

超高效聚合物色谱应用于壁画保护高分子材料 分子量研究

谈 翔^{1, 2} 张化冰^{1, 2} 张 瑞^{1, 2}

(1. 敦煌研究院保护研究所, 甘肃敦煌, 736200;

2. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃敦煌, 736200)

摘要 ZB-SE系列聚丙烯酸酯类材料是我国壁画保护中常用的黏结、加固材料。目前, 文物保护领域已对其化学结构及组成、物化性质、工作性质等进行了大量研究, 但对于影响其物化性质及工作性质的分子量大小及分布的表征研究尚不多见。超高效聚合物色谱分析技术 (APC) 是一种新型、全面、高效的分子量表征技术, 能够一次性测试出高分子材料的不同统计平均分子量及分布。其分析原理与传统凝胶渗透色谱 (GPC) 相同, 为体积排阻色谱分离原理, 但其具有比传统GPC分辨率高、所需样品量少、分析速度快、系统稳定性高等优点。本研究建立了壁画保护常用高分子材料——聚丙烯酸酯类材料分子量的最佳APC分析方法, 并对ZB-SE系列纯丙乳液 (PA)、硅丙乳液 (SA) 光老化前后的分子量大小及分布进行了分析。研究结果丰富了壁画保护修复材料的档案信息, 并为科学评价、筛选壁画保护材料提供依据。

关键词 APC 分子量 聚丙烯酸酯 壁画保护材料

引 言

胶结材料是我国古代壁画的重要组成材料。千百年来, 环境的变迁、自然灾害的破坏、人为因素的影响等导致壁画中胶结材料部分失效, 引起褪色、起甲、颜料层脱落、粉化等病害, 对壁画历史、艺术、科学价值造成了不可估量的损失, 亟待科学的保护修复。经过国内外多年保护修复实践, 当前最为行之有效的保护方法是采用高分子材料对壁画进行黏结加固乃至封护。聚丙烯酸酯类材料是国内外壁画保护中最常用的高分子类胶结材料之一, 其中ZB-SE系列聚丙烯酸酯类壁画保护高分子胶结材料已广泛应用于甘肃、新疆、西藏等地的石窟、寺庙、墓葬等多处壁画的保护修复^[1, 2]。目前, 壁画保护工作者对于ZB-SE系列聚丙烯酸酯类材料的光稳定性、拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率、分子结构等物化性质和工作性质进行了较为系统的研究^[2-6], 但对于其分子量大小及分布的研究尚较为缺乏。

分子量大小及分布是研究高分子类材料结构的重要参数, 也是评价高分子材料老化程度的

有效方法之一,对材料的流动性、强度性质、延伸性、柔韧性等与壁画保护息息相关的性质也有重要影响。ZB-SE系列聚丙烯酸酯类材料是典型的乳液型高分子材料,是由许多相同链节结构但不同链长(即不同分子量)的聚丙烯酸酯所组成的混合物。因此,其分子量通常由不同聚丙烯酸酯分子量的多种统计平均值共同来表示^[7-10]。其中,数均分子量 M_n 是分子量按照分子数分布函数的统计平均,主要影响材料的流动性能,通常 M_n 越小,材料的流动性越好;重均分子量 M_w 是分子量按照分子重量分布函数的统计平均,主要影响材料的强度性质如抗拉强度、抗冲击力,通常 M_w 越大,材料抗拉强度越大; Z 均分子量 M_z ,是分子量按照分子重量分数函数的统计平均,主要影响材料的延伸及柔韧性等,通常 M_z 越小,材料延展性越好。分子量分布的最理想表示方式是分子量分布曲线,但常用分布宽度指数、多分散系数等参数简明表示。其主要影响材料的溶解度、玻璃化转变温度等性质,通常分子量分布越宽,材料溶解度越大、玻璃化转变温度越低^[11-14]。

超高效聚合物色谱分析技术(Advanced Polymer Chromatography, APC),是由沃特世公司和陶氏化学公司于2013年共同开发出的新型、全面、高效的分子量分析技术。其分析原理与传统凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)相同,为体积排阻色谱分离原理,但其具有比传统GPC分辨率高、所需样品量少、分析速度快、系统稳定性高等优点^[15]。本文采用APC分析技术对甘肃、新疆、西藏等地的石窟、寺庙和墓葬壁画保护常用的两种ZB-SE系列聚丙烯酸酯类材料纯丙乳液(PA)、硅丙乳液(SA)的分子量大小及分布进行了表征分析,并研究了光老化前后两种材料分子量的变化。研究结果将填补常用壁画保护材料的分子量档案信息空白。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超高效聚合物色谱仪、聚苯乙烯窄分布标准品套装(PS,分子量 M_p 分别为400000, 280000, 150000, 99200, 46500, 10000, 1700),美国Waters公司;氙灯老化机,美国Q-Lab公司;ZB-SE-3A 纯丙乳液(PA)、ZB-SE-1硅丙乳液(SA),甘肃知本新材料科技有限公司;色谱纯四氢呋喃(THF)、异丙醇(IPA),美国Mreda公司。

1.2 实验方法

(1) 样品前处理

称取适量不同分子量的聚苯乙烯(PS)标准品、Paraloid B72,以四氢呋喃(THF)溶解并稀释至1mg/mL,直接进样测定。

称取适量纯丙乳液(PA)、硅丙乳液原液(SA),在真空干燥箱中烘干后,加入THF,60℃水浴中放置1h。取液体部分,依次经0.45 μ m和0.22 μ m滤膜过滤,进样测定。

称取适量纯丙乳液(PA)、硅丙乳液原液(SA),室温下干燥成膜后,在氙灯老化机中老化595h(1.2W/m²@420nm,窗玻璃滤光器;箱体温度25℃ $\pm$ 2℃,相对湿度20% $\pm$ 10%)。称取适量老化后纯丙、硅丙的膜材料,加入THF,60℃水浴中放置1h。取液体部分,依次经0.45 μ m和0.22 μ m滤膜过滤,进样测定。

(2) 测试条件

采用Waters超高效聚合物色谱仪测定样品的相对分子质量及分布，其中检测器为UPLC示差折光检测器。色谱柱为ACQUITY APC XT 450Å 2.5μm，4.6mm×150mm 和 ACQUITY APC XT 200Å 2.5μm，4.6mm×150mm，其相对分子质量测试范围分别为20000~400000、3000~70000，测试将以上两根色谱柱按孔径尺寸，从大到小依次连接。

测试流动相为THF，流速为0.8mL/min，柱温箱及示差检测器温度为40℃，进样量为25μL，测试时长为15min。

2 结果与讨论

2.1 PS标准品分析及校正曲线制作

为检验APC系统准确度及测试条件的合理性并绘制APC校正曲线，首先对七种已知分子量的PS标准品进行分子量测定。由图1可以看出，采用APC系统对七种不同分子量PS标准品进行分析时，各样品分离度较好，峰形均为高斯分布的窄峰。对所测样品数据进行线性拟合，得到其拟合曲线如图2所示，其拟合曲线为 $\lg Mp=15.82-5.85t+1.05t^2-0.07t^3$ ，决定系数 $R^2=0.9993$ ，拟合度较好。同时，由表1可以看出，标准品保留时间区间为3.223~6.515min；经现有拟合曲线计算，PS标准品计算分子量结果与产品标注分子量相近，最大残差的绝对值为5.286%，在分子相对分子量测试可允许误差范围内。以上结果说明，APC系统测试准确度较高，现有测试条件合理，所得拟合曲线可以用作校正曲线，且有效校正区间为3.223~6.515min。

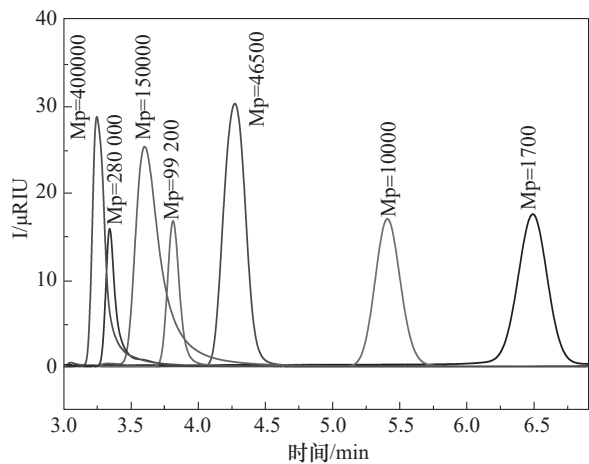


图1 不同分子量PS分离谱图

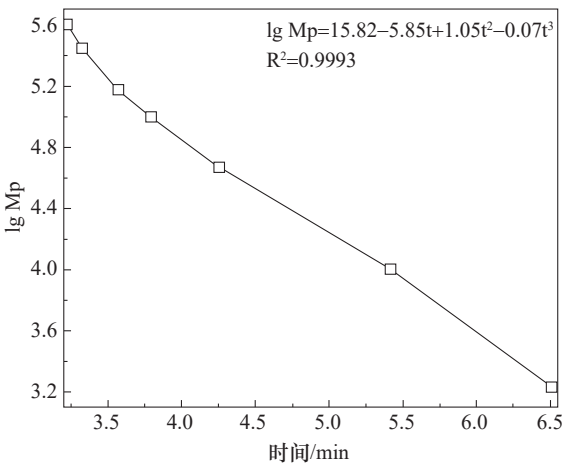


图2 APC拟合曲线

表1 APC拟合曲线信息表

序号	标注分子量/Da	保留时间/min	计算分子量/Da	残差/%
1	400000	3.223	381118	0.954
2	280000	3.326	287767	-2.699
3	150000	3.571	158371	-5.286
4	99200	3.795	98647	0.560

续表				
序号	标注分子量/Da	保留时间/min	计算分子量/Da	残差/%
5	46500	4.257	44696	4.036
6	10000	5.422	10153	-1.506
7	1700	6.515	1694	0.334

2.2 聚丙烯酸酯类材料分子量测定

(1) 分子量大小分析

高分子材料APC色谱图直接反映了高分子体系中不同分子量大小组分随时间流出色谱柱的顺序，图3为PA、SA老化前后的APC色谱图，由图可以看出在APC有效测试区间3.223 ~ 6.515min内，老化前两种材料的色谱图峰形基本相近，均接近对数正态分布，无明显肩峰，说明这两种材料均一性较好，副产物较少，为丙烯酸酯单体一次性而成，且纯度较高，无明显其他高分子添加物；老化后这两种材料保留时间均较未老化时变大，且部分出峰位置大于6.5min（相对分子量为1700Da的PS标准品保留时间），说明PA、SA老化后均降解为小分子材料。

采用APC系统软件根据所测PA、SA老化前后色谱数据，结合聚苯乙烯标品标准曲线，经拟合计算后，得到PA、SA两种材料老化前后的相对分子量，结果如表2所示。

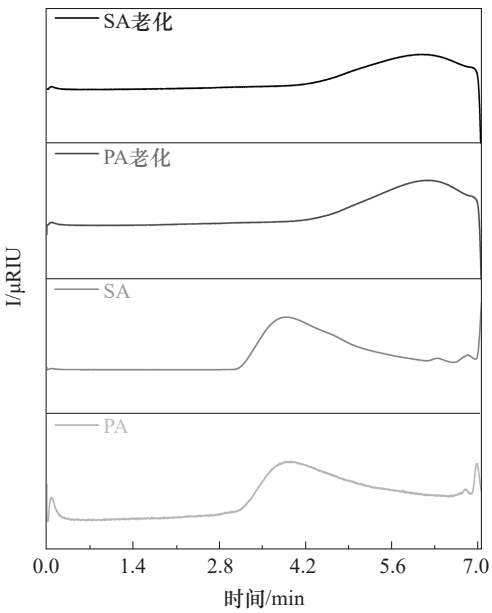


图3 PA、SA老化前后APC色谱图

表2 PA、SA老化前后相对分子量

序号	样品名称	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1
1	PA	24372	65735	84511	125190	180801
2	SA	32145	76752	89669	140379	197116
3	PA老化	4882	7750	4042	12077	16942
4	SA老化	5345	8806	4885	13896	19421

由表2可以看出，PA、SA两种材料老化前的Mn、Mw、Mz等不同相对分子量均较为相近，数均分子量在2万 ~ 3万，说明两种材料流动性较好（黏度小）、渗透性较好（表面张力小）；重均分子量SA>PA，说明SA力学强度大于PA（弹性模量、抗拉强度等）；Z均分子量PA<SA，说明PA延展性、柔韧性较好（断裂伸长率大）。以上结果，与文献中报道PA、SA物化性质基本一致（表3）^[16]。PA、SA两种材料老化后的Mn、Mw、Mz等不同相对分子量均依然相近，但远小于未老化前的样品，说明两种材料老化方式、结果相同，均为通过高分子链断裂方式降解为小分子。同时，老化后两种材料相对分子量均减小，也说明随着老化过程中材料的强度性质和韧性等将降低，但流动性将增加。

表3 PA与SA物化性质对比

材料	黏度/ (mPa·s)	表面张力/(mN/m)	弹性模量/MPa	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	玻璃化转变温度/Tg
PA	1.31	52.9	790	5.83	19.88	28.24
SA	1.32	—	5291.5	44.62	1.93	32.35

(2) 分子量分布分析

高分子材料分子量分布的宽窄通常用分布宽度指数 σ^2 表示,其是指高分子材料中各分子量与平均分子量之间的差值的平方的平均值,主要包括数均分布宽度指数 σ_n^2 、重均分布宽度指数 σ_w^2 。由式(1)(2)可知,分子量分布宽度指数 σ^2 与两种平均分子量的比值 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 或 $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ 有关,故将两种平均分子量的比值定义为分子量多分散系数,用d表示。

$$\sigma_n^2 = (\overline{M} - \overline{M}_n)_n = \overline{M}_n^2 (\overline{M}_w/\overline{M}_n - 1) \tag{1}$$

$$\sigma_w^2 = (\overline{M} - \overline{M}_w)_w = \overline{M}_w^2 (\overline{M}_z/\overline{M}_w - 1) \tag{2}$$

表4为PA、SA两种材料老化前后的分子量分布宽度指数 σ^2 及多分散系数d。由表中PA、SA两种材料老化前的 σ_n^2 、 σ_w^2 数值可以看出,老化前两种材料分子量分布宽度较为接近,数量级均在 10^9 ,二者多分散系数 $d(\overline{M}_w/\overline{M}_n) > 2$ 、 $d(\overline{M}_z/\overline{M}_w) \approx 2$,说明两种材料均属于中等分布宽度。老化后PA、SA分子量分布宽度指数数量级均下降到 10^7 ,且 $d(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ 、 $d(\overline{M}_z/\overline{M}_w)$ 均接近1.5,说明二者老化后分子量分布宽度均变窄,降解较为彻底,变为窄分布。

表4 分子量分布宽度指数及多分散系数

序号	σ_n^2	σ_w^2	$d(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$	$d(\overline{M}_z/\overline{M}_w)$
PA	1.01×10^9	3.91×10^9	2.70	1.90
SA	1.43×10^9	4.88×10^9	2.39	1.83
PA老化	1.40×10^7	3.35×10^7	1.59	1.56
SA老化	1.85×10^7	4.48×10^7	1.65	1.58

分布宽度指数或多分散系数虽然能够反应分子量分布的宽窄,但是不能反映高分子材料各个级分的含量和分子量之间的关系。高分子中各种分子量的分布规律通常采用图解法和函数法表示。其中,图解法主要有高分子材料微分布曲线、积分分布曲线和离散型分子量分布图;常用函数模型主要有Schulz函数、董履和函数与正态分布函数等^[17]。图4为PA、SA老化前后分子量质量微分布曲线和累积曲线图,由图可以看出,PA、SA分子量分布规律基本相同,分子量微分布曲线均接近对数正态分布函数,拟合所得函数分别为式(3)(4);老化后分子量分布规律也基本一致,分子量微分布曲线接近正态分布函数,拟合所得函数分别为式(5)(6)。PA、SA老化前、老化后分子量分布规律均相近,说明PA、SA的光老化过程可能基本相同。

$$y = -0.01 + \frac{1.62}{0.17x \times \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-\left(\ln \frac{x}{4.37}\right)^2}{2 \times 0.17^2}} \tag{3}$$

$$y = 4.0 \times 10^{-6} + \frac{1.47}{0.16x \times \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-\left(\ln \frac{x}{4.27}\right)^2}{2 \times 0.16^2}} \tag{4}$$

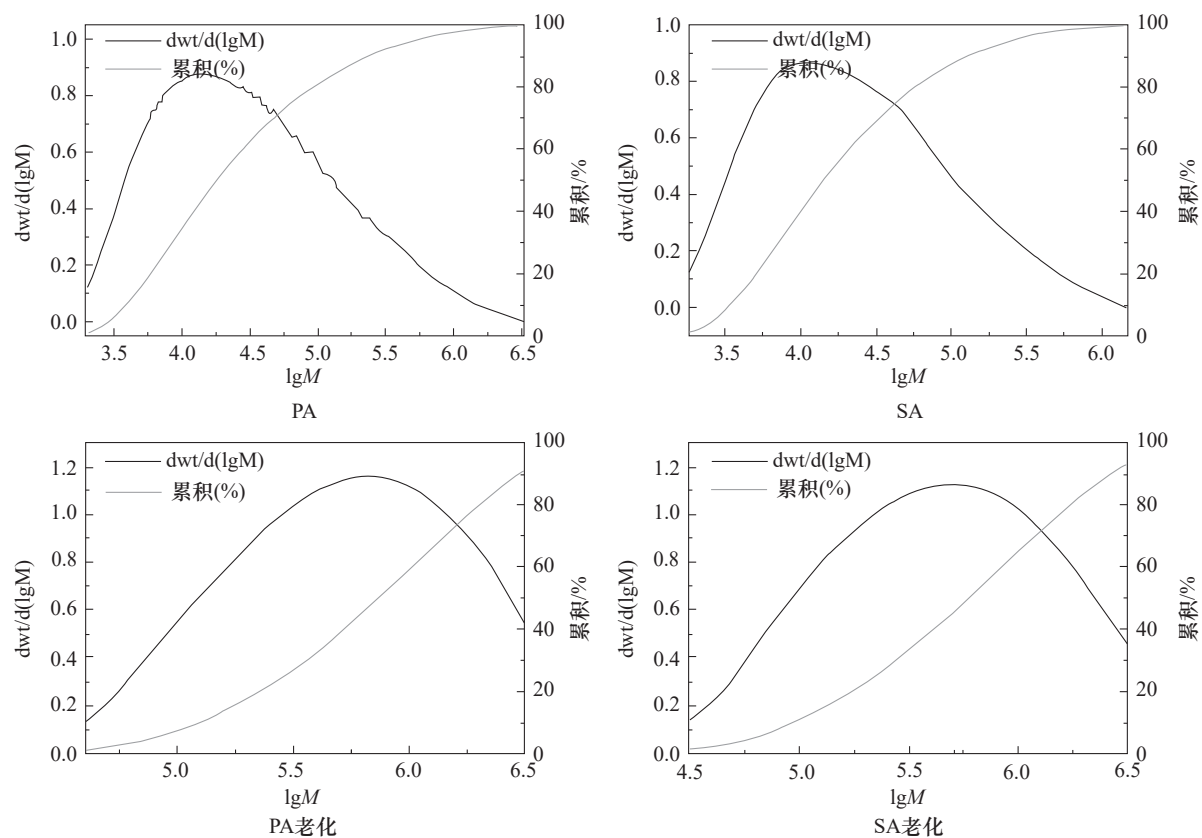


图4 PA、SA老化前后分子量质量微分布曲线和累积曲线图

$$y = -0.16 + \frac{2.29}{1.37 \times \sqrt{0.5\pi}} e^{-2\left(\frac{x-5.79}{1.37}\right)^2} \tag{5}$$

$$y = -0.46 + \frac{3.27}{1.63 \times \sqrt{0.5\pi}} e^{-2\left(\frac{x-5.67}{1.63}\right)^2} \tag{6}$$

结 论

老化前PA、SA的不同统计平均分子量Mn、Mw、Mz均为PA<SA，二者的分子量分布均为中等宽度分布。老化后二者的不同统计平均分子量均锐减至原分子量的1/10 ~ 1/6，分子量分布仍为中等宽度分布但相较老化前变窄。

老化前后PA、SA分子量微分布曲线均由对数正态分布变为正态分布，且不同平均分子量均为老化后远小于未老化前的样品，说明两种材料光老化过程相同，均为通过高分子链断裂方式降解为小分子。

PA、SA老化后Mw、Mz明显降低，其黏结强度、延展性和柔韧性也会降低，将导致修复后的壁画受到外力时再次起甲、酥碱。但其Mn减小且分子量分布变窄，也会使老化后两种材料的流动性、渗透性、黏度、溶解度等有所提高，将有利于壁画二次保护时溶解去除。

APC分析技术可快速、有效地分析高分子类壁画保护材料的分子量，填补壁画保护高分子材料的分子量档案信息空白，为材料老化机理、服役过程研究提供科学依据，为科学评价、筛选壁画保

护材料提供数据支撑。

参 考 文 献

- [1] 苏伯民, 张化冰, 谈翔, 等. 高分子材料应用于莫高窟壁画保护的历史、现状与研究 [J]. 敦煌研究, 2018 (1) : 80-84.
- [2] 郑军. 浅议丙烯酸树脂在文物保护领域中的应用 [J]. 文物世界, 2018 (6) : 74-76.
- [3] 苏伯民, 张化冰, 蒋德强, 等. 壁画保护材料纯丙乳液的性能表征 [J]. 涂料工业, 2014, 44 (2) : 54-59.
- [4] 李娟娟, 魏燕红, 杨毅, 等. 文物保护用丙烯酸树脂Paraloid B-72的结构表征与耐老化性能研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45 (8) : 81-84, 92.
- [5] Cocca M, D'Arienzo L, D'Orazio L, et al. Polyacrylates for conservation: chemico-physical properties and durability of different commercial products [J]. Polymer Testing, 2004, 23 (3): 333-342.
- [6] Carretti E, Dei L. Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49 (3): 282-289.
- [7] 郑昌仁. 高分子物分子量及其分布——第一讲 高分子化合物的溶液 [J]. 聚氯乙烯, 1978 (2) : 53-64.
- [8] 郑昌仁. 高分子物分子量及其分布——第二讲 测定高聚物分子量的常用方法 [J]. 聚氯乙烯, 1978 (3) : 44-59.
- [9] 郑昌仁. 高分子物分子量及其分布——第三讲 高聚物的分子量分布 [J]. 聚氯乙烯, 1978 (4) : 26-34.
- [10] 陈厚, 郭磊, 李桂英. 高分子材料分析测试与研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 106-122.
- [11] 叶镜清. 高聚物分子量对高分子材料性能的影响 [J]. 化学工业与工程技术, 2000 (5) : 27.
- [12] 傅晓敏, 陈丽娟, 彭必先. 明胶分子量分布测定和表征的研究进展 [J]. 明胶科学与技术, 1994, 14 (3) : 113-118.
- [13] 李豪, 王昌军, 许明标. 关于聚合物分子量的统计意义及其表达 [J]. 长江大学学报 (自科版) 理工卷, 2006, 3 (3) : 48-50.
- [14] 刘能盛, 李波平, 余银浩, 等. 分子量及分布与高分子材料性能之间的联系 [J]. 广东化工, 2014, 41 (5) : 45, 39.
- [15] 沃特世ACQUITY® 超高效聚合物色谱系统 [J]. 环境化学, 2013 (3) : 373.
- [16] Bomin S, Zhang H B, Zhang B J, et al. A scientific investigation of five polymeric materials used in the conservation of murals in Dunhuang Mogao Grottoes [J]. Journal of Cultural Heritage, 2018, 31: 105-111.
- [17] 阙庭丽, 娄清香, 买尔当·吐尔逊. 驱油用聚丙烯酰胺分子量分布的表征和测定方法 [J]. 高分子通报, 2014 (6) : 95-100.