



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103958422 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201280058238. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 09. 28

C03B 19/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C03B 8/02 (2006. 01)

1158768 2011. 09. 29 FR

C04B 35/624 (2006. 01)

C03B 37/016 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/069277 2012. 09. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/045671 FR 2013. 04. 04

(71) 申请人 原子能和替代能源委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 塔雷克·法索拉 吉勒斯·马钱德

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 武晨燕 胡春光

权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

由溶胶-凝胶溶液制造物件的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制造由溶胶-凝胶溶液得到的构成材料制成的物件的方法，所述方法依次包括以下步骤：a) 将所述溶胶-凝胶溶液引入至待制造的物件的模具中的步骤；b) 使所述溶胶-凝胶溶液凝胶化的步骤；c) 在所述模具中干燥在 b) 中得到的所述凝胶的步骤，通过该步骤，所述凝胶转化为上述物件的构成材料，其特征在于，所述模具由闭合的腔室组成并且包括适于使在步骤 b) 和 / 或步骤 c) 中形成的气体排出的材料。

1. 一种用于制造由构成材料制成的物件的方法,所述构成材料由溶胶-凝胶溶液得到,所述方法依次包括以下步骤:

a) 将所述溶胶-凝胶溶液引入至待制造的所述物件的模具中的步骤;

b) 使所述溶胶-凝胶溶液凝胶化的步骤;

c) 在所述模具中干燥在 b) 中得到的所述凝胶的步骤,通过该步骤,所述凝胶转化为上述物件的构成材料,其特征在于,所述模具由闭合的腔室组成并且包括适于使在步骤 b) 和/或步骤 c) 期间形成的气体排出的材料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述模具的材料为弹性材料。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述模具的材料为聚硅氧烷类的材料。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述模具的材料为聚二甲基硅氧烷类的材料。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括,在引入步骤 a) 之前,制备待制造的所述物件的所述模具的步骤。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括,在引入步骤 a) 之前,制备所述溶胶-凝胶溶液的步骤。

由溶胶 - 凝胶溶液制造物件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造物件的方法,所述物件例如由涉及溶胶 - 凝胶方法的陶瓷、玻璃或杂化无机 / 有机材料制成。

[0002] 下文将描述该方法,该方法由于其能够制备的物件的多样性而应用在许多领域中。

背景技术

[0003] 通常,溶胶 - 凝胶方法包括制备含有基于金属或非金属元素的前体(其可为有机金属化合物或金属盐)和一种或多种有机溶剂的溶液,由此所得到的溶液形成溶胶(其也可被称为溶胶 - 凝胶溶液)。与环境湿气接触,在该溶胶 - 凝胶溶液中含有的前体在一定程度经历水解的步骤和缩合的步骤以形成嵌入溶剂的氧化物网状物,从而形成凝胶。随后干燥该溶胶以在所述干燥结束时形成整块物件。

[0004] 目前,两种干燥技术占主导地位。

[0005] 蒸发干燥法;以及

[0006] 超临界干燥法。

[0007] 蒸发干燥法包括:通过在大气压下或在减压下(即,低于大气压的压力)加热来去除溶胶 - 凝胶溶液中存在的有机溶剂。在所述干燥结束时,得到多孔整块形式的干燥的凝胶(也被称为干凝胶),其不利的方面是由于在孔隙水平上的高表面张力的存在而可能存在裂缝和裂隙。此外,当对在对外界开放的模具中浇铸的溶胶 - 凝胶溶液实施该技术时(当其尤其涉及形成更复杂形状的物件而不是整块物件时),结果凝胶的干燥并不是在所有方向上都均匀,这可能导致物件的形状不对应于起始模具的形状。最后,此外,非均匀干燥的凝胶导致额外的机械应力,该机械应力促使物件内裂隙的出现。

[0008] 不受理论的束缚,可通过示出在所附图1中的下列现象来解释这些评论,图1表示包括溶胶 - 凝胶溶液3的模具1:

[0009] 首先,通过溶剂向上迁移(该迁移由在图1的部分(a)、(b)、(c)、(d)上的实线上升箭头来表示),干燥从与大气相接触的面5开始,虚线上升箭头代表有机溶剂的蒸发现象,通过该蒸发,形成弯液面6,该弯液面6反映在干燥期间凝胶的变形(参考图1的部分(a)和(b));

[0010] 其次,干燥在弯液面6的边缘7的侧面上进行(参考图1的部分(c)和(d))。

[0011] 为了克服与在模具中蒸发干燥的实施相关的不足,专利申请EP0719735提出了一种用于由溶胶 - 凝胶溶液来制造物件的方法,该方法包括下列步骤:

[0012] 在液体载体上沉积溶胶 - 凝胶溶液的步骤,所述溶胶 - 凝胶溶液含有悬浮在分散介质中的颗粒;

[0013] 凝胶化所述溶液以形成凝胶体的步骤,所述凝胶体的形状对应于希望制造的物件的形状;以及

[0014] 干燥所述凝胶体以生产加固的物件的步骤。

[0015] 由于使用液体载体来代替和替代固体模具，观察到在凝胶化和干燥过程期间由于收缩现象所导致的变形显著降低。

[0016] 然而，该替代的方法具有下列不足：

[0017] 其仅能够得到薄膜形式的物件，而不能制备复杂形状的物件；

[0018] 存在待制造的物件被构成液体载体的液体所污染的风险。

[0019] 关于超临界干燥法，正如其名称所示，其包括使溶胶-凝胶溶液经受超临界状态，借助于此气相和液相变成不可分辨的。在 US7216509 中描述的方法中尤其使用了该干燥原理。

[0020] 尽管该干燥的技术能够实现在物件的模具中没有体积收缩的物件的干燥，然而使用对外界开放的模具使得不能实现对得到的物件的所有面的控制，尤其是，与外部直接接触的面。

[0021] 有鉴于此，本发明的发明人给自己设定了提出一种由溶胶-凝胶溶液来制造物件的方法，该方法没有上述不足的目标，即：

[0022] 对于所希望得到的物件的形状的限制；

[0023] 非均匀的干燥，该非均匀的干燥由与最初想要得到的形状相比物件的变形以及非均匀的微结构所导致。

发明内容

[0024] 为了克服上述不足，本发明的发明人提出一种用于制造由构成材料制成的物件的方法，所述构成材料由溶胶-凝胶溶液得到，所述方法依次包括以下步骤：

[0025] a) 将所述溶胶-凝胶溶液引入至待制造的物件的模具中的步骤；

[0026] b) 使所述溶胶-凝胶溶液凝胶化的步骤；

[0027] c) 在所述模具中干燥在 b) 中得到的所述凝胶的步骤，通过该步骤，所述凝胶转化为上述物件的构成材料，其特征在于，所述模具由闭合的腔室组成并且包括适于使在步骤 b) 和 / 或步骤 c) 期间形成的气体排出的材料。

[0028] 在进行更详细地描述本发明之前，需要明确下列定义。

[0029] “在步骤 b) 和 / 或步骤 c) 期间形成的气体”意为源自溶胶-凝胶溶液向凝胶转变的气态分子和 / 或源自干燥所述凝胶的气态分子（这些分子例如为溶胶-凝胶溶液中所使用的溶剂分子以及源自溶胶-凝胶溶液向凝胶转变的反应产物的分子）。

[0030] “由闭合的腔室组成的模具”意为包括不与模具周围的环境大气直接连通的腔的模具，换句话说，这表示一旦溶胶-凝胶溶液被引入至该模具，其就与所述模具周围的环境大气相隔离。这并不排除所述模具包括能够引入所述溶液的输入口，一旦该溶胶-凝胶溶液被引入，则其被密封。此外，该模具可包括额外的元件，例如集成的圆柱体或柱形式的可移除的部件，用于形成具有对应于额外的元件的形状的孔的部件。在该情况下，可提供在无需打开模具的情况下移除这些额外的元件的系统。由能够排出在凝胶化和 / 或干燥步骤期间形成的气体的材料形成模具的主要部分，并且因此不由额外的元件来产生，诸如，后来添加的盖子。有利地，模具由闭合的单个腔室组成，该闭合的单个腔室仅由能够排出在凝胶化步骤和 / 或干燥步骤期间形成的气体的所述材料构成。将溶胶-凝胶溶液限制在同种材料的模具中是有利的，换句话说，将溶胶-凝胶溶液限制在由如上所限定的相同材料构成的

模具中是有利的。这就能够使在所述限制材料中的气体排出，因此使凝胶均匀收缩。

[0031] 溶胶 - 凝胶溶液通常意为包括一种或多种金属或非金属分子前体和一种或多种有机溶剂的溶液。

[0032] 由于使用具有闭合的腔室的模具，该腔室包括能够去除在凝胶化步骤和 / 或干燥步骤期间形成的气体的材料，本发明的方法填补了现有技术的方法中遇到的缺陷，并且尤其能够得到：

[0033] 可在所有面上具有复杂几何形状的物件；

[0034] 对干燥进行控制，能够使得所述干燥均匀，这产生凝胶的均匀收缩，并且因此，相对于该物件的模具，遵照所希望得到的物件的相对尺寸，以及还产生对物件的微结构特性的更好的控制；即，换句话说，当所述凝胶在干燥的影响下收缩时，保持了物件的尺寸之间的比例；

[0035] 对模具中存在的大气的限制，这使得能够保护溶胶 - 凝胶溶液和凝胶不受外部环境的影响，并且从而防止潜在的裂隙。

[0036] 优选地，在整个模具中模具的壁厚是相同的，这能够确保在模具的所有点处均匀速率的干燥。

[0037] 如上所述，本发明的方法包括将所述溶胶 - 凝胶溶液引入至待制造的物件的模具中的步骤，用于在凝胶化和干燥之后构成上述物件的构成材料。

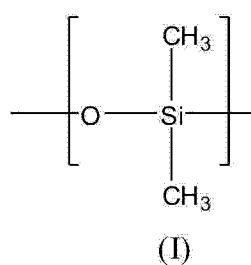
[0038] 该引入步骤能够通过将所述溶胶 - 凝胶溶液注射至模具中直至该模具被完全填满来进行，例如，经由穿过所述模具的壁的注射器来进行（尤其是当所述模具基于弹性材料时）。

[0039] 该模具包括适于使在凝胶化步骤和 / 或干燥步骤中形成的气体释放的材料。

[0040] 符合这些特性的材料可为弹性材料，例如，聚硅氧烷类的弹性材料。

[0041] 更具体地，这样的材料可为属于聚二甲基硅氧烷类的弹性材料，该类材料的特征在于存在一系列下列式 (I) 的重复单元：

[0042]



[0043] 除了能够使在凝胶化和 / 或干燥期间形成的气体排出的能力之外，弹性材料具有吸收在凝胶化步骤和干燥步骤期间产生的机械应力的优点。此外，这些弹性材料具有优良的模制性质，这使得能够完美地遵照初始物件的尺寸。

[0044] 某些弹性材料，例如聚二甲基硅氧烷，能够透过 UV 射线，这使得当希望用 UV 射线来诱导被引入至模具中的溶胶 - 凝胶溶液凝胶化时，这些弹性材料是令人关注的。

[0045] 该模具可基于除上述那些材料之外的其他有机材料或其他无机材料，只要它们能够使凝胶化步骤和 / 或干燥步骤期间形成的气体排出。

[0046] 在引入步骤 a) 之前，本发明的步骤可包括制备待制造的物件的模具的步骤。

[0047] 该制备步骤包括：模制对应于希望制造的物件的形状的部件，通过该步骤，由该步骤得到待制造的物件的模具，应当知晓的是，该模具包括适于使在凝胶化步骤和 / 或干燥步骤期间形成的气体排出的材料。

[0048] 依赖于该模具的构成材料的性质，可根据不同的变型来进行该制备步骤。

[0049] 例如，当模具包括聚二甲基硅氧烷型材料时，制备模具的步骤可包括下列操作：

[0050] 使对应于所希望制造的物件的形状的部件与溶液接触放置的操作，所述溶液含有：

[0051] *聚合物，所述聚合物包括在其主链上的一系列如上所述的式 (I) 的重复单元以及至少两个末端乙烯基团；以及

[0052] *交联剂；

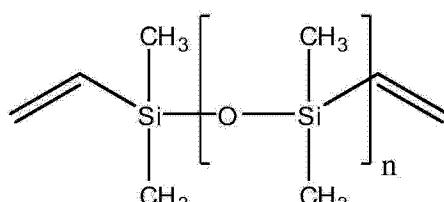
[0053] 使所述溶液交联的操作；

[0054] 去除所述起始部件的操作，通过该操作，保留了所述模具。

[0055] 使接触的操作可在其中放置有上述部件的容器中进行，所述容器填充有如上所限定的溶液。

[0056] 上述聚合物可对应于下式 (II) 的聚合物：

[0057]



(II)

[0058] n 表示在方括号之间的重复单元的重复次数。

[0059] 交联剂可为多种类型的交联剂。

[0060] 当进行热交联时，交联剂可为一种或多种有机过氧化物，诸如，过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯和它们的混合物。

[0061] 当进行冷交联时，尤其是用两组分弹性体就是这种情况，交联剂可为：

[0062] 在有机锡催化剂和铂盐存在下的四官能团的烷基硅酸酯；

[0063] 在金属盐存在下的 R-SiX₃ 或 SiX₄ 型的交联剂，其中 R 可为烷基，X 可为可水解的基团，诸如乙酰氧基、烷氧基、氨基、酰胺基。

[0064] 上述溶剂可商购，例如以包括两个部分的套装的形式，第一部分包括所述聚合物，且第二部分包括所述交联剂，这两个部分被混合在一起以构成该溶液。

[0065] 当交联必须在热的条件下进行时，该交联操作可包括以合适的温度和持续时间加热由部件和溶液形成的组装物（即热交联）以实现该溶液向固体材料的转变，该固体材料围绕对应于希望制造的物件的形状的部件。

[0066] 当交联可在冷的条件进行时，也可在环境温度下进行交联操作。

[0067] 在交联操作结束时，移除该部件从而仅保留待制造的物件的模具。该移除操作可通过如下操作来进行，将固体材料切割成至少两个部分从而能够移除部件的操作。在该情况下，需要理解的是，该切割的部分将在移除该部件之后被重新组装，如果需要的话，可同

时布置用于后续将溶胶 - 凝胶溶液引入至模具中的输入口。

[0068] 还可以设想以若干独立的部分（例如，两个部分）来制造模具，通过简单的机械压力或通过电磁来组装这些部分以及无需进行切割操作来拆装所述部分。

[0069] 如上所述，溶胶 - 凝胶溶液为包括一种或多种金属或非金属分子前体和一种或多种有机溶剂的溶液。

[0070] 该溶胶 - 凝胶溶液也可在引入步骤 a) 之前来制备，该制备步骤包括使一种或多种金属或非金属前体分子与包括一种或多种有机溶剂和可能的诸如水、催化剂的其他佐剂的介质接触。

[0071] 金属可选自由过渡金属、镧系金属和元素周期表的 IIIA 和 IVA 栏的已知的后过渡金属构成的组。过渡金属元素可选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt。镧系元素可选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb。后过渡金属元素可选自 IIIA 族元素 Al、Ga、In 和 Tl 以及 IVA 族元素 Ge、Sn 和 Pb。

[0072] 有利地，非金属元素选自 Si、Se、Te。

[0073] 也是过渡金属、镧系金属、后过渡金属和非金属的任意组合。

[0074] 金属或非金属分子前体可为无机金属或非金属盐的形式，诸如卤化物（氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）、碱金属盐（例如硅酸钠）。

[0075] 金属或非金属分子前体也可为金属或非金属有机金属化合物的形式，诸如具体地，对应于式 $(RO)_nM$ 形式的醇盐，其中 M 表示金属或非金属，n 表示结合至 M 的配体的数目，该数目也对应于 M 的氧化度，R 表示烷基或苯基，该烷基为可包括 1 至 10 个碳原子的直链或支链的烷基。

[0076] 如上所述，使金属或非金属分子前体与包括有机溶剂的介质接触，从而形成溶胶 - 凝胶溶液。

[0077] 优选地，有机溶剂选自：

[0078] * 饱和的或不饱和的脂肪族或芳香族一元醇，例如，式 R^1-OH 的一元醇，其中， R^1 表示烷基或苯基，该烷基为包括 1 至 30 个碳原子，优选包括 1 至 10 个碳原子的直链或支链的烷基；

[0079] * 二醇，例如，式 $HO-R^2-OH$ 的二醇，其中， R^2 表示亚烃基或亚苯基，该亚烃基为包括 1 至 30 个碳原子，优选包括 1 至 10 个碳原子的直链或支链的亚烃基。

[0080] 作为二醇的实例，可采用乙二醇、二甘醇或三甘醇。

[0081] 除了存在一种或多种分子前体和一种或多种有机溶剂之外，溶胶 - 凝胶溶液可包括其他佐剂，诸如：

[0082] 水，其可用于促进溶胶 - 凝胶溶液的凝胶化过程；

[0083] 催化剂，其能够在溶胶 - 凝胶溶液转变成凝胶期间加速水解和缩合反应的动力学（这些催化剂可为无机酸（诸如无机酸）、有机酸（诸如乙酸））；

[0084] 有机或无机颜料；

[0085] 具有光学性质的有机化合物，诸如荧光化合物、磷光化合物、抗 UV 剂、非反射剂（non-reflecting agent）或具有与分析物反应的反应性官能团的化合物（例如，用于确保分析物的检测）。

[0086] 在引入步骤 a) 之前，可使模具进行对其内表面进行处理的步骤（换句话说，用于

与溶胶 - 凝胶溶液相接触的表面),从而最小化凝胶(通过溶胶 - 凝胶溶液的凝胶化而产生)和物件的构成材料(在凝胶转变为物件的构成材料之后)的粘附,并且从而有助于从所述模具中移除所述物件。应当理解的是,该处理必须不能改变或在任何情况下不能以实质的方式改变模具对于气体的透气性。该表面处理步骤可包括对模具的内表面进行疏水性硅烷化(例如,通过诸如全氟化硅烷、甲基三氯硅烷的试剂)。

[0087] 其中被引入溶胶 - 凝胶溶液的模具可被固定在可移动的系统上(例如转动的系统),该可移动的系统使能够得到更好质量的部件,通过系统产生的移动,例如,转动的移动,能够避免在干燥期间凝胶的塌陷现象,或换句话说,使得能够对抗重力的影响。有利地,可移动的系统仅在溶胶 - 凝胶溶液被引入之后以及溶胶 - 凝胶溶液的凝胶化之后,伴随着干燥步骤 c) 的实施而进行操作。该施加的移动也可有助于促进随后从模具中移除特别是与模具的一个面特别是底面相接触的微结构部件的操作。

[0088] 一旦完成了引入步骤 a),该方法包括使溶胶 - 凝胶溶液凝胶化为凝胶的步骤。

[0089] 该步骤可包括将由此被填充的模具静置足够的持续时间以使得溶胶 - 凝胶溶液转变为凝胶。该持续时间可由本领域技术人员通过常规实验来确定,并且可作为溶胶 - 凝胶溶液的体积、在该溶胶 - 凝胶溶液中使用的前体的比例和数量的函数而变动。

[0090] 在凝胶化步骤之后,本发明的方法包括干燥所述凝胶的步骤(步骤 c),通过该步骤,包括在模具中的凝胶被转变成待制造物件的构成材料。

[0091] 该材料可为陶瓷类材料、玻璃类材料或杂化无机(陶瓷或玻璃)-有机材料类材料,材料的性质与起始溶胶 - 凝胶溶液的组合物密切相关。

[0092] 可根据多种变型来进行干燥步骤,其中,可采用:

[0093] 用超临界流体,诸如超临界二氧化碳来干燥;

[0094] 通过加热来干燥;

[0095] 在真空下干燥;

[0096] 在受控的大气下干燥;

[0097] 上述干燥方法的组合。

[0098] 不排除可通过上述变型的组合来实施干燥步骤。具体地说,当干燥步骤结合了加热干燥和在真空下干燥时,与加热干燥相比,其能够大大地降低干燥的持续时间。

[0099] 例如,干燥步骤可包括将模具放置在转动炉中和加热所述模具至合适的温度并持续合适的时间(例如,45°C下持续 5 天)以使凝胶能够转变成待制造的物件的构成材料,该加热能够与在真空下放置相结合。

[0100] 与模具相比,根据本发明的方法得到物件,其尺寸减小,而其形状不变形。

[0101] 通过本发明的方法形成的物件反过来也可用作模型以构成模具,其随后可被用在包括根据本发明的步骤(上述步骤 a)、b) 和 c)) 的方法中,这些操作可被重复尽可能多的次数直至得到具有所希望的尺寸的物件。这对于形成微测的微结构的部件而无需借助于微结构化手段尤其令人关注。

[0102] 如上所述,本发明的方法使得能够设想制备不同形状的陶瓷、玻璃或杂化无机 - 有机材料制成的物件,从而该方法应用在多个领域中,诸如:

[0103] 气体检测的领域,本领域的办法能够被用于设计基于陶瓷或玻璃的传感器,该传感器能够引导电磁波,能够为特定结构的形式(诸如光学纤维);

[0104] 激光领域,本发明的方法能够被尤其用于设计染料激光器,该染料激光器能够被并入在用作制备激光器的基底的溶胶-凝胶中,通过本发明的方法得到整块制品具有精确的尺寸和优良的表面质量;

[0105] 微流体领域,本发明的方法能够尤其用于设计微通道,微通道能够被精细地制造在载体(诸如玻璃板)上;

[0106] 化学分析领域,本发明的方法能够尤其用于设计用于进入色谱装置(诸如气相色谱)的组件的微柱;

[0107] 电渗领域,本发明的方法能够尤其用于设计具有微通道的微孔膜和微孔器件;

[0108] 电泳领域,本发明的方法能够尤其用于设计微反应器;

[0109] 光学领域,本发明的方法能够尤其用于设计透镜、波导或光导,以及更具体的菲涅尔透镜,诸如显微透镜,和显微透镜的阵列;

[0110] 能源领域,本发明的方法能够尤其用于设计电极材料,尤其是用于燃料电池或超级电容器的电极材料,或用于设计用于存储燃料,诸如氢的材料;

[0111] 微电子领域,本发明的方法能够用于设计绝缘材料、压电材料或介电材料,所述材料能够被微结构化。

[0112] 就光导而言,其可通过由溶胶-凝胶技术得到的多孔材料形成,该溶胶-凝胶技术将用于在分析物(诸如气态分析物)的存在下进行反应的化学传感器包围,材料的光学性质在给定的分析物的存在下能够发生改变。以这种方式,能够实现高检测灵敏度。

[0113] 就微结构化的器件的形成而言,借助于本发明的方法,能够避免求助于微结构化方法,诸如刻蚀,刻蚀可能产生不受控的表面状态。

[0114] 为此,

[0115] 使用用于被复制的微结构化的部件以形成模具;

[0116] 通过本发明的方法复制该部件,这使得能够得到具有减小尺寸的微结构的部件。

[0117] 通过本发明的方法由之前得到的部件来形成模具,能够重复这些操作。通过多次重复,可得到微测部件(micrometric part)而不需要求助于微结构化手段。

[0118] 除了上述已经提及的优点之外,本发明的方法还证明是容易实施的,并且在低温下有效,这就使得能够与多种有机分子的使用相兼容。

[0119] 现将参照以下给出的说明目的而非限制性目的的具体实施方式来描述本发明。

附图说明

[0120] 图1表示由溶胶-凝胶溶液制备整块制品的不同步骤(分别为部分a、b、c、d)。

[0121] 图2表示根据实施例1得到的物件的照片(标记为“溶胶-凝胶整块制品”),该物件被放置在其模型旁边(标记为“参照部件”)。

[0122] 图3表示根据实施例2得到的物件的照片(标记为“整块制品”),所述物件被放置在其模型旁边(标记为“参照部件”)。

[0123] 图4表示由实施例3得到的物件的俯视图的照片(标记为“溶胶-凝胶整块制品”),该物件被放置在其模型旁边(标记为“聚碳酸酯板”)。

[0124] 图5表示由实施例3得到的物件的俯视图(右侧图)及其模型(左侧图)的放大照片。

[0125] 图 6 表示根据实施例 4 得到的物件的侧视图的照片（标记为“溶胶 - 凝胶光学纤维”），这些物件被放置在其模型旁边（标记为“商购的纤维”）。

[0126] 图 7 表示根据实施例 4 得到的物件的平面图的照片（标记为“溶胶 - 凝胶光学纤维”），这些物件被放置在其模型旁边（标记为“商购的纤维”）。

具体实施方式

[0127] 实施例 1

[0128] 该实施例示出了由本发明的方法来制备物件，所述物件为 1 欧元的部件。

[0129] a) 模具的制造

[0130] 通过下列依次的操作来制备模具：

[0131] 1 利用抹刀 (spatula) 按照比例为 10/1 来制备两种组分分别为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和交联剂（这些组分可购自 Dow-Corning, 货号为 Sylgard184）的混合物 (20g)；

[0132] 2 将该混合物浇铸在 Plexiglas 容器（尺寸为 5cm/5cm）中至超过 5mm 厚度的高度；

[0133] 3 使组装物经历 20 分钟的强真空，随后破坏真空，然后在 70℃下进行热处理 2 小时；

[0134] 4 在混合物的热处理之后（由此使 PDMS 交联），将待模制的部件放置在得到的 PDMS 层上；

[0135] 5 利用抹刀按照比例为 10/1 来制备两种组分分别为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和交联剂（这些组分可购自 Dow-Corning, 货号为 Sylgard184）的混合物 (20g)；随后在强真空下排气 (20 分钟，破坏真空)；

[0136] 6 将该混合物浇铸到待模制的部件（平躺在上述形成的 PDMS 层上）上直至在该部件上具有 5mm 的高度；

[0137] 7 施加强真空持续 30 分钟以使该组装物排气；

[0138] 8 加热该组装物至 80℃ 并持续 2 小时，从而使聚二甲基硅氧烷交联，通过交联形成围绕上述部件的固体层；

[0139] 9 人工移除该模具；

[0140] 10 切除过多的 PDMS 直至得到 5mm 厚的均匀的模具；

[0141] 11 利用柳叶刀 (scalpel) 将 PDMS 打开成两个部分以移除容纳在 PDMS 模具中的起始部件。

[0142] 然后，在根据以下条件下的等离子活化之后，将 PDMS 模具的两个部分粘合到一起：

[0143] 1 模具的两个部分被放置在 O₂ 等离子体中 (O₂ 等离子体, AST 产品有限公司)，采用下列条件以活化 PDMS 的表面功能 (P_{O₂}: 1 巴；功率 :20 瓦特；持续时间 :20 秒；适应性的网状物 (adaptation network) :50–50%；气体 120；气流 60；操作点 0.5)；

[0144] 2 在施加等离子体之后，使待粘合到一起的模具的两个表面接触。施加压力以改善两个表面之间的接触，从而改善粘合在一起；

[0145] 3 组装物被放置在 80℃ 的炉中持续 4 小时。

[0146] 因此，模具的两个部分粘合在一起，这样，得到部件的模具，该部件将其印记留在

所述模具中。

[0147] b) 溶胶 - 凝胶溶液的制造

[0148] 通过下列依次的操作来制备溶胶 - 凝胶溶液：

[0149] 1 在 -25°C 下, 在搅拌下混合 3.4mL(0.023mol) 的三甲氧基硅烷 (681-84-5, 希格玛 - 奥德里奇) 和 4.5mL(0.11mol) 的无水甲醇, 将 0.04mL(0.17mmol) 的 APTES (四甲氧基硅烷 919-30-2 希格玛 - 奥德里奇提供的催化剂) 加入到该混合物中；

[0150] 2 加入 1.7mL(0.094mol) 的超纯水；

[0151] 3 在搅拌 30 秒之后, 用注射器移取 10mL 的溶胶 - 凝胶溶液。

[0152] c) 物件的制造

[0153] 根据以下顺序的操作来制备物件：

[0154] 1 预先将模具置于 -25°C 的环境中；

[0155] 2 当将要注射溶胶 - 凝胶溶液时, 将针引入到模具的上部分以使得空气能够排出；

[0156] 3 将含有溶胶 - 凝胶溶液 (刚刚移取的) 的注射器的针插入到模具中, 随后缓慢地注射溶液以避免在针的输出处产生湍流区域, 并且避免在模具的壁上形成气泡。

[0157] 4 当模具被溶胶 - 凝胶溶液充满时, 去除空气排出针, 在去除注射器之前用该注射器将模具的内部保持在一定压力下；

[0158] 5 将含有溶胶 - 凝胶溶液的模具静置在室温下 30 分钟, 直至得到凝胶；

[0159] 6 以低于每分钟一转的转动速度在 40°C 的转动炉 (安捷伦科技有限公司, 型号 GA) 中干燥组装物 4 天；

[0160] 7 在干燥之后, 将 PDMS 模具打开成两个部分以移除由此制造的溶胶 - 凝胶整块制品。

[0161] 所得到的物件 (附图 2 中示出的, 在用于设计模具的部件的旁边) 在两个面上具有与原始部件相同的图案。倘若该物件是透明的, 通过观察一个面可以看到相反面的图案。

[0162] 得到的物件具有小于原始部件尺寸的尺寸 (该尺寸约小于原始部件的两倍), 但并不影响在两个面上和边缘上存在的图案的复制。

[0163] 实施例 2

[0164] 该实施例示出了由本发明的方法来制造物件, 所述物件为具有棱形形状的装饰物件。

[0165] a) 模具的制造

[0166] 以与实施例 1 相似的条件由棱形形状的装饰物件来制造模具, 该棱形形状的装饰物件具有下列尺寸 :50mm 长度, 29.5mm 的宽度以及 18mm 的高度。

[0167] b) 溶胶 - 凝胶溶液的制造

[0168] 以与实施例 1 相似的条件来制备溶胶 - 凝胶溶液。

[0169] c) 物件的制造

[0170] 以与实施例 1 相似的条件来制造物件。

[0171] 所得到的物件 (附图 3 中示出的, 在用于设计模具的原始部件的旁边) 在所有的面上都极其精确地遵照原始物件的边缘, 在所有边缘的尺寸都减小 42% (尺寸分别为 29mm 长度、17mm 宽度和 10.5mm 高度)。因此, 在干燥步骤期间的收缩对于物件的所有轴线都是均匀的。

[0172] 实施例 3

[0173] 该实施例示出了由本发明的方法来制造物件，所述物件为包括三个菲涅尔显微透镜（在板的一个面上蚀刻）的板，附图 4 示出了所述板（所述板被标记为“聚碳酸酯板”）。

[0174] a) 模具的制造

[0175] 以与实施例 1 相似的条件由图 4 中示出的板来制造模具。

[0176] b) 溶胶 - 凝胶溶液的制造

[0177] 以与实施例 1 相似的条件来制备溶胶 - 凝胶溶液。

[0178] c) 物件的制造

[0179] 以与实施例 1 相似的条件来制造物件。

[0180] 所得到的物件（附图 4 中示出的，在用于设计模具的部件的旁边）的一个面上具有与原始部件的图案相同的图案。

[0181] 所得到的物件具有小于原始部件的尺寸的尺寸（该尺寸约小于原始部件的两倍），但这不影响图案的复制。倘若原始部件的图案具有 $60 \mu\text{m}$ 的间隔，由溶胶 - 凝胶制成的部件的图案干燥后具有 $30 \mu\text{m}$ 的间隔。即使在溶胶 - 凝胶部件上观察到该部件的表面缺陷，还是遵照原始部件的复制（如图 5 所示）。

[0182] 总之，本发明的方法能够形成菲涅尔型透镜。

[0183] 因此，本发明使得能够形成由微结构化的玻璃制成的透镜，而不会遇到当通过刻蚀方法形成透镜时常规遇到的缺陷。事实上，当希望形成由微结构化的玻璃制成的器件时，诸如菲涅尔透镜，刻蚀方法并不能得到完美的平滑表面。

[0184] 然而，在光学领域中，由于玻璃具有良好的耐热性或其对 UV 辐射的低吸收性，而优选使用玻璃。这也是为什么与塑料透镜相比，优选使用玻璃透镜，然而塑料透镜成本较低且易于形成。

[0185] 本发明通过采用塑料透镜作为起始材料使得能够克服该不足，其中塑料透镜用作形成模具的基础。随后，通过使用该模具，能够得到来自溶胶 - 凝胶技术的并且因此是诸如玻璃的材料的透镜，而不需要实施刻蚀方法，且不具有相关的缺陷（就成本和难以具有完美的平滑表面而言）。

[0186] 实施例 4

[0187] 该实施例示出了由本发明的方法来制造物件，所述物件为光导。

[0188] a) 模具的性质

[0189] 所使用的模具为商购的由硅酮制成的管，该模具的内直径为 3mm，厚度为 1mm，长度为 26cm。

[0190] 该管被放置在干燥器中。在强真空下进行排气 3 小时以消除在管的生产过程中引入的潜在的低分子量分子（增塑剂、添加剂等）。该步骤使得能够避免光学纤维被这些分子污染。

[0191] b) 溶胶 - 凝胶溶液的制造

[0192] 以与实施例 1 相似的条件来制备溶胶 - 凝胶溶液。

[0193] c) 物件的制造

[0194] 在上述管的一端上引入聚四氟乙烯塞子。将与溶胶 - 凝胶接触的塞子的面事先被抛光直至得到光滑的表面。

[0195] 随后,以与实施例 1 相似的条件来制造物件。

[0196] 附图 6 和附图 7 中示出了通过本发明得到的两个溶胶 - 凝胶物件,其旁边为商购的纤维。整块制品的长度为 13cm, 直径为 1.3mm。

[0197] 实施例 5

[0198] 该实施例示出了由本发明的方法来制造物件,所述物件为基于氧化硅和氧化钛 (TiO_2-SiO_2) 的光学透镜。

[0199] a) 透镜的处理 (其在这里起原件的作用)

[0200] 在用等离子活化透镜的表面之后,需要通过 FDT (对应于全氟癸基三氯硅烷) 来处理表面。在使模具交联的步骤中,聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 与玻璃可形成共价键,从而使得透镜不能从模具中移除。该处理能够避免原件和模具形成这样的共价键。

[0201] b) 模具的制造

[0202] 通过下列依次的操作来制备模具:

[0203] 1 利用抹刀按照比例为 10/1 来制备两种组分分别为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和交联剂 (这些组分可购自 Dow-Corning, 货号为 SylGard184) 的混合物 (20g);

[0204] 2 将该混合物浇铸在 Plexiglas 容器 (尺寸为 5cm/5cm) 中至超过 5mm 厚度的高度;

[0205] 3 使组装物经历 20 分钟的强真空,随后破坏真空,然后在 80°C 下进行热处理 1 小时;

[0206] 4 在混合物的热处理之后 (由此使 PDMS 交联),将待模制的透镜放置在得到的 PDMS 层上;

[0207] 5 利用抹刀按照比例为 10/1 来制备两种组分分别为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和交联剂 (这些组分可购自 Dow-Corning, 货号为 SylGard184) 的混合物 (20g);随后在强真空下排气 (20 分钟, 破坏真空);

[0208] 6 将该混合物浇铸到待模制的部件 (平躺在上述形成的 PDMS 层上) 上直至在该部件上具有 5mm 的高度;

[0209] 7 施加强真空持续 30 分钟以使该组装物排气;

[0210] 8 加热该组装物至 80°C 并持续 1 小时,从而使聚二甲基硅氧烷交联,通过交联形成围绕上述部件的固体层;

[0211] 9 人工移除该模具;

[0212] 10 切除过多的 PDMS 直至得到 5mm 厚的均匀的模具;

[0213] 11 利用柳叶刀将 PDMS 打开成两个部分以移除容纳在 PDMS 模具中的起始部件。

[0214] 然后,在根据以下条件下的等离子活化之后,将 PDMS 模具的两个部分粘合到一起:

[0215] 1 模具的两个部分被放置在 O_2 等离子体中 (O_2 等离子体, AST 产品有限公司),采用下列条件以活化 PDMS 的表面功能 (P_{O_2} :1 巴; 功率:20 瓦特; 持续时间:20 秒; 适应性的网状物:50-50%; 气体 120; 气流 60; 操作点 0.5);

[0216] 2 在施加等离子体之后,使待粘合到一起的模具的两个表面接触。施加压力以改善两个表面之间的接触,从而改善粘合在一起;

[0217] 3 组装物被放置在 80°C 的炉中持续 4 小时。因此,模具的两个部分粘合回一起,这

样,得到部件的模具,该部件将其印记留在所述模具中。

[0218] c) 溶胶 - 凝胶溶液的制造

[0219] 通过下列依次的操作来制备溶胶 - 凝胶溶液 :

[0220] 1 溶液 1 的制备 :在环境温度下,在搅拌下混合 2.330mL(0.0104mol) 的四乙氧基硅烷 (78-10-4, 希格玛 - 奥德里奇) 和 300 μL(0.017mol) 的水,向其中加入 1mL 无水乙醇。在搅拌下加入 0.5 μl 的 1 摩尔盐酸 ;

[0221] 2 将溶液 1 放置在在炉中的不透气的密封的制丸机 (hermetically sealed pill machine) 中,在 80°C 下持续 12 小时以使前体水解 ;

[0222] 3 水解 12 小时之后,从炉中取出溶液 1 并且将其冷却至环境温度 ;

[0223] 4 移出 2mL 在制丸机中的溶液 1, 将 979 μl 的钛 (IV) 酸四丁酯 (5593-70-4, 希格玛 - 奥德里奇) 加入其中。混合均匀并且放置使作用 1 小时。

[0224] 5 溶液 2 的制备 :向在制丸机中的 5mL 的无水乙醇中加入 600 μl 的氨水溶液 (氢氧化铵的水溶液)。由于氨气 (NH_3) 是高挥发性的,所以一加入了氨水溶液,就必须密封制丸机。氢氧化铵的水溶液被用于使前体在碱性催化下缩合以形成凝胶 ;

[0225] 6 溶胶 - 凝胶溶液的制备 :将 1.5mL 的溶液 2 加入到之前的混合物中 (溶液 1+ 钛 (IV) 酸四丁酯)。密封制丸机,然后缓慢地搅拌 (为了避免气泡的过度形成) 该溶液直至溶液均匀。静置约 1 分钟直至气泡消失。以这种方式,得到约 30% 摩尔钛前体和 70% 摩尔硅前体的混合物。

[0226] 7 用注射器移取 2mL 的溶胶 - 凝胶溶液。该步骤和接下来的注射步骤必须在前一步骤之后快速地实施以能够在其交联之前注射溶胶 (溶胶 - 凝胶溶液)。

[0227] d) 物件的制造

[0228] 根据以下依次的操作来制备物件 :

[0229] 1 当将要注射溶胶 - 凝胶溶液时,将针引入到模具的上部分以使得空气能够排出 ;

[0230] 2 将含有溶胶 - 凝胶溶液 (根据上述步骤 7 刚刚移取的) 的注射器的针插入到模具中,随后缓慢地注射溶液以避免在针的输出处产生湍流区域,并且避免在模具的壁上形成空气泡 ;

[0231] 3 当模具被充满时,去除注射针,之后从溶液中去除空气排出针 ;

[0232] 4 将含有溶胶 - 凝胶溶液的模具静置在环境温度下 1 小时,直至得到密的凝胶 ;

[0233] 5 以低于每分钟一转的转动速度在 45°C 的转动炉 (安捷伦科技有限公司,型号 GA) 中干燥组装物 5 天 ;

[0234] 6 在干燥之后,将 PDMS 模具打开成两个部分以移除由此制造的溶胶 - 凝胶整块制品。

[0235] 所得到的物件具有用作原件的透镜的凹透镜的特征。最终溶胶 - 凝胶部件的尺寸 (直径和厚度) 与原始玻璃原件相比经受了约 56% 的收缩。

[0236] 原始原件 ($\varnothing = 12.29 \text{ mm}$, 厚度 = 3.27mm)

[0237] 由溶胶 - 凝胶溶液得到的部件 ($\varnothing = 10.06 \text{ mm}$, 厚度 = 1.49mm)。

[0238] TiO₂-SiO₂ 溶胶 - 凝胶溶液的制造使得能够得到具有用于某些应用的重要特征的组件。事实上,该类型的材料使得能够得到光学指数大大高于仅基于 SiO₂ 的溶胶 - 凝胶溶液的光学指数。该类型的溶胶 - 凝胶还具有超亲水特性,这对于某些微流体应用是非常重

要的。

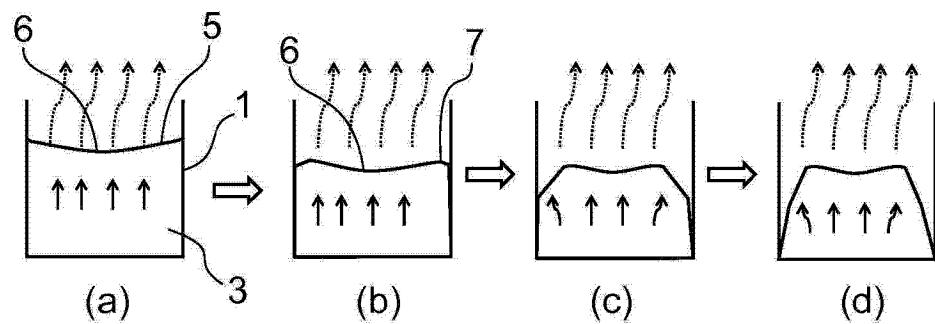


图 1



图 2



图 3

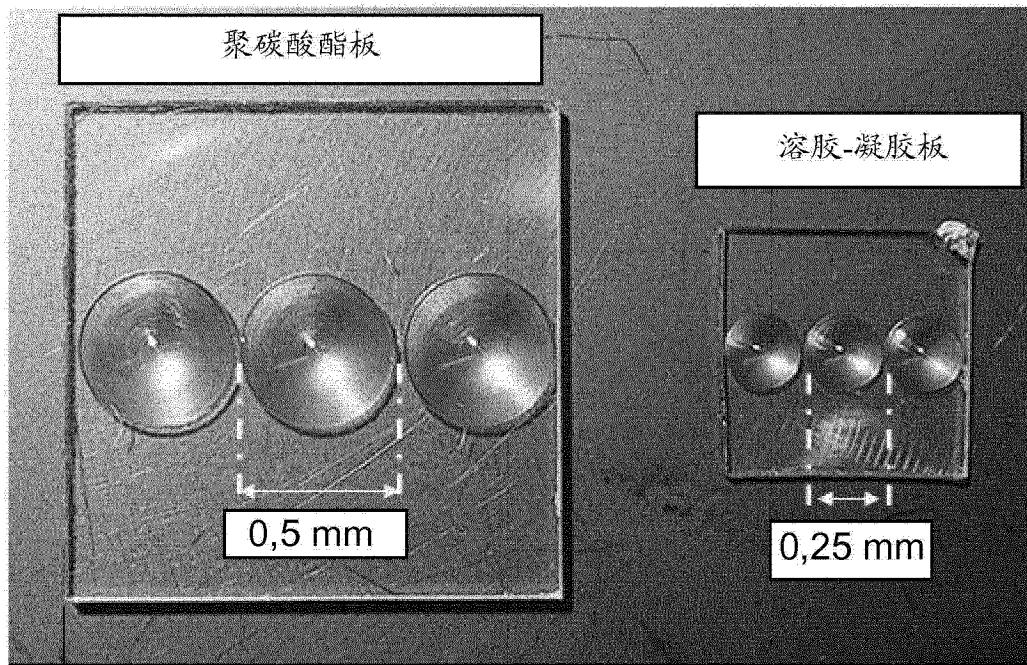


图 4

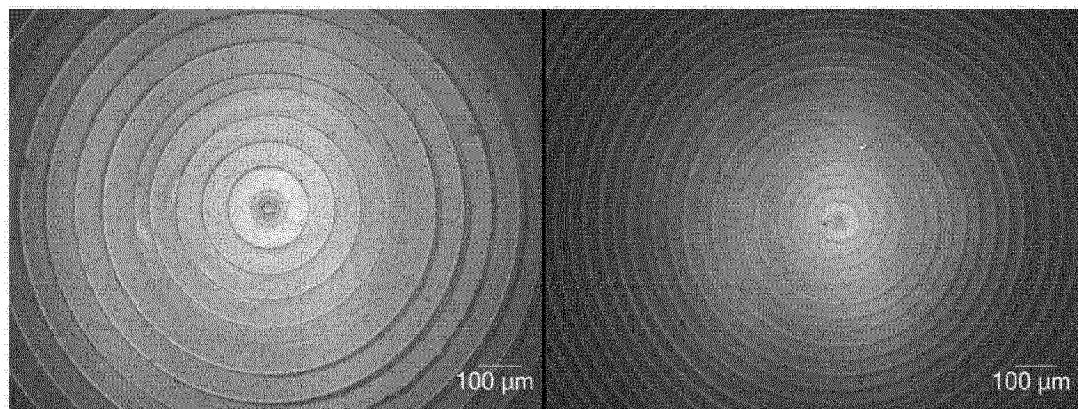


图 5

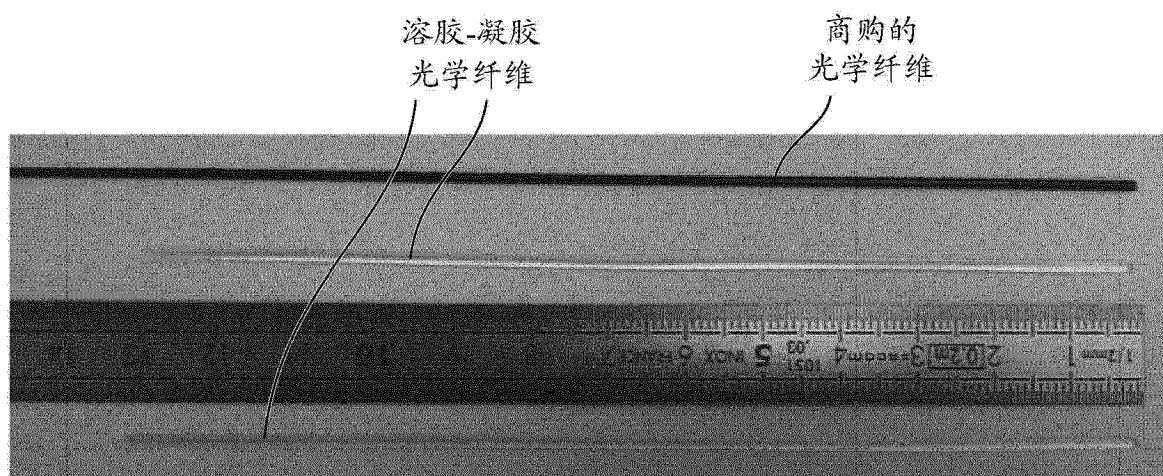


图 6

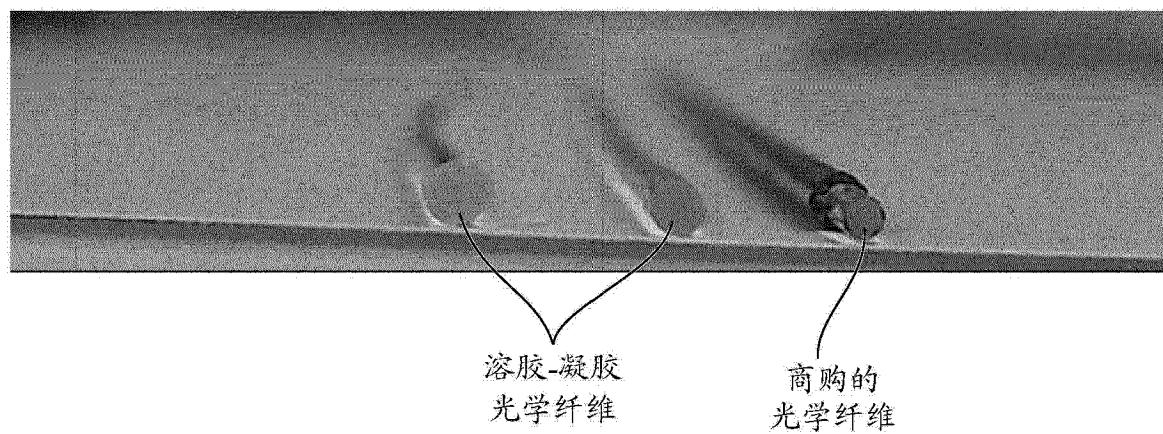


图 7