

离子交换和硅胶柱色谱 在化纤油剂剖析中的应用

毛培坤

(化学与化学工程系)

摘要 本文介绍用离子交换法分离涤纶短纤维油剂、涤纶高速纺油剂、涤纶帘子线油剂、锦纶帘子线油剂、丙纶纤维油剂的离子性和非离子性成分,用15—20g青岛硅胶(200—300目)色层分离1500—2000mg油剂的非离子性成分;改进了醇溶液中环乙烷加成物的鉴定方法。

关键词 油剂;离子交换;硅胶;色谱;分离

0 前 言

纺织产品出口创汇在我国各行业中居第一位,化纤工业是我国纺织行业中发展最迅速的工业部门。化纤工业的发展不仅与人民生活有关,而且与采矿、运输、消防、汽车、橡胶等有着十分密切的关系。目前,由于我国纺织助剂工业十分落后,使得化纤生产过程中使用的油剂,特别是一些耐高温的涤纶、锦纶油剂几乎全部依靠国外进口。

目前世界上较大的油剂工业化生产厂有日本的竹本油脂公司、松本油脂公司、三洋化成油脂公司、日本油脂公司,西德的Hoechst公司、Henkel公司、BASF公司、Santet公司、Bayer公司、美国的大祥公司等。

我国上海、北京、天津、大连、岳阳等地有关科研单位及工厂也都投入了较多人力、物力,对国外化纤油剂进行剖析和研究工作,并已取得了一定的成绩,但与国外的差距还很大。

国内杂志上时有国外化纤油剂的剖析报告,但是,关于涤纶、锦纶等高档化纤油剂的剖析报告尚未报道。近几年,作者在高档化纤油剂方面作了一些初步工作,先后剖析了涤纶短纤维油剂(二只)、涤纶高速纺油剂、涤纶帘子线油剂、锦纶帘子线油剂(二只)、丙纶长丝油剂等,均取得了满意的结果,对高档化纤油剂的研究工作起到了较好的指导作用。化纤油剂的组分比较复杂,一般包括平滑剂、抗静电剂、乳化剂等。根据作者的工作体会,化纤油剂的剖析工作主要包括二大部分,即样品组分的分离工作和鉴定工作。根据目前国内状况,组分的鉴定工作已可以由红外、核磁、原子吸收、色-质联用等现代化仪器来完成。如何将样品组分分离是油剂剖析工作的一大难题。根据作者近年来的工作,就如何利用离子交换柱色

谱和硅胶吸附柱色谱进行大容量地分离国外化纤油剂各组分的工作作一简要介绍。

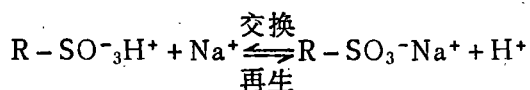
1 离子交换色谱

1.1 分离原理

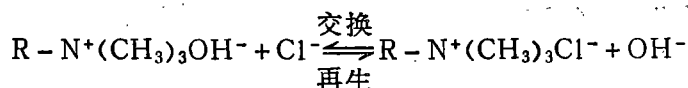
离子交换色谱可以用于分离离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂(包括非离子性物质)。离子交换树脂中具有能离解的酸性或碱性基因,能与溶液中其他的阳离子或阴离子起交换作用。通过交换把一些能离解的酸性或碱性组分留在树脂上,而非离子性物质分开。被留在树脂上的物质,可选用适当洗脱剂洗脱下来。

离子交换树脂的交换和再生的反应式为:

强酸性阳离子交换树脂

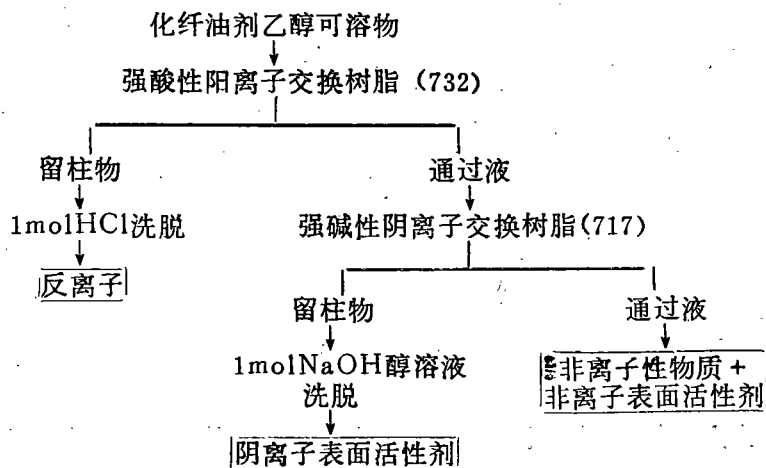


强碱性阴离子交换树脂



(式中: R代表离子交换树脂的网状骨架)

化纤油剂离子交换色谱分离流程图:



1.2 主要材料和试剂

732阳离子交换树脂(上海树脂厂)

717阴离子交换树脂(上海树脂厂)

1mol HCl 溶液

1mol NaOH 乙醇溶液

95% 乙醇(C.P)

硫氰酸钴铵指示剂 将17.4g 硫氰酸铵和2.8g 硝酸钴溶解在100ml 蒸馏水中

亚甲基蓝溶液 将0.03g 亚甲基蓝, 12g 浓硫酸和50g 无水硫酸钠溶于1000ml 蒸馏水中
氯仿(C.P)

1.3 设备

层析柱 30×400mm玻璃柱, 二根。

1.4 分离步骤

1.4.1 装柱 将层柱洗净、烘干, 在层析柱底部填入玻璃棉或脱脂棉。分别将浸泡过的732树脂和717树脂装入层析柱中达310mm高。层析柱中不应留有气泡, 上部留0.5—1cm水层。

1.4.2 树脂的处理和变型 市售商品聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂(732)都以钠型供应, 而交换操作时需要氢型。季铵盐型强碱性阴离子交换树脂(717)都以氯型供应, 而交换时需要氢氧型。由于新的树脂中常含有一些水溶性杂质, 所以要先用酸碱处理除去。

a. 阳离子交换树脂的处理和变型 让5—8倍树脂量的1molHCl溶液通过阳离子交换树脂柱, 用蒸馏水洗至中性。再让2倍树脂量的95%乙醇通过, 顶替树脂柱中的水。

b. 阴离子交换树脂的处理和变型 让5—8倍树脂量的1molNaOH溶液通过阴离子交换树脂柱, 用蒸馏水洗至中性。再让2倍树脂量的95%乙醇通过, 顶替树脂柱中的水。

将两柱串联, 强酸性阳离子交换树脂柱在上。

1.4.3 分离操作 精确称取30—40g油剂样品的乙醇可溶物, 溶于100ml95%乙醇中, 加入串联的层析柱中, 打开层析柱下部的旋塞, 调节流速为2ml/min。当样品溶液将全部流进交换柱时, 加入200—250ml95%乙醇, 冲洗树脂柱。用改进的硫氰酸钴铵试剂检验流出液, 至流出液不呈蓝色为止, 表示聚氧乙烯系非离子表面活性剂已全部冲洗完毕。回收收集液中乙醇, 烘干, 称重, 得油剂样品中的非离子性物质(平滑剂)和非离子表面活性剂。供红外光谱分析和硅胶吸附柱色谱分离分析。

1.4.4 阴离子树脂柱的处理 用1molNaOH乙醇溶液洗脱阴离子树脂交换柱, 用亚甲基蓝溶液检验流出液中的阴离子表面活性剂。流出液的亚甲基蓝—氯仿试验不呈蓝色, 表示被交换到柱上的阴离子表面活性剂已全部洗脱完毕。用1molHCl中和洗脱流出液呈中性。蒸去大部溶剂, 再用乙醚-丙酮(1:1)溶液萃取^[1], 回收萃取液中溶剂, 真空干燥, 称量, 得油剂样品中阴离子表面活性剂。供红外光谱分析和结构分析。

1.4.5 阳离子树脂柱的处理 用2倍树脂量的1molHCl溶液洗脱阳离子树脂柱, 蒸去洗脱液中的盐酸, 残留物供原子吸收光谱分析。

1.5 结果与讨论

1.5.1 供离子交换色谱分离的样品, 应事先经溶剂萃取除去无机盐类, 所以一般都 将油样的乙醇可溶物作为分离对象。但是油剂的组分比较复杂, 某些油样的乙醇不溶物中仍含有不少有机物, 主要是一些非极性平滑剂(例如: 矿物油, 植物油, 合成脂、硅油等)。因此萃取溶剂中应增加些非极性成分, 例如: 乙醇-苯(3:1), 乙醇-氯仿(3:1)等。

1.5.2 流出液中聚氧乙烯系非离子表面活性剂的检验方法 用普通的硫氰酸钴铵试剂不能检测乙醇溶液中的聚氧乙烯系非离子表面活性剂。因为硫氰酸钴铵试剂遇乙醇也显蓝色反应。作者发现, 在2ml乙醇流出液中补加1ml水, 然后滴加5—6滴硫氰酸钴铵试剂, 若呈蓝色, 表示存在聚氧乙烯非离子表面活性剂。在这种条件下, 乙醇不会显蓝色。

1.5.3 永井^[2]建议用2molHCl醇溶液洗脱阴离子交换柱上的阴离子表面活性剂, 流出液经NaOH中和后回收阴离子表面活性剂。作者用1molNaOH醇溶液洗脱, 同样达到定量的目的。流出液中的阴离子表面活性剂可以用亚甲基-蓝氯仿试验检验。

1.5.4 阴离子交换柱经1molNaOH乙醇溶液处理后, 流出液中存在大量NaOH, 无法与阴

离子表面活性剂分离,为此需要用1molHCl中和成NaCl,再蒸去大部分乙醇后,用乙醚-丙酮(1:1)萃取,可以分去NaCl。得到的阴离子表面活性剂的反离子是Na⁺,若其本身的反离子不是Na⁺,则应通过换算才能得出阴离子表面活性剂的百分含量。

2 硅胶吸附色谱

通过阳离子交换柱和阴离子交换柱的流出液,含有多种非离子性平滑剂和各种非离子表面活性剂。其特点是组分多,性质相近,一次性大容量地彻底分离比较困难,成功的报道较少。作者采用200—300目青岛细孔硅胶,一次可分离1.5—2.0g样品,分离出的组分达18个之多。

2.1 分离原理

硅胶、氧化铝等吸附剂可以吸附被分离物质中各组分,当依次用极性不同的溶剂洗脱或展开时,各组分因受到吸附剂吸附力的强弱和溶剂中的溶解度不同,而逐步依次随溶剂流出,而达到相互分离的目的。

2.2 主要材料和试剂

青岛细孔硅胶 200—300目(自磨自筛分),使用前于105℃烘箱中活化5h

氯仿(C.P)

乙醚(C.P)

丙酮(C.P)

甲醇(C.P)

95%乙醇(C.P)

2.3 设备

50ml酸式滴定管(层析柱),1支,

50ml三角烧瓶(承接瓶),60只。

2.4 分离操作

先将层析柱洗净,烘干后于底部填入一层玻璃纤维或脱脂棉。称取15—20g已于105℃烘干箱中活化5h的青岛细孔硅胶(200—300目),加入30ml氯仿,调成浆状物,填入柱中(填装硅胶和层析分离过程中都应保持硅胶层不露出液面,防止气泡进入层析柱中,影响分离效果),放出多余氯仿。用减量法精确称取1.5—2.0g试样,直接加入层析柱中(注意:样品应尽量加至硅胶层上,不能沾污在柱壁上),打开层析柱下部的旋塞,让样品慢慢进入柱中,然后用下列溶剂,按下列洗脱顺序,依次洗脱:氯仿,乙醚-氯仿(1:19),乙醚-氯仿(1:1),丙酮-氯仿(1:1),甲醇-氯仿(1:19),甲醇-氯仿(1:9),甲醇-氯仿(1:2),甲醇-氯仿(1:1),乙醇。控制流速1滴/2s。流出液每10ml收集一次,直至层析柱上棕黄色样品环全部洗净。分别在水浴上赶去溶剂,烘干,称重。作样品的洗脱曲线图。用红外光谱鉴定各流出组分。合并相同组分,供结构分析用。

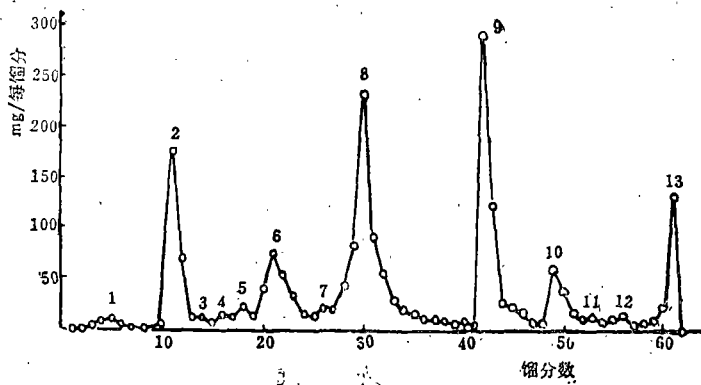
2.5 结果与讨论

2.5.1 文献[3]报道采用10g硅胶(100—200目)分离300mg样品,根据作者实践,由于化纤油剂组分复杂,分离出来的单个组分量太少,无法作进一步的鉴定分析工作。作者采用15—20g青岛细孔硅胶(200—300目)可分离1500—2000mg样品,分离后的单个组量大,便于进一步鉴定分析工作。

实验中发现,个别样品(西德Henkel公司的LW434H锦纶帘子线油剂的非极性组分)在硅胶层析柱上的洗脱速度太慢(已排除了柱的装填因素)。作者在20g硅胶中掺入5g无水硫酸钠,实践证明,由于无水硫酸钠的加入,大大加快了洗脱液流速,同时得到了满意的分离效果。

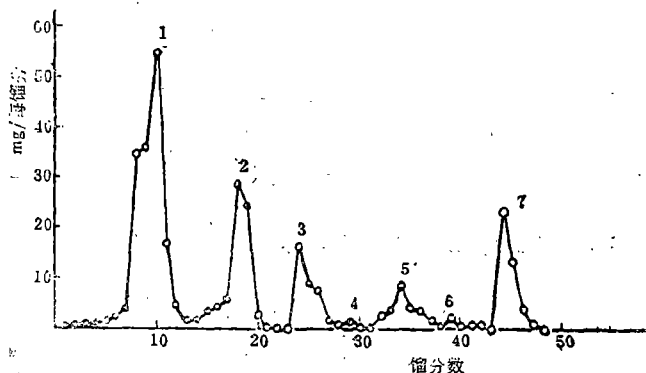
2.5.2 上述溶剂系列基本上适用于油剂中非离子性物质的分离要求,但是可以根据样品组分的变化而作适当调整。每组溶剂的使用量控制在30—100ml之间。作者发现,不管样品是无色的还是有色的,加入硅胶柱后,大部分都能形成一个色环(少数样品则不能)。随着洗脱溶剂的流入,色环的一部分会随之逐步下移,当这种逐步下移的色环流出层析柱后,可更换另一种洗脱溶剂,因此各种洗脱溶剂的用量决定于实际操作。若上述溶剂系列都用完,柱上仍留有有色环,则可以选用极性更强的溶剂继续洗脱,最后再用乙醇洗脱。若上述溶剂系列未全部用完,柱上的色环已全部消失,则其余的溶剂也不必再用。

2.5.3 各油剂的非极性组分的洗脱曲线图如图1—图6



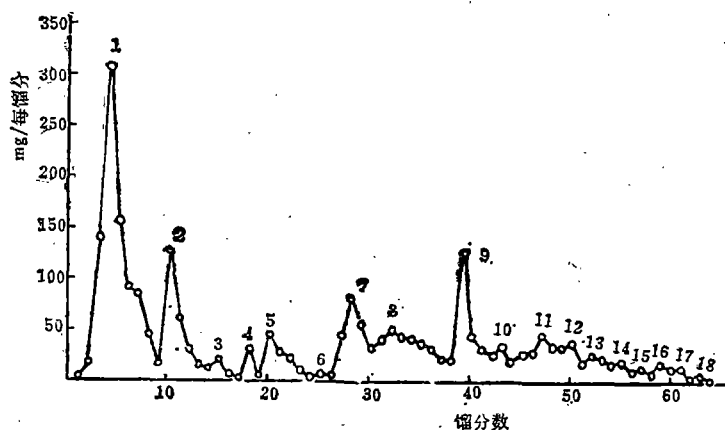
青岛细孔硅胶(200—300目): 15g; 装柱方式: 湿法; 进样: 2.0524g; 洗脱溶剂: 氯仿70ml, 乙醚-氯仿(1:19)100ml, 乙醚-氯仿(1:1)70ml, 丙酮-氯仿(1:1)80ml, 甲醇-氯仿(1:19)100ml, 甲醇-氯仿(1:9)70ml, 甲醇-氯仿(1:2)70ml。

图1 (日本)AZ—60油剂非极性组分的洗脱曲线



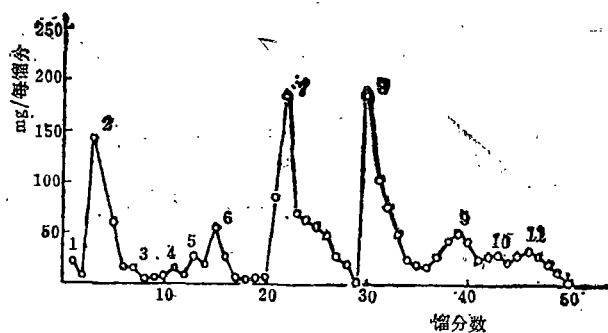
青岛细孔硅胶(200~300目): 10g; 装柱方式: 湿法; 进样: 0.3402g; 洗脱溶剂: 氯仿70ml, 乙醚-氯仿(1:19)100ml, 乙醚-氯仿(1:1)70ml, 丙酮-氯仿(1:1)80ml, 甲醇-氯仿(1:19)70ml, 甲醇-氯仿(1:2)70ml。

图2 (日本)N-68油剂非极性组分的洗脱曲线



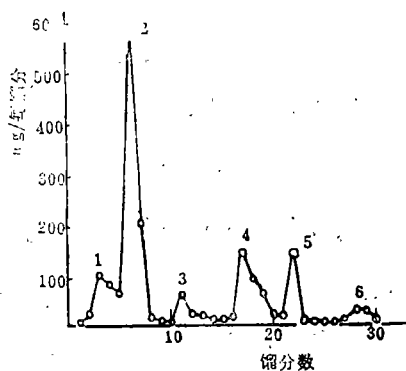
青岛细孔硅胶(200—300目)20g + 无水硫酸钠5g; 装柱方式: 湿法; 进样: 1.7875g; 洗脱溶剂: 氯仿70ml, 乙醚-氯仿(1:19)100ml, 乙醚-氯仿(1:1)70ml, 丙酮-氯仿(1:1)80ml, 甲醇-氯仿(1:19)100ml, 甲醇-氯仿(1:9)70ml, 甲醇-氯仿(1:2)80ml, 甲醇-氯仿(1:1)60ml, 乙醇10ml。

图3 (西德)LW432H油剂非极性组分的洗脱曲线



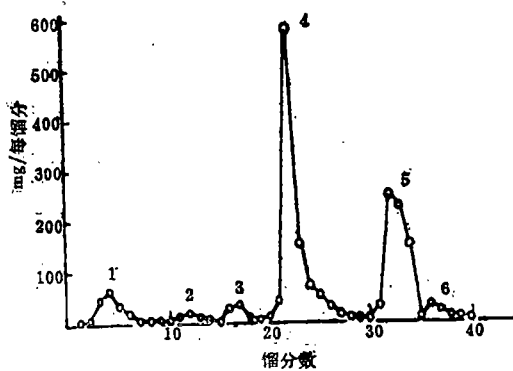
青岛细孔硅胶(200—300目)15g; 装柱方式: 湿法, 进样: 1.6292g; 洗脱溶剂: 氯仿30ml, 乙醚-氯仿(1:19)100ml, 乙醚-氯仿(1:1)70ml, 丙酮-氯仿(1:1)80ml, 甲醇-氯仿(1:19)100ml, 甲醇-氯仿(1:9)70ml, 甲醇-氯仿(1:2)70ml, 甲醇-氯仿(1:1)10ml。

图4 (西德)BK2083油剂非极性组分的洗脱曲线



青島細孔硅胶(200—300目)15g; 裝柱方式: 干法; 進樣: 1.7956g; 洗脫溶劑: 氯仿 40 ml, 乙醚-氯仿(1:19)60ml, 乙醚-氯仿(1:1)30ml, 丙酮-氯仿(1:1)30ml, 甲醇-氯仿(1:15)30ml, 甲醇-氯仿(1:5)50ml, 甲醇-氯仿(1:1)60ml。

图 5 (西德)E—15油剂非极性组分的洗脱曲线



青島細孔硅胶(200—300目): 15g; 裝柱方式: 湿法; 進樣: 1.8868g; 洗脫溶劑: 氯仿 80ml, 乙醚-氯仿(1:19)60ml, 乙醚-氯仿(1:1)40ml, 丙酮-氯仿(1:1)70ml, 甲醇-氯仿(1:19)40ml, 甲醇-氯仿(1:9)50ml, 甲醇-氯仿(1:2)60ml

图 6 (日本)F—2196油剂非极性组分的洗脱曲线

参 考 文 献

- 1 Rosen M J, Goldsmith H A. Systematic Analysis of Surface Active Agents. 2nd ed, New York: Wiley-Inter Science, 1972
- 2 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析. 轻工业出版社, 1988
- 3 Rosen M J. Anal Chem, 1963; 35: 2074

The Application of Ion Exchange and Silica Gel Column Chromatography in Chemical Fibre Oil Agent Analysis

Mao Peikun

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract This paper introduces how to separate ionic and nonionic composition of polyester short fibre oil agent, polyester long fibre oil agent, polyester tire cord oil agent polyamide tire cord oil agent, polypropylene staple fibre oil agent by applying ion exchange method; and how to chromatograph 1500-2000mg nonionic composition of oil agent with 15-20g Qing Dao silica gel (200-300mesh). The identification method of ethylene oxide adducts produced in alcohol solution is improved.

Keywords Oil agent; Ion exchange; Silica gel; Chromatography; Separate