

· 研究论文 ·

球形木质素磺酸-酚醛树脂的制备及其对罗丹明B的吸附性能研究

何涛 王大铮 王春红*

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

摘要 针对碱性染料废水处理及木质素高值化利用的双重需求,提出了一种通过反相悬浮聚合一步制备球形木质素磺酸-酚醛树脂型吸附剂的方法.通过优化聚合工艺、改变木质素磺酸钠投入量、交联剂及溶剂用量,实现了较高木质素投入量下的树脂球形度和吸附量的调控.原位聚合引入磺酸基作为吸附位点,有效避免了额外改性步骤并实现了磺酸基较高密度($\geq 1.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的保留与均匀分布.吸附实验结果表明,所设计的球形木质素磺酸-酚醛树脂型吸附剂在较宽的pH范围内对碱性染料罗丹明B均有较高的吸附能力,吸附量高达 $2156 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远超广泛应用的商品化大孔强酸性树脂D072 ($1502 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$);结果讨论表明,其对罗丹明B的吸附机理主要归因于离子交换、疏水效应及氢键作用,且丰富的孔道结构有利于各吸附机制发挥协同作用,为碱性染料废水处理领域开发与设计高性能应用型木质素基酚醛树脂吸附剂提供了参考.

关键词 木质素磺酸钠;球形木质素磺酸-酚醛树脂;碱性染料吸附;罗丹明B

引用: 何涛,王大铮,王春红.球形木质素磺酸-酚醛树脂的制备及其对罗丹明B的吸附性能研究.高分子学报, 2026, 57(3), 807-818.

Citation: He, T.; Wang, D. Z.; Wang, C. H. Preparation of spherical lignin-sulfoacid phenolic resin and its adsorption performance for rhodamine B. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 807-818.

有机染料广泛应用于纺织、皮革、化妆品、印染等行业,据估计,市售染料超过10万种,每年产生的 7×10^5 吨中大约2%直接排放到工业废水中,已成为主要污染物之一^[1,2].一般来说,其普遍含有难降解芳香结构和高生物毒性,未经处理排放会严重破坏水生生态系统的稳定性,且经生物富集放大后会严重威胁人体健康^[3].其中,碱性染料是一类分子中含碱性基团(如氨基或取代氨基等)的阳离子型染料,在广泛应用的碱性染料中,罗丹明B(RhB)因高毒性、环境持久性及对生态链的级联破坏而备受关注,其对人体存在多种有害影响,例如,过敏性皮炎、皮肤刺激、致突变性以及致癌性,因此亟需发展高效治理技术以阻断这类染料对水体生态和人类健康的危害^[4-6].吸附法因其操作简便、成本效益高、效

率稳定且易于再生等优势,在多种染料废水处理技术中应用最为广泛^[7-9].目前,应用于染料吸附的材料主要包括活性炭、金属有机框架以及高分子聚合物等^[10-12].这些吸附剂的原料大多来自不可再生的化石资源,其制备过程通常会造二次污染.开发兼具高效吸附性能、环境友好性、低成本及工艺简单的新型吸附材料,成为当前研究的重要方向.近年来,基于可再生生物质(如壳聚糖、纤维素等)的吸附剂因其低成本以及绿色环保、环境友好等特性受到重视^[13-15].然而,这类材料普遍面临吸附容量有限、机械强度不足以及无定型形态回收困难等制约实际应用的问题.因此,开发、设计一种兼具高吸附容量和良好使用形态的生物基吸附剂仍是一项关键挑战.

2025-10-11收稿,2025-12-01录用,2026-01-15网络出版.

* 通信联系人, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25260; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7523

木质素作为自然界储量第二丰富的天然高分子聚合物,广泛存在于植物中,但多被作为废弃物处理,缺乏有效利用^[16].木质素具有复杂的三维网状芳香结构及丰富的羟基、甲氧基、羰基等含氧官能团,这使其成为制备各种功能吸附材料的良好原料,如利用其天然的多酚结构制备木质素-酚醛树脂^[17-19].这类树脂具有可调节的形貌和结构特性,在吸附材料中展现出广泛潜力,但在实际应用方面仍面临一些技术瓶颈:首先,木质素作为酚类替代品,其反应活性位点少、空间位阻大,导致其在酚醛树脂中的引入量通常较低;其次,在吸附工程应用方面,球形颗粒凭借极佳的流体动力学性能、易于装填和抗压抗磨损的特性展现出核心优势.但目前球形度良好、粒径均匀、表面光滑的吸附型木质素-酚醛树脂的研究相对较少,百微米级别的球形树脂鲜有报道;再者,由于功能基含量及其他原因的限制,此类树脂的吸附量有待提高.针对上述技术难题以及碱性染料废水处理的目,提出以下设计思路:选择木质素磺酸钠(LS)作为原料,其优点在于,LS来源丰富,全球年总产量约为180万吨,占商业木质素总市场的90%,其区别于其他木质素衍生物的核心特征是亚硫酸盐制浆过程中引入的磺酸根基团^[20-22].近来许多研究表明,磺酸基团可以与染料分子之间通过强静电相互作用或离子交换作用吸附阳离子染料,因此许多材料引入磺酸基提升材料对阳离子染料的吸附能力^[23,24].现有磺酸基引入策略多为磺化、接枝共聚等后处理方法,需特定条件或多步反应,不仅工艺复杂、不易控制,还会导致资源浪费和环境污染问题^[25,26].所以,本研究利用LS固有的磺酸基,通过原位聚合直接引入至酚醛树脂骨架,不仅简化了合成工艺,而且通过聚合条件的调控,也有利于实现官能团的均匀分布、提升吸附性能;同时结合反相悬浮聚合技术制备应用型球形木质素磺酸-酚醛吸附树脂.选择碱性染料RhB作为吸附模型,针对木质素反应位点少及反相悬浮聚合体系复杂性问题,重点优化聚合工艺与参数,突破高木质素替代率下百微米级球形树脂的制备瓶颈,考察了球形度和吸附性能的影响因素,并进一步探讨了树脂的吸附机制.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:顶置式搅拌机(型号欧洲之星20,艾卡仪器设备有限公司)、电子天平(型号BS110S,北京赛多利斯仪器系统有限公司)、气体吸附仪(型号BELSORP-miniII,美国麦奇克仪器有限公司)、元素分析仪(型号vario EL cube,德国Elementar公司)、场发射扫描电子显微镜(型号Apreo S LoVac,FEI捷克有限公司)、傅里叶红外变换仪(型号Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20美国)、连续变倍显微镜(型号CM23,奥林巴斯工业有限公司)、恒温振荡器(型号YN-302,天津欧诺仪器仪表有限公司)、pH计(型号PB-10,北京赛多利斯仪器系统有限公司)、水分测定仪(型号MA35,北京赛多利斯仪器系统有限公司)、双光束紫外分光光度计(型号TU-1901,北京普析通用仪器有限公司).

实验试剂:木质素磺酸钠(LS),分子量534.51,分子式 $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$,纯度96%;三聚甲醛(TXE)、多聚甲醛(POM)、甲醛水溶液(PA)、苯酚(P)、对苯二酚(HQ)、双酚A(BPA)、司班80、吐温85,均为分析纯,以上均购于上海迈瑞尔化学试剂有限公司;氢氧化钠、氨水、盐酸、乙二醇(EG),均为分析纯;液体石蜡,化学纯,以上均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,购于天津市广顺达化学试剂有限公司;罗丹明B(RhB),分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 球形木质素磺酸-酚醛树脂的制备

采用反相悬浮聚合的方法制备球形木质素磺酸-酚醛树脂,称取一定量的LS、HQ、TXE和质量分数为85%的乙二醇水溶液加入三口烧瓶中,待其充分溶解后加入催化剂HCl,充分搅拌均匀后在机械搅拌下将反应相分散到由液体石蜡和分散稳定剂由司班80和吐温85按6:1的质量比复配组成的连续相中,调整搅拌速度使其分散为大小适宜、尺寸均匀的小液滴,待分散稳定后升温至95℃进行聚合,保温1h升温至110℃固化,继续反应8h.将反应后的固体产品用乙醇和蒸馏水反复洗涤至中性后,用索提装置清洗8h,除去树脂中残留的致孔剂和未完全反应的单体,

而后使用质量分数为5%的盐酸溶液浸泡树脂并于摇床中振荡, 每0.5 h更换盐酸溶液, 重复4~5次后清洗至中性后湿态保存. 通过优化实验, 确定在本研究实验范围内最佳反应条件为LS与HQ投料质量比为3/1; HQ和TXE投料摩尔比为1/2, 溶剂用量为单体质量的1.6倍, 并将得到的木质素磺酸-酚醛树脂命名为LSHT. 同上述制备方法, 最优合成方案中不添加LS, 即得到球形酚醛树脂HF.

1.3 树脂的表征与测试

树脂产率的测定: 反应结束后将树脂抽滤至表面无游离水, 称重后测定含水率并将产物质量折合为干重, 其与反应加入原料的质量(即理论产量)的比值, 即为树脂产率.

树脂溶胀比的测定: 将树脂置于去离子水中, 室温浸泡至充分溶胀, 计算其溶胀后湿态体积与溶胀前体积之比, 计为溶胀比.

湿态树脂的含水率使用水分测定仪测定; 树脂的外观形貌由光学显微镜进行表征; 树脂的元素含量通过有机元素分析仪进行测定; 使用傅里叶变换红外光谱仪表征样品的特征吸收峰, 判断木质素磺酸钠是否成功引入树脂骨架, 测试条件为树脂粉末与溴化钾以1/200的质量比研磨后进行压片, 将压制的透明薄片置于红外光谱仪中进行测试; 使用紫外分光光度计测定RhB溶液浓度.

1.4 树脂对RhB的吸附性能测试

1.4.1 RhB标准曲线的绘制

通过紫外分光光度计测定不同质量浓度RhB溶液在最大吸收波长(554 nm)处的吸光度, 以质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线, 由图1可知, 在测试质量浓度范围内其线性关系良好.

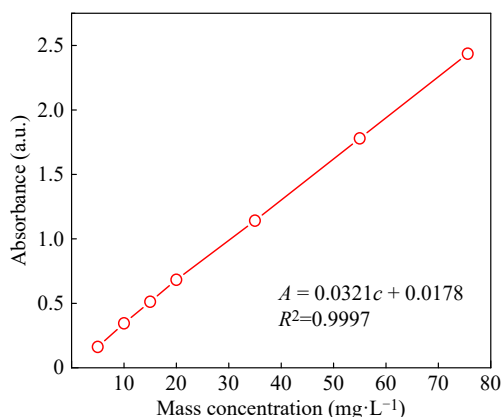


Fig. 1 Standard concentration curve of RhB.

1.4.2 RhB静态吸附试验

配制一系列不同质量浓度、不同pH值的RhB吸附溶液, 称取10 mg左右的树脂(折合干重)于棕色锥形瓶中, 加入100 mL吸附溶液, 在恒温振荡器中进行静态吸附, 通过紫外分光光度计测定其吸附前后RhB溶液质量浓度, 并根据以下公式计算吸附量:

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m(1 - a)} \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m(1 - a)} \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡时刻树脂的吸附容量, Q_t 为 t 时刻树脂的吸附容量, 单位 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_0 为初始质量浓度, ρ_e 为吸附平衡后质量浓度, ρ_t 为吸附 t 时刻的质量浓度, 单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $V(\text{L})$ 为吸附液体积; $m(\text{g})$ 为树脂质量; a 为树脂含水率.

1.4.2.1 溶液质量浓度对吸附量的影响

为了探究RhB初始质量浓度对树脂吸附量的影响, 将10 mg树脂加入一系列不同初始质量浓度(100、200、600、800、1000、1200和1400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的100 mL RhB溶液中, 在25 °C恒温水浴中振荡至吸附平衡. 使用分光光度计测量吸附前后溶液质量浓度并计算 Q_e , 以初始质量浓度为横坐标, Q_e 为纵坐标绘制曲线.

1.4.2.2 吸附溶液的pH值对树脂吸附量的影响

将10 mg树脂加入一系列不同pH值的(pH值为3~11)的100 mL 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RhB溶液中, 在25 °C恒温水浴中振荡至吸附平衡. 将吸附后溶液pH调整与标准浓度曲线基本一致, 使用分光光度计测量吸附前后溶液质量浓度并计算 Q_e , 以初始溶液pH值为横坐标, Q_e 为纵坐标绘制曲线.

1.4.2.3 吸附动力学

为了评价树脂性能, 采用商品化的大孔强酸性树脂(D072)作为对照实验组. 分别将10 mg的2种树脂加入100 mL浓度为1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RhB溶液中, 在25 °C恒温水浴中振荡, 在不同的时刻取样并用紫外分光光度计测量吸光度, 计算 Q_t , 绘制 Q_t - t 曲线.

2 结果与讨论

2.1 合成条件对木质素磺酸-酚醛树脂成球情况的影响

LS作为可再生酚类替代物, 在反相悬浮聚合制备球形酚醛树脂过程中, 其成球性能受到多

重合成条件的协同调控. 本节通过系统考察反应体系(单体组成、催化条件及溶剂种类)与分散体系(分散剂用量)对成球效果的影响, 并对合成条件进行初步筛选.

2.1.1 反应体系对树脂外观的影响

单体以及和体系相适应的催化剂的选择对成球效果至关重要. 表1和图2反映了LS与不同酚醛单体在不同催化条件下聚合的成球情况. 酚醛缩聚反应在碱性条件下易发生加成反应, 而在酸性条件下易发生缩聚反应, 且反应速度较快. 反相悬浮聚合是热力学不稳定体系, 反应相粘时间过长会导致球形不可控、黏结成块等情况.

实验发现, 酸性条件下树脂成球性能更加可控. 利用TEX在酸性条件下解聚的反应特性, 避免了使用甲醛水溶液时水的额外引入, 有利于溶剂的定性和定量控制, 同时具有较好的成球效果. LS因分子量高、反应位点少和空间位阻大等问题, 难以在反相悬浮聚合中完全代替酚类制备高强度的球形树脂, 因此需引入一定量的小分子

Table 1 Preparation schemes of different monomers and catalyst combinations.

Sample	Phenols	Aldehydes	Catalyst
a	HQ	POM	KOH
b	HQ	PA	KOH
c	HQ	PA	NaOH
d	HQ	PA	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
e	HQ	PA	HCl
f	HQ	TEX	HCl
g	P	TEX	HCl
h	BPA	TEX	HCl

酚类交联剂促进构建三维体型结构. 本实验筛选了酚醛树脂合成中常用的P、HQ和BPA, 结果表明, 具有较高反应活性、对称四官能度及适配分子构型的HQ成球效果最好. 而P因交联度不足导致球体强度差, BPA则因空间位阻较大成球困难. 综上, 本实验选用LS、HQ、TXE作为反应单体在盐酸催化条件下制备球形木质素磺酸-酚醛树脂, 反应示意图如图3所示.

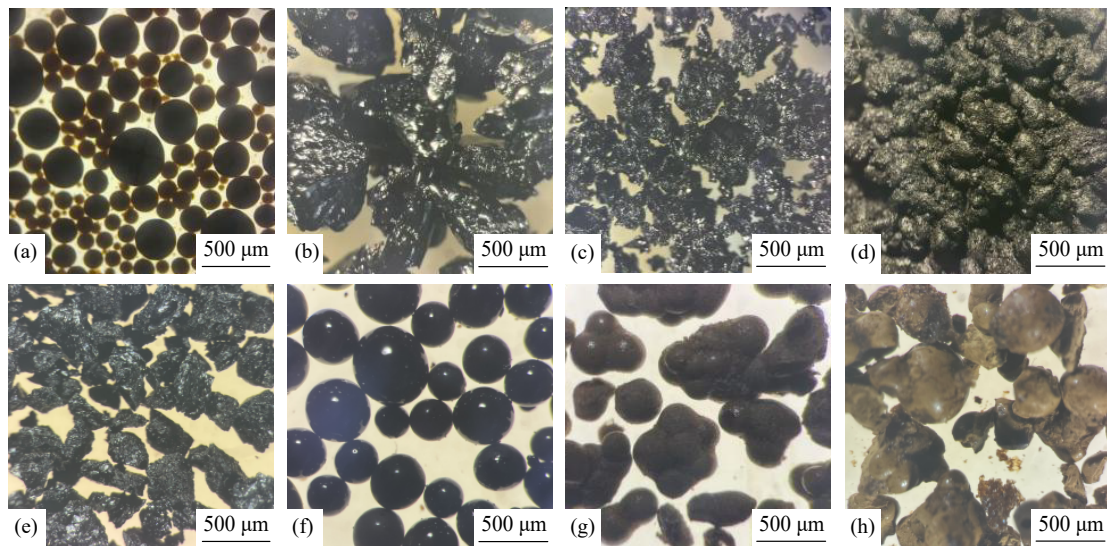


Fig. 2 Optical microscope images of samples as listed in Table 1: (a) sample a; (b) sample b; (c) sample c; (d) sample d; (e) sample e; (f) sample f; (g) sample g; (h) sample h.

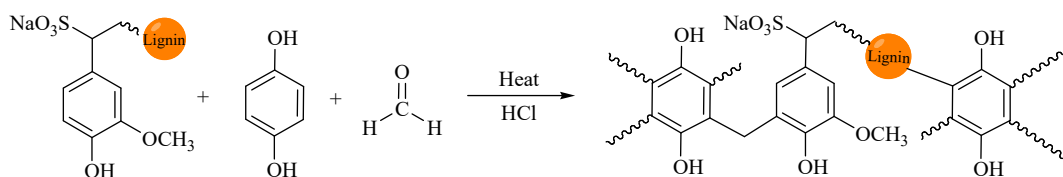


Fig. 3 Schematic diagram of the polycondensation reaction of LS, HQ and TEX under acidic conditions.

2.1.2 溶剂种类对树脂外观的影响

溶剂的选择是木质素基酚醛树脂合成的关键

因素, 主要体现在溶剂决定着单体的溶解程度和聚合过程中的成球情况. 具体来说, LS易溶于极

性较大的溶剂中(如水), 但难溶于非极性或极性较小的溶剂中(如乙二醇). 而水作为反应相的良溶剂, 能使聚合过程中形成的高分子链充分舒展、发黏时间变长, 不利于液滴及时固化, 进而导致产物易粘连接块. 基于此, 本实验选用水和乙二醇的复配溶剂解决单体溶解和树脂成球问题.

题, 设计了4种不同质量分数(25%、45%、65%、85%)的乙二醇水溶液复配溶剂, 实验结果如图4所示. 其中质量分数为85%的乙二醇水溶液能满足吸附应用所需的球形形貌. 因此, 在后续的参数优化过程中均选用该比例的复配溶剂进行下一步探究.

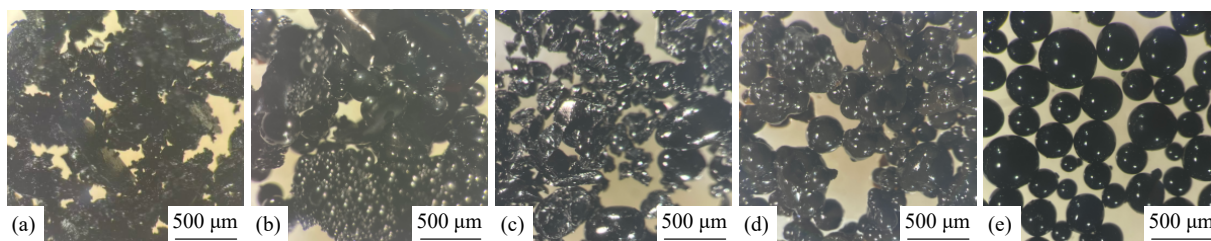


Fig. 4 Optical microscope images of samples in different solvents: (a) water; (b) 25 wt% EG aq; (c) 45 wt% EG aq; (d) 65 wt% EG aq; (e) 85 wt% EG aq.

2.1.3 分散体系对树脂外观的影响

球形树脂的制备采用反相悬浮聚合的方式, 在机械搅拌的作用下, 反应相被分散成小液滴, 悬浮在有机连续相中. 反相悬浮聚合中连续相一般为油性介质, 其黏度、密度会直接影响分散情况, 常见的有氯苯、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、液体石蜡等, 其中液体石蜡无毒、沸点高、污染小、性质稳定并且成本低廉, 因此本实验选用液体石蜡作为分散介质. 反相悬浮聚合具有热力学不稳定性, 反应后期易发生液滴黏并、团聚的现象, 因此添加适当的具有表面活性的分散稳定剂, 降低界面张力, 使小液滴形成和维持更加容易, 减少液滴聚并, 对于聚合反应能够可控、顺

利地进行, 并最终得到球形良好的树脂是必要的. 本实验基于分散剂亲水亲油值(HLB)的灵活调控, 采用司班80和吐温85按6:1的质量比复配, 可以达到较好的保护效果, 但成球效果受其用量影响较大. 图5反映了分散剂用量对树脂成球效果的影响: 随着反应程度和分子量的增加, 液滴黏度变大, 当用量较少时, 保护效果较差, 球形多为椭球形或发生结块, 如图5(a)和5(b)所示; 当用量较多时, 分散时液滴尺寸过小, 反应后期树脂粘连严重, 如图5(d)和5(e)所示. 最终选用该条件进行后续实验. 分散剂用量为0.025 wt%时, 球形保护情况良好, 如图5(c)所示.

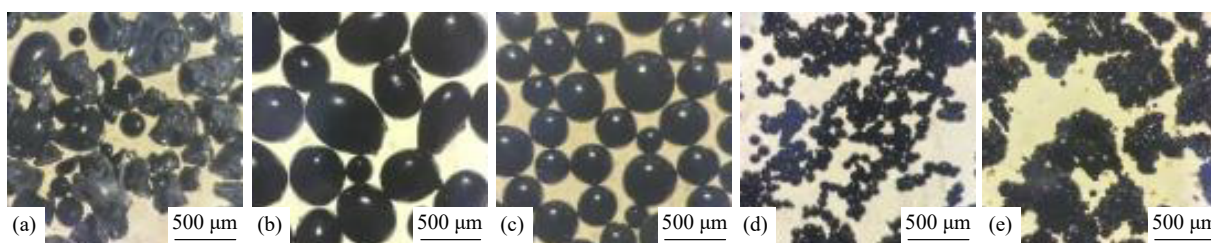


Fig. 5 Optical microscope images of samples at different dosages of dispersion stabilizers: (a) 0.010 wt%; (b) 0.015 wt%; (c) 0.025 wt%; (d) 0.035 wt%; (e) 0.050 wt%.

2.1.4 LS的投入量对树脂结构和成球性的影响

图6反映了木质素磺酸-酚醛树脂合成中随着LS投入量的增加树脂中S含量的变化, 横坐标代表LS和HQ的质量比. 随着LS投入量的增加, 树脂中的S含量显著增多, 这种改变源于LS中本身带有含S的磺酸基团直接引入了聚合

物骨架, 并随着投入量的增加而增加, 这恰恰说明木质素在酚醛树脂中的引入是有效的, 引入的磺酸基功能基团不仅有助于增强树脂的亲水性, 也为后续吸附提供位点.

但LS的引入同时受到投入量的限制, 事实上, 当LS与对苯二酚的质量比大于3/1时, 随着

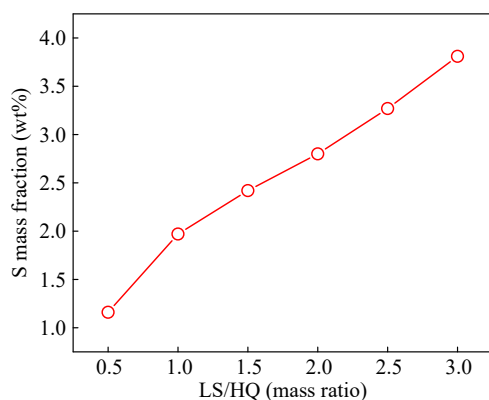


Fig. 6 The influence of the input amount of LS on the resin structure.

LS投入量的增加,也就意味着作为交联剂的小分子酚类逐渐减少,当减少到一定程度时,LS自身位阻大、反应位点少等缺点逐渐暴露出来,树脂难以充分交联,树脂产物结块、强度下降,难以形成良好的球形,如图7所示.基于LS对酚类原料的高替代率和良好球形外观的追求,选择LS和HQ质量比为3/1并进行下一步实验.

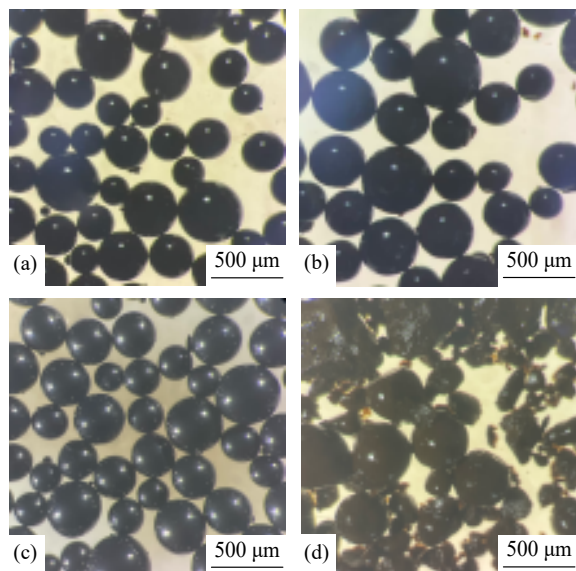


Fig. 7 Optical microscope image with different feed ratios: (a) $m(\text{LS})/m(\text{HQ})=1$; (b) $m(\text{LS})/m(\text{HQ})=2$; (c) $m(\text{LS})/m(\text{HQ})=3$; (d) $m(\text{LS})/m(\text{HQ})=4$.

2.2 影响树脂吸附性能的因素

2.2.1 醛的投入量

醛的用量直接影响树脂的交联密度进而影响树脂的性状:当醛用量过少时,交联不足导致无法形成良好的体型结构,强度差且定型困难;在满足成球的用量范围时,适度交联形成多孔骨

架,活性位点充分暴露,吸附量达峰值;当醛用量较高,过度交联导致结构致密、吸附位点被交联骨架包裹难以充分暴露、孔隙结构发生改变,共同作用导致吸附量的下降.

表2反映了不同的醛投入量对树脂的产率、成球性及吸附性能的影响.发现在醛投入量进一步提高时树脂产率和吸附量出现了明显下降,说明此时醛可能是过量的,这会导致副反应增多,消耗有效交联剂并产生低分子量副产物,同时致密化的结构封闭活性位点,最终导致吸附量与产率的降低.根据实验结果综合考虑产率和吸附量,选用三聚甲醛与对苯二酚用量的摩尔比为2/1.

Table 2 The influence of aldehyde dosage on the adsorption performance of resin.

HQ/TEX (molar ratio)	HQ/LS (mass ratio)	Yield (%)	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1/2	1/3	74	2215
1/3	1/3	75	1865
1/4	1/3	64	1753

2.2.2 溶剂用量

溶剂的用量的调节是调控树脂微观结构的重要手段,也影响着其最终吸附性能的优劣.主要体现在,作为聚合反应中的致孔剂,溶剂起到了填垫的作用,但同时溶剂的极性和用量影响着聚合过程中聚合物的溶解行为,进而影响到相分离行为,这都会对最终树脂内部的多孔性结构产生影响.因此,系统研究溶剂用量这一合成参数,对于制备高吸附性能的树脂材料至关重要.

由表3内容所示,溶剂用量对树脂吸附量的影响是显著的,在保证溶解和分散情况良好的基础上,溶剂用量增加可以使树脂骨架更加疏松,孔隙结构更加丰富,这种多孔性结构极大降低了传质阻力,为吸附质分子提供了通畅的扩散路径,使原本被包埋的活性位点得以充分暴露,显

Table 3 The influence of solvent dosage on resin.

Solvent usage (mass multiples of solid monomer)	Yield (%)	Moisture content (%)	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.8	72	58	1697
1.2	73	65	1769
1.6	70	72	2165
2.0	—	—	—

著提高了功能基团的利用率,更加有利于吸附性能的提升.但同时需要注意的是,溶剂用量较多($\geq$ 单体质量的2倍)时会导致树脂强度降低,不具有实用性.综合考虑,选用溶剂用量为单体总质量的1.6倍为最佳条件制备树脂,并将其命名为LSHT,进行后续表征和测试.

2.3 表征

2.3.1 傅里叶红外光谱分析

图8是LS和所制备树脂LSHT的红外光谱图(FTIR),通过对比发现二者在3420、2931、

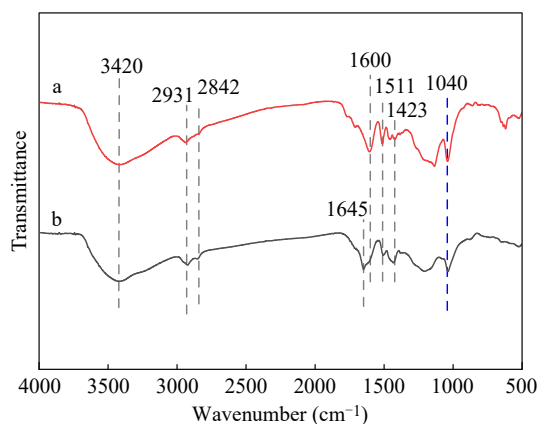


Fig. 8 FTIR spectra of LS (a) and LSHT (b).

2842、1511、1423和1040 cm^{-1} 处均存在特征峰,其中3420 cm^{-1} 处的宽峰归属于羟基O—H伸缩振动;2931和2842 cm^{-1} 对应于芳香结构上取代甲基、亚甲基等官能团的碳氢伸缩振动峰;LS的芳香骨架振动特征峰出现在1600、1511和1423 cm^{-1} 处,与文献报道基本一致^[27].而在所合成的树脂中,峰位置出现了由1600 cm^{-1} 到1645 cm^{-1} 处的偏移并且伴随峰宽略有增加,这可能是由于经聚合反应后,形成的酚醛骨架中木质素苯环与酚类苯环发生了振动叠加;1040 cm^{-1} 是磺酸基S—O伸缩振动的特征峰.FTIR光谱图表明,所合成的酚醛树脂中保留了木质素的骨架结构以及磺酸基等官能团的成功引入.

2.3.2 电子扫描显微镜测试结果分析

图9为树脂表面和内部结构的电子扫描显微镜照片.可以看出其具有良好的球形外观,表面光滑无脱落,内部具有由不规则纳米颗粒堆叠而成的丰富连通的孔隙结构,这种微观结构有利于吸附的传质过程以及树脂吸附位点的充分暴露.图9(e)是该树脂S元素的EDS扫描图像,可以看出S元素在树脂截面均匀覆盖,也反映了磺酸基团在树脂上丰富且均匀的分布特点.

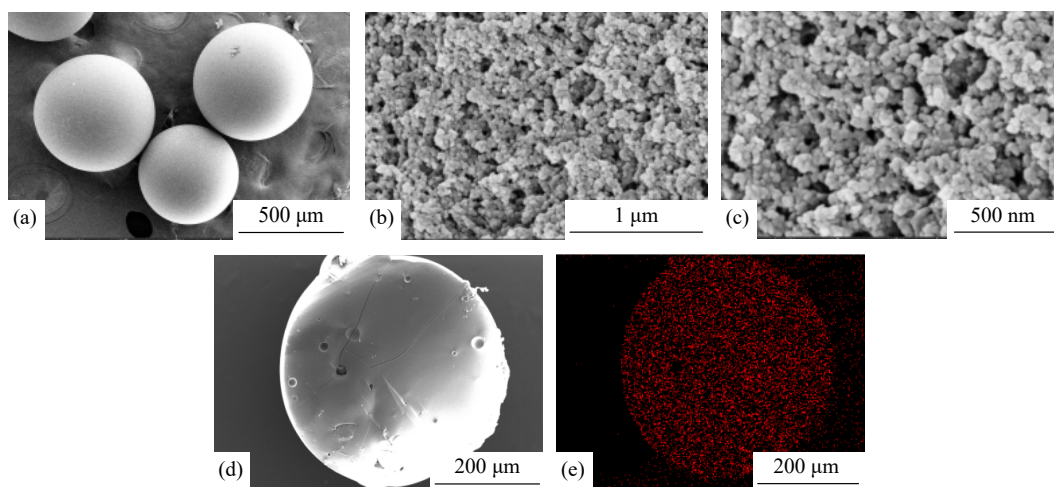


Fig. 9 SEM images of the appearance and interior structure of LSHT resin: (a) appearance; (b, c) interior morphologies; (d) cross-section; (e) EDS mapping image of S element in the cross-section.

2.3.3 氮气吸附-脱附曲线测试

氮气吸附-脱附曲线测试结果在一定程度上反应了本实验所得树脂的比表面积和孔径分布情况.如图10(a)所示,树脂的氮气吸附-脱附曲线呈现IV型等温线特征,吸附与脱附分支之间的滞后环路反映了介孔的存在.树脂的孔径分布曲线(图10(b))也反映该树脂的微/介孔特性.

2.4 LSHT树脂对水溶液中RhB的吸附性能评价

2.4.1 溶液质量浓度对树脂吸附量的影响

实验探究了不同初始质量浓度对LSHT树脂吸附性能的影响,如图11所示.在相同吸附条件下,随着溶液初始质量浓度从100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其吸附容量由608 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至2188 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这源于质量浓度梯度的增大提供了

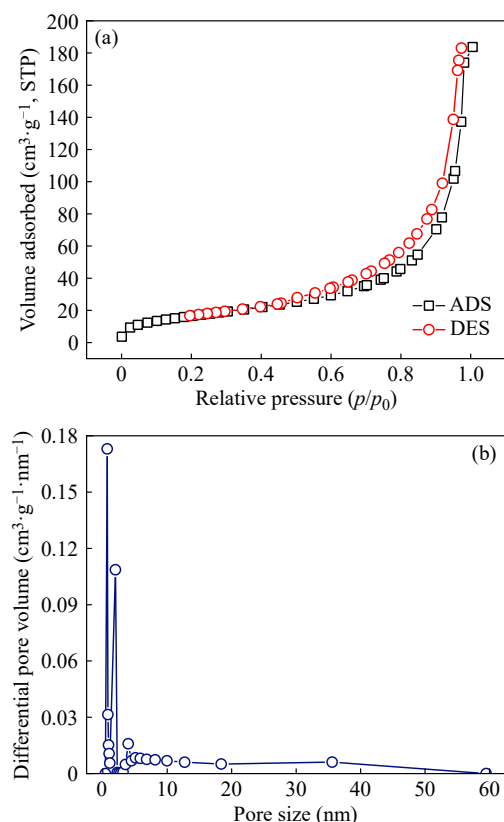


Fig. 10 (a) N₂ sorption isotherms of LSHT; (b) Pore size distribution curves of LSHT.

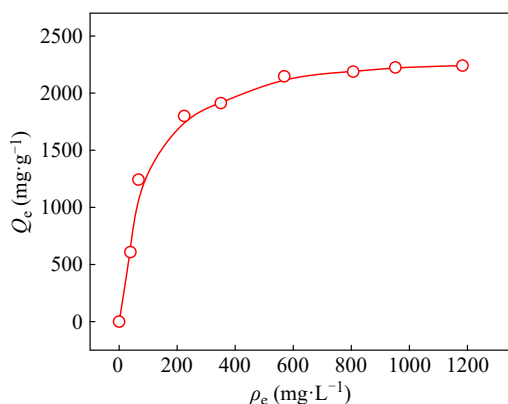


Fig. 11 The influence of solution concentration on the adsorption capacity of LSHT.

更强的传质驱动力,有效促进了 RhB 分子向吸附剂表面的扩散;同时,高浓度也增加了目标分子与树脂表面/内部吸附位点有效接触与结合的概率,因此吸附容量显著增加.然而,当初始质量浓度大于 800 mg·L⁻¹时,树脂所提供的有效吸附空间和活性位点逐渐达到饱和负载状态,吸附容量也趋于饱和(2241 mg·g⁻¹).由图可知,该树脂在较宽质量浓度范围(100~1400 mg·L⁻¹)内均表现出优异的吸附能力,不仅能高效去除低浓度溶液中

的 RhB,也能实现高浓度溶液的高容量吸附,在 RhB 废水治理领域展现出卓越的浓度适应性和高效处理潜力.

2.4.2 吸附溶液的 pH 值对树脂吸附量的影响

溶液的 pH 值可能通过改变溶液中 RhB 以及吸附剂的存在形式进而影响吸附效果,因此为了探究 pH 值对吸附过程的影响,在不同 pH 值下考察了树脂对 RhB 的吸附能力.从图 12 可以看出,树脂的吸附量随 pH 的增大呈降低的趋势. RhB 因其分子结构带有带正电的 R-N⁺与羧基(-COOH),其在酸性环境下为阳离子,而在碱性环境下为两性离子,都可能与树脂的磺酸基发生离子交换/静电作用.而在酸性环境下较高的吸附量可能得益于 RhB 分子上的羧基官能团与树脂结构中的部分含氧官能团都被质子化,基团之间可通过氢键的作用互相连接^[28],以及酚羟基上的氢位点与带正电荷的 RhB⁺分子的离子交换作用^[29].碱性条件下 RhB 的主要形态为两性离子 RhB[±],但大量氢氧根离子会引发 RhB 中羧基(-COOH)的电离及季铵基氮位点的去质子化,从而削弱静电作用并降低吸附容量^[30].pH 由 3 到 11,树脂吸附量下降约 44%,这说明静电引力/离子交换作用是重要的吸附机制.此外,虽然在碱性条件下树脂的吸附量有所下降,但吸附水平仍高于许多常规吸附剂,说明此树脂在较宽 pH 范围内具有普适性,有利于降低工业废水处理成本、简化处理步骤.

2.4.3 与其他商品化树脂性能的对比及可能的吸附机制

为了进一步评价树脂的吸附性能以及对可能

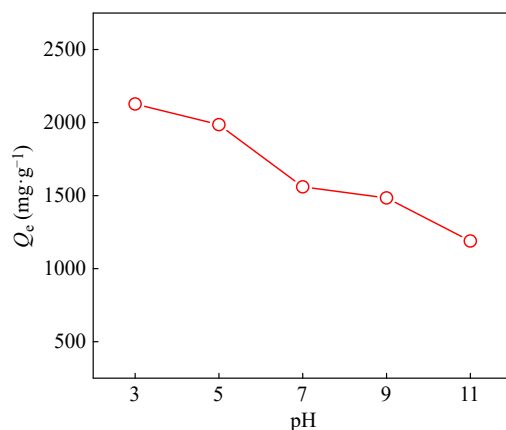


Fig. 12 The influence of pH of the adsorption solution on the adsorption capacity of LSHT.

的吸附机制进行探讨, 从比表面积和磺酸基含量 2 方面考虑, 测试 4 种不同树脂对 RhB 的吸附量, 选取的 4 种树脂分别为商品化大孔苯乙烯系吸附树脂 NKA、大孔强酸性苯乙烯系树脂 D072 以及采用本实验合成方法的酚醛树脂 HF 和木质素磺酸-酚醛树脂 LSHT, 其基本结构特征和吸附量如表 4 所示. 并进一步将本实验优选树脂 LSHT 与吸附量较高的 D072 树脂进行吸附动力学实验对比, 吸附曲线如图 13 所示. 结果显示, 在相同吸附条件下, LSHT 树脂吸附平衡时间与 D072 树脂基本持平, 但表现出更加优异的吸附性能, 是商品化 D072 树脂的约 1.4 倍, 说明其具有良好的商业应用价值.

Table 4 The structural characteristics and adsorption performance of four types of resins.

Resin	Swelling ratio	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Functionality ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
NKA	1.1	586	—	728
D072	1.3	11	≥ 4.20	1502
HF	1.7	—	—	1216
LSHT	2.2	61	≥ 1.24	2156

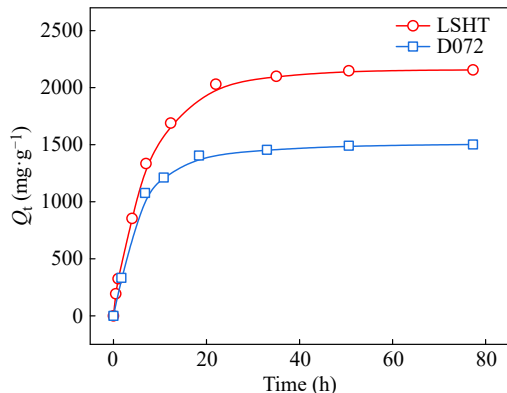


Fig. 13 Adsorption kinetics curves of LSHT and D072 resin.

对比孔径丰富、比表面积更高的商用树脂 NKA(无磺酸基)与 D072 (磺酸基含量 $\geq 4.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 可知, 物理吸附是基础的作用效果, 但磺酸基引发的离子交换作用在 RhB 吸附过程中的贡献尤为显著; 相同制备条件下, HF 较低的吸附性能进一步印证磺酸基的关键作用. 有趣的是, LSHT(磺酸基含量 $\geq 1.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 的吸附量远超磺酸基含量更高的 D072 树脂, 其单位磺酸基的吸附效率显著更高. 表 4 中的溶胀比数据直观反映了树脂从干态到湿态的结构变化程度, 可观察到 LSHT 树脂的溶胀比明显高于 D072 树脂.

LSHT 树脂之所以表现出更高的溶胀比及更优的吸附性能, 源于其独特的结构特性: 该树脂通过酚醛缩聚反应制备, 其结构在兼具优异的交联结构与强度的基础上, 表面及骨架中分布着丰富的酚羟基、磺酸基等亲水基团, 表现出更强的亲水性. 亲水性的增强促进了树脂在水溶液中的溶胀, 使湿态下的孔结构得到显著扩张, 也提升了吸附质与结合位点接触概率, 这与 LSHT 树脂更优的吸附性能形成良好呼应. 结合此前 pH 对吸附量的影响的实验结果分析, LSHT 对 RhB 的超高吸附是物理吸附和化学吸附作用协同增效的结果, 其可能的机制包括: 溶液中的 RhB^+ 被 LSHT 骨架上的基团通过强静电吸引和离子交换作用捕获; 树脂表面极性基团和罗丹明分子间的氢键作用; RhB 分子与酚醛树脂骨架芳香环间的 π - π 相互作用、含氧基团与苯环之间的 n - π 相互作用^[31]; 树脂内部丰富且合适的孔道结构有利于各种吸附机制发挥协同作用; 示意图如图 14 所示. 综上, LSHT 出色的吸附性能源于它巧妙地结合了酚醛树脂的骨架结构和 LS 的离子交换功能, 是一种协同型高效吸附剂.

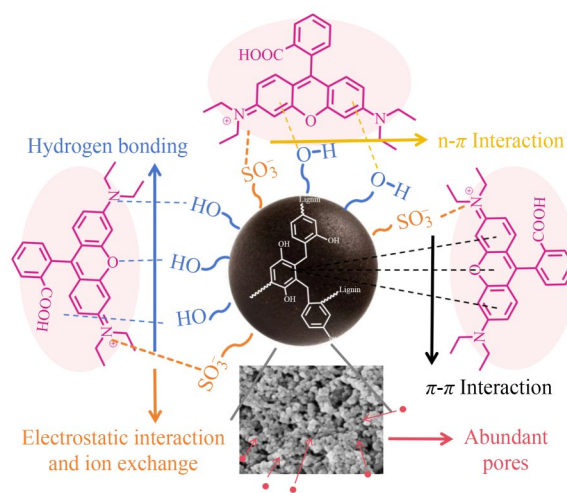


Fig. 14 Schematic diagram of the adsorption mechanism of RhB by LSHT.

3 结论

基于材料可持续性、结构可调性和形态优势的设计目标, 采用反相悬浮聚合的方法, 成功制备了适用于 RhB 的高效吸附的应用型球形木质素磺酸-酚醛树脂. 通过调整反应体系和分散体系的组成得到了外观形貌良好的球形树脂; 通过

控制单体和溶剂的投入量优化了树脂结构, 根据吸附性能测试, 树脂在酸性条件下具有更优的吸附性能; 其对 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液吸附量可达 $2156 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著优于商品化树脂 D072. 所合成的树脂不仅对木质素的高值化利用以及酚醛树脂减少化石原料的依赖提供了新的思路, 而且对

RhB 优异吸附性能以及其规整球形结构赋予材料出色的流动性和利于分离回收的特性显著提升了工业应用潜力, 为碱性染料废水治理领域提供了从绿色原料到高性能的工业适配性材料的新型解决思路.

REFERENCES

- 1 Abdi, J.; Vossoughi, M.; Mahmoodi, N. M.; Alemzadeh, I. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 326, 1145–1158.
- 2 Kumar, A.; Khan, M.; He, J.; M. C. Lo, I. Visible-light-driven magnetically recyclable terephthalic acid functionalized g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction nanophoto catalyst for enhanced degradation of PPCPs. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, 270, 118898.
- 3 Shi, Y. W.; Chang, Q.; Zhang, T. W.; Song, G. B.; Sun, Y.; Ding, G. H. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(6), 108639.
- 4 Priya, P. S.; Nandhini, P. P.; Vaishnavi, S.; Pavithra, V.; Almutairi, M. H.; Almutairi, B. O.; Arokiyaraj, S.; Pachaiappan, R.; Arockiaraj, J. Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, **2024**, 280, 109898.
- 5 Singh, S.; Kumar, A.; Gupta, H. Activated banana peel carbon: a potential adsorbent for Rhodamine B decontamination from aqueous system. *Appl. Water Sci.*, **2020**, 10(8), 1–8.
- 6 Behera, A. K.; Shadangi, K. P.; Sarangl, P. K.; Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability. *Chemosphere*, **2024**, 354, 141702.
- 7 Albadarin, A. B.; Collins, M. N.; Naushad, M.; Shirazian, S.; Walker, G.; Mangwandi, C. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 307, 264–272.
- 8 Liu, K.; Chen, L. H.; Huang, L. L.; Lin, S.; Cao, S. L.; Wang, H. P. Adsorption behaviors of acidic and basic dyes by thiourea-modified nanocomposite aerogels based on nanofibrillated cellulose. *Bioresources*, **2018**, 13(3), 5836–5849.
- 9 Chen, D.; Liu, Y.; Qin, Y.; Wang, L.; Ma, Y. H.; Yang, W. T. Dual-functionalized hollow polymer particle as a pH-responsive adsorbent for selective removal of basic dye. *Chin. J. Chem.*, **2017**, 35(5), 596–604.
- 10 柴红梅, 任宜霞, 祝磊, 张瑞. 新型吸附剂的制备、表征及对罗丹明B的吸附研究. *离子交换与吸附*, **2019**, 35(03), 251–259.
- 11 Li, H.; Zhang, C. Z.; Jiang, Y. H.; Ni, W. W.; Li, M. S.; Wang, Li. UiO-66-SO₃H@ nylon-6 membrane for rapid adsorption and removal of rhodamine B (RhB) from aqueous solutions. *Langmuir*, **2025**, 41, 16022–16032.
- 12 Khan, M. A.; Momina; Siddiqui, M. R.; Marta, O.; Alshareef, S.; Rafatullah, M. Removal of rhodamine b from water using a solvent impregnated polymeric dowex 5wx8 resin: statistical optimization and batch adsorption studies. *Polymers*, **2020**, 12(2), 500.
- 13 Ma, H. H.; Kong, A. Q.; Ji, Y. H.; He, B. Q.; Song, Y. F.; Li, J. X. Ultrahigh adsorption capacities for anionic and cationic dyes from wastewater using only chitosan. *J. Cleaner Prod.*, **2019**, 214, 89–94.
- 14 Hu, J. B.; Liu, W.; Xia, L. J.; Yu, G. D.; Huang, H. B.; Guo, H.; Zhang, W.; Wang, Y. L.; Xu, W. L. Preparation of a cellulose-based adsorbent and its removal of Disperse Red 3B dye. *Cellulose*, **2021**, 28(12), 7909–7924.
- 15 Bai, L. L.; Chen, Y. X.; Ma, H. T.; Meng, X. Preparation and application of cellulose-bbased materials with selective adsorption of dyes. *Polymers*, **2025**, 17(12), 1653.
- 16 Chio, C. L.; Sain, M.; Qin, W. S. Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2019**, 107, 232–249.
- 17 Rath, S.; Pradhan, D.; Du, H. S.; Mohapatra, S.; Thatoi, H. Transforming lignin into value-added products: perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2024**, 7(1), 27.
- 18 Gao, Z. W.; Lang, X. L.; Chen, S.; Zhao, C. Mini-review on the synthesis of lignin-based phenolic resin. *Energy Fuels*, **2021**, 35(22), 18385–18395.

- 19 Li, P. H.; Su, W. T.; Zheng, Y. R.; Wang, M. K.; Wang, H.; Zhou, H.; Wu, W. J. Characterization and properties of phenolic resin doped modified lignin. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 275, 133430.
- 20 严庆, 代娟, 刘旺衢, 雷建都, 李继定, 王璐莹. ZIF-67改性木质素磺酸钠/聚乙烯亚胺层层自组装膜的纳滤性能研究. 离子交换与吸附, **2019**, 35(01), 9–19.
- 21 Aro, T.; Fatehi, P. Production and application of liginosulfonates and sulfonated lignin. *ChemSusChem*, **2017**, 10(9), 1861–1877.
- 22 Sharma, V.; Tsai, M. L.; Nargotra, P.; Chen, C. W.; Sun, P. P.; Singhanian, R. R.; Patel, A. K.; Dong, C. D. Journey of lignin from a roadblock to bridge for lignocellulose biorefineries: a comprehensive review. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 861, 160560.
- 23 Zhou, X. F.; Zheng, P. L.; Wang, L. L.; Liu, X. B. Preparation of sulfonated poly(arylene ether nitrile)-based adsorbent as a highly selective and efficient adsorbent for cationic dyes. *Polymers*, **2018**, 11(1), 32.
- 24 Zhu, X. D.; Xue, D. X.; Gu, L. L.; Li, W. X.; Xie, A. M.; Wang, Z. Pyrene-based sulfonated organic porous materials for rapid adsorption of cationic dyes in water. *Environ. Technol.*, **2023**, 44(18), 2795–2806.
- 25 Liu, X. C.; Liu, A. L.; Liu, B. J.; Zhang, M. Y. Fabrication of monodisperse magnetic polystyrene mesoporous composite microspheres for high-efficiency selective adsorption and rapid separation of cationic dyes in textile industry wastewater. *Langmuir*, **2024**, 40(21), 11277–11286.
- 26 Xu, B. C.; Zheng, H. L.; Wang, Y. J.; An, Y. Y.; Luo, K.; Zhao, C.; Xiang, W. J. Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) grafted magnetic chitosan microspheres: preparation, characterization and dye adsorption. *Int. J. Bio. Macromol.*, **2018**, 112, 648–655.
- 27 Tejado, A.; Peña, C.; Labidi, J.; Echeverria, E. M.; Mondragon, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98(8), 1655–1663.
- 28 Xue, S.; Tu, B. Y.; Li, Z. H.; Ma, X. Y.; Xu, Y. Q.; Li, M. H.; Fang, C. X.; Tao, H. S. Enhanced adsorption of rhodamine B over *Zoysia sinica* Hance-based carbon activated by ammonium chloride and sodium hydroxide treatments. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2021**, 618, 126489.
- 29 Wang, Z. H.; Shen, D. K.; Shen, F.; Wu, C. F.; Gu, S. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2017**, 120, 104–114.
- 30 Gao, X. L.; Zheng, M. Q.; Zhao, X. D.; Song, S. F.; Gao, Z. Q. Ultra-high-capacity adsorption of rhodamine B in a carboxyl-functionalized metal-organic framework via surface adsorption. *J. Chem. Eng. Data*, **2020**, 66(1), 669–676.
- 31 Dai, K.; Peng, X. Q.; Yang, P. P.; Li, M.; Tang, C. L.; Zhuang, W.; Ying, H. J.; Wu, J. L. Highly selective and efficient lignin-magnesium for removing cationic dyes from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2020**, 8(5), 104283.

Research Article

Preparation of Spherical Lignin-sulfoacid Phenolic Resin and Its Adsorption Performance for Rhodamine B

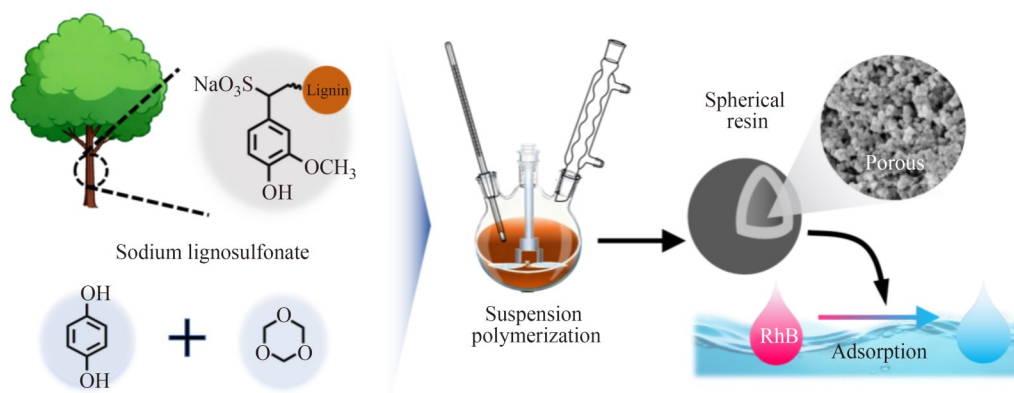
Tao He, Da-zheng Wang, Chun-hong Wang*

(Institute of Polymer Chemistry, School of Chemistry, Key Laboratory of Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Addressing the dual demands of alkaline dye wastewater treatment and high-value utilization of lignin, this study proposes a one-step suspension polymerization method for the preparation of spherical sodium liginosulfonate-phenolic resin-based adsorbents. By optimizing the polymerization process, adjusting the dosage of sodium liginosulfonate, cross-linking agent, and solvent, the regulation of resin sphericity and adsorption capacity under a relatively high lignin dosage was achieved. Sulfonic acid groups were introduced as adsorption sites through *in situ* polymerization, which effectively eliminated the need for additional modification steps and

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

enabled the retention of a high density ($\geq 1.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) of sulfonic acid groups with uniform distribution. Adsorption experiments demonstrated that the designed spherical sodium lignosulfonate-phenolic resin-based adsorbents exhibited excellent adsorption capacity for the alkaline dye rhodamine B over a wide pH range, with a maximum adsorption capacity of up to $2156 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. This value far exceeded that of the widely used commercial macroporous strong acid resin D072 ($1502 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). The discussion of the results indicated that the adsorption mechanism of rhodamine B was mainly attributed to ion exchange, hydrophobic effect and hydrogen bonding, and the abundant pore structure was conducive to the synergistic effect of various adsorption mechanisms. This research provides an important reference for the development and design of high-performance and practical lignin-based phenolic resin adsorbents in the field of basic dye wastewater treatment, and at the same time contributes to the high-value conversion of lignin, a renewable biomass resource.



Keywords Sodium lignosulfonate; Spherical sodium lignosulfonate-phenolic resin; Alkaline dye adsorption; Rhodamine B