

聚合物-金属纳米复合材料的制备与应用

陈 平^{1*}, 左 芳¹, 董星龙², 钟武波²

(1. 大连理工大学化工学院, 大连 116012;

2. 大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

摘要: 综述了聚合物-金属纳米复合材料的制备方法, 包括原位形成法、沉积法、离子注入法、辐射化学法、光照化学法、直接分散法、球磨法; 介绍了聚合物-金属纳米复合材料的应用领域, 最后展望了这种材料的发展前景。

关键词: 纳米复合材料; 金属纳米粒子; 聚合物; 制备方法; 应用

引言

金属纳米粒子的主要制备方法有高能球磨法^[1~3]、蒸发冷凝法^[4,5]、离子溅射法^[2]、气相分解法^[6]、微乳液法^[7]、辐射法^[8]、液相还原^[9~11]等方法。金属纳米粒子的小尺寸效应、量子尺寸效应和表面界面效应等, 使金属纳米粒子呈现出奇特的光、电、磁、声等性质。但是由于具有庞大的比表面积, 使其具有很高的活性, 易氧化、易团聚, 这样就大大降低了其应用价值和应用范围。将聚合物和金属纳米材料结合起来, 不仅能防止金属纳米粒子的氧化和团聚, 而且能提供良好的加工成型性, 另外, 采用一些功能高分子, 将会使这种复合材料具有常规材料不可比拟的优异性能。聚合物-金属纳米复合材料的研究已经成为材料领域的研究热点之一。本文综述了聚合物-金属纳米复合材料的一些主要制备方法, 介绍了这种材料的应用领域。

1 聚合物-金属纳米复合材料的制备方法^[12~53]

1.1 原位形成法^[12~9]

原位形成法可以分为以下三类, 在聚合物基体中原位形成金属纳米粒子, 或是在纳米粒子存在下单体原位聚合形成聚合物, 或是聚合物与金属纳米粒子原位形成。

1.1.1 在聚合物存在下原位形成金属纳米粒子^[12~15] 在聚合物溶液或者液态聚合物中加入无机或有机金属化合物, 通过对该混合体系进行热处理或者加入还原剂使金属化合物转化为金属纳米粒子, 得到聚合物-金属纳米复合材料。

Suresh 等^[12] 在环氧树脂和固化剂的混合体系中加入硝酸银和还原剂原位形成环氧树脂-银纳米复合材料, 该材料可以用作电容器。Akamatsu 等^[13] 用氢氧化钾处理聚酰亚胺使其表面羧基化, 然后镍离子与羧基上氢离子进行离子交换, 所得的复合物在氢气流中加热, 镍离子被还原, 得到聚酰亚胺-镍纳米复合材料。Giuseppe^[14] 加热金属络合物 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 与 PMMA 的混合溶液, 在 200℃ 左右, 金属有机络合物还原成金属纳米粒子, 溶剂挥发, 得到了 PMMA-Pt 纳米复合材料。Huang 等^[15] PIA-AA(衣康酸与丙烯酸的无规共聚物)与醋酸铜混合(80℃)于 DMF 中, 然后挥发溶剂得到 Cu^{2+} -高分子络合物, 然后用硼氢化钠还原此金属螯合物得到含铜量可达 45% 的纳米复合材料。

1.1.2 在纳米粒子存在下原位形成聚合物^[16,17] 在含有纳米粒子的单体溶液中, 自由基原位引发单体聚合, 形成聚合物-金属纳米复合材料。该法的关键是纳米粒子的分散。

作者简介: 陈平, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能高分子材料、聚合物基复合材料方面的研究工作。

* 联系人: 陈平, Tel: 0411-84707998(H), 0411-88993866(O); E-mail: Chenping898@sohu.com.

Lee 等^[16]将纳米银粒子在水中超声分散 30min 然后加入 MMA, GDMA 单体以及乳化剂、引发剂, 乳液聚合得到 PMMA-Ag 纳米复合材料。Rusa 等^[17]在纳米铜粒子表面包覆引发剂, 然后在铜粒子表面引发聚合, 得到复合材料。

1.1.3 聚合物和金属纳米粒子原位形成法^[18,19] 这种方法中, 作为分散相的纳米颗粒和作为基体的聚合物是在制备的同一过程中生成的, 但纳米颗粒是在单体聚合时优先形成的。本方法实例不多, 但有其特点。

Athawale 等^[18]将 PdCl₂ 和苯胺单体溶于甲醇-水的混合溶剂中(1.5:1), 然后通过钴射线辐射将 Pd 离子还原, 得到苯胺保护的纳米 Pd 粒子, 在此溶胶中加入过硫酸铵引发苯胺聚合, 得到聚苯胺-Pd 纳米复合材料。在 Naohisa^[19]一文中, 以自由基引发剂 AIBN 引发溶有三氟乙酸银的甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合, 再在 120℃下热处理该体系得到了 Ag-PPMMA 的纳米复合材料, 纳米银的颗粒粒径在 3~10nm。

1.2 沉积法^[20~28]

沉积法是在真空中加热金属, 形成的金属气体沉积在聚合物或是单体中, 通过一系列后处理方法得到聚合物-金属纳米复合材料, 将该方法分成三类进行介绍。

1.2.1 金属蒸汽在聚合物中沉积 在真空中加热金属块体(Au, Pd, Ag), 形成的金属气体沉积在尼龙 11 基体中, 在高于尼龙 11 玻璃化温度下热处理该体系, 得到尼龙 11-金属纳米复合膜材料, 粒子粒径随着沉积量的增加而增大^[20]。加热聚四氟乙烯球形粒子和金属银丝的混合体系, 形成的聚四氟乙烯气体和金属银气体同时沉积得到 PTFE-Ag 纳米复合材料, 控制形成条件使金属的蒸发速率低于聚合物的蒸发速率, 能得到粒径均匀的纳米粒子^[21]。

1.2.2 金属蒸汽在单体中沉积 真空中, 用激光加热金属使之蒸发, 金属气体沉积到 TPDC(1,1,3,3-四苯基-1,3-二硅环丁烷)膜上, 然后加热该含有金属纳米粒子 TPDC 膜, 金属粒子引发了 TPDC 的开环聚合, 得到了聚合物-铜纳米复合材料^[22]。

1.2.3 低温化学沉积法^[23~28] 此种方法的典型特征是聚合场所为固态, 而且聚合温度低于聚合物基体的玻璃化温度以及固态单体的熔点。这种方法需要选用低温下固态活性较高的单体, 一般为对苯撑二甲基及其衍生物。首先通过各种加热源(高能电子束、电阻、激光)加热金属块体使之蒸发, 在 550~600℃下热解体得到对苯撑二甲基二聚体和对苯撑二甲基气体, 金属和单体的混合气体在液氮冷却的镀有铂金的石英板(温度为 77K)或镀铜、银的塑料板上共冷凝。在 77K 下, 光引发此共冷凝物或者在 110~180K 下热处理该共冷凝物都将发生聚合反应得到聚对苯撑二甲基-金属纳米复合材料^[23,24]。

红外光谱表明活性较低的金属能与对苯撑二甲基或聚对苯撑二甲基分子形成 π 络合物, 活性较大的金属能与其形成 δ 络合物和 π 络合物^[25], 这些作用的存在能使纳米粒子较均匀的分布在聚合物基体中, 而且能得到金属纳米粒子含量很高的复合材料。由于聚对苯撑二甲基膜对 O₂、H₂O 等的阻隔性非常好, 所以由此所得的复合材料中金属纳米粒子具有较高的抗氧化性。

1.3 模板合成法^[29~41]

模板合成法是一种控制并改进纳米微粒在结构材料中的排列、改善纳米材料性能的有效手段, 在聚合物模板上生成金属纳米粒子可以得到聚合物基金属纳米复合材料。模板合成法主要分两种。

1.3.1 液相法^[29~38] (1) 以共聚物作为模板^[29~32] 金属前驱体与共聚物主链的某一嵌段通过“弱相互作用力”相互作用, 这里的“弱相互作用力”指的是氢键、范德华力、静电力、疏水作用力、络合作用力等, 然后通过还原、热处理等方式原位生成金属纳米粒子, 从而得到了纳米粒子粒径较小、分布均匀的金属纳米复合材料。

这里选取的共聚物是具有两亲性的嵌段共聚物。王勇等^[29]利用 PS-*b*-PAA 作为模板制备了含有金纳米粒子的复合材料, 该工作利用 PAA 与 HAuCl₄ 之间的相互作用, 在选择性溶剂甲苯中, PS-*b*-PAA 浓度高于其临界胶束浓度则形成球形胶束, PS 段可以溶解在溶剂里形成胶束的壳, PAA 段由于溶解性较差且分子量低而居于胶束内部形成胶束的核。当难溶于甲苯的 HAuCl₄ 加入到溶液中时, 其与聚丙烯酸链段中的羧基发生络合, 并转移到胶束核中。经充分搅拌后 HAuCl₄ 可以均匀地分散到每个胶束核内。这

样的胶束溶液在准平衡条件下成膜,得到的杂化高聚物膜中可以保持球形胶束结构。在紫外线作用下,胶束中的 HAuCl_4 还原生成单个的颗粒。颗粒的粒径可以通过改变加入的 HAuCl_4 的量加以控制。Abes 等^[30] 用 $\text{P}(\text{S}-b\text{-}2\text{VP})$ 作为模板,利用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与 $\text{P}2\text{VP}$ 之间的络合作用,通过加热使之分解成纳米粒子,得到了含有纳米铁、钴的复合材料。

采用此种方法制备复合材料应注意的是两亲共聚物的选择,金属前驱体与共聚物之间的作用不能太强,如果它们之间的作用力过大,这种作用力就会阻碍金属前驱体转化为金属纳米粒子^[29~32]。

(2) 树枝状聚合物作为模板^[33~38] 树枝状聚合物(dendrimer)是通过支化单元逐步重复反应得到的具有树枝状、高度支化结构的聚合物,反应每重复一次,活性基数目和分支就增加一倍,即繁衍一次,是一种纳米级聚合物,它的分子量完全呈单分散分布,具有规整的三维结构,分子体积,表面官能团的数量和种类都可以精确控制。它的合成及应用引起人们广泛的关注。

本方法中,先将 dendrimer 胶体溶液中加入金属盐,使金属离子与 dendrimer 内部或外部的功能基团形成配位键,然后用化学还原或其它方法使金属离子转化为金属原子而形成 dendrimer-金属纳米复合材料。谢曙辉等^[37] 利用端氨基的聚酰胺-胺型(PAMAM)树形分子为模板,通过直接化学还原法,即在银离子与树形分子充分络合后,加入还原剂硼氢化钠,在聚合物基体中形成了稳定的银纳米颗粒,得到了新型的金属纳米复合材料,这种方法合成的含银的复合材料在医学上有一定的应用前景,如作为烫伤的杀菌剂。

以 dendrimer 为模板制备聚合物-金属纳米复合材料具有许多的优点:它可以在分子水平上控制纳米粒子的大小,得到的纳米粒子是完全单分散的;纳米粒子被包埋在 dendrimer 的内部,具有核壳结构,稳定性很高,而且是非钝化的;通过改变 dendrimer 外部功能基团可以改变这种复合材料性质。

1.3.2 固相法^[39~41] 这种方法特点是在固态嵌段共聚物基体中形成金属纳米粒子。在氯化钠晶体上形成一层厚度为 50nm 左右的二元嵌段共聚物,然后在真空中加热金属,金属原子有选择的沉积在共聚物中的某一嵌段上,在某一温度下(大于共聚物的玻璃化温度而小于共聚物的分解温度)继续对该体系进行加热,然后冷却至室温,用水将氯化钠溶解掉,得到了含有金属纳米粒子的复合材料^[39~41]。这种方法中金属纳米粒子选择性的出现在某一嵌段,如在 PS-PMMA 共聚物中,Au,Ag 出现在 PS 段,而 In,Pb,Bi 出现在 PMMA 段,选择合适的制备条件,金属粒子的这种选择性可达 100%^[40]。引起这种选择性的原因可能是金属粒子与聚合物分子间的吸引力或者是长程范德华力,如 PS-PMMA 共聚物中,金纳米粒子优先与 PS 结合;而在 PS-PVP 中金纳米粒子通过与 PVP 中的氮原子络合沉积在 PVP 段中^[39]。

1.4 离子注入法^[42~46]

离子注入法是将要注入的原子离子化,再加以高压使其加速,经过加速后的离子具有极高(几千电子伏到兆电子伏)的能量,用这种离子轰击聚合物基体,其中一部分金属离子就被注入到基体中去,然后对样品进行还原处理,即可得到含有该金属纳米粒子的聚合物基纳米复合材料。

将离子能为 30keV 的 Ag^+ (剂量在 $3.1 \times 10^{16} \sim 7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 注入到 PMMA 基体中,得到了 PMMA-Ag 纳米复合材料^[43];将金属离子(Co^+ 、 Ag^+)注入到环氧树脂体系中,得到环氧树脂-金属纳米复合材料,通过改变该体系的黏度来控制纳米粒子的粒径^[43,44];Ag 和 Cu 离子金属离子注入聚酯膜后,聚合物的共价键断裂,产生断键或交联,结果在聚酯膜表面形成了碳的聚集和金属颗粒的沉积,因此注入层的导电性发生了变化,随注量的增加,其电阻率降低,得到的复合材料具有抗静电性^[45]。

1.5 辐射化学法^[47~49]

单体与金属盐在分子级混合,形成金属盐的单体溶液,再进行辐射,生成的初级产物同时引发聚合和还原。聚合物形成过程一般较金属还原聚集过程快。先生成的聚合物长链使体系粘度上升,限制了纳米小颗粒进一步聚集,故可得到粒径小、分散均匀的复合材料。Xu 等^[47] 用 γ 射线辐射含有 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和丙烯酸单体的水溶液得到了聚丙烯酸-金属纳米复合材料,TEM 表明金属纳米粒子在聚合物基体中分布的非常均匀。Rong 等^[48] 将金属纳米粉(铁、钴、镍)与有机单体(甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯)混合,超声分散 30min,然后 γ 射线辐照该混合体系,单体聚合形成聚合物(PMMA,PS)-金属(Fe,Co,Ni)纳米复合材料。陈文明等^[49] 利用水凝胶的高吸水性和内部交联网络提供的纳米空间,并利用 γ 射线辐射产生的还原性

粒子($H^{\cdot}$ 和 e^{-aq})来还原被吸进 P(AA/DMMC) 水凝胶中的银离子以及 PAM 水凝胶中的银离子, 制得 Ag-P(AA/DMMC), Ag-PAM 纳米复合材料, TEM 分析表明: 银原子在 P(AA/DMMC) 和在 PAM 凝胶网络内都聚集成纳米粒子, 且粒径分布很窄。

1.6 光照化学法^[50, 51]

γ 射线虽然具有很高的能量, 但是它具有核污染性, 对人体能造成伤害。在某些体系中可以用紫外线代替 γ 射线。如在含有羧基的二炔单体乙醇溶液中加入硝酸银水溶液, 超声分散此混合体系, 在紫外光照射下, 银离子还原与单体聚合同时发生, 得到了聚二炔-银纳米复合材料^[50]; 在含有丙烯酰胺单体和 $HAuCl_4$ 的溶液中, 加入 AIBN 作为光敏引发剂, 紫外光照射下引发丙烯酰胺聚合得到聚丙烯酰胺, 同时金离子经光照还原成金纳米粒子, 得到了粒子分散均匀的纳米复合材料^[51]。

1.7 直接分散法^[52]

直接分散法是将纳米粒子直接分散在聚合物基体中, 因为金属纳米粒子与聚合物的表面能相差极大, 所以必须对金属纳米粒子进行改性, 对于金属纳米粒子的改性, 通常用表面活性剂和高分子物质对其进行改性, 然后将改性后的纳米粒子分散到聚合物基体中。如 Naka 等^[52] 将聚 2-甲基-2-噁啉改性的金纳米粉与聚乙烯混合, 因为聚 2-甲基-2-噁啉可以与聚乙烯充分混容, 所以得到了纳米粒子分散均匀的聚乙烯-金纳米复合材料。

1.8 球磨法^[53]

将微米金属粉与固态聚合物混合, 然后通过球磨机的高速研磨得到聚合物-金属纳米复合材料, 目前这种方法研究的较少。如 Anil 等^[53] 将等量的微米铁粉(粒径为 $40\mu m$) 与聚乙烯粉(分子量为 10^6) 放入不锈钢瓶中, 用四个钢球对该混合体系进行研磨, 最终得到了含有铁纳米粒子(平均粒径为 $9nm$) 的复合材料。

2 聚合物-金属纳米复合材料的应用^[54~61]

2.1 电磁材料^[54, 55]

由于金属纳米粒子的小尺寸效应和久保效应, 金属纳米粒子的电磁性能与块体金属截然不同。当粒子尺寸小于临界值时, 电阻反而比块体材料高几个数量级; $10 \sim 25nm$ 的铁磁金属微粒矫顽力比相同的宏观材料大 1000 倍, 而当颗粒尺寸小于 $10nm$ 时矫顽力变为 0, 表现为超顺磁性。金属纳米粒子/聚合物复合材料在电磁材料方面有潜在的应用, 可作为电介质材料、导电材料、屏蔽材料、吸波材料。

冯军强等^[54] 制备了 Ag/PVA 复合材料, 研究了银粒子的尺寸对材料介电性能的影响, 发现当粒子尺寸降低到 $20nm$ 左右时, 所得材料电阻率极大, 击穿强度比纯 PVP 高出 2 倍之多。这种复合材料可以作为高度绝缘材料和电容器。藤谿等^[55] 发明了一种电磁屏蔽材料, 在纳米铜粉等填料的存在下甲基丙烯酸异丁酯与丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸和丙烯酸丁酯分别通过配位聚合得到了三维的长锁状聚合物, 分子量高达 100 万, 这种高性能基体聚合物能够科学地保护金属填料, 防止铜填料的氧化, 并使得屏蔽性能可持续 10 年以上, 而且聚合物基体具有高度的结构规整性, 使其也能吸收电磁波, 屏蔽效果高达 $53 \sim 77dB$, 可以为电子产品、医疗设备、精密仪器等解决电磁波辐射和泄露的问题。

2.2 催化剂^[56, 57]

由于金属纳米粒子具有庞大的比表面积, 表面上催化活性位多, 这就使其催化活性高、选择性好。利用金属纳米粒子的催化性能, 并用聚合物做为载体, 既能发挥纳米粒子的高催化性和高选择性, 又能通过聚合物的稳定作用使其具有长效稳定性。

利用树状高分子作为载体, 不仅能防止金属纳米粒子的团聚而且其特有的结构能对反应方向有很好的选择性。不同代数的树状高分子表面空间紧密程度不同, 可利用树状高分子的代数控制树状分子表面空间拥挤度, 从而选择性地控制反应物(基质) 接近被封装的金属粒子, 也就是可以通过调节代数来调节催化反应速度, 例如 Esunl 等^[56] 采用 PMAMA(聚酰胺胺)-Au 复合催化剂, 对 4-nitrophenol 的还原反应进行催化, 发现反应速率随着代数的增加而增加。这种复合催化剂的活性和选择性都是非常高, 可以回收, 循

循环利用,有“绿色催化剂”之称。

2.3 传感器^[58, 59]

外界环境(如温度、光、湿气)的变化会迅速引起金属纳米粒子表面离子价态或电子传输的变化,即引起电阻的变化,这就使金属纳米粒子具有气敏、压敏、湿敏、热敏等性质。聚合物作为基体的复合传感器,能延长材料的使用寿命,提高稳定性。

Shamar 等^[58]制备了聚苯胺-铜纳米复合传感器,这种传感器对氯仿气体很敏感,能检测的浓度小于 100ppm 不得使用,随着纳米粒子含量的增加,敏感性增加 Krasteva 等^[59]将树状高分子作为基体得到了含金纳米粒子的复合材料,这种材料对甲苯和异丙醇气体很敏感,并且随着代数的增加,敏感性增加。Bochenkov 等^[27]采用低温化学共沉积法 PPX-Pd 纳米复合材料,这种材料可以作为氨气的传感器,其所能检测到的氨气浓度远远低于其他种类的传感材料。

2.4 光学材料^[60, 61]

由于量子尺寸效应和表面效应的影响,与本体金属相比,金属纳米粒子的光学性能变化十分显著;另外当纳米粒子分散在聚合物基体中时,由于介电限域效应,即聚合物(通常折射率低)和金属(通常折射率高)折射率的不同,在光的照射下,粒子表面附近的场强由于折射率的变化造成的边界效应增大,从而使这种材料具有特异的光学性能。如吴瑜光等^[60]通过离子注入法在聚酯表面注入 Cu 和 Ni 离子,得到了纳米复合材料,这种材料能吸收红外线和紫外线;Biswas 等^[61]通过共沉积方法制得的聚四氟-银纳米复合材料可以作为超薄滤光器。

3 展望

聚合物-金属纳米复合材料属于纳米材料工程,是在纳米材料研究的基础上,通过纳米合成、纳米复合发展的新型材料。目前,已经在光、电、磁等功能材料的研究上取得了令人瞩目的成果,成为复合材料研究领域的一个热点。但是,目前许多制备方法还停留在实验室阶段,制得的纳米复合材料的性能往往无法与期望的完全符合。因此为了能使聚合物-金属纳米复合材料得到更广泛的应用,还需要解决以下问题:(1)金属纳米粒子的团聚问题;(2)金属纳米粒子的保护、防氧化问题;(3)金属纳米粒子与聚合物之间的界面作用;(4)金属纳米粒子在聚合物基体中的分散问题。另外,目前许多聚合物-金属纳米复合材料的制备方法中,都是将精力集中在金属纳米粒子的制备上,所选择的聚合物,仅仅是为了利用其基本的加工成型性能,这就大大降低了此种材料的应用范围。如果我们不仅利用聚合物基本的加工成型性质,而且赋予聚合物光、电等功能,将金属纳米粒子与功能高分子结合起来,那么得到的复合材料将会有广阔的应用前景。总之,无论是改进原有的方法还是发展新方法,都应该深入进行材料结构与性能方面的基础理论研究,使这种复合材料实现大规模的产业化,相信这种复合材料在不久的将来将会充分施展其应用价值。

参考文献:

- [1] 李宇农,何建军,龙小兵.稀有金属与硬质合金,2003,31(4):45.
- [2] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构,北京:科学出版社.
- [3] 刘维平.中国粉体技术,2002,8(1):26.
- [4] Dong X L, Zhang Z D, et al. J Mater Res, 1999, 14(2): 1.
- [5] Arun Narayan, et al. Appl Surf Sci, 2003, 208~209: 137.
- [6] Li D, Choi C J, et al. J Magn Magn Mater, 2004, 277: 64.
- [7] Capek I. Adv Colloid Interfac, 2004, 110: 49.
- [8] Joshi S S, Patil S F, et al. Nanostruct Mater, 1998, 10: 1135.
- [9] Yoshiyuki Yamamoto, Takahiro Miura, et al. Physica B, 2003, 329~333: 1183.
- [10] Young-Seok Shon, Hosun Choo C R. Chimie, 2003, 6: 1009.
- [11] Zhou J F, Yang J J, et al. Mater Res Bull, 1999, 34(9): 1361.
- [12] Sunsh P, Yi L, Wong C P, J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1531.

- [13] Akamatsu K, Nakahashi K, et al. *Eur Phys J D*, 2003, 24: 377.
- [14] Giuseppe C. *Appl Surf Sci*, 2004, 226: 216.
- [15] Huang C, Chen L, Yang C Z. *Polym Bull*, 1998, 41: 585.
- [16] Lee J E, Kim J W, et al. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 295.
- [17] Rusa M, James K W, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 2766.
- [18] Athawale A A., Bhagwat S V, et al. *Mater Lett*, 2003, 57: 3889.
- [19] Naohisa Y. *Chem Lett*, 1998, 316(4): 305.
- [20] Akamatsu Kensuke, Deki Shigehito. *NanoStruct Mater*, 1997, 18(8): 1121.
- [21] Biswas A, Aktas O C, et al. *Mater Lett*, 2004, 58: 1530.
- [22] SONG R G, YAMAGUCHI M, et al. *Appl. Phys. A*, 2004, 78: 867.
- [23] Trakhtenberg L I, Axelrod E, et al. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 305: 190.
- [24] Zagorsky V V, Bochenkov V E, et al. *Mater Sci Eng C*, 1999, 8~9: 329.
- [25] Sergeev G B, Nemukhin A V, et al. *NanoStruct Mater*, 1999, 12: 1113.
- [26] Trakhtenberg L I, Gerasimov G N, et al. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, 130: 941.
- [27] Bochenkov V E, Stephan N, et al. *Colloid Surf A*, 2002, 198~200: 911.
- [28] Zavyalov S A, Pivkina A N, Schoonman J. *Solid State Ionics*, 2002, 147: 415.
- [29] 王勇, 彭英春, 姬相玲, 姜炳政. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(2): 195.
- [30] Abesa J I, Cohena R E, et al. *Mater Sci Eng C*, 2003, 23: 641.
- [31] Foster S. *Top Curr Chem*, 2003, 226: 1.
- [32] Izaak T I, Babkina O V, et al. *Colloid J*, 2003, 65(6): 720.
- [33] Niu Y H, Richard M, Crooks, C. R. *Chimie*, 2003, 6: 1049.
- [34] Kunio Esumi. *Top Curr Chem*, 2003, 227: 31.
- [35] Chung Y M, Rhee H K. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 271: 131.
- [36] S'andor K'eki, J'anos Töök, et al. *J Colloid Interf Sci*, 2000, 229: 550.
- [37] 谢曙辉, 朱宝库, 等. *功能材料*, 2003, 34(5): 488.
- [38] 李国平, 罗运军, 谭惠民. *化学学报*, 2004, 62(12): 1158.
- [39] Morkved T L, Wiltzius P, et al. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(4): 422.
- [40] Lopes W A, Jaeger H M. *Nature*, 2001, 414: 735.
- [41] Lin B H, Lin, Morkved T L, et al. *J Appl Phys*, 1999, 85(6): 3180.
- [42] Stepanov A L, Popok V N, et al. *Nucl Instrum Meth B*, 2002, 191: 473.
- [43] Abdullin S N, Stepanov A L, et al. *Surf Coat Tech*, 1998, 106: 214.
- [44] S. N. Abdullin, A. L. Stepanov, et al. *Surf Sci*, 1998, 395: 242~245.
- [45] 吴瑜光, 张通和, 等. *中国科学(E 辑)*, 2001, 31(5): 399.
- [46] Boldyryeva H, Kishimoto N, et al. *Nucl Instru Meth B*, 2004, 219~220: 953.
- [47] Xu X L, Yin Y D, et al. *Mater Lett*, 1998, 37: 354.
- [48] Rong M Z, Zhang M Q, et al. *Appl Surf Sci*, 2002, 200: 76.
- [49] 陈文明, 李布青, 远扬. *中国科学技术大学学报*, 2001, 31(5): 590.
- [50] Zhou H S, Wada T, et al. *Synthetic Met*, 1996, 81: 129.
- [51] Hao L Y, Zhu Y R, et al. *J Nanoparticle Res*, 2001, 3: 379.
- [52] Naka K, Itoh H, et al. *Polym Bull*, 2004, 52: 171.
- [53] Giri A K. *J Appl Phys*, 1997, 81(3): 1348.
- [54] 冯军强, 徐曼, 等. *中国电机工程学报*, 2004, 24(6): 92.
- [55] 藤谏, 智晃. *电磁波遮蔽性树脂组成物*, 平 1-288438.
- [56] Esumi I K, Miyamoto K, et al. *J Colloid Interf Sci*, 2002, 254: 402.
- [57] Trakhtenberg L I, Gerasimov G N, et al. *Radiat Phys Chem*, 2002, 65: 479.
- [58] Shamar S, Nirkhe C, et al. *Sensor Actuat B-chem*, 2002, 85: 131.
- [59] Krasteva N, Guse B, et al. *Sensor Actuat B-chem*, 2003, 92: 137.
- [60] 吴瑜光, 等. *功能材料*, 2002, 33(1): 96.
- [61] Biswas A, Aktas O C, et al. *Mater Lett*, 2004, 58: 1530.

(下转第 45 页)

[30] 杜昱光, 张铭俊, 张虎, 等. 中国微生态学杂志, 2001, 13(1) : 5.
[31] 苏庆, 田长青, 孟雨吟, 等. 山东医药工业, 2002, 21(6) : 45.
[32] 严钦, 沈月新. 食品研究与开发, 2003, 24(2) : 26.
[33] 覃彩芹, 杜予民, 刘义, 等. 孝感学院学报, 2001, 21(6) , 9.
[34] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 材料科学与工程, 2000, 18(2) : 22.
[35] 谭天伟. 精细与专用化学品, 1999, 8: 14.
[36] 张文清, 柴平海, 金鑫荣, 等. 高分子通报, 1999, 2: 73.
[37] 柴平海, 张文清, 金鑫荣. 大学化学, 1999, 14(2) : 36.
[38] 康卓, 董哲. 辽宁化工, 2001, 5: 208.
[39] 董佳. 粮油加工与食品机械, 2001, 8: 40.

Research Progress in Preparation and Application of
Low Molecular Weight Chitosan

ZHU Kong-ying, QU Rong-lin, LI Fang
(Analysis Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: People are paying more and more attention to low molecular weight chitosan because of its special biologic activity. This article introduces the research progress of low molecular weight chitosan in the recent five years, including preparation method such as enzymatic depolymerization method, acid hydrolysis method, oxide depolymerization, physical method and so on, and its application in agriculture, pharmaceutical, antibacterial, cosmetics and food.

Key words: Low molecular weight chitosan; Preparation; Application

(上接第 23 页)

Preparation and Applications of Polymer-metal Nanocomposites

CHEN Ping¹, ZUO Fang¹, DONG Xing-long², ZHONG Wu-bo²
(1. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. College of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: In this paper, preparations and applications of polymer-metal nanocomposites are summarized. The preparations include in-situ, ion implantation, radiation chemistry, photochemistry, direct dispersion, ball milling. Potential prospect s of these materials are also expected.

Key words: Nanocomposites; Metal nanoparticles; Polymer; Preparations; Applications