

# 混杂材料技术及其开发

姜作义

△

材料是科学技术发展的基础。从使用的角度来看,材料可分为结构材料与功能材料两大类,新材料的开发固然包括各种单一材料性质的提高,直至极限状态;而具有无限发展前景的则是金属材料、无机材料及有机材料的混杂。

## 混杂材料的定义

众所周知,金属材料、无机材料及有机材料是三大原材料。而各类材料本身均可呈单质、混合物、结晶或无定形状态。

通常所说的复合材料是由其构成原材料的宏观混合的集合体,可以得到构成原材料不具备的材料特性,但是这种新的特性是与构成原材料的特性相关的,可以进行预估。结构用复合材料的典型代表是纤维/树脂复合材料(纤维增强塑料);功能复合材料的代表则有压敏橡胶。复合材料这种宏观的复合体系,在其构成原材料相互之间存在界面,于是,要提高机械性能,就要改善界面的胶接性;要提高电性能,就要解决好界面传递电子的问题。正是在解决这些问题的过程中,引出了控制微观的原子、分子集合状态的组成物,使构成原材料间在近距离或远距离保持相互作用。我们把这种分子级的集合状态控制称为“混杂化”,而将其产物称为“混杂材料”(Hybrid Material)。

其实,“混杂”一词对我们来说并不陌生,在若干领域已经见过。如量子化学中的“混杂”轨道,生物工程中的“混杂”生物材料或“混杂”生物膜,电化学中的“混杂”电极,电子工程中的“混杂”电路以及“混杂”计算机等。

本文所谈的混杂材料与混杂轨道二者含意有相似之处。混杂轨道是由二个轨道函数结合而成的一个新的电子轨道,例如共价键之类强的分子相互作用等。混杂材料是构成原材料间内藏分子级相互作用的物理状态的材料,由图1和2可见,它可具有特异的性能。也就是说,就复合材料而言,当构成原材料的相对比例确定时,则较容易预测复合材料的特性;混杂复合材料则不同,有可能出现预期不到的异常高(或低)的特性。这种具有极值(极大与极小)的曲线,在研究原子、分子相互作用的领域是司空见惯的。例如二液系(A, B),当 $A+B \rightarrow C$ 时,即形成1分子络合物时,则沸点、熔点等性质均具有极大或极小值。又如高分子材料的情况,普通的共聚物,其玻璃化温度差不多与

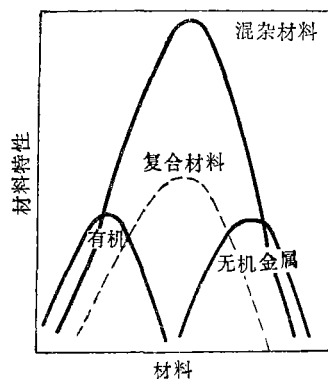


图1 复合材料与混杂材料的特性同构成原材料的关系

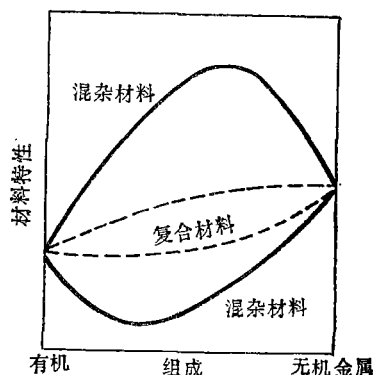


图2 复合材料与混杂材料的特性随构成原材料组成的变化

共聚物的组成成线性关系,而交替共聚物,由于两种单体交替,具有最大的分子内相互作用,因此具有异常高的玻璃化温度。

混杂材料从含意上,与显微复合材料、分子复合材料、分子设计等有某些重叠,但从材料设计及构成方法来看有很大差异。

## 混杂材料的研究方向

混杂材料的研究,亦即发现特异功能的分子构成技术的开发,主要可分成7大类,见下表。

混杂材料研究方向分类表

1	0 维控制技术	超微粒子化
2	1 维控制技术	超取向、各向异性化
3	2 维控制技术	超薄膜化
4	3 维控制技术	叠层化
5	多维控制技术	多孔质化
6	结构控制技术	
7	原材料化	

表列各类技术不是互相独立的,相反是彼此密切相关的,下面分别叙述之。

### 1. 0维控制技术——超微粒子化

当分散在基体材料中的粒子状物质直径为几十Å到几万Å时,被视为超微粒子。超微粒子的表面积极大,因此表面能也大,以致改变了粒子内部的性质。为了制造这种超微粒子,机械粉碎法的极限粒径为几微米是不够的,必须采用物理、化学方法。目前,金属及高分子的超微粒子化已经进入实用阶段,但是仍然存在几个问题:

(1) 粒径分布的控制问题。

(2) 超微粒子向固体基体的分散方法。

为解决这两个问题,必须取代历来的界面修饰法而创造超微粒子的稳定化、表面分子修饰等技术。另外,由于主客体材料界面的相互作用对分散状态有很大影响,必须同时进行薄膜化技术的研究。

(3) 超微粒子分散状态的控制问题。

也就是说,在取向分子组织中分散时,分

布状态受伴随取向的各向异性的限制。或者被固定在表面,呈层状分布;或者被固定在规则的空间配置等,随着这些状态的不同,对性质影响很大。

(4) 作为客体材料的超微粒子分散体的物理性质有待进一步探索,通过外加能发现不同效果的可能性还是个谜。

### 2. 1维控制技术——超取向、各向异性化

有机材料,特别是高分子材料是容易形成沿分子链方向取向的物质。但是这种取向通常是不充分的,取向的混乱限制了材料本来的性能。因此,为了达到高性能,必须实现超取向即确立任意控制材料固有的各向异性的技术。实现超取向的方法有两种:一是在高分子合成过程中实现;一是在材料制成后通过外加控制提高取向度。如果在实际上可以得到控制取向的材料,进而彻底搞清其电学、磁学及光学性质,并详细探讨取向与这些性质特别是在取向方向与垂直方向上强的各向异性,则对开发电、光、磁等功能材料是非常重要的。这些研究成果可以告诉人们:为了使材料发挥更高的功能究竟什么是重要因素。研制反馈高分子结构及取向控制价值高的材料时,高度取向的1维性强的高分子,通过各种分子掺杂可以任意控制各向异性。另外,由于各向异性强的各种金属、陶瓷物质其反应性与各向异性、选择性表现出各自的特性,于是可用于制成特种的界面化合物,使利用界面现象的混杂材料的研制、应用成为可能。

以超取向的各向异性强的高分子为基础,混杂材料功能性的应用是多种多样的。可以举出:作为电子元件的高速转换元件、各向异性半导体元件、光电元件、各向异性光学转换元件、光记忆元件、非线性光学元件等。高分子液晶,由于可在元件制成后通过电场或磁场等外力作用随意改变其取向性,故其作为电、光功能元件、非线性材料方面的应用可能性大。另外在磁方面,有霍尔元件,特别是控制大量基团取向的高分子材料,使开发高分子磁性材

料成为可能。

### 3. 2维控制技术——超薄膜化

2维控制技术不只是金属、无机物,而且高分子、液晶及色素等有机物也是适用的物理方法,它可实现从亚微米至 $100\text{ \AA}$ 的超薄膜化。与基体性质相比,其表面性质反映强烈。界面现象在这里变得密切相关。利用界面电子现象装置的开发,通过对界面上分子集合状态的控制,可实现高功能化。

超薄膜化方法是多种多样的,对于高分子材料有:(1)等离子聚合;(2)真空镀膜,高频喷镀;(3)溶剂蒸发法(旋涂)。对于色素,方法有真空镀膜;而与涂料并用的体系宜采用溶剂蒸发法。必须首先检查这种超薄膜结构(晶体结构、分子量、分子结构等)是否与其本体相同,以及其性质(比重、导电率、介电常数、折光指数等)是否与其本体相同。通过超薄膜化改变结构是不大可能的,但可期望改变其性质。由于薄膜化使本体的热容量、电阻等降低,有利于发现热电效应及光电效应。巧妙利用表面性质,在本体中也可能均匀吸收低分子。

表面电子状态与本体不同,定域能级的状态密度极大,由于光、电子及X射线等的激活,可以产生来自不同能级的电子载体,直至发现电子功能。利用这些功能的电子写真、肖脱基势垒型光电转换元件或太阳能电池、光集成回路的开发等取得了实质性的进步,这是未来大有希望的领域。另外,明确掌握表面结构,并且搞清楚其与表面电子状态的关系,对于开发利用界面电子现象装置是不可少的。电学、光学及形态学的评价技术的确是当务之急。另外,以高分子为基体的分子分散系的超薄膜化可发现分散分子的光异性化、光激活等光应答功能。例如,高分子一卟啉络合物的光化学烧孔、碱性蕊香红色素分散系的激光振荡等,高密度信息存储以及电子装置的开发等等,要求薄膜化效率提高及微小化,可期望作为光回路元件在光电子学分支获得应用。

### 4. 3维控制技术——层合化

3维控制技术利用有机、有机金属及无机的超薄膜层合进行3维控制,层合结构中既发挥固有的分子特性,又使各种功能材料的开发得以展开。为了实现层合型混杂结构,可采取利用超薄膜构成元素及分子种类的变化混杂化方法(化学层合混杂化),利用超薄膜形成时电子的及物理的条件变化的连续或断续的混杂分子的方法(物理层合混杂化)。根据混杂结构的大小及重复次序,分子间混杂物与超分子混杂物并用也可实现层合化的3维控制。如此制成的材料,可考虑用于有机太阳能电池及能量转换材料、高密度记忆元件、控制元件、超薄膜电容、光通讯用波导及非晶态材料等。

这种3维控制技术的开发方法如下:将有机、有机金属、无机元素及其化合物气化,采用各种电子装置使之激活、离子化,利用气相反应生成厚度为 $100\text{ \AA}$ 左右的超薄膜。作为生成法有溅射法、离子束法和等离子法等。确定了各种化合物的单独聚合超薄膜化的基本反应条件之后,再进行化学的及物理的层合混杂化。这当中,要特别注意积累、整理有关分子间混杂及超分子级混杂物的性质与结构的关系,尤其在合成各式各样层合混杂物的超薄膜时,要搞清其功能与分子结构的关系,这种关系是应用的基础,搞清这种关系才能确定获得最佳功能的合成条件与分子结构。

### 5. 多维控制技术——多孔质化

所谓多维控制技术,系指2维或3维再加上与时间有依赖关系的场的材料化方向的控制技术,最终表现为多孔质化。能量转换元件或传感器功能的材料结构,向来是具有独立气泡或通孔的多孔质材料,隔热、重量轻或者对物质具有选择透过性之外,还要附加原材料因素。例如独立气泡型多孔质材料,气泡之间的壁也由超薄膜形成,超薄膜单独存在时力学强度很低,但它们的集合体却具有一定的强度。这时气泡壁的超薄膜利用膜透过特性可兼有物质(分子)选择透过功能。另外,如果气泡尺寸

分布呈单分散,按可见光波长控制气泡尺寸,制成光学原材料是可能的。进而,使之规则分布,气泡发色也是可能的。

另一方面对于通孔多孔质材料,气孔尺寸的控制问题尚未解决。能选择性地捕捉原子、分子的分子空穴的例子有环状配位化合物、环状糊精、尿素衍生物、无机离子交换体等,这些物质孔的尺寸只能遮盖 $3\sim 10\text{ \AA}$ 的区域。具有内径大于 $3\sim 10\text{ \AA}$ 的孔、泡的材料,可举出高硅氧玻璃、铀分离膜(陶瓷等),但都具有统计分布的特点。泡尺寸控制在 $10\sim 100\text{ \AA}$ 的材料,被认为具有作为工业分离膜的价值。并且有内表面积扩大取决于多孔质原材料基本特性的倾向。而通孔内表面的化学修饰对控制物质的透过速度意义很大,可起到选择透过分离作用。对于高分子来说,由于高分子主链的内聚能限制了分子链的集合,因此,侧链的分子设计以及支化、交联结构的形成是主要技术。

多孔质化技术对于有机电池的开发是不可缺少的,即有机系电极(例如聚乙炔、聚吡咯等)的内藏物质率是限制电池容量的最大因素,离子或分子的可逆出入孔泡是电池设计中亟待解决的问题。其它在气体传感器的开发方面,根据多孔质内部的组成,通过1维 $\sim$ 3维混杂(或分子间相互作用)原料的设计,使材料内部具有增幅作用。

## 6. 结构控制技术

以上所谈的技术,都是按因次(维)控制分子聚集状态,而陶瓷烧结体、多晶体、某些合金(例如形状记忆合金)等,其原材料制造过程中的热经历及工艺对材料性质的影响是很大的。即使同种分子(组成)集合体,其微观结构及性质的控制也是极重要的。

## 7. 原材料化技术

不同材料间的复合,过去是以有机材料主要是高分子材料为中心进行的。作为混杂材料化的目标,有必要提到以下四个方面:(1)无机—金属的原材料化技术;(2)物理的材料

化技术;(3)无机—金属材料的混杂化;(4)混杂材料的特性表征。对于(1)来说,为了无机—金属材料的混杂化,将其组成及状态进行调整是重要的。过去,无机—金属化合物作为复合材料的一个组分使用时,细粉化是主流技术(如TD镍,二氧化钛弥散强化镍)。近年来,无机材料也朝着纤维化、极薄膜状大力发展,于是促成真空镀膜、离子喷镀、等离子体处理等等许多物理的材料化技术的发展。就材料化即研制新型材料而言,这种物理的材料化技术可特别寄予希望。并且由以往有机材料复合中得到借鉴,即要按适合无机、金属的表面性质进行分子设计,正是由此产生的有机材料的多样性才为其复合材料开拓了广阔的道路。因此,对于新材料——无机、金属的混杂化来说,无机—金属表面的改性、修饰必须认真进行研究。另外,无界面的连续组成的复合也是今后的研究课题。近来开发了许多有关表面组织与结构分析的测试方法,表面科学也取得了显著进步。这种特性表征为混杂化研究的开展提供了重要信息。同时,由表层进而到深部的测试方法,以及材料内部局部状态解析方法的开发也是必要的。

## 结 语

编写的这篇短文,就混杂材料及其开发动向作了简介,如果我们能牢牢抓住开发新材料的这一途径,就会在新材料的开发、研制中有所建树。预祝从事材料科学研究的同行们,不断地站在新的起点上,去开拓新的领域。

谢谢阅读这篇文章,如能对您活跃思路有所益处,笔者将感到十分欣慰。

