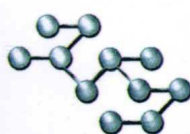


THE NEW CHEMISTRY

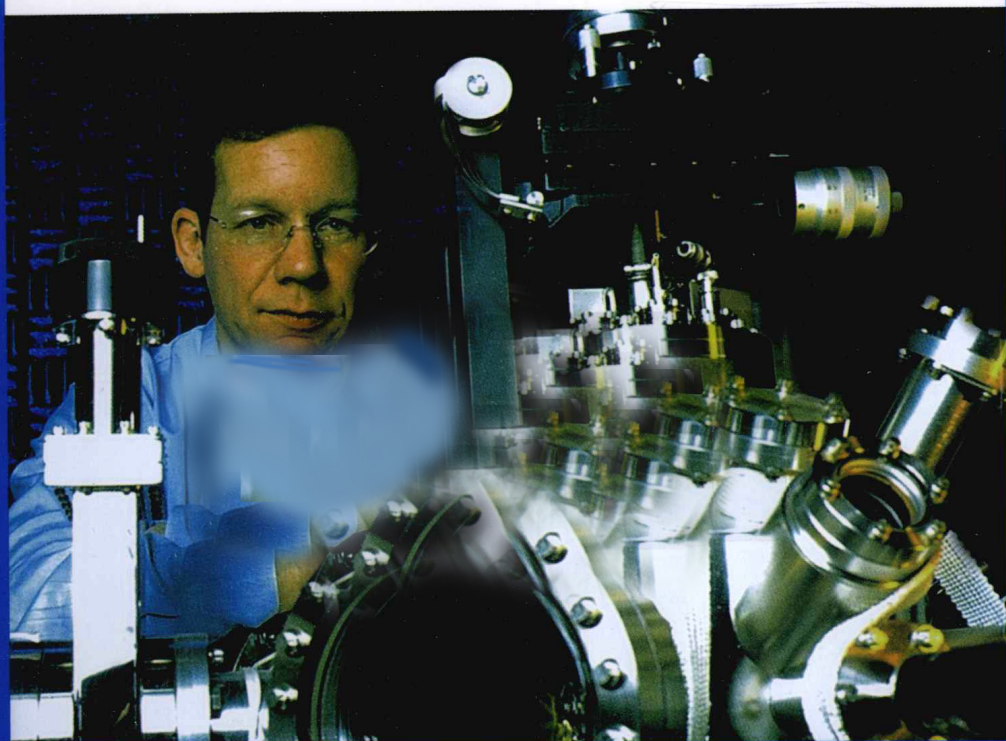


新材料化学

Chemistry of New Materials

[美] 大卫·E. 牛顿 著

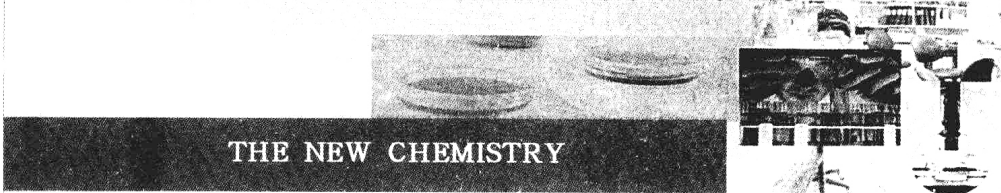
吴娜 白薇 张永霞 常琳 袁雪梅 王薇 译



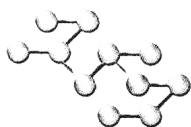
上海科学技术文献出版社

科学图书馆

化学先锋



THE NEW CHEMISTRY



新材料化学

Chemistry of New Materials

[美] 大卫·E.牛顿 著

吴娜 白薇 张永霞 常琳 袁雪梅 王薇 译



上海科学技术文献出版社



内容简介

新材料化学,力求展现化学领域尖端研究的最新成果;探索新材料的起源,追踪化学家的科研历程。展现在你眼前的这本新材料化学将从化学的视角去分析新型的材料,为您讲述每一类型新材料的发展沿革,同时还包含详细的各类新材料的解读。



前言

中学基础化学课所讲授的内容多半相对陈旧,而且学校之间在内容上大同小异。学生所学的不外乎以下几个方面的内容:原子理论、化学元素周期表、离子和共价化合物、化学方程式书写方法、化学计量以及液体等。对于那些有意在化学和其他科学领域继续攀登的学生来说,这些知识是他们前进的基础和根本。虽然课堂上老师能够准确地突出重点,但是,通常教师向学生所传授的只是化学领域中浩如烟海的众多研究中有有限的部分。多数无意在化学和科学领域驻足的学生也会通过化学获得有趣的知识,掌握化学对于他们日常生活方方面面所带来的最直接的影响。确实如此,那些主修科学的学生能够受益于这样的专业。

新化学系列丛书共6册,力求带领读者纵览化学领域的最新资讯,而不拘泥于课本的条条框框。这6册书分别是:药物化学、新材料化学、法医化学、环境化学、食品化学以及太空化学。丛书内容覆盖面广、内容新颖。书中的内容包括化学最基本的领域,诸如物质和宇宙的起源;实际生活中的化学,例如食品和药品的构成。之所以选择“新化学”作为丛书的标题,原因在于本丛书囊括了化学领域最新最尖端的科研成果。丛书面向中学生,因为他们已经通过在校学习掌握了一定的化学基础。丛书的每一册书中大部分的内容可以为具有基础化学知识的人所理解,还有少部分内容需要在掌握化学最新的尖端研究之后才能够领悟。

丛书中每一册书都相对独立,自成体系。因此,读者可以从中任意选择进行阅读和学习。为帮助读者更好地理解书中的内容,每一册书中对于重要人物都附有简短的生平介绍。

简介

自然的鬼斧神工以无尽的方法将原子和分子结合形成各种物质,人类从中要学习之处真是不胜枚举。但是在大千世界中存在的万千物质之中只有少部分是由自然创造的。这些自然创造的物质为人类创造物质提供了可以借鉴的经验,起到了抛砖引玉的作用。新的物质处在日新月异的不不断变化之中,这种变革改变了科学家和工程师创造物质的方式,而他们创造的这些物质将人类文明带入了今天的程度。新材料化学正是展示了这些在材料学领域中一些振奋人心的发现。

人类文明的发展水平很大程度上取决于该文明所处时期的材料的特征和功能。自然向人类慷慨馈赠了大量的材料:例如石头、木材。所以人类从不乏材料来建筑房屋、制造船只、打磨武器、生产工具、设计厨房用品、制作无数日常生活用品。

人类早期已经能够运用多种方式使自然物质尽情发挥作用。人类发现与单独使用其中一种材料相比,将两种或两种以上材料混合生成的物质更加结实耐用,例如泥土和干草混合生成的物质。第一种复合物(composite)由此诞生。许多人类的早期文明都以该时期占主导作用的材料名称来命名,所以出现了石器时代、铁器时代、铜器时代和青铜器时代。这一点充分验证了社会对于自然物质的掌握能力的重要性所在。

许多人类早期使用的新材料都是以所能够发现和利用的自然材料为基础的,例如第一种合金的生成就是仿造火、电和其他能源物质对地表上已知物质的聚合作用而生成的。随着时间的流逝,人类渐渐掌握超越自然的生产合金的步骤和方法。这种模仿和创新并举的方式从一开始就占

2 新材料化学

据了材料研究方法的主流。现如今诸多最优质的新型材料都是通过这种方式生产出来的。材料研究领域最令人振奋的就是生物材料(biomaterials)的发展,这种与有机体体内天然材料相类似的材料在医疗领域有着广泛的用途。

材料研究目前最具有发展前景的领域所密切关注的是自然形成物质中最基本的单位——分子和原子层次。纳米技术(nanotechnology)能够以亘古未有的方式来变革材料化学。科学家首次采用自下而上的顺序从分子和原子层次来合成新物质,从而改变以往的与此层次相反的模式。这项研究不仅能够对计算机科学这样的科技领域的现有材料进行变革,同时还能够为新的化合物的设计和制造提供全新的方式。

材料科学领域中另一颗迅速崛起的新星是智能材料(smart-material)。这种材料可以感知周围环境的变化,并据此改变自身的属性和特征。这是一种人类难以想象的物质。但是在现实生活中已经广为利用,从保证驾乘人员安全的汽车安全气囊到能够对冰雪作出适应性调整的智能化雪橇,还有能够在车辆行驶过程中检测其载重量的水泥路。

即使在那些材料科学领域早已司空见惯的研究中,例如聚合物(polymer)的发展,同样也取得了令人意想不到的骄人战绩。能够传导电流的聚合物的发明使得以往被认为是相互矛盾的物质能够相互结合生成新的物质,这种物质继承了原有物质的优点,同时又兼备导体的特性。与其他材料科学研究领域一样,聚合物的研究也生产出了以往前所未有的分子机构,例如树状聚合物(dendrimers)和超支化聚合物(hyperbranched polymers)。这些物质与自然物质以及以往的人造物质截然不同,以至于科学家对其作用还知之甚少。

目 录

前言	1
简介	1
1 材料革命	1
早期的材料	1
现代化学的诞生和新材料的发现	4
约翰·韦斯利·海厄特 (1837—1920)	9
需求中的新金属	10
亨利·贝西莫爵士 (1813—1898)	11
材料研究的未来	15
2 复合材料	16
复合材料的性质	16
人类历史上的复合材料	19
高级复合材料	20
斯蒂芬尼·克沃勒克 (1923—	20
高级复合材料的应用	26
欧文-康宁玻璃纤维公司	28
3 生物材料	32
生物材料的历史	33

2 新材料化学

组织工程学	36
伊尔安尼斯·V. 扬纳斯(1935—)	38
替代部件	42
人造血液	50
托马斯·张(1933—)	51

4 纳米材料 56

什么是纳米技术?	57
理查德·费曼(1918—1988)	58
德雷克斯勒纳米技术	61
德雷克斯勒纳米技术引起的反应	64
K. 埃里克·德雷克斯勒(1955—)	65
纳米技术的风险与利益	67
纳米技术研究工具	68
纳米尺度的研究成果	78

5 智能材料 88

什么是智能材料?	89
智能材料的种类	91
压电和电致伸缩材料	92
磁致伸缩材料	100
电流变效应和磁流变效应	103
雅各布·拉比诺(1910—1999)	104
形记忆合金	107
光致变色	112
智能凝胶	116
田中丰一(1946—2000)	116

6 新型聚合物	121
加成聚合物	122
缩合聚合物	126
热塑性和热硬化性聚合物	130
聚合物科学最新的发展	132
传导聚合物	132
白川英树(1936—)	134
树状聚合物和超支化聚合物	138
人造蛋白质	145
大卫·A. 贝克(1962—)	151
结语	156
译者感言	159

长久以来,人类一直用建造或制作物品所使用的材料来定义各种文明。历史学家常常把人类历史划分为几个阶段,如旧石器时代、中石器时代和新石器时代、青铜时代、铁器时代和后来的塑料时代。

在人类历史的最早阶段,人类和他们的祖先依赖于那些容易获得的天然材料,例如木头、石头和泥土。他们发展了很多把这些材料加工成武器、工具、房屋和日常生活必需品的技术和方法。最早有历史记载的工具可以追溯到 310 万—250 万年前非洲的哈达尔地区。这些由火山岩石制成的工具,可能是用来制造日用品、武器或其他工具的。如果最早的人类制造并使用有机材料的工具,如皮毛或麻绳,它们可能都会烂掉,也就不会有任何痕迹保留到今天了。

早期的材料

泥土可能是人类为制造物品使用和加工的最早的材料,这一进展可能是在人类发现了火,并且控制、利用火的方法成熟以后才出现的。若要把天然泥土做成某种实用的形状(如罐子)就必须将其加热。与柔软的天然材料相比,这种坚实的新材料的用途更加广泛。考古学家认为人造黏土制品的使用或许可以追溯至公元前 8000 年。

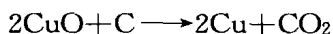
天然金属(如金、银和铜)的使用甚至比最早的石器还要久远。天然金属以游离的形式存在于地表。例如早在公元前 8000 年的安纳托利亚、

公元前 5000 年北美的一些地区以及公元前 2000 年的南美就已经出现了银饰品。据吠陀经文和其他宗教经典记载,人类对金、银、铜、锡、铅和铁的使用(虽然还不是现在的形态)至少可以追溯至 3000 年以前。

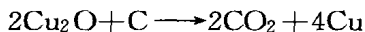
当然,最早的人工材料是模仿自然界中的类似材料制成的。例如,天然玻璃是沙子在高温下(如沙土被闪电击中时)受热形成的。可以想象,早期的人类目睹了这一场景,他们决定自己复制这一过程。到公元前 4000 年,埃及的工匠们就已经学会了如何制作玻璃珠链和其他物品,虽然制作瓶子之类的实用物品是直到公元前 1500 年才出现的。

冶金学方面的显著突破最早出现在公元前 4000 年的某个时期。冶金学是一门研究金属以及如何提取并把它们转换成有用物质(如合金)的科学。其最初的显著突破就是发现了青铜(最早的合金)的冶炼方法。合金是两种或多种物质(至少有一种是金属)构成的混合物,其属性不同于它的各种成分。青铜是由铜和锡按照至少 9 : 1 的比例冶炼而成的,两种金属转化成合金所需的温度较低(稍高于铜的沸点 1 083℃),当时条件下的冶炼炉即可达到这一温度。

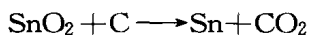
当然,早期的工匠们对青铜形成的化学过程还一无所知。这一过程的第一步通常是把铜和锡的氧化物转化成纯金属。火焰中出现的碳(以木炭的形式存在)是这一过程中的还原剂:



和



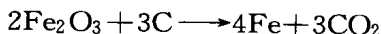
和



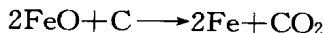
然后,熔化了铜和锡再经过固化后成为合金(青铜),这样生成的合金比铜或锡都更坚实且更易铸造。青铜相对于铜和其他任何天然金属的优势很快便凸显出来,后来的工匠还改进了合金的冶炼技术。随着青铜加工技术在世界范围的传播,合金成了最受欢迎的金属物质,广泛用于制造武器、工具、厨房器具及其他实用物品。虽然青铜冶炼在世界各地盛行

的具体时间各不相同,但其广泛传播或许最早可以追溯到公元前 3500 年中东的某些地区。这项技术直到 1 500 年后才传入欧洲。

青铜时代大约一直延续到公元前 1200 年,当时,铁成了可以用来制造物品的新兴金属。与青铜一样,铁可能也是在篝火中偶然形成的,直到很久以后才得以广泛传播。铁矿石在自然界中很普遍,与铜和锡的还原方式相似,铁矿石也可以在相对较低的温度下还原。例如:



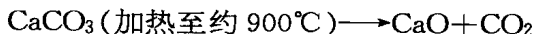
和



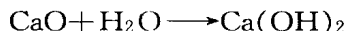
不过,这样冶炼出来的铁并不实用,因为它像海绵一样软,其中还掺杂着矿渣和灰末。这种铁只有在去除杂质,经过反复捶打变硬后,才能用来制作武器、工具和其他器具。炼铁技术首先出现在大约公元前 1500 年的赫梯帝国,之后传入整个安纳托利亚,最后蔓延到世界上的其他地区。

在之后的 1 000 年里,铁器在世界的大部分地区逐渐取代了铜器。与铜矿和锡矿相比,铁最大的一个优势就是矿藏丰富,因此铁的生产成本也相对较低。相对于铜器,更多的人能够制造或买得起铁制工具。而且,如果采用适当的冶炼方法,铁器可能比青铜更加结实、坚韧。根据杂质(主要是木炭中的碳)含量的多少,铁矿石熔化后的形态也会有很大不同,不过当时的人们还不得而知。的确,在几百年后的工业革命时期,当人们知道了杂质对铁的性能有何影响时,铁才真正成为金属之王。

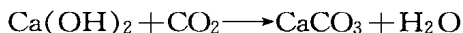
大约到公元前 500 年,对新材料的发现和发明基本告一段落。伟大的希腊和罗马文明几乎完全依赖于人们 1 000 年来所掌握并发展的材料,如泥土、石头、木头、铜、金、青铜和铁。在这期间,只出现了一项重要的革新,即水工混凝土的发现。水工混凝土是在一种非常古老的建筑材料——石灰砂浆的基础上发展而来的。石灰砂浆是石灰石(碳酸钙)高温受热后,去除二氧化碳留下生石灰(氧化钙)后生成的。



然后,在生石灰中倒入水,搅拌生成熟石灰(氢氧化钙)。



熟石灰干燥时与空气中的二氧化碳反应,又生成加工成品所用的原材料——石灰石。



最终产品石灰砂浆是一种出色的建筑材料,而且也可能是人类制造并利用的第一批材料。罗马人找到了改进这一过程的方法,最终使产品更加结实、耐用。他们发现向其中添加一些物质,尤其是铝和硅的氧化物,可以大大提高石灰砂浆的建筑性能。改进后的产品即为水工混凝土,罗马的工程师们将其应用于帝国的各种建筑工程中。例如,罗马椭圆形竞技场、罗马万神殿、卡拉卡拉浴场,至少还有一个重要的引水渠(嘉德水道桥)都是用水工混凝土建成的。甚至在2000年后的今天,当时的许多建筑仍然保存完好,甚至有些还在使用,这足以证明水工混凝土的结实耐用。

现代化学的诞生和新材料的发现

随着罗马帝国的衰落和中世纪的临近,建筑材料领域几乎没有取得进展。而且,有些技术已经失传,或者说被彻底遗忘了。例如水工混凝土就几乎没有再在建筑中使用过。直到18世纪末,英国一位名为约瑟夫·亚斯普丁(Joseph Aspdin, 1779—1855)的石匠才又重新发现了制造、利用这种材料的技术。1824年,亚斯普丁为这种制造水工混凝土的方法申请了专利,这就是后来的波特兰水泥。几乎没有任何证据表明,亚斯普丁懂得水泥生产背后的化学原理,但是他的这一重新发现使水泥作为一种建筑材料再一次得到广泛的应用。

到19世纪晚期,人们对全新人造材料的探索兴趣开始渐渐增长,这一转变背后的强大推动力是化学中兴起的新学科——有机化学。起初,有机化学的研究受到很大限制,而且没有挑战性可言。有机化学家们只

注重研究动植物体内的化合物,而不是无机物或非生物。他们所认为的挑战是发现生物有机体中存在哪些化学物质、这些化学物质含量多少以及化学结构怎样等等。当时,有机化学和无机化学的主要区别在于,前者的研究人员不必人工合成他们在生物有机体中发现的那些化合物,而仅需对这些化合物进行分析而已。

有机化学的这种研究方式要归因于有关有机物和无机物本质的一些哲学观点。当时,哲学家和科学家们认为构成生物有机体的物质极其特殊,它们与无机物(如岩石和金属)的构成成分存在着明显的差别。他们认为有机化学物质存在某种特殊性质,即造物主赋予的某种“生命气息”。在这种生机论的影响下,任何一位化学家试图制造有机化合物都会被当做是荒谬之举,甚至是亵渎神明。

1825年,德国化学家弗里德里希·维勒(Friedrich Wöhler)(1800—1882)有了一个惊人的发现。维勒在加热一种较为普通的无机矿石氰酸铵(NH_4CNO)时,得到了另一种化合物——尿素[(NH_2) $_2$ CO]。这一发现的显著之处在于尿素是一种有机化合物,而且普遍存在于许多动物的排泄物中。从二者的表达式中我们可以看出,加热氰酸铵能够引起成分的重组,从而产生尿素。获得这一发现后不久,维勒写信给当时的顶尖化学家琼斯·雅各布·贝采里乌斯(Jöns Jakob Berzelius)(1779—1848),信中写道:“我必须告诉你,我可以不用借助肾脏或是任何动物,不论是人还是狗,就可以得到尿素。”贝采里乌斯回信说:“这真是博士先生作出的一项非常漂亮的重要发现。获知这个消息,我的喜悦之情溢于言表。”

但是,如果有机化合物只能通过超自然的行为形成,那么如何才能得到这样的结果呢?这个问题只有两种答案:要么维勒本人就是造物主(对于这一点,大多数科学家都会强烈反对),要么就是传统的生机论是错误的。

当然,仅仅一项实验还不足以推翻长期存在的传统理论。即便如此,维勒的工作还是促使其他化学家思考合成新的有机化合物,这在过去来看简直是浪费时间的事情。不久,这些化学家也得出了相似的结果。他们开始在实验室里人工合成从前只存在于活着的动植物或其制品中的化

合物。人们很快发现,从化学角度看,有机化合物根本没有任何“特殊”之处,它们可以通过化学家熟知并广泛应用的各种反应过程来获得,而且很显然,它们也适用于化学家已知的所有规律和原则。

一扇闸门被打开了,化学家们突然间发现了一个崭新的研究领域——人工合成生物体中的有机化合物,甚至还有更重要的,合成与动植物体内化合物相似但自然界不存在的其他化合物。

有机化学的早期工作大部分关注的是几乎没有实用性的问题,化学家对存在于生物体内或与之相近化合物的人工合成十分着迷。然而在不久后,有机化学家开始意识到他们的工作可能对工业以及人们的日常生活产生影响。

这一研究的经典事例是英国化学家威廉·亨利·博金爵士(Sir William Henry Perkin, 1838—1907)发现了一种染料(即现在人们熟知的马尾紫)的制作方法。1856年,18岁的博金师从当时位于伦敦的英国皇家化学学院院长——伟大的德国化学家霍夫曼(August Wilhelm von Hoffmann, 1818—1892)。十多年来,霍夫曼一直潜心研究煤焦油在新型化学物质生产中的作用。19世纪初期,煤气照明工业的发展产生出大量的副产品——煤焦油,此后煤焦油便成为一种充足、廉价的原材料。

霍夫曼建议学生们进行从煤焦油中提炼奎宁的可行性研究。奎宁是一种治疗疟疾的珍贵药物。博金接受了这项任务,他试图把烯丙基甲苯胺和苯胺(煤焦油的衍生物)转化成奎宁,但没有成功,不过他注意到,在做苯胺实验时,反应烧瓶的瓶底残留着一层丑陋的黑色沉淀物。出于对这些残渣的好奇,博金向瓶内添加了乙醇(普通酒精),当沉淀物在酒精中溶解的时候,生成了一种美丽的深紫色溶液。

这种颜色如此特别,博金想到是否可以把这种物质当做染料。1856年,博金将这种化学物质的样本送到位于珀斯的普勒斯染料公司,公司认为这种染料似乎具有较大的商业潜力。博金马上为其申请了专利,这一染料随即便在英国尤其是法国等地流行开来。实际上,是法国人为这种染料取了它现在的名字“马尾紫”(法语词,是一种与之颜色相近、名为茜

素的天然染料的原材料)。由于马尾紫在商业领域取得了巨大的成功,因此人们把 19 世纪 90 年代称为“紫红色十年”。

博金的发现之所以重要,不仅仅是因为他找到了一种非常有用的新型染料。首先,博金(在其父亲的协作下)开办了一家化工厂,大规模生产马尾紫这种染料。他们的生意非常成功,因此年轻的博金在 1874 年刚刚 35 岁的时候就可以不用打理工厂的业务,全身心地投入到自己感兴趣的化学课题的研究工作中。其次,博金的成果激发了英国以及欧洲大陆许多化学家的研究热情,促使他们去寻求更多具备潜在利益的合成染料。之后的 10 年中,很多染料被人们发现、申请专利并投入生产。例如,1859 年,法国化学家伊曼纽尔(Emanuel Verguin, 1814—1864)发现了一种含有三苯甲烷化合物的染料,并将其命名为马真塔(源于意大利北部一个城镇的名字,拿破仑三世当时刚刚在那里取得了战役的巨大胜利),即我们今天熟知的品红。10 年间,其他合成染料,如苯胺黑、俾斯麦棕、茜素、靛青、亚甲蓝、亚甲绿、刚果红和报春花灵黄等也都被陆续发现,其中有些染料仅在发现数月内便投入了生产。

这些发现的重要性不仅在于某一新化合物的问世,而更是在于这些新的化合物改变了染料工业的本质。自人类文明产生以来,人们一直依赖天然物质(动植物)作为衣物和其他织物的染料。随着“紫红色十年”的到来,合成染料迅速以低廉的价格占领了市场。

“紫红色十年”里诞生了有机化学的另一分支——聚合物化学,这一研究领域对新材料的发展产生了巨大的影响。聚合物化学主要研究大分子,这些分子中包含有成百上千的重复单位——单体。如今,最为常用的一种聚合物也许是塑胶。

第一个真正意义上人工合成的聚合物可能是在 1865 年由英国发明家亚历山大·帕克斯(Alexander Parkes, 1813—1890)制造出的一种材料。帕克斯让纤维素(一种天然聚合物)与硝酸产生反应,然后将反应物(硝酸纤维素)溶解在酒精、樟脑和蓖麻油的混合液中,帕克斯将反应物称为“帕克斯恩”或“赛璐珞”。虽然这种材料具有很多优点(例如在一定温度时,易于塑形),但因其价格昂贵,因而并没有获

得商业上的成功,或许更重要的原因是人们对这种材料的使用方法不大了解。

10 多年后,美国发明家约翰·韦斯利·海厄特(John Wesley Hyatt, 1837—1920)重新发现了帕克斯的这一发明。当时,海厄特正试图赢取台球制造商菲兰克伦德公司提供的 1 万美元奖金。以前的台球都是由天然象牙制成的,然而,由于人们对非洲象群的迫害,象牙越来越不容易获得。当时,菲兰克伦德公司正在寻找一种廉价的替代品。当海厄特找到(与帕克斯的方法几乎完全相同)将硝化赛璐珞在酒精、乙醚和樟脑的混合物中溶解的方法时,便得到了象牙的替代品,并将这种物质命名为“赛璐珞”。虽然他没得到那 1 万美元奖金,但是后来为此以及其他发明获得了由化学工业学会授予的博金斯奖章。

不过,一些历史学家对此却持有否定态度,他们认为第一项真正意义上合成聚合物的发明者应该是美籍比利时化学家贝克兰德(Leo Hendrik Baekeland, 1863—1944)。他们指出,帕克斯和海厄特发明的“帕克斯恩”或“赛璐珞”源于一种名为“纤维素”的天然物质。因此认为这种聚合物并不完全属于人工合成,而贝克兰德的产品则恰恰相反。

1900 年,贝克兰德开始研究寻找一种虫漆的替代品。虫漆是昆虫分泌出的一种光亮、黏稠的液体,广泛用作坚固的透明涂层。在一次实验中,贝克兰德将两种有机化合物——苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)和甲醛(CH_2O)进行反应,结果生成了一种浓重的黏性物质,而且找不到相应的溶剂。如果没有溶剂可以将其溶解,这种坚硬、结实的高密度材料显然无法替代虫漆。贝克兰德把这种材料命名为贝克莱特,即酚醛塑料,他认为这种不易溶解的特性日后可能会派上其他用场。到 1909 年,贝克兰德已经找到了一种生产苯酚-甲醛材料的方法,并将其塑造成理想的形状,当成品冷却凝固后,可以保持形状,并且能够防水以及抵御其他大部分化学物质的腐蚀。同时,它还是一种绝缘材料。这种材料成了制造众多产品的理想原料,从收音机盒体到高压电线上的绝缘帽。贝克兰德开设了自己的公司——大众贝克莱特公司,由于第一次世界大战的战事需要,该公司迅速获得了巨大的成功。