

聚合物梯度结构及其梯度功能复合材料研究的最新进展

时晓梅, 徐对功, 侯代水, 袁永佳, 宾月珍*

(大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要: 聚合物梯度材料由于其独特的结构以及优异的性能逐渐成为聚合物基复合材料领域的研究热点。本文结合国内外对聚合物梯度结构以及梯度功能复合材料的最新研究现状, 介绍了聚合物梯度材料的制备方法, 根据制备原理的不同, 其主要可以分为外界场法和物理化学法两大类; 然后重点介绍了聚合物梯度材料的结构表征的新方法-高通量组合法, 该方法不但可以为高效表征功能梯度材料提供新的途径, 而且将加速新材料的研发; 最后本文还重点介绍了功能梯度材料最新的应用进展, 例如在医用材料和阻尼材料方面的应用情况。

关键词: 聚合物; 复合材料; 梯度; 结构表征

引言

梯度功能材料普遍存在于自然界中, 木材和竹子是典型的、应用价值很高的天然梯度功能材料, 贝壳、动物的骨骼及牙齿等则是优异的天然有机/无机复合梯度材料^[1~3]。木材具有纤维状管束生物构造并形成梯度变化的年轮间距和隔壁厚度, 这种结构使得木材具有了很高的强度和刚度, 并能很好地适应自然环境。竹子是由表皮、基本组织及纤维管束构成的天然梯度材料, 竹子横断面内部纤维含量的分布是非均一的, 而是从外到内逐渐减小的。有生命的 FGM 是“智能的”, 它们能感受所处环境的变化(包括局部应力集中), 产生相应的结构修改, 而人造梯度材料至少在目前还缺乏这种功能。人造梯度功能材料的出现已有相当长的历史, 越王勾践剑深埋地下 2400 多年, 1965 年出土时依旧寒光逼人, 锋利无比。剑的主要成分是铜、锡及少量铝、铁、镍、硫。剑的各部位铜和锡的比例不一, 形成良好的成分梯度。

梯度功能材料(Functionally Gradient Materials, 简称 FGM)的概念是在 1987 年由新野正之等首次提出的^[4], 日本科技厅于 1987 年, 启动了一项为期五年的“用于热应力缓和的 FGM 开发基础技术的研究”项目。五年里, 日本成功地开发了热应力缓和型 FGM。与此同时, 德、美、俄、法、瑞士等国也先后开始了功能梯度材料的研究^[7, 8]。所谓功能梯度材料是将两种或两种以上具有不同性质的原材料, 通过采用不同以往的复合技术控制构成材料的要素(组成、结构)沿某一方向呈连续变化, 从而使材料的性质和功能也呈梯度变化的新型材料^[1, 9]。随着核能、电子、光学、化学、电磁学、生物医学等领域对各种功能材料性能要求的不断提高, 梯度功能材料的概念也已被引入这些领域, 使具备各种热应力缓和以外功能的设计制造成为可能。

而聚合物梯度材料(PGM)是以高分子材料为基体的一类功能梯度材料, 作为新型材料, 聚合物梯度材料的研究尚处于起步阶段, 本文将结合聚合物梯度材料的最新研究现状, 介绍聚合物梯度材料的制备、表征方法及其应用。

1 聚合物梯度结构的分类与制备方法

1.1 聚合物梯度材料的分类

聚合物梯度材料的分类可以根据分类标准不同分为多种, 其中可以根据梯度结构所处位置, 分为表

收稿: 2011-7-10; 修回: 2010-7-18;

基金项目: 国家自然科学基金资助(20774014, 21074016);

作者简介: 时晓梅(1985—), 女, 博士研究生, 主要从事生物功能复合材料方面的研究;

* 通讯联系人: 宾月珍, 教授, 博士, Tel: 0411-84986093, E-mail: binyz@dlut.edu.cn.

面梯度材料和内部梯度材料; 可以根据材料的组成本体型梯度材料、共混型梯度材料和复合型梯度材料; 根据功能特点可以分为光能梯度材料、耐高温梯度材料和医学梯度功能材料等等。

1.2 聚合物梯度材料的制备方法

聚合物梯度材料的制备方法有很多, 国内已经有众多相关综述^[10~13], 本文将对这些方法进行简单的归类介绍。

总的来说, 制备方法可以分为两类, 一类是利用外界场的影响制备具有梯度结构的聚合物材料, 这包括温度梯度场^[14~17]、力场^[18~22] (重力场、离心场、电场等) 和辐射场 (光场法^[23~25] 和等离子体流辐射法^[26~28]) 等等; 第二类是利用物理、化学方法去制备梯度材料, 其中物理方法可以分为溶解扩散^[29~32] 和人工构造^[33, 34] 等, 而化学方法可以分为原子转移自由基聚合^[35~37] 和互穿交联^[38] 等。具体原理见表 1:

表 1 聚合物梯度材料的制备方法
Table 1 The preparation of polymer gradient materials

制备方法	制备原理
外界场法	
温度梯度场	利用高温退火、低温淬火处理去进行结构控制和表面修饰
力场	材料中的各组分密度, 分子量, 电荷量等不同, 其在力场中受到的作用力也会不同, 控制力的作用就可以使某些组分以梯度形式分布
辐射场	辐射强度、时间不同引起的聚合度或者聚合物结构转变的梯度变化
物理、化学法	
溶解扩散	将一种单体或者聚合物以梯度分布溶解扩散到另一种聚合物基体, 然后再利用物理化学方法将扩散的组分固定下来
人工构造	利用层压或者注射等制备预先设计好的梯度结构
自由基聚合	通过控制聚合时间来控制分子刷的长度等
互穿交联	通过控制引发剂的浓度来控制交联网络的聚合度

2 聚合物梯度结构的表征

虽然最近二十年里聚合物梯度材料受到了越来越多的关注, 聚合物梯度材料的制备技术有了较快发展, 但是关于这种特殊结构的材料的表征却没有太大发展。目前所采用的聚合物梯度材料的表征手段在本质上和均质聚合物材料没有什么区别, 只是表征过程有所不同。均质材料一般可以任意取点进行微观结构研究, 而具有梯度结构的聚合物材料却需要根据要求选择特定位置进行研究。通常是将材料沿着梯度方向切成多层或者分割成多块, 然后对每一层(块)分别进行表征, 如图 1^[39] 所示根据结构单元进行取样。目前来说多用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和原子显微镜(AFM)等手段去直观的研究梯度材料的结构变化; 利用内反射荧光光谱法(TIRF)、光电子能谱(XPS)、差热分析仪(DSC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等等手段研究材料的组分及含量变化; 而利用水接触角、DMA 和电磁性能测试等可以直接测量梯度材料的性能, 根据材料的性能再可以间接研究梯度材料的结构。

关于梯度及梯度材料的表征研究, 做得最出色的是美国国家技术标准局(NIST)高分子研究所, 他们对利用高通量组合方法研究聚合物梯度结构有近十年的经验^[40], 其采用组合高通量表征手段有效的研究了聚苯乙烯、聚乙烯甲基醚、聚己酸内酯、聚交酯等多种聚合物及其复合物的梯度库。由于多变量高通量法扩大了参数量, 可以实现同时检测与控制, 使这些研究工作能够比较迅速的解析梯度材料的结构, 尤其是对于梯度薄膜材料和涂料。

例如在电子封装材料领域, 开发下一代的超薄膜材料已经成为一种新的需求, 所以如何能在聚合物超薄膜与其基底的研究中快捷、有效以及可重复的进行实验操作是至关重要的。超薄膜与底板的粘结性能主要取决于膜的厚度与所处环境温度。传统的研究聚合物薄膜必须分别设定厚度和温度两个参数, 然

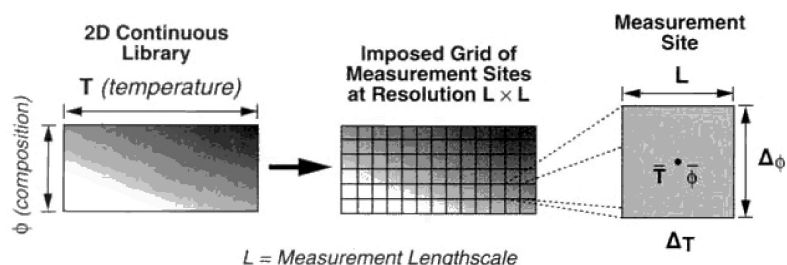


图1 对组分和温度二维梯度结构的聚合物样品进行分割处理示意图。

其中每一个测试单元具有平均的温度和组分。

Figure 1 Distribution of discrete measurement sites of resolution $L \times L$ over a continuous gradient library.

Measurement sites have average T and ϕ , with gradient variance ΔT and $\Delta \phi$.

后逐渐改变温度或者厚度分别制样,最后再进行测试得到所需实验结果。这样做本身没有什么问题,但是却耗费了大量精力。而组合方法作为近年来一种新型的研究方法可以很好解决这一问题。如图2所示美国NIST专家Chiang等^[41~43]将10%(wt)PMMA和氯仿溶液涂覆在较硬的底板上(硅片或者特种玻璃)并使之形成的厚度梯度,待溶液成膜后利用UV-Vis反射干涉仪测量得出厚度,然后用极细的金刚石刀将薄膜等分为若干块,使每一小块成为独立样品单元,由于每一个独立单元面积比较小,其厚度变化极小因此测试单元的厚度可以采用平均厚度。这样原先的一整张薄膜样品就成为了一个样品库。将样品底板沿垂直于厚度梯度方向一端浸入液氮中,另一端不做处理,整个平台就可以形成厚度梯度与温度梯度相垂直二维梯度膜。由于膜的厚度温度均不相同,其内应力也不相同,膜的破坏分布就会在此组合样品库里展现出来,对于较厚的样品利用肉眼就可以迅速判断出样品的好坏,如图3所示。

而如果将上例所示类似的样品库与可移动的自动观测台结合起来就可以得到更加准确的测试数据,这种方法就是高通量组合方法。如图4所示,Meredith等^[44]在硅板上制备了聚苯乙烯(PS)的厚度-温度二维梯度样品库用以研究薄膜的去湿性能,作者将样品等分为1200个独立测量点,然后利用自动光学显微镜按照一定的程序进行扫描测量,只用了数小时的时间就完成了过去几个月的工作量。

除此以外NIST的科学家还利用组合方法研究了具有梯度结构的水凝胶模量变化等等^{25, 45, 46}。值得注意的是,如果将组合方法和梯度材料研究相结合,不但可以加快梯度材料的研究开发,还可以反过来去研究均一材料,加速均质材料的研究开发。例如,在利用组合方法研究聚合物梯度材料时,如果某个测试单元样品的结构性能特别优异,那么就可以根据样品在那一点的实验条件制备更大体积或者面积的均一材料。

高通量组合方法是一种高效率的实验表征方法,但是这种方法目前在国内还鲜有开展。作者近年来也利用此种方法进行了一些科研探索^[47, 48]。例如,利用温度梯度场对复合材料的基体-超高分子量聚乙烯

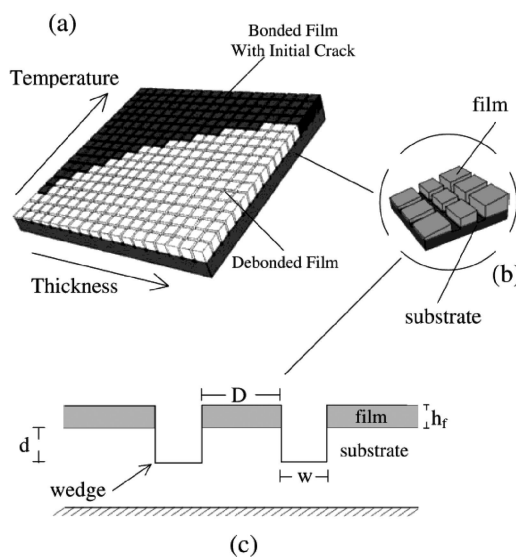


图2 沿着温度场和厚度梯度变化的复杂样品库

(a)矩形的样品库(b)矩形的刀口分开底板上的样品(c)切口的深度及宽度

Figure 2 A schematic of the combinatorial approach to the edge lift-off test: the multivariant specimen with film thickness and temperature gradients, and final failure map (a); a square pattern array of individual edge delamination samples on the substrate (b); the cutting depth, d , and width, w (c).

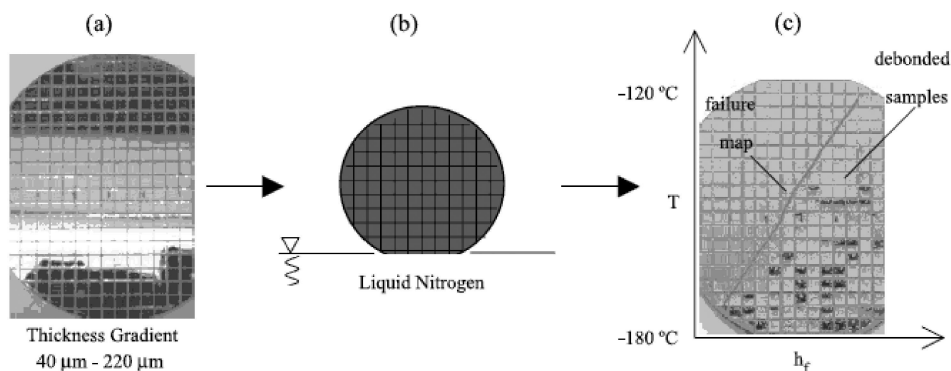


图 3 用于粘结性能测试的样品库。

(a) 厚度梯度从 40~220 μm ; (b) 样品一端浸入液氮里 15s, 形成的温度梯度为 -180 to -120 $^{\circ}\text{C}$;

(c) 用肉眼可观测到部分区域界面分层。

Figure 3 The initial test result of the combinatorial edge delamination test for the adhesion measurement. The film thickness varied from 40 to 220 μm (a); the contrast in the photograph of the figure is due to the reflected light. One side of the specimen was dipped into the liquid nitrogen for 15s to form a temperature gradient from -180 to -120 $^{\circ}\text{C}$ (b). Interfacial debonding for those edge delamination samples having critical stresses can be observed by the un-aided eye (c).

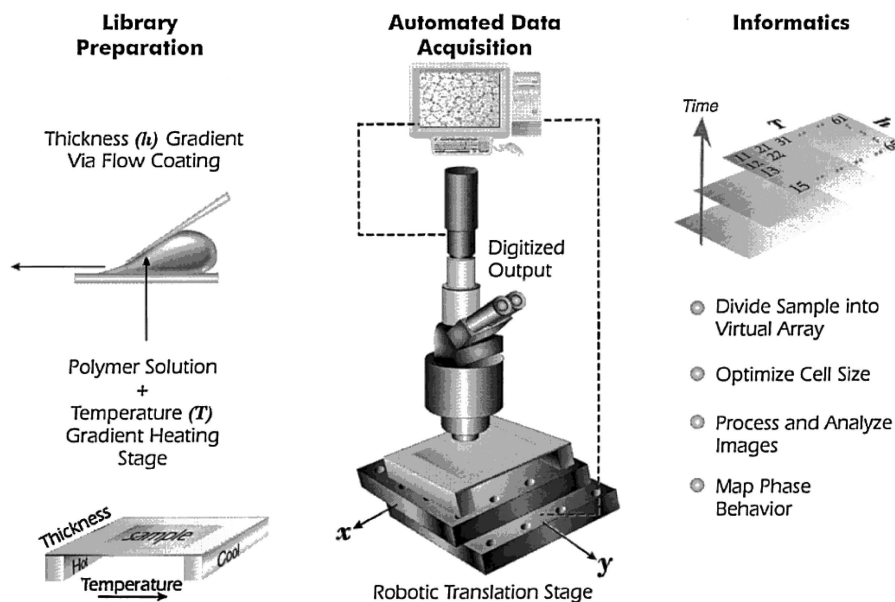


图 4 利用组方法对聚合薄膜材料进行测试的三个步骤:

(1) 厚度和温度梯度样品库的制备, (2) 自动光学显微镜, (3) 数据扫描分析。

Figure 4 Schematic representation of the three steps involved in combinatorial measurements of polymer thin films; (1) preparation of thickness and temperature gradient libraries, (2) automated optical microscopy, and (3) informatic data reduction.

(UHMWPE)和支化低分子量聚乙烯(B-LMWPE)共混物的结晶与相分离行为进行了深入研究,从图 5 可以看出温度梯度场中聚合物薄膜从低温端到高温端形成了明显的梯度表面结构,进一步研究还发现该共混物的相分离行为导致了结晶化作用的产生,并且两者将会在演变后期发生竞争;同样利用基于温度梯度场的组方法对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)非晶薄膜材料的构象转变、结晶行为进行了研究,发现在反式构象对结晶化作用起主要贡献,见图 6。为了深入开展高通量组方法的研究,作者还通过设计

一套温度场磁场联用系统对聚合物基碳纤维复合材料中碳纤维的取向行为进行了分析,并在典型条件下制备该类复合材料后,对其各向异性进行了深入研究。

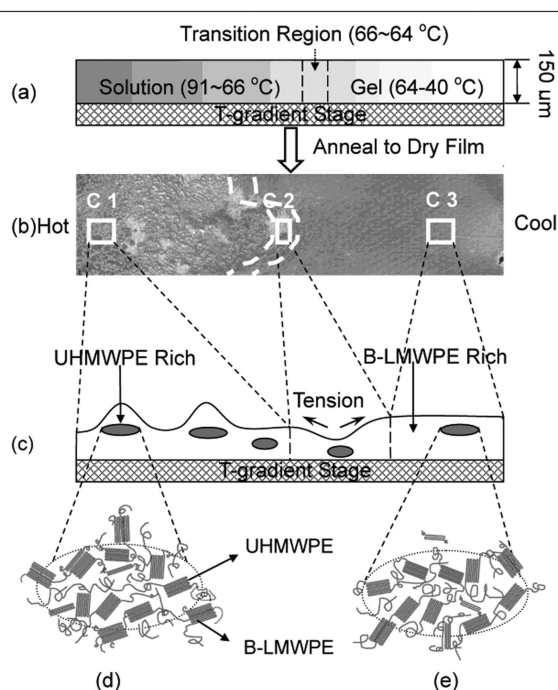


图5 具有典型梯度结构的 B-LMWPE/UHMWPE 比例为 10/1 的复合膜的结构演变模拟图。

(a) 倾注在梯度平台上瞬间的混合物侧视图; (b) 干燥以后的复合膜的表面照片;

(c) 干燥以后的复合膜的侧视模拟图。 (d)(e) 为不同区域的结晶结构模拟

Figure 5 Schematic representation of the typical T-gradient structure for 10/1 blend film.

(a) Cross-section sketch of the blend casted onto the T-gradient stage.

(b) Photograph of the dry blend film formed on the T-gradient stage. (c) Cross-section scheme of the dry blend film corresponding to the different configurations in (b).

3 聚合物梯度材料的应用

聚合物梯度材料是从梯度功能材料概念出发,将不同种类的聚合物或者聚合物与其它材料通过特殊制备技术复合制得的新型梯度功能材料^[49]。它结构特殊,性能独特,在化学、生物医药、减震降噪等许多领域都具有广泛的前景和潜在应用,近年来对聚合物梯度复合材料的研究多集中在生物材料方面,下面简述一下聚合物梯度复合材料的近期应用进展。

3.1 医用材料

生物材料的一个显著特征,就是大多数材料的结构上是分层次的或者渐变的,即呈现为多级结构或梯度结构,以满足其功能的适应性和应力传递的特点。例如,血管、骨骼、牙齿等都是这样。因此,关于人造血管、人造骨和人造牙齿的研究很多都考虑了多级结构或梯度结构这种特征。Pompe 研究组^[50]用 UHMWPE 纤维增强高密度聚乙烯(HDPE),与不同分子

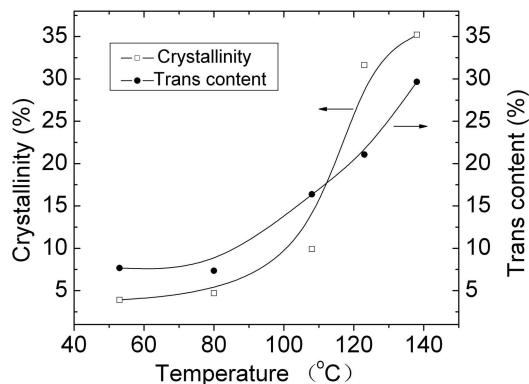


图6 反式构象的百分比及 PET 结晶度随着退火温度变化规律曲线

Figure 6 The rate of trans increased and crystallinity of PET with the annealing temperature increasing

量的 HDPE 形成的梯度材料制备的人工关节材料,如图 7 所示研究表明当材料内层较外层更具有弹性,那么应力将沿梯度方向向材料内部扩散,从而使应力得到缓冲,很大程度上降低了表面蠕变性能和磨损率。

Liu 等^[51]通过仿生-沉淀的方法,制备了一种 Ca 含量梯度变化的胶原/纳米羟基磷灰石(HA)梯度复合物支架,通过控制离子浓度和胶原基体的孔隙率,使得纳米 HA 在胶原支架内部表面结晶,利用 TEM 和 XRD 测试表征发现 HA 形成针状棱镜型晶体,在 Ca 含量的多的一侧孔隙率低,HA 晶体堆积多,在 Ca 含量少的一侧 HA 晶体与胶原微原纤互穿形成多孔网络结构。

Zhang 等^[52]通过低温干燥纳米复合物乳胶的方法制备梯度表面,通过控制聚合物的 T_g 和干燥温度来控制表面形貌, T_g 较低,在室温或稍高于室温的条件下干燥更容易得到形貌梯度的表面,如图 8 所示,该表面可用于研究蛋白质吸收、细胞吸附、纳米摩擦学或结合实验。

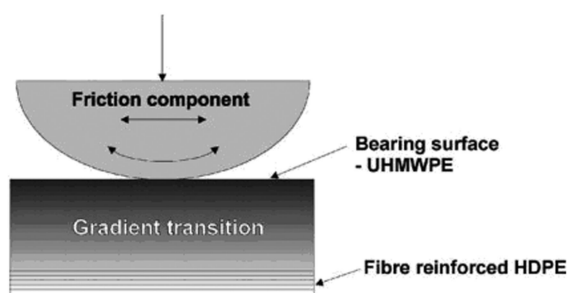


图 7 聚乙烯纤维增强梯度复合物

Figure 7 PE fibre reinforced gradient composite.

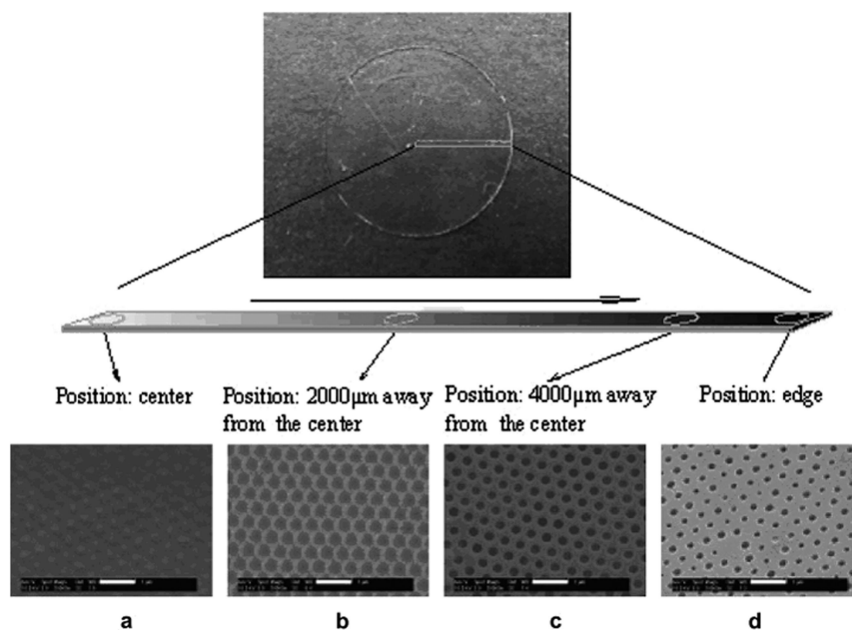


图 8 沿膜半径方向的 SEM 图($T_g = 22^\circ\text{C}$, 干燥温度 25°C)。

(a) 中心区, (b) 离中心 2mm 处, (c) 离中心 4mm 处, (d) 纳米复合膜边缘。

Figure 8 Surface SEM images of the nanocomposite film along the radius of film ($T_g = 22^\circ\text{C}$, dried at 25°C).

(a) central region (b) 2mm away from the center (c) 4mm away from the center

(d) edge of the nanocomposite film.

Li 等^[53]利用如图 9 的制备方法,在聚(乳酸-乙醇酸)电纺纤维无纺布表面梯度包覆磷酸钙,此梯度表面的硬度和生物活性成梯度变化,矿物含量的梯度变化可以得到硬度梯度变化的支架,进一步影响老鼠前成骨细胞 MC3T3 的活性,这种新型的纳米纤维基支架可以通过组织工程的方法,用于腱-骨插入位点的修复。

上海交通大学的吴刚等^[54]研究了天然软骨的结构和性能,在其基础上对 UHMWPE 和 PVA 水凝胶材料进行了仿生设计研究:模拟天然软骨材料的多孔性能,制备出多孔 UHMWPE 材料;模拟其强韧性表明进行辐射改性,模拟其梯度功能结构,设计出具有低模量多孔 UHMWPE 软骨层的两层 UHMWPE

结构试样, 结果表明该梯度多孔结构的设计增加了抗摩擦磨损性能。

本研究室采用溶液-凝胶的技术以十氢萘和白油为溶剂, 分别用无水乙醇和正己烷做萃取剂, 除去残余溶剂, 按照羟基磷灰石(HA)浓度梯度排序压膜, 制备了UHMWPE/HA 梯度复合材料, 通过SEM 观察, 如图10所示, 可以看出除HA 含量为0 vol%和13.3 vol%之间的有明显的界面, 其它复合膜间界面粘合性较好, 利用DMA 考察了该复合材料的动态机械性能, 随着HA 含量的增加UHMWPE/HA 的机械性能有所提高, 材料的机械性能变化符合梯度叠合规律。该材料有望用于人工髋臼的制备。

3.2 阻尼材料

聚合物材料的阻尼性能是由其玻璃化转变区决定的。聚合物基阻尼材料作为一类环保功能材料, 由于其比重轻, 易加工, 产生内耗较大等优点, 广泛应用与交通工具、产业机械、精密仪器等领域的减震降噪, 其

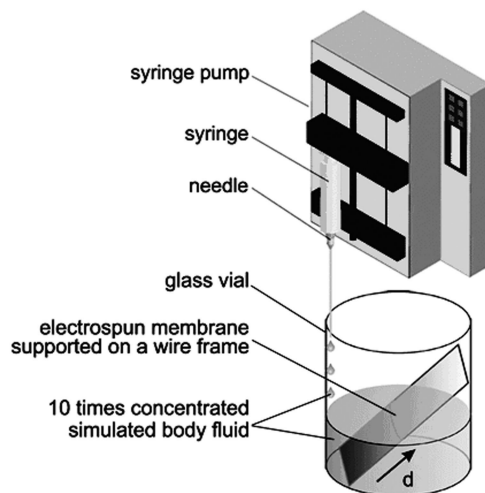


图9 电纺纤维无纺布表面梯度包覆磷酸钙示意图
Figure 9 A schematic of the procedure for generating a graded coating of calcium phosphate on a nonwoven mat of electrospun nanofibers.

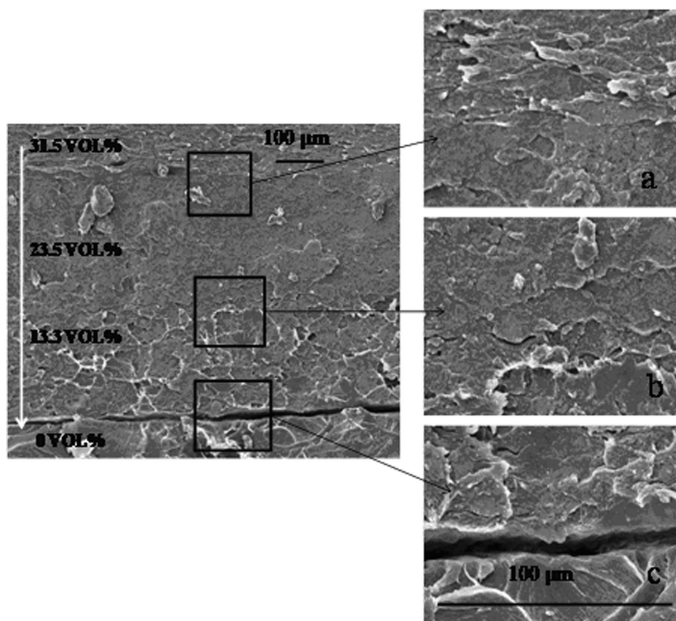


图10 不同HA 含量的UHMWPE/HA 复合膜叠加后的SEM 照片,
a b c 为叠合界面放大图。

Figure 10 SEM photos of overlapped UHMWPE/HA composite film.

研究开发具有广阔的应用前景。单一聚合物材料的玻璃化转变区较窄, 作为阻尼材料经常无法满足宽温域阻尼要求, 采用共混和共聚的多相体系可达到扩大阻尼温域的目的, 但受限于聚合物各组分本身的 T_g , 拓展效果有限。聚合物梯度材料具有较宽的玻璃化转变范围和较高的损耗因子值, 因此可以作为阻尼材料应用于减震降噪领域。穆中国等^[55]采用梯度因子和梯度层数控制梯度组分的分布, 并用逐层浇筑的方法制备了不同种类的EP/PU 梯度互穿网络聚合物(IPNs)材料, 梯度IPNs的抗冲击性能要优于普通IPNs。Wang 等^[56]基于硫可以改性橡胶的研究, 改变硫的浓度, 通过橡胶的硫化反应, 制备了一种从橡胶态到玻璃态梯度转变的复合材料(如图12所示), 该梯度聚合物的转变温度范围超过100℃, 半峰宽69℃, 是一种很好的阻尼材料。

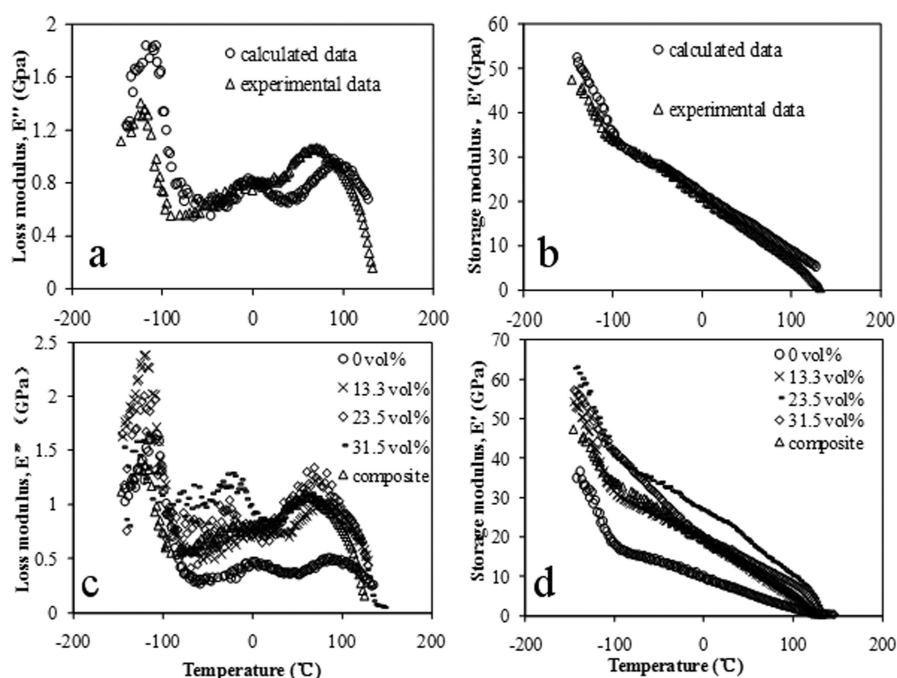


图 11 不同 HA 含量的 UHMWPE/HA 复合膜的 DMA 曲线

Figure 11 DMA curves of UHMWPE/HA composites with different HA concentration after pressed.

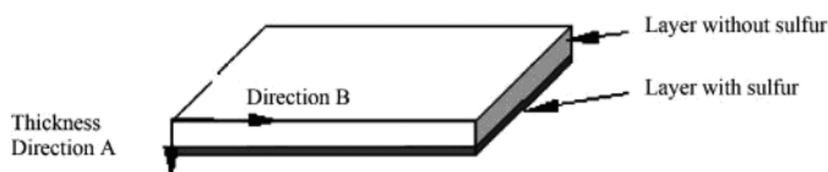


图 12 样品结构示意图

Figure 12 Sketch of the sample structure.

上海东华大学^[57]开发了一种梯度杂化体减震复合材料及其制备方法,解释利用聚合物杂化材料的组分不同所导致的阻尼系数、刚度和压缩强度的不同原理,获得呈梯度变化的减震复合材料,其中复合材料阻尼系数的梯度可达到的梯度间隔为 4~0.3,为解决构成阻尼件材料的刚度、压缩性、阻尼性梯度跨度大的难题奠定基础。

3.3 梯度折射率玻璃

梯度玻璃是指折射率沿径向或轴向连续变化的玻璃,现已广泛应用于光学、光电学元器件中^[58, 59]。例如,复印机、光导纤维、医用成像系统、光盘等。制备梯度玻璃的方法很多,如中子激发法、化学气相沉积法、离子交换法、离子填充法等。Ning 等^[59]利用双金属挤压-梯度分布-二维混合的方法,通过传统的加工设备制备了聚乙烯/聚苯乙烯聚合物梯度材料,DSC 结果表明,沿着材料的厚度方向 PE 含量是呈梯度变化的,SEM 表征了厚度方向上的明显的形貌变化。梯度折光聚合物可以用于光通讯和图像传输系统,从而引起研究者的广泛兴趣。

4 展望

聚合物梯度材料作为一种新型材料,尽管研究历史还比较短暂,但是与均质材料比,其特殊的结构带来了特殊的性能,尤其从仿生学的角度,具有非常重要意义。而比起本体型梯度聚合物材料,功能梯度复合材料将有更广阔的应用前景。这需从以下几个方面进行更深入研究:

(1)开发简单、低能耗的功能梯度材料的制备技术

目前功能梯度材料的制备技术有不少,但是仍然有限,并且部分制备方法很复杂,高能耗,不利于工业化生产,因此需进一步对其制备技术进行开发研究。

(2)有效、快捷的对功能梯度材料结构及性能的表征方法

目前,功能梯度材料研究工作者大多数仍是将重点放在制备阶段,对功能梯度材料库的梯度化机理以及结构研究投入的精力还不够。虽然用一般的测试方法也可以对功能梯度材料进行分析,但是要看到采用这些常规方法往往耗时费力。高通量组合方法则是一种值得我们利用的高效方法,合理利用高通量组合方法将可以加快新材料的开发。

(3)聚合物梯度材料功能性仿生性研究开发

梯度复合材料材料的研究重点逐渐倾向于功能性的开发,尤其是在生物功能梯度材料领域。但是人造生物功能梯度材料仍然达不到天然生物功能梯度材料的智能化,自调节能力。因此,在赋予梯度材料功能性的同时再赋予其一定的智能化将是一个新的发展方向。

(4)开拓功能梯度材料的应用领域,加快生产及应用

功能梯度材料在国外已经有应用实例,而在国内则是刚刚起步。功能梯度材料的优异特性将预示着聚合物及其复合材料新的研究热点,也将在国防、民用领域发挥着越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] Wegst U G K. J Mec Behav Biomed. 2011, 4 (5): 744~755.
- [2] Tan T, Rahbar N, Allameh S M, Kwofie S, Dissmore D, Ghavami K, Soboyejo W O. Acta Biomater. In Press, Uncorrected Proof.
- [3] Seidi A, Ramalingam M, Elloumi-Hannachi I, Ostrovidov S, Khademhosseini A. Acta Biomater, 2011, 7 (4): 1441~1451.
- [4] Roy S, Basu B. Mater Charact. 2008, 59 (6): 747~756.
- [5] Amada S, Ichikawa Y, Munekata T, Nagase Y, Shimizu H. Composites Part B. 1997, 28 (1~2): 13~20.
- [6] 新野正之, 平井敏雄, 渡边龙三. 日本复合材料学会志, 1987, 13 (6): 257~264.
- [7] Salzar R S. Compos Eng. 1995, 5 (7): 891~900.
- [8] Bao G, Wang L. Int J Solids Struct, 1995, 32 (19): 2853~2871.
- [9] Neubrand A. Functionally Graded Materials. In Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier; Oxford, 2001; pp 3407~3413.
- [10] 朱永彬, 宁南英, 孙阳, 张琴, 傅强. 高分子通报, 2007, 6: 24~31.
- [11] 穆中国, 罗一丁. 化工新型材料, 2010, 38 (5): 37~40.
- [12] 陈艳军, 吕鹏, 张超灿. 高分子通报, 2009, 3: 23~30.
- [13] 孙文兵. 材料导报, 2006, 20 (7): 95~98.
- [14] Xie X M, Matsuoka M, Takemura K. Polymer, 1992, 33 (9): 1996~1998.
- [15] Xie X M, Chen Y, Zhang Z M, Tanioka A, Matsuoka M, Takemura K. Macromolecules, 1999, 32 (13): 4424~4429.
- [16] Roberson S V, Faheya A J, Sehgal A, Karim A. Appl Surf Sci. 2002, 200: 150~164.
- [17] Lu X, Zhang J, Zhang C, Han Y. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 (8): 637~642.
- [18] Lee N, Jang J, Park M, Choe C. J Mater Sci, 1997, 32 (8): 2013~2020.
- [19] 李治, 孔祥明, 谢续明. 高等学校化学学报, 2001, 10: 1764~1766.
- [20] Hashmi S A R, Dwivedi U K, Jain D, Naik A, Chand N. J Appl Polym Sci, 2005, 96 (2): 550~556.
- [21] 斯颖, 冯少广, 熊军, 孟庆云. 北京化工大学学报, 2005, 32: 90~93.
- [22] Hashmi S A R, Dwivedi U K, Chand N. J Appl Polym Sci, 2009, 113 (6): 3840~3846.
- [23] Desilles N, Lecamp L, Lebaudy P, Bunel C. Polymer, 2003, 44 (20): 6159~6167.
- [24] Desilles N, Lecamp L, Lebaudy P, Bunel C. Polymer, 2004, 45 (5): 1439~1446.
- [25] Berry B C, Stafford C M, Pandya M, Lucas L A, Karim A, Faselka M J. Rev Sci Instrum, 2007, 78: 072202.
- [26] Pitt W G. J Colloid Interface Sci, 1989, 133: 223~227.
- [27] Golander C G, Pitt W G. Biomaterials, 1990, 11: 32~35.
- [28] Lee J H, Park J W, Lee H B. Biomaterials, 1991, 12: 443~448.
- [29] Agari Y, Anan Y, Nomura R, Kawasaki Y. Polymer, 2007, 48 (4): 1139~1147.
- [30] Agari Y, Shimada M, Ueda A, Nagai S. Mater Chem Phys, 1996, 49 (6): 2017~2033.

- [31] Yu X, Wang Z, Jiang Y, Zhang X. *Langmuir*, 2006, 22 (10): 4483~4486.
- [32] Zhang J, Xue L, Han Y. *Langmuir*, 2005, 21 (13): 5667~5671.
- [33] Wen B, Wu G, Yu J. *Polymer*, 2004, 45 (10): 3359~3365.
- [34] Meredith J C, Karim A, Amis E J. *Macromolecules*, 2000, 33: 5760~5762.
- [35] Borner H G, Duran D, Matyjaszewski K, da Silva M, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2002, 35 (9): 3387~3394.
- [36] Xu C, Wu T, Batteas J D, Drain C M, Beers K L, Fasolka M J. *Appl Surf Sci*, 2006, 252 (7): 2529~2534.
- [37] Xu C, Wu T, Drain C M, Batteas J D, Fasolka M J, Beers K L. *Macromolecules*, 2006, 39 (9): 3359~3364.
- [38] Karabanova L V, Mikhlovsky S V, Lloyd A W, Boiteux G, Sergeeva L M, Novikova T I, Lutsyk E D, Meikle S. *J Mater Chem*, 2005, 15 (4): 499~507.
- [39] Cawse, N J. *Acc Chem Res*, 2001, 34 (3): 213~221.
- [40] Meier M A R, Webster D C, Fasolka M, Stafford C, Beers K. *Gradient and Microfluidic Library Approaches to Polymer Interfaces. In Polymer Libraries*. Springer Berlin / Heidelberg: 2009; Vol. 225, pp 63~105.
- [41] Chiang M Y M, Wu W L, He J, Amis E J. *Thin Solid Films*, 2003, 437 (1~2): 197~203.
- [42] Chiang M Y M, Song R, Crosby A J, Karim A, Chiang C K, Amis E J. *Thin Solid Films*, 2005, 476 (2): 379~385.
- [43] Kim J H, Chiang M Y M, Kawaguchi D, Eidelman N, Stafford C M, Moon C K. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44 (3): 034003.
- [44] Meredith J C, Smith A P, Karim A, Amis E J. *Macromolecules*, 2000, 33 (26): 9747~9756.
- [45] Wilder E A, Guo S, Lin-Gibson S, Fasolka M J, Stafford C M. *Macromolecules*, 2006, 39 (12): 4138~4143.
- [46] Beers K L, Douglas J F, Amis E J, Karim A. *Langmuir*, 2003, 19: 3935~3940.
- [47] 宾月珍, 徐对功, 田芯阳. 第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会, 2010.
- [48] Xu D, Bin Y, Tang P. *Macromolecules*, 2010, 43 (12): 5323~5329.
- [49] Karabanova L V, Novikova T I, Sergeeva L M, Lutsyk E D. *Russ. J Appl Chem*, 2002, 75 (5): 800~804.
- [50] Pompe W, Worch H, Eppel M, Friess W, Gelinsky M, Greil P, Hempel U, Scharnweber D, Schulte K. *Mater Sci Eng A*, 2003, 362 (1~2): 40~60.
- [51] Liu C, Han Z, Czernuszka J T. *Acta Biomater*, 2009, 5 (2): 661~669.
- [52] Zhang S L, You B, Gu G X, Wu L M. *Polymer*, 2009, 50 (26): 6235~6244.
- [53] Li X R, Xie J W, Lipner J, Yuan X Y, Thomopoulos S, Xia Y N. *Nano Lett*, 2009, 9 (7): 2763~2768.
- [54] 吴刚. 聚合物基仿生人工软骨材料的制备与摩擦学性能研究. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [55] 穆中国, 王源升. *高分子材料科学与工程*. 2007, 23 (4): 125~127.
- [56] Wang Y Q, Wang Y, Zhang H F, Zhang L Q. *A Novel Approach to Prepare a Gradient Polymer with a Wide Damping Temperature Range by In-Situ Chemical Modification of Rubber During Vulcanization*. WILEY-VCH Verlag: 2006; Vol. 27, pp 1162~1167.
- [57] 晏雄, 丁新波, 张慧萍. 中国, CA1010497444A. 2007.
- [58] Oda M, Suga S, Yoshii H, Furuta T. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2008, 34 (1): 187~193.
- [59] Ning N Y, Zhu Y B, Zhang X Q, He Z K, Fu Q. *A new technique for preparing polyethylene/polystyrene blends with gradient structure*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company: 2007; Vol. 105, pp 2737~2743.

Research Progress in Polymer Gradient Structure and Functional Gradient Composites

SHI Xiao-mei, XU Dui-gong, HOU Dai-shui, YUAN Yong-jia, BIN Yue-zhen *

(Department of Polymer Materials and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Polymer gradient materials are relatively new concepts. However, they have exhibited superior properties compared with homogeneous systems. In this paper, the present research progress in polymer gradient materials are reviewed. The preparation methods of gradient materials was classified into two main kind, such as extrnal field methods and physical or chemistry methods. Then the development of the new characterization technique-highthourghput and combinatorial approaches was expounded. It is believed that the methods will accelerate the development of the new materials. Finally, the applications including in medical or damping materials are also reviewed.

Key words: Polymer; Composites; Gradient; Characterization