

聚合物功能梯度材料的研究现状与展望

朱永彬, 宁南英, 孙 阳, 张 琴^{*}, 傅 强
(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要:功能梯度材料(FGM)是一种全新的非均质复合材料, 聚合物梯度材料(PGM) 是基体材料为高分子材料的一类功能梯度材料, 因其独特的形态结构、奇特的功能和潜在的应用价值, 已逐渐引起了人们的高度重视。本文综述了国内外聚合物功能梯度材料的研究现状, 介绍了 PGM 的概念、分类、制备方法、表征方法及应用等, 并对 PGM 未来的研究进行了展望。

关键词: 聚合物; 梯度材料; PGM; 制备

功能梯度材料(Functionally Gradient Material, 简称 FGM)是指在材料的制备过程中, 采用先进的复合技术, 使材料的微观要素(包括组成和结构), 在某特定方向上呈连续(或准连续)的梯度变化, 从而使材料的宏观性能也在同一方向上呈连续(或准连续)梯度变化的一种非均质复合材料^[1]。其基本原理如图 1 所示^[2]。它作为一个规范化的正式概念, 是由日本学者平井敏雄等^[1]于 1984 年首次提出的, 并于 1987 年开始进行这方面的研究工作, 开发应用于宇航技术的超耐热材料。经过二十来年的发展, FGM 的研究相对成熟, 已将其推广应用于核能源、电子、光学、电磁学、化学、生物医学等技术的材料领域; 同时材料的组合也由最初的金属/陶瓷扩展到金属/合金, 非金属/非金属, 非金属/陶瓷, 陶瓷/陶瓷等多种组合形式。然而, 这些研究和应用主要局限于金属、陶瓷及其它无机材料领域, 制备方法也主要以这些材料为对象的粉末烧结法、自蔓延高温合成法、气相沉积法及离子喷涂等, 而作为材料重要分支的高分子材料的梯度功能化研究的报道却相对较少。为了相关科研工作者能对聚合物功能梯度材料(Polymeric Gradient Materials, 简称 PGM)有更全面的了解, 本文将对 PGM 国内外的研究现状, 包括制备方法、表征方法及应用等进行简单介绍。

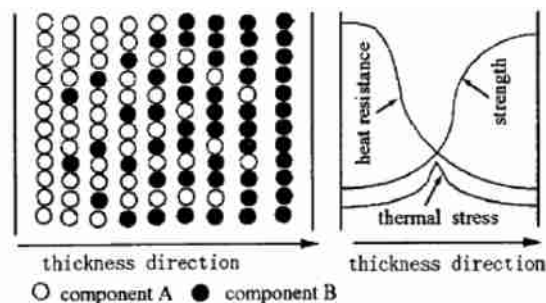


图 1 功能梯度材料的结构和特性

Figure 1 Structure and features of FGM

1 聚合物功能梯度材料及其制备方法

作者把基体材料为高分子材料的一类功能梯度材料统称为聚合物功能梯度材料(PGM)。因此在材料的某个方向上其组成或结构是呈梯度化变化的, 但是其梯度分布性可以是线形的、抛物线形等各种函数关系。

1.1 聚合物功能梯度材料的分类

当前对聚合物梯度材料的分类尚没有统一的标准。根据应用领域的不同,可分为核功能梯度材料、生物功能梯度材料、化学功能梯度材料、光学功能梯度材料等;根据其组成材料的不同,可以分为高聚物/高聚物、高聚物/陶瓷、高聚物/金属和高聚物/无机填料等类型;根据制备方法的不同,又有化学方法制备型和物理方法制备型;其中根据梯度化因素的不同,化学方法制备型梯度材料中又可分为组成梯度变化型、交联度梯度变化型、结晶度梯度变化型等梯度材料;物理方法制备型梯度材料中又可分为取向度梯度变化型、相形态梯度变化型、分散相粒径或组成梯度变化型等。

1.2 聚合物功能梯度材料的制备方法

从广义上讲,其实高分子材料都有可能存在一定的梯度结构。例如对高分子共混物进行快速充模,那么样品中分散相的形态从表层到中心层就有可能出现纤维状、椭球状过渡到球状的梯度性变化;在对结晶型高分子材料进行冷却时由于表层到中心层冷却速度的不同,导致其结晶形态(如晶体完善程度、晶体大小、晶体类型等)从表层到中心层可能存在一定的梯度性变化。这些都是高分子材料加工过程中出现的常见现象,但只有通过特殊的制备方法才能得到特定环境下所需要的功能性梯度材料。

与上述用于金属、陶瓷等无机功能梯度材料的制备方法相比,有关 PGM 制备方法的报道要少得多,而且,对其研究和开发基本上还处于起步阶段,更缺乏较系统和深入的理论认识,国内仅少数高等院校、科研院所做了部分研究工作。

迄今为止,对于聚合物功能梯度材料的研究主要集中在高聚物/高聚物和高聚物/无机填料这两大类,而研究人员根据研究内容,又将其分为以下四种类型:(1)共聚物型;(2)共混型;(3)单一高分子结构型;(4)填充复合型。下面以这四种类型来对 PGM 的一些探索性制备方法进行简单介绍。

1.2.1 共聚物型聚合物梯度材料制备 (1) 非平衡溶胀法^[3] 其制备方法是先将一种聚合物(主体)放入另一种聚合物单体(客体)的溶液中溶胀,客体向主体扩散,在扩散达到平衡前,聚合物表面和内部存在浓度梯度时将单体进行聚合,则可形成一种聚合物在另一聚合物中含量梯度分布的具有互穿网络(IPN)结构的梯度材料。例如:Akovi 等^[4]通过将丙烯腈单体扩散到聚苯乙烯中的方法制备了聚苯乙烯/聚丙烯腈(PS/grad·PAN)梯度材料,经分析发现此材料能改进聚合物的抗碳氢化合物溶剂性,他们还通过此法成功制备了甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯 PMMA/grad·PMA 梯度材料;Murayama 等^[5]首先用本体聚合法制备了交联 PHEMA(聚甲基丙烯酸羟乙酯),然后在共溶剂 DMF(二甲基甲酰胺)中用光引发第二单体苯乙烯进行聚合,得到了具有梯度组成的 IPN 材料,其中聚苯乙烯的含量由表面向中心逐渐减少;Milczarek 等^[6]将苯乙烯单体溶解扩散在聚乙烯中,通过光引发聚合成功地制备了梯度功能材料。Horiuchi 等^[7]将硅树脂片浸入甲基丙烯酸丁酯中于 23℃ 下溶胀半小时,再去氧,然后于 80℃ 下聚合 2h,制得了组成梯度硅树脂片,这种梯度材料提高了撕裂强度及降低了透气性。

(2) 扩散共聚法 梯度折射率(GRIN)高分子材料的制备大多采用这种方法,其过程是将折射率较高的单体 M¹ 先在模具中预聚成凝胶状材料,然后放在折射率较低的 M² 中进行扩散共聚反应,由于两种单体在特定方向上存在梯度分布,导致在此方向上折射率的梯度变化。大冢保治等^[8]和 Ohtsuka 等^[9]就用此法制备了径向梯度折射率棒,Koike 等^[10]利用此法制备了轴向梯度折射率棒。Liu^[11]等将甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯甲基丙烯酸甲酯(BZMA)采用溶胀凝胶聚合法(Swollen-gel Polymerization)制备了 PMMA/PBZMA 梯度折射率棒,他们研究了其光学性能影响因素,发现随着引发剂浓度的增加,聚合温度的提高,溶胀时间的减少及溶胀温度的降低,其 Δn 和 NA 值均增加。Jonathan 等^[12]采用低温等温前沿聚合(Low Temperature Isothermal Frontal Polymerization)方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/有机非线性光学染料光学梯度材料,其中有机染料的梯度通过引发剂的浓度来控制,低温条件可以防止染料的光热降解。

(3) 楔形块状聚合物制备法 根据活性聚合体系中两种单体的混合比,构造分子内结构,使某分子链内具有从某一聚合物组分向另一聚合物组分变化的部分,这种聚合物称之为楔形块状共聚物。这种共聚物可以采用原子自由基共聚(ATRP)等方法来制备^[13]。张彬等^[14]用原子自由基共聚法,在水分散体系中合成了苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的梯度共聚物;华东理工大学的王涛^[15]也通过原子转移

自由基聚合以及连续补加第二单体的方法制备了 St 和 MMA 的梯度共聚物。Gray 等^[16]通过硝基氧媒介控制自由基聚合反应(nitroxide-mediated controlled radical polymerization)方法制备了高分子量苯乙烯(S)/4-乙酸基苯乙烯(AS)以及苯乙烯(S)/4-羟基苯乙烯(HS)梯度共聚物。

1.2.2 共混物型聚合物梯度材料制备 (1) 溶液扩散法 梯度薄膜的制备大多采用这种方法,它是指在溶液扩散法过程中,将 A 聚合物膜固置于另一种 B 聚合物的溶液中, A 在 B 溶液中溶解扩散时使溶剂快速蒸发、固定,制成具有两聚合物成分浓度梯度的膜材。控制溶解扩散并固定时间,改变扩散程度,可制成不同梯度的材料。例如:日本大阪市立工业研究所热塑性树脂第二研究室应用此法,已成功开发出聚氯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVC/PMMA)等聚合物功能梯度材料(膜材)^[17]。用此法除可制造 PVC/PMMA、PVC/PHMA(聚甲基丙烯酸正己酯)、POE(聚氧化乙烯)/PMMA 等相容性聚合物梯度材料外,上利^[18]研究组发现此法还可能制造不相容性聚合物功能梯度材料,如聚碳酸酯/聚苯乙烯混合物。钱浩、林志勇^[19]通过聚合物共混,也得到了表面浓度呈梯度变化的不相容型 PP/EVA 梯度功能高分子材料。

(2) 熔融挤出法 它是一种采用改进的熔融挤出技术制备聚合物梯度材料的方法。北京化工大学温变英等^[20~22]采用级分配料、分级加料的加料方式以及挤出-卷绕和挤出-叠合-层压的技术路线,分别制备了共混型圆筒状 PP/ABS 和 PP/PA6 梯度材料以及板状 PP/PA6 梯度材料。例如圆筒状 PP/ABS 具体制备过程是:熔融挤出之前,参与共混的两组分聚合物以一定的比例,如 PP/ABS = 100/0, 90/10, 80/20, ... 10/90 和 0/100 分别进行混合,形成一个 PP 含量逐渐减小而 ABS 含量逐渐增加的级分配料;实验时,这一系列的混合物以 0.5 min 的时间间隔依次加入双螺杆挤出机中,经挤出机熔融共混并经狭缝形挤出口模成型后的片状料带立即被牵引至卷绕装置进行卷绕,从而形成 PP 含量沿径向逐步减小而 ABS 含量逐步增加的圆筒状梯度材料。板状 PP/PA6 梯度材料的制备是将组分渐变的料带经折叠后在平板硫化机上热压而成板条状梯度材料。何书刚等^[23]也采用叠层热压成型的方法制备了 PA6/PP 梯度材料,他们通过对组分分布的梯度化设计,在保证材料拉伸屈服、冲击性能的同时良好地控制和改善了材料的弯曲性能、吸水性能和表面性能等。

(3) 电场诱导法 该方法是利用电场诱导条件,使聚合物共混物组分浓度梯度化。例如清华大学李治等^[24]研究了聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酸(PAA)高分子共混物水溶液中各组分在电场诱导条件下沿电场方向的浓度梯度分布情况,结果表明,PAA⁻向电场正极迁移,PVA 向负极迁移,并形成浓度梯度分布,随着时间的延长,组分的梯度程度也逐渐加大,待水全部电解和蒸发即可得到组分连续变化的高聚物共混型梯度材料。图 2 为在 2h、8h 和 13h 不同时刻后的共混物中,从正极到负极 PAA 所占比例的变化,从图可见 PAA 组分在混合物中形成了梯度,并且随着时间的延长,梯度性逐渐增大。

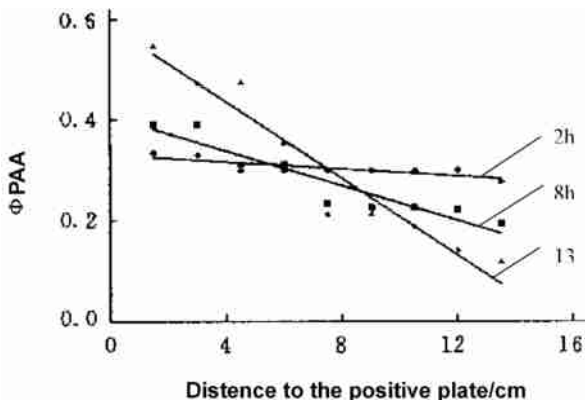


图 2 不同时刻 Φ_{PAA} 与其离正极距离的关系图

Figure 2 plot of Φ_{PAA} versus the distance to the positive plate at different time

(4) 温度梯度法 温度梯度法是在聚合物共混物静态退火时,控制聚合物样品两端的温度,在共混物样品中形成温度梯度,进而影响分散相粒子粗化过程,使之形成梯度相形态^[25]。Jyongsik Jang 等^[26]采

用温度梯度固化法制备了液晶环氧树脂/聚苯胺(LCE/PANI)复合纳米线,它可用作功能梯度传导材料。俞炜等^[27]研究了两相不相容聚合物共混物在静态退火时由温度梯度引起的分散相尺寸的空间分布梯度相形态,并应用接触-凝聚模型计算了在温度梯度作用下分散相粒子的粗化过程,研究结果表明,界面张力越大,或者分散相体积分数越大,形成的梯度相形态越明显,并且在温度梯度存在下,分散相粒子粗化的速度加快;Xie等^[28]的研究表明,对聚丙烯和乙烯-醋酸乙烯共聚物的共混物进行退火处理,可使其内部形成梯度相结构;戴亚辉等^[29]通过高密度聚乙烯(HDPE)和聚氧乙烯(PEO)共混挤出,并赋予成型物一定的温度梯度后迅速冷却,成功地制备了HDPE在表层富集、PEO在断面的中心附近富集的三明治式三层特殊梯度相分离结构材料,明确了此自组装成型梯度材料的驱动力是由温度梯度引发的热扩散索雷特效应。图3就是制备的HDPE/PEO共混试样的断面偏光显微镜观测图,从图可见,明亮度从外侧向中心渐渐变化,直至变为灰色,这一结果表明结晶的HDPE相从断面外侧的上下表面向中心平滑地减少了,形成了特殊的梯度相分离结构;日本的过田^[30]使用温度梯度法做成了在厚度方向上渗透性能呈梯度分布的聚酰亚胺薄膜(厚为20~50nm),制备过程中膜的上表面与空气接触,下表面与液氟接触,巨大的温度差造成相分离,此膜表层(孔径小)有分离功能,而底层(孔径大)有渗透功能,因此,可用作渗透分离膜。

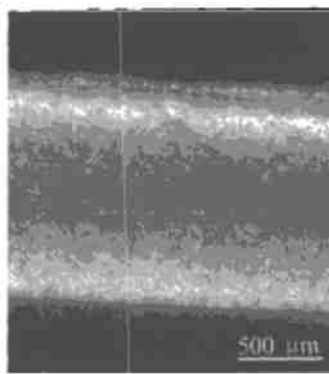


图3 HDPE/PEO共混试样的断面偏光显微镜观测图

Figure 3 Polarized micrographs of the cross section of sample of HDPE/PEO blend

(5) 自结构梯度材料制备法 自结构梯度材料是应用溶液或乳液共混成膜过程中的自分层原理制备的。它是由性能不同的多组分聚合物溶液或乳液体系在基体上随溶剂或水分的挥发,自发地产生自结构和组分迁移,从而形成组分逐渐变化的梯度材料。例如将2-乙基己基丙烯酸酯-丙烯酸-醋酸乙烯共聚物(I)与氟化乙烯叉-六氟丙酮共聚物(II)的THF溶液,按一定质量比共混,在PET薄膜上浇注制膜,形成表层为聚合物I,靠近PET的底层是聚合物II的梯度膜材料^[30]。

1.2.3 单一高分子结构型聚合物梯度材料制备 通过改变成型方法或成型条件可制备具有结构梯度的高分子材料。例如注射成型的烯丙醚和间同聚苯乙烯制品从表至里易取向且发生结晶化,而且交联密度在厚度方向上呈梯度变化^[31]。佐野用挤出成型法制备的PPE/PE混合物在厚度方向上的相结构的变化很大,明显形成相反转梯度变化结构。

1.2.4 填充复合型聚合物梯度材料制备 (1) 熔融挤出法 其方法与共混型制备法中的熔融挤出法原理相同。温变英等^[21,32,33]就是利用此法,采用基体聚合物连续加入、滑石粉填料分级加入的加料方式以及挤出一卷绕和挤出一叠合一层压的技术路线,分别制备了共混型圆筒状和板状PP/talc梯度材料,具体制备过程不再详述。图4就是用该方法制备的PP/talc梯度材料样品的数码照片,其talc含量由内向外逐渐递增。

(2) 温度梯度法 徐坚等^[34]利用温度梯度法成功制备了有机硅/陶瓷梯度材料。其制备方法为:将有机硅树脂浇铸成型并固化,置于低温端为0~600℃,高温端为700~1200℃,温度梯度为10~200℃/cm的梯度烧结炉中加热4~20h,从而得到一端为坚硬的陶瓷向另一端为柔韧有机硅聚合物过渡的梯度材料。

(3) 纤维排列法 该制备方法经常用于制备纤维增强聚合物材料。它是以聚合物材料为基体相,金

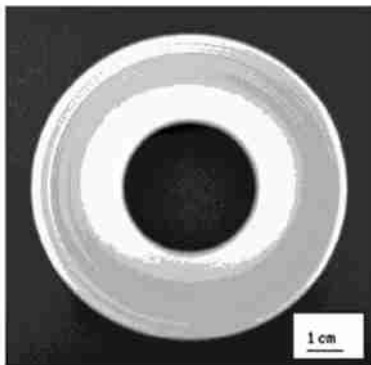


图 4 PP/talc 梯度材料样品的数码照片

Figure 4 Photograph of a columnar PGM sample

属或非金属纤维为增强相,成型前先将增强纤维进行梯度化排列,进行成型后的整体则成为梯度功能材料。例如 Jang^[35]和 Huang 等^[36]分别用短纤维堆砌法和长纤维编织制备出不同品种的纤维增强型聚合物梯度材料。

(4) 离心法 该方法就是利用离心作用力来制备聚合物梯度材料。如 Funabashi Masahiro^[37,38]就利用离心法制备了多种填充复合型聚合物梯度材料。

2 梯度结构的表征^[39]

聚合物梯度材料是不同于均质材料的一种新型非均质材料,其研究才刚刚起步,国内外至今没有形成统一的表征方法。目前,一般用 SEM-EDX 和 TEM 等方法研究梯度材料的微观组成形态;用 XPS、TG、DSC、FTIR-ART、FT-RAMAN 等方法研究梯度材料的组成及含量变化。如复合型聚合物梯度材料的梯度结构可用高分辨率显微镜直接观察;单组分聚合物梯度材料的梯度结构可根据 DSC、XRD 在试样厚度方向上的结晶化度测试结果来分析。

Amirova 等^[40]采用 ATR-FTIR 方法研究芳香环氧树脂(ED)/二氯化三甘醇磷酸盐(TGP)梯度材料组分的梯度分布。文献^[41]用 SEM 法分析 PP/EAVC(70/30)的均匀共混物通过一定的退火处理后形成的梯度分布结构,结果在电镜照片上直接看到,PP 呈连续相,分散相为 EVAC 粒子,粒子及其含量从样品中心至表面逐渐增大的梯度性分布。文献^[29]在研究自组装成型三层特殊梯度结构时,用偏光显微镜在正交尼科耳棱镜下观察制品断面结构,结果发现了 HDPE 在表层富集,PEO 在断面的中心附近富集的三明治式三层特殊梯度相分离结构。温变英等^[21,32]在研究 PP/Talc 梯度材料时,根据无机材料和有机材料热稳定性的差异性,用 TG 法表征了在材料梯度方向不同位置处 Talc 在基体中含量的梯度性变化;在研究 PP/ABS 梯度材料时,根据两种材料结晶性的不同,用 DSC 扫描曲线上吸热峰面积的变化来表征各组分含量的梯度性变化。

3 聚合物功能梯度材料的应用

与其它梯度材料不同,PGM 往往具有普通材料所不具备的优异性能。聚合物体系中梯度相形态的形成,可以使聚合物的化学、机械、生物医学及传导等性能得到改善,综合性能提高^[41]。在某些条件下甚至可以达到多种特殊性能的综合优化,使得材料具有能同时适应随位置而改变的复杂环境系统的能力等。PGM 作为一种全新概念的聚合物材料,其应用前景相当广阔,下面简单介绍 PGM 在各领域的应用。

3.1 光学工程材料^[42]

梯度折射率(GRIN)材料是一种新型的光学材料,在微型光学系统和光纤通信系统中具有很大的应用价值。较早开发的梯度折射率材料有玻璃、半导体等无机材料,而高分子梯度折射率材料虽然开发较晚,但因其制造工艺较为简单,梯度深度和梯度差较大等优点已受到了人们的广泛注意,研究十分活跃。

至今高分子梯度折射率材料主要有四种:径向梯度折射率棒(R·GRIN),轴向梯度折射率棒(A·GRIN),径向梯度折射率球(S·GRIN)和立体(三维)梯度折射率分布材料(Steric GRIN)。径向梯度折射率棒具有光自聚焦性能,可制作自聚焦透镜或透镜阵列,也可制成自聚焦光纤等;轴向梯度折射率棒可以做成平凸透镜;立体梯度折射率分布材料可制作光波导元件、透镜阵列和平板微透镜等。

有机无机键合玻璃材料,它是 Dilish 等^[43,44]为了解决无机光学玻璃材料的脆性问题而设计出的新型材料。这种利用分子键合材料经过低温烧结制成的玻璃,通过组分的梯度变化,可使玻璃的特性从纯有机玻璃所特有的塑性梯度过渡到纯无机玻璃的刚性特性,同时玻璃的转变温度 T_g 也随之升高。这种从有机向无机连续梯度过渡的新型玻璃材料不但解决了传统无机玻璃的脆性、难于加工问题,而且在导电纤维、光电转换薄膜、玻璃保护层等方面亦具有形成新产品的潜力。

3.2 生物医学材料

人体的许多组织器官具有梯度结构特征,如骨骼和牙齿便是其中的典型代表。合成和制备接近人体结构和密度的人工器官是人类所一直追求的目标之一,仿生学已经成为 21 世纪医学及生物材料的一个热点研究课题。目前生物医学上的牙种植体和人骨修复体大多都采用了无机梯度材料制备而成。但在有机高分子梯度材料方向的研究几乎是一片空白。但是,有机/无机复合生物材料结合了有机组分的韧性和无机组分的刚性,可以充分利用无机组分或部分有机组分的生物活性或降减性能,形成具有综合使用性能的硬组织替代复合材料。如胶原与多孔羟基磷灰石陶瓷复合其强度比 HA(羟基磷灰石)陶瓷提高 2~3 倍。而且人体牙齿、骨是由胶原蛋白、多糖基质等天然高分子构成的连续相和弥散于基质中的 HA 晶粒复合而成的梯度材料,因此陶瓷/有机高分子梯度材料将在此领域有较大发展。

3.3 电磁功能

用压电陶瓷和高分子材料可以制作陶瓷滤波片、压电控制器和电磁屏蔽材料等。

3.4 阻尼材料

利用特种高分子可以制作具有降噪吸声功能的阻尼材料。如 Lipatov 等^[45]制成的 PU/grd·BMA-TrEGDMA 梯度互穿网络材料以其较宽的阻尼峰和优异的机械性质,有望用于吸声和减震材料。

3.5 其它

利用特种高分子可以制作多功能分离膜、具有粘结作用的粘结剂和涂料等;由高分子和金属可以制作具有热应力缓和作用的耐磨耗机械零件和建材等。

随着聚合物功能梯度材料的研究不断深入,制备方法的不断改进,其应用领域也必将不断扩大!

4 聚合物功能梯度材料的研究展望

虽然对于 PGM 的研究工作起步较晚,制备技术也远没有无机梯度材料来得成熟,但是国内外很多学者已在进行不断地研究,探索出了各种新的制备方法和表征手段,研究工作也有了一定的进展。但是作者纵观 PGM 的研究工作,发现其大部分的制备方法和条件控制都相当复杂、实施困难,也没有利用现有的聚合物加工设备,并且不能实现连续化生产,离工业化生产还远;所制备的梯度材料样品体积小、结构简单,基本都是厚度在纳米或微米级的膜材,不易制成大型结构件,因此还不具有较多的实用价值。结合以上缺点和 FGM 的发展方向,作者认为今后 PGM 的研究应朝以下方向发展:(1)确定梯度构造和功能的数学定义和理论;(2)开发计算机辅助设计和分析系统;(3)探索新的梯度化机理及梯度化理论模型;(4)进一步探索新的制备工艺,使 PGM 的制备更加简单易行,适合推广到工业化生产,使其向工业化方向发展;(5)开发出大尺寸和复杂性状的 PGM 制备技术。

5 结语

PGM 作为 FGM 的一个重要分支,将随着 FGM 的广泛应用和深入研究而得到快速发展;同时 PGM 是以高分子材料为基体,具有特殊功能的新型高分子材料,也必将随着高分子材料科学的发展而成为其研究工作的重要组成部分。随着对 PGM 研究的深入,其应用领域将越来越广泛。可以预见,PGM 在 21 世

纪的科技发展中将发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] 新野正之, 平井敏雄, 渡边龙三. 日本复合材料学会志, 1987, 13(6): 257.
- [2] 黄旭涛. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 35~38.
- [3] 刘学清. 采用微波辐照技术制备热膨胀及玻璃化转变温度渐变的梯度聚合物材料的研究. 四川大学博士学位论文. 2004.
- [4] Akovali G, Biliyar K, et al. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 2419.
- [5] Murayama S, Kuroda S, Osawa Z. Polymer, 1993, 34: 3893~3898.
- [6] Milczarek P, Kryszewski M. Prague: Czechoslovakia, 1985: 331~332.
- [7] Horiuchi K, Suzuki M, Tanaka K. J App Polym Sci, 2002, 83(18): 3152~3155.
- [8] 大冢保治等, 高分子论文集(日), 1981, 38, 45.
- [9] Ohtsuka Y, Sugano T. Appl Opt, 1983, 22, 413.
- [10] Koike Y, et al. Appl Opt, 1985, 34, 4821.
- [11] Liu J H, Liu H T, Cheng Y B. Polymer, 1998, 39(22): 5549~5552.
- [12] Jonathan M, Lydia L L, John A P. Appl Polym Sci, 2000, 80: 686~691.
- [13] Timothy E P, Krzysztof M. Adv Mater, 1998, 10(12): 901~915.
- [14] 张彬, 张兆斌. 高等学校化学学报, 2004, 25(6): 1270~1173.
- [15] 王涛, 等. 合成橡胶工业, 2001, 24(5): 268~270.
- [16] Gray M K, Zhou H Y, Nguyen S T, Torkelson J M. Macromolecules, 2004, 37(15): 5586~5595.
- [17] 化学工业时报(日), 第 2371 号: 1~2.
- [18] 上利泰幸, 选田雅之, 上田明等. 高分子学会要旨集, 1994, 43(3): 1210.
- [19] 钱浩, 林志勇. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 236~240.
- [20] 温变英, 吴刚, 等. 复合材料学报, 2004, 21(3): 151~155.
- [21] 温变英. 聚合物梯度材料制备及材料结构与性能研究. 北京化工大学博士研究生学位论文, 2003.
- [22] Bianying Wen, Gang Wu, Jian Yu. Polymer, 2004, 45: 3359~3365.
- [23] 何书刚, 谢续明. 塑料, 2005, 34(5): 58~61.
- [24] 李治, 孔祥明, 等. 高等学校化学学报, 2000, 22(10): 1764.
- [25] Tran C Q, Okanaka J. Polym Eg Sci, 1999, 39(2): 365~374.
- [26] Jyongsik J, Joonwon B. Adv Funct Mater, 2005, 15(11): 1877~1882.
- [27] 俞伟, 周持兴. 高等学接化学学报, 2001, 22(2): 321~324.
- [28] Xie X M, Matsuoka M. Polymer, 1992, 33(9): 1996~1998.
- [29] 戴亚辉, 折原胜男, 等. 中国塑料, 2005, 19(8): 56~62.
- [30] 李健民 编译. 日本接着学会杂志, 2002, (2).
- [31] Kano Y, Akiyama S, Sano. J Electron Microsc, 1995, 44(5): 344~350.
- [32] Wu G, Wen B, Hou S. Polym Int, 2004, 53: 749~755.
- [33] 温变英, 吴刚, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 270~273.
- [34] 徐坚, 马军, 等. 中华人民共和国发明专利, 00123711.X.
- [35] Jang J, Han S. Composites: Part A, 1999, 30: 1045~1053.
- [36] Huang Z M, Wang Q A, Polym & Polym Compos, 2002, 10: 307~317.
- [37] Funabashi M. Transact Japan Soc Mech Eng, Part A, 1997, 63(6): 1022~1027.
- [38] Funabashi M. Appl Sci Manuf, 1997, 28A(8): 731~737.
- [39] 张超灿, 黄芳, 等. 武汉理工大学学报, 2002, 24(10): 13~15.
- [40] Amirova L M, Andrianova K A. J Appl Polym Sci, 2006, 102(1): 96~103.
- [41] 孔祥明, 谢续明, 等. 材料导报, 2000, 14(1): 55~57.
- [42] 葛炳恒, 周馨我. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(4): 1~6.
- [43] 朱信华, 孟中岩. 功能材料, 1998, 29(2): 122~123.
- [44] Dislish H. J Non-Cryst Solids, 1988, 100: 378.
- [45] Lipatov Y S, Karabanova L V. Polym Int, 1992, 28(2): 99.

Polymeric Gradient Material: Current Status and Future Directions

ZHU Yong-bin, NING nan-ying, SUN yang, ZHANG qin, FU Qiang

(*Department of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Functionally Gradient Materials (FGM) is a new type of inhomogeneous composites . Polymeric Gradient Materials(PGM) is a kind of FGM based on polymer matrix. For its particular morphological structure, functions and potential applications, PGM attracted more scientists' attentions since it is proposed. In this paper, the present status of research on PGM are reviewed including conception, preparation, characterization and application. Moreover, the direction of development of PGM in the future is prospected.

Key words: Polymer; Gradient material; PGM; Preparation