

木质文物色素吸附剂 PVPP 的制备研究

郑幼明

摘要: PVPP 为有良好吸附能力的聚合物, 与单宁、多酚及金属离子等物质形成络合物, 其形成过程具有可逆性, 在碱性介质中脱附, 国内将其应用在文物保护领域。本文旨在合成 PVPP 的基础上, 对反应条件、检验、检测方法进行探讨, 制备应用于木质文物色素吸附的可逆性材料。

关键词: 木质文物 脱色 吸附 交联聚乙烯基吡咯烷酮 (PVPP)

一、前言

适用于木质文物的脱水定型方法有许多, 在文物的尺寸稳定性问题基本解决以后, 保护处理后文物的外观问题显得日益突出, 经脱水定型后的木质文物, 往往有不同程度的外观颜色变深现象, 国内技术人员对文物外观进行改善处理进行了探索, 其中浸渍后应用脱色吸附剂, 对引起文物颜色变深的发色物质进行吸收为解决问题的途径之一。

PVPP 作为新型分离材料, 国外以德国的发展较为突出, 已经在许多领域获得成功的应用。

由于 PVPP 的高分子量和交联结构, 不溶于水, 但遇水能迅速将水引入, 又因为分子具有酰胺键及吸附多酚分子上的氢氧基从而形成氢键, 因此, 可用作为稳定剂使用。

我国先后对功能等方面进行过系统的研究, 但在脱色方面的应用研究甚少。目前国内企业大多采用过滤等处理混浊问题, 效果不甚理想, 应用 PVPP 后, 有较好的效果, 但是原料基本依靠进口。

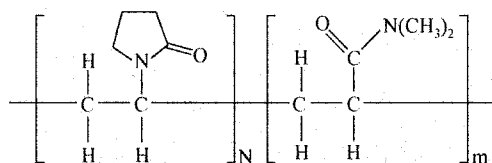
由于 PVPP 的出色性能, 我国文物保护研究人员将其应用于木质文物保护, 对出土古木浸渍液中 F^{3+} 显色物质脱色处理, 取得了一定的效果。

工业用成品 PVPP 均为 250 目以上的细粉, 在吸附再生操作时十分不便 (工业再生性 PVPP 需购置专用过滤设备), 并且购买困难。因此, 研究适用于文物脱色吸附的 PVPP, 有一定的意义。

二、PVPP 的合成方法

1. 合成路线

PVPP 为体形高分子聚合物, 其结构由下式表示:



它可由引发剂引发后经爆米花聚合或者加入一定量的交联剂后经交联聚合制备得到。

2. 交联聚合原料及预处理

单体：将 N-乙烯基吡咯烷酮单体（NVP），经减压蒸馏后去除阻聚剂，备用。

水：经煮沸后，在氮气氛围中保存备用。

交联剂：N, N-亚甲基丙烯酰胺，分析纯。

引发剂：偶氮二异丁腈，分析纯。

反应介质：碳酸钠、磷酸氢二钠溶液。

3. 聚合操作

在聚合反应器中，接上回流装置，在氮气氛围中，加入分别为 5% 的碳酸钠、磷酸氢二钠溶液，将 N, N-亚甲基丙烯酰胺溶解于蒸馏好的 N-乙烯基吡咯烷酮单体中，加入反应器。然后将偶氮二异丁腈加入反应器。开始搅拌，逐渐升高反应器中温度，达到大约 68.5℃ 时，停止升高反应器温度，保持约 0.5 小时，此时反应开始，反应物变得浑浊，并且有一个明显的放热工程，在必要时通入冷却水，以免温度过高，保持温度在 70℃ 左右，大约经 2 小时后，反应器内产生大量的白色悬浮产物，慢慢升高温度，在 0.5 小时后，直至 90℃ 左右，逐渐将反应器冷却，将产物倒入抽滤器中进行抽滤，用蒸馏水反复洗涤产物，除尽溶剂，在 80℃ 下减压干燥，得到粒状反应产物。

三、反应条件和讨论

1. N-乙烯基吡咯烷酮单体用量

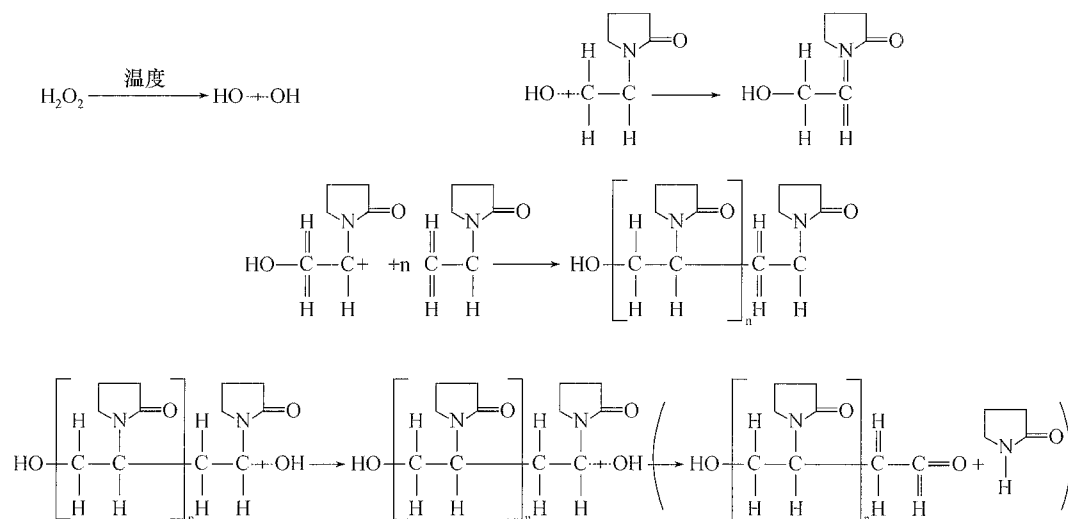
乙烯基吡咯烷酮单体为聚合反应的主体，由于该反应在盐溶液中进行，单体的浓度直接影响到聚合物的分子量和成粒性能，单体浓度过大，反应速率过快，产生大量的反应热难以冷却去除，引起反应体系的温度过高，容易暴聚；单体浓度过低，则反应效率低下，反应缓慢，在本反应中，以 10%~15% 为较为适用的浓度。

2. 引发剂

在本反应中，以偶氮二异丁腈为引发剂，在 70℃ 左右的反应温度时，能够有较好的引发效果，引发剂用量过多时，虽然聚合速度快，单体转化率高，但聚合物分子质量小，引发剂浓度太低，又引起聚合效率低下，在聚合过程中，为了有较理想的分子量和粒度，以 0.5% 的引发剂为宜。

3. 交联剂

交联剂为得到有良好吸附能力的 PVPP 的关键，因为在一般情况下，乙烯基吡咯烷酮单体极易自身聚合，产生线形高聚物（以过氧化物引发为例，其他引发剂相同）：



在本聚合过程中，为避免线形高聚物的产生，一定量的交联剂是必要的，但是，交联剂用量过多，产物的吸附性能便受到影响，在聚合完成后，应该反复用水去除产生的线形高聚物副产物，为了在保证一定的吸附能力的前提下，采取加入 10% 左右的 N, N-亚甲基丙烯酰胺，这样，反应产率可达 75%，在这一方面，有待于改进提高。

4. 聚合温度

为了保持一定的聚合效率，反应温度应该控制在 70℃ 左右，由于反应在水溶液中进行，无法通过回流来除去聚合放热，为了防止暴聚的发生，体系必须有良好的反应冷却系统，反应温度过低，则分子量过大，影响吸附性能。

四、PVPP 的测定

1. 外观

PVPP 的外观为淡黄色不规则粒状固体，在微观状态下观察，应该为多孔无定型物，其状态如图 1。

2. 红外光谱

它的红外光谱图如图 2。

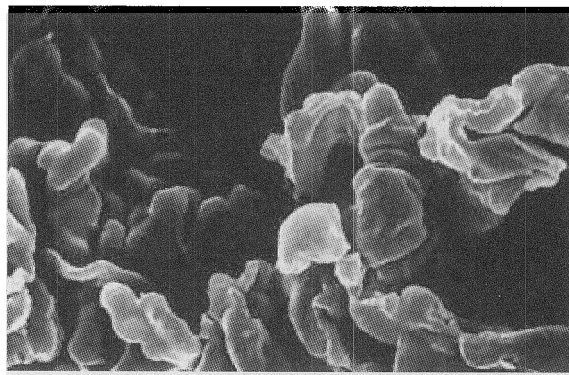


图 1 PVPP 外观

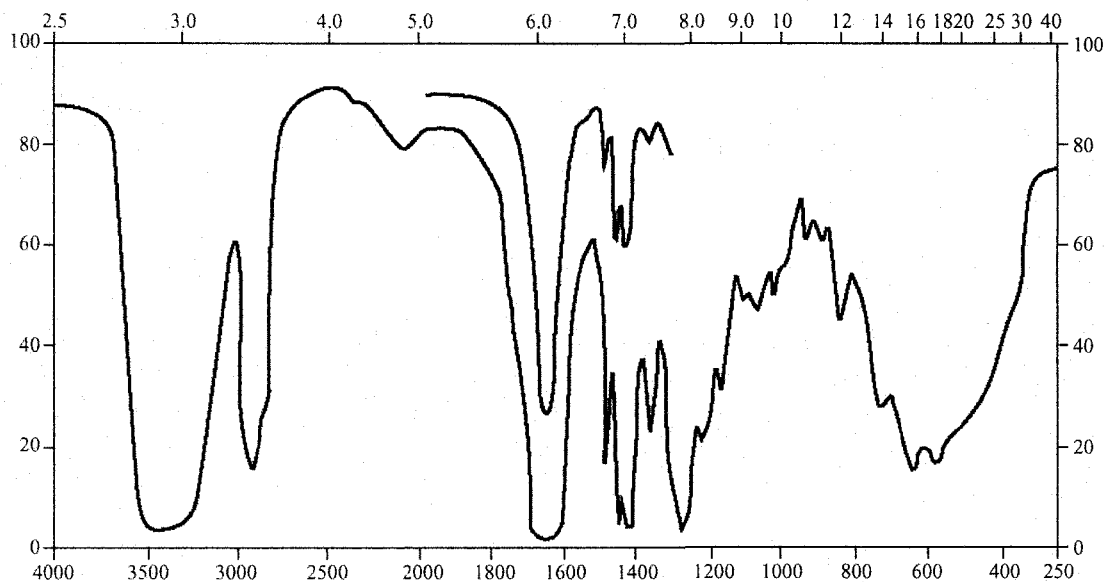


图2 PVPP 红外光谱图

3. 含氮量

由于 N, N-亚甲基丙烯酰胺和 N-乙烯基吡咯烷酮的聚合, 在聚合物中氮的含量应保持在一定的范围以内, 氮含量的检测方法为: 样品放在密封干燥的容器内。样品量称取至多为 10g 样品, 精确至 0.001g, 然后倒入干燥凯氏烧瓶内, 裂解加入催化剂 10g, 并用量筒加入体积为 4 倍样品重量计算的毫升浓硫酸。轻轻摆动烧瓶, 混合瓶内样品, 直至团块消失, 样品完全湿透, 加入防沸物 (如玻璃珠)。烧瓶放到消化架上, 装上排气装置, 开始加热裂解。小心加热液体, 使之逐渐沸腾, 待液体澄清后继续加热 1hr。将烧瓶内液体冷却, 通过漏斗定量移入定氮蒸馏装置的蒸馏瓶, 并用水冲洗几次, 直至蒸馏瓶内溶液总体积约 250mL。注意蒸馏器应预先蒸馏, 将氨洗净。调节定氮蒸馏装置的冷凝管下端, 使之恰好碰到 300mL 锥形烧瓶的底部, 该瓶内已有硼酸溶液 25 ~ 50mL 和 10 滴指示剂。再通过漏斗加入 80 ~ 100mL 的氢氧化钠溶液, 使裂解后溶液碱化。注意漏斗颈部不能被排空, 保证有液封。打开冷凝管的冷凝水, 开始蒸馏。在此过程中, 保证产生的蒸汽量恒定。用 20 ~ 30min 收集到锥形瓶内液体约有 250mL 时, 即可停止蒸馏。降下锥形瓶, 使冷凝管离开液面, 让多余冷凝水再滴入瓶内, 再用水漂洗冷凝管末端, 水也滴入瓶内。保证释放氨定量进入锥形瓶, 瓶内液体已呈绿色。用 10 或 25mL 的滴定管和已标定的盐酸溶液滴定瓶内液体, 直至颜色变为紫红色, 读下耗用盐酸标准溶液的毫升数。

PVPP 氮含量是以样品氮重量对样品原重量的重量百分比表示, 为:

$$X(\%) = \frac{1.401 \times N \times (V_1 - V_0)}{m}$$

式中: X 为样品氮含量 (%)。

具有良好吸附性能的 PVPP, 氮含量应该在 12.5 左右。

五、PVPP 的吸附性能测定

出土木质文物浸渍液中 F^{3+} 显色物质铁作为产生木质文物表面颜色的主要成分, 以分光光度法定量。

1. 标准曲线的绘制

依次移取铁标准使用液 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0mL 置 150mL 锥形瓶中, 加入蒸馏水至 50.0mL, 再加 1+3 盐酸 1mL, 10% (m/V) 盐酸羟胺 1mL, 玻璃珠 1~2 粒。然后, 加热煮沸至溶液剩 15mL 左右, 冷却至室温, 定量转移至 50mL 具塞刻度管中, 加一小片刚果红试纸, 滴加饱和乙酸钠溶液至试纸刚刚变红, 加入 5mL 缓冲溶液, 05% (m/V) 邻菲罗啉溶液 2mL, 加水至标线, 摇匀, 显色 15min 后, 用 10mm 比色皿, 以水为参比, 在 510nm 处测量吸光度, 由经过空白校正的吸光度对铁的微克数作图。

2. 铁的测定

浸渍液采样后立即将样品用盐酸酸化至 PH 为 1, 分析时取 50.0mL 混匀水浸渍液样置 150mL 锥形瓶中, 加 1:3 盐酸 1mL, 盐酸羟胺溶液 1mL, 加热煮沸至体积减少到 15mL 左右, 以保证全部铁的溶解和还原, 若仍有沉淀应过滤除去, 以下按绘制标准曲线同样操作, 测量吸光度并做空白校正。

$$\text{铁(Fe, mg/L)} = m/V$$

式中: m ——由校准曲线查得的铁量 (g);

V ——浸渍液样体积 (mL)。

六、吸附脱色效果

实验证明, 对于木质文物浸渍液中显色物质铁离子, PVPP 有一定吸附能力。PVPP 在吸附脱色过程中, 对吸附对象有较强的选择性, 因此, 对木质文物的有色成分的吸附作用并不以铁离子的降低为单一因素, 它与那些含有苯基和/或羧基的芳烃化合物更易形成络合物。木质文物中尚有未降解的甘露聚糖半乳聚糖、单宁等, 在金属离子的作用下, 和其他发色物质结合后形成深色产物, 对于降低这些产物的作用, PVPP 应该有更好的效果。但是, 对于此类深色产物的检测方法, 尚有待与建立。经以上方法制备的 PVPP, 在 10% NaOH 中即可脱附, 重复使用, 在环保上有较大的优越性。由于制备的 PVPP 粒度较大, 因此, 非常方便使用。

参考文献

- [1] 卢衡, 等. PVPP 对出土古木浸渍液中 F^{3+} 显色物质吸附脱除的初步研究//中国文物研究所编, 文物科技研究: 第一辑. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] DOS 2255. 263 (1974) BASF AG.
- [3] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1980) Band 19, 385-390.
- [4] Vieweg R, Reiher M, Scheurlen H. Kunststoff-Handbuch XI, 558-569, Carl-Hanser-Verlag, München (1971).

作者单位: 郑幼明, 浙江省博物馆

联系方式: 浙江省杭州市孤山路 25 号, 邮编 310007