



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101440168 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200710177704. 6

(22) 申请日 2007. 11. 20

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100080 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 马光辉 曲剑波 苏志国 卫强

(51) Int. Cl.

C08J 7/12 (2006. 01)

C08L 25/04 (2006. 01)

G01N 30/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1872889 A, 2006. 12. 06, 全文.

JP 平 5-202333 A, 1993. 08. 10, 全文.

CN 1424127 A, 2003. 06. 18, 全文.

JP 平 1-038448 A, 1989. 02. 08, 全文.

陈志明等. 大孔 PS-PVC 互贯树脂的合成. 《水

处理技术》. 1985, 第 11 卷 (第 2 期), 第 16-19 页.

杨吉等. PVA-g-PS 复合微球的制备与粒径控制研究. 《化学研究与应用》. 2006, 第 18 卷 (第 4 期), 第 376-379 页.

审查员 孙悦健

权利要求书 2 页 说明书 6 页

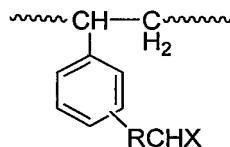
(54) 发明名称

一种表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品

(57) 摘要

一种表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品,其特征是在聚苯乙烯表面通过稳定的化学键接枝偶联了一层亲水性大分子聚乙烯醇 (PVA),特别是对超大孔聚苯乙烯微球表面亲水改性。本发明的具体步骤包括:(1) 在有机溶剂中,在酸性催化剂作用下利用 Friedel-Crafts 反应将聚苯乙烯的苯环卤乙酰化或卤甲基化,接上活性基团卤乙酰基或卤甲基;(2) 在碱性条件和相转移催化剂作用下,利用 Williamson 醚化反应将亲水性 PVA 通过醚键偶联到聚苯乙烯表面。本发明的优点是操作简单、条件温和,亲水镀层稳定不易脱落,并且富含羟基,在生物技术尤其是色谱分离领域有很大应用潜力。

1. 一种对聚苯乙烯材料表面进行亲水改性的方法,包括如下步骤:
  - a. 将聚苯乙烯的苯环经 Friedel-Crafts 反应得到具备下述通式的物质 A,



其中,R 为 C = O 或 H, X 为 Cl 或 Br。

- b. 在碱性物质存在条件下,将所得的 A 与相转移催化剂加入到溶有 PVA 的有机溶剂中,使 PVA 与聚苯乙烯通过醚键偶联,PVA 的偶联量在 0.8-1.0mg/m<sup>2</sup> 范围内。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的聚苯乙烯为交联聚苯乙烯。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的聚苯乙烯为交联聚苯乙烯微球或者聚苯乙烯板。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的物质 A 的功能基团 RCHX 为卤乙酰基或卤甲基。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的物质 A 的功能基团 RCHX 为氯乙酰基或氯甲基。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的 PVA 分子量范围为 2k ~ 95K。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的 PVA 分子量范围为 5-25K。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的碱性物质选自叔丁基醇钾、丁基锂、氨基钠、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钾和氯化钠中的一种或者几种。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中物质 A 中 X 与碱的用量摩尔比为 1 ~ 20。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中物质 A 中 X 与碱的用量摩尔比为 5 ~ 10。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的有机溶剂选自于 N, N- 二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的一种或者几种。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的步骤 b 中的反应时间为 1 ~ 100h,反应温度 0 ~ 100°C。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的步骤 b 中的反应时间为 24 ~ 36h,反应温度 50 ~ 70°C。
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的相转移催化剂选自于四丁基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵和四丁基碘化铵中的一种或者几种。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中物质 A 中 X 与相转移催化剂的用量摩尔比为 0.01 ~ 1。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中物质 A 中 X 与相转移催化剂的用量摩尔比为 0.1 ~ 0.5。
17. 根据权利要求 1 所述的表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法制备的产品,其特征是聚苯乙烯材料表面包括微球孔道内表面接枝偶联了一层富含羟基的亲水性 PVA 分子链,可

用于进一步改性或衍生。

18. 根据权利要求 1 所述的方法制备的聚苯乙烯大孔微球亲水改性的产品,其特征是微球的外表面和孔道内表面偶联一层富含羟基的亲水性大分子 PVA,进一步衍生后可作为快速分离生物大分子的色谱介质。

## 一种表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品。特别是对超大孔聚苯乙烯微球表面亲水改性,得到的产品特征是内部为高强度的疏水多孔骨架,表面(包括孔道内表面)偶联一层富含羟基的亲水性大分子聚乙烯醇(PVA),进一步衍生后作为快速分离蛋白质等生物大分子的灌注色谱介质。属于高分子微球功能改性领域。

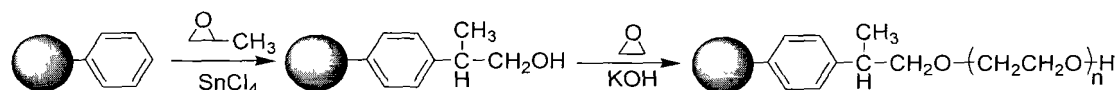
### 背景技术

[0002] 在很多生物技术应用中都存在着蛋白质等生物大分子在疏水表面的非特异性吸附问题。比如固相诊断中抗体和抗原在 96 孔板的吸附会导致检测精度下降,色谱分离中蛋白在介质上的非特异性吸附会造成谱带变宽以及样品损失等 (Analytical Biochemistry, 1980, 105 :375 ~ 383 ;Journal of Chromatography, 1988, 445 :1 ~ 11)。另外,细胞、细菌以及高等生物在材料表面吸附形成蛋白层也是生物污染的主要原因。疏水作用是疏水材料对蛋白非特异性吸附的最主要因素 (Journal of colloid and interface Science, 1989, 132 :176-187),增加材料的亲水性将会大大降低蛋白的吸附量。因此对疏水材料进行表面亲水改性是一种降低蛋白非特异性吸附的理想方法。

[0003] 聚苯乙烯材料由于其良好的机械性能和化学稳定性,亲水改性后在生物及分析分离领域有着广泛应用。常用的改性方法有两种:物理吸附镀层亲水性材料和化学偶联镀层亲水性材料。物理吸附镀层通常是在聚苯乙烯材料表面吸附一层亲水/疏水两亲性聚合物,然后进行交联,吸附类型多属于 Langmuir 型。两亲性聚合物主要有 PVA,疏水改性多糖,聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烷嵌断共聚物等。物理吸附镀层后虽然材料表面的亲水性得到有效提高,抑制了蛋白的非特异性吸附。但是镀层容易脱落,特别是处于蛋白溶液当中时,这限制了材料的重复利用次数,特别是作为色谱分离介质时影响很大。

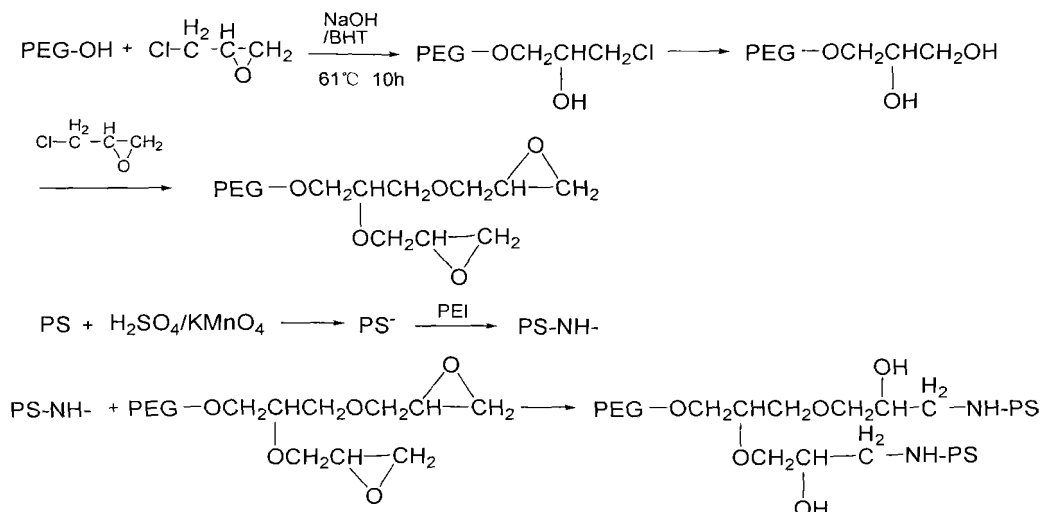
[0004] 相比物理吸附法,化学偶联法接枝亲水性高分子的报道较少,已有的文献中,较多的是聚苯乙烯微球表面偶联聚乙二醇(PEG)的报道。聚苯乙烯改性首先要通过 Friedel-Crafts 反应在聚苯乙烯的苯环上接上活泼基团(-CH<sub>2</sub>Cl, -OH, -COOH, -COCH<sub>2</sub>Cl, -NH<sub>2</sub>等),然后再利用这些活泼基团进一步改性。Lee Yoon-Sik(U. S. Patent 5, 466, 758(1995).)等人发明了一种制备具有 β 羟基聚苯乙烯(PS-PO)的简便方法,并在此基础上制备出接枝 PEG 的聚苯乙烯微球。合成路线如下:

[0005]



[0006] Holmberg 等人研究了接枝分支型 PEG 和线型 PEG 的聚苯乙烯对降低人纤维蛋白原吸附能力的影响 (Journal of biomedical materials research, 1992, 26 :779 ~ 790)。结果表明,分支型和线型 PEG(分子量在 1500 ~ 20000)都能明显降低蛋白的吸附量,分支型 PEG 与线性 PEG 相比没有预想中明显优势,作者用体积排阻色谱证明了在水中分支型和线型 PEG 的排阻体积没有不同。反应示意图如下:

[0007]

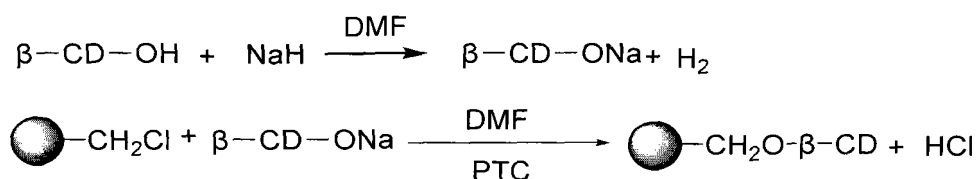


[0008] 上述两个方法都属于在聚苯乙烯表面接枝 PEG，能有效降低蛋白质的非特异性吸附作用。但是接枝后一条 PEG 链只含一个羟基，如果材料需要进一步改性会受到限制，比如改性后微球进一步衍生成离子交换色谱、亲和色谱介质等。

[0009] 毛陆原等（功能高分子学报，1997，10：205～212）制备了一种表面固载环糊精的聚苯乙烯微球，以 DMF 为溶剂，碘化钾和四丁基溴化胺做相转移催化剂（Phase transfer catalyst, PTC），使  $\beta$ -环糊精在氢氧化钠或氢化钠存在下与氯甲基聚苯乙烯微球发生亲核取代反应。反应路线如下：

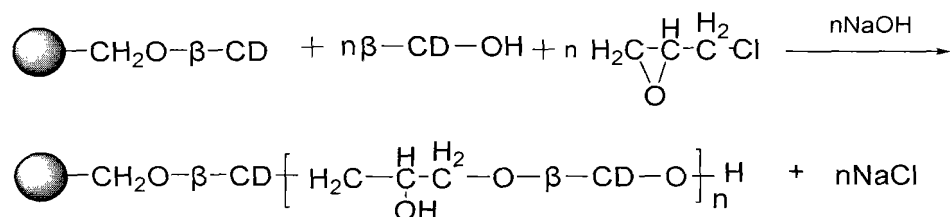
[0010] 第一步：同载化反应路线

[0011]



[0012] 第二步：接枝反应路线

[0013]



[0014] 他们考察了  $\beta$ -环糊精共聚物对苯酚、对氯苯酚、邻氯苯酚的包合识别性能，结果表明包合作用对位 > 邻位 > 苯酚。这种  $\beta$ -环糊精共聚物属于低聚物，不能有效覆盖聚苯乙烯的疏水表面，不适合作为生物大分子分离基质。

[0015] 本发明提供了一种有效的表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品，在前人工作（离子交换与吸附，2005，21（4）：289～296；成都科技大学学报，1993，76（6）：44～50）的基础上（聚苯乙烯卤甲基化或卤乙酰化），将亲水性大分子聚乙烯醇成功偶联到超大孔聚苯乙烯微球表面，不但有效降低了蛋白质的非特异吸附作用，而且改性后的微球富含羟基，

可以进一步采用传统方法衍生成各种色谱分离介质。

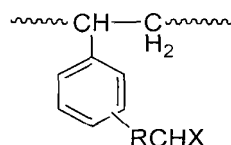
### 发明内容

[0016] 本发明利用 Williamson 醚化反应原理,目的是在聚苯乙烯表面均匀偶联一层亲水性物质。普通聚苯乙烯材料改性后能够有效降低蛋白质的吸附,在生物应用领域有很大价值;超大孔聚苯乙烯微球改性后是一种很好的生物大分子色谱分离基质,进一步衍生后在蛋白质快速分离纯化领域具有很大的潜力和优势。

[0017] 本发明提出了一种表面亲水改性聚苯乙烯材料的方法及产品,包括如下步骤:

[0018] a、在酸性催化剂作用下,利用 Friedel-Crafts 反应将聚苯乙烯的苯环卤乙酰化或卤甲基化,得到具备下述通式的物质 A:

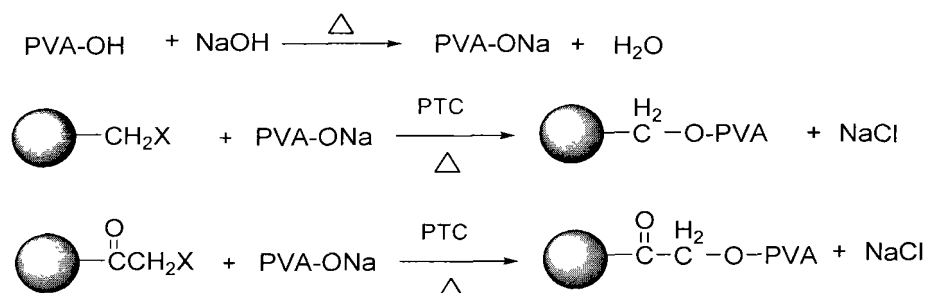
[0019]



[0020] 其中 R 可为 C = O, H, X 可为 Cl, Br。A 的功能基团 RCHX 为卤乙酰基或卤甲基,优选氯乙酰基或氯甲基。

[0021] b、在碱性物质存在条件下,将所得的 A 与适量 PTC 加入到溶有 PVA 的有机溶剂中,使 PVA 与聚苯乙烯通过醚键偶联。当碱性物质为氢氧化钠时化学反应式如下:

[0022]



[0023] 本发明所述改性反应的步骤 a 中的聚苯乙烯为交联聚苯乙烯,优选为交联聚苯乙烯微球或者聚苯乙烯板。

[0024] 当步骤 a 完成时,将反应液在无水状态下抽滤,分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌,再次过滤并用去离子水洗至中性,最后再用无水乙醇洗涤过滤,在真空烘箱中干燥后进行第二步反应。

[0025] 本发明所述改性反应的步骤 b 是关键反应。如果控制不好,既可能导致聚乙烯醇分子链间脱水,交联成团后包裹在聚苯乙烯表面,也可能造成 PVA 偶联量太低无法充分覆盖聚苯乙烯疏水表面。理想的 PVA 的偶联量在  $0.8 \sim 1.0 \text{ mg/m}^2$  范围内。

[0026] 本发明所述改性反应步骤 b 中 PVA 是一种关键材料,文中提到的 PVA2K 和 PVA22K 醇解度分别为 75% 和 87 ~ 89%,购于 Acros Organics 公司;PVA9k ~ 10k 和 PVA13K ~ 23K 醇解度分别为 80% 和 87 ~ 89%,购于 Sigma-Aldrich 公司。PVA 后面的数字代表分子量,如 2K 表示分子量为 2000。

[0027] 本发明并不局限于给定的几种关键材料来源,PVA 分子量范围可为 2k ~ 95K,优选

为 5-25K。

[0028] 本发明所述改性反应的步骤 b 中所用的有机溶剂是 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO), 使用前必须经过干燥脱水处理, 否则会严重影响反应效果。

[0029] 本发明所述步骤 b 中所用的碱性物质为选自叔丁基醇钾、丁基锂、氨基钠、氢氧化钾、氢氧化钠、氢化钾和氢化钠中的一种, 优选氢氧化钾和氢氧化钠。碱量与物质 A 中 X 的物质的量比为 1 ~ 20, 优选 5-10。

[0030] 本发明所述改性反应的步骤 b 中所用的相转移催化剂是四丁基溴化铵 (TBAB)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、十六烷基三甲基氯化铵 (CTMAC)、四丁基硫酸氢铵 (TBSB)、四丁基碘化铵 (TBAI)。物质 A 中 X 与相转移催化剂的用量摩尔比为 0.01 ~ 1, 优选为 0.1 ~ 0.5。

[0031] 本发明所述改性反应的步骤 b 中所用 PVA 的浓度范围是 1 ~ 50mg/ml, 最佳范围是 8 ~ 15mg/ml。

[0032] 本发明所述改性反应的步骤 b 中所需反应时间范围 1 ~ 100h, 为保证卤乙酰基 / 卤甲基反应充分, 优选反应时间 24 ~ 36h; 反应温度 0 ~ 100°C, 优选 50 ~ 70°C。

[0033] 本发明所述改性反应的步骤 b 中 PVA 分子链与卤乙酰化 / 卤甲基化聚苯乙烯以醚键连接, 偶联方式与文献中端基接枝 PEG 不同, 属于侧链接枝偶联, 有利于形成均匀镀层。

[0034] 当步骤 b 完成时, 将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥。

[0035] 本发明所述的固体产物是表面接枝偶联了 PVA 的交联聚苯乙烯, 特别是表面偶联 PVA 的超大孔聚苯乙烯微球。

[0036] 本发明产生的技术效果: 在聚苯乙烯表面均匀偶联了一层 PVA 高分子, 镀层通过稳定的化学键连接, 使聚苯乙烯表面的亲水程度大大提高, 对蛋白的非特异性吸附能力得到很大降低。

[0037] 本发明的聚苯乙烯材料亲水改性方法, 可得到一种新的聚苯乙烯改性材料, 在生物技术和色谱分离中具有重要的应用价值。

## 具体实施方式

[0038] 实施例一

[0039] A 聚苯乙烯的氯乙酰化反应

[0040] 50ml 烧瓶中加入 0.8g 普通聚苯乙烯板, 20ml 二氯甲烷, 无水三氯化铝 1.2g, 磁子搅拌, 溶液变成黄色, 然后滴加氯乙酰氯 0.8ml, 30°C 油浴反应 5h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。

[0041] 干燥后的氯乙酰化聚苯乙烯用氢氧化钠熔融法测定氯含量, 红外光谱 (FTIR) 分析表明, 样品与反应前相比在  $1683\text{cm}^{-1}$  出现强的与苯环相连的羰基伸缩振动吸收峰, 在  $645\text{cm}^{-1}$  处出现了一个很强的氯原子 ( $-\text{Cl}$ ) 伸缩振动峰。B 氯乙酰化聚苯乙烯偶联 PVA

[0042] 用 5ml DMF 将上述得到氯乙酰化聚苯乙烯 0.6g 溶胀过夜, 加入 35ml PVA2K 的 DMF 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为 20mg/ml, 在搅拌状态下依次加入四丁基溴化铵 0.4g, 氢氧化钠 0.8g, 70°C 油浴反应 24h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除

去改性聚苯乙烯表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥。FTIR 分析表明在  $3433\text{cm}^{-1}$  处的出现很强的羟基吸收峰; 在  $1114\text{cm}^{-1}$  处出现了 C-O-C 非对称伸缩振动吸收峰; 在氯乙酰化聚苯乙烯红外光谱中  $645\text{cm}^{-1}$  处很强的 C-Cl 伸缩振动峰已经消失, 上述这三处变化都表明 PVA 已经成功地偶联到聚苯乙烯微球上。

[0043] 实施例二

[0044] A 聚苯乙烯的氯乙酰化反应

[0045] 50ml 烧瓶中加入 0.8g 聚苯乙烯微球, 24ml 二硫化碳, 无水三氯化铝 1.06g, 磁子搅拌, 溶液变成黄色, 然后滴加氯乙酰氯 0.3ml,  $50^{\circ}\text{C}$  油浴反应 3h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。改性后微球氯含量为 12.02%。

[0046] B 氯乙酰化聚苯乙烯偶联 PVA

[0047] 用 5ml DMF 将上述得到氯乙酰化聚苯乙烯微球 1.0g 溶胀过夜, 加入 35ml PVA9K ~ 10K 的 DMF 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为  $20\text{mg/ml}$ , 在搅拌浆搅拌状态下依次加入四丁基碘化铵 0.76g, 氢氧化钾 1.15g,  $70^{\circ}\text{C}$  油浴反应 24h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯微球表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥, 得到的微球羟基含量  $4.212\text{mmol/g}$  干球, PVA 偶联量为  $0.59\text{mg/m}^2$  干球。

[0048] 实施例三

[0049] A 聚苯乙烯的溴乙酰化反应

[0050] 50ml 烧瓶中加入 1g 聚苯乙烯微球, 24ml 二硫化碳, 无水三氯化铝 1.5g, 磁子搅拌, 溶液变成黄色, 然后滴加溴乙酰溴 0.4ml,  $50^{\circ}\text{C}$  油浴反应 3h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。改性后微球溴含量为 25.54%。

[0051] B 溴乙酰化聚苯乙烯偶联 PVA

[0052] 用 5ml DMF 将上述得到溴乙酰化聚苯乙烯微球 0.6g 溶胀过夜, 加入 35ml PVA22K 的 DMF 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为  $10\text{mg/ml}$ , 在搅拌浆搅拌状态下依次加入十六烷基三甲基溴化铵 0.44g, 氢氧化钾 1.10g,  $70^{\circ}\text{C}$  油浴反应 24h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯微球表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥, 得到的微球羟基含量  $3.867\text{mmol/g}$  干球, PVA 偶联量为  $0.86\text{mg/m}^2$  干球。

[0053] 实施例四

[0054] A 聚苯乙烯的氯甲基化反应

[0055] 250ml 烧瓶中加入 10g 聚苯乙烯微球, 70ml 氯甲醚, 搅拌浆搅拌,  $25^{\circ}\text{C}$  恒温 1h, 投入无水氯化锌 8g, 溶液变成棕褐色, 然后开始升温,  $50^{\circ}\text{C}$  油浴反应 10h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。改性后微球氯含量为 19.28%。

[0056] B 氯甲基化聚苯乙烯偶联 PVA

[0057] 用 50ml DMF 将上述得到氯甲基化聚苯乙烯微球 5g 溶胀过夜, 加入 250ml PVA22K 的 DMF 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为  $15\text{mg/ml}$ , 在搅拌浆搅拌状态下依次加入四丁基硫酸氢铵 4.61g, 氢氧化钠 8.70g,  $70^{\circ}\text{C}$  油浴反应 24h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯微球表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥, 得到的微球羟



基含量 3.837mmol/g 干球, PVA 偶联量为 0.98mg/m<sup>2</sup> 干球。

[0058] 实施例五

[0059] A 聚苯乙烯的氯甲基化反应

[0060] 100ml 烧瓶中加入 2g 聚苯乙烯微球, 40ml 二氯甲烷, 1,4-二氯甲氧基丁烷 10ml, 搅拌浆搅拌使白球充分溶胀, 再加入无水四氯化锡 3ml, 40℃油浴反应 6h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。改性后微球氯含量为 16.8%。

[0061] B 氯甲基化聚苯乙烯偶联 PVA

[0062] 用 5ml DMF 将上述得到氯甲基化聚苯乙烯微球 0.6g 溶胀过夜, 加入 35ml PVA13K ~ 23K 的 DMSO 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为 10mg/ml, 在搅拌浆搅拌状态下依次加入四丁基碘化铵 0.53g, 氢氧化钠 0.91g, 70℃油浴反应 24h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯微球表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥, 得到的微球羟基含量 4.012mmol/g 干球, PVA 偶联量为 1.01mg/m<sup>2</sup> 干球。

[0063] 实施例六

[0064] A 聚苯乙烯的溴乙酰化反应

[0065] 250ml 烧瓶中加入 10g 聚苯乙烯微球, 150ml 二氯甲烷, 无水三氯化铝 19.5g, 搅拌浆搅拌, 溶液变成黄色, 然后滴加溴乙酰溴 8.5ml, 50℃油浴反应 3h。将反应液在无水状态下抽滤, 分离得到的固体物质迅速倒入冰盐酸中搅拌, 再次过滤并用去离子水洗至中性, 最后再用无水乙醇洗涤过滤, 在真空烘箱中干燥。改性后微球溴含量为 27.78%。

[0066] B 溴乙酰化聚苯乙烯偶联 PVA

[0067] 用 50ml DMSO 将上述得到溴乙酰化聚苯乙烯微球 6g 溶胀过夜, 加入 350ml PVA13K ~ 23K 的 DMSO 溶液, 保证反应体系中 PVA 浓度为 15mg/ml, 在搅拌浆搅拌状态下依次加入四丁基溴化铵 3.362g, 氢氧化钠 6.68g, 70℃油浴反应 36h。将反应液趁热过滤, 然后将固体物质用大量热水洗涤, 除去改性聚苯乙烯微球表面粘附的 PVA, 然后过滤并真空干燥, 得到的微球羟基含量 3.733mmol/g 干球, PVA 偶联量为 0.95mg/m<sup>2</sup> 干球。