



رفتار بازدارندگی بیونانو کامپوزیت الیاف سلولز و هیدروکسی پروپیل سلولز در برابر تغییرات رنگی به عنوان یک پوشش بر روی اسناد کاغذی

مهدی قربانی^۱، کورس سامانیان^{۲*}، مریم افشارپور^۳، علی اصغر ثابت جازاری^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر، تهران، ایران، کد پستی: ۱۱۳۶۸۱۳۵۱۸

۲- استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر، تهران، ایران، کد پستی: ۱۱۳۶۸۱۳۵۱۸

۳- استادیار، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۳۵-۱۸۶

۴- کارشناس ارشد مرمت آثار، کتابخانه مرکزی آستان قدس رضوی، مشهد، ایران، صندوق پستی: ۹۱۷۳۵-۱۷۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۶/۱۳

چکیده

اسناد کاغذی، بخش مهمی از اموال فرهنگی و تاریخی را شامل می‌شوند. این آثار در گذر زمان، همواره مستعد زردشدگی در قالب یک آسیب زیباشناختی هستند. در این پژوهش با هدف کاهش تغییر رنگ پلیمر کلوسل جی (هیدروکسی پروپیل سلولز) به عنوان یک آهار بسیار رایج در مرمت اسناد کاغذی، رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی دو نوع نانوالیاف سلولز باکتریایی (BCN) و سلولز رشته‌ای (NFC) به صورت کامپوزیت در این پلیمر و به واسطه پوشش‌دهی روی کاغذهای صافی، مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با استفاده از روش‌های پیرسازی مصنوعی، طیف‌سنجی UV-Vis و میکروسکوپ SEM نتایج بررسی شدند، یافته‌ها نشان داد که حضور این نانوالیاف پس از پیرسازی موجب بازدارندگی از تغییرات کلی رنگ (ΔE) گردید، به طوری که BCN بیشترین بازدارندگی را نشان داد. همچنین به عنوان هدف فرعی، افزایش غلظت کلوسل جی پس از پیرسازی موجب تشدید تغییرات رنگی شد. به طور کلی، افزودن این نانوالیاف در بستر کلوسل جی به عنوان یک پوشش بر روی کاغذ موجب بازدارندگی از تغییرات رنگی می‌گردد و از طرفی، باید از کاربرد غلظت‌های بیشتر کلوسل جی اجتناب شود. واژه‌های کلیدی: اسناد کاغذی، نانوالیاف سلولز، کلوسل، آهاردهی، زردشدن، تغییر رنگ.

Inhibition Behavior of the Cellulose Nanofibers and Hydroxypropyl Cellulose Bio-Nanocomposite Against Colour Changes as a Coating on the Paper Documents

M. Ghorbani¹, K. Samanian^{2*}, M. Afsharpour², A. Sabet Jazari³

1- Faculty of Conservation Tehran University of Art, P.O. Code: 1136813518, Tehran, Iran

2- Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, P.O. Box: 14335-186, Tehran, Iran

3- Conservation and Restoration Office, Central Library of Astan Quds Razavi, P.O. Box: 91735-177, Mashhad, Iran

Received: 13-03-2017

Accepted: 19-12-2017

Available online: 04-09-2018

Abstract

Paper documents are included an important part of cultural and historic property. As time passes, these works are always prone to yellowing as an aesthetic damage. In this study, for the purpose of reduce the colour changes of Klucel-G polymer (Hydroxypropyl cellulose) as a very common size in paper documents restoration, inhibition behavior of colour change for two types of Nanofibers of Bacterial Cellulose (BCN) and Fibrillated Cellulose (NFC) into this polymer, by coating onto filter-paper samples were evaluated; Then, using artificial aging, UV-Vis spectroscopy and SEM microscope methods, the results were analyzed. Based on findings, the presence of these nanofibers after aging led to inhibition of the total colour changes (ΔE), so that BCN showed the highest inhibition. As a sub-purpose, increasing the concentration of Klucel-G led to exacerbation of colour changes after aging. Totally, adding these nanofibers into the Klucel-G, as a coating on paper prevent colour changes and on the other hand, applying more concentrations of Klucel should be avoided. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 147-158©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Paper document, Cellulose nanofiber, Klucel, Sizing, Yellowing, Colour change.

۱- مقدمه

جدیدی را نسبت به انواع آثار در دسترس قرار دهند و از طرفی، رعایت جانب احتیاط و عدم تکثیر و تعمیم مستقیم مواد و روش‌های جدید برای آثار، دو هدف وابسته و تعامل یافته‌ای در این میان خواهند بود.

اسناد کاغذی (هرگونه اثر بر پایه کاغذ مانند اوراق کتب، نقشه‌ها و متون کاغذی) به عنوان مواد آلی و بخشی مهم از این میراث فرهنگی و تاریخی، مبنی بر حساسیت و تأثیرپذیری بالای آنها در برابر هر نوع عامل آسیب‌رسان، همواره در معرض تحمیل عوارض فیزیکی از جمله زرد شدن^۳ (تغییر رنگ) هستند و این در حالی است که مواد مورد استفاده برای درمان آنها می‌توانند به عنوان یک آسیب ثانویه^۴ در افزایش میزان این عوارض، بسیار تأثیرگذار واقع شوند. از دیدگاه مبانی نظری مرمت، مواد مورد استفاده برای درمان اسناد کاغذی همواره مشروط به خواص مطلوب فیزیکی بوده و در گذر زمان این خواص باید واجد حداکثر دوام و پایداری (ماندگاری) باشند. لذا کاربرد مواد مناسب برای درمان این نوع آثار به عنوان یک معیار مهم در این رابطه، از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین از دیدگاه خواص فیزیکی، مناسب‌ترین مواد برای درمان اسناد کاغذی همواره باید واجد دو معیار مهم یعنی «خوانایی» (شفافیت) و «دوام در برابر کهنگی» باشند [۲] و از طرفی، مواد مصرفی برای درمان با ساختار اصلی کاغذها «سازگاری» داشته باشند [۳].

تا به امروز، پژوهش‌های قابل توجهی در رابطه با کاربرد نانومواد برای درمان اسناد کاغذی انجام شده است [۴]. از جمله استفاده از نانوذرات TiO_2 [۵]، Ca(OH)_2 [۶-۷] و Mg(OH)_2 [۸]، کاربرد نانوکامپوزیت پلیمری TiO_2 -Klucl [۹]، بهره‌گیری از نانوذرات Mg(OH)_2 - TiO_2 در بستر پلیمری هیدروکسی‌اتیل سلولز (HEC) و در قالب یک نانو چندسازه [۱۰] و بسیاری از پژوهش‌های مشابه دیگر هستند. خواص ویژه فیزیکی و مکانیکی نانوالیاف سلولزی نسبتاً شناخته شده است [۱۱، ۱۲، ۱۳]. از طرفی، شفافیت بالای آنها [۱۳]، موجب اطمینان بیشتر در رابطه با کاربرد در مرمت آثار می‌شوند. کارایی مؤثر نانوالیاف سلولزی در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذها و بویژه در صنعت کاغذسازی، مورد ارزیابی و پژوهش قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. از دیگر ویژگی‌های نانوالیاف سلولز زیست سازگاری آنها، سهولت دسترسی و نیز ارزان قیمت بودن آنها است [۱۵، ۱۶]. نانوالیاف سلولز به دلیل تنوع زیاد، خواص متنوعی را در اختیار قرار می‌دهند [۱۷]. لذا در این بین، نانوالیاف سلولز باکتریایی^۵

حفاظت و مرمت آثار^۱ فرهنگی و تاریخی، حوزه‌ای کاملاً میان‌رشته‌ای است. از این روی در راستای بهبود شرایط کیفی و کمی برای فعالیت‌های حفاظت و مرمت^۲، طیف وسیعی از حوزه‌های تخصصی و فنی در سایر علوم همواره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. شاید بتوان یکی از مهم‌ترین رویکردهای امروزی در حوزه مرمت آثار را حجم توجه به بهره‌گیری از روش‌ها و دست‌آورد‌های علمی نوین در راستای حفاظت از آثار فرهنگی و تاریخی برشمرد. از این روی، علاوه بر پاسخگویی به هدف اصلی خود نیز قادر است که مسیر دسترسی به زمینه‌های علمی جدیدتر را با هر میزان فراهم آورد. با این وجود یکی از اصلی‌ترین نگرانی‌های حال حاضر و مشهود در این میان را می‌توان در قالب دو پرسش کلی خلاصه نمود: الف) آیا با کاربرد روش‌های علمی جدید به منظور حفظ آثار، به جوانب اصلی در تئوری حفاظت توجه می‌شود؟ آیا روش‌های علمی جدید آنقدر آزموده شده‌اند که بتوانند به مسائل حفاظت پاسخ مکفی داده و لذا به نتایج آنها استناد نمود؟ اگر به دنبال یک پاسخ مشخص برای این دو پرسش اساسی بگردیم، شاید به این نتیجه برسیم که هرگز به جوابی روشن دست نخواهیم یافت. چرا که طرح چنین پرسش‌هایی، ورود به یک حوزه علمی- فلسفی گسترده‌ای است. با توجه به هدفمند بودن حفاظت طبق تعریف سازمان بین‌المللی حفاظت (IIC)، تمامی فعالیت‌ها به منظور حفظ آثار در حوزه حفاظت و مرمت، حفاظت محسوب می‌شوند. بنابراین هرگونه پژوهش، فارغ از نوین یا قدیمی بودن شامل مفهوم حفاظت خواهد بود. اطمینان به حفظ آثار، نیاز به گذر زمان دارد و از طرفی، آثار به دلیل منحصر به فرد بودن نیز جبران خسارت ندارند؛ لذا مواردی از این قبیل است که چالش نظری در رابطه با کاربرد روش‌های نوین را با وسواس فکری زیادی مواجه نموده است. اگرچه روش‌های علمی با شرایط مورد نیاز برای حفظ آثار هم شبیه‌سازی شوند (برای مثال پیرسازی مصنوعی یا تسریعی) اما همچنان دو متغیر "زمان" و "تنوع ساختاری آثار" همراه با شرایط طبیعی، عواملی هستند که نمی‌توانند تعمیم داده شوند. با این وجود، افراط در هر دو رویکرد "کاربرد یا عدم کاربرد روش‌های نوین" هم منطقی نیست؛ چرا که نتایج پژوهش‌های علمی جدید در حوزه حفاظت از آثار فرهنگی و تاریخی، می‌توانند چشم‌اندازهای شناختی

۱- در برخی منابع، از واژگان جایگزینی همچون "اموال"، "اشیا" و "میراث"، به عنوان معادلی برای واژه "آثار" استفاده می‌شوند.

۲- واژه "مرمت" معرف فعالیت‌هایی است که به صورت مستقیم بر روی آثار و به هدف حفظ و درمان، دخل و تصرف انجام می‌دهد. واژه "حفاظت" به هدف حفظ و حراست از آثار، طیف بسیار وسیعی از فعالیت‌های مستقیم و غیرمستقیمی نگاهداری نسبت به آثار را دربر می‌گیرد. لذا به صورت تخصصی، «مرمت»، همواره زیر مجموعه «حفاظت» در نظر گرفته می‌شود.

3- Yellowing

۴- منظور از "ثانویه بودن"، آسیب‌هایی که به هدف درمان، از سوی مواد استعمال شده بر روی آثار، متوجه ساختار اصلی آثار می‌شوند. این آسیب‌های تحمیلی، بعضاً به صورت مکمل و همراه با آسیب‌های ناشی از ساختار اصلی آثار، موجبات خسارت بیشتر را فراهم می‌کنند.

5- Bacterial Cellulose Nanofibers: BCN

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

نانوالیاف سلولز رشته‌ای با نام اختصاری NFC (شکل ۱-B) به روش بالا-پایین و از مواد اولیه لیگنوسلولزی با رشته‌ای شدن میکروالیاف سلولزی (MFC) و به صورت مکانیکی از خمیرهای چوبی استحصال می‌شود [۱۷-۲۵] و شامل ساختارهای مولکولی جانبی همی سلولز به صورت آمورف (بی شکل) هستند [۱۲-۱۰]. همچنین نانوالیاف سلولز باکتریایی یا BCN به روش پایین-بالا و از طریق بیوسنتز (کشت میکروبی) به وسیله میکروارگانیسم‌های باکتری (مانند استوباکتر) تولید می‌شوند و در نتیجه مبنی بر این نوع شیوه استحصال، به مراتب دارای خلوص و لذا مناطق بلورین متعددی در ساختار مولکولی خود است [۱۷-۲۶]. نانوالیاف سلولز مورد استفاده در این مقاله با مشخصات فنی درج شده در جدول ۱، از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر ایران خریداری گردید.

هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) با نام تجاری کلوسل که نوعی اترسلولز غیریونی است، از ترکیب سلولزهای قلیایی یا اکسیدپروپیلن در دما و فشار بالا تولید می‌شود و جزء مهمی از خانواده پلیمرهای سلولزی است. میزان pH تعریف شده برای این پلیمر، ۵ تا ۸، گزارش شده است. کلوسل نوع-G، در مقایسه با سایر انواع آن، دارای گرانروی متوسط و مناسب برای مرمت اسناد کاغذی شناخته شده است (جدول ۱). ماده‌ای محلول در حلال‌های آلی قطبی مانند الکل (متیلک، اتیلک و ایزوپروپیل الکل) و نیز نسبتاً محلول در آب (نامحلول در آب با دمای بیش از ۳۸ درجه سانتی‌گراد، ۱۰۴ درجه فارنهایت) که خواصی بسیار مشابه با متیل سلولز از خود نشان می‌دهد [۲۳]. ماده کلوسل مورد استفاده در این مقاله، از نوع G و محصول شرکت تجهیزات و مواد آزمایشگاهی لاسکو از کشور سوئیس است. مواد اولیه برای تولید کاغذهای صافی آزمایشگاهی، عمدتاً از طریق فرآوری لینترهای پنبه‌ای شسته شده با اسید، همراه با مقادیر بسیار زیادی از منابع آلفاسلولز استحصال می‌شوند. در اینجا، در انتخاب نوع کاغذ صافی آزمایشگاهی، توجه گردید تا محتوای کاغذی انتخاب شود که واجد کمترین ناخالصی^۶ و در عین حال، بیشترین درصد حضور سلولز (به عنوان ماده پایه در اسناد کاغذی) باشد. لذا کاغذ مورد استفاده در این تحقیق، نوع MN^۷ (640dd - No.44) با ترکیب سلولز آلفا و با ضخامت متوسط در نظر گرفته شد (جدول ۱). این کاغذ، محصول شرکت مواد آزمایشگاهی «MN» از کشور آلمان است.

و نانوالیاف سلولز رشته‌ای^۱ شناخته شده‌تر هستند. برخی از پژوهشگران، در پژوهش‌های خود به صورت مفصل، خواص این دو ماده را بررسی نموده‌اند [۱۸، ۱۲، ۲]. نتایج این پژوهش‌ها، حاکی از استعداد این نانومواد در ایجاد خواص مذکور بوده است. بنابراین، کاربرد این نانومواد را می‌توان برای بهبود خواص فیزیکی مانند رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی، به صورت نانوافزودنی در پلیمرهای معمول و به منظور درمان اسناد کاغذی، پیش‌بینی نمود. بررسی رفتار و خواص رنگی نانومواد در رابطه با آثار تاریخی، در چندین پژوهش داخلی مورد توجه قرار گرفته است [۲۰، ۱۹، ۵].

کاربرد روش‌های مبتنی بر آهاردهی مجدد با استفاده از برخی پلیمرهای معمول، یکی از شناخته شده‌ترین روش‌های درمان اسناد کاغذی محسوب می‌شوند [۲۱-۲]. در این میان، استفاده از پلیمرهای اترسلولزی در نزد مرمتگران کاغذ بسیار معمول است [۲۲]. این نوع مواد پلیمری، مبنی بر کیفیت و ماهیت شیمیایی آنها، همواره متحمل تغییرات ساختاری ناشی از شرایط پیری (کهنگی) هستند [۲۳] و لذا متعاقباً منجر به تغییرات رنگی آنها به عنوان پوشش (آهارمجدد) و بعضاً موجب تحمیل آسیب‌های فیزیکی و شیمیایی بیشتر بر ساختار اصلی کاغذ می‌شوند. از این روی، در حوزه حفاظت و مرمت آثار و نیز به منظور درمان زیباشناختی تغییرات رنگی اسناد کاغذی، معمولاً اقدام به سفیدکاری^۲ می‌شود [۲۴] که این موضوع، اگرچه یک روش درمان زیباشناختی محسوب می‌شود اما متقابلاً نیز حامل بر ایجاد آسیب‌های ثانویه شیمیایی و فیزیکی به صورت جانبی خواهد بود. لذا پیشگیری و کاستن از سرعت تغییرات رنگی این مواد یا پوشش‌های درمانی، بسیار واجد اهمیت است. در محتوای این مقاله، سعی شده است که با هدف ارزیابی قابلیت نانومواد پون BCN و NFC، در جهت بهبود بازدارندگی از تغییرات رنگی پوشش پلیمری کلوسل جی که به عنوان یک آهار مجدد^۳ بر روی اسناد کاغذی بسیار کاربردی است، پرداخته شود. به این منظور، با بهره‌گیری از نانوالیاف سلولزی مذکور به صورت کامپوزیت شده در پلیمر اترسلولزی هیدروکسی پروپیل سلولز^۴ از نوع-G (با نام تجاری کلوسل جی)، اقدام به ارزیابی رفتار بازدارندگی در برابر تغییرات رنگی این ترکیب به عنوان یک آهار جدید نانوکامپوزیت بر روی نمونه کاغذهای صافی^۵ گردیده است. این نوع کاغذ آزمایشگاهی (صافی)، به دلیل داشتن ساختار سلولزی، مشابه با اسناد کاغذی در نظر گرفته شد. همچنین به عنوان هدف فرعی، تأثیر افزایش غلظت کلوسل جی بر میزان تغییر رنگ آن نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

1- Fibrillated Cellulose Nanofibers: NFC

2- Bleaching

3- Re-size

4- Hydroxy-propyl Cellulose: HPC

5- Filter paper

۶- وجود هرگونه ناخالصی، موجب پیچیدگی و بعضاً خطا در نتایج و تحلیل آزمایشات مربوط به بررسی رفتار نمونه‌ها می‌شود.

7- Macherey-Nagel: MN

جدول ۱: خصوصیات اصلی و مشخصات فنی مواد مورد استفاده در این تحقیق.

نوع و نام ماده	فرمول	حالت	رنگ	روش تولید	ابعاد	خلوص
پد کننده NFC	$(C_6H_{10}O_5)_n$	ژل سوسپانسیون با غلظت ۱٪	سفید مات	سنتز مکانیکی منابع لیگنوسلولزی: چوب و پسماندهای کشاورزی	متوسط قطر ۳۷nm و طول ۲μm	بیش از ۹۸٪ (سلولز α و β)
پد کننده BCN / BC	$(C_6H_{10}O_5)_n$	ژل سوسپانسیون با غلظت ۲،۵٪	تقریباً شفاف	کشت باکتری / شیمیایی (بیوسنتز)	متوسط قطر ۳۷nm و طول ۲μm	بیش از ۹۹٪ (سلولز آلفا)
پلیرس Klucel-G	Cell-O-CH2- CH(OH)-CH3	جامد: پودر / مایع: ژل	جامد: سفید ژل: شفاف	از ترکیب سلولزهای قلیایی با اکسیدپروپیلن در دما و فشار بالا	-	-
کاغذ MN paper	$(C_6H_{10}O_5)_n$	جامد با گرماژ ۷۰g/m ²	سفید مات	لینتر پنبه و خمیر تصفیه شده	-	۹۵٪ α-سلولز با ۰،۰۱ خاکستر

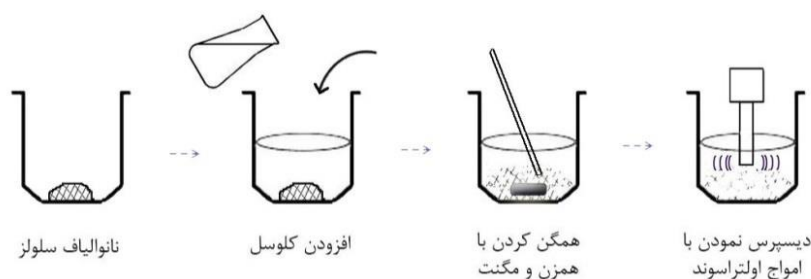
Control coater و با سرعت ۲ m/min (متر بر دقیقه) و ضخامت ۱۰۰ μm بر روی کاغذهای آزمایشگاهی (صافی) فیلم کشی گردیدند. در نهایت، هر یک از نمونه‌های آماده شده، مطابق با جدول ۲ به صورت قراردادی کدگذاری شدند. فرآیند آماده‌سازی فوق، هم‌زمان در دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر و نیز دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه امیرکبیر تهران انجام گردید.

۱- روش آماده‌سازی به صورت تجربی و نیز بر پایه روش درمان سنتی از آهاردهی مجدد اسناد کاغذی اقتباس شده است (روش سنتی: ترکیب پودر کلوسل با غلظت حدود ۲ درصد وزنی در حلال الکلی و سپس اعمال این پوشش به عنوان آهار مجدد با قلمو بر روی کاغذ). همچنین ملاحظه گردید که حتی المقدور با بهره‌گیری از روش‌های علمی و آزمایشگاهی، از خطاهای احتمالی جلوگیری شود.

۲-۱- روش آماده‌سازی مواد

پس از تهیه نانوالیاف سلولز BCN و NFC به صورت سوسپانسیون و سپس تعیین درصد وزن خشک هر یک، اقدام به کامپوزیت نمودن آنها در بستر یا محلول پلیمری کلوسل جی گردید.

برای ساخت کامپوزیت‌ها، ابتدا پودر کلوسل جی با ۲٪ وزنی/حجمی در اتیلک الکل به صورت محلول تهیه شد. سپس با افزودن سوسپانسیون نانوالیاف BCN و NFC به صورت ۲ درصد وزنی/وزنی (Wt%) و در محلول‌های حاضر کلوسل، به روش قالب‌ریزی حلال آبی آماده‌سازی شدند (شکل ۱). پیش از اقدام به پوشش‌دهی بر روی نمونه کاغذهای سلولزی، کامپوزیت‌ها تحت امواج اولتراسوند توسط دستگاه فراصوت پروب (مدل Topsonic)، به مدت ۱۰ دقیقه، با توان ۲۰۰ KW، فرکانس ۲۰ KHz و دمای تقریبی ۲۵±۵ °C پخش شدند. سرانجام، با دستگاه فیلم‌کش غلتکی مدل K-



شکل ۱: شمای کلی از مراحل آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها، از ابتدا تا پیش از مرحله فیلم‌کشی.

جدول ۲: معرفی و کدگذاری نمونه‌های آماده‌سازی شده و مورد استفاده در این مقاله

ردیف	کد نمونه‌ها	تعریف موضوعی نمونه‌ها
۱	P	کاغذ بدون پوشش (پیش از پیرسازی)
۲	P-14	کاغذ بدون پوشش (با پیرسازی ۱۴ روزه)
۳	P-24	کاغذ بدون پوشش (با پیرسازی ۲۴ روزه)
۴	K/1.5	کلوسل جی ۱.۵٪ (پیش از پیرسازی)
۵	K/1.5-14	Klucel ۱.۵٪ (با پیرسازی ۱۴ روزه)
۶	K/1.5-24	Klucel ۱.۵٪ (پس از پیرسازی ۲۴ روزه)
۷	K/2	کلوسل جی ۲٪ (پیش از پیرسازی)
۸	K/2-14	Klucel ۲٪ (با پیرسازی ۱۴ روزه)
۹	K/2-24	Klucel ۲٪ (با پیرسازی ۲۴ روزه)
۱۰	B/2	BCN ۲٪ (پیش از پیرسازی)
۱۱	B/2-14	BCN ۲٪ (با پیرسازی ۱۴ روزه)
۱۲	B/2-24	BCN ۲٪ (با پیرسازی ۲۴ روزه)
۱۳	N/2	NFC ۲٪ (پیش از پیرسازی)
۱۴	N/2-14	NFC ۲٪ (با پیرسازی ۱۴ روزه)
۱۵	N/2-24	NFC ۲٪ (با پیرسازی ۲۴ روزه)

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- محیط مصنوعی پیرسازی به صورت تسریع شده

مطالعه خصوصیات و رفتارهای فیزیکی فیلم‌ها و پوشش‌های نانوکامپوزیت BCN و NFC بر روی نمونه کاغذها، در شرایط پیرسازی (تأثیرات بلند مدت) و مقایسه آنها با وضعیت پیش از پیرسازی ضرورت دارد؛ لذا محیط پیرسازی مطابق با استاندارد TAPPI T544 SP-03 [۲۷] با رطوبت نسبی $50 \pm 2\%$ و دمای $90 \pm 2^\circ\text{C}$ در قالب دو نوبت پیرسازی ۱۴ روزه (۳۳۶ ساعت) و ۲۴ روزه (۵۷۶ ساعت) تنظیم گردید. به طور تجربی و در قالب معادله آرینوس، در یک مقایسه بین پیری طبیعی و مصنوعی (تسریع شده)، گفته می‌شود که پیرسازی مصنوعی کاغذ در یک محیط مصنوعی با دمای 100°C و به مدت زمان ۷۲ ساعت (سه شبانه-روز)، معادل با ۱۸-۲۵ سال پیری طبیعی (کهنگی) در دمای اتاق است [۲۸].

۲-۲-۲- آزمون طیف‌سنجی انعکاسی^۱

مطالعه میزان تغییرات رنگی پوشش‌های کاغذ (رنگ‌سنجی) و بخصوص در شرایط پیرسازی، بسیار واجد اهمیت است. در این مقاله، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج انعکاسی، مدل Color-Eye7000A

ساخت شرکت Gretag Macbeth از کشور آمریکا، با گستره طول موج‌های مرئی ۷۰۰-۴۰۰ nm، اقدام به رنگ‌سنجی ۱۵ عدد از نمونه کاغذهای صافی دارای پوشش‌های نانوکامپوزیت مربوطه گردید. به منظور افزایش دقت، برای هر نمونه کاغذ سه تکرار انجام پذیرفت. داده‌ها در قالب ضرایب CIElab با فضاهای رنگی (شکل ۲) از مقادیر L^* (روشنایی^{۱۰۰} تا سیاهی^۰)، a^* (قرمز⁺ تا سبز⁻) و b^* (زرد⁺ تا آبی⁻) سنجیده شدند؛ سرانجام به کمک رابطه‌های تجربی ۴-۱، میزان تغییرات رنگی مورد ارزیابی علمی قرار گرفتند.

$$L^*_2 - L^*_1 = \Delta L^* \quad (۱)$$

$$a^*_2 - a^*_1 = \Delta a^* \quad (۲)$$

$$b^*_2 - b^*_1 = \Delta b^* \quad (۳)$$

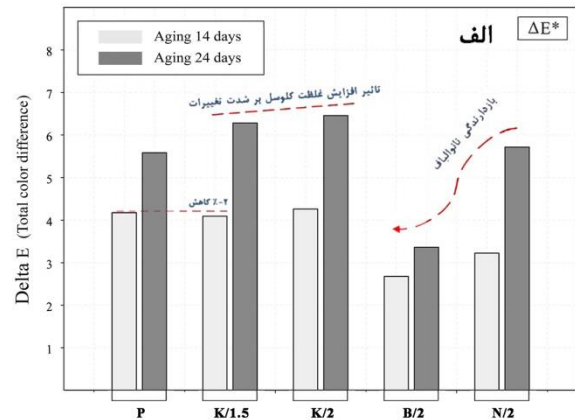
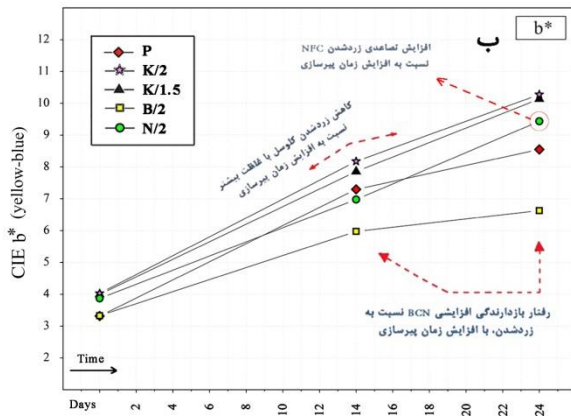
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (۴)$$

در رابطه‌های تجربی فوق، L^*_1 ، a^*_1 و b^*_1 معرف نمونه‌های بدون پیرسازی و نیز L^*_2 ، a^*_2 و b^*_2 معرف نمونه‌های پس از پیرسازی و همچنین ΔE مشخصه تغییرات کلی رنگ‌ها در CIElab است.

1- Ultraviolet-visible spectroscopy: UV-Vis

جدول ۳: یافته‌های به دست آمده از تغییرات رنگی نمونه کاغذها در قالب پارامترهای CIELab.

ردیف	کد نمونه	ناحیه مرئی ۴۰۰-۷۰۰ nm			محاسبه تغییرات کلی رنگ بر حسب:	
		L*	a*	b*	$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$	
		پیرسازی ۱۴ روزه	پیرسازی ۲۴ روزه			
۱	P	۹۳.۷۳۳	-۰.۵۹۲	۳.۳۱۵	-	-
۲	P-14	۹۲.۴۷۹	-۰.۶۸۵	۷.۲۹۵	۴.۱۷۳	-
۳	P-24	۹۱.۷۹۲	-۰.۶۹۱	۸.۵۵۱	-	۵.۵۸۴
۴	K/1.5	۹۲.۷۴۹	-۰.۵۷۳	۳.۹۹۶	-	-
۵	K/1.5-14	۹۱.۳۹۶	-۰.۴۱۴	۷.۸۵۷	۴.۰۹۴	-
۶	K/1.5-24	۹۱.۴۰۶	-۰.۶۱۹	۱۰.۱۳۵	-	۶.۲۸۴
۷	K/2	۹۳.۱۹۷	-۰.۶۶۴	۴.۰۲۶	-	-
۸	K/2-14	۹۲.۲۲۵	-۰.۶۳۹	۸.۱۷۶	۴.۲۶۲	-
۹	K/2-24	۹۱.۵۸۰	-۰.۵۹۵	۱۰.۲۷۸	-	۶.۴۵۷
۱۰	B/2	۹۳.۲۳۱	-۰.۵۸۱	۳.۳۲۶	-	-
۱۱	B/2-14	۹۲.۸۳۷	-۰.۶۴۸	۵.۹۷۵	۲.۶۷۸	-
۱۲	B/2-24	۹۲.۶۲۹	-۰.۷۰۰	۶.۶۳۰	-	۳.۳۶۰
۱۳	N/2	۹۳.۳۱۵	-۰.۴۴۷	۳.۸۷۱	-	-
۱۴	N/2-14	۹۲.۴۴۶	-۰.۴۳۵	۶.۹۷۷	۳.۲۲۵	-
۱۵	N/2-24	۹۲.۰۲۲	-۰.۳۸۷	۹.۴۳۸	-	۵.۷۱۵



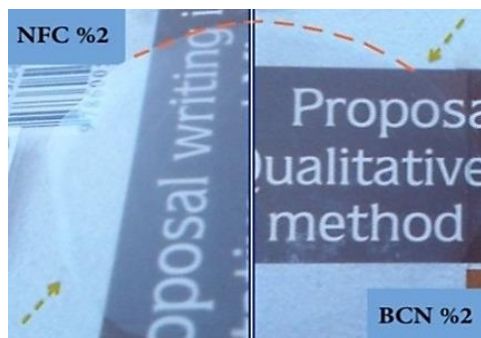
شکل ۴: مقایسه نوع و میزان تغییرات رنگی نمونه کاغذها، براساس فضای رنگی CIELab. الف) نمودار میله‌ای تغییرات کلی رنگ یا ΔE^* و ب) نمودار خطی تغییرات b^* بر حسب زمان پیرسازی.

در پلیمر کلوسل همواره موجب بازدارندگی تغییرات رنگی کاغذها می‌شوند که در این میان BCN با افزایش زمان پیرسازی، به مراتب بازدارندگی بیشتری نشان می‌دهد اما در مقابل، NFC به صورت تصاعدی نیز بازدارندگی کمتری را به همراه دارد (شکل ۴ ب). به عبارتی، نسبت افزایشی تغییرات رنگی NFC در طی زمان دوم پیرسازی ۴۳٪ بوده است اما این نسبت برای BCN ۲۰٪ اتفاق افتاده است.

همچنین حضور NFC طی فرآیند پیرسازی، در مقایسه با نمونه کاغذهای حاوی کلوسل بدون نانوافزودنی، موجب ۳۲٪ کاهش تغییرات رنگی شد که با افزایش زمان پیرسازی، این نسبت به ۱۳٪ کاهش یافت (شکل ۴ الف و ۴ ب). شایان ذکر است که حضور این نانوالیاف، بویژه BCN در بستر کلوسل و در وضعیت پیش از پیرسازی، باعث روشنایی بیشتر و نیز زردی کمتر شدند. در مجموع، میتوان اینگونه مطرح نمود که حضور NFC و BCN به عنوان افزودنی

کربونیلی کتون ($R'RC=O$) و بویژه آدهید ($RCHO$) در اتم‌های کربن C_2 و C_3 حلقه‌های ساختاری آن (مانند زیلوز، آرابینوز، گالاکتوز، مانوز، گلوکز) تشکیل شده و در نتیجه، به عنوان مولکول-های رنگساز عمل نموده‌اند [۲]. با این تفاسیر، مبنی بر تنوع ساختاری مولکول‌های همی‌سلولز در ساختارهای سلولزیک، منشأ ترکیبات رنگساز حاصل از آنها همچنان به طور کامل شناخته نشده است [۳۲]. در شرایط پیش از پیرسازی، دلیل ایجاد روشنایی و کاهش زردی ناشی از حضور نانوالیاف در ترکیب با محلول کلوسل، به علت خلوص این نانوالیاف سلولزی مبنی بر روش استحصال شیمیایی آنها و لذا حضور غالب مولکول‌های سلولز در ساختار بوده است [۱۷، ۲۵، ۲۶].

همچنین مبنی بر نتایج داده‌ها، افزایش غلظت پلیمر کلوسل نیز رابطه مستقیمی با افزایش و تشدید تغییرات رنگی در شرایط پیرسازی داشت که این پیامد، به دلیل افزایش محتوای ساختار سلولزیک و لذا اکسایش و دیپلمریزه شدن بیشتر واحدهای انیدروگلوکوزی موجود در زنجیره‌های سلولوزیک ساختار کلوسل [۲۳] و متعاقب آن تشکیل دو گروه $R'RC=O$ و $RCHO$ حاصل از پیری بوده که در نتیجه، به عنوان ترکیبات رنگساز در ساختارهای سلولزی، منجر به تغییر فام شده است [۲-۳۲]. از طرفی، کاهش تأثیرپذیری پلیمر کلوسل (بدون افزودنی) در طی بازه دوم از زمان پیرسازی (شکل ۴ ب)، از دیدگاه فیزیک پلیمرها، میتواند به کاهش تحرک پذیری زنجیرهای پلیمری کلوسل ناشی از کهولت یا پیری فیزیکی [۳۳] مرتبط دانست که لذا مبنی بر افزایش زمان پیرسازی، فرصت اثرگذاری شرایط پیرسازی بر ساختار کلوسل محدودتر گردیده است.^۱



شکل ۵: فیلم‌های جامد BCN و NFC و مقایسه کیفی میزان شفافیت آنها به عنوان یک پوشش. شفافیت بیشتر BCN ناشی از تعدد بلورینگی در ساختار شیمیایی آن نسبت به NFC است.

در یک مقایسه دیگر، برای رفتار تغییرات رنگی ناشی از میزان غلظت کلوسل نسبت به نمونه کاغذهای بدون پوشش اینگونه مطرح است که با افزایش زمان پیرسازی، نمونه‌های کلوسل ۵، ۱ درصد، به ترتیب ۲٪ کاهش و سپس ۱۱٪ با افزایش تغییرات رنگی کاغذها مواجه شدند. اما در رابطه با نمونه‌های کلوسل ۲ درصد، با افزایش زمان پیرسازی به ترتیب ۲٪ و سپس ۱۳٪ باعث تشدید تغییرات رنگی شدند. این نشان می‌دهد که غلظت ۵، ۱ درصد پلیمر کلوسل، تا بازه‌هایی از زمان پیرسازی می‌تواند اثر خنثی و حتی بازدارنده نسبت به تغییرات رنگی کاغذها داشته باشد که پس از مدتی با افزایش تغییرات رنگی روبرو می‌شود. اما در رابطه با غلظت‌های بیشتر نیز شدت این تغییرات به مراتب افزایش می‌یابد (شکل ۴ الف). همچنین نسبت افزایشی تغییرات رنگی در طی زمان دوم پیرسازی برای هر دو غلظت کلوسل، ۳۵٪ بوده است؛ در حالی که این نسبت در رابطه با کاغذهای بدون پوشش، ۲۵٪ اتفاق افتاده است. اگرچه افزایش غلظت کلوسل، عامل افزایش تغییرات رنگی بوده است اما از طرفی، با گذشت زمان نیز سرعت زرد شدن کاهش می‌یابد؛ لذا تأثیرات مثبت چنین شرایطی، در بازه‌های زمانی به مراتب طولانی‌تر از حد معقول در دسترس خواهد بود که از این روی، واجد اهمیت نیست (شکل ۴ ب).

۳-۱-۲-۳- بحث و تحلیل

با توجه به نتیجه بررسی داده‌ها، رفتار بازدارندگی بالای BCN به دلیل خلوص بالا، بلورینگی و تعدد سلولز آلفا در ساختار شیمیایی BCN [۱۸-۲۶] بوده که موجب مقاومت بیشتر در برابر تخریب شیمیایی و بنابراین، حضور بسیار محدود مولکول‌های رنگساز موسوم به کروموفور شده است. شایان ذکر است که بلورینگی بالای این ماده نیز عامل شفافیت بیشتر آن [۱۳] نسبت به NFC محسوب می‌شود^۱ (شکل ۵). همچنین مبنی بر استحصال نانوالیاف NFC از منابع چوبی، بخش مشخصی از محتوای ساختار آن را مولکول‌های همی‌سلولز تشکیل می‌دهند [۱۰-۱۲]، لذا تصاعدی بودن تغییرات رنگی NFC نسبت به افزایش زمان پیرسازی، نتیجه‌ای از تخریب شیمیایی بیشتر این مولکول‌های غیربلورین و بی‌شکل بوده [۲-۱۲] که منجر به حضور فعال کروموفورهای رنگی شده است [۲۴-۳۰]. در واقع علت اصلی ایجاد ساختارهای رنگی در پلیمرها، به تشکیل و حضور پیوندهای دوگانه مزدوج [۳۱] موسوم به کروموفور مربوط است، از این روی، با اکسید شدن همی‌سلولز نیز پیوندهای دوگانه گروه‌های

۱- همان‌طور که در بخش مقدمه نیز اشاره شد، مقوله زیباشناختی "خوانایی" و یا عبارتی، میزان «شفافیت» برای یک ماده به عنوان آهار یا پوشش بر روی آثار فرهنگی و تاریخی و بخصوص در رابطه با اسناد کاغذی، دارای اهمیت زیادی است.

۲- این بحث می‌تواند در قالب یک موضوع مقاله مستقل با یک روش پژوهش متفاوت از این مقاله پیگیری شود.

۲-۳- مشاهدات میکروسکوپی

وضعیت ریخت‌شناسی نمونه‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز حاضر، به روش میکروسکوپی و با بزرگنمایی‌های میکرومتری، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. شکل ۸ نشان می‌دهد که توزیع نانوالیاف BCN در بستر کلوسل‌جی، نسبت به NFC یکنواخت بوده و نیز بافت منظم‌تری ایجاد کرده است؛ این موضوع و به علاوه علت حضور ترک در بافت BCN، می‌تواند ناشی از توانایی محدود این نانوالیاف در برقراری پیوندهای عرضی^۲ هیدروژنی با یکدیگر، به دلیل عدم وجود پیوندهای OH کافی ناشی از کثرت مناطق بلوری و منظم ساختار مولکولی [۱۸-۱۲] بوده و لذا پس از تبخیر حلال (اتانل)، حضور ترک در این نانوکامپوزیت را تحمیل نموده است. این موضوع می‌تواند موجب سطح تماس کمتر نانوکامپوزیت BCN نسبت به سطح کاغذ به عنوان یک پوشش شود. شکل ۸ ج نامنظمی و در هم تنیدگی [۱۱] را در ارتباط با پوشش NFC نشان می‌دهد؛ این وضعیت، برخلاف BCN به دلیل تعدد گروه‌های هیدروکسیل (OH) و ناشی از کثرت مناطق بی‌شکل در ساختار NFC (شکل ۷) بوده [۱۵-۲] و لذا موجب مستعد شدن در برقراری پیوندهای هیدروژنی به مراتب بیشتر با یکدیگر و یا سایر پلیمرهای مجاور شده است. شکل ۸ الف و ب وضعیت پوشش‌ها بر روی سطح کاغذ را با بزرگنمایی کمتر نشان می‌دهد.

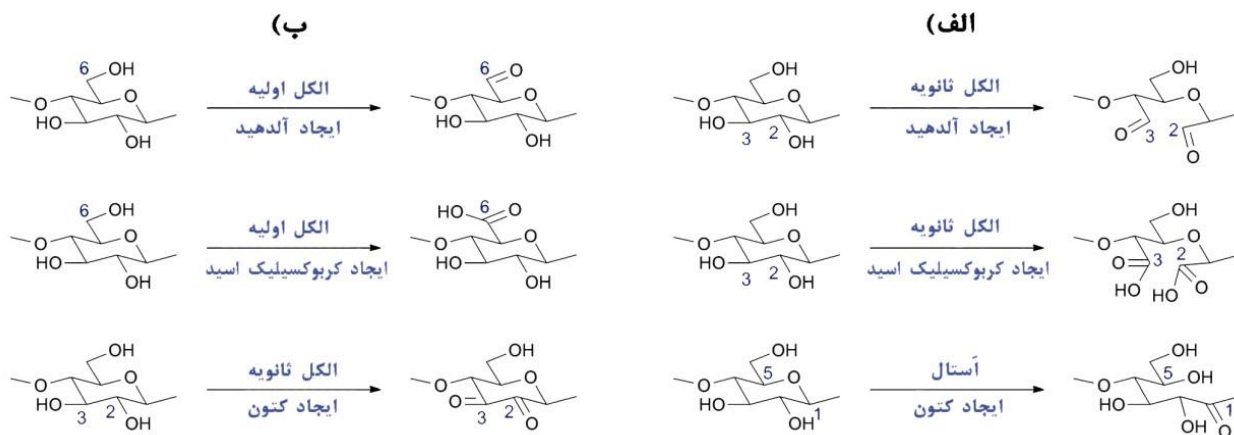
با توجه به تفسیر تحلیلی فوق از دیدگاه اجرایی در مرمت، لذا می‌توان تصور نمود که افزودن BCN در ماتریس کلوسل، پیوند ضعیف‌تری با سطح کاغذ به عنوان یک پوشش یا آهار برقرار می‌نماید در حالی که در رابطه با NFC، خلاف این موضوع صادق است. با این وجود این موضوع نیاز به مطالعه بیشتری دارد.

همچنین تغییر رنگ کاغذهای بدون پوشش، نتیجه‌ای دیگر از اکسایش واحدهای انیدروگلوکوزی مولکول‌های سلولزی و منتسب به حضور کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از حضور سه گروه الکی مهم $RCHO$ و $R'COO$ و $RCOOH$ (به ترتیب آلدهید، کتون و اسید کربوکسیلیک) در اتم‌های کربن C_2 و C_3 و بعضاً C_5 و C_6 از واحدهای انیدروگلوکوزی پلیمر سلولز است [۳۰-۲۴]. در مجموع، حضور کروموفورهای رنگی در ساختار سلولزیک کاغذها، نتیجه‌ای از ساز و کار شیمیایی گروه‌های هیدروکسی اولیه (بدون باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و یا ثانویه (همراه با باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی و لذا برش پیوندهای C-C) در برابر تأثیرات اکسایشی است. در شکل ۶، سازوکارهای شیمیایی شناخته شده، مبنی بر حضور ترکیبات رنگ‌ساز اصلی در ساختار سلولزی کاغذها، نمایش داده شده است.

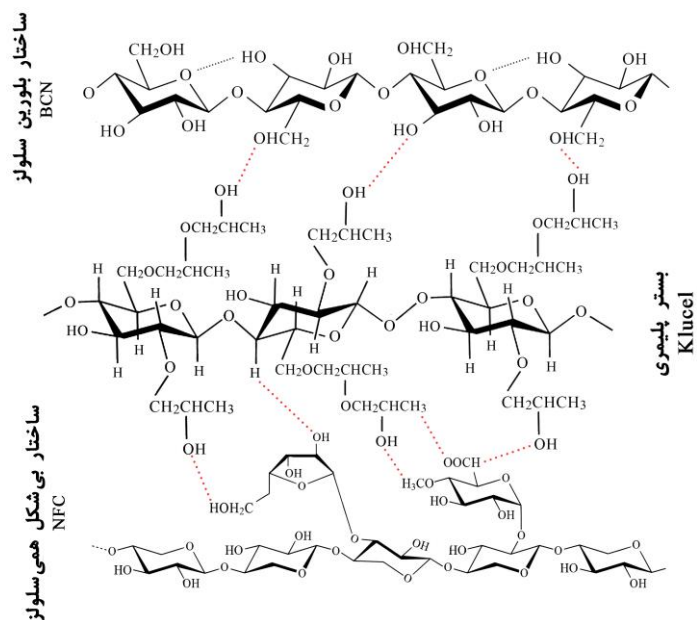
با توجه نتایج فوق و همچنین با استناد به معیار "دوام و ماندگاری ماده" از دیدگاه تئوری مرمت، استفاده از دو نانوالیاف مذکور موجب بازدارندگی رنگی و ماندگاری این رفتار در طول زمان می‌شود که این موضوع در رابطه با NFC در بازه زمانی کمتر، میزان ماندگاری به مراتب کمتری نسبت به BCN خواهد داشت؛ اما با این وجود، هر دو نانوماده مذکور همچنان در بازه‌های زمانی بسیار بیشتری نسبت به کلوسل خالص، دوام در رفتار رنگی نشان می‌دهند. از منظر دیگر معیار نظری در مرمت، شفافیت فیلم‌های این نانومواد نیز موجب سهولت در "خوانایی" ماده اثر می‌شود. مبنی بر نتایج حاصل شده در رابطه با کلوسل خالص، لازم است که حفاظت‌گران در استفاده از غلظت‌های بیشتر این پلیمر جانب احتیاط را در نظر بگیرند؛ چه بسا، افزایش غلظت کلوسل برابر است با تشدید میزان تغییر رنگ ماده و لذا منجر به کاهش خوانایی ماده اثر خواهد شد.

1- Carboxylic acid

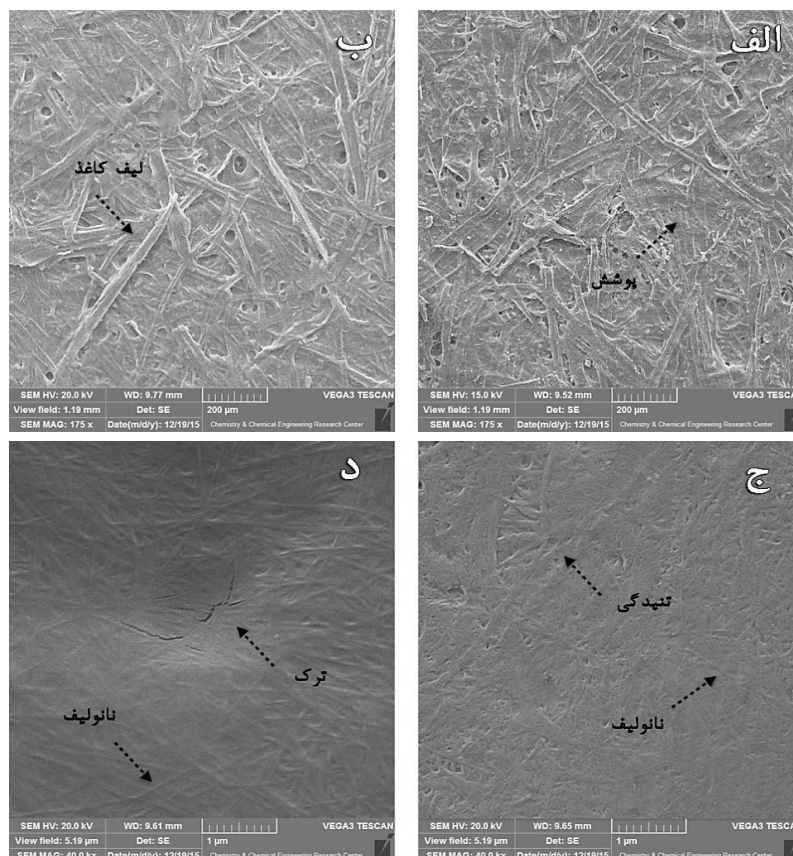
2- Cross-links



شکل ۶: شمایی کلی از تشکیل ترکیبات رنگ‌ساز در سه گروه الکی آلدهید، کربوکسیل و کتون از دو طریق: (الف) باز شدن یا (ب) بدون باز شدن حلقه‌های پیرانوزی در یک واحد انیدروگلوکوزی ناشی از اکسایش [۳۲].



شکل ۷: شمایلی از مقایسه مولکول‌های بی شکل همی سلولز نسبت به مولکول‌های بلورین سلولز در ارتباط با قابلیت ایجاد پیوندهای عرضی با بستر پلیمری کلوسل. خطوط نقطه‌چین، معرف برقراری پیوندهای کووالانسی هیدروژنی بین پلیمرها هستند.



شکل ۸: میکروگراف‌های SEM از نمونه کاغذها و فیلم‌های حاوی پوشش نانوکامپوزیت لیاف سلولز-کلوسل جی. الف): سطح کاغذ دارای پوشش BCN 2% با بزرگ‌نمایی 175 x (ب): سطح کاغذ دارای پوشش NFC 2% با بزرگ‌نمایی 175 x (ج): سطح فیلم تهیه شده از NFC 2% با بزرگ‌نمایی 40.0 kx و (د): سطح فیلم تهیه شده از BCN 2% با بزرگ‌نمایی 40.0 kx

۴- نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده، افزودن نانوالیاف BCN و NFC در بستر کلوسل جی، موجب بازدارندگی از تغییرات رنگی نمونه کاغذها به عنوان پوشش می‌شوند. این قابلیت در رابطه با BCN به مراتب بیشتر است که این موضوع ناشی از حضور و تعدد مناطق بلوری بیشتر در ساختار BCN می‌باشد. همچنین حضور مولکول‌های بی‌شکل همی سلولز در ساختار NFC عامل استعداد کمتر آن در بازدارندگی از تغییر فام است که مبنی بر این موضوع، با افزایش زمان پیرسازی نیز تغییرات رنگی با افزایش تصاعدی روبرو می‌شود. غلظت‌های بیشتر کلوسل جی، در طی زمان موجب اکسایش بیشتر واحدهای انیدروگلوکزی ساختار پلیمری آن شده و لذا تغییرات رنگی بیشتری نیز بر کاغذها تحمیل خواهد نمود. از این روی، اکیداً توصیه می‌شود که از کاربرد بی‌دلیل غلظت‌های بیشتر این پلیمر برای درمان و مرمت آثار سلولزی صرف نظر گردد؛ چه بسا، کاربرد غلظت‌های کمتر از ۲ درصد این پلیمر گاهی اوقات موجب بازدارندگی در برابر تغییر فام کاغذ می‌شوند. نکته جالب توجه دیگر و منتج شده از نتایج این پژوهش، در رابطه با پلیمر کلوسل جی به عنوان یک پوشش آهار بر روی کاغذ شامل رفتار بازدارندگی در برابر تغییرات رنگی در طی بازه‌های بیشتر زمان پیرسازی است که این می‌تواند ناشی از کِهولت فیزیکی پلیمر باشد. در بررسی میکروسکوپی، فیلم‌های کلوسل حاوی BCN به دلیل تعدد مناطق بلوری، متقابلاً ساختاری با بافت منظم و یکنواخت اما همراه با حضور ترک را ایجاد می‌کند؛ اما در رابطه با NFC به علت حضور مولکول‌های بی‌شکل همچون همی سلولز و لذا تعدد پیوندهای هر چه بیشتر بین مولکولی، بافتی نامنظم با درهم

تنیدگی زیاد ایجاد می‌نماید.

از دیدگاه مبانی نظری مرمت، نانوالیاف حاضر در این پژوهش موجب پایداری و دوام بیشتر ماده گردیده است (بازدارندگی رنگی) و از طرفی، به موجب شفافیت ساختاری آنها، خوانایی پوشش را در گذر زمان حفظ می‌نماید. همچنین به دلیل ساختار مشابه با مواد اصلی (کاغذ و کلوسل) و نیز زیستی بودن، موجب سازگاری شیمیایی با ماده متشکله اثر می‌شوند. از دیگر ویژگی‌های جانبی و البته مهم برای این نانوالیاف سلولزی، شامل زیست سازگاری آنها، سهولت دسترسی و نیز ارزان قیمت بودن آنها است. شایان ذکر بوده که در اینجا به منظور برگشت پذیر نمودن ماده و فرآیند، با توجه به نوع بستر (کلوسل) می‌توان از حلال‌های آلی قطبی نظیر اتیل الکل، متیل الکل و ایزوپروپیل الکل استفاده نمود؛ در این بین، اتیل الکل (اتانل) توصیه می‌شود. در مجموع، بدیهی است که به دلیل تازگی موضوع پژوهش حاضر در حوزه حفاظت و مرمت آثار (در اینجا اسناد کاغذی)، مبنی بر چگونگی رفتار این نانوالیاف در برابر تغییرات رنگی و در شرایط مختلف به عنوان یک نانوافزودنی در کلوسل جی و یا هر نوع مواد مشابه دیگر، مستلزم انجام پژوهش‌های بیشتر در آینده خواهد بود.

تشکر و قدردانی

لازم است که از پشتیبانی و حمایت‌های کتابخانه مرکزی و اداره حفاظت و مرمت آثار آستان قدس رضوی و همچنین دانشگاه هنر تهران، سپاسگزاری و قدردانی گردد.

۵- مراجع

۱. م. قربانی. مطالعات میان‌رشته‌ای در حفاظت و مرمت آثار فرهنگی و تاریخی: یک ضرورت مهم و هدفمند، مجموعه مقالات اولین همایش بین‌المللی ضرورت گفتگو در علوم انسانی: مطالعات میان‌رشته‌ای، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران، (۱۳۹۵). ۵۷۵-۵۷۵.
2. D. N. Hon, Yellowing of modern papers, preservation of paper & textiles of historic & artistic value. Chapter 10, A.C.S., Washington. 1981, 119-141.
3. P. Baglioni, R. Giorgi, Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft. Matter*. 2(2006), 293-303.
4. P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage. Springer, London. 2015.
۵. د. هرندی، ح. احمدی، م. محمدی آچاچلویی، بررسی تغییرات رنگی و ساختاری چوب اصلاح‌شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی به‌عنوان محافظ پرتو UV. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۰(۱۳۹۴). ۲۰۷-۲۱۶.
6. S. Sequeira, C. Casanova, E. Cabrita, Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol: Study of efficiency. *J. Cult. Heritage*. 7(2006), 264-272.
7. R. Giorgi, C. Bozzi, L. Dei, C. Gabbiani, B. W. Ninham, P. Baglioni, Nanoparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: synthesis and application to paper conservation. *Langmuir*. 21(2005), 8495-8501.
8. G. Poggi, R. Giorgi, N. Toccafondi, V. Katur, P. Baglioni, Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion of paper. *Langmuir*. 26(2010), 19084-19090.
9. M. Afsharpour, F. Talae rad, H. Malekian, New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art-works. *J. Cult. Heritage*. 12(2011), 380-383.
10. H. Wang, G. Lu, J. Zhang, D. Zheng, Multifunctional nanocomposites for paper conservation. *Stud. Conserv.* 1(2013), 23-29.
11. H. Turaif, Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with Nanofibrillated Cellulose. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 477-481.

12. S. Lwamoto, K. Abe, H. Yano, The Effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules*. 3(2008), 1022–1026.
13. M. Nogi, S. Iwamoto, A. Nakagaito, H. Yano, Optically Transparent nanofiber paper. *Adv. Mater.* 16(2009), 1595–1598.
14. V. S. Chauhan, S. K. Chakrabarti, Use of Nanotechnology for high performance cellulose and papermaking products. *Cellul. Chem. Technol.* 5-6(2012), 389-400.
15. Y. C. Ching, A. Rahman, K. Y. Ching, N. L. Sukiman, H. C. Cheng, Preparation & characterization of PVA based composite reinforced with nanocellulose & nanosilica. *BioResources*. 2(2015), 3364-3377.
16. B. S. Cristina, J. Brasb, T. Williamsa, T. Senecalb, W. Ortsa, HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydr. Polym.* 86(2011), 1549–1557.
17. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40(2011), 3941–3994.
18. K. Lee, T. Tammel, H. Kiiskinen, J. Samela, K. Schlufte, A. Bismarck, High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4(2012), 4078 - 4086.
۱۹. ف. طلائی‌راد، حفاظت از آثار کاغذی با استفاده از نانوساختارهای اکسیدتیتانیوم. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه هنر، ایران، ۲۰۰۹.
۲۰. م. واعظی، ر. ناظمی اشنی، ق. کیانمهر، اسیدزدایی آثار چوبی تاریخی با استفاده از نانوذرات هیدروکسیدکلسیم سنتز شده به روش شیمیایی. *مجله مواد و فناوری‌های پیشرفته*. (۱۳۹۳)، ۷۱–۷۹.
21. H. Bansa, R. Ishii, The effect of different strengthening methods on different kinds of paper. *Restaurator*. 2(1997), 51-72.
22. E. Ardelean, R. Nicu, D. Asandei, E. Bobu, Carboxymethyl-chitosan as consolidation agent for old documents on paper support. *Eur. J. Sci. Theol.* 4(2009), 67-75.
23. R. Feller, M. Wilt, Evaluation of cellulose ethers for conservation. United States of America: The Getty Conservation Institute press. 1993.
24. H. Carter, The Chemistry of paper preservation: part 2, The yellowing of paper and conservation bleaching. *J. Chem. Educ.* 11(1996), 1068-1073.
25. R. Pinto, M. Neves, C. Neto, T. Trindade, Composites of cellulose & metal nanoparticles, nanocomposites: new trends & developments. Chapter 4. 2012, 73-96.
26. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindstrom, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50(2011), 5438-5466.
27. Standard test method for effect of moist heat on properties of paper and board, standard by technical association of the Pulp and paper industry, TAPPI Standard, T544 SP-0, 2003.
28. C. Fellers, T. Iversen, T. Lindström, T. Nilsson, M. Rigdahl, Ageing/ Degradation of paper: A literature survey. Report No.1E.tockholm. 1989.
29. A. Lienardy, P. Van Damme. Inter folia: manuel de conservation et de restauration du papier. Belgium: The Royal Institute for Cultural Heritage, 1989.
30. M. Durovic, J. zelinger, Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator*. 14(1993), 78–101.
31. M. Beyer, H. Koch, K. Fischer, Role of hemicelluloses in the formation of chromophores during heat treatment of bleached chemical pulps. *Macromol. Symp.* 1(2005), 98–106.
32. S. Margutti, G. Conio, P. Calvini, E. Pedemonte, Hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*. 2(2001), 67–83.
۳۳. ن. محمدی، شیمی فیزیک پلیمرها. انتشارات دانشگاه امیرکبیر، تهران. ۱۳۹۴.