

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03825195.7

C03C 17/28 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480205C

[22] 申请日 2003.7.2 [21] 申请号 03825195.7

[30] 优先权

[32] 2002.9.17 [33] US [31] 10/245,216

[86] 国际申请 PCT/US2003/020933 2003.7.2

[87] 国际公布 WO2004/026783 英 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.16

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·T·安德森 J·R·小巴兰

T·G·尼加图 M·J·佩勒莱特

[56] 参考文献

US5858457A 1999.1.12

CN1341550 2002.3.27

US6013372A 2000.1.11

审查员 赵 斌

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

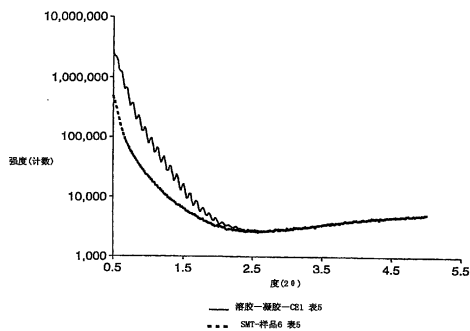
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 2 页

[54] 发明名称

表面活性剂介导的多孔金属氧化物膜

[57] 摘要

本发明提供一种表面活性剂介导的亲水金属氧化物膜以及在一个或多个表面上具有本发明亲水膜的制作件。



1. 一种表面活性剂介导的膜，它包含：
表面活性剂介导的纳米多孔金属氧化物膜，使用 Cu K_α辐射的条件下，在小于 5° 2θ 时没有 Bragg XRD 峰，孔隙率大于 50%。
2. 如权利要求 1 所述的膜，其特征在于，所述表面活性剂介导的膜还包含纳米粒子。
3. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于，所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛的金属氧化物以及它们的组合。
4. 如权利要求 1 所述的膜，其特征在于，所述膜的厚度为 10nm 到 1 微米。
5. 一种亲水制件，它包括：
位于基材上的权利要求 1 所述的表面活性剂介导的膜。
6. 如权利要求 5 所述的亲水制件，其特征在于，所述表面活性剂介导的膜还包含纳米粒子。
7. 如权利要求 6 所述的亲水制件，其特征在于，所述纳米粒子包含选自二氧化硅、二氧化钛的金属氧化物以及它们的组合。
8. 如权利要求 5 所述的亲水制件，其特征在于，所述膜的厚度为 10nm 到 1 微米。
9. 如权利要求 5 所述的亲水制件，其特征在于，所述基材选自金属、玻璃、陶瓷、塑料和木材。
10. 如权利要求 5 所述的亲水制件，其特征在于，它还包括置于基材和权利要求 1 所述表面活性剂介导的薄膜之间的阻挡膜。
11. 如权利要求 5 所述的亲水制件，其特征在于，所述表面活性剂介导的膜是防反射叠层中的层。
12. 一种使制件表面超亲水的方法，所述方法包括如下步骤：
提供一种表面活性剂介导的金属氧化物膜前体，它包含钛的醇盐、阳离子或非离子表面活性剂和酸催化剂；
将所述前体涂布到制件的表面上；
干燥所述前体；并
除去所述表面活性剂，制得权利要求 1 所述的膜。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述表面活性剂通过在 200-850 °C 下加热所述涂布的制品来除去。

表面活性剂介导的多孔金属氧化物膜

背景

本发明涉及一种亲水的多孔载体金属氧化物膜。

亲水表面对其防雾性有利。“防雾”广义上是指防止或使起雾、冷凝液滴生成或附于表面上的水滴而导致的光学畸变的发生减至最小。

已经提出了许多表面处理方法，并获得了不同程度的成功。例如，已经使用施涂亲水或疏水化合物来提供防雾表面。但是，所述防雾效果是暂时的，因为当暴露在水中时，化合物如聚乙二醇和硅酮比较容易除去。也已经提出了各种类型的表面活性剂。但是，已经证实这些表面活性剂也是暂时的。

美国专利 No. 6013372 报道了包含二氧化钛的防雾涂料。所述涂料通常由如下步骤制得：将包含二氧化钛源、酸和溶剂的组合物沉积到基材上，干燥所述组合物，然后进行煅烧。所述涂料组合物也包含二氧化硅或锡颗粒。

美国专利 No. 5858457 报道了一种制造非常规则的具有表面活性剂的多孔载体金属氧化物膜的方法。所述涂料在使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的 X-射线衍射 (XRD) 图的 $2\text{-}6^\circ 2\theta$ 中具有 Bragg 峰。

PCT 出版物 No. W099/37705 报道了具有表面活性剂的金属氧化物材料，它非常规则且孔径大。

概述

本发明一方面提供中间有表面活性剂的金属氧化物膜。本发明所述表面活性剂介导的金属氧化物膜是多孔的，其孔径为纳米的，并且使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的条件下，在小于 $5^\circ 2\theta$ 时没有 XRD 峰（即，仅在 $5^\circ 2\theta$ 和以上时存在峰）。本发明所述表面活性剂介导的金属氧化物膜具有高度无序的孔隙。

“表面活性剂介导的膜”是指纳米的多孔膜，其孔不会呈现长程有序，20% 以上（较好 50% 以上）的孔隙是连续的（基本上没有中断，例如裂缝），50% 以上（较好 90% 以上）的纳米孔的孔径为 0.1-50nm（较好为 1-10nm）；本发明所述具有表面活性剂的膜较好是透明的。当使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的 XRD 进行分析时，表面活性剂介导

的膜没有小角度的 Bragg 峰。当所述表面在纳米上变得粗糙时，本发明所述表面活性剂介导的膜的孔可以透过膜的表面。

相反，当使用 Cu K α 辐射进行分析时，“表面活性剂模板的膜”提供小角度的峰，并且呈现长程有序的孔隙。在许多情况下，具有表面活性剂的膜的大部分孔隙不能透过所述膜的表面。

本发明所述表面活性剂介导的膜可以提供超亲水性的表面，并证实和水的接触角小于 10°，较好小于 5°。本发明所述膜的接触角小较长坚持由溶胶-凝胶法和本发明某些膜(例如，二氧化钛)制成的膜在暴露于紫外光下再生较快。“再生”如接触角从大于 10° 向小于 10° 变化所示。此外，由于表面活性剂介导的膜的孔隙率高，折射指数较低，表面活性剂介导的膜的干扰色的强度比更致密的膜低。这提供在视角具有下表面着色的膜。

附图简要说明

图 1 是表 5 所示对比例 1 和样品 6 的 X-射线衍射图。

图 2 显示表 9 所示表面活性剂介导的二氧化钛的代表性样品 1A-I 的高分辨率场发射扫描电子显微图的数字图像。

图 3 显示溶胶-凝胶形成的二氧化钛的代表性对比例 CE2A-CE2I 的高分辨率场发射扫描电子显微图的数字图像。

详述

本发明所述表面活性剂介导的金属氧化物(SMM)膜通常通过将 SMM 前体组合物施涂到基材上，蒸发所述溶剂形成薄的金属氧化物-表面活性剂膜并除去所述表面活性剂来制得。

所述 SMM 前体组合物通过选择试剂和条件来制得，使所述表面活性剂不会严格地模板(定序)所述无机相确定，但为所述无机相提供无规的纳米孔隙率，使体积百分数孔隙率大于约 20%，较好大于约 50%。通常选择试剂和条件，使发生在涂布的前体组合物干燥时的自发表面活性剂排序不会支配整个结构方向。这可以通过选择能迅速水解和凝聚的醇盐(例如，在盐酸和水存在下的乙醇钛)，使无规、不规则溶胶-凝胶反应和表面活性剂的自发排序竞争成为液晶结构；或者通过选择条件(例如，接近 Krafft 点的温度，或者长程有序被热效应中断的高温，或者使用破坏微胶束顺序的助溶剂/添加剂，如具有烷基铵表面活性剂的中等链长的醇)，

使所述表面活性剂为边缘液晶形成剂来完成。

所述 SMM 前体组合物包含可溶的金属氧化物源。可溶的金属氧化物源的例子包括钛醇盐，如丁醇钛、异丙氧基钛、乙醇钛、过氧化钛和二异丙氧基钛双(2,4-戊烷二丙酮酸)，以及烷氧基硅烷类，如四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷以及它们的组合。其它来源包括金属如锆、钪、钒、钼、钨、镁、铁、钴、镍、铜、锌、铝、镓、铟、锗、锡、砷和锑的醇盐和分子盐。

所述 SMM 前体组合物包含一种或多种表面活性剂(表面活性剂)。所述表面活性剂可以是阳离子、非离子或阴离子的，也可以是氟化的。有用阳离子表面活性剂包括具有通式 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3X$ (式中，X 是 OH、Cl、Br、HSO₄ 或 OH 和 Cl 的组合，n 为 8-22 的整数)以及通式 $C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3X$ (式中，n 为 12-18 的整数)的烷基铵盐；双生表面活性剂，如具有通式 $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_2)2C_mH_{2m}2X$ (式中，m 是 2-12 的整数，X 如上所述)；以及十六烷基乙基吡啶鎓盐，例如， $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)(C_5H_{10})X$ (式中，X 如上所述)。

有用的阴离子表面活性剂包括烷基硫酸盐，例如，具有通式 $C_nH_{2n+1}OSO_4Na$ (式中，n 为 12-18)；烷基磺酸盐，如 $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_4Na$ ；以及烷基羧酸，例如 $C_{17}H_{35}COOH$ 和 $C_{14}H_{29}COOH$ 。

其它有用的阴离子表面活性剂包括但不限于以下所述物质的碱金属和(烷基)铵盐：1) 直链或支链脂族醇和羧酸的聚乙氧基化衍生物的硫酸盐；2) 烷基苯或烷基萘磺酸盐和硫酸盐，如辛基苯磺酸钠；3) 烷基羧酸盐，如十二烷基羧酸盐；和 4) 乙氧基化和聚乙氧基化的烷基和芳烷基醇羧酸盐。

有用的非离子表面活性剂包括聚(环氧乙烷)、(八亚乙基二醇)单十二烷基醚($C_{12}EO_8$)、(八亚乙基二醇)单十六烷基醚($C_{16}EO_8$)以及聚(烯化氧)三嵌段共聚物，如聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)(PEO-PPO-PEO)或者反向(PPO-PEO-PPO)。有用的市售非离子共聚物表面活性剂的例子包括商品名为 PLURONIC 以及产品名称 P123、F98、25R4 和 17R4 的那些，从 BASF Corporation, Mount Olive, NJ 获得。

另一种有用的有机模板试剂是乙氧基化胺类，也称为乙氧基化脂肪胺类。优选的乙氧基化胺类具有通式 $R-N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$ (式中， $x+y=15-50$)，从 Akzo Nobel, Chicago, IL 以商品名 ETHOMEEN 购得。

在 SMM 前体组合物中可以使用有机溶剂。有用的有机溶剂包括醇，如乙醇、甲醇、异丙醇和其它中等介电常数的溶剂如酮、呋喃、酰胺、多元醇、腈，包括

丙酮、四氢呋喃、N-甲基甲酰胺、甲酰胺、甘油、乙腈、乙二醇和它们的混合物。在 SMM 组合物中所用的水通常是去离子的。

所述 SMM 组合物可以包含一种或多种酸催化剂。有用的酸催化剂包括有机和无机酸。具体的例子包括乙酸、硝酸和盐酸。

在一些实施方式中，所述 SMM 前体组合物和所得膜包含纳米粒子。有用的纳米粒子包括例如硅、钛、铝、锑、砷、锆、锡的金属氧化物和稀土金属及过渡金属氧化物。具体的例子包括胶体二氧化硅和二氧化钛纳米粒子。具体的例子包括 Nalco 1042 (20 nm) 胶体二氧化硅，来自 Nalco Chemical Co., Naperville, IL; 8、9 和 12 nm Optolake 二氧化钛颗粒，来自 Catalyst and Chemicals Ind. Co. Ltd., Kawasaki City, Japan; 以及 30nm 二氧化钛/锑颗粒(通过混合可溶的二氧化钛源与可溶的锑源，并在 150-200°C 的高压釜中将混合的源加热加压 5 小时来制备，如 2003 年 6 月 5 日公布的 PCT 出版物 WO 03/045846 所述)。

通常，组合物中组分的摩尔比为每摩尔金属氧化物 20-140 摩尔溶剂、0.1-26 摩尔水、0.001-1.0 摩尔表面活性介导剂。在其它实施方式中，所述摩尔范围为每摩尔金属氧化物 40-60 摩尔溶剂、0.1-5 摩尔水以及 0.05-0.4 摩尔催化剂。所述金属氧化物和表面活性剂的体积比通常为 10-0.1。在 SMM 前体组合物中可以使用纳米粒子，量至多约为 30 体积%。

本发明所述 SMM 膜的厚度通常为 10nm 到约 1 微米，并且可以是其中任意厚度或厚度范围，和/或具有约大于 20%到约 90%，较好是大于 50%到 90%的孔隙率，和/或在没有纳米粒子时折射指数为 1.2-2.15(在 1.2 和 2.15 之间的任意范围或单独折射指数)；在有纳米粒子时折射指数为 1.35 到高达 2.1(在 1.35 和 2.1 之间的任意范围或单折射指数)。具有约 50%以上孔隙率的膜的折射指数通常小于 1.7。

本发明 SMM 膜通过将本发明的 SMM 前体组合物涂布到表面上来制得。所述 SMM 前体组合物可以通过任意已知的方法如浸涂、旋涂、喷涂或凹版涂布法涂布到表面上。所述涂布的表面在室温下干燥，或任选地在稍高的温度下加热。一旦所述涂层基本干燥，所述涂层可以进行处理，基本除去所有的表面活性介导剂。

通常，所述金属氧化物-表面活性剂膜在足够温度下煅烧足够的时间，除去所述表面活性介导剂，形成 SMM 膜。典型的煅烧温度范围约为 200-850°C，包括在 200-850°C 之间的任意温度和温度范围。典型的煅烧时间范围约为 0.01-约 10 小时，包括 0.01-10 小时之间的任意时间和时间范围，如约 0.5-2 小时。所述实际的煅烧时间根据所用表面活性剂的类型和量而变化。

本发明所述 SMM 膜可以用于各种基材上, 此处亲水性和/或抗反射性是基材表面的有用特性。这些包括由金属、着色金属、玻璃、陶瓷、木材等制得的基材。这种基材的例子包括镜子、透镜、眼镜、光学组件、仪器盖、标记、窗、瓦片、回射制品、金属、防风罩、面罩以及各种医疗器具和供应品。本文所述 SMM 薄膜也可以用作防反射叠层中的一层或多层。

基材的表面也可以具有在基材表面和 SMM 膜之间的惰性阻挡膜。这种惰性膜的例子包括包含二氧化硅或硅酮的膜。例如, 这种惰性膜提供在表面活性剂介导的二氧化钛膜和玻璃基材之间的阻挡层, 防止碱金属从玻璃转移到二氧化钛中。

实施例

术语汇编

10R5 是 PPO-PEO-PPO 三嵌段共聚物表面活性剂, 从 BASF 以商品名“PLURONIC 10R5”购得。

P123 是 PEO-PP0-PEO 三嵌段共聚物表面活性剂, 从 BASF 以商品名“PLURONIC P123”购得。

P103 是 PEO-PP0-PEO 三嵌段共聚物表面活性剂, 从 BASF 以商品名“PLURONIC P103”购得。

“C₁₆TAB”是溴化十六烷基三甲基铵, 从 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 购得。

“C₁₆TAB”是溴化十四烷基三甲基铵, 从 Aldrich Chemical Company 购得。

一般方法

基材清洁步骤

通过在 LIQUINOX/去离子水溶液中超声处理 2 分钟来清洁玻璃基材 (VWR MicroSlides, 预先清洗 25×75 mm, VWR Scientific Inc, West Chester, PA) 和 ≤100≥ 切割, p-型, B-掺杂硅片 (3", 来自 Silicon Sense, Nashua, NH)。然后, 在涂布之前用去离子水清洗所述基材 2 分钟, 并用乙醇清洗。

2. 16M TEOS 溶胶

将四乙氧基硅烷 (TEOS) (223mL, 购自 Aldrich Chemical Company)、无水乙醇 (223mL, 购自 Aaper Alcohol, Shelbyville, KY)、去离子水 (17.28mL) 和 0.07N

盐酸(0.71mL)混合在 2L 反应烧瓶中。所得透明溶液加热至 60°C，并搅拌 90 分钟。使所述溶液冷却，并转移到塑料瓶中，储存在 0°C 冰箱中。所述溶液预计能稳定 5 年以上。所得溶液的浓度为 2.16M SiO₂。

厚度(t)和折射指数(n)

在 50° 和 70° 下，使用具有 HeNe632nm 激光的 Gaertner L116A 椭圆计 (Skokie, IL) 测量硅片上的 SMM 膜的数据 (psi 和 δ)。各样品至少测量 3 个点。报告值是平均值。通过假定一单层膜，使用供应商提供的软件由 psi 和 δ 确定厚度和折射指数。基材的参数是指数 $N_s=3.850$ ，吸光系数 $K_s=-0.020$ 。

接触角(CA)

使用 VCA 2500 XE (购自 AST Products (Billerica, MA)) 收集静态水接触角。通常，将 1 微升的去离子水液滴转移到基材上，并在 10 秒之后报道扩散水滴的数字图。使用内部软件自动确定接触角。对于小于 15° 的接触角，有时必须手动确定接触角，这是因为软件程序不能正确识别水滴的边缘。各基材至少使用两个水滴。取数据的平均值。对于玻璃上的浸涂膜，报道基材顶部和底部的接触角。

X-射线衍射(XRD)

使用高分辨率衍射计、铜 K_α 辐射以及散射辐射的闪烁探测来收集小角度衍射数据。为了检查二氧化钛的结晶度 ($20-60^\circ 2\theta$)，使用 Philips APD 垂直衍射计、铜 K_α 辐射、反射几何学和比例检测器收集数据。

光催化活性试验(PA)

制备 4×10^{-4} M 的对苯二酸钠水溶液。沿着磁力搅拌棒将这种溶液(100mL)加入 500mL 结晶皿中。各皿中加入一个 25×75mm 的涂布 SMT 的玻璃基材。在搅拌条件下，所述样品立即置于 $\sim 2.0 \text{mW}/\text{cm}^2$ UV 源 (UVB 黑光灯 XX-15L 型 (Upland, CA)) 下。每 5 分钟除去等分部分 (1mL)，并用分光光度计 (Spex FluoroMax-3, JY Horiba, Spex Fluorescence Division, Edison, NJ) 分析来自 2-羟基对苯二酸的荧光。所述分光光度计具有 315nm 的激发源，监控 424nm 处的荧光。绘出强度和时间的数据图，并通过线性函数拟合所述数据。这些数据称为“起始斜率”，斜率越高表明物质更加活跃。

铅笔硬度

按照 ASTM D3363-92a 和 ECCA T4 (1984), 使用来自 Gardco (Pompano Beach, FL) 的 Wolff-Wilborn 铅笔试验仪器确定数据。使用 17 种从 6B 到 9H 的铅笔芯进行试验。

耐老化数据

按照 ASTM G-155, Cycle 1 试验玻璃上的 SMM 膜, 在此, UV 源是氙电弧灯, 循环时间是用日光滤光片(在 340nm 处 0.35 W/m²/nm)和 62°C 下 102 分钟, 之后在水喷雾下暴露在日光下 18 分钟, 整个试验时间为 500 小时。

表面活性剂的体积%(V% Surf)

如下所述确定 SMM 前体组合中表面活性剂(S)相对无机物(I)的大致体积比:

$$V\% \text{ Surf} = 100 \times (V_s / (V_s + V_I)) \quad (1)$$

式中, V_s 通过表面活性剂的分子量和密度(假设为 1g/cc)来确定, V_I 根据金属氧化物的摩尔数、分子量和密度来确定(例如, 对于呈锐钛矿的二氧化钛, $FW=79.88\text{g/mol}$, 密度=3.84g/cc)。公式是 $V_I = \text{摩尔数} \times FW / \text{密度}$ 。

孔隙率(%P)

按照 Lorentz-Lorenz 方程式, 由折射指数数据计算部分孔隙率:

$$P = 1 - [((n_{\text{锐钛矿}}^2 - 1) / (n_{\text{锐钛矿}}^2 + 2)) / ((n_{\text{煅烧}}^2 - 1) / (n_{\text{煅烧}}^2 + 2))] \quad (2)$$

式中, $n_{\text{锐钛矿}}$ 是 2.53, $n_{\text{煅烧}}$ 是通过椭圆偏光法确定的煅烧膜的折射指数。在有混合金属氧化物结构时, 使用摩尔平均折射指数。N=1.458 用作二氧化硅的指数。

$$\text{孔隙率}\% \text{是 } \%P = 100 * P \quad (3)$$

实施例 1

将乙醇钛(Aldrich Chemical Company)、无水乙醇、P123 和浓盐酸混合在 250mL 聚丙烯瓶中, 其量如表 1 所示。在涂布之前, 在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。

表 1

实施例 1 (样品)	Ti (OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	乙醇 (mL)	P123 (g)	HCl (mL)
1	7.59	77.2	0.25	0.57
2	7.59	77.2	0.5	0.57
3	7.59	77.2	1	0.57
4	7.59	77.2	2	0.57
5	7.59	77.2	3	0.57
6	7.59	77.2	4	0.57
7	7.59	77.2	5	0.57

所述试剂的摩尔比如表 2 所示。

表 2

样品	Ti (mol)	乙醇 (mol)	P123 (mol)	HCl (mol)	水 (mol)
1	1	35.7	0.0012	0.188	0.650
2	1	35.7	0.0024	0.188	0.650
3	1	35.7	0.0047	0.188	0.650
4	1	35.7	0.0094	0.188	0.650
5	1	35.7	0.0142	0.188	0.650
6	1	35.7	0.0189	0.188	0.650
7	1	35.7	0.0236	0.188	0.650

在涂布之前，用 0.2 微米的 PTFE 过滤器过滤上述溶液，除去灰尘。涂布在环境湿度下的静止空气包围中进行，并且如上所述清洁玻璃和硅基材。所述基材悬挂在附于变速涂布臂上的夹钳上，并进行浸涂。所述浸入和撤回速度为 0.5C_m/s。所述膜干燥 1 分钟以内。所述膜在室温下干燥 3 天，并在 500°C 下煅烧 1 小时。

对于硅基材上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 测量厚度 (t_{25°C}) 和折射指数 (n_{25°C})。在煅烧之后测量接触角 (CA)、折射指数 (n_{500°C}) 和厚度 (t_{500°C})。如上所述 (方程式 1 中)，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%。如上所述，从 0.5-60° 2θ 检查具有 Cu K_α 的 X-射线衍射。任意样品均没有观察到 Bragg 峰。

厚度、折射指数、孔隙率%以及用于硅基材上膜的涂料溶液中的表面活性剂体积%如表 3 所示。

表 3

样品	t25°C (Å)	n25°C	t500°C (Å)	n500°C	在 500°C时的%P	V% Surf
1	3696	1.73	876	1.74	37	25
2	4117	1.69	1034	1.84	31	39
3	3828	1.87	914	1.85	31	57
4	3152	1.64	1271	1.62	45	72
5	3983	1.66	1627	1.49	55	80
6	3091	1.57	2023	1.39	63	84
7	4058	1.57	2287	1.35	67	87

对于玻璃上的膜样品，监测样品在玻璃上的接触角，之后如上所述收集时间-光催化试验数据。所述样品水平放置在实验台上，所述数据是针对薄膜面朝上的一侧。所述样品用黑灯 (~2mW/C_m²) 进行 UV 处理 30 分钟。在所有煅烧样品上也使用上述方法测量铅笔硬度数据。薄膜在玻璃上的接触角、光催化活性、铅笔硬度和 X-射线衍射的数据如表 4 所示。

表 4

样品	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	光催化 数据	铅笔 硬度	XRD	XRD
天	1	3	8	15	15	45	45			
	如所制 得的	500°C 煨烧 (总 共 2 天)	未覆盖 (总共 7 天)	未覆盖 (总共 14 天)	UV 30 分 钟 (总共 14 天)	光催化试 验之后 (总 共 44 天)	起始斜率 (强 度/分钟) (总 共 44 天)		20<5°	20° <20<60°
1	20	2	10	24	9	10	7001	2H	-	-
2	9	3	6	10	8	18	5943	2H	-	-
3	8	4	6	15	10	12	5072	5B	-	-
4	14	4	5	5	4	16	10155	5B	-	-
5	17	4	8	6	5	10	12046	<6B	-	-
6	18	2	4	5	4	10	12700	<6B	-	-
7	24	5	5	10	4	11	24400	<6B	-	-

注：- 表示在这一范围内没有 Bragg 峰。

实施例 2

将乙醇钛、无水乙醇、C₁₄TAB 和浓盐酸混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 5 所示。在涂布之前，在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。对比例 1 是不含表面活性剂的对照样品。图 1 显示了样品 6 和对比例 1 的 X-射线衍射图。

表 5

样品	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	乙醇(ml)	C14TAB(g)	HCl(ml)
对比例(CE)1	7.59	77.2	0.0	0.57
1	7.59	77.2	0.5	0.57
2	7.59	77.2	1	0.57
3	7.59	77.2	2	0.57
4	7.59	77.2	3	0.57
5	7.59	77.2	4	0.57
6	7.59	77.2	5	0.57

所述试剂的摩尔比如表 6 所示。

表 6

样品	Ti(mol)	乙醇(mol)	C ₁₄ TAB(mol)	HCl(mol)	水(mol)
CE1	1	35.7	0.00	0.188	0.650
1	1	35.7	0.040	0.188	0.650
2	1	35.7	0.081	0.188	0.650
3	1	35.7	0.161	0.188	0.650
4	1	35.7	0.242	0.188	0.650
5	1	35.7	0.323	0.188	0.650
6	1	35.7	0.404	0.188	0.650

如实施例 1 所述过滤并涂布上述涂料溶液。所述膜干燥 1 分钟以内。膜 4-6 在干燥之后立即出现轻微的朦胧。所述膜在室温下干燥 3 天。

对于硅基材上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 下测量厚度和折射指数。然后，所述膜在 500°C 下煅烧 1 小时。再次测量接触角、折射指数和厚度。如上所述，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%。厚度、折射指数(70° 数据)、孔隙率%以及用于硅基材上膜的涂料溶液中的表面活性剂体积%如表 7 所示。

表 7

样品	t25°C (Å)	n25°C	t500°C (Å)	n500°C	在 500°C 时的%P	V% Surf
CE1	1648	1.77	1318	2.06	40	0.0
1	1642	1.73	1507	1.84	31	0.39
2	1895	1.75	1562	1.86	30	0.57
3	2704	1.64	1650	1.81	33	0.72
4	3240	1.61	1654	1.80	34	0.80
5	3771	1.70	1738	1.74	37	0.84
6	4026	1.54	1790	1.80	34	0.87

对于玻璃上的样品，在 48 天内监测接触角。所述膜水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。除非另有说明，所述接触角数据是针对样品面朝上(顶部)的一侧。如上所述，在煅烧之后收集光催化数据。也使用上述方法在所有煅烧的样品上测量铅笔硬度数据。如上所述，从 0.5-60° 2θ 检查具有 Cu K_α 的 X-射线衍射。任何样品均没有观察到 Bragg 峰。薄膜在玻璃上的接触角、光催化活性、铅笔硬度和 X-射线衍射的数据如表 8 所示。

表 8

样品	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	光催化 数据	铅笔 硬度	XRD	XRD
从制得以后的 总天数	1	4	11	48	48	14			
所制 得的	500°C下 煅烧	未覆盖	未覆盖	底部	起始斜率(强 度/分钟)		20<5°	20° <20<60°	
CE1	40	3	3	24	7	46000	5H	-	A
1	8	3	3	15	6	54000	5B	-	A
2	8	2	3	14	6	60000	3B	-	A
3	8	2	3	12	5	46000	2B	-	-
4	9	2	4	20	6	60000	2B	-	-
5	12	2	5	11	8	59000	3B	-	-
6	14	2	2	6	4	43000	6B	-	A

注：- 表示在这一范围内没有 Bragg 峰；A 表示锐钛矿；在所有情况下，所述峰很弱，表示在这些条件下仅有一小部分二氧化钛被转变。

实施例 3

将乙醇钛 (Aldrich Chemical Company)、无水乙醇、P123 和浓盐酸混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 9 所示。在涂布之前，在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。CE2A-I 是不含表面活性剂的溶胶-凝胶样品。图 2 和图 3 分别显示了表面活性剂介导的二氧化钛和形成溶胶-凝胶的二氧化钛的高分辨率场发射扫描电子显微图的代表性数字图。

表 9

样品	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	乙醇(mL)	P123(g)	HCl(mL)
1 A-I	7.59	77.2	4.62	0.57
CE 2 A-I	7.59	77.2	0.0	0.57

所述试剂的摩尔比如表 10 所示。

表 10

样品	Ti(mol)	乙醇(mol)	P123(mol)	HCl(mol)	水(mol)
1 A-I	1	35.7	0.022	0.188	0.650
CE 2 A-I	1	35.7	0.00	0.188	0.650

用溶液 1 和 2 涂布各 10 个样品。如实施例 1 所述，上述涂料溶液过滤并涂布到基材上。所述膜干燥 1 分钟以内。所述膜在室温下干燥 1 天。

对于硅上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 下测量厚度和折射指数。然后，在下表 11 所示的温度处理膜。再次测量接触角(CA)、折射指数(n)和厚度(t)。如上所述，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%，为 86%。膜在硅上的厚度和折射指数如表 11 所示。

表 11

样品	温度(°C)	t (Å)	t (Å)	n	n
		1	CE2	1	CE2
A	室温	2930	1299	1.54	1.74
B	100	2991	1054	1.56	1.92
C	200	3178	982	1.57	1.99
D	250	2451	941	1.37	2.02
E	300	没有	894	没有	2.00
F	400	1744	771	1.56	1.93
G	500	1566	750	1.52	1.94
H	650	1437	647	1.58	2.11
I	800	1361	563	1.77	2.21

对于玻璃上的膜样品，在 25 天内监测接触角。所述样品水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。除非另有说明，所述接触角数据是针对样品面朝上(顶部)的一侧。薄膜在玻璃上的接触角如表 12 所示。NT 表示“没有进行试验”。

表 12

样品	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)
	1	CE2	1	CE2	1	CE2	1	CE2	1	CE2	1	CE2
从制得以后 的总天数	1	1	2	2	6	6	15	15	25	25		
	如所制 得的	如所制 得的	煅烧	煅烧	未覆盖(煅 烧后 4 天)	未覆盖(煅 烧后 4 天)	覆盖(总 共 9 天)	覆盖(总 共 9 天)	光催化试 验之后	光催化试 验之后		
A	20	25	19	35	11	62	13	72	-	-	-	-
B	22	25	16	54	19	67	15	83	-	-	-	-
C	22	24	10	40	10	58	24	51	-	-	-	-
D	22	23	16	32	31	63	28	52	-	-	-	-
E	22	23	11	14	21	48	18	44	13	39		
F	23	25	3	3	5	10	16	20	9	14		
G	19	24	1	3	5	7	15	18	7	25		
H	22	25	0	1	3	5	13	16	12	26		
I	21	29	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT		

如上所述，在煅烧后收集光催化数据。所述样品用 UVB 黑灯 ($\sim 2\text{mW}/\text{cm}^2$) 进行 UV 处理 30 分钟。在所有煅烧样品上也使用上述方法测量铅笔硬度数据。如上所述，从 $0.5-60^\circ 2\theta$ 检查具有 Cu K_α 的 X-射线衍射。任意样品均没有观察到 Bragg 峰。

表 13

	起始斜率(计数/分钟)	起始斜率(计数/分钟)	铅笔硬度	铅笔硬度
样品	1	CE2	1	CE2
A			<6B	<6B
B			<6B	3B
C			<6B	B
D			<6B	Hb
E	1700	3000	<6B	F
F	2200	2000	<6B	3B
G	23000	1000	<6B	3B
H	82000	26000	<6B	2H
I	无数据	无数据	<6B	>9H

实施例 4

将乙醇钛、无水乙醇、浓盐酸、2.16M TEOS 溶胶和 P123 按顺序混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 14 所示。在涂布之前，在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。

表 14

样品	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	2.16M TEOS	乙醇(mL)	P123(g)	HCl(mL)
1	7.59	0.00	77.2	4.62	0.57
2	6.64	2.13	77.2	4.62	0.57
3	5.69	4.27	77.2	4.62	0.57
4	3.8	8.53	77.2	4.62	0.57
5	1.9	12.80	77.2	4.62	0.57
6	0.00	17.06	77.2	4.62	0.57

注：除了它们包含 1.00g P123 以外，样品 7-12 和样品 1-6 类似。

所述试剂的摩尔比如表 15 所示。

表 15

样品	Ti (mol)	Si (mol)	乙醇 (mol)	P123 (mol)	HCl (mol)	水 (mol)
1	1	0	35.7	0.022	0.188	0.650
2	0.825	0.125	35.7	0.022	0.188	0.650
3	0.75	0.25	35.7	0.022	0.188	0.650
4	0.50	0.50	35.7	0.022	0.188	0.650
5	0.25	0.75	35.7	0.022	0.188	0.650
6	0	1	35.7	0.022	0.188	0.650

注：对样品 7-12，除了 P123 的比例为 0.0047 以外，摩尔比相同。

如实施例 1 所述过滤上述涂料溶液，并涂布基材上。所述膜在室温下干燥 1 天。

对于硅基材上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 下测量厚度和折射指数。然后，所述膜在 500°C 下煅烧 1 小时。再次测量接触角、折射指数和厚度。如上所述，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%。厚度、折射指数(70° 数据)、孔隙率%以及用于硅上膜的涂料溶液中的表面活性剂体积%如表 16 所示。

表 16

样品	t25°C (Å)	n25°C	t500°C (Å)	n500°C	在 500°C 时的%P	V% Surf
1	4683	1.49	2090	1.39	63	86
2	3680	1.49	1100	1.79	31	85
3	3226	1.53	1489	1.69	34	85
4	3011	1.58	1315	1.64	28	84
5	2982	1.63	1599	1.54	21	83
6	3555	1.35	1747	1.35	21	81
7	3852	1.52	1099	1.79	34	57

8	2647	1.50	937	1.72	36	56
9	2772	1.56	1197	1.79	27	55
10	2631	1.45	1142	1.67	25	53
11	2157	1.48	1238	1.49	27	51
12	2077	1.42	1259	1.33	25	50

对于玻璃上的样品，在 7 天内监测接触角。所述样品水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。除非另有说明，所述接触角数据是针对样品面朝上(顶部)的一侧。如上所述，在煅烧之后收集光催化数据。所述样品用 UVB 黑灯($\sim 2.0\text{mW}/\text{C}_\text{m}^2$)进行 UV 处理 30 分钟。也使用上述方法在所有煅烧的样品上测量铅笔硬度数据。薄膜在玻璃上的数据如表 17 所示。

表 17

样品	CA (°)	CA (°)	CA (°)	CA (°)	光催化 数据	铅笔 硬度
从制得以 后的天数	0	1	6	7	14	
	如所制 得的	500°C 煅烧	TPA 试验 之后	未覆盖	起始斜率(强 度/分钟)	
1	17	3	9	9	25659	<6B
2	27	2	14	9	1193	2B
3	28	2	9	5	860	2B
4	46	1	34	26	256	2B
5	53	1	15	38	346	1B
6	84	1	19	10	259	7H
7	8	2	14	6	9900	<6B
8	27	3	12	6	1220	1B
9	28	3	9	4	988	2B
10	45	2	22	17	173	1B
11	47	2	4	13	875	HB
12	55	1	3	4	922	HB

实施例 5

将乙醇钛、无水乙醇、浓盐酸、2.16M TEOS 溶胶和 P123 按顺序混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 18 所示。在涂布之前，在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。

表 18

样品	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	2.16M TEOS (mL)	乙醇 (mL)	P123 (g)	HCl (mL)
1	7.59	0.00	77.2	4.62	0.57
2	6.64	2.13	77.2	4.62	0.57
3	7.59	0.00	77.2	1.00	0.57
4	6.64	2.13	77.2	1.00	0.57
5	7.59	0.00	77.2	0.00	0.57
6	6.64	2.13	77.2	0.00	0.57

所述试剂的摩尔比如表 19 所示。

表 19

样品	Ti (mol)	Si (mol)	乙醇 (mol)	P123 (mol)	HCl (mol)	水 (mol)
1	1	1	35.7	0.022	0.188	0.650
2	0.825	0.125	35.7	0.022	0.188	0.650
3	1	1	35.7	0.0047	0.188	0.650
4	0.825	0.125	35.7	0.0047	0.188	0.650
5	1	1	35.7	0.0	0.188	0.650
6	0.825	0.125	35.7	0.0	0.188	0.650

如实施例 1 所述过滤上述涂料溶液，并涂布基材上。所述膜在室温下干燥 1 天。

对于硅基材上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 下测量厚度和折射指数。在硅和玻璃上的所述涂布膜在 700°C 下煅烧 1 小时。再次测量接触角、折射指数和厚度。如上所述，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%。厚度、折射指数、孔

隙率%以及用于硅上膜的涂料溶液中的表面活性剂体积%如表 20 所示。

表 20

样品	t25°C (Å)	n25°C	T700°C (Å)	N700°C	在 700°C 时的%P	V% Surf
1	3004	1.40	1920	1.49	55	86
2	3338	1.51	948	1.79	31	85
3	2792	1.58	1026	1.95	25	57
4	3143	1.44	994	1.70	39	56
5	1795	1.66	752	2.13	16	0
6	1739	1.66	739	2.08	14	0

对于玻璃上的样品，在 15 天内监测接触角。所述样品水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。除非另有说明，表 21 中所述接触角数据是针对样品面朝上(顶部)的一侧。如上所述，在煅烧之后收集表 21 中的光催化数据。所述样品用 UVB 黑灯 ($\sim 2.0 \text{ mW}/\text{C}_m^2$) 进行 UV 处理 30 分钟。也使用上述方法在所有煅烧的样品上测量表 21 中的铅笔硬度数据。

表 21

样品	CA (°)	CA (°)	光催化 数据	铅笔 硬度	XRD	XRD
从制得以后的 的总天数	1	15	14			
	500°C 煅烧	覆盖	起始斜率(强 度/分钟)		$2\theta < 5^\circ$	$20^\circ < 2\theta < 60^\circ$
1	3	18	288000	<6B	-	A
2	5	11	56000	F	-	
3	10	19	185000	6H	-	A
4	5	8	55000	HB	-	
5	17	25	255000	7H	-	A
6	10	29	11000	>9H	-	

实施例 6

将醇盐钛(TET-四乙醇钛; TPT-丙醇钛)、无水乙醇、浓盐酸或1重量%盐酸、乙酸(1重量%, 在水中)、去离子水和 P123 混合在 250mL 聚丙烯瓶中, 其量如表 22 所示。在涂布之前, 在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。

表 22

样品	Ti 源	醇盐钛 (mL)	乙醇 (L)	P123 (g)	1%乙酸水溶液 (mL)	HCl (L)	1%HCl 水溶液 (L)	水
1	TPT	5.02	53.0	1.23		0.34		0.37
2	TPT	5.13	54.1			0.35		0.38
3	TPT	2.37	47.9	1.67	5.43		2.61	
4	TPT	2.44	49.3		5.58		2.69	
5	TET	5.33	54.2			0.40		
6	TET	5.06	51.5	3.08		0.38		

所述试剂的摩尔比如表 23 所示。

表 23

样品	Ti (mol)	乙醇 (mol)	P123 (mol)	乙酸 (mol)	HCl (mol)	水 (mol)
1	1	64	0.0167		0.29	2.45
2	1	64			0.29	2.45
3	1	136	0.048		0.131	25.55
4	1	136		0.134	0.131	25.55
5	1	45	0.0	0.134	0.232	0.81
6	1	45	0.03		0.232	0.81

如实施例 1 所述进行涂布。所述膜干燥 1 分钟以内。所述膜在室温下干燥 1 天。

然后, 所述膜在 500℃下煅烧 1 小时。监测接触角 25 天。所述样品水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。所述接触角数据是针对薄膜朝下的面(下表面)。所

述膜暴露在 UV 辐射下两次，并在每次暴露之后测量接触角，如表 24 所示。在所述膜上进行 X-射线衍射。明显没有 Bragg 峰，除了样品 1 在 $\sim 150\text{\AA}$ 很弱的宽特征。

表 24

样品	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)
从制得以后的总天数	0.5	1	7	8	26
	500°C 煅烧	紫外照射 21 小时	覆盖	紫外照射 24 小时	覆盖
1	0	0	7	0	15
2	0	0	7	20	35
3	0	0	10	0	12
4	0	0	11	17	15
5	0	0	6	0	17
6	0	0	13	0	8

实施例 7

将乙醇钛、无水乙醇、表面活性剂和浓盐酸混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 25 所示。在涂布之前，在室温下以 300rpm 的速度搅拌所述混合物。所述混合物均形成透明的无色溶液。

表 25

样品 (表面活性剂)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	乙醇 (mL)	表面活性剂 (g)	HCl (mL)
1(P123)	7.59	77.2	4.62	0.57
2(P103)	7.59	77.2	4.62	0.57
3(10R5)	7.59	77.2	4.62	0.57
4(C ₁₆ TAB)	7.59	77.2	4.62	0.57

所述试剂的摩尔比如表 26 所示。

表 26

样品	Ti (mol)	乙醇 (mol)	表面活性剂 (g)	HCl (mol)	水 (mol)
1 (P123)	1	35.7	0.022	0.188	0.650
2 (P103)	1	35.7	0.025	0.188	0.650
3 (10R5)	1	35.7	0.064	0.188	0.650
4 (C ₁₆ TAB)	1	35.7	0.34	0.188	0.650

如实施例 1 所述过滤上述涂料溶液，并涂布基材上。所述膜干燥 1 分钟以内所述膜在室温下干燥 1 天。使用包含 C₁₆TAB 的溶液制得的膜是微白色的。所述浸渍速度减慢至 0.35C_m/分钟，所述涂层仍是朦胧的，

对于硅基材上的膜，如上所述，在 50° 和 70° 下测量厚度和折射指数。然后，所述膜在 500°C 下处理 1 小时。再次测量接触角、折射指数和厚度。如上所述，计算涂料混合物中表面活性剂的大致体积%，为 86%。用于硅基材上膜的厚度和折射指数如表 27 所示。

表 27

样品	t _{25°C} (Å)	n _{25°C}	t _{500°C} (Å)	n _{500°C}	在 500°C 时的 %P	V% Surf
1	3525	1.57	2074	1.37	65	86
2	3477	1.54	1718	1.45	58	86
3	3440	1.63	1251	1.60	47	86
4	3677	1.59	374	1.87	29	86

对于玻璃上的样品，在 15 天内监测接触角。所述样品水平放置在实验台上的皮氏培养皿中。除非另有说明，表 21 中所述接触角数据是针对样品面朝上(顶部)的一侧。膜在玻璃上的数据如表 28 所示。

表 28

样品	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)
从制得以后的 的总天数	1	2	7	14	14
	如所制 得的	500°C 煅烧 1 小时	覆盖	覆盖	紫外照射 10 分钟
1	21	3	5	15	9
2	24	3	6	7	4
3	16	6	4	6	4
4	16	4	6	4	3

实施例 8

将乙醇钛、无水乙醇、P123 和浓盐酸、以及 TiO₂ 或 SiO₂ 纳米粒子混合在 250mL 聚丙烯瓶中，其量如表 29 所示。在涂布之前，在室温下搅拌所述混合物。所述溶液以 2000rpm 的速度(30 秒)旋涂到硅片和载玻片上。

表 29

样品	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (mL)	TiO ₂ (g)	SiO ₂ (mL)	纳米粒子 直径(nm)	乙醇 (mL)	P123 (g)	HCl (mL)	无机粒 子 V%
1	2.53	-	-	30 ^a	25.7	1.54	0.19	2
2	2.53	2.13	-	30 ^a	25.7	1.54	0.19	2
3	2.665	-	-	30 ^a	27.1	-	0.20	2
4	2.665	2.19	-	30 ^a	27.1	-	0.20	2
5 (对照)	-	30	-	30 ^a	-	-	-	100
6	2.53	2.13	-	8 ^b	25.7	1.54	0.19	17
7	2.665	2.19	-	8 ^b	27.1	-	0.20	16
8	2.53	2.13	-	9 ^c	25.7	1.54	0.19	18
9	2.665	2.19	-	9 ^c	27.1	-	0.20	17
10	2.53	2.13	-	12 ^d	25.7	1.54	0.19	17

11	2.665	2.19	-	12 ^d	27.1	-	0.20	17
12	2.53	2.13	-	30 ^a	25.7	1.54	0.19	2
13	2.665	2.19	-	30 ^a	27.1	-	0.2	2
14	8.00				81.4	0.00	0.60	
15	7.59				77.2	4.62	0.57	
16	8.00	-	1.50	20 ^e	81.4		0.60	26
17	7.59	-	1.50	20 ^e	77.2	4.62	0.57	27
18	3.79	3.20		30 ^a	38.6	2.31	0.29	2
19	4.00	3.29		30 ^a	40.7		0.30	2
20	30(2.16M TEOS)				60	8.61		
21	30(2.16M TEOS)				60	0.00		

^a 二氧化钛-锶(80/20w/w)纳米粒子, 在水中 1%(如 2003 年 6 月 5 日公开的 PCT 公报 WO 03/045846 中所述, 在自动压力下, 在 150-200°C 下制备);

^b Optolake 3(No. S299015)涂布氧化锆的锐钛矿(10%固体), 来自 Catalyst and Chemicals Ind. Co., Ltd, Saiwai-Ku, Kawasaki City, Japan;

^c Optolake 1(No. S299013) (9.9%固体), 来自 Catalyst and Chemicals Ind. Co., Ltd, Saiwai-Ku, Kawasaki City, Japan;

^d Optolake 2(No. S299014)锡种的金红石(10.9%固体), 来自 Catalyst and Chemicals Ind. Co., Ltd, Saiwai-Ku, Kawasaki City, Japan;

^e Nalco 1042 胶体二氧化硅(~30% 固体), Nalco Chemical Co., Naperville, IL.

注: 在样品 4 中, 在涂布之前所述粒子开始沉降。

对于样品 1-13, 如上所述, 在 50° 和 70° 下测量折射指数。然后, 所述膜在 250°C 下加热 15 分钟, 并再次测量折射指数。所述膜在第 3 天 500°C 下加热 1 小时。测量接触角、折射指数和厚度。所述样品在被覆盖的条件下再放置 1 周,

并测量接触角。一周之后，如上所述用 UV 光处理所述样品 16.5 小时。厚度和折射指数数据如表 30 所示；接触角数据如表 31 所示。

表 30

样品	n25°C	n250°C	t500°C (Å)	n500°C (Å)
1	1.38	1.53	1393	1.60
2	1.58	1.37	1483	1.54
3	1.83	1.82	736	1.76
4	1.86	1.82	896	1.79
5	1.85	1.62	336	1.69
6	1.90	1.52	2033	1.42
7	1.75	1.75	885	1.88
8	2.17	1.46	1818	1.41
9	1.75	1.76	780	1.90
10	1.88	1.76	1485	1.50
11	1.75	1.73	846	1.90
12	1.59	1.66	1415	1.49
13	1.63	1.78	618	1.90

表 31

样品	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)
从制得以后的总天数	0	1	3	10	10
	如所制得的	250°C 煅烧 15 分钟	500°C 煅烧 1 小时 (总共 2 天)	覆盖 (500°C 煅烧之后 7 天)	紫外照射 16.5 小时 (500°C 煅烧之后 7 天)
1	21	9	12	8	5
2	22	10	5	6	5
3	43	28	8	10	3
4	29	20	6	10	2

5	11	13	9	8	6
6	21	7	9	7	3
7	12	49	5	7	3
8	19	8	5	9	4
9	29	23	17	6	4
10	18	10	3	6	6
11	27	22	24	15	3
12	15	9	4	12	4
13	6	26	5	26	3

对于样品 14-17(硅基材上的膜), 如上所述, 在 50° 和 70° 下测量折射指数。然后, 所述膜在 250°C 下加热 1 小时, 并再次测量厚度和折射指数。所述样品放置 4 天并测量接触角。如上所述用 UV 光处理所述样品 16.5 小时。厚度和折射指数数据如表 32 所示; 接触角数据如表 33 所示。

表 32

样品	t25°C	n25°C	t250°C (Å)	n250°C (Å)
14	1710	1.76	1180	1.90
15	1809	1.62	1915	1.48
16	1813	1.85	1567	1.72
17	1629	1.65	1705	1.44
18	1840	1.51	1465	1.48
19	1463	1.92	1098	1.93
20	1997	1.40	1992	1.45
21	2188	1.46	2811	1.42

表 33

样品	CA(°)	CA(°)	CA(°)	CA(°)
从制得以后的总天数	1	3	7	8
	如所制得的	250℃煅烧 1 小时	未覆盖	紫外照射 16.5 小时
14	26	20	62	10
15	18	7	13	13
16	14	14	58	2
17	20	6	5	3
18	13	12	18	9
19	17	14	54	8
20	54	17	13	16
21	73	47	35	39

用 Taber 研磨机试验载玻片上的若干样品，上述研磨机使用~1C_m宽的单臂砂轮，负载了固定的重量。将样品固定在 3 英寸×3 英寸的透明塑料方块基材上，其中心有孔。然后，将样品置于研磨机上，使之旋转高达 1160 转。用浊度计分若干间隔测量雾度(即，光衰减)。数据列于表 34 中。所述数据显示所述膜在<100 转之后完全除去。

表 34

样品	雾度%	雾度%	雾度%	雾度%	雾度%	雾度%	雾度%
转	0	10	20	40	80	160	1160
1	9.7	19.6	18.2	14.3	11.2	9.7	11.4
3	4.1	4.5	4.9	5.7	6.5	7.7	5.5
6	2.6	16.0	12.4	6.4	4.3	4.2	4.6
12	4.8	14.3	10.5	12.2	8.6	8.1	8.6
13	3.3	7.3	6.8	5.7	4.1	3.8	4.9
17	2.5	5.7	4.9	4.5	4.7	4.7	5.5
18	3.2	14.2	8.8	5.1	4.1	4.1	4.7
19	65.1	38.8	38.5	37.7	39.1	39.2	38.4
20	6.2	8.6	5.2	4.1	5.6	4.5	6.4

对比例 3

将 P123(1g)和无水乙醇(10g)加入 20mL 玻璃小瓶中, 并搅拌~45 分钟, 以溶解所述表面活性剂。在冷却之后, 将 $TiCl_4$ (1.1mL)缓慢加入, 形成透明的黄色溶液。所述试剂的摩尔比为: 1Ti:18.7 乙醇:0.019。所述溶液加热至 30℃, 保持 10 分钟, 然后涂布到硅片和载玻片上。所述溶液以 2000rpm 的速度旋涂 30 秒。在 250℃下加热 15 分钟以及 500℃下加热 1 小时之后, 测量所制得的样品上的接触角。所述接触角分别为 36°、10° 和 34°。

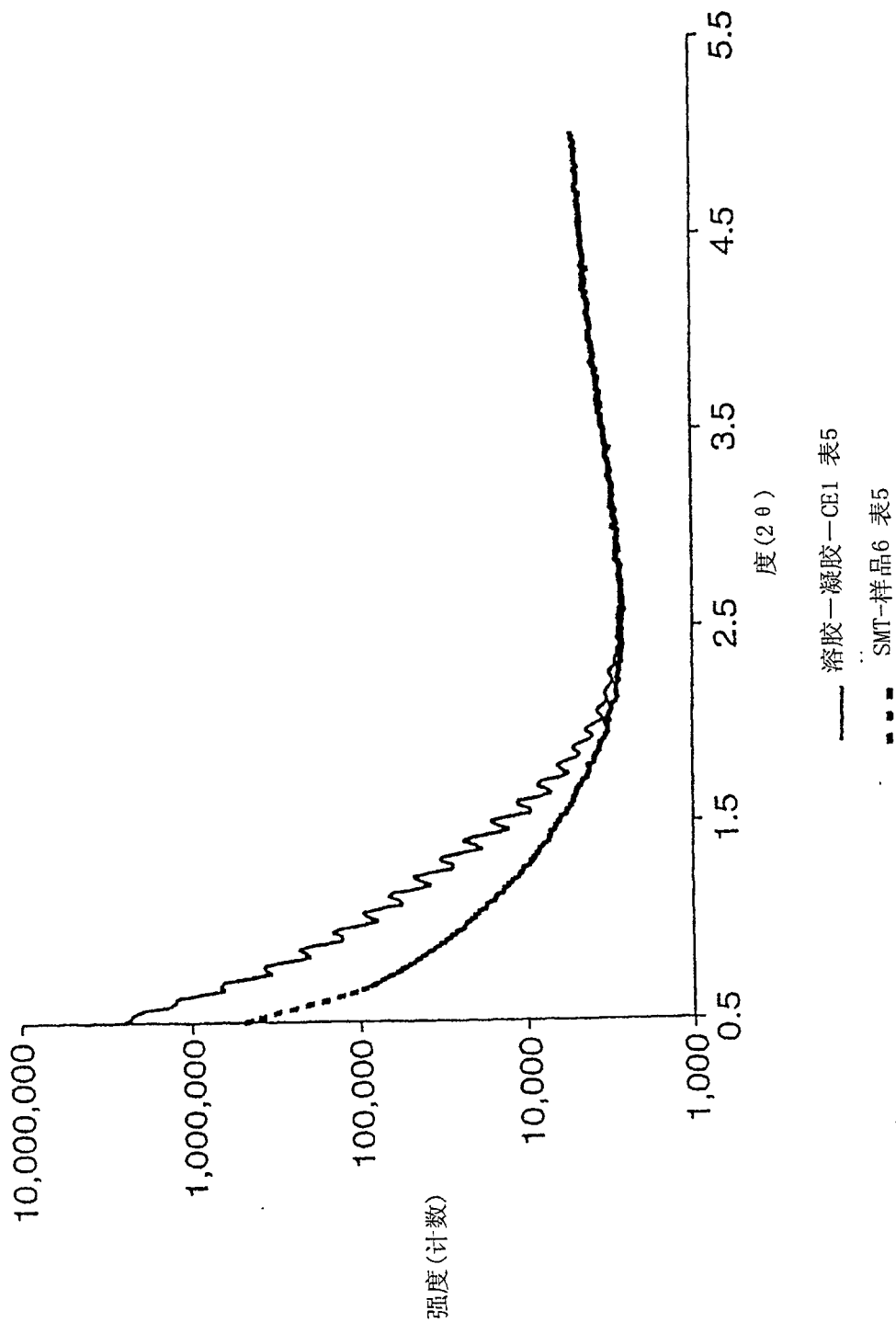


图 1

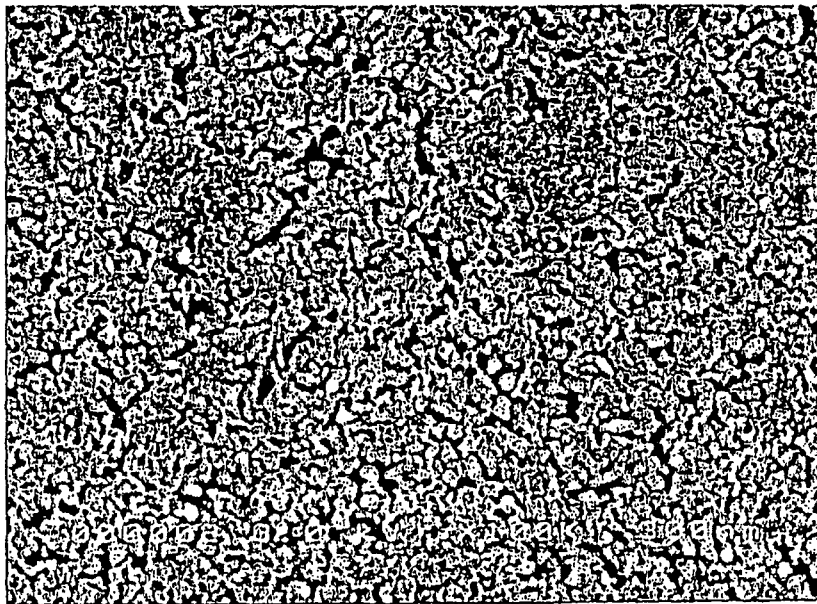


图 2

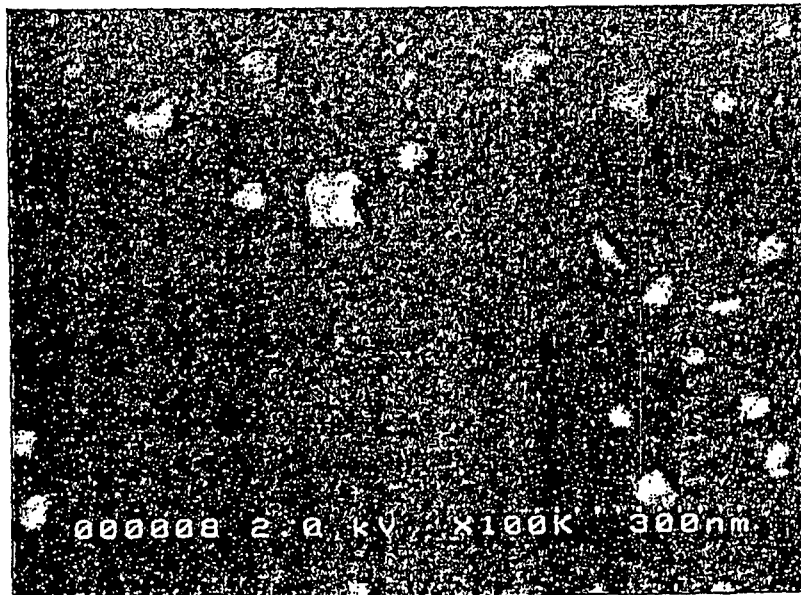


图 3