,可分别制备金属内芯外包聚合物的同轴纳米导线和聚合物内芯外包金属层的纳米导线。

Djalali等^[50]在聚苯乙烯-*b*-聚乙烯基-2-吡啶共聚物(PS-*b*-P2VP)的端基接上异丁烯酰基,经聚合形成P2VP为核、PS为壳的双极性核鞘结构。在甲苯或二氯甲烷溶液中将 HAuCl_4 负载到其核中,并利用电子束、紫外光或化学还原剂对贵金属离子进行还原,可在柱状结构中心形成金纳米线(如图12a所示);而Fahmi等^[51]则利用聚苯乙烯-*b*-聚乙烯基-2-吡啶共聚物(PS-*b*-P4VP)自组装形成一维纳米胶束,然后将Pd离子吸附在壳层P4VP,通过还原与配位,形成表面为Pd、聚合物为芯的导线(如图12b所示)。

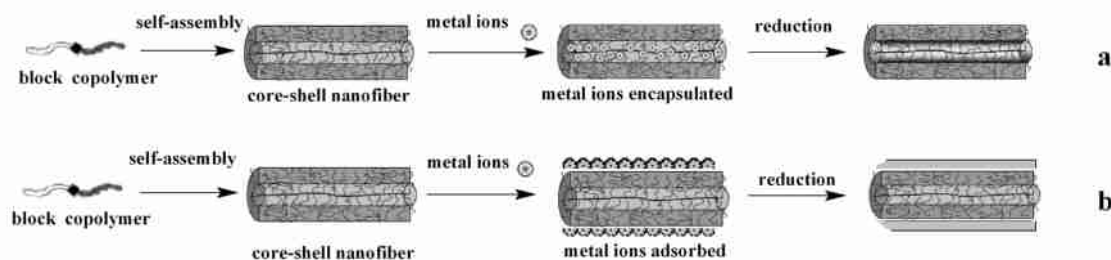


图12 纳米导线形成示意图

(a)核鞘型(Au为核);(b)核鞘型(Pd为鞘)

Figure 12 Illustration of the concept for nanowire formation

(a)Core-shell cylindrical brushes with a P2VP core and PS shell are loaded with HAuCl_4 , subsequent reduction yields

a one-dimensional gold phase within the brush^[50], (b)Core-shell cylindrical brushes with a PS core

and P4VP shell are adsorbed with Pd ions, subsequent reduction and complexation yields Pd phase on the outlayer of the brush^[51]

利用开环聚合方法可方便地得到烷基化金属化合物的聚合物,如聚二茂铁及其衍生物^[53],利用阴离子开环聚合方法可进一步得到含金属化合物的嵌段共聚物。在选择性溶剂中,嵌段共聚物可形成稳定的柱状胶束。除去溶剂,利用电子束和等离子体刻蚀,可得到目前用其它方法无法得到的具有导电性或磁性能的陶瓷纳米线。

Manners研究小组报道了嵌段共聚物如聚二茂铁二甲基硅烷-*b*-聚二甲基硅氧烷(PDMFS-*b*-PDMS)^[54]及聚异戊二烯-*b*-聚二茂铁二甲基硅烷(PI-*b*-PDMFS)^[55],在选择性溶剂(如正己烷)中可自组装形成PDMFS为核的圆柱形蠕虫状纳米胶束。核的晶化作用促使其形成柱状纳米胶束(如图13b所示)^[55]。在去溶剂后,这些内芯含铁的实心棒状结构可以用作自绝缘的纳米导线,从而开辟了将金属嵌于聚合物形成绝缘纳米导线的新领域^[56]。Manners等^[57]还报道了一系列类似结构的嵌段共聚物,如聚异戊二烯-*b*-聚茂硅烷(PI-*b*-PFS)^[58]、聚二茂铁硅烷-*b*-聚二甲基硅氧烷(PFS-*b*-PDMS)、聚苯乙烯-*b*-聚茂硅烷(PS-*b*-PFS)等,此类嵌段共聚物在特殊溶剂形成的纳米结构与共聚物中不同嵌段的相对长度^[59,63]及溶剂体系的温度^[60]有关。对于PFS-*b*-PDMS,随着嵌段长度比例的不同^[55,59,63]或体系温度变化^[60]可形成棒状结构或中空的长管结构。

Zhang等^[38]在氧化剂存在条件下,利用水杨酸(SA)作掺杂剂对苯胺(aniline)进行掺杂聚合,SA/aniline起到了模板的作用,在一定的掺杂剂/单体比例下,苯胺自组装聚合形成聚苯胺的三维空心球结构(直径达1.5~3.1 μm)。

通过模板法可制得空心的聚合物球体(直径为微米级);进一步在空心球结构体系中加入适当单体,可在空心球内部发生聚合反应(如图14所示)。例如,Shi等^[61]以三聚氰胺-甲醛树脂为球形模板,经自组装聚合形成超薄的聚苯胺空心球;Dahne等^[62]分别以轻度聚合的三聚氰胺-甲醛树脂为球形模板,在球体

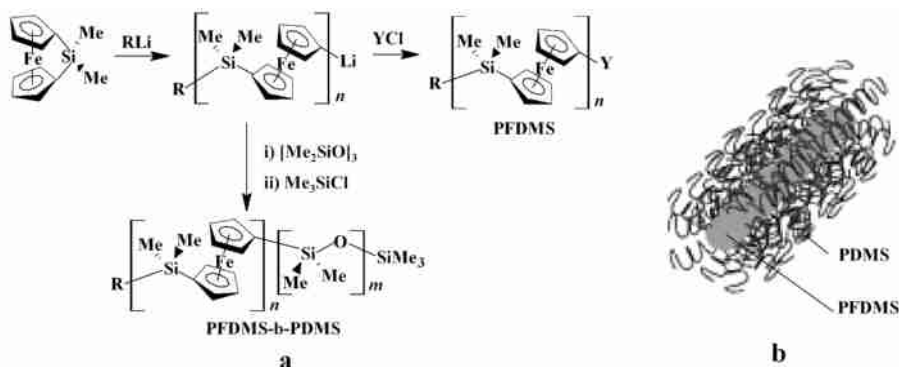


图 13 PFDMs-*b*-PDMS 共聚物的合成及在有机溶剂中自组装形成圆柱形蠕虫状纳米胶束示意图

Figure 13 Scheme of (a) the synthesis of block copolymer PFDMs-*b*-PDMS and (b) the structure of cylindrical PFDMs-*b*-PDMS micelles in organic solvent

表面覆盖聚苯乙烯磺酸(PSS)及聚丙烯胺盐酸(PAH)形成多层膜的空心球结构。如在空心球结构的溶液中加入单体, 单体渗入球体内部后在内部进行聚合(或共聚), 可形成组成更为丰富的纳米结构^[62]。

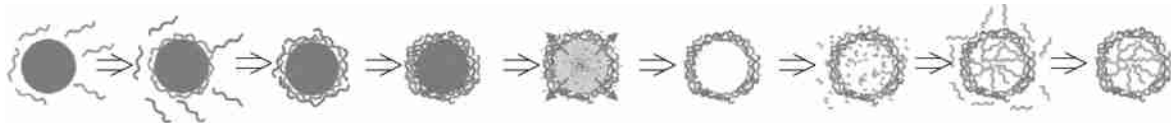


图 14 内充聚合物的球形胶束的制备

Figure 14 Scheme of capsule preparation and filling with polymers via a "ship in bottle" synthesis

3 总结与展望

综上所述, 近年来通过自组装方法制备聚合物纳米胶束、纳米导线、纳米管及三维结构纳米材料方面已取得较大进展, 并在进一步制造复合纳米材料或特殊功能材料方面取得了一些应用, 如制备金属或无机氧化物纳米颗粒或纳米催化剂; 制备纳米反应器、纳米药物输送载体; 制备特殊光、电、磁功能的半导体/聚合物材料; 制备金属(或半导体)/聚合物同轴纳米导线等, 为发展纳米器件提供了重要的基础材料。但同时也存在巨大的挑战, 特别是如何确保在分子尺度精确地控制聚合物纳米材料的结构, 以获得具有纳米效应的特殊功能, 以及聚合物纳米材料特殊性能的特征等方面尚有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Klok H A, Lecommandoux S. *Adv Mater*, 2001, 13(16): 1217~1229.
- [2] Ciferri A. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 1081~1120.
- [3] Stoffer J O, Bone T J. *J Disp Sci Technol*, 1980, 1: 37~45.
- [4] Riess G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1107~1170.
- [5] 朱蕙, 袁晓凤, 赵汉英, 刘世勇, 江明. *应用化学*, 2001, 18(5): 336~341.
- [6] Liu S Y, Zhang G Z, Jiang M. *Polymer*, 1999, 40: 5449~5453; Liu S Y, Jiang M, Liang H G. *Polymer*, 2000, 41: 8697~8702.
- [7] Orfanou K, Topouza D, Sakellariou G, Pispas S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2454~2461.
- [8] Allen C, Maysinger D, Adi Eisenberg. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 16: 3~27.
- [9] Huang H Y, Remsen E E, Kowalewski T, Wooley K L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3805~3806.
- [10] Jang J, Ha H. *Langmuir*, 2002, 18: 5613~5618.
- [11] Liu G J. *Mat Sci Eng C*, 1999, 10: 159~164.
- [12] Sanji T, Nakatsuka Y, Ohnishi S, Sakurai H. *Macromolecules*, 2000, 33: 8524~8526.
- [13] Ma Q G, Remsen E E, Kowalewski T, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4627~4628.
- [14] Chen D Y, Peng H S, Jiang M. *Macromolecules*, 2003, 36: 2576~2578.

- [15] Duan H W, Chen D Y, Jiang M, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 12097~12098.
- [16] Liu S Y, Weaver J V M, Save M, et al. *Langmuir*, 2002, 18, 8350~8357.
- [17] Minatti E, Viville P, Borsali R, Schappacher M, Deffieux A, Lazzaroni R. *Macromolecules*, 2003, 36, 4125~4133.
- [18] Li P, Zhu J M, Sunintaboon P, Harris F W. *Langmuir*, 2002, 18, 8641~8646.
- [19] 袁建军, 程时远, 封麟先. 高分子通报, 2002, (1), 6~15; 袁建军, 程时远, 封麟先. 高分子通报, 2002, (4), 9~28.
- [20] Zhou Z L, Li Z B, Ren Y, Hillmyer M A, Lodge T P. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 10182~10183.
- [21] Kawaguchi H. *Prog Polym Sci*, 2000, 25, 1171~1210.
- [22] Rosler A, Vandermeulen G W M, Klok H A. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 53, 95~108.
- [23] Koh K, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42, 4194~4197.
- [24] Hillmyer M A, Lodge T P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 1~8.
- [25] Hou S J, Man K Y K, Chan W K. *Langmuir*, 2003, 19, 2485~2490.
- [26] Burke S E, Eisenberg A. *Langmuir*, 2001, 17, 6705~6714.
- [27] Borisov O V, Zhulina E B. *Macromolecules*, 2003, 36(26), 10024~10036.
- [28] 查刘生, 高海峰, 杨武利, 蒋新国, 府寿宽. 高分子通报, 2002, (3), 24~32.
- [29] Lavasanifar A, Samuel J, Kwon G S. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54, 169~190.
- [30] La S B, Okano T, Kataoka K. *J Pharm Sci*, 1996, 85, 85~90.
- [31] 李艳, 张明侠, 赵斌, 张世民, 阳明书. 高分子通报, 2002, (1), 24~33.
- [32] Ahmed S R, Kofinas P. *Macromolecules*, 2002, 35, 3338~3341.
- [33] Bronstein L M, Chernyshov D M, Volkov I O, et al. *J Catal*, 2000, 196, 302~314.
- [34] Borsali R, Minatti E, Putaux J L, et al. *Langmuir*, 2003, 19, 6~9.
- [35] Dalhaimer P, Bates F S, Discher D E. *Macromolecules*, 2003, 36, 6873~6877.
- [36] 龙云泽, 陈兆甲, 张志明, 万梅香, 等. 物理学报, 2003, 52(1), 175~179.
- [37] Huang K, Wan M X. *Chem Mater*, 2002, 14, 3486~3492.
- [38] Zhang L J, Wan M X. *Adv Funct Mater*, 2003, 13, 815~820.
- [39] Long Y Z, Zhang L J, Ma Y J, Chen Z J, Wang N L, Zhang Z, Wan M X. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 938~942.
- [40] Liu J, Lin Y H, Liang L. *Chem Eur J*, 2003, 9(3), 604~611.
- [41] Liang L, Liu J, Windisch C F, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(19), 3665~3668.
- [42] Fenniri H, Deng B L, Ribbe A E. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 11064~11072.
- [43] Parthasarathy R V, Phani K L, Martin C R. *Adv Mater*, 1995, 7, 896-899.
- [44] Hou H Q, Jun Z, Reuning A, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 2429-2431.
- [45] Kovtyukhova N I, Martin B R, Mbindyo J K N, Mallouk T E, Cabassi M, Mayer T S. *Mat Sci Eng C*, 2002, 19, 255~262.
- [46] Lin E K, Gast A P. *Macromolecules*, 1996, 29, 4432~4441.
- [47] Qiao Z P, Xie Yi, Chen M, et al. *Chem Phys Lett*, 2000, 321, 504~507.
- [48] 谢毅. 无机化学学报, 2002, 18(1), 1~7.
- [49] Xie Y, Qiao Z P, Chen M, Liu X M, Qian Y T. *Adv Mater*, 1999, 11, 1512~1515.
- [50] Djalali R, Li S Y, Schmidt M. *Macromolecules*, 2002, 35, 4282-4288.
- [51] Fahmi A W, Braun H G, Stamm M. *Adv Mater*, 2003, 15, 1201~1204.
- [52] Nguyen P, Gomez-Elipe P, Mannes I. *Chem Rev*, 1999, 99, 1515~1548.
- [53] 王学杰, 王立. 化学进展, 2002, 14(6), 486~493.
- [54] Massey J A, Power K N, Mannes I, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 9533~9540.
- [55] Massey J A, Temple K, Cao L, Rharbi Y, Raez J, Winnik M A, Mannes I. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 11577~11584.
- [56] Mannes I. *Science*, 2001, 294, 1664~1666.
- [57] Ni Y, Rulkens R, Mannes I. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 4102~4114.
- [58] Cao L, Mannes I, Winnik M A. *Macromolecules*, 2002, 35, 8258~8260.
- [59] Raez J, Mannes I, Winnik M A. *Langmuir*, 2002, 18, 7229~7239.
- [60] Raez J, Tomba J P, Mannes I, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 9546~9547.
- [61] Shi X Y, Briseno A L, Sanedrin R J, Zhou F M. *Macromolecules*, 2003, 36, 4093~4098.
- [62] Dahne L, Leporatti S, Donath E, Mothwald H. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 5431~5436.
- [63] Raez J, Mannes I, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 10381~10395.

(下转第 69 页)

[30] Kwon S L, Park J H, Chung H, et al. *Langmuir*, 2003, 19(24) :10188.

[31] Park Y K, Park Y H, Shin B A, et al. *J Controlled Release*, 2000, 69(1) :97.

[32] Kim T H, Park I K, Nah J W, et al. *Biomaterials*, 2004, 25(17) :3783.

[33] Gao S Y, Chen J N, Xu X R, et al. *Int J Pharm*, 2003, 255(1—2) :57.

[34] Murata J I, Ohya Y C, Ouchi T. *Carbohydr Polym*, 1996, 29(1) :69.

[35] Murata J I, Ohya Y C, Ouchi T. *Carbohydr Polym*, 1997, 32(2) :105.

[36] Thanou M, Florea B I, Geldof M, et al. *Biomaterials*, 2002, 23(1) :153.

[37] Kim T H, Ihm J E, Choi Y J, et al. *J Controlled Release*, 2003, 93(3) :389.

[38] Liu W G, Yao K D, Liu Q G. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(14) :3391.

[39] Li F, Liu W G, Yao K D. *Biomaterials*, 2002, 23(2) :343.

[40] 周旭, 黄伟, 贺俊峰. *解放军药学报*, 2003, 19(4) :241.

[41] Mansouri S, Lavigne P, Corsi K, et al. *Eur J Pharm Biopharm*, 2004, 57(1) :1.

Advance in the Study of Chitosan and its Derivatives as Non-Viral Vectors

HUANG Jin, WANG Shi-long^{*}, SUN Xiao-yu, LI Wen-zhe, YAO Si-de
(*School of Life Science and Technology of Tong Ji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Recently chitosan is focused in the research of gene delivery system for it is already known as a biocompatible, biodegradable and non-toxic polysaccharide. This article is to summarize the recent development of chitosan and its derivatives as non-viral vectors for gene transfection. And the influential factors of the transfection efficiency are also discussed such as molecular mass of chitosan, size of chitosan nanoparticle and depolymerization of chitosan.

Key words: Chitosan; Nanoparticle; Non-viral vector; Transfection efficiency

(上接第 9 页)

Self-assembly Synthesis and the Application of Low Dimension Polymer Nano-materials

ZHAO Zhen-rong¹, WANG Li^{1*}, WANG Jian-feng^{1,2}
(*1. State Key Lab of Polymer Reaction Engeering, College of Materials Science and Engerring, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China*)

Abstract: Polymers can self-assemble into nano-materials through molecular recognition and/or molecular interactions. Resultant nano-materials will be potentially used in microelectronic, new material and biotechnology areas. This article reviews the ways of self-assemble synthesis of low dimension nano-structural polymers and their applications.

Key words: Polymer; Nano-structure; Self-assembly