

聚苯乙烯型阴离子交换剂的合成方法

许 辉 胡喜章

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 对聚苯乙烯型阴离子交换剂的各种合成方法作了较为全面的评述。指出使用氯甲醚为原料的氯甲基化法由于毒性问题已经受到限制, 分析了其它方法在实现工业化生产并最终取代氯甲基化法方面的可能性。

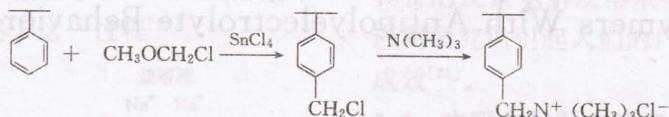
关键词 阴离子交换剂, 交联聚苯乙烯, 合成方法

聚苯乙烯型阴离子交换树脂强度高、性能优越、用途广泛, 是一类不可缺少的阴离子交换树脂。目前它的工业生产主要采用氯甲基化法, 可是由于氯甲基化反应的原料氯甲醚或二氯甲醚具有强烈的致癌性^[1,2], 使这种制法逐渐受到限制^[3]。于是研究人员不得不试图去改进氯甲基化法或开发新的制备方法。关于这方面的内容曾有报道^[4], 但是随着时间的推移, 又有一些新的方法涌现出来。因此本文希望对包

括氯甲基化法在内的聚苯乙烯型阴离子交换树脂的合成方法作一次较全面的归纳和评述。

1 氯甲基化法

氯甲基化法典型的方式是在催化剂作用下, 交联聚苯乙烯和氯甲醚反应得到氯甲基共聚体, 然后和胺反应制得阴离子交换树脂^[5~12]:



氯甲基化法的优点是反应条件温和、产率高、易获得交换容量高且性能稳定的阴离子交换树脂, 而且成本低廉, 易于大规模工业生产。因此绝大多数生产聚苯乙烯型阴离子交换树脂的工厂都曾或仍在采用该法。

然而, 由于致癌性反应原料氯甲醚或二氯甲醚的生产和使用逐渐受到限制^[13], 许多工厂开始停止使用该法制备聚苯乙烯型阴离子交换树脂, 那些仍在使用该法的则采取了一些保护措施, 比如使整个生产过程处于一封闭系统中, 操作人员在外面遥控操作, 以减少人和氯甲醚的直接接触。另外有人提出了间接使用氯甲醚的方法, 即加入可以产生氯甲醚的混合原料, 使氯甲醚在反应中自动生成。主要有如下3种方式。

(1) 使用氯磺酸、甲醇和甲醛的混合物生成

氯甲醚来进行氯甲化反应^[14];

(2) 由甲缩醛与亚硫酸氯反应生成氯甲醚来进行氯甲基化反应^[15~17];

(3) 使用甲醛的酒精溶液与无水三氯化铝反应生成氯甲醚来进行氯甲基化反应^[18,19]。

上述措施虽能降低氯甲醚或二氯甲醚带来的危害, 但不可避免会造成树脂生产成本的提高, 而且反应过程产生的氯甲醚仍具有潜在的



许辉 1991年毕业于北京师范大学化学系, 1993年进入中国科学院化学研究所从事胡喜章副研究员进行离子交换剂的合成与应用研究, 1996毕业并获理学硕士学位。现为中国科学院化学研究所的博士研究生, 研究方向为特种结构功能高分子的合成, 表征与应用。

危险, 比如在发生意外事故时还有可能泄漏出来。因此只有开发出完全避免使用氯甲醚的方法才能彻底消除氯甲醚的危害。

2 使用长链氯甲基醚类的氯甲基化法

该方法和常规氯甲基化法的区别在于它们所使用的氯甲基化试剂不同, 该方法使用的为长链氯甲醚。由于长链氯甲基醚类具有沸点高、挥发性低等特点, 虽然其化学结构与氯甲醚有类似之处, 但至今未发现它们的致癌性质, 因此

用来作为氯甲基化试剂是比较安全的。
美国的 Olah 等^[20]使用 1-氯-4-氯甲氧基丁烷和 1, 4-二氯甲氧基丁烷等长链氯甲醚作为氯甲基化试剂进行氯甲基化反应取得了较好的结果。以色列的 Warshawsky 等^[21, 22]提出使用氯甲基辛基醚和高分子氯甲基醚作为氯甲基化试剂。罗马尼亚的 Luca 等^[23]对分别以 1, 4-二氯甲氧基丁烷(BCMB) 和氯甲醚(CMME) 为试剂进行氯甲基化反应的结果进行了对比, 列于表 1。

表 1 分别以 BCMB 和 CMME 为氯甲基化试剂与线形或交联聚苯乙烯反应的结果

编号	树脂及型式	氯甲基化试剂	Cl, %	胺	N, % mmol/ml	胺化产品 总交换量 mmol/g	
1	线型聚苯乙烯 (分子量为 39000)	CMME	22.76	TMA ^a	6.03	—	—
				DEMA ^b	5.47	—	—
				TMA	5.98	—	—
				DEMA	5.65	—	—
2	苯乙烯-二乙烯苯 共聚体 (8%, 凝胶型)	CMME	21.84	TMA	5.86	4.10	1.40
				DEMA	5.23	3.88	1.35
		BCMB	21.53	TMA	5.72	4.00	1.40
				DEMA	4.98	3.68	1.27
3	苯乙烯-二乙烯苯 共聚体 (10%, 大孔型)	CMME	18.25	TMA	4.65	3.18	1.25
				DEMA	4.32	3.10	1.20
		BCMB	17.92	TMA	4.52	3.21	1.20
				DEMA	4.12	3.05	1.18
4	苯乙烯-二乙烯苯 共聚体 (20%, 大孔型)	CMME	11.32	TMA	3.15	2.15	0.87
				DEMA	2.72	1.98	0.85
		BCMB	4.62	TMA	1.10	0.78	0.22
				DEMA	0.82	0.58	0.24

a TMA 代表三甲胺;b DEMA 代表二甲基乙醇胺。

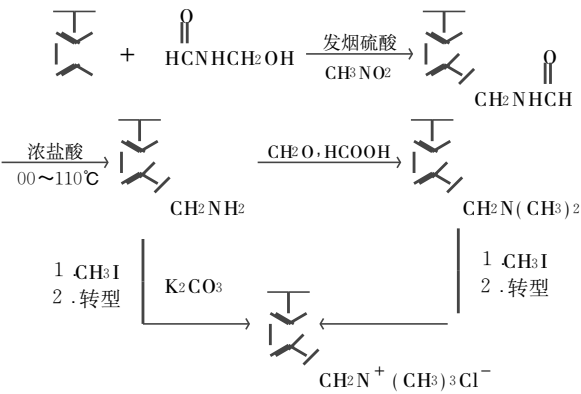
可见, 对于交联度不太高的共聚物, 以 BCMB 和 CMME 作为氯甲基化试剂具有相似的结果, 但在高交联共聚物上的反应 BCMB 效果较差, 原因可能是交联度太高使得树脂的三

维网络小而密, BCMB 分子体积大不易进入, 而 CMME 分子体积小相对容易进入, 因而 CMME 比 BCMB 反应更为充分。因此 BCMB 比较适合于低交联共聚物的氯甲基化反应。

长链氯甲醚的毒性小,使用起来很安全,而且对于低交联度的树脂,氯甲基化反应的效果也不错,因此该法完全适用于常规阴离子交换树脂的制备(大多数常规离子交换剂的交联度一般都不超过 10%)。如果能获得一种廉价制备长链氯甲醚的方法,将使树脂的生产成本大为降低,并使该方法有可能最终取代经典的氯甲基化法。

3 酰胺甲基化法

酰胺甲基化法是因它在交联聚苯乙烯上引入酰胺甲基而得名。应用该法制备阴离子交换树脂的具体过程是首先经酰胺甲基化反应在交联聚苯乙烯上引入酰胺甲基,水解得到含胺甲基的伯胺型弱碱树脂,然后将伯胺树脂经叔胺化或季铵化等反应制得其它类型的弱碱或强碱树脂。可用反应式表示如下^[24]:

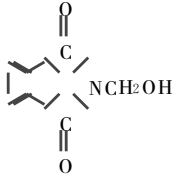
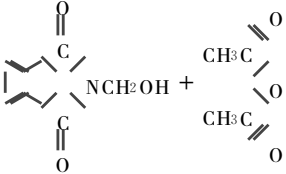
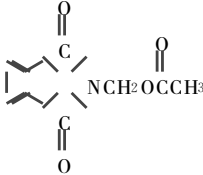


较常用的酰胺甲基化试剂有 *N*-羟甲基酰胺、*N*-羟甲基丁二酰亚胺、*N*-羟甲基邻苯二甲酰亚胺、*N*-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的酯类和二邻苯二甲酰亚胺甲基醚等。大多数酰胺甲基化试剂都是在反应前临时制备的。表 2 列举了文献中报道的一些应用该法制备阴离子交换树脂的例子。

表 2 应用酰胺甲基化法制备阴离子交换树脂的结果

酰胺甲基化 试剂	交联度 /%	催化剂	水解试剂	树脂 类型	氮含量 /%	交换容量	参考 文献
	8	96.3% H ₂ SO ₄	15% NaOH	伯胺 仲胺 季铵	8.99 — —	6.4mmol/g 4.6mmol/g 3.95mmol/g	[27]
	8	96.3% H ₂ SO ₄	15% NaOH	伯胺	7.07	—	[27]
	5	浓 H ₂ SO ₄	27% NaOH	伯胺	—	2.61 mol/dm ³	[32]

(继表 2)

酰胺甲基化 试剂	交联度 /%	催化剂	水解试剂	树脂 类型	氮含量 /%	交换容量	参考 文献
	6	FeCl ₃ SCl ₂	25% NaOH	伯胺	—	2.5 mol/dm ³	[30]
	4	FeCl ₃ + SO ₂ Cl ₂		伯胺	—	3.2 mol/dm ³	
	6	浓 H ₂ SO ₄	40% NaOH	伯胺	9.55	3.3 mol/dm ³	[28]
	4			伯胺	10.4	3.0 mol/dm ³	
	2			伯胺	18.2	2.87 mol/dm ³	
	6	浓 H ₂ SO ₄	40% NaOH	伯胺	9.45	3.3 mol/dm ³	[28]
	5			伯胺	12.5	—	
	3			伯胺	17.2	2.6 mol/dm ³	
	3	浓 H ₂ SO ₄	浓 HCl	伯胺	7.4	5.67 mmol/g	[26]
				叔胺	—	4.45 mmol/g	
				季铵	—	3.94 mmol/g	

该法最早由 Corte^[25]于 1961 年提出。但由于生产成本高等缘故,当时并未引起人们的重视。直到 70 年代,由于氯甲基化法受到限制,人们才转而对这种方法感兴趣。Rohm & Haas 公司^[26], Dow 化学公司^[27]和 Bayer AG 公司^[28~33]等投入了大量的人力和物力进行研究,希望能用它来代替氯甲基化法。其中德国的 Bayer AG 公司在这方面的贡献尤为突出,他们已经用该法生产出了性能优异的商业树脂。

酰胺甲基化反应避免了使用氯甲醚,克服了氯甲基化反应的毒性和附加交联等问题,而且由于能在一个苯环上引入不止一个酰胺甲

基,因而可以制得高交换容量的阴离子交换树脂。此外,所得树脂在机械、渗透性能及动力学特性等方面都有所提高。但由于酰胺甲基化试剂比较贵,反应条件也较为苛刻,对设备的要求高、能耗高,因此树脂的生产成本较高,影响了它的推广应用。

4 氯甲基苯乙烯聚合法

氯甲基苯乙烯聚合法是以含氯甲基的苯乙烯为单体,和交联剂如二乙烯苯共聚得到氯甲基共聚体,然后进一步胺化制得阴离子交换树脂的方法:

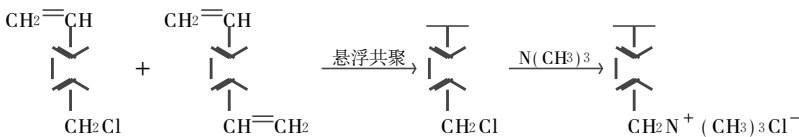


表 3 应用氯甲基苯乙烯聚合法制备阴离子交换树脂的结果

编号	沉淀剂			交联度 /%	胺化试剂	交换容量 /mmol·g ⁻¹	固体含量 /%	孔度 /%
	MIBC	IO	2-EH					
1	28	—	—	6	三甲胺	4.31	41.4	3.5
2	30	—	—	6	三甲胺	4.36	38.6	20.2
3	35	—	—	6	三甲胺	4.38	33.6	29.8
4	—	20	—	6	三甲胺	4.43	43.0	—
5	—	25	—	6	三甲胺	4.34	35.5	32.6
6	—	—	25	6	二甲胺	4.63	54.1	2.6
7	—	—	30	6	二甲胺	5.09	53.5	2.5
8	—	—	35	6	二甲胺	4.90	54.4	27.5
9	—	—	40	6	二甲胺	4.78	35.3	48.8
10	—	—	—	1.5	三甲胺	4.52	—	—
11	—	—	—	2	三甲胺	4.10	—	—
12	—	—	—	3	三甲胺	4.02	—	—

MIBC—甲基异丁基甲醇;IO—异辛烷;2-EH—2-乙基己醇。

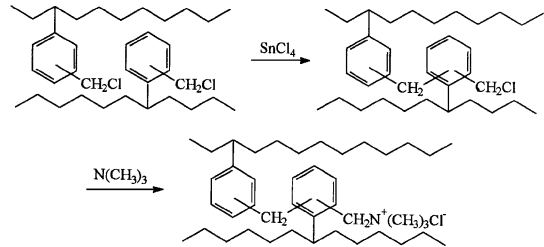
该法和氯甲基化法不同,它是通过含氯甲基的单体参与共聚获得氯甲基共聚体的,无需使用氯甲醚或二氯甲醚。单体的制备主要通过甲基苯乙烯的光照氯代等方法进行。

1962 年,McMaster^[35]首先提出使用该法制备阴离子交换树脂。与酰胺甲基化法相同的原因,直到 70 年代该法才得到人们的重视。Rohm & Haas 公司^[34,36,37]和日本的东京有机化工株式会社^[38,39]围绕这一方法申请了多项专利,而前苏联的研究人员则做了更多细致而深入的工作,发表了大量文章^[40~48]。

Rohm & Haas 公司把胺化反应移到单体上进行,即先将氯甲基苯乙烯转化为胺甲基苯乙烯,然后利用胺甲基化单体和交联剂共聚,直接得到阴离子交换树脂^[36]。

Amick^[37]从氯甲基苯乙烯单体出发,经过另一种方式也制备得到了阴离子交换树脂:(a) 首先氯甲基苯乙烯聚合得到线形聚合物;(b) 通过热处理使线形聚合物轻度交联得到稳定的小球;(c) 使用 Friedel-Crafts 催化剂对小球进行适度后交联得到交联的聚氯甲基苯乙烯;(d) 交联聚氯甲基苯乙烯和胺化剂反应得到阴离子

交换树脂:



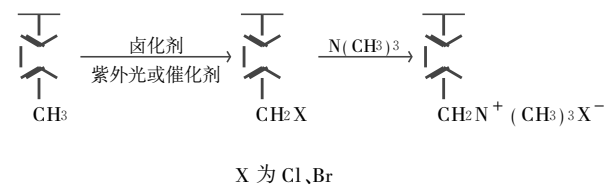
上述二法都是从氯甲基苯乙烯单体出发制备阴离子交换树脂,因此都属于氯甲基苯乙烯聚合法。

氯甲基苯乙烯聚合法避免了使用氯甲醚,消除了亚甲基的附加交联及金属催化剂的污染等问题。树脂功能基的分布比较均匀,同时树脂还具有交换容量高,机械稳定性、热稳定性和氧化稳定性好,再生效率高及抗有机污染性强等特点。但是由于氯甲基苯乙烯单体的制备比较复杂,使树脂的生产成本上升。此外,日本的板垣孝治^[49]指出氯甲基对聚合过程有影响,他发现含氯甲基的单体与二乙烯苯等在水中进行悬浮共聚时,粒状共聚体中有发泡现象产生,很难得到均一的粒状共聚体。该法目前还未被应用于大规模工业生产,但近年来关于它的研究持

续未断^[50~53],说明该法还很有发展前途。

5 烷基苯乙烯共聚体的卤代法

该法首先通过卤代反应在烷基(主要是甲基)苯乙烯共聚体的烷基上引入卤素得到卤烷基(主要是卤甲基)共聚体,然后再和胺反应得到阴离子交换树脂:



有关该方法的研究进行得比较活跃,提出了多种卤代方法。下面以时间为顺序将各种卤代方法概述如下。

1952 年, Dow 化学公司^[54]以三氯化磷为催化剂,使甲基苯乙烯-二乙烯苯共聚体和氯在紫外光照射下反应制得了氯甲基共聚体,并由此出发制备了阴离子交换树脂。

1974 年, Barrett 等^[55]公布了在自由基催化剂的存在下,以磺酰氯为试剂和甲基苯乙烯共聚体进行氯代反应获得氯甲基共聚体的方法。

1981 年, Herbin 等^[56]以溴或溴释放剂为原料,在硫酸亚铁等的催化下,和甲基苯乙烯共聚体进行二溴代反应,接着胺化获得了高密度和高容量的阴离子交换树脂。

1982 年, Dromard 等^[57]以 *N*-溴代酰胺或 *N*-溴代酰亚胺为溴化剂和烷基苯乙烯共聚物反应制得了溴烷基共聚体。该法减少了主链溴代和多重溴代,对产品性能有一定改善。

1986 年, Mohanraj 等^[58,59]使用次氯酸盐(如漂白粉)和相转移催化剂同甲基苯乙烯共聚物进行氯代反应获得了氯甲基共聚体。和上述卤代法相比,该法使树脂的生产成本有所降低,如果树脂的性能能得到进一步提高,该法将具有一定的实用价值。

表 4 对应用上述方法制备阴离子交换树脂进行了简单的概括。

表 4 应用烷基苯乙烯共聚体的卤代法制备阴离子交换树脂的结果

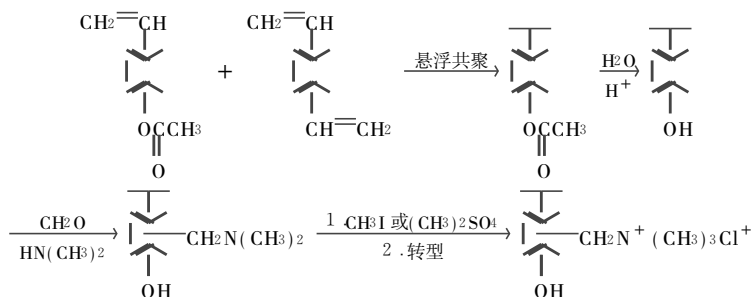
卤代试剂	交联度 /%	Cl 或 Br 含 量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$		胺化剂	氮含量 /%	交换 容量	参考 文献
		NMR ^a	元素分析				
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{AIBN}^{\text{b}}$	1	5.71	7.13	—	—	—	[59]
$\text{NaOCl} + \text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1	6.28	7.91	—	—	—	[58]
	20	—	4.99	—	—	—	
	线型	0.95	—	—	—	—	
 NBr + 过氧化苯甲酰	8	—	—	二乙胺 三乙胺	5.30 5.0	3.90mmol/g 3.60mmol/g	[57]
$\text{Br}_2 + \text{FeSO}_4$	2	—	—	三甲胺	—	0.94 mol/dm ³	[56]
$\text{Br}_2 + \text{Fe} + \text{KBr} +$ $\text{H}_2\text{SO}_4(95\%)$	2	—	—	三甲胺	—	0.96 mol/dm ³	

a 通过核磁共振计算得到的结果;b AIBN 代表偶氮异丁腈。

总的来说,烷基苯乙烯共聚体的卤代法避免了使用氯甲醚,消除了附加交联,有一定的优越性。但它自身却存在一些问题,如有些卤化试剂有毒性,有些太贵,而且卤代过程往往难以控制,易发生主链卤代或多重卤代。罗马尼亚的 Luca 等人^[23]经过对 Mohanraj 的方法研究后认为目前氯代法还不适宜于作为商业树脂的生产方法。总之,要想使卤代法成为实用型方法还必须做进一步的探索和研究。

6 Mannich 胺化反应法(I)

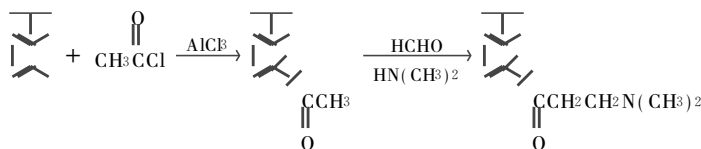
该方法首先涉及到芳香核的活化,即在进



该方法避免了使用氯甲醚, Mannich 反应简便易行,所用原料也简单易得,而且由于能在一个苯环上引入不止一个胺基,能制得很高容量的阴离子交换树脂。但是由于树脂的芳香核需做活化处理,增加了制备的复杂性和难度,并使树脂的成本明显提高。因此目前看来还不适于作为商业树脂的生产方法。

7 Mannich 胺化反应法(II)

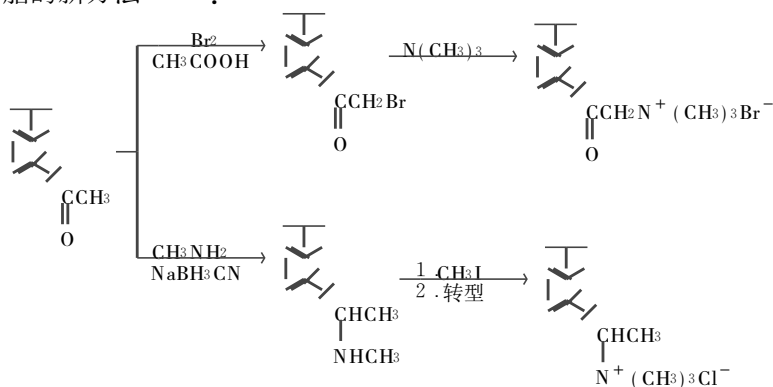
该方法虽然和前一方法一样被称为 Mannich 胺化反应法,但合成路线却不尽相同。它不是通过芳香核的活化来满足 Mannich 胺化反应的条件,而是通过在苯环上引入乙酰基,利用乙酰基的活性来实施 Mannich 反应^[63]。制备过程可表示如下:



该方法避免了使用氯甲醚,也消除了二次交联等副反应,而且反应所使用的试剂简单、便宜、毒性小、反应条件也非常温和,因此树脂的生产既经济又安全,是一种较为理想的合成方法。遗憾的是由于羰基的影响,季铵基团不稳

定,易发生 Hoffman 消除反应而脱落下来,使得该方法不适于生产强碱性阴离子交换树脂,这使它的应用受到了很大的限制。值得一提的是,从上述中间产物乙酰基交联聚苯乙烯出发,经溴化,胺化或直接还原胺化可获得另两种制

备阴离子交换树脂的新方法^[64~65]：



8 其它方法

除了以上方法外,还有一些方法,由于制备过程比较复杂或是原料太贵,应用价值都不大。如:

德国的 Galeazzi^[16]利用二乙烯苯中乙烯基的活性,在正丁基锂的催化下与胺加成,制得带胺基的苯乙烯单体,然后再从这些单体出发经共聚反应制备阴离子交换树脂;

日本的板垣孝治^[49]使苯甲腈和多聚甲醛在硫酸等的催化下与交联聚苯乙烯反应得到酰胺甲基共聚体,由酰胺甲基共聚体再和五氯化磷反应制得氯甲基共聚体,最后和胺反应得到阴离子交换树脂;

日本的杉井笃^[66]通过傅氏反应将氯代乙酰氯引入交联聚苯乙烯,然后经胺化反应制备阴离子交换树脂。

9 结语

虽然氯甲基化法以其突出的优点长期占据了聚苯乙烯型阴离子交换剂生产的主要位置,并还将持续一段时间,但由于它自身所无法克服的致命弱点,从长远观点来看,它被淘汰应是大势所趋。其它新方法的提出既有理论上的意义,更有现实上的价值,目前看来可能还不太成熟,各有一些缺憾,但从发展的眼光来看是很有前途的,特别是所述的第二、三、四等方法,有很

多独特的优越性,离实际应用的距离较短。随着研究的进一步深入,它们的缺点是有可能被克服的,并最终取代氯甲基化法而应用于工业生产。

10 参考文献

- 1 Sakabe H. Ind Health, 1973, 11: 145
- 2 Leong B K J, Macfarland H N, Reese W H. Arch Environ Health, 1971, 22: 663
- 3 Roland L D, Miller J R. J Chem Ind, 1993, 1: 10
- 4 张政朴, 钱庭宝. 离子交换与吸附, 1987, 5: 70
- 5 Pepper K W, Paisbey H M, Young M A. J Chem Soc, 1953: 4097
- 6 Bauman W C, McKeller R. US, 2614099. 1952
- 7 Wheaton R M, Harrington D F. US, 2642417. 1952
- 8 Mitsubishi Chem Ind KK. JP, 7649784. 1976
- 9 王昭宇, 朱锦升. CN, 86101680. 1986
- 10 何炳林, 李建敏, 马建标等. CN, 92104725. 1992
- 11 Yonezawa M, Fujita K. JP, 9423281. 1994
- 12 Kiyokawa A, Sugimoto R. EP, 716099. 1996
- 13 The Carcinogenic Substances Regulations, No. 879, London: HMSO
- 14 Pascu D V, Cracium V, Antal A. RO, 84283. 1984
- 15 Alami S W, Maguar D L, Caze C. React Polym, 1987, 6: 213
- 16 Galeazzi L. DE, 2455946. 1975
- 17 陈义镛, 许承威, 刘同保等. 高分子通讯, 1980, 4: 254
- 18 Takase K, Tamura S, Hisayama H. JP, 7781395. 1977
- 19 Tokyo Organic Chemical Industries, Ltd. JP, 8255902. 1982
- 20 Olah G A, Beal D A, Yu S H, et al. Synthesis, 1974: 560

21

Warshawsky A, Deshe A · J Polym Sci: Poym Chem Ed, 1985, 23, 1839

22

Warshawsky A, Deshe A · J Polym Sci: Poym Chem Ed, 1985, 23, 1843

23

Luca C, Neagu V, Simionescu B C · Spec Publ R Soc Chem, 1993, 122, 337

24

张效田, 孙树玉, 杨师鞠等 · 化学通报, 1979, 1, 43

25

Corte H, Netz O · US, 3006866. 1961

26

Wuchter R B · US, 3871996. 1974

27

Buske G R · US, 4232125. 1980

28

Lange P M, Naumann G · US, 3989650. 1976

29

Corte H, Heller H, Netz O · US, 3882053. 1975

30

Corte H, Heller H, Netz O · US, 3925264. 1975

31

Corte H, Heller H, Netz O · US, 4077918. 1975

32

Klipper R M, Lange P M · US, 4952608. 1990

33

Klipper R M, Antons S, Steffan G, et al · EP, 639588. 1995

34

Barrett J H · US, 3843566. 1974

35

McMaster E L · US, 3022253. 1962

36

Glavis F L, Clemens D H · US, 4137264. 1979

37

Amick D R · US, 4192920. 1980

38

Kuyama H, Takase K · JP, 7737584. 1977

39

Takase K, Takamizawa Y, Kuyama H · JP, 7826785. 1978

40

Askarov M A, Dzhililov A T, Khashimova S M · Uzb Khim Zh, 1974, 18, 48

41

Askarov M A, Dzhililov A T, Babakharov G A, et al · Izv Vyssh Ucheb Zaved, Khim Khim Tekhnol, 1974, 17, 102

42

Askarov M A, Dzhililov A T, Nabiev M · Uzb Khim Zh, 1972, 16, 58

43

Askarov M A, Dzhililov A T, Khashimova S M, Vysomol Soedin, Ser B, 1976, 18, 721

44

Dzhililov A T, Askarov M A · Uzb Khim Zh, 1974, 18, 56

45

Laskorin B N, Zorino A I, Gracheva I D, et al · Zh Prikl Khim(Leningrad), 1980, 53, 20

46

Rakhmatulloev Kh, Chulpamov K, Dzhililov A T · Uzb Khim Zh, 1978, 3, 29

47

Rakhmatulloev Kh, Chulpamov K, Dzhililov A T, et al · Vysokomol Soedin, Ser B, 1979, 21, 369

48

Khashimova S M, Dzhililov A T, Askarov M A · Plast Massy, 1976, 10, 66

49

Takaharu I · JP, 7650393. 1976

50

Amick D R · US, 4273878. 1981

51

Tokuyama Soda KK · JP, 83121012. 1983

52

Tanaka S, Mizutani Y · JP, 92136008. 1992

53

Subramononian S · React Funct Polym, 1996, 29(2) : 129

54

Dow Chemical Co · Brit, 679853. 1952

55

Barrett J H · US, 3812061. 1974

56

Herbin J E E, Grammont P D A · US, 4280003. 1981

57

Dromard A, Ramanadin · US, 4327191. 1982

58

Mohauraj S, Ford W T · US, 4713423. 1987

59

Mohauraj S, Ford W T · Polym Prepr, 1986, 27, 5

60

Fujiwara H, Takahashi A, Sekiya M · JP, 7735779. 1977

61

Fujiwara H, Takahashi A, Sekiya M · JP, 7758087. 1977

62

Fujiwara H, Takahashi A, Sekiya M · JP, 8253589. 1982

63

许辉, 胡喜章 · CN, 96101131. 1996

64

许辉, 胡喜章 · 高技术通讯, 1996, 6(5) : 19

65

Xu H, Hu X Z · High Tech Lett, 1997, 3(2) : 76

66

Sugii A · JP, 86117118. 1986

Review on Synthetic Methods of Anion Exchangers based on Crosslinked Polystyrene

Xu Hui, Hu Xizhang

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The synthetic methods of anion exchangers based on crosslinked polystyrene were reviewed comprehensively. The chloromethylation method which used chloromethyl methyl ether as reactant, due to its toxic problem, has been gradually restricted. Here we tried to discuss the possibility of the modification of chloromethylation method or the utilization of new methods which avoid the use of chloromethyl methyl ether.

Key words Anion exchangers, Crosslinked polystyrene, Synthetic methods