



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102307935 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 200980156140.5

(22)申请日 2009.12.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102307935 A

(43)申请公布日 2012.01.04

(30)优先权数据
61/140,131 2008.12.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.08.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/069099 2009.12.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02010/075328 EN 2010.07.01

(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 约翰·克里斯托弗·托马斯

尼尔·A·拉科 约翰·E·特伦德

(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 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08K 5/54(2006.01)

(56)对比文件
US 2007/243395 A1,2007.10.18,说明书第
10-104段,实施例1-6.
KR 10-0508903 B1,2005.08.17,权利要求
1-7.

审查员 刘央央

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

无定形微孔有机硅酸盐组合物

(57)摘要

本发明提供了有机硅酸盐材料和制备有机硅酸盐材料的方法,所述有机硅酸盐材料包括有机硅酸盐膜。所述有机硅酸盐材料为疏水性、无定形并基本上为微孔的。这些材料由有机官能化可水解硅烷前体制备,并且制备时不使用成孔剂。这些材料适用于广泛的用途,包括作为感测应用的检测层。

1. 一种疏水性、无定形、并为微孔的有机硅酸盐膜,包含:
疏水性、无定形、并为微孔的有机硅酸盐组合物,
所述有机硅酸盐组合物包括限定孔容积的微孔,并且其中所述有机官能化硅酸盐组合物包括由前体反应混合物制备的组合物,所述前体反应混合物包含:
溶剂;
通式为 $R_n - \{Si(Z)_{4-n}\}_x$ 的至少两种有机官能化可水解硅烷,其中R是x价烃基或取代烃基,x是1或更大的整数,Z是可水解的基团,并且n是整数1、2或3;和酸;并且
其中所述前体反应混合物被沉积在基底上形成膜,并被加热以干燥和煅烧所述前体反应混合物。
2. 根据权利要求1所述的膜,其中在50%相对湿度的平衡状态下,所述膜将水吸附到少于50%的可用孔容积中。
3. 根据权利要求1所述的膜,其中在50%相对湿度的平衡状态下,所述膜将水吸附到少于30%的可用孔容积中。
4. 根据权利要求1所述的膜,其中当从 $2\theta = 0.5$ 度至 $2\theta = 55$ 度扫描时,所述组合物不显示出可检测的X射线衍射图案。
5. 根据权利要求1所述的膜,其中总的所述孔容积的至少50%包括直径为2.0纳米或更小的孔。
6. 根据权利要求1所述的膜,其中总的所述孔容积的至少50%包括直径为0.6纳米至1.3纳米的孔。
7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述可水解硅烷包括有机官能化烷氧基硅烷。
8. 根据权利要求7所述的膜,其中至少一种有机官能化烷氧基硅烷由下式表示:
 $R^1 - Si(OR^2)_3$
其中 R^1 和 R^2 为烷基或芳基。
9. 根据权利要求7所述的膜,其中至少一种有机官能化烷氧基硅烷由下式表示:
 $(R^3O)_3Si - R^5 - Si(OR^4)_3$
其中 R^3 和 R^4 为烷基或芳基,并且 R^5 为亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。
10. 根据权利要求7所述的膜,包含由下式表示的有机官能化烷氧基硅烷:
 $R^1 - Si(OR^2)_3$
其中 R^1 和 R^2 为烷基或芳基,以及
由下式表示的有机官能化烷氧基硅烷:
 $(R^3O)_3Si - R^5 - Si(OR^4)_3$
其中 R^3 和 R^4 为烷基或芳基,并且 R^5 为亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。
11. 根据权利要求10所述的膜,其中 R^1 、 R^3 和 R^4 为烷基, R^2 为芳基,并且 R^5 为亚芳基。
12. 根据权利要求1所述的膜,其中所述溶剂包括醇、醚、酮、酯、酰胺或它们的组合。
13. 根据权利要求1所述的膜,其中所述酸包括含水矿物酸、有机酸、磷酸、铵酸、或它们的组合。
14. 一种制备疏水性、无定形、并为微孔的有机硅酸盐膜的方法,包括:
提供基底;
提供前体反应混合物,所述前体反应混合物包含:

溶剂;

通式为 $R_n - \{Si(Z)_{4-n}\}_x$ 的至少两种有机官能化可水解硅烷,其中R是x价烃基或取代烃基,x是1或更大的整数,Z是可水解的基团,并且n是整数1、2或3;和酸;

将所述前体混合物涂覆到所述基底上;以及

将所述被涂覆的混合物加热到足以形成煅烧膜的温度,其中所述膜包含:疏水性、无定形、并为微孔的有机硅酸盐组合物,所述有机硅酸盐组合物包括限定孔容积的微孔。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述加热的步骤包括加热到200°C至500°C范围内的温度。

16. 根据权利要求14所述的方法,其中所述加热的步骤包括加热到450°C。

17. 根据权利要求14所述的方法,其中涂覆的步骤包括旋涂、浸涂、喷涂、辊涂、丝网印刷或喷墨印刷。

18. 根据权利要求14所述的方法,还包括用有机硅烷处理剂处理所述煅烧膜。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述处理剂包括六甲基二硅氮烷。

无定形微孔有机硅酸盐组合物

技术领域

[0001] 本公开整体涉及有机硅酸盐组合物和微孔制品,例如由有机硅酸盐材料制备的膜。

背景技术

[0002] 多孔有机硅酸盐组合物已被认为是有用的材料,尤其是用作分子筛、用作多种有机化学转化的催化剂或催化剂载体,以及用作电子应用的成膜组合物。这些多孔材料通常可以被描述为介孔材料,意指这些材料的平均孔径在2至50纳米范围内。通常,已通过(例如)将有机官能基团接枝到预制的二氧化硅骨架上、或通过表面活性剂导向组装包含-O-Si-R-Si-O-单元的“双甲硅烷基”介孔结构来制备这些组合物。

发明内容

[0003] 本发明公开了疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐材料。这些材料在不使用成孔剂的情况下进行制备。这些材料适用于广泛的用途,包括作为感测应用的检测层。

[0004] 本发明公开了包含疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐组合物的膜。该有机硅酸盐组合物包括限定孔容积的微孔。该有机官能化硅酸盐组合物包括由前体反应混合物制备的组合物,所述前体反应混合物包含溶剂、至少两种有机官能化可水解硅烷和酸。

[0005] 另外,本发明公开了制备膜的方法。这些方法包括提供基底;提供包含溶剂、至少两种有机官能化可水解硅烷和酸的前体反应混合物,将该前体混合物涂覆到基底上;以及将该被涂覆的混合物加热到足以形成煅烧膜的温度,其中膜包含疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐组合物,该有机硅酸盐组合物包括限定孔容积的微孔。

具体实施方式

[0006] 包含微孔有机硅酸盐材料的膜和制品是人们所需要的。通常使用成孔剂来协助多孔材料的形成。使用成孔剂可能是不利的,因为(例如)在某些情况下,其可能难以从形成的多孔材料中移除。另外,成孔剂的加入可适用于形成多孔材料的反应混合物复杂化,并且如果每批使用的成孔剂的量不同,会导致批间偏差。因此,能够在不使用成孔剂的情况下制备微孔材料可能是人们期望的。

[0007] 微孔材料是平均孔径尺寸小于约2纳米的多孔材料。这与平均孔径尺寸在2至50纳米范围内的介孔材料形成对比。微孔材料可具有优于介孔材料的优点,尤其是当它们用于传感器中以检测被分析物时,因为(例如)微孔材料对被分析物可具有改善的灵敏度。另外,微孔有机硅酸盐材料由于其有机基团具有天然的疏水性,因此与(例如)无机材料例如硅酸盐相比,不易受水分吸附的影响。本发明提供了包含疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐组合物的膜。

[0008] 如本文所用,术语“介孔”是指平均孔径尺寸在2至50纳米范围内的多孔材料。

[0009] 如本文所用,术语“微孔”是指平均孔径尺寸小于约2纳米的多孔材料。

[0010] 如本文所用,术语“疏水性”是指不吸水的组合物。组合物的疏水性可以采用多种方式测量,包括通过在给定的一段时间内在给定的相对湿度下吸附水来测量。实例部分对此类测试有更详细的定义。

[0011] 如本文所用,术语“无定形”是指本质上为非晶体的组合物。当用X射线衍射仪从(例如)0.5度至55度(2 θ)扫描时,该组合物通常不显示出可分辨的X射线衍射图案。

[0012] 如本文所用,术语“有机硅酸盐”是指这样的组合物,该组合物是包含与某些有机官能团R共价连接的三维二氧化硅网络(-Si-O-Si-)的杂合物,其中R是通过至少一个Si-C键连接到二氧化硅网络的烃基或杂原子取代烃基。

[0013] 如本文所用,术语“烃基”是指包含碳氢键的基团。烃基可以是直链的、支链的、环状的、或芳族的。烃基的例子是烷基和芳基。

[0014] 如本文所用,术语“取代烃基”是包含一个或多个杂原子(例如氧、氮、硫、磷、硼、卤素(氟、氯、溴、或碘)、砷、锡或铅)的烃基。杂原子可以位于侧链或主链中。

[0015] 如本文所用,术语“烷基”是指为烷烃基团的一价基团,所述烷烃是饱和烃。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常具有1至20个碳原子。在一些实施例中,所述烷基包含1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个、或1至4个碳原子。烷基的例子包括(但不限于):甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0016] 如本文所用,术语“芳基”是指芳香性和碳环状一价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其他环结构可以是芳族的、非芳族的,或它们的组合。芳基的例子包括(但不限于):苯基、联苯基、三联苯基、蒎基、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒎基、芘基、茈萘基和芴基。

[0017] 如本文所用,术语“亚烷基”是指为烷烃基团的二价基团。所述亚烷基可以是直链的、支链的、环状的,或它们的组合。所述亚烷基通常具有1至20个碳原子。在一些实施例中,所述亚烷基包含1至18、1至12、1至10、1至8、1至6、或1至4个碳原子。亚烷基的基团中心可位于相同碳原子(即烷叉基)或不同碳原子上。

[0018] 如本文所用,术语“亚芳基”是指碳环状和芳香性的二价基团。所述基团具有一至五个相连、稠合、或它们组合的环。其他环可以是芳香性的、非芳香性的、或它们的组合。在一些实施例中,所述亚芳基具有最多5个环、最多4个环、最多3个环、最多2个环、或一个芳环。例如,亚芳基可以是亚苯基。

[0019] 如本文所用,术语“亚芳烷基”是指具有式-R^a-Ar^a-结构的二价基团,其中R^a为亚烷基,且Ar^a为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0020] 如本文所用,术语“烷氧基”是指具有式-OR结构的基团,其中R为烷基、芳基、或取代烷基。

[0021] 如本文所用,术语“乙酰氧基”是指具有式-OC(O)CH₃结构的基团,其中C(O)是指羰基C=O。

[0022] 如本文所用,术语“氨基”是指具有式-NR₂结构的基团,其中R为烷基、芳基、或取代烷基。

[0023] 如本文所用,术语“孔径”是指孔的直径,并且术语“孔容积”是指孔的容积。

[0024] 如本文所用,术语“成孔剂”是指有助于形成多孔结构的物质。在上下文中,通常不

将溶剂视作成孔剂。

[0025] 如本文所用,术语“被分析物”是指可以为液态或气态、并且希望检测到其存在的有机分子或一系列分子。

[0026] 如本文所用,术语“煅烧”是指将混合物(例如溶胶)加热到熔点以下的温度,以驱散挥发性物质并形成有机硅酸盐网络。

[0027] 如本文所用,术语“溶胶”是指溶于溶剂的包含反应性有机硅酸盐物质的前体混合物,其在煅烧时形成连续的有机硅酸盐网络。

[0028] 本公开的膜包含在未使用成孔剂的情况下制备的疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐组合物。该膜可用于多种应用,尤其是涉及捕集和/或分析有机被分析物的应用。

[0029] 有机硅酸盐组合物是包含二氧化硅骨架以及有机官能团的杂合组合物。有机硅酸盐组合物包含通过Si-O-Si键桥接的RSiO₃单元,其中R可以是烷基或取代烷基。R基通过Si-C共价键键合到二氧化硅基质。

[0030] 本公开的有机硅酸盐组合物可被描述为具有相对高的有机质含量。有机硅酸盐组合物的相对高的有机质含量是期望的特征,因为,如下文所述,它影响有机硅酸盐组合物的疏水性。相对高的有机质含量可以通过多种方式实现。例如,为提供高的有机质含量,可以存在多个其中R是相对小的烷基(例如甲基、乙基、丙基等)的RSiO₃单元,或者可以存在较少的其中R是相对大的烷基(例如芳基)的RSiO₃单元。

[0031] 各种有机官能团(RSiO₃单元中的R基)适用于有机硅酸盐组合物。有机官能团可以是简单的烷基或亚烷基(例如甲基、乙基、丙基、亚甲基、亚乙基、亚丙基等等)或更复杂的烷基或亚烷基。有机官能团还可以是芳香族基团,例如芳基、取代的芳基、亚芳基等等。在一些实施例中,R基可以是连接两个SiO₃单元的亚烷基或亚芳基(如-O₃Si-R-SiO₃-)。合适的芳基和亚芳基的例子包括(例如)苯基、甲苯基、亚苯基、甲代亚苯基、亚联苯基等等。

[0032] 在一些实施例中,有机硅酸盐组合物可以包含至少一些芳族含量(即芳基和/或亚芳基)。特别合适的是连接了2个硅原子的亚芳基,因为据信刚性的芳香环有助于提供所需的孔结构。特别合适的芳基和亚芳基是苯基、萘基和亚联苯基。

[0033] 有机硅酸盐的有机官能团性质往往使得组合物具有疏水性,这是因为有机基团具有天然亲脂性(字面意义为“亲油性”)并且其与其他有机官能团种类的相容性优于与水的相容性。组合物的疏水性使得这些物质不太可能吸附大气环境中的水分。吸附大气环境中的水分是不期望的,尤其是在这些材料用于需要感测有机分子的传感器应用的情况下。如果孔显著吸附环境中的水分,那么孔吸附所关注的有机被分析物的能力将被削弱。然而,因为组合物具有疏水性,这使得它们相对不易受环境中水分的影响。

[0034] 疏水性是所需的特征,这是因为,尤其是当材料将用于传感器应用时,期望的是空气中的水分不会影响所需对被分析物的灵敏度。例如,如果材料用作检测层并且是亲水性的,那么大气环境中的水分将容易吸附到材料的孔中并阻碍所需对被分析物的吸附。

[0035] 可采用多种方法测量疏水性。特别有用的一种技术是使疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐组合物在室温下于给定相对湿度(例如50%相对湿度)的环境中暴露足够的一段时间,使得吸附的水和大气环境中的水达到平衡。通过绘制时间对吸附量的曲线图并观察轮廓曲线平坦部分,可确定该平衡状态。通常,在50%相对湿度的平衡状态下,

膜将水吸附到少于65%的可用孔容积中。在一些实施例中,在50%相对湿度的平衡状态下,膜将水吸附到少于50%的可用孔容积中。在一些实施例中,在50%相对湿度的平衡状态下,膜将水吸附到少于30%的可用孔容积中。

[0036] 有机硅酸盐组合物是无定形的、或基本上为无定形的,意指它们不含或基本上不含结晶度。不受理论的束缚,据信无定形有机硅酸盐包含更多样的多孔结构,使得它们在(例如)感测应用中适用于各种被分析物。

[0037] 有机硅酸盐组合物的无定形性质可通过(例如)使用X射线衍射仪确定。通常,当用X射线衍射仪从低角度向广角(例如从0.5度至55度(2 θ))扫描时,组合物不显示出可分辨的X射线衍射图案。所谓“没有可分辨的X射线衍射图案”,是指X射线衍射数据基本无特征,未指示出结构次序存在的证据。

[0038] 有机硅酸盐组合物是基本上为微孔的。已通过多种不同方法对多孔材料进行了分类。IUPAC对多孔材料的定义将平均孔径小于2纳米的多孔材料定义为微孔材料,将平均孔径为2至50纳米的多孔材料定义为介孔材料,并将平均孔径大于50纳米的多孔材料定义为大孔材料。在本公开的有机硅酸盐组合物中,孔总容积的至少50%包括直径为2.0纳米或更小的孔。在一些实施例中,孔总容积的至少50%包括直径为0.6至1.3纳米的孔。

[0039] 本公开的膜由不含成孔剂的前体混合物制备而得。在上下文中,成孔剂是指添加到前体混合物中以助于形成多孔结构的化合物。出于不同的目的添加到反应混合物中的溶剂和其他组分不视为成孔剂。通常制得前体混合物,将其涂覆到基底上,然后加热以干燥和/或煅烧前体混合物,以形成疏水性、无定形、并基本上为微孔的有机硅酸盐膜。

[0040] 前体混合物可以包含多种不同的材料。合适的材料是溶剂、至少两种可水解硅烷、以及酸。

[0041] 前体混合物通常包含至少一种溶剂。一种或多种溶剂具有溶解和稀释反应物的作用,并可用作在前体混合物中进行的水解和缩合反应的反应介质。溶剂应该能够至少部分地溶解反应物。通常溶剂可至少部分地与水混溶,因为常常使用含水试剂,例如含水酸。合适的溶剂包括(例如):醇类,如甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇;酮类,如丙酮和甲基乙基酮;醚类,如四氢呋喃;酯类,例如乙酸乙酯;酰胺类,如二甲基甲酰胺;或它们的混合物。

[0042] 前体混合物包含至少一种可水解硅烷。可水解硅烷是通式为 $R_n - \{Si(Z)_{4-n}\}_x$ 的化合物,其中R是x价烃基或取代烃基,x是1或更大的整数,Z是可水解的基团,并且n是整数1、2或3。合适的可水解基团包括烷氧基、卤素、乙酰氧基、或氨基。在一些实施例中,x是1,n是1,R是烃基(例如烷基或芳基),并且Z是烷氧基。在其他实施例中,x是2,n是1,R是亚烷基、亚芳基、亚芳烷基,并且Z是烷氧基。

[0043] 在一些实施例中,前体混合物包含至少两种可水解硅烷。在一些实施例中,前体混合物包含通式结构为 $R^1 - Si(OR^2)_3$ 的可水解硅烷、以及通式结构为 $(R^3O)_3Si - R^5 - Si(OR^4)_3$ 的可水解硅烷,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为烷基或芳基,并且 R^5 为亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。合适的可水解硅烷的例子包括(例如)甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、4,4'-二(三乙氧基甲硅烷基)-1,1'-联苯等等。在一些实施例中,前体混合物包含苯基三甲氧基硅烷和4,4'-二(三乙氧基甲硅烷基)-1,1'-联苯。

[0044] 前体混合物中存在的可水解硅烷的量将根据一种或多种可水解硅烷的性质和形成的有机硅酸盐组合物的所需性质而变化。通常,按前体混合物的总重量计,可水解硅烷以

约2重量%至25重量%范围内的量存在。

[0045] 前体混合物包含有助于可水解硅烷的水解和缩合反应的酸。可使用任何合适的酸,只要其与前体混合物相容并有助于水解反应即可。合适的酸的例子包括(例如)有机酸、磷酸、铵酸和矿物酸。有机酸包括(例如)羧酸(如乙酸)、磺酸(如烷基磺酸)、膦酸(如通式为 $RP(O)(OH)_2$ 的烷基膦酸,其中R是烷基)以及次膦酸(如通式为 $R_2P(O)(OH)$ 的烷基次膦酸,其中每个R独立地为烷基)。磷酸包括 R_3PH^+ 型化合物,其中每个R独立地为氢或烷基或芳基。铵酸包括 R_3NH^+ 型化合物,其中每个R独立地为氢或烷基或芳基。矿物酸是无机酸,其包括(例如)盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、磷酸、氢氟酸等等。矿物酸通常以其含水形式使用,也就是说,酸溶解于水中。一般来讲,使用含水矿物酸由于它的可获得性和易用性。在一些实施例中,酸为含水盐酸。

[0046] 可将前体混合物沉积到基底上以形成膜。可以使用多种涂覆技术(例如旋涂、浸涂、喷涂、辊涂)和印刷技术(包括(例如)喷墨印刷和丝网印刷)将前体沉积到基底上。旋涂是特别有用的。

[0047] 基底可以是任何合适的基底,期望在其上制备有机硅酸盐膜,并且其可经受煅烧步骤以形成有机硅酸盐膜。基底的例子包括(例如)金属和金属氧化物板和薄片、玻璃板、陶瓷板和制品、硅晶片、能够经受煅烧步骤的聚合物(如聚酰亚胺和有机硅)等等。

[0048] 前体混合物一旦被涂覆到基底上,通常将经受热处理以干燥和煅烧混合物。加热步骤可以是相对低的温度,例如 $30^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 。一般来讲,加热步骤涉及更高的温度。通常,被涂覆的前体混合物被加热到约 $200^{\circ}C$ 至约 $500^{\circ}C$ 范围内的温度。在一些实施例中,加热步骤为加热至约 $450^{\circ}C$ 。

[0049] 热处理后,可以进行额外的任选工序。例如,可能有利的是用处理剂处理有机硅酸盐膜。处理剂可进一步改性有机硅酸盐膜,使其(例如)更加疏水。合适的处理剂的例子为有机硅烷处理剂,例如烷基二硅氮烷(如六甲基二硅氮烷)。可通过将膜暴露在六甲基二硅氮烷的蒸气中进行此类处理。

[0050] 本公开的有机硅酸盐组合物可用于各种制品中,包括传感器制品,例如采用微孔吸附层作为感测设备一部分的传感器制品。此类传感器的例子在(例如)美国专利公布No. 2008/006375 (Rakow等人)、No. 2004/0184948 (Rakow等人)和No. 2007/0184557 (Crudden等人)中有所呈现。

[0051] 本公开的组合物的微孔性和疏水性使其适用于吸附被分析物,例如低浓度的有机化学蒸气。吸附有机化学蒸气可引起有机硅酸盐膜的变化,通过机械或光学法可检测到该变化。

[0052] 实例

[0053] 这些实例仅仅是说明性的,而不旨在限制所附的权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自Sigma-Aldrich Chemical公司(Milwaukee, Wisconsin)。

[0054] 缩写表

[0055]

缩写或商品名	说明
BTSBP	4,4'-二(三乙氧基甲硅烷基)-1,1'-联苯
PTMS	苯基(三甲氧基)硅烷
NTES	1-萘基(三乙氧基)硅烷
HMDS	六甲基二硅氮烷
硅晶片	P<100>、0-100Ω•cm 500 ± 20μm 厚的硅晶片，可从 University Wafers 商购获得，切割为 25×25mm ² 的切片，并且在使用之前用丙酮清洗。

[0056] 测试方法[0057] 孔径的测定

[0058] 使用氮吸附法测定孔径。将待测试材料涂覆到100mm直径的硅晶片上。如实例中所述，使用旋涂方法反复涂覆该晶片，随后进行煅烧。将膜回收，并用于氮吸附测定过程。使用以商品名“QUANTACHROME AUTOSORB IC”购得的气体吸附分析仪(Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FA))，通过氮吸附法测量孔总容积，按制造商的说明书采用74点微孔分析进行操作。

[0059] 疏水性测定

[0060] 将被涂覆的传感器片置于可控湿度的测试系统中，并通过分光法对其进行监测。使用Ocean Optics光纤探针、LS-1光源和USB-2000分光光度计来监测传感器。通过让空气流过恒温贮水器来产生相对湿度百分比受控的气流。将传感器暴露于流速为2.5升/分钟的湿空气中，并观察介于400nm和800nm之间的反射光谱。随后，绘制随着蒸气浓度的变化而变化的光谱最大(或最小)波长。较大的波长偏移与吸附到多孔材料中的大量的水蒸气相关。

[0061] 使用以下工序测定50%相对湿度下填充到孔中的水的量。将50%相对湿度的平衡状态下孔中存在的水的量与当孔不含水和当孔基本被水填满时孔中存在的水的量进行比较。为进行这些比较，假定孔在相对低的相对湿度(大约5%的相对湿度)下基本为空的，并且孔在90%相对湿度环境的平衡状态下基本填满。在5%、50%和90%的相对湿度下测定光学峰位的差值。将5%和50%相对湿度下样品之间峰位的差值报告为 $\Delta_{50\%}$ ，将5%和90%相对湿度下样品之间峰移位的差值报告为 $\Delta_{90\%}$ 。这两个值之比 $\Delta_{50\%}/\Delta_{90\%}$ 得到的值表征50%相对湿度下孔中存在的水的量。将该比率乘以100%，得到50%相对湿度的平衡状态下孔中装填的水的百分比。

[0062] X射线散射

[0063] 对样品进行X射线散射测试，以确定样品的无定形性质。使用Philips垂直衍射仪、铜K α 辐射以及散射辐射的正比检测器注册，以全谱扫描形式收集反射几何数据。该衍射仪配有可变的入射光狭缝、固定的衍射光狭缝、和石墨衍射束单色器。用0.04度步长和4秒停留时间从5度至55度(2 θ)进行全谱扫描。使用45kV和35mA的X射线发生器设置。使用Huber四圆衍射仪、铜K α 辐射以及散射辐射的闪烁检测器注册，收集另外的低角度反射几何数据。将入射光束准直到700μm针孔，并通过镍滤光。用0.01度步长间隔和60秒停留时间从0.5度至15度(2 θ)进行扫描。使用40kV和20mA的X射线发生器设置。

[0064] 合成实例：试剂溶液的制备：

[0065] 制备了一系列试剂溶液，使用这些溶液来制备以下实例中的前体混合物。

[0066] 溶液1

[0067] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.044克)、BTSBP(0.247克)和0.2摩尔的HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0068] 溶液2

[0069] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.038克)、BTSBP(0.223克)、PTMS(0.026克)和0.2摩尔的HCl(溶液)(0.047克)合并于聚乙烯瓶中。

[0070] 溶液3

[0071] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.044克)、BTSBP(0.207克)、PTMS(0.052克)和0.2M HCl(溶液)(0.052克)合并于聚乙烯瓶中。

[0072] 溶液4

[0073] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.049克)、BTSBP(0.179克)、PTMS(0.077克)和0.2M HCl(溶液)(0.048克)合并于聚乙烯瓶中。

[0074] 溶液5

[0075] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.043克)、BTSBP(0.146克)、PTMS(0.101克)和0.2M HCl(溶液)(0.052克)合并于聚乙烯瓶中。

[0076] 溶液6

[0077] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.039克)、BTSBP(0.124克)、PTMS(0.129克)和0.2克分子浓度的HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0078] 溶液7

[0079] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.039克)、BTSBP(0.107克)、PTMS(0.151克)和0.2M HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0080] 溶液8

[0081] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.037克)、BTSBP(0.225克)、NTES(0.037克)和0.2M HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0082] 溶液9

[0083] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.043克)、BTSBP(0.199克)、NTES(0.076克)和0.2M HCl(溶液)(0.053克)合并于聚乙烯瓶中。

[0084] 溶液10

[0085] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.046克)、BTSBP(0.182克)、NTES(0.076克)和0.2M HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0086] 溶液11

[0087] 将1-甲氧基-2-丙醇(1.046克)、BTSBP(0.154克)、NTES(0.155克)和0.2M HCl(溶液)(0.050克)合并于聚乙烯瓶中。

[0088] 实例1至7:

[0089] 对于实例1至7,使用表1中示出的溶液。将溶液在室温下老化120分钟,然后使用具有2厘米直径吸盘的Headway Research EC101 DT-R790旋涂仪将其旋涂到硅晶片上。在旋转前使用若干滴溶液漫过每个硅晶片切片。旋涂以1500rpm实施60秒。在箱式炉的空气中对被涂覆的切片进行煅烧,以1°C/分钟的速率升至450°C的温度,在450°C下保持5分钟,然后逐渐冷却至环境温度。按上文的测试方法中所述进行疏水性测试,结果示于表4中。使用上

述测试方法对实例6和7的样品进行X射线散射分析。测试结果显示,没有证据支持结构次序的存在。所得的低角度和广角数据均基本无特征。

[0090] 使用实例5所用涂覆溶液的样品来制备用于测定孔径的样品。使用上文的测试方法中所示出的孔径测定方法进行测试。测试结果显示,孔总容积的61%包括孔径为2.0纳米或更小的孔。

[0091] 表1

[0092]

实例	所用的溶液	组成比BTSBP:PTMS
1	1	100:0
2	2	90:10
3	3	80:20
4	4	70:30
5	5	60:40
6	6	50:50
7	7	40:60

[0093] 实例8至11:

[0094] 对于实例8至11,使用表2中示出的溶液。将溶液在室温下老化120分钟,然后使用具有2厘米直径吸盘的Headway Research EC101 DT-R790旋涂仪将其旋涂到硅晶片上。在旋转前使用若干滴溶液漫过每个硅晶片切片。旋涂以1500rpm实施60秒。在箱式炉的空气中对被涂覆的切片进行煅烧,以1°C/分钟的速率升至450°C的温度,在450°C下保持5分钟,然后逐渐冷却至环境温度。按上文的测试方法中所述进行疏水性测试,结果示于表4中。使用上述测试方法对实例8至11的样品进行X射线散射分析。测试结果显示,没有证据支持结构次序的存在。所得的低角度和广角数据均基本无特征。

[0095] 表2

[0096]

实例	所用的溶液	组成比BTSBP:NTES
8	8	90:10
9	9	80:20
10	10	70:30
11	11	60:40

[0097] 实例12至15:

[0098] 对于实例12至15,使用表3中示出的溶液。将溶液在室温下老化120分钟,然后使用具有2厘米直径吸盘的Headway Research EC101 DT-R790旋涂仪将其旋涂到硅晶片上。在旋转前使用若干滴溶液漫过每个硅晶片切片。旋涂以1500rpm实施60秒。在箱式炉的空气中对被涂覆的切片进行煅烧,以1°C/分钟的速率升至450°C的温度,在450°C下保持5分钟,然后逐渐冷却至环境温度。将涂层置于具有HMDS(1毫升至2毫升)贮存器的聚苯乙烯培养皿中。盖上培养皿,并允许切片与HMDS蒸气反应24小时。按上文的测试方法中所述进行疏水性测试,结果示于表4中。

[0099] 表3

[0100]

实例	所用的溶液	组成比BTSBP:PTMS
12	2	90:10
13	3	80:20
14	4	70:30
15	5	60:40

[0101] 表4

[0102]

实例	$\Delta_{50\%}$	$\Delta_{90\%}$	比率 $\Delta_{50\%}/\Delta_{90\%}$	孔填充百分比 (%)
1	13.3	29.0	0.46	46%
2	9.5	16.1	0.59	59%
3	8.8	15.7	0.56	56%
4	8.7	22.8	0.38	38%
5	3.8	16.1	0.24	24%
6	3.4	22.9	0.15	15%
7	2.8	15.6	0.18	18%
8	16.9	29.5	0.57	57%
9	17.4	29.4	0.59	59%
10	20.7	34.9	0.59	59%
11	16.2	33.2	0.49	49%
12	11.6	19.3	0.60	60%
13	9.9	17.0	0.58	58%
14	6.6	15.9	0.42	42%
15	4.5	13.3	0.33	33%