引用本文：李英茹, 王春红. 邻苯二酚-甲醛树脂的合成及其硼硅选择性吸附研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 363-371.
Citation: LI Ying-ru, WANG Chun-hong. Synthesis of Catechol-Formaldehyde Resin and Its Boron and Silicon Selective Adsorption Study [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 363-371.
·研究论文·
文章编号：1001-5493(2025)05-0363-09 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010006

邻苯二酚-甲醛树脂的合成及其硼硅选择性吸附研究*

李英茹, 王春红**
(南开大学化学学院高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要：文章采用反相悬浮聚合方法，通过缩合聚合反应制备了带有邻羟基基团的硼螯合树脂。通过控制投料方式和升温方式，对分散介质、反应溶剂种类及用量、反应温度和时间等参数进行调整，优化了树脂的制备工艺；考察了吸附溶液pH值、硼酸初始浓度对树脂吸附性能的影响。结果表明，在最优条件下，树脂对硼酸表现出84.5 mg/g的高吸附量，优于商品化Amberlite IRA-743树脂；在硼硅混合体系中，该树脂表现出优异的吸附选择性，硼选择性系数为1384。

关键词：螯合树脂，邻苯二酚，硼吸附，硅吸附
中图分类号：TQ424.23 **文献标志码：**A

1 前 言

如今，全球不可再生资源的消耗量与日俱增，环境压力持续增大，世界各国纷纷把目光投向新兴能源领域。太阳能作为一种绿色可再生能源由此受到广泛关注，光伏产业也随之迅速发展[1,2]。多晶硅是光伏产业和半导体工业的关键基础材料，其纯度会直接影响光伏电池和半导体器件的性能[3]，因此必须实现杂质的有效去除。在其生产过程中，硼是常见的杂质元素。根据原料和工艺的不同，从硅中脱除硼的方法主要有吹气造渣法、湿法冶金酸化法、SiO_2-CaO-MnO熔渣精炼法、吸附法、电子束熔炼法。其中，基于硼螯合树脂的吸附-脱附法作为吸附法的一种，具有高选择性、操作简便、能耗低、可循环使用、环境友好等优点，是众多脱硼技术中极具吸引力和发展潜力的重要方法。

基于络合吸附机理，硼螯合树脂对硼的高选择性一般源于其邻羟基结构。Shintaro[4]等通过缩合单宁酸制得单宁凝胶(TG)，然后经氨水处理得到氨基改性单宁凝胶(ATG)。两种凝胶在碱性溶液中的最大硼吸附量分别为11.4 mg/g和24.3 mg/g。然而，这两种凝胶回收困难且难以重复使用。钱国强等[5]以邻苯二酚和甲醛为原料合成了球形树脂，通过Langmuir吸附等温模型拟合得到其对硼的理论吸附量为6.14 mg/g。Lyu等[6]以邻苯二酚和硝基邻苯二酚作为螯合基团对氯甲基树脂进行改性，得到新型硼螯合树脂，两种树脂的硼吸附量分别为8.53 mg/g和8.57 mg/g。Wang等[7]以3,4-二羟基苯甲醛起始原料对树脂进行修饰，开发出一种带有邻苯二酚官能团的新型螯合树脂，根据Langmuir吸附等温模型的分析结果，25 ℃时其最大吸附量为4.54 mg/g。

邻苯二酚、单宁酸等芳香类硼螯合单体在研究中备受关注。尤其是邻苯二酚，其早已被证明可与硼酸形成稳定的络合物，且邻苯二酚和硼酸的络合常数高于其他顺式邻羟基化合物，如1,2-二醇、葡萄糖、甘露醇等[9,10]，因此成为更具优势的硼螯合单体。目前，合成邻苯二酚型树脂的主要方法是一锅法直接升温聚合或功

* **收稿日期：**2025-01-21
作者简介：李英茹(2000—), 硕士研究生, 研究方向为吸附分离高分子材料.
通信作者：王春红, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn.

能化修饰改性，但所得树脂的吸附量较低，难以进行规模化应用。市面上成熟的硼螯合树脂大多都具有与N-甲基-D-葡糖胺官能团相连的大孔聚苯乙烯基骨架，如Amberlite IRA-743树脂、Diaion CRB-01树脂和CRB-02树脂、Dowex BSR-1树脂。其中，性能最好的Amberlite IRA-743树脂对硼的吸附量为13 mg/g[8]。该树脂虽然吸附性能优异，但存在合成步骤多、工艺复杂、功能基团转化率低、成本高等缺点。针对上述问题，本文采用反相悬浮聚合的方法，以邻苯二酚作为功能单体，通过缩聚反应一锅合成含有邻羟基的酚醛型硼螯合树脂，并通过控制投料方式与升温方式对树脂结构进行调控。该方法既简化了合成工艺，又保证了功能基团的引入量，显著提高了树脂的吸附性能。结果表明，所得树脂的硼酸吸附量高于商品化的Amberlite IRA-743树脂，且合成工艺简单、成本较低，在硼酸-硅酸钠体系中具有良好的硼选择性，未来有望成为新型硼螯合吸附剂。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器：电子天平BS110S，北京赛多利斯仪器系统有限公司；连续变倍显微镜CM23，奥林巴斯工业有限公司；双光束紫外分光光度计TU-1901，北京普析通用仪器有限公司；恒温振荡器HYN-302，天津欧诺仪器仪表有限公司；电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) Aglient 5110，美国安捷伦科技公司；pH计PB-10，北京赛多利斯仪器系统有限公司；水分测定仪MA35，北京赛多利斯仪器系统有限公司；扫描电子显微镜Apreo S LoVac，FEI捷克有限公司；气体吸附仪BELSORP-miniII，美国麦奇克仪器有限公司。

试剂：三聚甲醛、邻苯二酚、司班-80、吐温-85、抗坏血酸、硼酸，均为分析纯，购于上海迈瑞尔生化科技有限公司；乙二醇单甲醚、盐酸、氢氧化钠、硅酸钠，均为分析纯，购于天津渤化化学试剂有限公司；液体石蜡，化学纯，购于天津渤化化学试剂有限公司；95%乙醇、石油醚，均为分析纯，购于天津市滨海新区广顺达化学试剂有限公司；硼酸(标准品)、甲亚胺-H，均为色谱纯，购于上海笛柏化学品技术有限公司。

2.2 树脂的合成

邻羟基硼螯合树脂采用反相悬浮聚合的方式，在酚醛总摩尔比相同的条件下，通过控制投料方式和升温方式，采用3种不同的方法进行制备，具体过程如下。方法一：在三口烧瓶中加入三聚甲醛、邻苯二酚、反应溶剂，待其完全溶解后加入盐酸，充分搅拌均匀后分散到由液体石蜡、司班-80、吐温-85组成的连续相中，以适宜的搅拌速度分散成大小合适的小液滴，直接升温至90 ℃进行聚合，反应4~6 h；所得球形树脂用乙醇、石油醚、蒸馏水洗净后密封保存。方法二：在三口烧瓶中加入三聚甲醛、邻苯二酚(酚总量的1/2)、反应溶剂、盐酸，完全溶解后在一定温度下让邻苯二酚进行羟甲基化反应，反应完成后补加邻苯二酚(酚总量的1/2)、盐酸和乙二醇单甲醚，充分混合均匀后进行分散，后续操作同方法一。方法三：将三聚甲醛、邻苯二酚、反应溶剂、盐酸加入三口烧瓶中混合均匀，在一定温度下让邻苯二酚进行羟甲基化反应，反应完成后补加盐酸、反应溶剂，充分搅拌混匀后进行分散，后续操作同方法一。将上述3种方法制备的树脂分别命名为CTF-1、CTF-2和CTF-3(以上3种方法所用的酚醛总量、反应溶剂用量以及酸和连续相的用量均相同)，树脂合成示意如图1所示。

2.3 表征与测试

采用光学显微镜观察树脂的外观形貌；使用水分测定仪测定湿态树脂的含水率；使用氮气吸脱附仪器和扫描电子显微镜表征树脂的内部结构。

2.4 树脂吸附性能测试

2.4.1 硼酸标准工作曲线的绘制

水溶液中硼酸的浓度采用甲亚胺-H分光光度法进行测定[11]，硼酸标准工作曲线如图2所示。

2.4.2 硼酸静态吸附实验

预先配制一系列不同浓度、不同pH值的硼酸溶液。称取(0.500±0.001) g树脂于干燥的250 mL聚乙烯瓶中，加入100 mL硼酸溶液，在恒温振荡器中进行静态吸附。达到吸附平衡后，取出上清液进行显色，通过紫外分光光度计测定其吸附前后的吸光度，并求得硼酸溶液浓度，再根据式(1)计算树脂的硼酸吸附量：

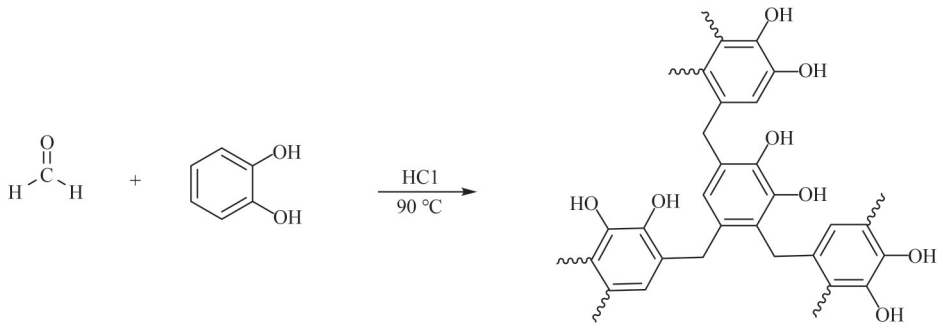

图1 CTF树脂合成示意图.

Figure 1 Synthesis diagram of CTF resin.

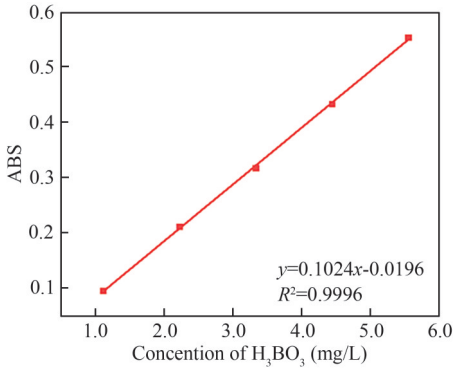

图2 硼酸标准工作曲线.

Figure 2 Standard working curve of H_3BO_3.

$$q=\frac{(C_0-C_e)V}{m(1-a)} \tag{1}$$

式中：q为树脂的吸附量，mg/g；C_0为吸附溶液的初始浓度，mg/L；C_e为吸附平衡后的溶液浓度，mg/L；V为吸附溶液体积，L；m为树脂称样量，g；a为树脂含水率，%。

2.4.3　硅静态吸附实验

称取 (0.500±0.001) g 树脂于干燥的 250 mL 聚乙烯瓶中，加入 100 mL 硅酸钠吸附溶液，在恒温振荡器中进行静态吸附。达到吸附平衡后，使用 ICP-OES 测定吸附前后硅的浓度，再根据式 (1) 计算树脂吸附量。

2.4.4　硼硅混合溶液中硼选择性吸附实验

使用电子天平称取 8 份 7.600 g 九水硅酸钠于烧杯中，然后分别向烧杯中加入 0.025、0.050、0.100、0.210、0.320、0.410、0.500、0.600 g 硼酸，使用去离子水溶解后用容量瓶定容至 1 L，依次得到硅浓度不变、硅-硼浓度 (以原子浓度计算) 比分别为 170∶1、84∶1、42∶1、20∶1、13∶1、10∶1、8∶1、7∶1 的硼硅混合溶液。分别称取 (0.500±0.001) g 树脂于干燥的 250 mL 聚乙烯瓶中，加入 100 mL 硼硅混合溶液，并置于恒温振荡器中进行静态吸附。达到吸附平衡后，使用 ICP-OES 测定吸附前后溶液的硼原子和硅原子浓度，再根据式 (2) 计算树脂的选择性系数：

$$\alpha=\frac{K_B}{K_{Si}}=\frac{(C_{B_0}-C_{Be})/C_{Be}}{(C_{Si_0}-C_{Sie})/C_{Sie}} \tag{2}$$

式中：α为树脂对硼的选择性系数；K_B为树脂对硼的分配系数；K_{Si}为树脂对硅的分配系数；C_{B_0}为吸附前混合溶液中的硼原子浓度，mg/L；C_{Be}为吸附平衡后混合溶液中的硼原子浓度，mg/L；C_{Si_0}为吸附前混合溶液中的硅原子浓度，mg/L；C_{Sie}为吸附平衡后混合溶液中的硅原子浓度，mg/L。

3　结果与讨论

3.1　合成条件对树脂外观和性能的影响

3.1.1　分散介质和反应溶剂种类对树脂成球的影响

分散介质及反应溶剂对树脂成球行为具有重要影响 (表 1)。当使用 1,2-二氯乙烷作为分散介质时，最终得到的树脂球形度较差。这可能是因为 1,2-二氯乙烷的沸点较低，而树脂发生相分离的温度较高，在树脂尚未发生相分离和定形前，1,2-二氯乙烷大量挥发，破坏了液滴界面的稳定性，从而对树脂成球产生了不利影响。当分散介质更换为液体石蜡但仍使用相同的反应溶剂时，树脂的球形度得到了明显改善。

当分散介质为液体石蜡时，使用不同的反应溶剂，树脂的相分离时间和外观表现也不同。使用极性较大的乙二醇会得到黏连的树脂球；使用极性稍小的乙二醇单甲醚会得到无黏连、球形外观良好的树脂；使用极性更小的正丁醇

表1 分散介质和反应溶剂种类对树脂成球的影响.
Table 1 The effect of dispersing medium and reaction solvents on the appearance of resin.

分散介质	反应溶剂	定形时间 (min)	树脂外观
1,2-二氯乙烷	乙二醇	120	黏连严重
1,2-二氯乙烷	乙二醇单甲醚	90	球、渣
液体石蜡	乙二醇	55	球黏连
液体石蜡	乙二醇单甲醚	35	球形良好
液体石蜡	正丁醇	20	球、块

作为反应溶剂也会出现黏连现象，得到球、块状树脂。这主要是因为聚合反应过程中使用邻苯二酚和三聚甲醛作为聚合单体极性较大：一方面，在一定范围内，反应溶剂的极性越大，单体在反应溶剂中的溶解性越好，相分离时间越长，定形越慢，树脂球越易发生黏连；另一方面，当反应溶剂的极性较小时，反应溶剂极性与分散介质极性差异较小，无法被分散为良好的球形液滴，进而影响了树脂外观。因此，选择乙二醇单甲醚作为反应溶剂。

以液体石蜡为分散介质使用不同反应溶剂得到的树脂光学显微镜照片如图3所示。其中，以乙二醇单甲醚为反应溶剂得到的树脂不但具有良好的球形外观且不易破碎，这为后续吸附奠定了基础。

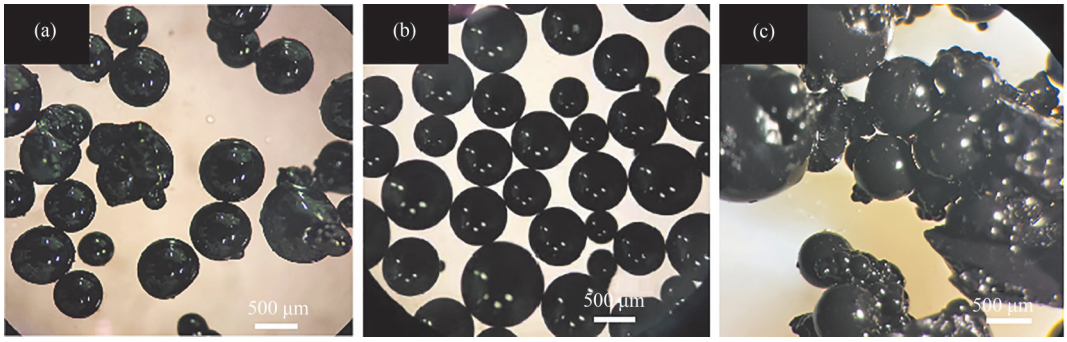

图3 以液体石蜡为分散介质使用不同反应溶剂得到树脂光学显微镜照片: (a) 乙二醇; (b) 乙二醇单甲醚; (c) 正丁醇.
Figure 3 Optical microscope images of resins prepared with liquid paraffin as the dispersing medium using different reaction solvents: (a) ethylene glycol; (b) ethylene glycol monomethyl ether; (c) n - butanol.

3.1.2 投料方式与升温方式对树脂吸附性能的影响

不同投料方式和升温方式下所得树脂的硼酸吸附量和产率如表2所示。固定酚醛摩尔比为1∶1.5，从升温方式来看，对比基于一步投料分别采用一步升温和两步升温方式合成的CTF-1和CTF-3发现，CTF-1的硼酸吸附量和产率低于CTF-3。这可能是因为在以一步升温方式进行的反应过程中，酚醛缩聚易形成具有一定分子量的线性聚合物[12]。这些线性聚合物缠结堆叠构成树脂骨架；相分离后，体系中的小分子酚醛单体很难继续反应并堆叠到树脂骨架上，易以低聚物的形式残留于反应溶剂中，并在后续的树脂清洗过程中被去除，故而树脂产率较低。同时，以线性缠绕的方式得到的树脂，其功能基团被包裹，难以充分暴露并得到有效利用，从而导致吸附量较低。采用两步升温方式合成的CTF-3，先使甲醛和邻苯二酚充分反应形成羟甲基化的酚，再升温进行聚合反应可大大提高树脂产率和吸附量。这种方法可有效避免聚合物线性缠绕，得到的树脂骨架主要是酚醛的交联结构，有良好的结构规整性。

在两步升温的前提下，从投料方式来看，CTF-2树脂和CTF-3树脂分别是采用两步投料法和一步投料法合成的，其中酚醛总摩尔比均为1∶1.5。对于CTF-2树脂，第一步投料中邻苯二酚和甲醛的摩尔比为1∶3，可得到反应位点数目更接近的羟甲基化邻苯二酚，并为后续形成相对紧密的交联网络奠定基础。对于CTF-3树脂，其以一步投料的方式进行反应，邻苯二酚和甲醛的摩尔比为1∶1.5，得到的羟甲基化邻苯二酚的反应位点数目具有一定的差异，不利于形成结构紧密的交联网络[14]。因此，这种现象在宏观上表现为CTF-3树脂的酚醛骨架更加松散，使得树脂上更多的功能基团被暴露出来，有利于吸附。因此，最佳方式为一步投料两步升温。

表2　投料方式和升温方式对树脂的影响.

Table 2　The effect of feeding method and heating method on resin.

树脂	投料方式	升温方式	硼酸吸附量 (mg/g)	产率 (%)
CTF-1	一步	一步	21.1	77
CTF-2	两步	两步	37.1	82
CTF-3	一步	两步	41.7	84

为验证不同投料方式和升温方式对树脂结构的影响，对树脂进行氮气吸脱附测试。CTF-1、CTF-2、CTF-3树脂的孔径分布曲线如图4所示，3种树脂的平均孔径如表3所示。从树脂的孔径尺寸来看，CTF-1树脂的平均孔径最大，CTF-3树脂次之，CTF-2树脂的平均孔径最小。这可能是因为CTF-1树脂的线性缠绕较多，堆叠形成了较大的孔，所以其平均孔径在三者中最大；而CTF-3树脂的平均孔径比CTF-2大，可能是因为CTF-3树脂在结构上比CTF-2更加疏松，这也直接证明了不同投料方式和升温方式对树脂结构的影响。

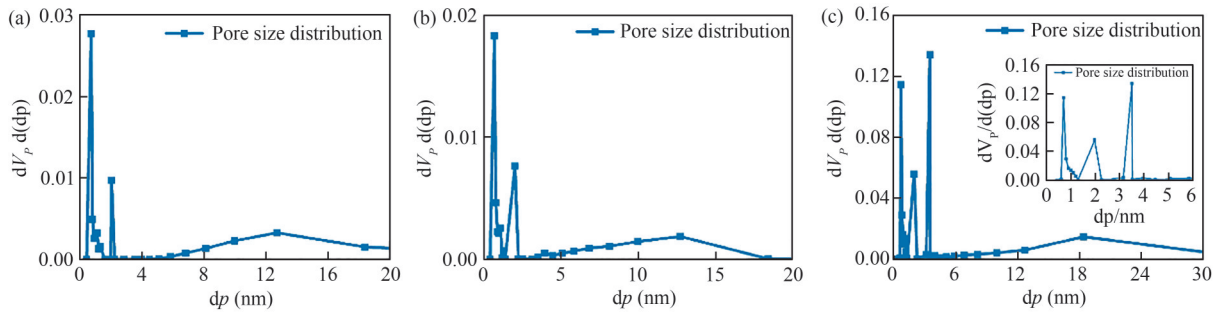

图4　不同类型的CTF树脂的孔径分布曲线: (a) CTF-1; (b) CTF-2; (c) CTF-3.

Figure 4　Pore size distribution curve of different CTF resins: (a) CTF-1; (b) CTF-2; (c) CTF-3.

表3　不同类型的CTF树脂的孔径尺寸.

Table 3　The pore size of different CTF resins.

树脂类型	CTF-1	CTF-2	CTF-3
平均孔径 (nm)	18.0	9.7	13.0

3.1.3　羟甲基化温度和时间对树脂性能的影响

树脂在不同羟甲基化温度和时间下的反应状态及酸硼吸附量如表4所示。酚的羟甲基化反应温度一般<60 ℃[13]，当反应温度升高时，副反应增多，两步升温调控意义不大，因此选择羟甲基化温度为55 ℃和45 ℃。55 ℃下反应6 h并没有发生明显的聚合现象，且得到的树脂有较高的吸附量；但随着反应时间的增加，体系中液体开始发黏，说明此时已发生聚合，形成多聚体和线性聚合物，该过程与一步升温过程相似，导致羟甲基化失去意义。为提高反应效率，将羟甲基化温度降低至45 ℃，并延长反应时间。45 ℃下反应10 h树脂的硼酸吸附量高于45 ℃下反应8 h，但继续延长反应时间吸附量并未得到提高，说明此时羟甲基化比较完全。对比表4中不同温度和羟甲基化时间下树脂的硼酸吸附量，选择45 ℃下反应10 h为宜。

表4　羟甲基化温度和时间对反应状态及树脂吸附性能的影响.

Table 4　The effect of hydroxylmenthylation temperature and time on reaction state and adsorption property of resin.

羟甲基化温度 (℃)	羟甲基化时间 (h)	状态	是否继续聚合	硼酸吸附量 (mg/g)
55	6	液体	是	41.7
55	8	较黏液体	否	—
45	8	液体	是	44.0
45	10	液体	是	48.5
45	12	液体	是	50.8

3.1.4 反应溶剂用量对树脂性能的影响

反应溶剂用量是影响树脂性能的重要因素，分别选用用量为单体总质量的1.7、2.5、3.4和4.0倍的反应溶剂进行实验，选用初始浓度为600 mg/L的硼酸溶液对其吸附性能进行探究。不同反应溶剂用量下所得树脂的含水率、强度和硼酸吸附量如表5所示。随着反应溶剂用量的增加，单体在聚合体系中的浓度降低，相分离时间延长，定形变慢，得到的树脂骨架更加疏松，功能基团更易暴露出来，有利于吸附。当反应溶剂用量从1.7倍增加到4.0倍时，树脂的含水率和对硼酸的吸附量增加、强度降低。因此，综合考虑树脂强度及其对硼酸的吸附能力，最终选用的反应溶剂用量为单体总质量的3.4倍。

表5 反应溶剂用量对树脂性能的影响.

Table 5 The effect of reaction solvent dosage on resin properties.

树脂	反应溶剂用量 (单体质量倍数)	含水率 (%)	树脂强度	硼酸吸附量 (mg/g)
CTF-3A	1.7	58	极好	48.5
CTF-3B	2.5	65	极好	62.2
CTF-3C	3.4	75	良好	84.5
CTF-3D	4.0	79	一般	89.1

通过对合成条件的筛选与优化，确定当以液体石蜡为分散介质、乙二醇单甲醚为反应溶剂，采用一步投料两步升温的方法，在45 ℃下羟甲基化10 h，且反应溶剂用量为单体总质量的3.4倍时，可得到性能最佳的CTF-3C树脂。该树脂用于后续吸附实验，其球形外貌及内部截面的扫描电子显微镜照片如图5所示。由图5可知，CTF-3C树脂球形外貌良好，内部具有丰富的孔道结构，这为后续吸附提供了良好的条件。

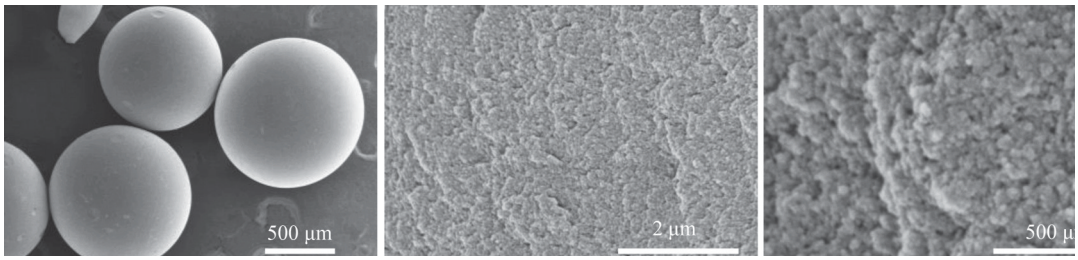

图5 CTF-3C树脂的球形外貌及内部截面的扫描电子显微镜照片.

Figure 5 Scanning electron microscope images of the spherical appearance and cross-section of CTF-3C.

3.2 树脂吸附性能测试

选取性能最佳的CTF-3C树脂进行吸附性能测试，探究溶液pH值、硼和硅的初始浓度对吸附性能的影响，并考察树脂在硼硅混合溶液中对硼的选择性吸附情况。

3.2.1 pH对树脂吸附性能的影响

不同pH值下CTF-3C树脂的硼酸吸附量如图6所示。树脂的硼酸吸附量随溶液pH值的升高，呈现先增加后降低的趋势，并在pH为9.06时最大。由此可见，树脂在中性和弱碱性条件下对硼有较好的吸附性能这主要是因为：一方面，羟基在此条件下发生解离；另一方面，在pH值相对较高的条件下硼酸根离子占主导地位，更易与邻羟基基团螯合。

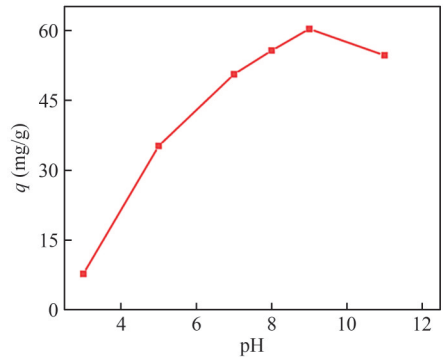

图6 pH值对CTF-3C树脂吸附性能的影响.

Figure 6 The influence of pH on CTF-3C resin adsorption.

3.2.2 树脂的吸附等温线

CTF-3C树脂对硼酸的吸附等温线如图7(a)

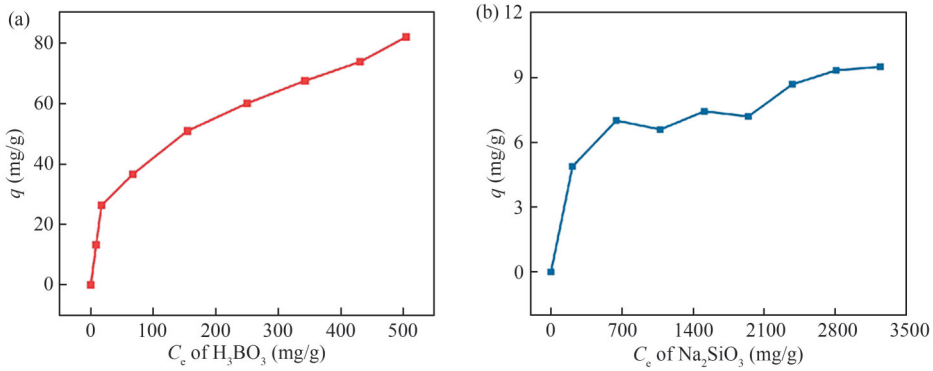

图7 298K时CTF-3C树脂对吸附质的吸附等温线: (a) 硼酸; (b) 硅酸钠.

Figure 7 The adsorption isotherms of CTF-3C resin for adsorbates at 298 K: (a) boric acid; (b) sodium silicate.

所示。可以看出，随着硼酸溶液平衡浓度的增加，树脂对硼酸的吸附量也逐渐增加。在低浓度区域，吸附量增加较快，这可能是因为树脂的吸附位点较多，吸附过程较为有效。CTF-3C树脂对硅酸钠的吸附等温线如图7(b) 所示。可以看出，CTF-3C树脂对硅酸钠的吸附量很小，仅为4.9~9.5 mg/g，表明其对硅酸钠几乎没有吸附作用。

3.2.3　硼硅混合液中硼选择性吸附实验

CTF-3C树脂在硼硅混合溶液中的吸附量如表6所示。值得注意的是，当硼酸浓度一定时，树脂在硼硅混合溶液中的硼酸吸附量比单一硼酸溶液中更高，数据对比如图8所示。这可能是因为一方面，在硼硅混合溶液中，硅酸根离子易发生水解，促进硼酸解离生成硼酸根基团，更易与树脂发生螯合作用；另一方面，硅酸根离子水解消耗了水分子，使水分子与树脂羟基功能基团的分子间氢键作用减弱，硼酸根与羟基的静电相互作用增强，从而表现为在硼硅混合溶液中树脂的硼酸吸附量提高。

表6　硼硅混合溶液中CTF-3C树脂对硼和硅的吸附量.

Table 6　The adsorption capacities of CTF-3 resin of boron and silicon in boron-silicon mixed solution.

硼酸初始浓度 (mg/L)	硅初始浓度 (mg/L)	硼酸吸附量 (mg/g)	硅吸附量 (mg/g)
25	752	15.7	1.6
53	747	32.0	2.3
113	751	41.6	1.7
218	753	71.4	1.9
325	752	88.2	1.8
417	757	120.3	2.1
506	752	119.7	1.6
613	748	120.8	2.1

CTF-3C树脂在不同硅硼比下的选择性系数$\alpha_{B/Si}$如图9所示。可以看出，当硅与硼的比例从7∶1增加到170∶1时，树脂的$\alpha_{B/Si}$值从93增加到1384。即使在硅比例更高的溶液中，CTF-3C树脂也对硼表现出良好的选择性。造成这种现象的原因，一方面可能是硅的存在促进了树脂对硼的吸附，另一方面可能是树脂对硅几乎没有吸附作用，当硅硼比增加时，可能会导致K_{Si}减小，从而使$\alpha_{B/Si}$的比值增大。

3.2.4　树脂的吸附动力学曲线

CTF-3C和商品化Amberlite IRA-743树脂的吸附动力学曲线如图10所示。由图10可知，与CTF-3C树脂相比，商品化Amberlite IRA-743树脂的吸附速率较快，5 h左右便可达到平衡，其平衡吸附量为71.9 mg/g，但此时其吸附量低于CTF-3C树脂。CTF-3C树脂的吸附平衡时间更长，这可能是因为经聚苯乙烯基树脂前体功能化的Amberlite IRA-743可发挥作用的基团主要集

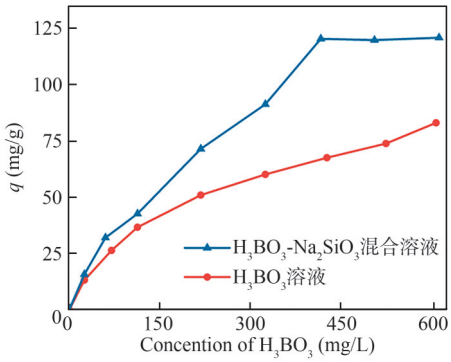

图8 CTF-3C树脂在硼酸溶液和硼酸-硅酸钠混合溶液中的硼酸吸附量.

Figure 8 The boron adsorption capacity of CTF-3C resin in boric acid solution and boric acid-sodium silicate mixed solution.

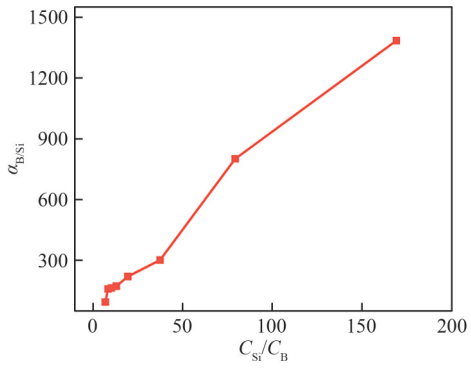

图9 不同硅硼比下CTF-3C树脂的选择性系数.

Figure 9 The selectivity coefficient of CTF-3C resin under different Si/B ratios.

中在其表面，以缩聚得到的CTF-3C功能基团内外分布更为均匀，内部功能基团与硼发生螯合所需时间更长。未来，通过优化合成参数对树脂的结构进行调控，可进一步提高其吸附速率。

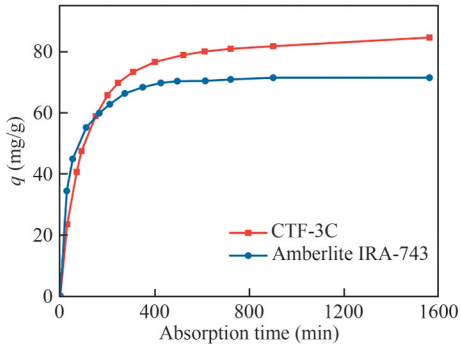

图10 树脂的吸附动力学曲线.

Figure 10 Adsorption kinetics curve of resin.

4 结 论

本研究采用反相悬浮聚合方法，通过缩合聚合反应制备了带有邻羟基基团的硼螯合树脂。通过改变分散介质、反应溶剂种类等条件，得到了外观良好的球形树脂；通过控制投料方式和升温方式，优化反应温度和时间等参数，调整了树脂骨架结构，改善了其吸附动力学性能。最终树脂的硼酸吸附量达到84.5 mg/g，高于商品化树脂。根据吸附性能测试可知，pH值为9.06是最佳吸附条件；吸附动力学实验表明，CTF-3C树脂拥有良好的吸附动力学性能。未来的工作应继续优化合成参数，对树脂的结构进行调控，提高吸附速率。所合成的CTF-3C树脂合成工艺简单，拥有完整的球形外观和较高的吸附量，且在硅硼体系中的硼选择性吸附性能优异，是一种颇具潜力的螯合吸附剂。

参考文献

1 杨伟强. 太阳能级多晶硅生产工艺研究现状[J]. 中国氯碱, **2023**(2): 31-36.

2 宋玲玲, 李世鹏, 刘金生, 等. 多晶硅生产工艺的现状与发展[J]. 化工管理, **2021**(3): 167-168.

3 钱浩, 黄国强. 高效除三氯氢硅中痕量硼、磷工艺研究进展[J]. 化学工业与工程, **2018**, 35(2): 42-48.

4 Morisada S, Rin T, Ogata T, et al. Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel[J]. *Water Research*, **2011**, 45(13): 4028-4034.

5 钱国强, 林雪, 杨益忠, 等. 缩聚型邻苯二酚树脂的合成及对硼酸的吸附性能[J]. 离子交换与吸附, **1995**, 11(5): 389-394.

6 Lyu J F, Zeng Z L, Zhang N, et al. Pyrocatechol-modified resins for boron recovery from water: Synthesis, adsorption and isotopic separation studies[J]. *Reactive and Functional Polymers*, **2017**, 112: 1-8.

7 Wang B Y, Lin H, Guo X H, et al. Boron removal using chelating resins with pyrocatechol functional groups[J]. *Desalination*, **2014**, 347: 138-143.

8 Darwish N B, Kochkodan V, Hilal N. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin[J]. *Desalination*, **2015**, 370: 1-6.

9 Suzuki Y, Kusuyama D, Sugaya T, et al. Reactivity of boronic acids toward catechols in aqueous solution[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, **2020**, 85(8): 5255-5264.
10 Roy G L, Laferriere A L, Edwards J O. A comparative study of polyol complexes of arsenite, borate, and tellurate ions[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1957**, 4(2): 106-114.
11 王婕. 甲亚胺-H分光光度法测定水中硼[J]. 科技资讯, **2011**(9): 208.
12 Garcia R, Pizzi A. Crosslinked and entanglement networks in thermomechanical analysis of polycondensation resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70(6): 1111-1119.
13 Tang K H, Zhang A L, Ge T J, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. *Materials Today Communications*, **2021**, 26: 101879.
14 Lei Z X, Zhang Z Z, Wang J, et al. New strategy to construct mechanically strong and tough phenolic networks by considering the effect of curing reactions and physical states on the cross-linking density and cross-linking inhomogeneity[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2022**, 61(25): 8858-8870.

Research paper

Synthesis of Catechol-Formaldehyde Resin and Its Boron and Silicon Selective Adsorption Study

LI Ying-ru, WANG Chun-hong*
(*Key Laboratory of Function Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract In this study, based on condensation polymerization, boron chelate resin with o-hydroxyl group was prepared by reversed-phase suspension polymerization. The structure of the resin was optimized by controlling the feeding mode and heating mode, and adjusting the dispersing medium, the type and amount of reaction solvent, reaction temperature and time. The effects of pH and initial concentration of adsorption solution on boron adsorption performance were investigated. Under optimal conditions, the resin showed a high adsorption capacity of 84.5 mg/g for boric acid, which was better than commercial Amberlite IRA-743 resin. In the boron-silicon mixed system, the resin showed excellent boron selectivity and boron adsorption performance, with a boron selectivity coefficient of 1384.

Keywords Chelate resin, Catechol, Boron adsorption, Silicon adsorption

* **Corresponding author:** WANG Chun-hong, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn.