



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101512341 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 05

(21) 申请号 200780032793. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 08. 21

G01N 33/543 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/530, 619 2006. 09. 11 US

(56) 对比文件

WO 2005/111588 A1, 2005. 11. 24,

US 2004/0184948 A1, 2004. 09. 23,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 03. 04

审查员 刘树柏

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/076352 2007. 08. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/127350 EN 2008. 10. 23

(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 尼尔·A·拉科 多拉·M·保卢奇

摩西·M·戴维 迈克尔·S·文德兰

约翰·E·特伦德

理查德·J·波里尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 顾红霞 何胜勇

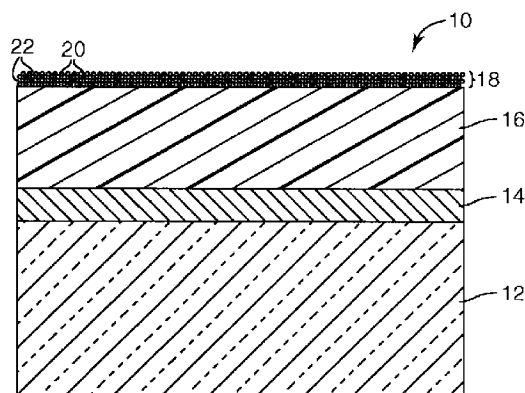
权利要求书1页 说明书13页 附图5页

(54) 发明名称

可渗透的纳米粒子反射器

(57) 摘要

本发明公开一种光学响应的多层反射制品，其通过将金属纳米粒子的稀释溶液或悬浮液涂覆到光学响应的检测层上来形成。允许所述溶液或悬浮液干燥，以形成液体或蒸汽可透过的半连续反光层，所述半连续反光层允许液体或蒸汽被分析物通过所述反光层，从而在存在所述被分析物的情况下，引发所述检测层中的光学响应变化。



1. 一种制备光学响应的多层反射制品的方法,该方法包括将金属纳米粒子的稀释溶液或悬浮液涂覆到光学响应的检测层上,并且使所述溶液或悬浮液干燥以形成液体或蒸汽可透过的半连续或不连续反光层,所述半连续或不连续反光层允许液体或蒸汽被分析物通过所述反光层,从而在存在所述被分析物的情况下,引发所述检测层中的光学响应变化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述稀释溶液或悬浮液具有小于30%的固体含量。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述稀释溶液或悬浮液具有小于10%的固体含量。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述稀释溶液或悬浮液具有小于5%的固体含量。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子包括银、或含银的合金。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子包括镍、金、铂、钯、或含有任何上述金属的合金。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子具有3nm至50nm的平均粒径。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反光层的厚度小于200nm。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反光层的厚度小于100nm。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反光层在500nm处具有至少20%的反射率。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反光层在500nm处具有至少50%的反射率。

12. 根据权利要求1所述的方法,该方法还包括烧结所述反光层。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述检测层为多孔的。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述检测层包含多孔二氧化硅。

15. 根据权利要求1所述的方法,该方法还包括用等离子活化化学气相沉积法来制备所述检测层。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述检测层包含固有微孔性聚合物。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述检测层包含双儿茶酚和氟化芳烃的聚合物。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述检测层在存在被分析物的情况下呈现光学厚度变化。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述检测层在存在被分析物的情况下呈现光相移、偏振态、双折射率或透射率的变化。

可渗透的纳米粒子反射器

[0001] 本发明涉及包括光学响应的检测层的反射制品。

背景技术

[0002] 各种化学、光学或电子检测器已经被提议用于感测气体、液体和其他被分析物的存在。例如，在存在被分析物的情况下，已提供采用由调节或者说是改变透射光或反射光的材料制成的检测层的光学检测器。已经将反射层与检测层相邻放置以将光导入或导出检测层。当被分析物存在时，检测层将发生光学特性响应变化。反射层还可以提供被分析物存在的指示（如通过光学干涉）。例如，可通过使用薄膜多层指示器（具有光学厚度会在存在蒸汽的情况下发生变化的多孔检测层，该检测层位于反射层和半反射层之间，反射层和半反射层中的至少一者对关注的蒸汽为可渗透的）在存在关注的蒸汽的情况下提供色度变化。一个这样的指示器采用位于反射层和蒸汽可透过的半反射层之间的多孔检测层，其在美国专利申请公开 No. US 2004/0062682 A1 (Rakow 等人 ‘682) 和 No. US 2004/0184948 A1 (Rakow 等人 ‘948) 中有所描述。

发明内容

[0003] 另一个这样的指示器采用位于半反射层和蒸汽可透过的反射层（邻近吸附剂介质）之间的多孔检测层，其在名称为 ORGANIC VAPOR SORBENT PROTECTIVE DEVICE WITH THIN-FILM INDICATOR（带有薄膜指示器的有机蒸汽吸附剂防护装置）的共同待审的美国专利申请 No. 11/530,614 中有所描述。这两种指示器均采用与多孔光学响应的检测层相邻的反光的蒸汽可透过表面。此类指示器的反光表面可通过（例如）下述方法制备：首先使用传统的金属化技术（如溅射、蒸发沉积、电镀或其他电化学沉积）沉积致密的反射镜，然后通过后续穿孔步骤（如蚀刻或激光烧蚀）为蒸汽渗入检测层孔提供通道。然而，此方法需要几个严格的步骤以及专用的设备。此外，沉积或穿孔工序可能对检测层的光学响应或对指示器结构中的其他层造成不利影响。

[0004] 在一个方面，本发明提供形成光学响应的多层反射制品的方法。本方法的实施相对简单，可通过以下步骤来完成：将金属纳米粒子的稀溶液或悬浮液涂覆到光学响应的检测层上，然后使该溶液或悬浮液干燥形成液体或蒸汽可透过的半连续反光层，其将使得液体或蒸汽被分析物通过该反光层，从而在存在被分析物的情况下在检测层中产生光学响应变化。与使用传统沉积技术制备的典型金属化反射镜相比，此反光层的反射率可能稍低。然而，本发明所公开的方法无需专门的沉积设备即可沉积液体或蒸汽可透过的反光层。本发明所公开的方法特别适用于在多孔检测层顶上形成蒸汽可透过的反光层。

[0005] 在另一方面，本发明提供光学响应的多层反射制品，其包括与液体或蒸汽可透过的半连续反光金属纳米粒子层流体连通的光学响应的检测层，所述反光层允许液体或蒸汽被分析物通过所述反光层，并且在存在被分析物的情况下，引发检测层中的光学响应变化。

[0006] 本发明的这些方面以及其他方面在下面的具体实施方式中将显而易见。然而，在任何情况下，以上概述都不应理解为是对要求保护的主题的限制，该主题仅受所附权利要求

求书的限定,并且在审查期间可以进行修改。

附图说明

[0007] 图 1 为根据本发明的薄膜多层指示器的示意性剖视图,其具有蒸汽可透过的半连续半反射金属纳米粒子层;

[0008] 图 2 为根据本发明的薄膜多层指示器的示意性剖视图,其具有蒸汽可透过的不连续半反射金属纳米粒子层;

[0009] 图 3 为根据本发明的薄膜多层指示器的示意性剖视图,其具有蒸汽可透过的反光金属纳米粒子层;

[0010] 图 4 至图 6 为邻近各种吸附介质装配的薄膜多层指示器的示意性侧面剖视图;

[0011] 图 7 至图 9 为示出各种薄膜多层指示器对甲苯测试物的响应的图线;

[0012] 图 10 和图 11 为在整个薄膜多层指示器上移动的彩色波前的黑白效果图;并且

[0013] 图 12 为示出薄膜多层指示器对几种蒸汽测试物的响应的图线。

具体实施方式

[0014] 以下所示术语定义如下:

[0015] “关注的液体或蒸汽”是指例如在环境空气或工艺大气环境中需要进行检测的有机或无机液体或蒸汽。

[0016] “被分析物”是指例如在化学或生化分析中正在检测的关注的特定液体或蒸汽。

[0017] “光学响应的”,当相对于制品或检测层使用以及被分析物存在时,它是指制品或检测层的可检测的光学性能表现出响应变化,例如光学厚度(即物理厚度或折射率)、反射率、相移、偏振、双折射或透光率发生的变化。

[0018] “反射的”,当相对于层使用时,它是指层反射可见光。

[0019] “半反射层”是指第一反射层(参照第二反射层)比第二反射层具有更小的反射率和更大的透光率,例如,其可相对于第二反射层间隔排列使用以提供干涉着色。

[0020] “蒸汽可透过的”,当相对于一侧与检测层流体连通的反射层使用时,它是指如果将反射层的另一侧暴露于流速为 20 升/分钟且含有 1000ppm 苯乙烯单体蒸汽的气流中 15 分钟,足量的苯乙烯单体将穿过反射层,从而在检测层中发生光学响应变化。

[0021] “液体可透过的”,当相对于一侧与检测层流体连通的反射层使用时,它是指如果将反射层的另一侧暴露于含有 10 体积%的丙酮的水溶液中 10 分钟,足量的丙酮将穿过反射层,从而在检测层中发生光学响应变化。

[0022] “多孔的”,当相对于材料使用时,它是指材料的全部体积均包含连接的孔网(例如,其可以是开口、间隙空间或其他通道)。

[0023] “粒度”,当相对于孔使用时,它是指具有圆形横截面的孔的孔径,或指在具有非圆形横截面的整个孔上可以构造的最长横截面弦的长度。

[0024] “微孔的”,当相对于材料使用时,它是指材料是多孔的,其平均孔径为约 0.3 至 100 纳米。

[0025] “连续的”,当相对于材料的层使用时,它是指层是无孔的并且不是蒸汽可透过的。

[0026] “半连续的”,当相对于材料的层使用时,它是指层为多孔的并且为液体或蒸汽可

透过的。半连续层可以为蒸汽可透过但不是液体可透过的。

[0027] “不连续的”，当相对于材料的层使用时，它是指层在给定的平面内具有至少两个分开且截然不同的材料岛，两者间具有空间，或指层在给定的平面内具有至少两个分开且截然不同的空间（湖），两者间具有材料，而且该层是蒸汽可透过的。

[0028] “纳米粒子”是指具有约 1 到约 100nm 平均粒径的粒子。

[0029] 本发明所公开的光学响应多层制品可用于检测多种关注的液体或蒸汽。代表性的关注的液体包括水、体液、油、溶剂和其他有机液体。代表性的关注的蒸汽包括水蒸汽、气体和挥发性有机化合物。代表性有机液体和挥发性有机化合物包括取代或未取代的碳化合物类，其包括烷烃类、环烷类、芳族化合物类、醇类、醚类、酯类、酮类、卤烃类、胺类、有机酸类、氰酸酯树脂类、硝酸盐类和腈类，例如正辛烷、环己烷、甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯、二硫化碳、四氯化碳、苯、苯乙烯、甲苯、二甲苯类、三氯乙烷、四氢呋喃、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、2-乙氧基乙醇、乙酸、2-氨基吡啶、乙二醇一甲醚、甲苯-2,4-二异氰酸酯、硝基甲烷和乙腈。

[0030] 参见图 1，光学响应多层制品 10 提供薄膜多层指示器，该指示器能检测多种被分析物的存在。制品 10 包括基底 12、连续反射层 14、光学响应的检测层 16 和半连续半反射层 18。可使用多种沉积技术（包括溅射、蒸发沉积、电镀或其他电化学沉积）、层合或涂覆适当厚度的金属涂料层来形成层 14。层 18 包含金属纳米粒子 20，其以近似炮弹或石弹叠堆的形态布置，并且液体或蒸汽可通过此构造渗透到检测层 16，并按照下文更详细描述的那样形成。靠近（如，在其上方）层 18 的关注的液体或蒸汽形式的被分析物可通过孔 22 渗入检测层 16。检测层 16 可以多种方式形成，并由合适的材料制成或以合适的结构制成，以使得该层的光学厚度刚一暴露于被分析物就发生变化（如增加）。所得的光学厚度变化使制品 10 出现视觉上的明显外观变化。透过半反射层 18 查看制品 10，可观察到此变化。透过半反射层 18 和检测层 16 的以光线 24 表示的环境光被反射层 14 反射，反向透过检测层 16 和半反射层 18。如果为检测层 16 选定合适的初始厚度或变化厚度，并且满足层 14 和 18 足够平坦的前提条件，那么干涉着色将在装置 10 内产生或消失，并且透过半反射层 18 观察装置 10 时，其视觉可辨识的外观变化将是显而易见的。因此，无需外部设备（例如通电光源、光学检测器）或光谱分析来评价装置 10 的状况，但可根据需要来使用这类外部设备。

[0031] 图 2 示出类似于图 1 中制品 10 的光学响应多层制品 26 的示意性剖视图，但其中层 28 中的金属纳米粒子 20 以带或点的形式涂覆，纳米粒子 20 的岛之间具有间隙 30，或涂覆为具有空隙或湖 30 的层，形成纳米粒子 20 的打孔的层。带、点或打孔层 20 各自为半连续的并且可渗透液体或蒸汽。总的来说，层 28 为不连续的，并且对于给定的层厚度和纳米粒径，由于间隙、空隙或湖 30 的存在，可比图 1 中的层 18 具有更大的液体或蒸汽渗透性。

[0032] 图 3 示出光学响应多层制品 40 的示意性剖视图。制品 40 包括透明基底 42 和指示器 44。指示器 44 包括连续的半反射层 46、多孔检测层 48 和液体或蒸汽可透过的半连续反射层 50。层 50 包含金属纳米粒子 20，其以具有足够厚度的形态布置以使得层 50 具有比半反射层 46 更大的反射率，同时还保留足够的孔隙率以使得液体或蒸汽可渗过层 50 到达检测层 48。以光线 49a 表示的环境光的一部分通过基底 42，从半反射层 46 反射成光线 49b，反向传播透过基底 42，然后传出基底 42。环境光线 49a 的另一部分透过基底 42、半反射层 46 和检测层 48 并从反射层 50 反射成光线 49c。光线 49c 反向传播透过检测层 48、半反射

层 46 和基底 42, 然后穿出基底 42。如果为检测层 48 选定合适的初始厚度或变化厚度, 并且满足层 46 和 50 足够平坦的前提条件, 那么干涉着色将在指示器 44 中生成或消失, 当透过半反射层 46 观察时, 与光线 49b 和 49c 类似的光线以及指示器 44 外观的视觉可辨识变化将显而易见。

[0033] 本发明所公开的装置可邻近吸附剂介质的层或主体、或同时邻近吸附剂介质的层和吸附剂介质的主体设置。图 4 至图 6 示出邻近各种吸附剂介质层的各种薄膜多层指示器的示意性侧面剖视图。在图 4 中, 包含有机蒸汽的气流 72 流过玻璃基底 53 上方的指示器 60。紧贴蒸汽可透过的金属纳米粒子层 66 放置的小块织造碳纤维纸 74 为气流 72 中的有机蒸汽提供通道以到达检测层 55。入射光线 (例如发自光源 77 的光线 76) 被半反射层 54 反射为第一反射光线 78a, 并被金属纳米粒子反射层 66 反射为第二反射光线 78b。图 5 类似于图 4, 但包含有机蒸汽的气流 72 穿过一块玻璃棉 84 到达检测层 55, 该玻璃棉紧贴蒸汽可透过的金属纳米粒子反射层 66 放置。图 6 类似于图 4 和图 5, 但包含有机蒸汽的气流 72 穿过一块柔性微孔载碳非织造卷筒 94 到达检测层 55, 该非织造卷筒紧贴蒸汽可透过的金属纳米粒子反射层 66 放置。

[0034] 在本发明所公开的光学响应的多层反射制品中可使用多种金属纳米粒子。代表性金属包括银、镍、金、铂和钯以及含有任何上述金属的合金。当处于纳米粒子形式时, 易于氧化的金属 (如, 铝) 可以使用, 但有利地应避免使用这类金属, 而选择对空气不那么敏感的金属。金属纳米粒子可以为完全单一的, 或可以具有层状结构 (例如, 诸如 Ag/Pd 结构的芯壳结构)。纳米粒子可以 (例如) 具有约 1 到约 100、约 3 到约 50 或约 5 到约 30nm 的平均粒径。金属纳米粒子层的总厚度可以 (例如) 小于约 200nm 或小于约 100nm, 并且最小层厚度可以 (例如) 为至少约 5nm、至少约 10nm 或至少约 20nm。虽然可涂覆大粒径的微粒形成单层, 纳米粒子层通常为几个纳米粒子厚, 如至少 2 个或以上、3 个或以上、4 个或以上或者 5 个或以上的纳米粒子, 以及高达 5 个、高达 10 个、高达 20 个或高达 50 个纳米粒子的总厚度。金属纳米粒子反射层可以 (例如) 在 500nm 处具有至少约 20%、至少约 40%、至少约 50% 或至少约 60% 的反射率。

[0035] 合适的金属纳米粒子的溶液或悬浮液可得自几个供应商, 包括银导体喷墨墨水 AG-IJ-G-100-S1 (Ink jet Silver Conductor ink AG-IJ-G-100-S1) (得自 Cabot Printable Electronics and Displays); SILVERJET™ DGH 50 和 DGP 50 墨水 (得自 Advanced Nano Products); SVW001、SVW102、SVE001、SVE102、NP1001、NP1020、NP1021、NP1050 和 NP1051 墨水, 得自 Nippon Paint (America); METALON™ FS-066 和 JS-011 墨水, 得自 Novacentrix Corp. 以及得自 Harima Chemicals, Inc. 的 NP 系列纳米粒子糊剂。金属纳米粒子可由多种载体承载, 包括水和有机溶剂。金属纳米粒子还可承载于可聚合单体粘结剂中, 但有利地是该粘结剂从涂覆的涂层中移除 (使用如溶剂萃取或烧结) 以提供可渗透的纳米粒子层。

[0036] 几种上述商业金属纳米粒子产品已用作导电性涂料或焊膏用于制备电路走线或接头。此产品通常以可直接使用的形式涂覆到无孔基底上, 并形成有足够厚度的导电层, 如 0.3 μm 或更厚。有时该层是被烧结的。虽然供应商通常不会提供渗透率值, 但涂覆此导电涂料和焊膏时形成的走线或层通常在走线或层中为各自连续的并且为液体和蒸汽不可渗透的。

[0037] 本发明所公开的制品可通过以下方法形成：在光学响应的检测层上涂覆金属纳米粒子的稀释涂层溶液或悬浮液，然后让溶液或悬浮液干燥以形成液体或蒸汽可透过的半连续反光层。稀释程度可以（例如）为能提供满足以下条件的涂层溶液或悬浮液：能提供合适的液体或蒸汽可透过的金属纳米粒子层，例如固体含量低于 30 重量%、低于 20 重量%、低于 10 重量%、低于 5% 或低于 4%。通过使用另外的溶剂稀释可直接使用的商业金属纳米粒子产品并涂覆和干燥此稀溶液或悬浮液，可以获得相当薄的液体或蒸汽可透过的层。可采用多种涂层技术来涂覆金属纳米粒子溶液或悬浮液，包括刷涂法、浸涂法、辊涂法、旋涂法、喷涂法、模具涂布法、喷墨涂布法、丝网印刷（如旋转网版印刷）、凹版印刷、苯胺印刷和本领域的普通技术人员熟知的其他技术。与其他方法所得的涂层相比，旋涂可提供更薄更易渗透的涂层。因此，如果以适当的高速和高温旋涂到合适的基底上，一些以低固体含量提供的银纳米粒子悬浮液（例如得自 Nippon Paint 的 5 重量%的 SVW001 银或者得自 Advanced Nano Products 的 10 重量%的 SILVERJET DGH-50 或 DGP-50）可以直接使用（无需进一步稀释）。只要烧结不会使本已足够的渗透性降低，可在涂覆后对金属纳米粒子层进行烧结（如通过以约 125 到约 250℃ 的温度加热约 10 分钟到约 1 小时）。应当理解，所得的反射层可能不再包含易于识别的纳米粒子，但可称之为纳米粒子反射层以表明其制造方式。

[0038] 虽然液体或蒸汽可渗透性可通过金属纳米粒子层中的裂缝、晶界或其他不连续结构提供，但所需的渗透性有利地为通过形成多孔或微孔层提供。平均孔径可以（例如）为约 0.01 到约 1 μm 、约 0.1 到约 0.5 μm 或约 0.3 到约 100nm。一般来讲，提供液体渗透性需要较大的孔，而提供蒸汽渗透性需要较小的孔。纳米粒子层还可以或改为图案化的（例如，通过涂覆不可渗透的金属）以在暴露于被分析物时生成图案。选定的纳米粒子层表面还可以或改为被覆盖或封闭以使得被分析物仅在特定区域渗透，同样可在暴露下形成图案。

[0039] 在本发明所公开的制品中，可使用多种光学响应的检测层。其上形成金属纳米粒子层的检测层的表面可以为平坦的，也可以包含规则的或不规则的凸起或凹陷，如光管理特征（例如透镜）和本领域的普通技术人员所知的其他结构。图 1 至图 6 中示出的实施例通过提供视觉可辨识的制品外观变化（如，例如从绿到红的色彩变化、例如从白或黑到彩色或从彩色到白或黑的色彩出现或消失、或从白到黑或从黑到白的变化）来表明关注的被分析物的存在。这代表无需外部电子器件、仪器或其他元件便可提供有意义的光学响应的一个优选的实施例。可采用多种检测层，不仅包括那些提供此类视觉可辨识外观变化的检测层，还包括其他可能需要外部电子器件、仪器或其他元件来表明已发生所需光学响应的检测层。合适的光学响应包括光学厚度、折射率、相移、偏振、双折射、透光率和本领域的普通技术人员所知的其他光学参数的变化。代表性检测层（例如）在美国专利 No. 4, 778, 987 (Saaski 等人 ‘987)、No. 4, 945, 230 (Saaski 等人 ‘230)、No. 5, 611, 998 (Aussenegg 等人)、No. 5, 783, 836 (Liu 等人)、No. 6, 007, 904 (Schwotzer 等人)、No. 6, 130, 748 (Krüger 等人) 和 No. 6, 590, 665 B2 (Painchaud 等人) 中；在已公布的 PCT 专利申请 No. WO 2004/057314 A2 (Fiso Technologies Inc.) 中；和在已公布的美国专利申请 No. US 2004/0062682 A1 (Rakow 等人 ‘682) 和 No. US2004/0184948 A1 (Rakow 等人 ‘948) 中；以及在上面提及的美国专利申请 No. 11/530, 614 中公开。

[0040] 检测层可以为均匀的或异质的，并可以（例如）由无机组分的混合物、有机组分的混合物、无机或有机组分的混合物制成。由组分混合物制成的检测层可以提供改善的被分

析物群组的检测。检测层可以为多孔的或无孔的。检测层有利地为多孔的,特别是当邻近吸附剂介质的层或主体使用时。可通过使用多孔材料获得多孔性,例如由高内相乳液制成的泡沫,例如美国专利 No. 6, 573, 305 B1 (Thunhorst 等人) 中描述的泡沫。要获得多孔性,还可通过二氧化碳发泡技术生成微孔材料(参阅“Macromolecules”(大分子),2001,第34卷,第8792-8801页),或通过共混聚合物的毫微相分离法(参阅“Science”(科学),1999,第283卷,第520页)。对于要提供被分析物存在的色度指示的检测层,孔径优选地小于所需指示器着色的峰值波长。对于将邻近吸附剂介质的层或主体使用的检测层,孔具有选定的孔径范围或表面积以提供液体或蒸汽吸附特性(类似于吸附剂介质的特性)。纳米粒度的孔对于某些应用而言是优选的,如具有约0.5到约20nm、0.5到约10nm或0.5到约5nm的平均孔径。

[0041] 代表性无机检测层材料包括多孔的二氧化硅类、金属氧化物类、金属氮化物类、金属氮氧化物类和其他能形成合适厚度的透明(并且可根据需要为多孔的)层以产生合适光学响应(例如光学干涉导致的色度变化)的无机材料。例如,无机检测层可以为二氧化硅类、氮化硅类、氮氧化硅类、氧化铝类、氧化钛类、氮化钛、氮氧化钛、氧化锡类、氧化锆类、沸石类或它们的组合。由于具有稳健性,多孔二氧化硅是特别理想的无机检测层材料。

[0042] 多孔二氧化硅类可(例如)使用溶胶-凝胶工艺路线制备,并且可使用或不使用有机模板来制备。示例性的有机模板类包括表面活性剂,如阴离子或非离子表面活性剂,例如烷基三甲基铵盐类、聚(环氧乙烷-co-环氧丙烷)嵌段共聚物类以及本领域的普通技术人员熟知的其他表面活性剂类或聚合物类。溶胶-凝胶混合物可转化成硅酸盐,有机模板可被移除以在二氧化硅中留下微孔网。代表性多孔二氧化硅材料在 Ogawa 等人的 Chem. Commun. pp. 1149-1150 (1996), Kresge 等人的 Nature, Vol. 359, pp. 710-712 (1992), Jia 等人的 Chemistry Letters, Vol. 33(2), pp. 202-203 (2004) 以及美国专利 No. 5, 858, 457 (Brinker 等人) 中有所描述。也可采用多种有机分子作为有机模板类。例如,糖类(例如葡萄糖和甘露糖)可用作有机模板类以生成多孔硅酸盐类,参见 Wei 等人, Adv. Mater. 1998, Vol. 10, p. 313 (1998)。溶胶-凝胶组合物中可包含有机取代的硅氧烷类或有机二硅氧烷类,以使微孔更具疏水性并且限制水蒸气的吸附。也可采用等离子化学气相沉积法生成多孔无机检测材料。此方法通常涉及通过以下步骤形成被分析物检测层:从气态前体形成等离子,在基底上沉积此等离子以形成非晶态无规共价网层,然后加热此非晶态共价网层以形成微孔非晶态无规共价网层。这类材料的例子在美国专利 No. 6, 312, 793 (Gri11 等人) 和 2005 年 12 月 21 日提交的、名称为 PLASMADEPOSITED MICROPOROUS ANALYTE DETECTION LAYER(等离子沉积的微孔被分析物检测层)的美国专利申请 No. 11/275, 277 中有所描述。

[0043] 代表性有机检测层材料包括聚合物、共聚物(包括嵌段共聚物)和它们的混合物,其由(或可由)多种类别的单体制备,包括疏水性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类、双官能单体、乙烯基单体、炔单体(烯炔类)、硅烷单体、氟化单体、羟基化单体、丙烯酰胺类、酸酐类、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体及其混合物或组合。上面提及的美国专利申请公开 No. US 2004/0184948 A1 包含此类单体的详尽列表,并以此作为参考以获得更详细的描述。具有固有微孔性的聚合物(“PIM”)可形成特别理想的检测层。PIM 通常为形成微孔固体的非网状聚合物。由于其典型的高度刚性和

扭曲的分子结构,使得 PIM 无法有效地填充间隙,从而形成本发明所公开的微孔结构。适合的 PIM 包括(但不限于)在“Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic microporous materials”(固有微孔性聚合物(PIM):稳固、溶液可处理的有机微孔材料),Budd 等人的 Chem. Commun., 2004, pp. 230-231 中所公开的聚合物。其他 PIM 在 Budd 等人的 J. Mater. Chem., 2005, 15, pp. 1977-1986、McKeown 等人的 Chem. Eur. J. 2005, 11, No. 9, 2610-2620 和已公布的 PCT 专利申请 No. W02005/012397 A2 (McKeown 等人) 中有所公开。

[0044] 有机检测层中的一种或多种聚合物可以至少部分地交联。在一些实施例中交联可能是理想的,因为其可增加机械稳定性以及对某些被分析物的灵敏度。可通过以下方法实现交联:在检测层中包含一种或多种多官能单体,对检测层进行(如)电子束或伽马射线处理,在检测层中添加或形成配位化合物或离子化合物,或在检测层中形成氢键。在一个示例性实施例中,交联是在存在致孔剂的情况下进行的,随后可将该致孔剂从交联体系中提取出来,以产生多孔检测层。合适的致孔剂包括(但不限于)惰性有机分子,例如正构烷烃类(如癸烷)或芳烃类(如苯或甲苯)。其他交联聚合物包括上面提及的高度交联的苯乙烯聚合物。

[0045] 如果需要,可对检测层材料进行处理,以改变其表面特性或吸附特性。可采用多种这样的处理方法,例如,使无机检测层的微孔暴露到适合的有机硅烷化合物。还可以或改为使用适合的粘合力促进材料(如由钛或另一适合的金属制成的粘结层)对检测层进行处理,以提高相邻层(如半反射层或反射层)与检测层之间的粘合力。

[0046] 对于多种应用而言,检测层有利地为疏水性的。这将减少水蒸气(或液态水)引起检测层光学响应变化和干扰被分析物检测(例如有机溶剂蒸汽的检测)的可能性。

[0047] 检测层可由单层或由两个或更多个次层制成。次层可具有多种构造。例如,其可以被叠堆或并列型布置。次层也可以由选定的不同材料制成以吸收不同的被分析物。单层或一组次层中的一个次层可以为不连续的或图案化的。图案刚一暴露于被分析物就可生成或移除彩色图像、文字或消息,从而为用户提供易于辨识的警告。也可通过提供对于具体被分析物为活性的一个或多个部分,以及对于同一被分析物为非活性的一个或多个部分来形成层或次层图案。也可将活性材料的图案沉积到较大的非活性次层上,例如,通过将图案化的层制备为足够薄,以使得在吸收被分析物之前,光学厚度的差值是不明显的。也可使检测层的厚度图案化,如美国专利 No. 6, 010, 751 (Shaw 等人) 中所描述的那样。这能使图案消失(例如,当较薄部分溶胀至与较厚部分的厚度相同时)或出现(例如,当某部分收缩至厚度小于相邻的部分时)。

[0048] 本发明所公开的装置相对于被分析物可以多种关系配置。例如,通过邻近合适的吸附剂材料配置这样的装置以使得其覆盖液体或蒸汽流体通道穿过此材料的整个长度,外观变化(如颜色变化)的“前沿”可与液体或蒸汽流穿过此吸附剂材料经过此装置一起推进。推进的外观变化前沿可(例如)连续指示吸附剂材料的剩余使用寿命(类似于压力计或燃料表)。此装置还可被配置以仅在所需剩余使用寿命百分比处发出警告。此装置可以根据需要包括图案或基准色以协助对装置外观变化进行视觉辨识。如上所述,可在环境光照条件下对装置的外观变化进行视觉监控。此装置可使用外部光源(例如发光二极管(LED))照明,并使用光电探测器进行评价从而得到光电信号。无论在环境光下还是通过使用外部

光源和光电探测器进行观察,如果需要,可采用多种方式来增加被分析物检测的广度。例如,可采用横穿液体或蒸汽流体通道的指示器的小型阵列。每个指示器可包含不同的检测层材料(如二氧化硅检测层,通过等离子激活的化学气相沉积法(“PCVD”)涂覆的检测层,以及由 PIM 制成的检测层))。另外,一系列的指示器可包含使用一系列不同化学处理方法处理过的相同检测层材料(如二氧化硅)从而得到一系列的吸附特性。

[0049] 本发明所公开的装置可根据需要邻近能吸收被分析物(预计存在于预期使用条件下)的吸附剂介质使用。吸附剂介质有利地具有足够多的孔,以使得快速流动的关注的液体或蒸汽可以通过,并且其形式可以为细分的固体(如粉末、微珠、薄片、颗粒或附聚物)或多孔固体(如开孔泡沫)。优选的吸附剂介质材料包括活性炭;氧化铝以及能通过吸附作用移除关注的液体或蒸汽的其他金属氧化物;粘土和其他由酸性溶液(例如乙酸)或碱性溶液(例如氢氧化钠水溶液)处理过的矿物;分子筛和其他沸石;其他无机吸附剂(例如二氧化硅);以及有机吸附剂,包括超高交联体系,例如高度交联的苯乙烯聚合物,即通常所说的“Styrosorbs”(如在(例如)V. A. Davankov and P. Tsyurupa, Pure and Appl. Chem., vol. 61, pp. 1881-89 (1989) 中以及在 L. D. Belyakova, T. I. Schevchenko, V. A. Davankov and M. P. Tsyurupa, Adv. in Colloid and Interface Sci. vol. 25, pp. 249-66, (1986) 中有所描述)。活性炭和氧化铝为尤其优选的吸附剂介质。可采用吸附剂介质的混合物来(如)吸收关注的液体或蒸汽的混合物。如果为细分的形式,则吸附剂的粒度可以变化很大,并且通常部分地根据预期使用条件进行选择。作为一般性指导原则,细分的吸附剂介质粒子的粒度可在约 4 至约 3000 微米的平均粒径范围内变动,例如,在约 30 至约 1500 微米的平均粒径范围内变动。也可采用具有不同粒度范围的吸附剂介质粒子的混合物(如吸附剂介质粒子的双峰混合物形式,或上游层采用较大的吸附剂粒子而下游层采用较小的吸附剂粒子的多层结构形式)。还可采用混合有合适粘结剂(如粘合碳)的吸附剂介质,或捕集到合适的载体上(或其中)的吸附剂介质,例如在美国专利 No. 3, 971, 373 (Braun 等人)、No. 4, 208, 194 (Nelson) 和 No. 4, 948, 639 (Brooker 等人) 中以及在美国专利申请公开 No. US2006/0096911 A1 (Brey 等人) 中有所描述的吸附剂介质。

[0050] 本文所公开的装置可以为刚性的或柔性的。柔性装置有利地可充分弯曲而不会发生断裂,从而它们可使用一个或多个辊轧工序进行制备,并且可根据需要在使用中进行弯曲,如围绕卡座或其他机罩的内部。可使用多种技术将此装置附接到支承体或其他组件上,包括薄膜或块状粘接剂、机械插件、热粘结、超声焊接以及它们的组合。

[0051] 基底是可选的,但当其存在时,可以由多种能够为本发明所公开的装置提供合适的透明载体的材料制成。基底可以是刚性的(如玻璃)或柔性的(如可以通过一个或多个辊轧工序处理的塑料薄膜)。如果由柔性材料(例如适当透明的塑料)制成,基底可有利地具有足够低的液体或蒸汽可渗透性,以使得关注的液体或蒸汽不会穿过基底透入或透出本发明所公开的装置。多孔基底可以(例如)置于本发明所公开的装置和吸附剂介质层(或吸附剂介质主体)之间。

[0052] 一些本发明所公开的装置同时包括半反射层和反射层。半反射层和反射层中的一者或两者可使用金属纳米粒子的溶液或悬浮液制成。半反射层或反射层可分别由提供漫反射或优选的镜面反射的多种其他材料制成,而且根据需要,当被适当地间隔开时,二者能够协同工作,以提供易于通过视觉来察觉的指示器外观变化。合适的半反射层和反射层材料

包括金属（例如铝、铬、金、镍、硅、银、钯、铂、钛和含有此类金属的合金）；金属氧化物（例如氧化铬、氧化钛和氧化铝；以及多层光学薄膜（包括双折射多层光学薄膜），其在美国专利 No. 5, 699, 188 (Gilbert 等人)、No. 5, 882, 774 (Jonza 等人) 和 No. 6, 049, 419 (Wheatley 等人) 以及 PCT 已公布的专利申请 No. WO 97/01778 (Ouder Kirk 等人) 中有所描述。半反射层和反射层可以相同或不同。如果需要，可以形状、字母、符号或信息的图案在半反射层或反射层中的一者或两者中形成不连续结构。刚一暴露于关注的蒸汽就可导致可辨识图案的出现或消失。观察者可以发现，辨识这类图案的对比色比辨识整个装置中色度的变化更为容易。使用时，半反射层反射率低于反射层并透射一些入射光。半反射层可以（例如）具有约 2 到约 50nm 的物理厚度、约 20 到约 80% 的 500nm 波长透光率以及约 80 到约 20% 的 500nm 波长反射率。反射层可以（例如）具有约 1 到约 500nm 的物理厚度、约 0 到约 80% 的 500nm 波长透光率以及约 100 到约 20% 的 500nm 波长反射率。成对的半反射层和反射层的表面有利地为平坦的，误差低于约 $\pm 10\text{nm}$ 。

[0053] 本发明所公开的装置可以根据需要包括其他层或元件。例如，由载有吸附剂的复合形成的多孔层（如将活性炭颗粒置于原纤化 PTFE 基质中而形成的卷筒，例如上述美国专利 No. 4, 208, 194 中所描述）可设置在半反射层或反射层与吸附剂介质层或吸附剂介质主体之间，以使渗入此装置的蒸汽均质化或调节对吸附剂介质中条件的光学响应。

[0054] 本发明所公开的装置可用于多种应用，包括化学或生物学传感器、有机蒸汽呼吸器、电动空气净化呼吸器 (PAPR)、危险品防护服、集体防护过滤器以及本领域的普通技术人员熟知的其他应用。

[0055] 在以下的示例性实例中对本发明进行进一步说明，其中除非另外指明，所有份数和百分比均按重量计。在一些实例中采用了示于下表 1 中的缩写：

[0056] 表 1

[0057]

缩写词	说明
BC	双-儿茶酚 ;5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛
FA	氟化芳烃 ;四氟对苯二腈
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
THF	四氢呋喃

[0058] 实例 1

[0059] 使用作为检测层的固有微孔性聚合物 (PIM)，Au/Pd 半反射层以及银纳米粒子蒸汽可透过的反射层制备薄膜指示器。PIM 聚合物是用单体 BC 和 FA，大致根据由 Budd 等人在 Advanced Materials (高级材料), 2004, Vol. 16, No. 5, pp. 456-459 中所记录的工序制备。将 9.0 克 BC 与 5.28g FA、18.0g 碳酸钾以及 120 毫升 DMF 混合，并让该混合物在 70℃ 下反应 24 小时。将所得的聚合物溶解在 THF 中，从甲醇沉淀三次，然后在室温下真空干燥。得到分子量 (Mw) 为 61,800 的黄色固体产物。

[0060] 使用配备 Au/Pd 靶的 DENTON™ Vacuum Desk II 溅镀涂覆机 (DENTON™ Vacuum Desk II sputter coater) (得自 Denton Vacuum) 以 60 : 40 的 Au : Pd 质量比在玻璃片上溅涂 5nm 厚的 Au/Pd 层。在 100 毫托的真空下, 溅涂电流和涂覆时间分别为 35 毫安和 20 秒。然后使用 4% 的上述 PIM 聚合物氯苯溶液, 以 750rpm 的转速将 PIM 聚合物旋涂到 Au/Pd 层上。然后, 通过将银纳米粒子悬浮液涂覆到 PIM 聚合物层制备两个不同的指示器。使用 NPS-J 银纳米粒子悬浮液 (60% 的十四烷溶液) (得自 Harima Corporation) 制备指示器 A。粒子的透射电子显微镜 (TEM) 分析表明其粒度分布为大约 2 至 10nm (粒径)。将 0.08g 可直接使用的纳米粒子悬浮液与 2 毫升庚烷混合, 以形成含银约 3.3% 的稀释悬浮液。将此经过稀释的悬浮液以 500rpm 的转速旋涂到 PIM 膜上, 以形成蒸汽可透过的反射层, 该反射层在 500nm 处相对于 100nm 厚铝参考层的反射率为约 62%。使用 SVE102 银纳米粒子悬浮液 (30% 的乙醇溶液, 平均粒径为 30nm) (得自 Nippon Paint (America) Corporation) 制备指示器 B。将 0.7g 可直接使用的悬浮液与 2 毫升乙醇混合, 以形成含银约 9.1% 的稀释悬浮液。将经过稀释的悬浮液以 1000rpm 的转速旋涂到 PIM 膜上, 以形成蒸汽可透过的纳米粒子反射层, 该反射层在 500nm 处相对于 100nm 厚铝参考层的反射率为约 70%。

[0061] 为评估所得薄膜指示器对有机蒸汽的吸附性能 (与微孔炭对比), 将指示器放在一小片载碳吹塑微纤维 (BMF) 非织造卷筒上, 并使蒸汽可透过的纳米粒子反射层与该卷筒及其微孔炭接触。载碳 BMF 卷筒含有 40×140 目衍生自椰壳的活性炭颗粒 (得自 Pacific Activated Carbon Co.), 分散在由 IROGRAN™ PS 440-200 热塑性聚氨酯 (得自 Huntsman International LLC) 制成的整个弹性纤维卷筒中, 根据美国专利申请公开 No. US2006/0096911 A1 (Brey 等人) 中所述制备。该纤维卷筒的有效纤维粒径为 17 微米, 碳装填量为 500g/m², 与约 0.22g/cm³ 的碳密度相对应。当与流速为 32 升 / 分钟, 1000ppm 的环己烷平衡时, 该非织造卷筒层中每克碳可吸附约 0.21g 的环己烷。当甲苯蒸汽通过载碳层和指示器时, 使用光度计和纤维光学反射探针, 通过玻璃基底对指示器进行照明和观察。图 7 中, 曲线 A 和曲线 B 分别表示指示器 A 的初始信号和在 50ppm 甲苯处的信号。相似地, 图 8 中, 曲线 A 和曲线 B 分别表示指示器 B 的初始信号和在 50ppm 甲苯处的信号。用 50ppm 甲苯测试时, 指示器 A 表现出约 20nm (从约 564nm 至约 584nm) 的峰值信号波长偏移。用 50ppm 甲苯测试时, 指示器 B 表现出约 17nm (从约 544nm 至约 561nm) 的峰值信号波长。与微孔炭进行热力学竞争时, 指示器 A 和 B 均保持其吸附功能。

[0062] 实例 2

[0063] 使用实例 1 的方法, 将 5nm 厚的 Au/Pd 层溅涂在 1mm 厚的玻璃片上, 然后将 PIM 聚合物以 1500rpm 的转速旋涂到 Au/Pd 层上。使用实例 1 的方法 (指示器 B), 将经过稀释的 SVE 102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 膜上, 以形成蒸汽可透过的纳米粒子反射层。通过玻璃片进行视觉观察时, 所得的薄膜指示器具有黄绿色外观。使用可购自 Dymax Corporation 的 DYMAX™ No. OP-4-20641A 紫外线固化光学粘合剂将指示器粘附到滤芯 (其由透光的聚碳酸酯树脂制成) 的内侧壁, 使蒸汽可透过的纳米粒子反射层面向滤筒内部。该滤筒填充有 45.7g 的活性炭吸附剂。在指示器上方的滤筒盖上朝气流来源方向钻几个小孔, 以确保在指示器 / 吸附剂层界面处有足够的蒸汽流。在干燥空气 (相对湿度 < 3%) 中, 用流速为 64 升 / 分钟的 50ppm 甲苯对滤筒进行测试。使用照明点粒径小于 1mm 的光纤反射探针和 Ocean Optics 光谱仪, 透过聚碳酸酯滤筒主体在 50-60% 层深处监测指示器。在开始甲苯

测试后的 6 到 16 小时之间,指示器在颜色上呈现总计 14nm 的逐步红移。基于指示器在滤筒中的位置,指示器响应的时间和量级与使用设置在滤筒出口位置处的购自 RAE Systems Inc. 的 MULTIRAE™ IR 光离子检测器测得的单独收集的浓度数据相符合。图 9 中绘出了指示器数据和 IR 光离子化检测器数据。

[0064] 以同样的方式装配第二个滤筒,并在干燥空气(相对湿度<3%)中,用流速为 64 升/分钟的 500ppm 苯乙烯对其进行测试。对购自 Digital Blue Corporation 的 QX5™ 计算机显微镜进行角度调整,使得在观察时指示器初始显示绿色,并在使用苯乙烯蒸汽测试时用于记录指示器的外观。随着测试的进行,初始着色为绿色的指示器变为橙色,变色前沿从滤筒的入口向其出口移动。初始绿色着色的 RGB 柱状图返回的平均值为 $r = 145$ 、 $g = 191$ 以及 $b = 121$ 。指示器对苯乙烯蒸汽作出响应后,从绿色变为橙色,柱状图的值为 $r = 208$ 、 $g = 179$ 以及 $b = 127$ 。图 10 示出实验进行中指示器着色的黑白示意图,并示出了蒸汽波前的累进和外观。字母 G 和 O 表示绿色和橙色可见部分,字母 W 表示前,而字母 S 表示苯乙烯的流向。

[0065] 实例 3

[0066] 使用实例 1 的方法,用单体 BC 和 FA 制备 PIM 聚合物。使用 CHA Industries Mark-50 蒸发器 (CHA Industries Mark-50 evaporator) (在基准压力 1×10^{-5} 托下工作) 和 No. T-2003 钛颗粒 (No. T-2003 titanium pellets) (纯度 99.995%, 6×6 mm, 得自 Cerac Inc.), 在洁净的玻璃片上喷镀 10nm 厚的半反射 Ti 层。将 4% 的 PIM 聚合物氯苯溶液以 1000rpm 的转速旋涂到 Ti 层上。使用实例 1 的方法(指示器 B), 将经过稀释的 SVE102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 膜上, 以形成蒸汽可透过的反射层。银纳米粒子沉积之后, 在空气中加热膜样品一小时, 温度保持为 150°C 。透过玻璃片进行视觉观察时, 所得的薄膜指示器具有绿色的外观。使用 DYMAX™ No. OP-4-20641A 紫外线固化光学粘合剂 (DYMAX™ No. OP-4-20641A UV-cure optical adhesive) 将指示器粘附到另一个玻璃片层。将所得玻璃片层叠件粘附到滤芯的内侧壁, 该滤芯由透光的聚碳酸酯塑料制成。接着, 使用类似美国专利 No. 4, 153, 661 (Ree 等人) 和美国专利 No. 4, 208, 194 实例 1 中所述的方法, 通过将水性聚四氟乙烯 (“PTFE”) 颗粒分散体与精细研磨的活性炭颗粒混合而形成生面团。搅拌并干燥该生面团(但不进行轮压), 以形成隐藏在原纤维 PTFE 基质中的活性炭颗粒复合纤维卷筒。将碳复合纤维卷筒层附接到玻璃片层叠件的顶部边缘, 并将其向下折叠以覆盖多孔纳米粒子反射层。然后使用 45.8g 的活性炭吸附剂填充剩余的滤芯空间。在指示器上方的滤筒盖上朝气流来源方向钻几个小孔, 以确保在指示器/吸附剂层界面处有足够的蒸汽流。在干燥空气(相对湿度<3%)中, 用流速为 32 升/分钟的 200ppm 苯乙烯对滤筒进行测试。使用环境光, 对型号为 TV-IP201W 的 TRENDnet™ 无线相机(购自 TRENDnet Company) 进行角度调整, 使得在观察时指示器初始显示绿色, 并在苯乙烯蒸汽测试时使用该相机记录指示器的外观。随着实验的进行, 指示器的颜色从初始的绿色变为深红色, 颜色变化首先在滤芯入口附近出现, 随后向滤芯出口处移动。蒸汽流停止后, 波前会稍有模糊, 但其与滤筒出口的距离不会变得更近或更远。初始绿色的 RGB 柱状图返回的平均值为 $r = 30$ 、 $g = 99$ 以及 $b = 51$ 。指示器对苯乙烯蒸汽作出响应后, 从绿色变为红色, 柱状图值为 $r = 97$ 、 $g = 56$ 以及 $b = 66$ 。图 11 示出实验过程中指示器着色的黑白示意图, 并示出蒸汽波前的累进和外观。字母 C 表示炭吸附剂, 字母 G 和 R 表示绿色和红色可见指示器部分, 字母 W 表示

波前,而字母 S 表示苯乙烯的流向。与图 10 中的波前相比,该波前明显更为均匀,图 10 中的滤芯在指示器和吸附剂介质之间不包含碳复合纤维卷筒。

[0067] 实例 4

[0068] 使用实例 3 的方法,将 10nm 厚的钛半反射层蒸发涂覆到洁净的玻璃片上。然后将带 Ti 涂层的玻璃片安装在平面电极上。继而将电极安装在配备了涡轮分子泵(与罗茨鼓风机和干式机械泵串联)的铝制真空室中。将真空室关闭,然后通过抽吸达到 0.0005 托的基本压力。将四甲基硅烷、氧气和丁二烯气体的混合物注入真空室,其注入速度分别为 100 标准立方厘米/分钟(sccm)、100sccm 和 160sccm。使用型号为 RF50S 的射频电源(购自 RF Power Products)对平面电极通电形成等离子,该射频电源通过型号为 AMN3000 的阻抗匹配网(购自 PlasmaTherm Inc.)工作。等离子工作时,所传送的功率保持在 75 瓦特,室压保持在 37 毫托。沉积持续进行 14 分钟,得到厚度为 0.768 微米的等离子沉积有机薄膜。在 450℃ 的真空炉中使等离子沉积薄膜退火 1 小时,以在钛半反射层上形成微孔薄膜检测层。用另外 2 毫升甲醇稀释 0.0475g SILVER NANOINK™ 银纳米粒子甲醇浆液(SILVER NANOINK™ silver nanoparticle slurry in methanol)(Lot SAg 031027W,得自 Advanced Nano Products Co., Ltd, Korea),以形成稀释悬浮液并将该悬浮液以 1500rpm 的转速旋涂到薄膜检测层上。干燥所得的旋涂银纳米粒子层,在薄膜检测层上得到蒸汽可透过的薄膜银纳米粒子反射层。

[0069] 为评估所得指示器与微孔炭竞争吸附有机蒸汽的能力,将指示器放在一小片实例 3 所采用的碳复合纤维卷筒上,使可渗透的纳米粒子反射层与碳复合纤维卷筒接触。使用光谱仪和光纤反射探针通过玻璃基底观察指示器外观,以评价传感器着色。将传感器暴露于流经碳复合纤维卷筒的甲苯、甲基乙基酮以及乙苯蒸汽流中。甲苯和甲基乙基酮蒸汽流的相对湿度保持在 5% 以下,乙苯蒸汽流的相对湿度保持在 82%。结果示出在图 12 中,其中曲线 A、C 和 D 分别表示甲基乙基酮、甲苯和乙苯蒸汽的浓度所对应的波长偏移观察值,而其中曲线 B 表示未采用碳复合纤维卷筒时,甲苯蒸汽浓度所对应的波长偏移观察值。图 12 中的结果表明本发明所公开的指示器对所有蒸汽均表现出显著的波长偏移。曲线 B 和 C 示出本发明所公开的指示器在 200ppm 蒸汽浓度下的波长偏移为约 6 至 16nm,而在 2000ppm 蒸汽浓度下的波长偏移为约 12 至 21nm。曲线 B 和 C 还示出,即使处于与微孔炭进行的热力学竞争中时,本发明所公开的指示器中的多孔检测层仍保持其吸附能力。

[0070] 实例 5

[0071] 使用实例 1 的方法,用单体 BC 和 FA 制备 PIM 聚合物。使用 CHA Industries Mark-50 蒸发器(CHA Industries Mark-50 evaporator)(在基准压力 1×10^{-5} 托下工作)和 No. T-2003 钛颗粒(No. T-2003 titanium pellets),在洁净的玻璃片上喷镀 10nm 厚的半反射 Ti 层。将 4% 的 PIM 聚合物氯苯溶液以 2000rpm 的转速旋涂到 Ti 层上。使用实例 1 的方法(指示器 B),将经过稀释的 SVE 102 银纳米粒子悬浮液旋涂到 PIM 膜上,并在真空中室温干燥 12 小时以形成多层薄膜指示器,并使 PIM 检测层位于钛半反射层和蒸汽可透过的金属纳米粒子反射层之间。透过玻璃片和半反射层进行视觉观察时,指示器具有绿色外观。

[0072] 为评估指示器与微孔炭竞争吸附有机蒸汽的能力,将指示器放在一小片载碳非织造卷筒上,其上包含约 500g/m^2 (对应约 0.22g/cc 的有效碳密度) 40×140 目的活性炭颗粒(衍生自椰壳,得自 Pacific Activated Carbon Co., 活性炭颗粒分散在由 IROGRAN™

PS 440-200 热塑性聚氨酯 (IROGRAN™ PS 440-200 thermoplastic polyurethane) (得自 Huntsman International LLC) 制成的整个弹性纤维卷筒中, 根据美国专利申请公开 No. US 2006/0096911 A1 (Brey 等人) 中所述制备。与流速为 32 升 / 分钟的 1000ppm 环己烷平衡时, 该层中每克碳可吸附 0.21g 环己烷。使用光谱仪和光纤反射探针透过玻璃基底观察指示器外观, 并在干燥空气 (< 3% RH) 中和 85% 的相对湿度下对其进行测量。与干燥空气中的结果相比, 在 85% 的相对湿度下, 指示器仅呈现出 3nm 的光谱偏移, 从而表明指示器通常对于高湿度条件不敏感。接着, 保持 85% 的相对湿度环境条件, 使载碳非织造卷筒暴露于 20ppm 的苯乙烯蒸汽中。指示器呈现 23nm 的光谱偏移, 这表明当处于与暴露于湿的被分析物流注中的微孔碳的热力学竞争中时, 指示器仍然保持其吸附功能。

[0073] 实例 6

[0074] 使用实例 5 的方法, 将 10nm 厚的钛半反射层蒸发涂覆到两张洁净玻璃片上。按照实例 1 的方法使用单体 BC 和 FA 制备重均分子量 (Mw) 为 62,900 的 PIM 聚合物。将 3.2% 的 PIM 聚合物氯苯 / 四氢吡喃 (60/40) 混合物溶液以 1000rpm 的转速旋涂到带涂层的玻璃片的 Ti 层上。将 1.0g 的 SILVERJET™ DGP 40LT-25C 银纳米粒子 (SILVERJET™ DGP 40LT-25C silvernanoparticles) (43.25% 的甲醇溶液, 得自 Advanced Nano Products Co., Ltd., Korea) 添加到 2 毫升甲醇中, 以得到含 16.8% 固体的稀释悬浮液。将该稀释悬浮液以 600rpm 的转速旋涂到每张经过涂覆的玻璃片的 PIM 层上。然后在空气中干燥其中一张玻璃片, 将其表示为指示器 A。在空气中以 150℃ 的温度加热另一张玻璃片 1 小时以部分烧结银粒子, 用指示器 B 表示该玻璃片。相对于 100nm 厚的铝参考层, 指示器 B 在 500nm 处的反射率为约 39%。

[0075] 为评估两个指示器与微孔炭竞争吸附有机蒸汽的能力, 将每张玻璃片的涂层面紧靠一小片实例 2 中所用的载碳卷筒 94 放置, 使可渗透的纳米粒子反射器与载碳卷筒接触。使用光谱仪和光纤反射探针透过玻璃基底和半反射层观察指示器。使指示器暴露于流经载碳卷筒的 50ppm 甲苯蒸汽流。指示器 A 的光谱峰值从 532nm 偏移至 558nm, 而指示器 B 的光谱最小值从 609nm 偏移至 629nm, 表明在两种情况下, 与微孔碳进行热力学竞争时, 指示器均能保持其吸附功能。

[0076] 以上引用的所有专利和专利申请 (包括背景技术部分中的那些) 的全文均以引用的方式并入本文。如果存在冲突, 则以本文档为准。

[0077] 本文已经描述了本发明的一些实施例。然而, 应当理解, 在不脱离本发明的情况下可作出各种修改。因此, 其他的实施例在以下的权利要求书范围之内。

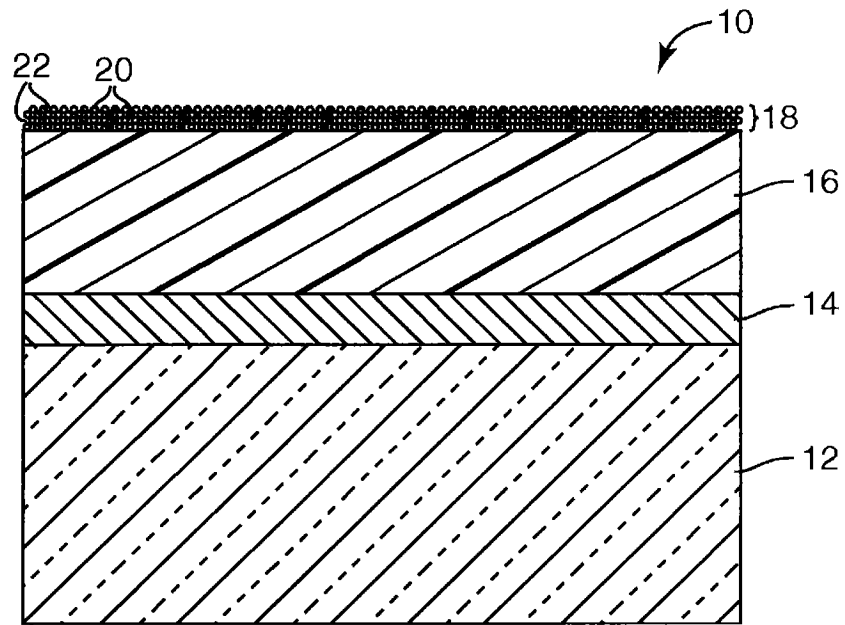


图 1

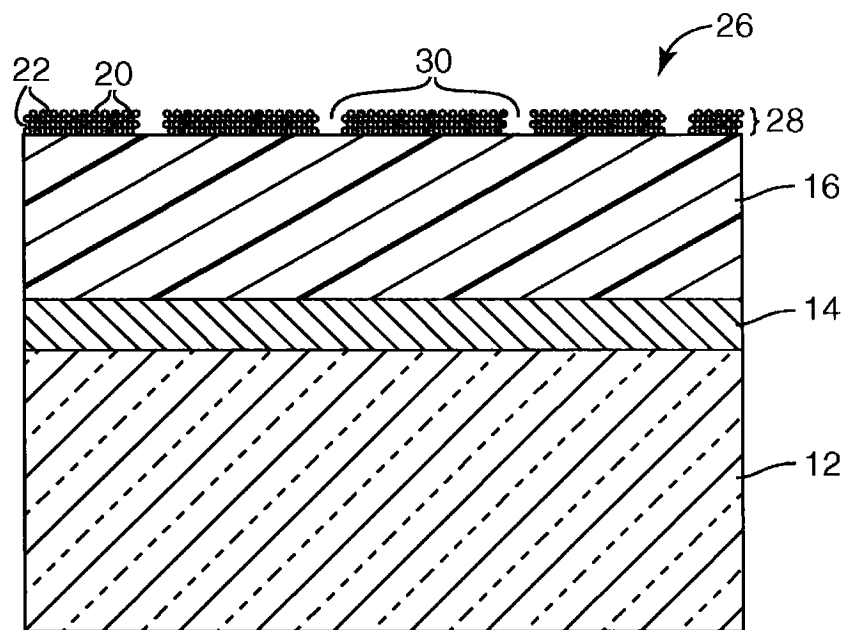


图 2

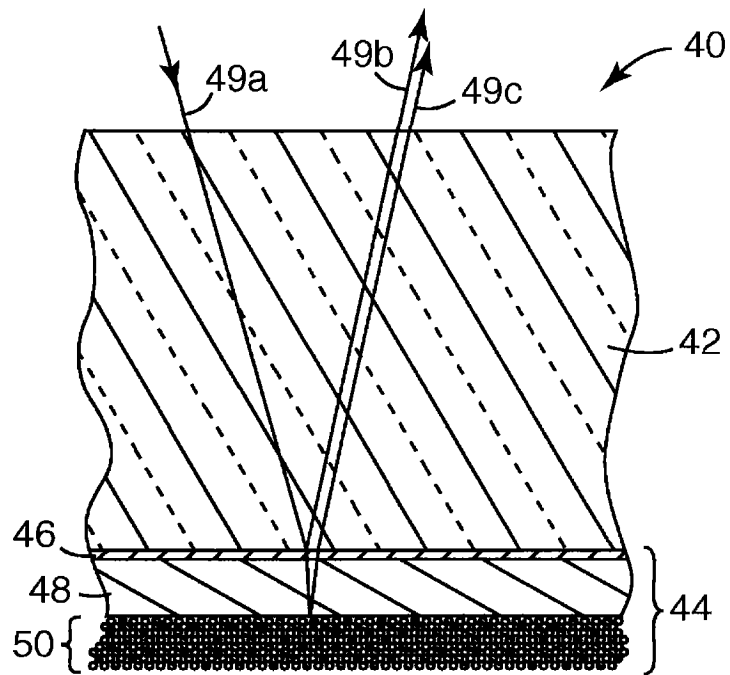


图 3

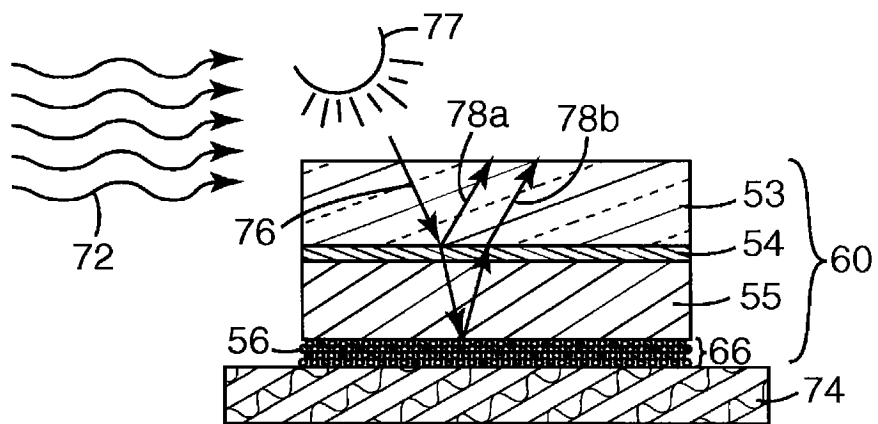


图 4

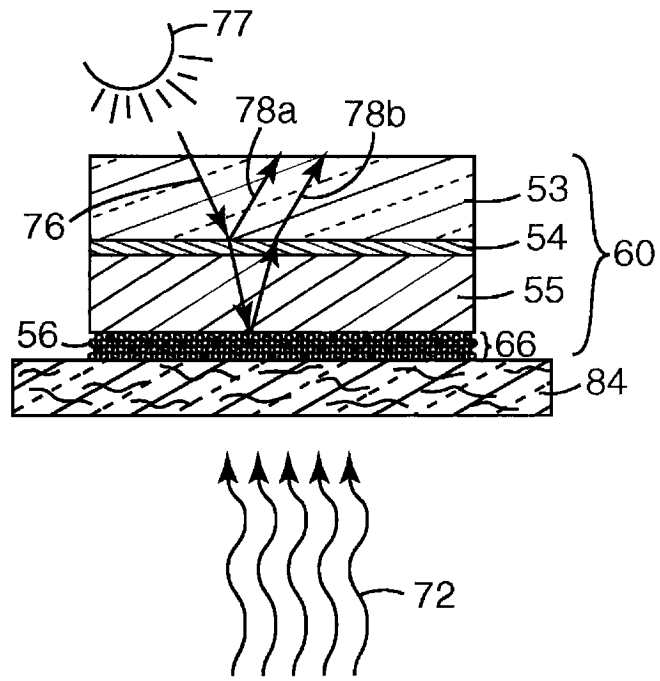


图 5

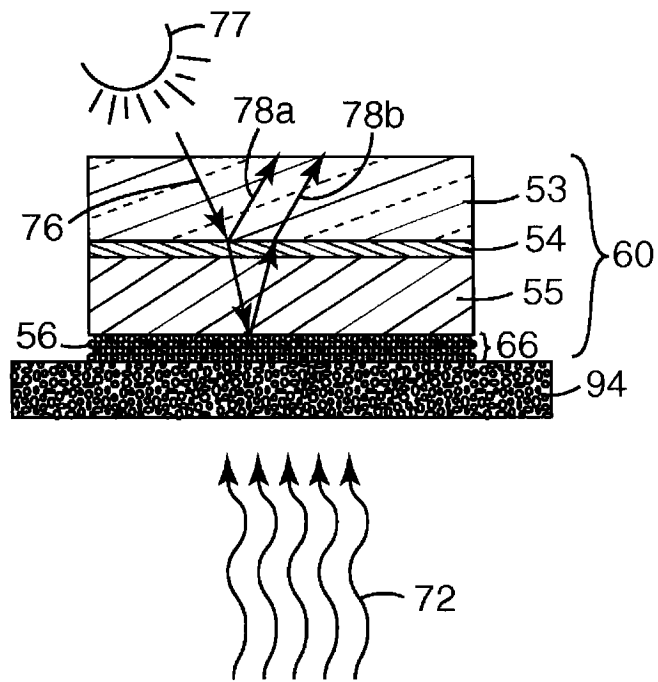


图 6

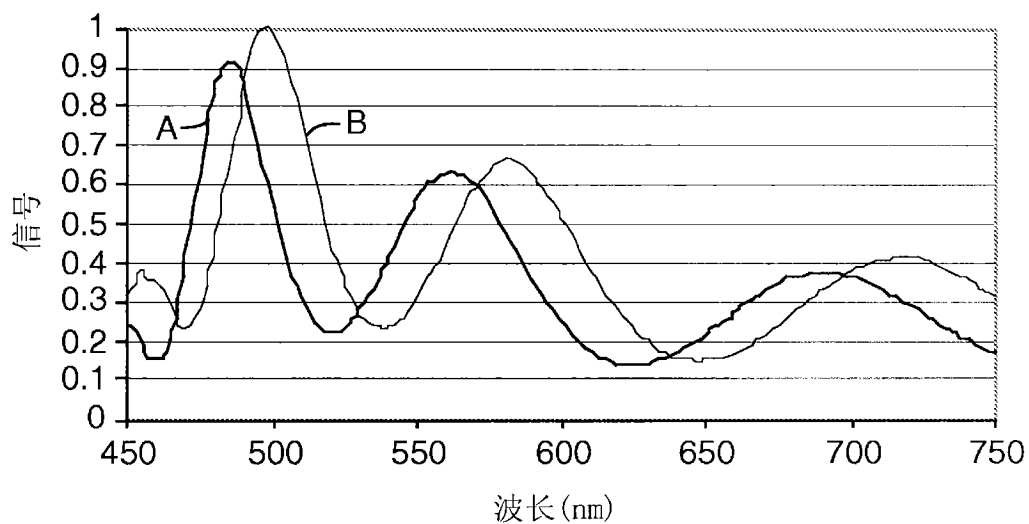


图 7

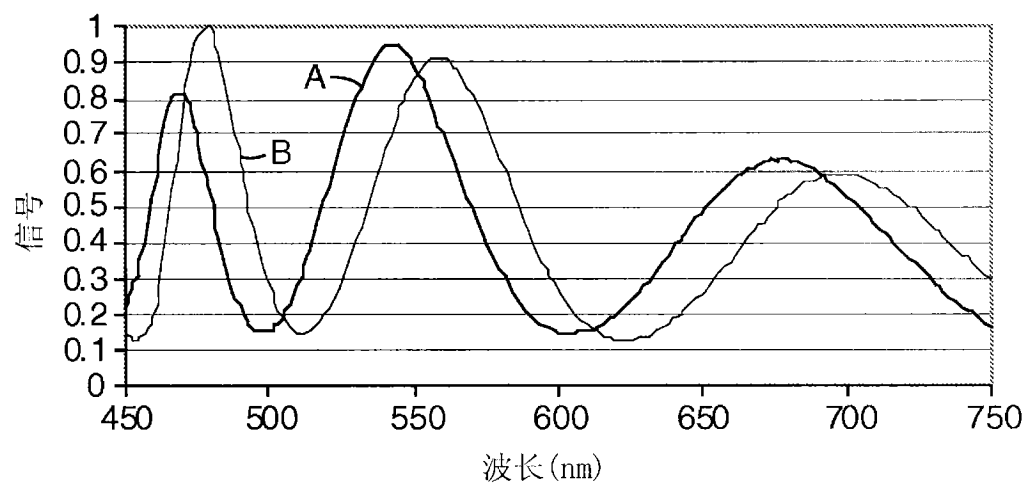


图 8

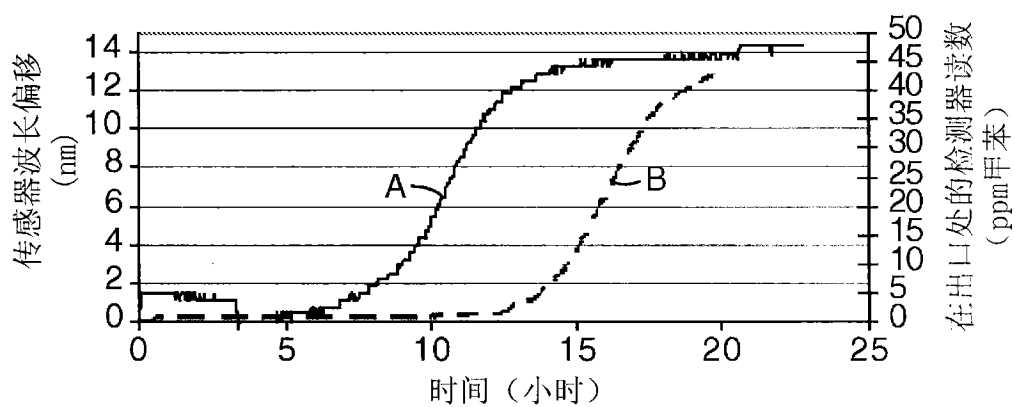


图 9

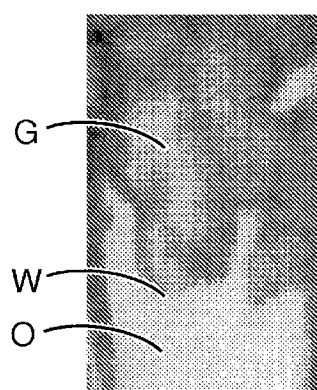


图 10

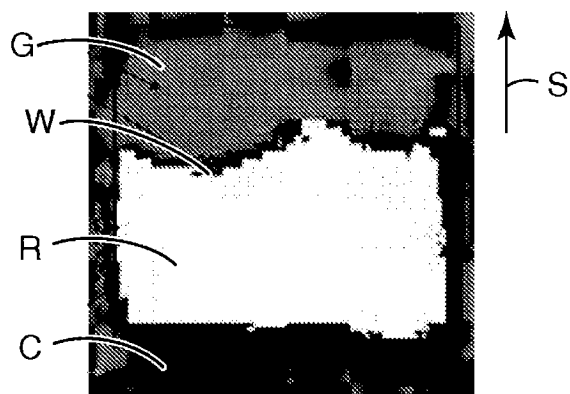


图 11

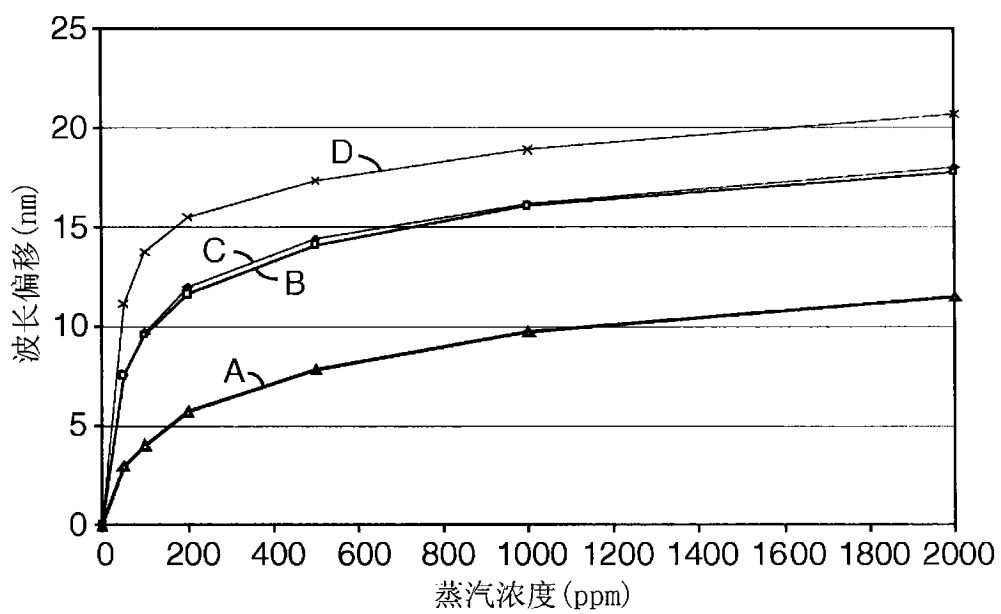


图 12