

# 金属/高分子梯度材料的研究现状与展望

刘亚飞<sup>1</sup> 李亚楠<sup>2</sup> 刘 奎<sup>3</sup> 王丹华<sup>1</sup> 徐子洁<sup>1</sup> 张 孟<sup>1</sup> 阎新萍<sup>1</sup>  
杨 佳<sup>1</sup> 曹新鑫<sup>1</sup> 李继功<sup>1</sup> 杨文朋<sup>1</sup> 戴亚辉<sup>1\*</sup>

(1.河南理工大学材料科学与工程学院,焦作 454000;2.多氟多化工股份有限公司,焦作 454006;  
3.焦作市质量技术监督检验检测中心,焦作 454003)

**摘 要** 功能梯度材料(FGM)是一种组成非均质的新型材料,其能满足实际应用的迫切需要和具有巨大的经济前景。综述了国内外功能梯度材料的研究现状,阐述了功能梯度材料的概念和类型,着重介绍了金属/高分子梯度材料的制备方法,并指出了其存在的问题及不足。最后,提出了一种利用现有聚合物注射成型设备与工艺、且具有工业应用价值的热力学非平衡注射成型法。

**关键词** 功能梯度材料,制备方法,金属,聚合物,热力学非平衡法

## Research status and prospect of metal/polymer gradient material

Liu Yafei<sup>1</sup> Li Yanan<sup>2</sup> Liu Kui<sup>3</sup> Wang Danhua<sup>1</sup> Xu Zijie<sup>1</sup> Zhang Meng<sup>1</sup> Yan Xinping<sup>1</sup>  
Yang Jia<sup>1</sup> Cao Xinxin<sup>1</sup> Li Jigong<sup>1</sup> Yang Wenpeng<sup>1</sup> Dai Yahui<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000;  
2.Do-Fluoride Chemicals Co., Ltd., Jiaozuo 454006;  
3.Jiaozuo Quality and Technical Supervision Inspection and Testing Center, Jiaozuo 454003)

**Abstract** Functionally graded materials(FGM) are a new type of material that is heterogeneous, it can meet the urgent needs of practical applications and has great economic prospects. The research status of FGM at home and abroad was reviewed, and expounded the concept and types of FGM, preparation methods and its problems and shortcomings were introduced emphatically. Finally, a thermodynamics non-equilibrium injection molding method using the traditional polymer injection molding equipment and technology was proposed, which had industrial application value.

**Key words** FGM, preparation method, metal, polymer, thermodynamics non-equilibrium method

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,传统材料科学重视“均一性”与“界面”来谋求提高材料的性能,但随着科学技术的迅猛发展,材料的使用环境及其性能要求也越来越多样化。传统的金属、陶瓷、高分子等单一材料以及单一性质的各向同性材料,如金属合金<sup>[1]</sup>、复相陶瓷<sup>[2]</sup>和聚合物共混物<sup>[3]</sup>等,均难以承受现代科技中所面对的恶劣条件,不能满足对材料要求的多样性及高性能化要求。材料科学的研究与发展不再局限于金属、陶瓷、高分子等单一、均质材料,基于组成的复合化,异种材料通过复合形成积层材料,纤维、颗粒增强复合材料,复数材料组合来谋求功能或性能多样性的材料复合技术非常盛行,目的也极其多样化。然而,传统的两种或两种以上材料的复合,不外乎均相复合和简单异质积层复

合的形式。均相复合材料其内部微观结构均匀分布,所以其性能也是均匀的,并不能将材料的独特性能表现到极致,例如陶瓷增强金属基复合材料<sup>[4]</sup>,金属粒子、无机微粒子、纤维改性高分子材料<sup>[5]</sup>等;而简单异质积层复合材料由不同属性的两种或两种以上的材料通过沉积<sup>[6]</sup>、烧结<sup>[7]</sup>、喷涂<sup>[8]</sup>、电化学<sup>[9]</sup>等方式积层形成,如金属/陶瓷<sup>[10]</sup>、金属/高分子<sup>[11]</sup>、陶瓷/高分子<sup>[12]</sup>积层材料,虽可在一定程度上获得均质材料所没有的独特性能,但不同属性材料间的界面结合强度以及性能参数突变带来的界面应力问题,易造成界面破坏而失效<sup>[13]</sup>。因此,材料研究领域需要引入新的理论方法及相应的制备技术,迫切期望能有新的材料来满足现代高技术领域的需求。同时,实际应用的迫切需要和巨大的经济前景使得

基金项目:国家自然科学基金(51574113)

作者简介:刘亚飞(1993-),男,硕士研究生,主要从事非平衡注射成型的研究。

联系人:戴亚辉(1962-),男,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基梯度材料。

新材料与制备技术的研究成为材料研究热点之一。

1987 年,日本学者正式提出了一种新型材料概念——梯度功能材料(functional graded materials, FGM)<sup>[14]</sup>,日本科学技术厅也适时提出了一项关于 FGM 的国家研究计划——“关于开发热应力松弛梯度功能材料的基础研究”<sup>[15]</sup>,该计划的成功实施,为日本小型空天飞机 HOPE 提供了火箭引擎和热屏蔽材料<sup>[15-16]</sup>,并引起了其他科技强国的关注。随后,以 FGM 制备技术为重点关键技术<sup>[17]</sup>的美国 NASP 计划、德国 Sanger 计划、英国 HOTOL 和俄罗斯图—2000 计划等也相继展开,我国也于 1984 年前后开展了 FGM 的研究,并列入了国家“863”计划<sup>[18]</sup>。

## 1 FGM 概论

FGM 是组成非均质的材料,其定义为:“在时间或空间上,由一种功能(组成)向其他功能(组成)连续变化的一体化材料”,这种内部组成连续变化的非均质的梯度结构材料,无明确界面,容易获得传统均质材料以及简单单质积层材料所不具有的“崭新功能”,既是提高材料性能的一种解决方案,也是材料进化的最终形态之一<sup>[19]</sup>,其梯度分布领域的尺度可从宏观的厘米级直至介观、纳米领域。

FGM 具有传统复合材料无法比拟的优点,可以通过不同属性的金属、陶瓷、高分子的巧妙组合,形成了横跨三大材料领域的金属/金属 FGM、陶瓷/陶瓷 FGM、高分子/高分子 FGM、金属/陶瓷 FGM、金属/高分子 FGM、以及陶瓷/高分子 FGM 六大系列,在各种对材料有特殊要求的领域具有广阔的应用前景。

## 2 FGM 的制备方法

FGM 的制备工艺就是在空间上构建出非均质梯度结构并将之转化为致密块体材料的加工过程<sup>[20]</sup>。因构成 FGM 的材料属性存在巨大差异,其制备工艺必然存在根本区别。

### 2.1 金属、陶瓷体系

对于金属/金属、陶瓷/陶瓷以及金属/陶瓷体系而言,大体可分为构造法和传输法两个主要系列<sup>[21-22]</sup>。

构造法是按照一些预先设计的分布,在空间逐层构造梯度材料的方法。主要包括粉末冶金(PM)法<sup>[23]</sup>、等离子喷涂(PS)法<sup>[24]</sup>、气相沉积(化学气相沉积 CVD、物理气相沉积 PVD 或物理化学气相沉积 PCVD)法<sup>[25]</sup>、激光熔覆法<sup>[26]</sup>、电成型<sup>[27]</sup>以及 3D 打印<sup>[28]</sup>等。常从 FGM 组元的合理分布开始,采用

反向设计,在构件初期形式中逐层构造 FGM。

传输法是利用流体流动、原子扩散或热传导等自然传输现象在成分和微观结构中制造宏观梯度的方法。主要包括离心铸造<sup>[29]</sup>、沉降熔铸法<sup>[30]</sup>、充型铸造<sup>[31]</sup>、定向凝固<sup>[32]</sup>、熔体浸渗<sup>[33]</sup>、反应熔渗<sup>[34]</sup>和电化学<sup>[35]</sup>等,这些以传输为基础的方法,利用流体的流动、原子类的扩散或热传导在局部的微观结构中或在有用的成分中形成连续梯度结构。

### 2.2 高分子体系

高分子材料因独特的化学、物理性质所赋予的反应性、溶解性、热塑性、热固性等,使得高分子/高分子、高分子/填充体系在构建非均质梯度结构时具有更为丰富的制备工艺,可分为化学方法和物理方法两个主要系列<sup>[36]</sup>。

化学方法是利用高分子化合物的反应性、通过聚合、共聚、交联等化学方法使其组成在空间形成梯度变化的方法。主要包括:界面凝胶聚合<sup>[37]</sup>、光诱导聚合<sup>[38]</sup>、扩散-聚合<sup>[39]</sup>、共聚<sup>[40]</sup>、叠层交联法<sup>[41]</sup>、互穿网络<sup>[42]</sup>、电化学<sup>[43]</sup>等方法。

物理方法是通过空间逐层构筑梯度结构,或利用高分子材料的溶解性、热塑性等物理性能,通过流体流动、分子扩散、外场作用、相分离作用等自然传输现象,形成组分和微观结构具有时空演变构筑宏观梯度结构的方法。主要包括:3D 打印<sup>[22]</sup>、离心浇铸<sup>[44]</sup>、共沉降<sup>[45-46]</sup>、叠层模压<sup>[47]</sup>、级分配料熔融共挤-叠压成型<sup>[48]</sup>、熔融共挤-梯度分配-二维混合挤出<sup>[49]</sup>、溶解-扩散法<sup>[50]</sup>、外场作用<sup>[51]</sup>、相分离法<sup>[52]</sup>和熔融共挤-模内复合扩散<sup>[53]</sup>等。

### 2.3 金属/高分子体系

对于金属与高分子体系而言,由于属性及物性的巨大差异,金属/高分子 FGM 显然主要基于物理方法制备,即或通过空间逐层构筑梯度结构,或通过流体流动、分子扩散、外场作用和相分离作用等自然传输现象,形成成分和微观结构具有时空演变构筑宏观梯度结构的方法,根据所得梯度材料的性状分为梯度膜材料和梯度本体材料两类。

#### 2.3.1 金属/高分子梯度膜材料

磁控共溅射沉积技术<sup>[54]</sup>是在低压惰性气体中,通过两个独立的射频功率电源,分别以连续变化的功率将金属与聚合物两种靶材溅射并沉积在基片之上,形成金属/聚合物梯度薄膜,可以通过对溅射功率与时间的连续调控,构建预定的梯度结构膜。Piedade 等<sup>[55]</sup>利用该法制备了 Fe/聚四氟乙烯(Fe/PTFE)梯度膜。

电化学还原法<sup>[56]</sup>是利用电解池的氧化还原反应原理,在电化学反应过程中介质金属离子在外加电场作用下,向阴极迁移,穿过膜和膜内金属离子一起向阴极迁移,得到电子还原为金属单质,在此过程中通过控制膜内金属离子的扩散和沉积的动力学因素,最终形成沉积层、梯度过渡层和未沉积层的理想结构。王兆龙等<sup>[57]</sup>利用电化学还原法制备了聚乙二醇-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物/Cu[PEG-P(MMA-co-MAA)/Cu]梯度膜。

共沉降法<sup>[45]</sup>是利用固体粒子在液体介质中的沉降现象,通过控制金属粒子在聚合物溶液内沉降过程中的热力学和动力学因素,使得金属粒子在溶剂的蒸发过程中形成自蒸发表面向底部逐渐浓缩的组成分布而获得膜或者本体梯度材料。宦春花等<sup>[46]</sup>将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物/Cu(ABS/Cu)溶液流延在基板上,通过调控溶液的初始浓度与干燥速度,制备了ABS/Cu梯度膜材料。

### 2.3.2 金属/高分子梯度本体材料

放电等离子烧结-熔体浸渗法<sup>[58]</sup>:首先调控注入和沉积条件,使得金属/金属盐组分沿深度方向呈梯度分布,再通过放电等离子烧结方法形成金属/金属盐梯度结构,再抽去金属盐成分,获得具有梯度孔结构的多孔金属材料;最后,将聚合物熔体被引入到金属孔隙中,得到金属/聚合物梯度本体材料。Watanabe等<sup>[59]</sup>采用此法制备出Ti/左旋聚乳酸(Ti/PLLA)梯度材料。

叠层模压法<sup>[60]</sup>是将不同配比的金属与聚合物的混合物按预定的分布规律逐层加入模具内,压制、烧结形成梯度本体材料。Krone等<sup>[60]</sup>利用该法制备了Mg/聚乙烯(Mg/PE)本体梯度材料。

叶轮干混(IDB)法<sup>[61]</sup>:采用独立的喂料装置,通过连续调控组分配比并送入叶轮室,经叶轮干混均化沉积在模具内,然后再冷压、烧结使其致密化,最终形成本体梯度材料。Liew等<sup>[62]</sup>利用该法制备了Al/聚碳酸酯(Al/PC)本体梯度材料。

以上制备方法中,还存在如下一些问题:

(1)这些制备技术绝大多数都因实施过程复杂、制作工序繁琐、制作条件苛刻、制备效率低下,影响因素众多、形态控制困难等一个或数个问题,而难以具备工业应用价值。

(2)所能制备的梯度材料及制品或为厚度在纳米或微米级的涂层<sup>[57]</sup>,或为体积小、结构与形状简单的片材、平板,不易制成较大的结构件或形状较为复杂的零部件,且制作成本高,因此其应用价值小。

(3)叠层模压法、IDB法和共沉降法虽然可制备本体梯度材料,但金属均是以微粒子与高分子复合并以原有的性状、形态存在于FGM中,金属未能相互熔接成为连续相,因而不能充分体现金属的高强度、高模量等优秀性能<sup>[60,62]</sup>。

(4)没有利用现有的高分子或金属的成型工艺与设备,制备过程能耗高,单件制品成型周期长,且不能实现连续化生产,离工业化还较遥远。

## 3 展望

对于金属/高分子梯度材料而言,提高材料设计的精度,实现制备过程的简洁与可控,建立准确的结构与性能表征方法,充分利用现有高分子成型及金属成型技术与加工设备,实现材料组织结构控制与成型工艺一次形成的“材料/结构/形状一体化成形的短流程近终形成形”,形成规模化、节能化、工业化、低成本的制备技术,是开发金属/高分子FGM工业化技术的关键。

然而,要解决上述问题绝非易事。由于人工制作梯度结构极其困难,笔者注意到自然界动植物存在完美的梯度结构材料,但它一般是在自然较为温和条件下,通过与外界进行物质与能量交换而生长形成。因此我们需要另辟蹊径,学习自然来研制梯度材料。热力学理论<sup>[63-64]</sup>指出:在热力学平衡状态下,共混体系与环境偶合的外因引起的熵流 $d_e S=0$ ,体系熵变 $dS=d_e S+d_i S=d_i S$ (内因引起的熵产生) $\geq 0$ ,故此时体系因熵产生自发形成最无序的均相结构。但若熵流 $d_e S<0$ ,且满足 $|d_e S|>|d_i S|$ ,则体系总熵变 $dS=d_e S+d_i S<0$ ,即若共混熔体不断地通过与外界交换能量,并维持从环境引入一个足够的负熵流以抵消自身不可逆过程的熵产生,使系统总熵逐步减小,并维持在某种比平衡态低熵的非平衡定态,不可逆过程必然导致系统从无序向有序演化,这就造成远离平衡态时出现时空有序的耗散结构的可能性。

我们参照自然界梯度结构形成原理,并依据上述非平衡热力学理论,将其应用于传统的高分子挤出成型工艺<sup>[65-67]</sup>,通过自行设计的挤出成型模具,将赋形阶段的高分子共混熔体置于热力学非平衡状态,在赋形的同时通过非平衡耗散的物质传输作用,自组织形成不同类型的梯度相分离结构。同样,我们在传统注射成型过程中,利用自行设计制造的非平衡注射成型模具,在聚合物共混熔体充型的同时,引入负熵流作用于型腔内的熔体,经一定成型时间

后,急冷开模,实现了聚合物梯度本体材料的注射成型。这一结果表明在传统成型工艺中,可以通过对熔体热力学状态的调控,制备出不同类型的梯度结构,显示了工业化制备梯度材料的可能性。

笔者认为这一非平衡热力学的耗散现象可应用于制备金属/高分子梯度本体材料。现阶段,需要解决在低熔点金属/高分子混合物注射成型过程中,模具型腔热力学状态的精确与快速调控,并解明模具型腔内低熔点金属/高分子融体在负熵流作用下的形态演化规律、梯度结构的形成机制以及调控机制,形成材料组织结构控制与成型工艺一次形成的“材料结构形状一体化成形的短流程近终形成形”技术,从而促进金属/高分子梯度结构的非均质材料的工业化应用。

### 参考文献

- [1] Zhang L, Zhang J, Han S, et al. Phase transformation and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ni}_{3.3}$  super-stacking metal hydride alloy[J]. *Intermetallics*, 2015, 58: 65-70.
- [2] Xu C H, Feng Y M, Zhang R B, et al. Wear behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})/\text{SiC}$  new ceramic tool material when machining tool steel and cast iron[J]. *J Mater Process Technol*, 2009, 209(10): 4633-4637.
- [3] Correia D M, Costa C M, Nunes-Pereira J, et al. Physicochemical properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/poly(ethylene oxide) blend membranes for lithium ion battery applications; influence of poly(ethylene oxide) molecular weight[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 268: 54-67.
- [4] Zhou D, Qiu F, Wang H, et al. Manufacture of nano-sized particle-reinforced metal matrix composites: a review[J]. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2014, 27(5): 798-805.
- [5] Abad J, Colchero J. Metal-conducting polymer interface studied by Kelvin probe microscopy: Au and Al on poly(3-octylthiophene)[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2014, 52(16): 1083-1093.
- [6] Kitazawa R, Kakisawa H, Kagawa Y. Anisotropic TGO morphology and stress distribution in EB-PVD  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  thermal barrier coating after in-phase thermo-mechanical test[J]. *Surf Coat Technol*, 2014, 238: 68-74.
- [7] Zheng Z, Zhang Y, Yi F, et al. Surface metallization of alumina ceramics: effects of sintering time and substrate etching[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12709-12715.
- [8] Bacha N E, Bouterfaya S. Mechanical properties of nanocrystalline coatings prepared by thermal spraying process[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 511-512: 32-36.
- [9] Chen H, Yeh Y M, Chen Y T, et al. Microstructure properties of ZnO/indium tin oxide and ZnO/CuInSe<sub>2</sub> grown by electrochemical deposition[J]. *J New Mater Electrochem Syst*, 2013, 17(1): 45-48.
- [10] Pinchuk N D, Parkhomei A R, Kuda A A, et al. Composite coatings from bioactive calcium phosphate ceramics on metal substrates[J]. *Powder Metall Met Ceram*, 2014, 53(1-2): 40-47.
- [11] Harhash M, Sokolova O, Carradó A, et al. Mechanical properties and forming behaviour of laminated steel/polymer sandwich systems with local inlays-part 1[J]. *Compos Struct*, 2014, 118: 112-120.
- [12] Chi Q, Sun J, Zhang C, et al. Enhanced dielectric performance of amorphous calcium copper titanate/polyimide hybrid film[J]. *J Mater Chem, C*, 2014, 2(1): 172-177.
- [13] Kawasaki A, Watanabe R. Thermal fracture behavior of metal/ceramic functionally graded materials[J]. *Eng Fract Mech*, 2002, 69(14-16): 1713-1728.
- [14] 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三. 傾斜機能材料—宇宙機用超耐熱材料を目指して[J]. *日本複合材料学会誌*, 1987, 13(6): 257-264.
- [15] 小泉光恵, 浦部和順. 傾斜機能複合材料[J]. *鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌*, 1989, 75(6): 887-893.
- [16] Okamura H. State of the art of material design projects for severe service applications[J]. *Mater Sci Eng A*, 1991, 143(1-2): 3-9.
- [17] 赵紫玉, 张素芝, 方建成. 等离子熔射制备梯度功能材料技术[J]. *功能材料*, 2008, 39(2): 301-304.
- [18] 张煜. 磁场驱动法制备  $\text{ZrO}_2\text{-Co}$  功能梯度材料研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [19] 篠原嘉一. 傾斜機能材料の過去・現在・未来[J]. *未来材料*, 2004, 4(6): 16-21.
- [20] Kieback B, Neubrand A, Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 362(1-2): 81-106.
- [21] Sobczak J J, Drenchev L. Metallic functionally graded materials: a specific class of advanced composites[J]. *J Mater Sci Technol*, 2013, 29(4): 297-316.
- [22] Hofmann D C, Kolodziejska J, Roberts S, et al. Compositionally graded metals: a new frontier of additive manufacturing[J]. *J Mater Res*, 2014, 29(17): 1899-1910.
- [23] 王晓亮. 粉末冶金法制备铜铝梯度功能材料及性能研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2007.
- [24] 董楠. 等离子喷涂法制备  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  梯度陶瓷涂层的组织及性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2007.
- [25] 唐新峰, 袁润章. 化学气相沉积技术的研究及在无机材料制备中的应用进展(续完)[J]. *武汉理工大学学报*, 1995, 17(2): 119-121.
- [26] 张金升, 张贤军, 贺中国, 等. 激光熔覆法纳米  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  梯度涂层在钢板上的应用研究[J]. *涂料工业*, 2012, 42(12): 61-64.
- [27] 张楠, 陈少平, 梁连杰, 等. 电场激活原位合成  $(\text{TiC})_p\text{Ni}/\text{TiAl}/\text{Ti}$  功能梯度材料[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(4): 620-624.
- [28] 李胜男, 熊华平, 陈冰清, 等. 激光 3D 打印方法制备 Nb/SiC 体系梯度材料的微观组织及反应机理[J]. *焊接学报*, 2016, 37(2): 1-4.
- [29] 李健, 陈体军, 郝远, 等. 离心铸造法制备  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$  原位自生功能梯度复合材料[J]. *热加工工艺*, 2007, 36(5): 31-34.

- [30] 杨中民,张联盟.用共沉降法制备组分连续变化的梯度材料[J].材料科学与工艺,2002,10(3):326-330.
- [31] 魏尊杰,安阁英.消失模铸造充型过程特点研究现状[J].铸造,1997(11):51-55.
- [32] 李建国,毛协民.Al-Cu合金高梯度定向凝固过程中的形态转变[J].材料研究学报,1991,5(6):461-466.
- [33] 李俊涛,王扬卫.无压浸渗制备 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 梯度复合材料[J].有色金属工程,2014,4(4):15-16.
- [34] 曾毅.ZR-Ti合金反应熔渗改性C/C复合材料的研究[D].长沙:中南大学,2013.
- [35] 李运刚.熔盐电化学法制备Fe-W功能梯度材料的基础研究[D].沈阳:东北大学,2005.
- [36] Claussen K U, Scheibel T, Schmidt H, et al. Polymer gradient materials: can nature teach us new tricks? [J]. Macromol Mater Eng, 2012, 297(10): 938-957.
- [37] Ishigure T, Nihei E, Koike Y. Graded-index polymer optical fiber for high-speed data communication[J]. Appl Opt, 1994, 33(19): 4261-4266.
- [38] Sterner O, Serrano Á, Mieszkis S, et al. Photochemically prepared, two-component polymer-concentration gradients [J]. Langmuir, 2013, 29(42): 13031-13041.
- [39] Chekanov Y A, Pojman J A. Preparation of functionally gradient materials via frontal polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 78(13): 2398-2404.
- [40] Williams B M, Barone V, Pate B D, et al. Gradient copolymers of thiophene and pyrrole for photovoltaics [J]. Comp Mater Sci, 2015, 96: 69-71.
- [41] 赵立英,廖应峰,刘平安.叠层法制备环氧树脂梯度交联聚合物及其性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(7):154-157.
- [42] Karabanova L, Pissis P, Kanapitsas A, et al. Thermodynamic state, temperature transitions, and broadband dielectric relaxation behavior in gradient interpenetrating polymer networks [J]. J Appl Polym Sci, 2015, 68(1): 161-171.
- [43] Ishiguro Y, Inagi S, Fuchigami T. Gradient doping of conducting polymer films by means of bipolar electrochemistry [J]. Langmuir, 2011, 27(11): 7158-7162.
- [44] 张士华.MC尼龙复合改性管与梯度复合管制备[D].南京:南京理工大学,2013.
- [45] 方晓霞,温变英,刘鹏.重力沉降法制备功能梯度材料研究进展[J].材料导报,2014,28(15):119-124.
- [46] 宦春花,杨彪,温变英.Stoke法则在聚合物基梯度功能材料制备中的应用[C].杭州:中国流变学研究进展,2010.
- [47] 时晓梅.UHMWPE/HA梯度复合髌臼材料的制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [48] 温变英,程德宝,郑明明,等.Cu/ABS复合导电梯度功能材料的制备和性能[J].复合材料学报,2010,27(6):146-151.
- [49] Ning N Y, Zhu Y B, Zhang X Q, et al. A new technique for preparing polyethylene/polystyrene blends with gradient structure [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 105(5): 2737-2743.
- [50] Saito T, Tanuma H, Pan P, et al. Gelatin/poly(ethylene oxide) blend films with compositional gradient: fabrication and characterization [J]. Macromol Mater Eng, 2010, 295(3): 256-262.
- [51] 李治,孔祥明,谢续明.电场条件下高分子共混物组分浓度梯度化的研究[J].高等学校化学学报,2001,22(10):1764-1766.
- [52] Hu L, Zhang C, Chen Y, et al. Effect of annealing on self-organized gradient film obtained from poly (3-[tris(trimethylsilyloxy) silyl] propyl methacrylate-co-methyl methacrylate)/poly (methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate) blend latexes [J]. Colloid Polym Sci, 2012, 290(8): 709-718.
- [53] Nakao R, Kondo A, Koike Y. Fabrication of high glass transition temperature graded-index plastic optical fiber: part 1-material preparation and characterizations [J]. J Lightwave Technol, 2012, 30(2): 247-251.
- [54] Nunes J, Piedade A P. Nanoindentation of functionally graded hybrid polymer/metal thin films [J]. Appl Surf Sci, 2013, 284(11): 792-797.
- [55] Piedade A P, Nunes J, Vieira M T. Thin films with chemically graded functionality based on fluorine polymers and stainless steel [J]. Acta Biomater, 2008, 4(4): 1073-1080.
- [56] 刘海燕,唐建国.溶液还原法合成聚合物基金属梯度复合膜反应机理的探讨[J].化学世界,2003,44(4):191-193.
- [57] 王兆龙,于国强,唐建国,等.聚合物基金属梯度复合材料的制备与结构研究[J].化学工程师,2008,22(5):1-3.
- [58] Watanabe Y, Iwasa Y, Sato H, et al. Fabrication of titanium/biodegradable-polymer FGM for medical application [J]. Mater Sci Forum, 2010: 199-204.
- [59] Watanabe Y, Iwasa Y, Sato H, et al. Microstructures and mechanical properties of titanium/biodegradable-polymer FGM for bone tissue fabricated by spark plasma sintering method [J]. J Mater Process Technol, 2011, 211(12): 1919-1926.
- [60] Krone R T, Martin L P, Patterson J R, et al. Fabrication and characterization of graded impedance impactors for gas gun experiments from hot-pressed magnesium and polyethylene powders [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 479(1): 300-305.
- [61] Ruys A J, Popov E B, Sun D, et al. Functionally graded electrical/thermal ceramic systems [J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(10): 2025-2029.
- [62] Liew C K, Veidt M, Chavara D T, et al. Metal-polymer functionally graded materials for removing guided wave reflections at beam end boundaries [C]. Australia: 5th Australasian Congress on Applied Mechanics (ACAM 2007), Engineers Australia, 2007.
- [63] De Groot S R, Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics [J]. Am J Phys, 1963, 31(7): 558-559.
- [64] Georgiev G, Iannacchione G. Self-organization in non-equilibrium systems [M]. New York: Wiley, 1977, 31-62.
- [65] 戴亚辉,折原胜男,仓本宪幸,等.利用挤出成型法制备具有夹芯结构的三层特殊梯度材料[J].中国塑料,2005,19(8):56-62.
- [66] Dai Y, Yan X, Dai J. Self-Assembly formation of composition gradient polymer blend by co-extrusion [J]. Kobunshi Ronbunshu, 2010, 67(2): 147-150.
- [67] 戴亚辉,阎新萍,戴嘉懿.聚合物梯度功能材料及制品的共挤制备方法:CN101618595[P].2010-01-06.