

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 7/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510066183.8

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564431C

[22] 申请日 2005.4.21

[21] 申请号 200510066183.8

[30] 优先权

[32] 2004.4.26 [33] JP [31] 2004-129235

[73] 专利权人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 游佐敦 大岛正裕

[56] 参考文献

US6676867B2 2004.1.13

WO99/21662A 1999.5.6

US4737384A 1988.4.12

CN1295466A 2001.5.16

US5308648A 1994.5.3

US5772905A 1998.6.30

审查员 李宗剑

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

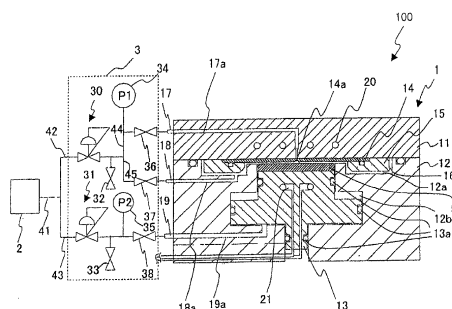
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称

聚合物的表面改性方法

[57] 摘要

本发明是使用超临界流体、特别是超临界态的二氧化碳作为溶剂，来对热塑性树脂等聚合物表面进行改性的方法，提供在短时间进一步使聚合物表面功能化的方法。在本发明的聚合物的表面改性方法中，预先在聚合物表面涂布溶质，使溶质渗透到通过与超临界流体接触而溶胀的聚合物的表面。使用该方法，可以短时间且高浓度地使溶质渗透到聚合物内。



1. 一种聚合物的表面改性方法, 其为使用超临界流体的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 包括: 在所述聚合物的表面涂布溶质的工序; 使超临界流体与涂布了所述溶质的聚合物的表面接触而使所述溶质渗透到所述聚合物表面的工序, 其中, 所述聚合物为热塑性树脂; 作为溶质, 是在超临界流体中溶解的物质。

2. 根据权利要求1所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 在使超临界流体和所述聚合物的表面接触的状态下, 使用金属模具将所述聚合物压制成形。

3. 根据权利要求2所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 通过所述压制成形, 在涂布了溶质的聚合物的表面上形成规定的图案。

4. 根据权利要求2或3所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 在所述压制成形中, 压制前的所述金属模具和聚合物之间构成的空间的压力低于所述超临界流体的压力, 压制后的所述金属模具和聚合物之间构成的空间的压力大于或等于超临界流体的压力。

5. 根据权利要求2或3所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 在所述压制成形中, 使所述金属模具的表面和聚合物的表面密合后, 将超临界流体流入到所述金属模具和聚合物之间构成的空间, 进一步进行压制。

6. 根据权利要求5所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 使用溶剂清洗残留在聚合物表面的溶质。

7. 根据权利要求6所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 所述金属模具表面设置有深度小于等于 $100\mu\text{m}$ 的凹凸图案。

8. 根据权利要求1所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 所述超临界流体是超临界态的二氧化碳。

9. 根据权利要求1所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 所述聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯。

10. 根据权利要求1所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 所述溶质溶解于所述超临界流体中。

11. 根据权利要求1所述的聚合物的表面改性方法, 其特征在于, 所述溶质是聚乙二醇。

聚合物的表面改性方法

技术领域

本发明涉及聚合物的表面改性方法，更详细地说，涉及使用超临界流体的聚合物的表面改性方法。

背景技术

近年来，提出了在树脂的成形加工中使用既具有如气体的渗透性，又具备如液体的溶剂功能的超临界流体的工艺。例如，提出了由于超临界流体能够渗透到热塑性树脂中起到增塑剂的作用，而降低树脂的粘性，所以利用该超临界流体的作用，在注射成形时提高树脂的流动性和转印性的方法（例如，参照特开平 10-128783 号公报）。

另外，也提出了利用超临界流体的溶剂功能，提高聚合物表面的湿润性等的高功能化的方法。在特开 2001-226874 号公报中，公开了将聚烷基二醇溶解在超临界流体中并与纤维接触，可以使纤维表面亲水化的方法。特开 2002-129464 号公报公开了在超临界状态即高压下，使预先溶解了作为功能性材料的溶质的超临界流体和聚合物接触而进行染色的用于聚合物表面的高功能化的间歇工艺。

发明内容

但是，本发明人等进行潜心研究的结果，发现在上述的将超临界流体用作溶剂的聚合物的表面改性方法中，存在如下的问题。

首先，使起增塑剂作用的超临界流体与整个聚合物表面接触而使聚合物溶胀，因此当聚合物的厚度厚时，聚合物内易于起泡。另外，通过超临界流体与聚合物接触，聚合物的玻璃化转移温度（ T_g ）降低，因此聚合物变形而难以维持形状精度。为此，上述聚合物的表面改性方法难以适用于例如膜或纤维等厚度薄且截面积小的聚合物以外的聚合物，其用途受到限制。另外，使用厚度厚的聚合物时，可以通过使超临界流体的减压速度非常慢，来抑制聚合物内的起泡现象和聚合物的玻璃化转移温度的急剧降低，但由于生产能

力差而丧失使用该方法的优点。

另外，超临界流体，特别是超临界态的二氧化碳作为溶剂的溶解度和正己烷一样，例如，使用夹带剂作为助剂时，溶质对超临界流体的溶解度并不能说是充分的。也就是说，相对于超临界二氧化碳等超临界流体渗透到聚合物内的比例，作为溶质的功能剂渗透到聚合物内部的比例小，因此渗透到聚合物中的溶质的浓度显著低，为此，需要使含溶质的超临界流体与聚合物接触至少 10~30 分钟。

而且，超临界流体的压力和溶质的溶解度之间存在强的相关性。在进行聚合物的表面改性的间歇工艺中，通过打开填充了超临界流体的高压下的容器，容器内急剧减压，溶质的溶解度显著降低。因此，减压时溶质析出。再次使容器高压化时，内部的压力在比较短的时间恢复，另一方面，一度析出的溶质不一定立刻再次溶解在聚合物中，产生析出的溶质堵塞在间歇工艺中使用的装置的管道内等问题。另外，此时，以粉状回收溶质而再利用为功能剂则比较困难，因此成本也高。而且，需要以规定的浓度使超临界流体和溶质均匀溶解的混合槽，装置本身价格就高。

而且，以往的间歇工艺是对整个聚合物表面进行改性的工艺，对聚合物表面的一部分选择性且微细地进行改性的方法到目前为止没有报道。

本发明是为解决上述课题而提出的，其第 1 个目的在于提供使用超临界流体、特别是超临界态的二氧化碳作为溶剂，对热塑性树脂等聚合物表面进行改性的方法，其为使聚合物表面在短时间内高功能化的方法。另外，本发明的第 2 个目的在于提供通过使超临界流体只与聚合物表面的一部分接触，而在聚合物表面形成微细的图案，同时使溶质选择性地仅渗透到该图案形成部分，来对表面进行改性的方法。

根据本发明的方案，提供聚合物的表面改性方法，其是使用超临界流体的聚合物的表面改性方法，其特征在于，包括：在上述聚合物的表面涂布溶质的工序，使超临界流体与涂布了上述溶质的聚合物表面接触而使上述溶质渗透到上述聚合物表面的工序。

在本发明的聚合物的表面改性方法中，可以预先在聚合物表面涂布溶质，来使溶质渗透到通过与超临界流体接触而溶胀的聚合物的表面。通过使用该

方法，与上述以往的方法即以预先使溶质溶解在超临界流体中的状态与聚合物接触的情况相比较，不会产生超临界流体在减压时溶质析出的问题。由此，没有如上所述溶质堵塞间歇工艺中使用的装置的管道的现象，可以使溶质短时间且高浓度地渗透到聚合物内。另外，能够以粉状回收溶质而再利用为功能剂，除此之外，由于不需要以规定浓度一定地溶解超临界流体和溶质的混合槽，因此工艺得以简化，可以降低聚合物的表面改性的成本。

在本发明的聚合物的表面改性方法中，优选以使超临界流体和上述聚合物的表面接触的状态，使用金属模具压制成形上述聚合物。另外，优选通过上述压制成形在涂布了溶质的聚合物的表面上形成规定的图案。超临界流体与聚合物接触，超临界流体起增塑剂的功能，聚合物表面软化。可以在该状态下使用金属模具进行压制成形。由此，可以得到进行表面改性的同时在表面形成了精密图案的聚合物。另外，金属模具温度比聚合物的玻璃化转移温度低时也可以在聚合物表面转印精密的图案。

另外，在上述压制成形中，也可以是压制前的上述金属模具和聚合物之间构成的空间的压力小于上述超临界流体的压力，压制后的上述金属模具和聚合物之间构成的空间的压力大于或等于超临界流体的压力。这样，可以将导入到金属模具内的超临界流体的压力抑制得低。并且，无需另行设置用于将超临界流体导入到金属模具表面凹部的孔等，即使是成形具有成形加工困难的微细图案的聚合物的情况，也可以部分性施行表面改性处理。

另外，在上述压制成形中，也可以在密合上述金属模具的表面和聚合物的表面后，往在上述金属模具和聚合物之间构成的空间导入超临界流体，进一步进行压制。这样，可以使压力稳定状态的超临界流体与聚合物和金属模具的间隙接触所需时间，因此可以微细且部分地对聚合物表面施行改性处理。

进而，也可以使用溶剂清洗残留在聚合物表面的溶质。这样，可以得到选择性地只对聚合物表面的一部分进行改性的聚合物。

另外，最好在上述金属模具表面设置深度小于等于 $100\mu\text{m}$ ，更优选小于等于 $50\mu\text{m}$ ，进一步优选小于等于 $10\mu\text{m}$ 的凹凸图案。凹凸的差如果超过 $100\mu\text{m}$ 的话，抑制在聚合物表面形成的凸部的发泡就比较困难，减压后就需要升高金属模具温度进行再成形等追加操作。相对于此，想要只对聚合物表面形

成的凸部有意地设置发泡部的情况，凹凸差为 100 μm 以上也无妨。

在本发明的聚合物的表面改性方法中，上述超临界流体优选为超临界态的二氧化碳（超临界二氧化碳）。超临界二氧化碳作为对热塑性树脂材料的增塑剂，在注射成形和挤压成形中有实际应用。另外，作为超临界流体，也可以使用超临界态的空气、水、丁烷、戊烷、甲醇等。特别是，只要是对有机材料具有一定程度溶解性的流体，可以任意使用。另外，为了提高溶质对超临界流体的溶解度，在超临界流体中也可以混合夹带剂即作为助剂的丙酮或甲醇、乙醇、丙醇等醇。

在本发明中，可以使用聚甲基丙烯酸甲酯树脂作为上述聚合物。另外，作为聚合物，可以使用聚碳酸酯、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯、聚缩醛、聚甲基戊烯、非晶态聚烯烃、聚四氟乙烯、液晶聚合物、苯乙烯类树脂等，或者这些的多种混合物、以这些为主要成分的聚合物合金或往其中混合各种填充剂的物质等各种热塑性树脂。

在本发明中，作为溶质在超临界流体中溶解的物质，是在超临界流体中溶解的形式，所以易于渗透到聚合物中，因此是优选的。聚乙二醇溶解在如超临界二氧化碳中，因此比较容易渗透到聚合物中，并且因为具有亲水基（OH），所以可以得到表面得以亲水化的聚合物，因而是优选的。通过使用生物体适应性优异的聚乙二醇进行亲水化，适宜于制造生物芯片、微型全分析系统（micro total analysis system, μ -TAS）等。例如，通过抑制核酸或蛋白质向疏水性材料聚合物表面固着的效果、或在聚合物表面的亲水化—疏水化的微小区域的划分，可以进行利用核酸的疏水化率的分离。另外，作为溶质，只要是用各种有机物或有机化合物修饰的无机材料，特别是在超临界流体中一定程度溶解的无机材料，可以任意使用。作为这种无机材料，可以举出金属醇盐、有机金属络合物等。另外，作为溶质，使用偶氮类等染料、荧光染料或酞菁等有机色素材料时，可以将表面染色。另外，使用聚乙二醇或聚丙二醇等作为溶质时，可以使聚合物亲水化。而且，使用二苯酮、香豆素等疏水性紫外线稳定剂时，可以提高聚合物风化后的拉伸强度。另外，使用氟化有机铜络合物等氟化物时，可以提高聚合物的摩擦性、或者具有防水功能。使用硅油时，也显现出防水功能。使用有机金属络合物时，可以把聚合

物作为无电解电镀的催化核。

另外,在本发明中,作为溶质,也可以使用不溶解于超临界流体的材料。超临界流体与聚合物表面接触而使聚合物溶胀。此时,涂布到聚合物上的不溶解于超临界流体中的溶质因超临界流体的压力而渗透到聚合物内。此时,作为溶质所用的材料可以使用任意的物质,但考虑到可以容易渗透到聚合物内的溶质粒子的大小,特别优选使用分子量小于等于 5000 的材料。作为满足这种条件的无机材料,可以举出金属微粒、碳纳米管、富勒烯、纳米角等纳米碳、氧化钛等。在以往的方法中,只使用溶解于超临界流体中的溶质,但在本发明中,通过上述作用,也可以使用不溶解于超临界流体中的溶质来进行表面改性。

在本发明中,优选使用溶质涂布装置在聚合物表面上涂布预先加热并软化的溶质,但只要是用作溶质的材料为液态,也可以使用浸渍和印刷等手段在聚合物表面上成膜。作为此时能够使用的溶质,可以举出聚烷基二醇或硅油等。另外,也可以使溶质在溶剂中溶解,并涂布在聚合物表面上后,使用旋涂法使溶剂飞散,而仅使溶质成膜。例如,可以使各种染料或金属络合物等溶解在丙酮或醇中,并涂布在聚合物表面上后,使用旋涂法使丙酮或醇分散,而使各种染料或金属络合物等在聚合物表面上成膜。另外,使用溅射法或蒸镀法,也可以使溶质在聚合物表面上成膜。

在本发明中,与聚合物接触的超临界流体的温度和压力等条件是任意的,但是例如成为超临界状态的阈值为温度约 31℃、压力约大于等于 7MPa 的二氧化碳时,最好是温度在 35~150℃的范围,压力在 10~25MPa 的范围。温度超过 150℃,或者压力超过 25MPa 的话,金属模具内的密闭性的维持、阀开合的控制就变得困难。另外,温度或压力低于上述范围的话,溶质对超临界流体的溶解或向聚合物的渗透就不充分。

在本发明中,在树脂成形品等聚合物的二次加工中,通过使用超临界二氧化碳等超临界流体,可以容易地对聚合物的表面进行改性。由于发挥功能的溶质渗透到聚合物内部,因此可以提供功能持续、耐候性优异的功能性聚合物。另外,也可以选择性地且微细地仅对形成于聚合物表面的凸部等一部分进行表面改性。

附图说明

图 1 是在本发明的表面改性方法中使用的金属模具和成形装置的概略构成图。

图 2 是本发明的实施方式中使用的压模的俯视图。

图 3 是图 2 所示的压模的 A—A 截面图。

图 4 是说明本发明的实施例 1 中的聚合物的表面改性方法的图。

图 5 是说明本发明的实施例 2 中的聚合物的表面改性方法的图。

图 6 是说明本发明的实施例 3 中的聚合物的表面改性方法的图。

图中，1 是金属模具；2 是超临界流体产生装置；3 是减压装置；5 是聚合物；11 是上金属模具；12 是下金属模；13 是压力活塞；14 是压模；51 是溶质；100 是成形装置。

具体实施方式

下面，使用附图对有关本发明的聚合物的表面改性方法的实施例进行说明，但本发明并不限于此。

实施例 1

[表面改性方法中使用的成形装置]

首先，就在本发明的表面改性方法中使用的成形装置，用图 1~3 进行说明。图 1 是在本发明的表面改性方法中使用的成形装置的概略构成图。成形装置 100 主要由装备有合模装置（压力活塞）的金属模具 1、超临界流体产生装置 2、用于调节导入到金属模具 1 内的超临界流体压力的减压装置 3 构成。

金属模具 1 主要由上金属模具 11、下金属模具 12、压力活塞 13 和压模 14 构成。在上金属模具 11 的下面，表面设置了凹凸图案的压模 14 被固定成凹凸图案形成面朝着下金属模具 12 的方向。在压模 14 的固定中，使用压模支持物 15，使压模 14 的外周部分压在上金属模具 11 的下面，来固定压模 14。另外，在下金属模具 12 的上面的与压模夹具 15 对置的位置上形成有凹部 12a，通过使上金属模具 11 的下面和下金属模具 12 的上面相互接触，在金属模具 1 内部构成空间 16。另外，下金属模具 12 的凹部 12a 形成为其外侧部分低一等级，以免上金属模具 11 和下金属模具 12 接触时与压模支持物 15 相互妨碍。

另外,在下金属模具12上,从下金属模具12的上面凹部12a到下面,设置空洞部(圆柱体)12b,在该空洞部12b内配置相对上金属模具11上下运动的压力活塞13。在压力活塞13的外周,设置与空洞部12b的内壁接触的多个O形环13a,密闭在金属模具1构成的空间16的同时,可以使压力活塞13上下运动。另外,压力活塞13使用由超临界流体产生装置2产生的超临界流体进行上下运动。对于控制该压力活塞13的方法,在后面描述。

在上金属模具11的侧面设置用于将超临界流体导入到金属模具1内的导入口17。另外从导入口17到上金属模具11的下面中央部分,设置用于流入超临界流体的流道17a。流道17a中的金属模具11下面侧的开口部分与设置在后述的压模14上的导入孔14a连通。在下金属模具12的侧面设置用于将超临界流体导入到金属模具1内的导入口18。另外,从导入口18到下金属模具12的凹部12a,特别是凹部12的低一等级的部分,设置用于流入超临界流体的流道18a。由此,可以有效地将在超临界流体产生装置2产生的超临界流体导入到在金属模具1内构成的空间16中。而且,在下金属模具12的侧面设置用于将超临界流体导入到下金属模具12的空洞部12b中的导入口19。另外,从导入口19到空洞部12b,设置用于流入超临界流体的流道19a。在流道19a的空洞部侧的开口部分与由设置在上述压力活塞13上的多个O形环13a构成的空间连通。由此,从导入口19通过流道19a导入到空洞部12b内的超临界流体不会泄漏到在金属模具1内构成的空间16和金属模具1外部。

本实施例的压模14的形状如下。图2是压模14的俯视图,图3是关于该俯视图的A—A截面图。压模14使用厚度1mm的矩形的镍制压模。在本实施例中使用的压模14的表面形成的图案如后面所述,是用于评价聚合物的表面改性状态的图案。该评价用图案形成如下的形状。如图2和图3所示,在压模14的中央部分设置用于导入超临界流体的导入孔14a。导入孔14a的直径为0.4mm。在压模14的表面形成有以导入孔14a为中心,分别在规定的方向(为X方向)和与该方向(X方向)正交的方向(为Y方向)延伸的宽0.1mm的槽14c和14d。槽14c和14d的长度分别为20mm和4mm。在槽14c的+Y方向的顶部,形成直径10mm的圆形凹部14f。另外,从槽14d向-Y方向,形成与槽14c平行的多个槽14e。槽14e在槽14c的两侧对称地在+X

方向和一X方向以1mm间隔分别形成2个。槽14e的长度分别为10mm，宽度分别为0.1mm。而且，槽14c、14d、14e的深度和圆形凹部14f的深度均为30 μ m。除此之外，考虑到在形成图案的槽内部也可以充分扩散超临界流体，槽14c和槽14d的交叉部分在从槽（图案）形成表面至深30 μ m处形成有直径1.0mm的圆形凹部14b。

返回到图1，超临界流体产生装置2主要由增压泵构成。另外，减压装置3主要由减压阀30和31、开放阀32和33、压力表34（表示压力值P1）和35（表示压力值P2）、以及阀36、37和38构成。超临界流体产生装置2和减压装置3由管道41连接，将超临界流体产生装置中产生的超临界流体提供给减压装置3。管道41分支成管道42和43。管道42经过减压阀30和用于将金属模具1内向大气开放的开放阀32，进一步分支为2个管道44和45。其中，分支的管道44经过压力表34和阀36，与上金属模具11的导入口17连接。另外，分支的管道45经过阀37与下金属模具12的导入口18连接。另一方面，管道43经过减压阀31、开放阀33、压力表35和阀38，与下金属模具12的导入口19连接。

[聚合物的表面改性方法]

其次，就使用上述成形装置的聚合物的表面改性方法，用图1和图4进行说明。在本实施例中，为了评价聚合物的表面改性状态，使用形成如图2所示的评价用图案的压模14，在聚合物5表面形成凹凸图案。

首先，在由玻璃化转移温度 T_g 约100℃的聚甲基丙烯酸甲酯树脂（旭化成工业（株）制，商品名：デルベツト560F）构成的聚合物表面上，涂布作为溶质的预先加热到60℃来软化的聚乙二醇（PEG）。聚乙二醇（PEG）的分子量为1000。然后，使用滑动台使该涂布面平滑。由此，得到预先在表面上涂布了溶质的聚合物。然后，如图1所示，在金属模具1的压力活塞13上面设置涂布了溶质的聚合物5，同时用螺栓紧固上金属模具11和下金属模具12来密闭金属模具1内部。

然后，将超临界流体如下导入金属模具1内的空间16。另外，在本实施例中，作为超临界流体，使用超临界态的二氧化碳（超临界二氧化碳）。调节减压装置3的减压阀30，使在超临界流体产生装置2中产生的温度50℃、压

力 25MPa 的超临界二氧化碳为压力 $P_1=20\text{MPa}$ 。超临界二氧化碳 55 的压力 P_1 稳定后, 保持该状态 3 分钟。然后, 打开阀 36, 经过上金属模具 11 的导入口 17、流道 17a 和压模 14 的导入孔 14a, 将经压力调节的超临界二氧化碳导入到在金属模具 1 内构成的空间 16 中并滞留(图 4(a))。与此同时, 打开阀 37, 经过下金属模具 1b 的导入口 18、流道 18a, 将超临界二氧化碳导入到金属模具 1 内的空间 16 中。此时, 压模 14 的图案形成面侧的表面和聚合物 5 表面的距离为 1mm。另外, 在金属模具 1 内, 用设置在上金属模具 11 和压力活塞 13 内部的温控器(例如, 热水循环型的温控器) 20 和 21, 可以对上金属模具 11 表面和压力活塞 13 表面进行温度调节。超临界流体通过与经温度调节的金属模具接触, 其温度和压力发生变化, 但本实施例中的上述超临界流体的温度和压力调节是表示导入金属模具前的状态。

如图 4(b) 所示, 超临界二氧化碳 55 经过溶质 51 而与聚合物 5 的表面全面接触, 从而聚合物 5 溶胀, 聚合物 5 的粘性降低而软化。与此同时, 在聚合物 5 的表面涂布的溶质 51 溶解在超临界二氧化碳 55 中, 与超临界二氧化碳 55 一起渗透到聚合物 5 表面(溶质渗透层 51')。然后, 如图 4(c) 所示, 使压力活塞(13, 参见图 1)上升, 压制聚合物 5。如图 1 所示, 可以使用减压装置 3 控制导入的超临界二氧化碳的压力而使压力活塞 13 上下运动。导入由减压装置 3 调节到压力 $P_2=20\text{MPa}$ 的超临界二氧化碳而使压力活塞 13 可动, 在升压至规定的压力后, 控制成保持该状态 2 分钟。另外, 压力活塞 13 的压制压力只要是能够对抗在金属模具 1 及压模 14 和聚合物 5 的界面滞留的二氧化碳的压力的压力即可。

然后, 通过打开图 1 所示的开放阀 32, 将金属模具 1 内的空间向大气开放。而且, 通过打开开放阀 33, 减压压力活塞 13 的压制压力, 使压力活塞 13 后退。然后, 从金属模具 1 中取出成形的聚合物 5。进一步, 在甲醇溶液中对整个聚合物 5 进行 10 分钟超声波清洗。由此, 如图 4(d) 所示, 可以得到在聚合物的表面形成有对应于压模 14 的凹凸图案 53 的凹凸图案 57 的同时, 其整个表面渗透了溶质的聚合物 5。另外, 凹凸图案 53 相当于图 2 所示的在压模 14 上形成的槽 14c 的图案。溶质高浓度渗透到聚合物内部, 因此可以使聚合物表面高功能化。另外, 在本实施例中, 使用聚乙二醇作为溶质,

因此所得聚甲基丙烯酸甲酯树脂的表面得以亲水化。

这里，滴落水滴来确认所得聚合物 5 的表面的湿润性的结果，相对于表面改性处理前的水的接触角为约 65° ，处理后的水的接触角为约 10° ，可以知道湿润性得以大幅度改善。另外，将处理后的聚合物在水中浸渍 24 小时后再度确认湿润性的结果，水的接触角几乎没有改变。而且，将处理后的聚合物在大气中放置 1 个月后确认湿润性的结果，水的接触角为 15° ，可以知道在一定时期能够维持良好的湿润性。

实施例 2

就使溶质选择性地仅渗透聚合物表面的一部分的聚合物表面改性方法，用图 1 和 5 进行说明。除主要改变导入到在金属模具内构成的空间中的超临界二氧化碳的起始压力和压制成形聚合物的时刻之外，和上述实施例 1 同样地进行。

首先，如图 5 (a) 所示，在由预先涂布溶质 51 的聚合物 5 和在表面形成凹凸图案 53 的压模 14 构成的空间内，导入压力 $P1=5\text{MPa}$ 的惰性加压二氧化碳 55' 并滞留。加压二氧化碳 55' 的压力 $P1$ 稳定后，保持该状态 1 分钟。然后，使压力活塞 (13，参见图 1) 上升，如图 5 (b) 所示，使涂布了溶质 51 的聚合物 5 表面与压模 14 表面密合。由此，压模 14 的凹部 54 因聚合物 5 而呈封闭状态，凹部 54 内的压力急剧上升。与此同时，在凹部 54 内滞留的加压二氧化碳 55' 被进一步加压而成为超临界态 (超临界二氧化碳 55)，对聚合物 5 的溶剂性能和作为增塑剂的功能瞬时提高。另外，导入用减压装置 3 调节到 $P2=10\text{MPa}$ 的加压二氧化碳 55'，而使压力活塞 13 可动，升压至规定的压力后，控制成保持该状态 5 分钟。由此，如图 5 (c) 所示，软化的聚合物 5 流入到压模 14 的凹部 54 中，同时预先涂布的溶质 51 溶解并渗透到流入到凹部 54 内的聚合物 5 表面 (溶质渗透层 51')。另外，流入到凹部 54 内部分以外的聚合物 5 表面上的溶质 51，在聚合物 5 表面涂布后一直没有渗透到聚合物 5 内部。

然后，打开图 1 所示的开放阀 32，将金属模具 1 内的空间向大气开放。进而，打开开放阀 33，减压压力活塞 13 的压制压力，使压力活塞 13 后退。然后，从金属模具 1 取出成形的聚合物 5。进而，在甲醇溶液中，对整个聚

合物 5 进行 10 分钟超声波清洗。由此, 如图 5 (d) 所示, 可以得到在聚合物 5 表面形成有对应于在压模 14 表面形成的凹凸图案 53 的凹凸图案 57 的同时, 聚乙二醇仅渗透到其凸状部分的表面的即由用聚乙二醇进行表面改性的聚甲基丙烯酸甲酯树脂构成的聚合物 5。

这里, 在对应于压模 14 的圆形凹部 14f (参见图 2) 而形成的聚合物 5 的圆形凸部 (没有图示出) 附近滴落水滴来确认所得聚合物 5 的表面的湿润性的结果, 没有进行表面改性处理的表面部分的水的接触角为约 55° , 相对于此, 进行了表面改性处理的凸部表面的水的接触角为约 10° , 可以知道湿润性部分性地大幅度改善。另外, 将处理后的聚合物在水中浸渍 24 小时后再度确认湿润性的结果, 水的接触角几乎没有改变。而且, 将处理后的聚合物在大气中放置 1 个月后确认处理部分的湿润性的结果, 水的接触角为 13° , 可以知道在一定时期可以维持良好的湿润性。

实施例 3

就选择性地使溶质仅渗透到聚合物表面的一部分的另一方法, 用图 1 和 6 进行说明。除主要在将超临界二氧化碳导入到金属模具中之前密合聚合物和压模之外, 和上述实施例 1 同样地进行。

首先, 如图 6 (a) 所示, 使压力活塞 (13, 参见图 1) 上升, 使在表面涂布了溶质 51 的聚合物 5 表面与压模 14 表面密合。然后, 将调节到压力 $P1 = 20\text{MPa}$ 的超临界二氧化碳 55 导入到由压模 14 的凹部 54 和聚合物 5 构成的空间内并滞留。超临界二氧化碳 55 的压力 $P1$ 稳定后, 保持该状态 3 分钟。超临界二氧化碳在压模 14 的凹部 54 内滞留, 因此如图 6 (b) 所示, 软化的聚合物 5 流入到压模 14 的凹部 54 中, 同时预先涂布在流入到压模 14 的凹部 54 内的聚合物 5 表面的溶质 51 溶解在超临界二氧化碳中并渗透到聚合物 5 (溶质渗透层 51')。相对于此, 没有流入到凹部 54 内的部分的聚合物表面上的溶质 51, 在聚合物 5 表面涂布后一直没有渗透到聚合物 5 内部。

然后, 打开图 1 所示的开放阀 32, 将金属模具 1 内的空间向大气开放。而且, 打开开放阀 33, 减压压力活塞 13 的压制压力, 使压力活塞 13 后退。然后, 从金属模具 1 中取出成形的聚合物 5 (图 6 (c))。进而, 在甲醇溶液中对整个聚合物 5 进行 10 分钟超音波清洗。由此, 如图 6 (d) 所示, 可以

得到在聚合物 5 表面形成有对应于在压模 14 表面形成的凹凸图案的凹凸图案 57 的同时, 作为溶质的聚乙二醇仅渗透到该凸状部分的表面的即由用聚乙二醇进行表面改性的聚甲基丙烯酸甲酯树脂构成的聚合物 5。

这里, 在对应于压模 14 的圆形凹部 14f (参见图 2) 形成的聚合物 5 的圆形凸部 (没有图示出) 附近滴落水滴来确认所得聚合物 5 的表面的湿润性的结果, 没有进行表面改性处理的表面部分的水的接触角为约 58° , 相对于此, 进行了表面改性处理的凸部表面的水的接触角为约 10° , 可以知道湿润性部分性地大幅度改善。另外, 将处理后的聚合物在水中浸渍 24 小时后再度确认湿润性的结果, 水的接触角几乎没有改变。而且, 将处理后的聚合物在大气中放置 1 个月后确认处理部分的湿润性的结果, 水的接触角为约 12° , 可以知道在一定时期可以维持良好的湿润性。

上述实施例中的金属模具的形状是任意的, 可以使用在以往压制成形等中使用的金属模具。另外, 将聚合物和超临界流体导入到金属模具内后, 作为用于维持金属模具的密闭状态的手段, 可以使用任意的手段, 可以使用螺栓紧固和旋转式盖密封机构等。另外, 也可以采用在压制成形机上安装金属模具, 以压制力密封接合面的方法等。

在上述实施例中, 金属模具的温度是任意的, 但是将聚合物与超临界流体接触而渗透涂布到聚合物表面的溶质时, 优选将金属模具温度控制为比聚合物的玻璃化转移温度低 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度的温度。另外, 也可以从金属模具内减压开放超临界流体后, 使金属模具上升到聚合物的玻璃化转移温度以上, 而更加确实地转印安装在金属模具上的压模上的微细图案。之后, 使金属模具温度下降而冷却聚合物后, 从金属模具取出聚合物。

在上述实施例中, 压力活塞的驱动力使用了超临界流体, 但也可以使用干燥空气、氮气等加压气体。另外, 也可以使用电动式或油压式的压力活塞。

在上述实施例中, 使用了用于在聚合物表面形成凹凸图案的压模, 但也可以不使用压模, 而直接使用在表面上形成有凹凸图案的金属模具。

产业上的利用可能性

通过使用本发明的聚合物的表面改性方法, 可以得到例如表面被改性为部分性亲水化等的用于 μ -TAS 或生物芯片等的聚合物。

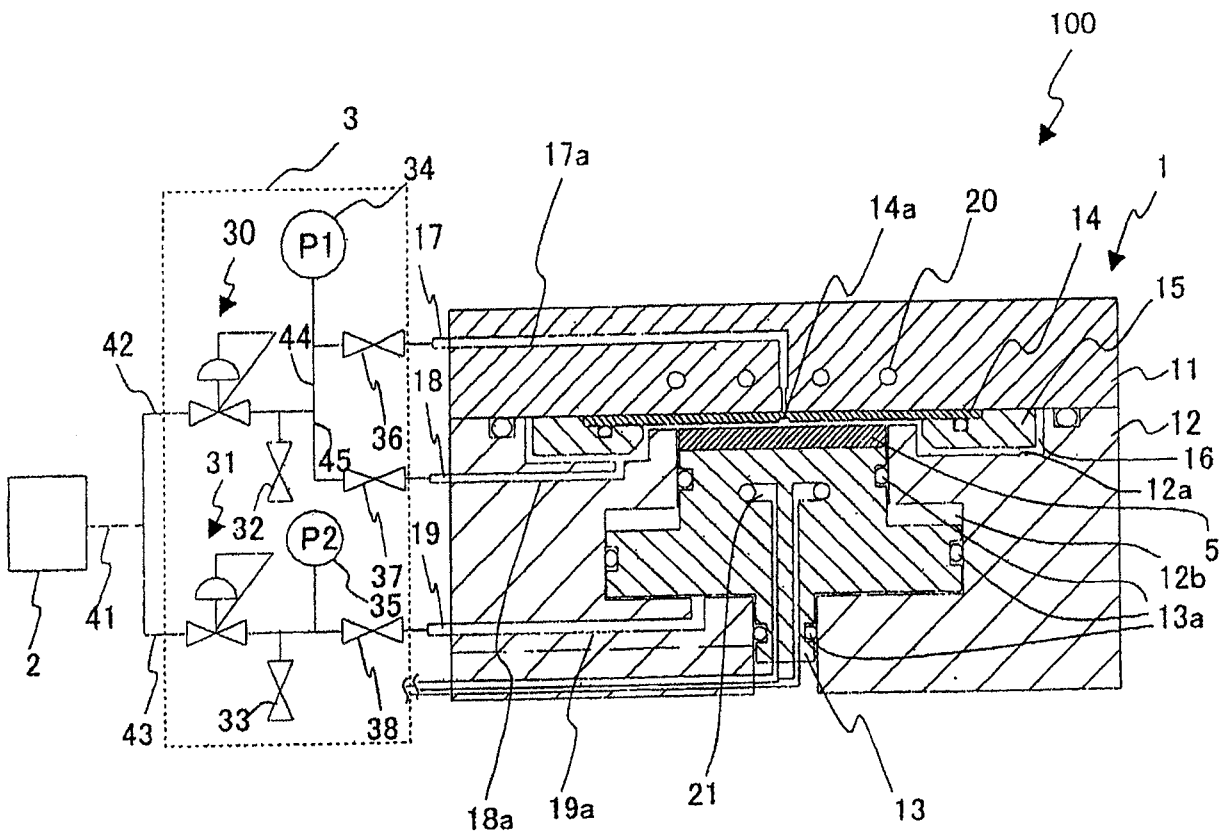


图 1

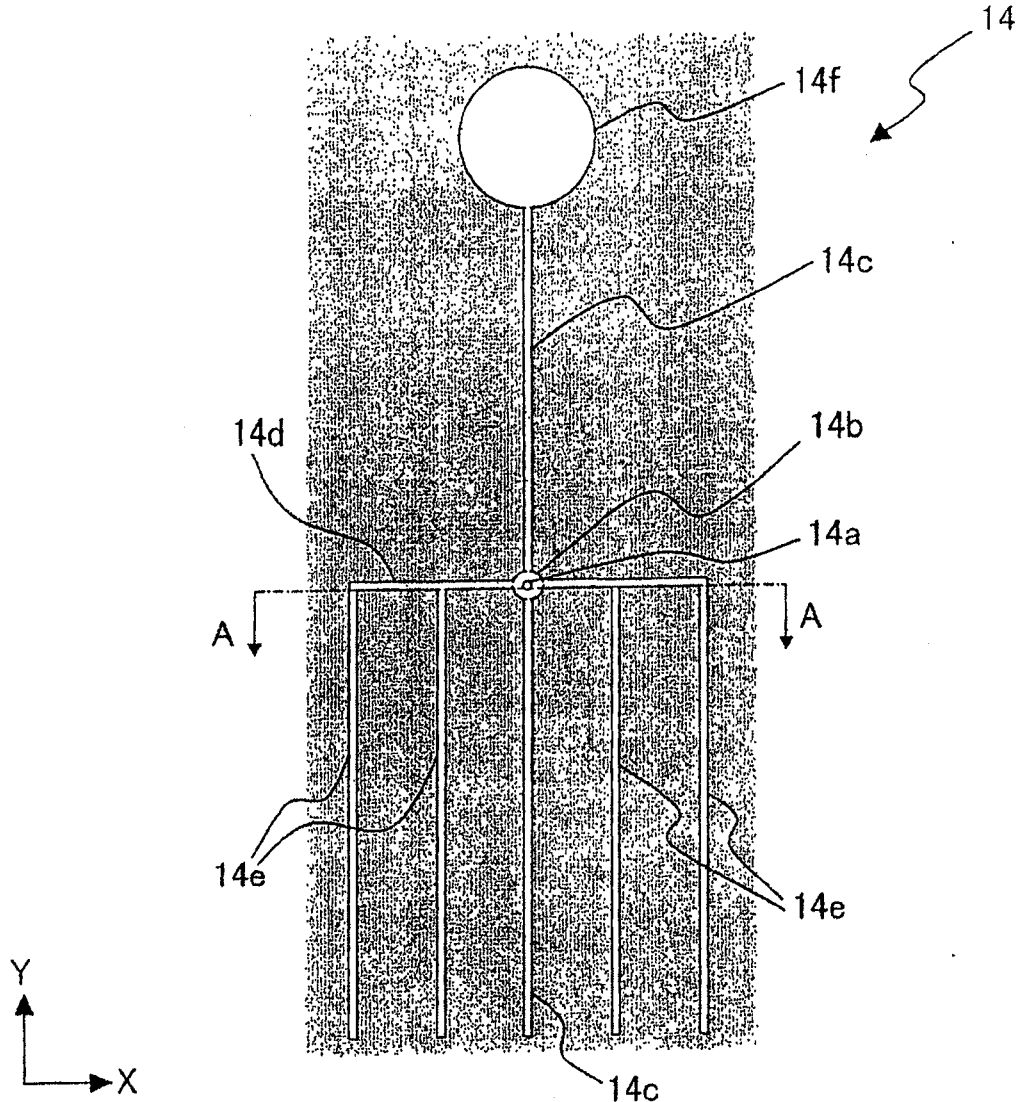


图 2

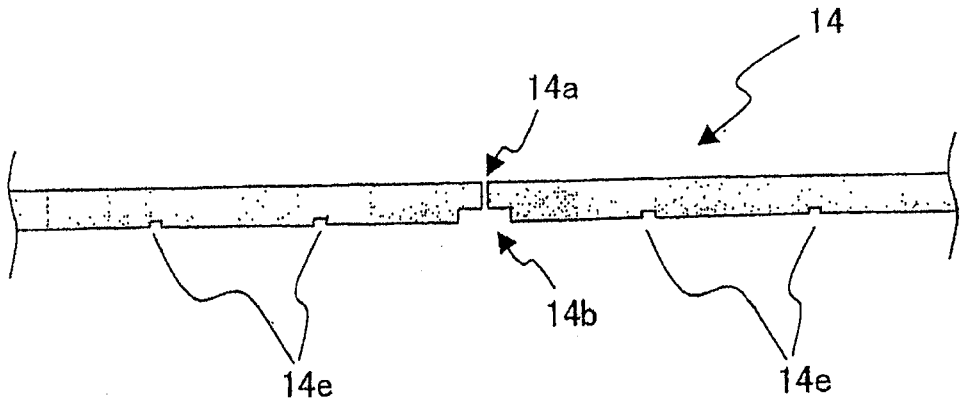


图 3

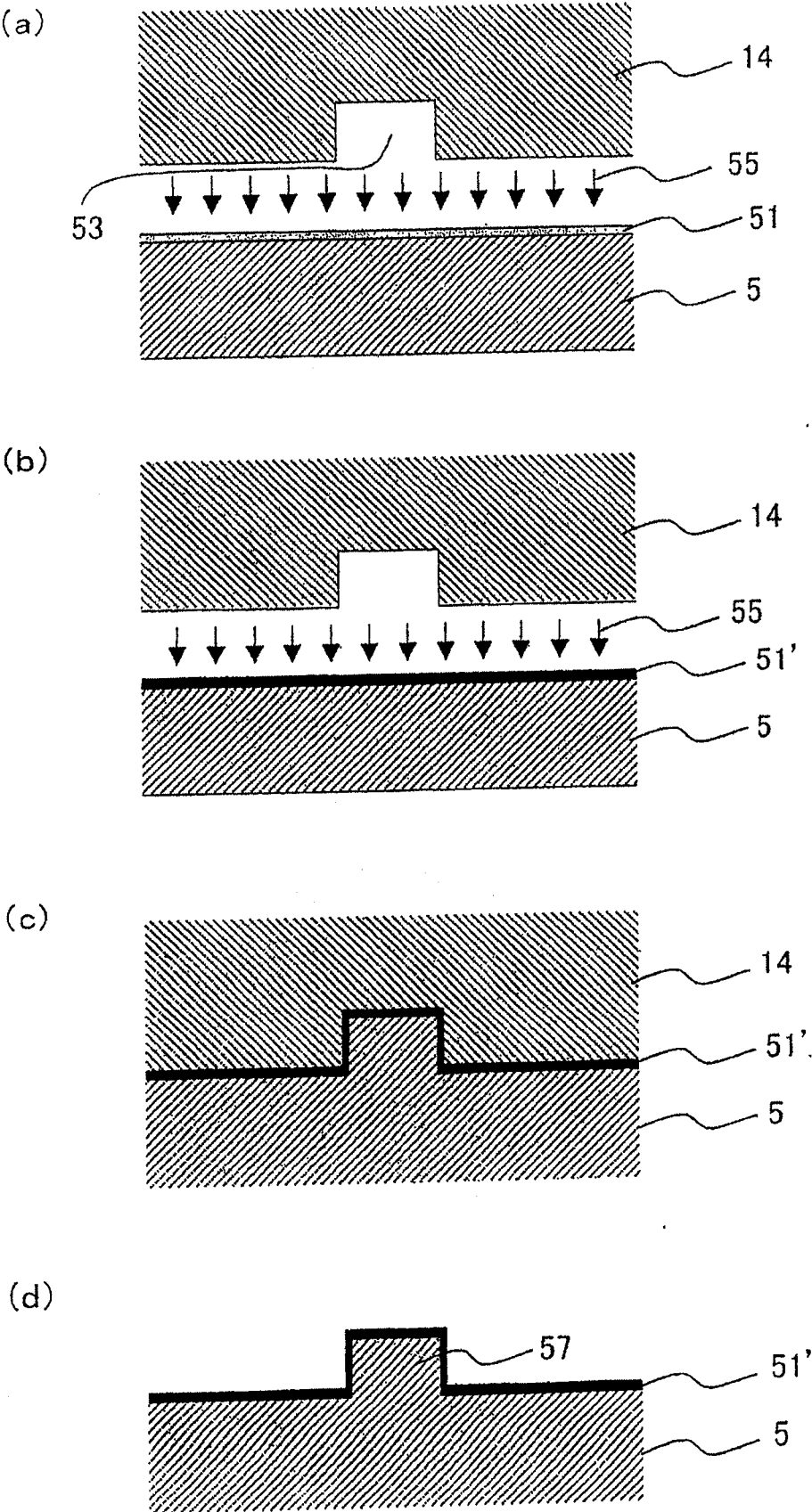


图 4

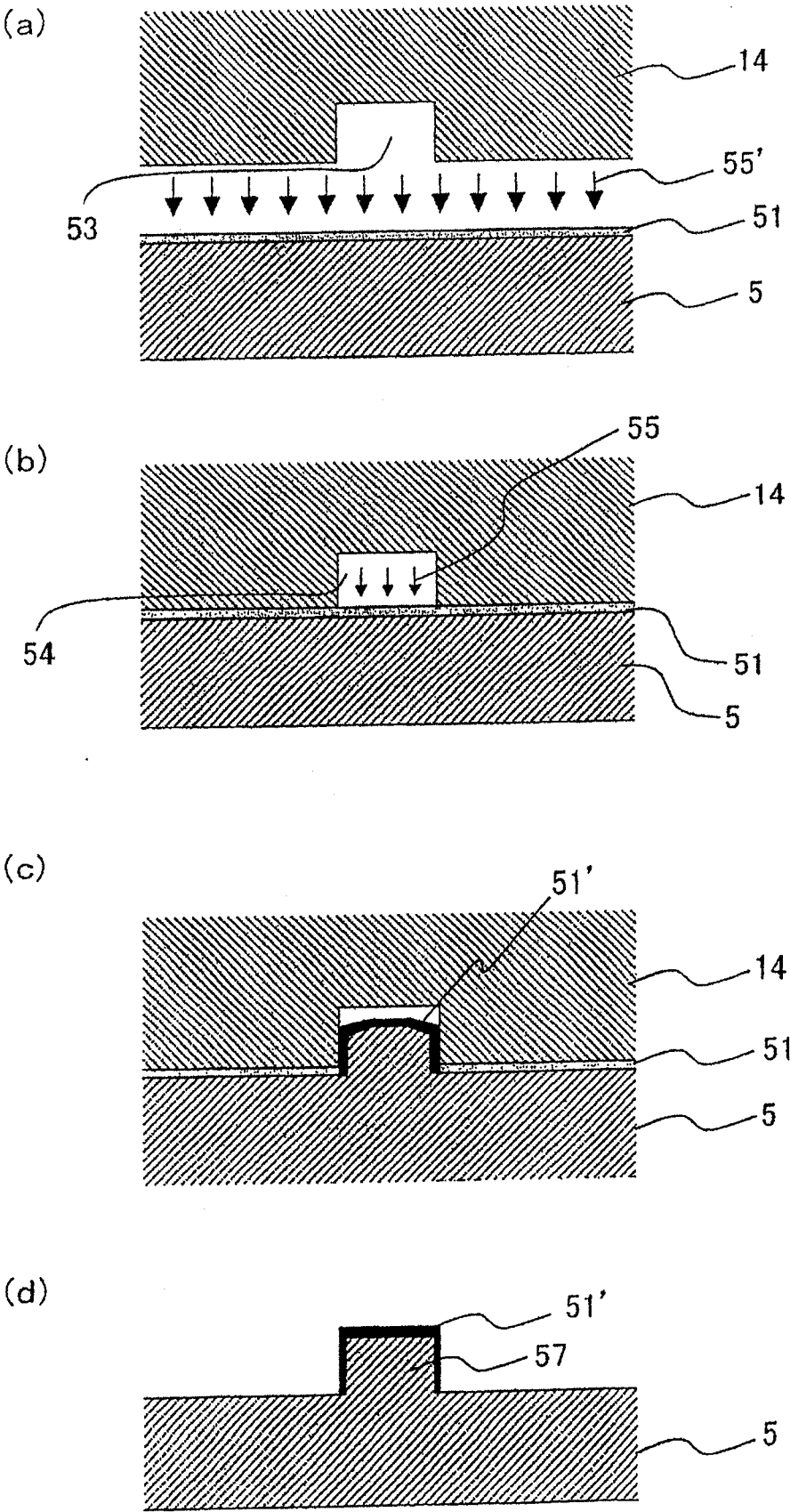


图 5

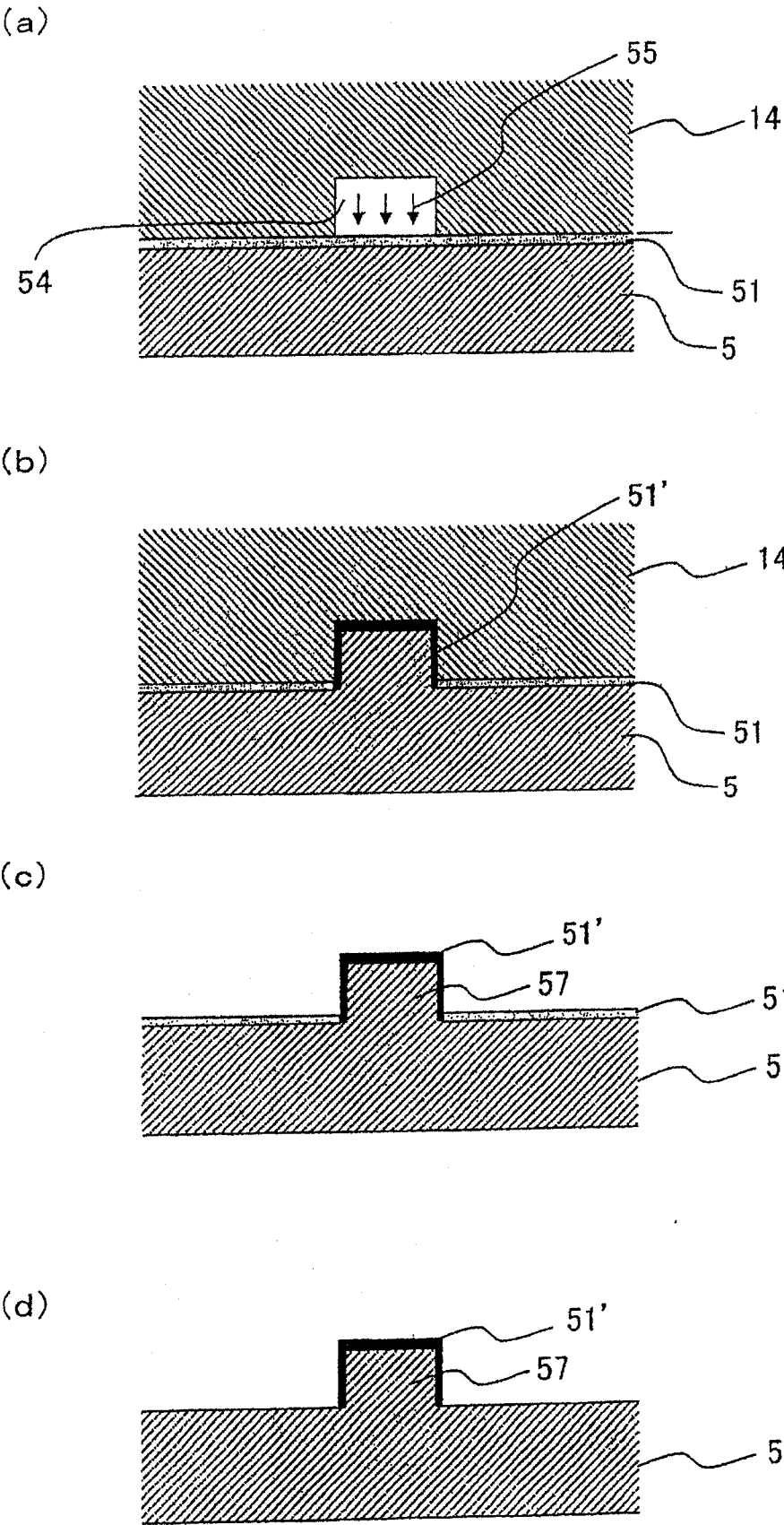


图 6