نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۵، ۱۴۰۰ (۳)، ۲۰۴ـ۱۹۷
نوع مقاله: پژوهشی
20.1001.1.17358779.1400.15.3.4.3

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

تأثیر پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی بر ویژگی‌های کاغذهای تاریخی تیمار شده با نانوالیاف سلولز

کبری دادمحمدی[۱]، محسن محمدی آچاچلویی[۲*]، محمدتقی جعفری[۳]

۱ـ دانشجوی دکترا، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

۲ـ استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

۳ـ دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۹/۲۰

چکیده

کاغذ به دلیل ویژگی‌های ساختاری خود به تدریج توسط عوامل مخرب مختلفی تخریب می‌شود. به همین دلیل اعمال تیمارهای استحکام بخشی برای تقویت کاغذهای تخریب شده ضروری است. در این پژوهش برای تقویت بافت کاغذ، نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی به صورت سوسپانسیون با آب تهیه شد و جهت تیمار نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر تیمار، نمونه‌ها در معرض پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی قرار گرفتند و آزمون‌های pH سنجی، رنگ‌سنجی، اندازه‌گیری مقاومت کششی آنها قبل و پس از پیرسازی انجام شد. نتایج نشان داد که pH نمونه‌ها پس از تیمار با نانوالیاف سلولز، افزایش یافته است. پس از پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی pH نمونه‌ها به مقدار جزئی کاهش یافته است. تیمار نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده است اما پس از دو مرحله پیرسازی مقاومت کششی نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است. کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز موجب روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده اما پس از پیرسازی روشنایی نمونه‌ها کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف سلولز، کاغذهای تاریخی، استحکام بخشی، پیرسازی تسریعی.

The Effect of Dry- Heat and Moist-Heat Aging on Properties of Historical Papers Treated with Cellulose Nanofibers

K. Dadmohamadi[1], M. Mohamadi Achacheloei*[1], M. Jafarai[2]

1- Faculty of conservation and restoration, Art university of Isfahan, P. O. Box: 1744, Isfahan, Iran.

2- Faculty of Chemistry, Isfahan University of technology, P. O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran.

Received: 05-01-2020 Accepted: 01-09-2020 Available online: 11-12-2021

Abstract

Various destructive factors gradually degrade paper due to its structural properties. For this reason, it is necessary to apply consolidation treatments for strengthening the degraded papers. In this study, cellulose nanofibers with a concentrate of 1% by weight were prepared as a suspension with water to consolidate the paper, then used to treat the samples. The samples were exposed to dry-heat and moist-heat aging to evaluate the treatment effects. pH measuring, colorimetric, and tensile strength tests were performed before and after aging. The results showed that the pH of the cellulose nanofibers treated samples increased. After dry-heat and moist-heat aging, the pH of the samples decreased slightly. Cellulose nanofiber treatment increased the tensile strength of the samples. However, after two stages of aging, the tensile strength of the samples has reduced compared to the previous stage. The application of cellulose nanofiber treatment made the color of the samples brighter, but after aging, the brightness of the samples decreased. J. Color Sci. Tech. 15(2021), 197-204©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Cellulose nanofibers, Historical papers, Consolidation, Accelerated aging.

***Corresponding author: mohsen.mohammadi@aui.ac.ir**
m_mohammadi912@yahoo.com

۱ـ مقدمه

کاغذ نقش اساسی در پیشرفت فرهنگی و اقتصادی بشریت دارد. کتاب‌ها، نسخه‌های خطی، نسخه‌های چاپی و اسناد آرشیوی گنجینه‌های گران‌بهایی هستند که باید حفظ شوند و به نسل آینده منتقل شوند. آثار کاغذی تحت تأثیر عوامل مخرب دچار لکه، بی‌رنگی، تغییر رنگ و پارگی می‌شوند و یا مورد حمله حشرات قرار می‌گیرد. یک جنبه از تخریب کاغذ، از بین رفتن عامل آهار آن است. تخریب آهار به دلیل جذب رطوبت است که بعد از عمل پاک‌سازی، آهار را در خود حل می‌کند و در نتیجه کاغذ در معرض عوامل مخرب فیزیکی، شیمیایی و زیستی قرار می‌گیرد [۱]. برای جلوگیری از تخریب کامل کاغذ، معمولاً درمان‌های استحکام بخش استفاده می‌شود. درمان‌های استحکام بخش به دو صورت انجام می‌گیرند: مرحله آهاردهی که در آن اسناد به منظور جایگزینی آهار از دست رفته با عامل آهار پوشیده می‌شوند. مرحله استحکام‌بخشی: اسناد به صورت کلی یا جزیی با مواد یا فیلم‌های مختلف با هدف بهبود خواص مکانیکی پوشیده می‌شوند. این مواد با هدف جایگزینی عامل آهار از دست رفته، بهبود خواص مکانیکی و استحکام ورق‌های کاغذ، به عنوان تثبیت کننده برای جلوگیری از پخش‌شدگی مرکب در طی درمان‌های آبی، مقاوم شدن در برابر شرایط اسیدی، مقاوم شدن در برابر نفوذ روغن‌ها، برگرداندن انعطاف کاغذ، کاهش گرد و غبار چسبنده در سطح اثر استفاده می‌شود [۲]. این ویژگی‌های مواد استحکام‌بخش تا حد زیادی به کاربرد آنها بستگی دارد، اما این مواد باید ویژگی‌های مشترکی مانند استحکام پیوند کافی، عدم اثر و فعالیت شیمیایی با لایه زیر، مقاومت در برابر پیرشدگی، ثبات رنگ و برگشت‌پذیری را داشته باشند. در حالی که چسب‌های پلیمری موجود که به عنوان مواد استحکام بخش رایج‌اند، دارای معایبی مانند زردشدگی و تغییر رنگ کاغذ پس از کهنه‌سازی، ناپایداری در برابر عوامل زیستی، چروکیدگی سطح آثار کاغذی ناشی از حضور و کاربرد حلال آب، رطوبت‌گیری و آبدوست نمودن سطح کاغذ، کاهش انعطاف پذیری کاغذ، کاهش تدریجی اثر تقویت کنندگی به دلیل پیری کاغذ بوده و به طور کامل تضمین کننده حفاظت از ساختار کاغذ در طولانی مدت نمی‌باشند [۳].

از سوی دیگر از دهه اخیر تا به امروز، کاربرد و ارزیابی فناوری نانومواد بیشترین حجم توجه را در بین پژوهشگران و حفاظت‌گران علمی در زمینه استحکام بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی تاریخی داشته است [۴]. خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم از جمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرار گرفته است [۵، ۶]. استفاده از نانو الیاف سلولز در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، به‌عنوان تقویت‌کننده در رزین‌ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند که از این قبیل مزایا می‌توان به زیست تجزیه‌پذیر بودن، دردسترس بودن، انعطاف‌پذیری بالا، خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار قابل توجه، شفافیت زیاد، خلوص شیمیایی و سازگاری زیستی، پایداری شیمیایی و دوام خواص، مصرف انرژی پایین و سطح نسبتاً فعال برای ایجاد پیوندزنی گروه‌های ویژه اشاره کرد [۷، ۸]. بنابراین به دلیل محدودیت‌های مواد استحکام بخش موجود که گویای عدم کارایی مناسب بسیاری از این مواد در حفاظت از آثار کاغذی تاریخی و لزوم بررسی در راستای شناخت درمانی مناسب‌تر است، با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و پس از رعایت میزان کاربرد غلظت این نانومواد پیش‌بینی می‌شود که این قابلیت‌های ارزیابی شده، بر روی آثار کاغذی تاریخی به عنوان ماده استحکام بخش قابل استفاده باشد. در راستای تهیه ماده استحکام بخش، سوسپانسیون این ماده با غلظت ۱درصد وزنی جهت تیمار نمونه های کاغذ مورد استفاده قرار گرفت.

تا به امروز، پژوهش های اندکی در رابطه با کاربرد نانوالیاف سلولز برای درمان آثار کاغذی تاریخی انجام شده است. از جمله بهره‌گیری از دو نوع نانوالیاف سلولزی NFC (نانوسلولز رشته‌ای‌شده) و BCN/BC (نانوسلولز باکتریایی) در ترکیب با بستر پلیمری کلوسل(نوع G)، علی‌رغم کاهش خواص مکانیکی اولیه نمونه‌های کاغذ (قبل از پیرسازی)، موجب بهبود شرایط ماندگاری (دوام) خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها (پس از کهنه‌سازی) در قالب نانوکامپوزیت بر روی آثار کاغذی شده است [۴]. فیلم تهیه شده با استفاده از نانوالیاف سلولز و کلوسل جی ۵ درصد در اتانل می‌تواند راه حل خوبی برای مرمت پارگی‌ها در فیلم‌های عکاسی و اسلایدهای نمایش باشد. این ماده همچنین می‌تواند برای درمان مشکلات ساختاری مانند سستی‌ها، آسیب‌ها یا لایه لایه شدگی، در طیف وسیعی از آثار گرافیک، عکاسی و آثار سینمایی و اسناد قدیمی یا معاصر استفاده شود [۹]. مقایسه عملکرد پنج چسب و چهار کاغذ تیشوی نازک ژاپنی که معمولاً در حفاظت کاغذ استفاده می‌شوند با فیلم سلولز میکرورشته‌ای شده، نشان دهنده برتری فیلم سلولز میکرورشته‌ای شده در مقایسه با روش‌های مرمت سنتی برای درمان بوده است. این فیلم پایداری بسیار خوبی در برابر کهنه‌سازی نوری و دما - رطوبت نشان داده است. شفافیت فیلم پس از کهنه‌سازی تغییر نکرده است. فیلم‌ها در مقایسه با کاغذ نسبت به کاربرد مستقیم آب حساسیت بیشتری دارند و منقبض می‌شوند اما آنها با دمای بالا و تغییرات رطوبت کاملاً صاف باقی می‌مانند. فیلم پس از اعمال بر روی کاغذ به آسانی برداشته می‌شود، بدون اینکه باقی مانده‌ای برجای بگذارد. فیلم سلولز میکرورشته‌ای شده در ترکیب با کلوسل جی ۵ درصد در اتانل بهترین ویژگی‌ها را برای مرمت پارگی‌ها در اسلایدهای نمایش نشان داده است [۱۰]. بررسی درمان کاغذهای تاریخی با استفاده از دو نوع مختلف از نانوسلولز، سلولز باکتریایی و نانوسلولز رشته‌ای شده مکانیکی بر پایه خمیر چوب با توجه به کارایی آنها در تثبیت کردن کاغذهای شکننده نشان داده است که درمان

آسیب مکانیکی و تقویت قسمت‌های ضعیف شده کاغذ توسط کاربرد سوسپانسیون نانوالیاف سلولز بدون ماده چسبنده اضافی می‌تواند انجام شود. نتایج درمان به نوع نانوسلولز، مواد کاغذ، فرآیند و روش‌های کاربرد بستگی دارد [۱۱]. ارزیابی رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی دو نوع نانوالیاف سلولز باکتریایی (BCN) و سلولز رشته‌ای (NFC) به صورت کامپوزیت در پلیمر کلوسل‌جی (هیدروکسی پروپیل سلولز) به واسطه پوشش‌دهی روی کاغذهای صافی، نشان داده است که حضور این نانوالیاف پس از پیرسازی موجب بازدارندگی از تغییرات کلی رنگ (ΔE) گردیده است، به طوری که BCN بیشترین بازدارندگی را داشته است. همچنین افزایش غلظت کلوسل جی پس از پیرسازی موجب تشدید تغییرات رنگی شده است [۱۲]. بررسی تأثیر کهنگی حرارتی و حرارتی رطوبتی بر ویژگی‌های pH، مقاومت به تا شدن و روشنی کاغذهای تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم و نانوکیتوسان، قبل و بعد از پیرسازی نشان داده است که استفاده از نانو ذرات هیدروکسید کلسیم منجر به افزایش قلیائیت کاغذ و بهبود درجه روشنی آن شده و استفاده از نانوکیتوسان در ترکیب با نانوهیدروکسید کلسیم نیز موجب بهبود خواص مکانیکی کاغذهای تیمار شده گردیده است. بعد از کهنگی حرارتی رطوبتی، مقاومت کاغذهای تیمار شده حاوی نانوکیتوسان افت بیشتری پیدا کرده است. همچنین از نظر خواص ظاهری نیز کاغذهای تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم در قیاس با کاغذ شاهد و کاغذ تیمارشده با ترکیب نانوهیدروکسید کلسیم نانوکیتوسان، از پایداری بیشتری برخوردار بوده است [۱۳]. به طور کلی هر کدام از مواد استحکام بخش استفاده شده دارای معایب و مزایای خاص خود است و هیچ کدام به طور کامل، تضمین کننده حفاظت از آثار کاغذی در طولانی مدت نمی‌باشد. با توجه به عدم کارایی مناسب مواد موجود، پرداختن به این موضوع امری اجتناب‌ناپذیر است. در این راستا پژوهش حاضر به دنبال ارائه درمانی مناسب با قابلیت بهبود ویژگی‌های مکانیکی و ظاهری، واکنش در محیط تخریب و در طی درمان کهنه‌سازی تسریعی، بر روی آثار کاغذی تاریخی می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و از آنجا که تأثیر این ماده در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی به صورت دقیق و ویژه مورد بررسی قرار نگرفته است، در پژوهش حاضر کاربرد این ماده به عنوان استحکام‌بخش در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

در این پژوهش به منظور تیمار نمونه‌های کاغذ از نانوالیاف سلولز تولید شده به روش مکانیکی محصول شرکت نانو نوین پلیمر ایران استفاده شد و سوسپانسیون نانو الیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی در آب آماده شد. ویژگی‌های این نانوالیاف سلولز در جدول ۱ خلاصه شده است.

۲ـ۱ـ۱ـ کاغذ

با توجه به احتمال اینکه آزمایش مستقیم تیمارهای استحکام بخشی بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آنها آسیب وارد کند، معمولاً آزمون‌ها ابتدا بر روی کاغذهایی ویژه از جنس سلولز (کاغذ صافی) انجام می‌شوند و پس از کسب نتایج، برای کاغذهای قدیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین خاطر در این تحقیق از کاغذ صافی Munktell #393 معادل Watman#42به دلیل pH خنثی و درصد بالای سلولز آن به عنوان استاندارد آزمایشگاهی استفاده شد (جدول ۲) [۱۴-۱۶].

۲ـ۱ـ۲ـآماده‌سازی و اجرای تیمار نانوالیاف سلولز بر روی نمونه‌ها

در این مرحله سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی در آب آماده شد و جهت تیمار نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های کاغذ به منظور تعیین مقاومت کششی در ابعاد ۱۵۰ در ۱۵ میلی‌متر طبق استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان ملی استاندارد ایران برش خورد [۱۷] و نمونه‌ها به مدت زمان ۲ دقیقه در تیمار آماده شده جهت تیماردهی غوطه‌ور شدند. هرکدام از نمونه‌ها برای سنجش مقاومت کششی ۳ تکرار دارند.

جدول ۱: ویژگی‌های نانو الیاف سلولز مورد استفاده (اطلاعات شرکت سازنده).

نام	حالت ماده	رنگ	درصد نانوماده	قطر الیاف (نانومتر)	روش تولید	منبع
نانوالیاف سلولز	ژل با غلظت ۲ درصد	سفید	۹۸	۳۵	مکانیکی	باگاس

جدول ۲: ویژگی‌های کاغذ صافی Munktell#393 (Munktell Ahistrom, 2019).

وزن مخصوص	مقاومت کششی خیس	ضخامت	میزان خاکستر
۱۰۰ g/m^2	۲ KN/m	۰,۱۸ mm	٪۰,۰۱

پس از آن آزمون‌های مورد نظر، قبل و پس از پیرسازی بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای سهولت کار و کمترین خطای احتمالی نمونه‌های مورد بررسی طبق جدول ۳ کدگذاری شدند.

۲ـ۲ـ روش کار

۲ـ۲ـ۱ـ پیرسازی تسریعی نمونه‌ها

پیرسازی تسریعی نمونه‌ها جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرآیند کهنه شدن مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات مورد بررسی شامل تغییرات pH، تغییرات رنگی و تغییر در مقاومت کششی نمونه‌ها بود. در این آزمون نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد به روش پیرسازی حرارتی براساس استاندارد ASTM- D776-92، با میزان حرارت ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۴۴ ساعت تحت پیرسازی قرار گرفتند تا تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها پس از انجام این آزمون‌ها با نمونه‌های قبل از پیرسازی مورد مقایسه قرار گیرد [۱۸]. پیرسازی حرارتی- رطوبتی نیز طبق استاندارد TAPPI T 544 sp-03 در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد انجام شد [۱۹]. این آزمون با استفاده از دستگاه آون Memmert با قابلیت بیشینه دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و تعیین زمان ۱۲ ساعت، ۶۰۰ وات و ۲۲۰ ولت انجام شد. با توجه به احتمال اینکه آزمایش مستقیم تیمارهای استحکام بخشی بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آنها آسیب وارد کند، آزمون‌ها ابتدا بر روی کاغذهای پیرسازی شده انجام می‌شوند و پس از کسب نتایج، برای کاغذهای تاریخی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین خاطر در این تحقیق به منظور نزدیک کردن شرایط نمونه کاغذهای استفاده شده به کاغذهای تاریخی، ابتدا نمونه‌های کاغذ طبق استانداردهای ذکر شده، تحت پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی قرار گرفتند و پس از آن جهت انجام آزمون‌های مورد نظر، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲ـ۲ـ۲ـ رنگ‌سنجی نمونه‌ها

به منظور بررسی تغییرات بصری نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی، با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج دستی color tecto alpha محصول شرکت Salutron messtechnik، رنگ‌سنجی نمونه‌ها انجام شد. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ‌سنجی به روش CIELAB, 1994 به وسیله مقادیر L (روشنی تا تاریکی)، a (قرمز تا سبز) و b (زرد تا آبی) تمام رنگ‌ها می‌توانند تعریف شوند. این مقادیر (L^*,a^*,b^*) در کنترل رنگ محصولات کاغذی تولید شده نیز کاربرد دارند [۲۰]. هدف از انجام این آزمایش بررسی و مقایسه تغییرات رنگی ایجاد شده بر روی کاغذ پس از اعمال تیمارهای تهیه شده، قبل و پس از پیرسازی است. اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه بر اساس سه مشخصه L, a, b دستگاه رنگ‌سنج انجام می‌شود. به منظور ارزیابی تغییرات این مشخصه‌ها در نمونه‌ها از رابطه ۱ استفاده شد.

$$\Delta E_{l\,a\,b}=\sqrt{(l-l_0)^2+(a-a_0)^2+(b-b_0)^2} \qquad (۱)$$

۲ـ۲ـ۳ـ مقاومت کششی نمونه‌ها

جهت سنجش مقاومت کششی نمونه‌ها، قبل و بعد پیرسازی، مقاومت کششی آن‌ها طبق استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان ملی استاندارد ایران اندازه‌گیری شد. آنچه در انجام این آزمون در این پژوهش مدنظر بوده است، بررسی تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز بر روی مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ است. در انجام محاسبات مربوط به آزمون مقاومت کششی، ابتدا میانگین بیشینه نیروی کششی نمونه‌ها برحسب نیوتن محاسبه شد و سپس بر اساس رابطه ۲ که در استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان ملی استاندارد ایران ارائه شده است، میزان مقاومت کششی نمونه‌ها به دست آمد و نتایج حاصله در مقایسه با نتایج نمونه‌های شاهد مورد بررسی قرار گرفت (رابطه ۲).

$$\sigma_T^b=\frac{\overline{F}_T}{b} \qquad (۲)$$

$\overline{F}_T$ میانگین نیروی کششی بیشینه (برحسب نیوتن)

b عرض آزمونه (۱۵ میلی‌متر)

σ_T^b مقاومت کششی (برحسب کیلو نیوتن بر متر)

۲ـ۲ـ۴ـ تعیین pH نمونه‌ها

تغییرات pH در نمونه‌های شاهد و نمونه های تیمار شده، قبل و بعد از پیرسازی بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۳۵۶۸-۱، به صورت استخراج سرد و به وسیله دستگاه pH سنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه‌گیری شد [۲۱].

۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ ارزیابی تغییرات رنگی

در شکل ۱ تغییرات L (روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها قبل و پس از پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های بدون تیمار قبل از پیرسازی تغییری را نشان نمی‌دهد و پس از تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز روشنایی کاغذ تقریبا ثابت مانده است.

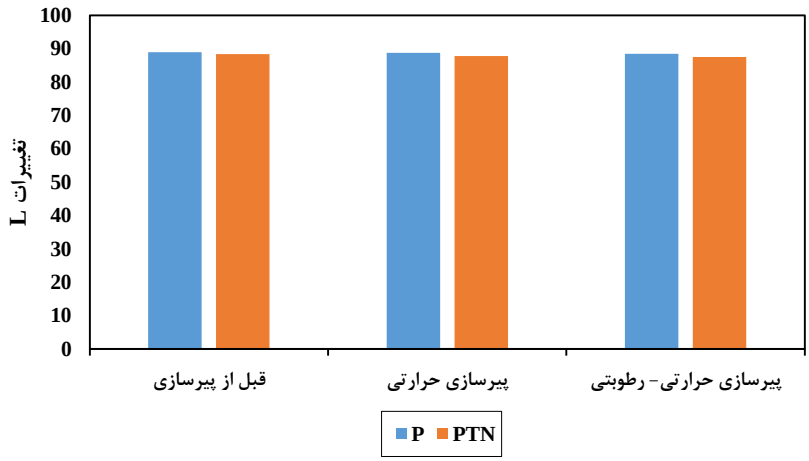
جدول ۳: نمونه‌های ساخته‌شده و کد اختصاری آنها.

کد اختصاری نمونه	نام کامل نمونه
P	کاغذ بدون تیمار
PTN	کاغذ با تیمار نانوالیاف سلولز

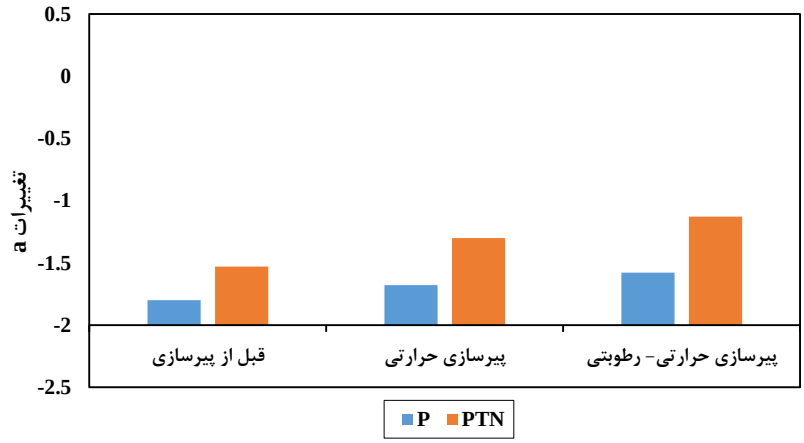
پیرسازی نمونه‌ها باعث مقدار جزئی کاهش در روشنایی کاغذ شده است. نمونه‌های تیمارشده بعد از پیرسازی حرارتی در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده پس از پیرسازی حرارتی- رطوبتی نتیجه مشابهی دارند. بسیاری از محصولات فرآیند پیرسازی کاغذ مانند محصولات اکسید شدن باعث تیرگی کاغذ می‌شوند. با کهنه‌تر شدن کاغذ تغییرات رنگ و تیرگی آن افزایش پیدا می‌کند [۲۰]. زرد شدن مواد کاغذی و نیز کاهش روشنایی آن در پیرسازی، در نتیجه تجزیه کاغذ در اثر پیرسازی تسریعی اتفاق می‌افتد. به طوری که پیرسازی باعث اکسیداسیون سلولز و تشکیل کروموفورهای کربونیل می‌شود [۲۲]. نتایج نشان می‌دهد که تیمار نمونه‌ها با نانوالیاف سلولز قبل و بعد از پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی تغییر جدی در روشنایی نمونه‌ها ایجاد نکرده است.

در رنگ‌سنجی، تغییرات a* (سبز تا قرمز) نمونه‌ها هر چه مثبت‌تر شود یعنی نمونه قرمز شده و اگر منفی‌تر شود بدین معنی است که رنگ نمونه به سبز تمایل دارد. نتایج نشان داد که تیمار کاغذ با نانوالیاف سلولز باعث تمایل نمونه‌ها به رنگ قرمز شده است و در نتیجه رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده است (شکل ۲). نتایج به دست آمده بیانگر آن است که با پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی a* در نمونه‌های شاهد بدون تیمار و نمونه‌های تیمار شده افزایش یافته و مقداری به قرمزی آنها افزوده شده است.

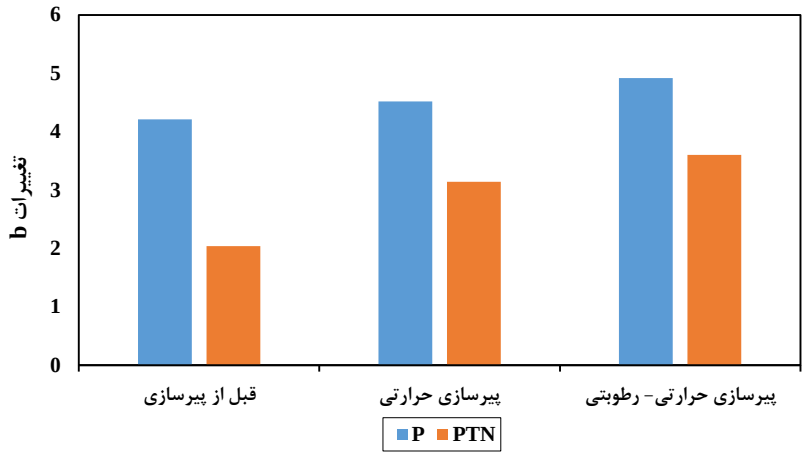
آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه‌ها بسیار واجد اهمیت است، تغییرات به وجود آمده در مشخصه b (زرد تا آبی) است. در بررسی این مشخصه از تغییرات رنگی همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نتایج حاکی از این است که b بعد از تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز کاهش یافته است که نشان دهنده روشن‌ترشدن رنگ نمونه‌ها است. بعد از پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی، مشخصه b نسبت به مرحله قبل کاهش یافته و رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است. در نمونه‌های شاهد بدون تیمار، مشخصه b پس از پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی افزایش یافته است و رنگ نمونه‌ها به زرد تمایل پیدا کرده و تیره‌تر شده است.



شکل ۱: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز برتغییرات L (روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها.



شکل ۲: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات مشخصه a (سبز تا قرمز) نمونه‌ها.



شکل ۳: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز برتغییرات مشخصه b (زرد تا آبی) نمونه‌ها.

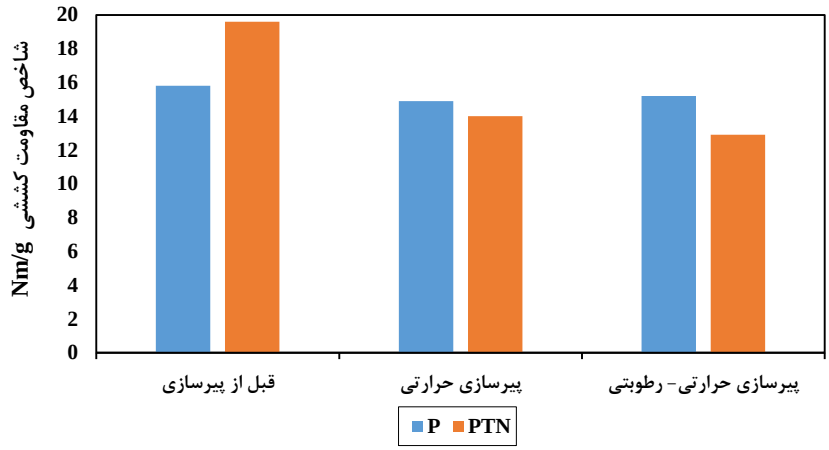
البته میزان زردشدگی بعد از پیرسازی می‌تواند ناشی از تغییرات شیمیایی ایجادشده در کاغذ طی فرآیند پیرسازی بوده باشد که این تغییرات شیمیایی همان اکسیداسون سلولز است. گروه‌های اکسید شده سلولز کروموفورهای زرد رنگ هستند و با افزایش اکسید شدن و گروه کربونیل، رنگ زرد افزایش پیدا می‌کند [۲۳]. به طورکلی تغییرات مشخصه b نشان می‌دهد که تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است.

۳ـ۲ـ مقاومت کششی

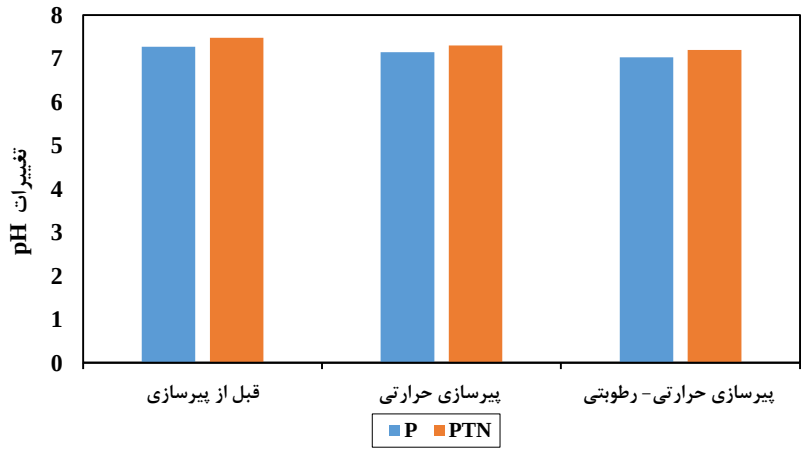
تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها در فرآیند آزمون‌ها بسیار حائز اهمیت است زیرا در ارزیابی کلی و رسیدن به نتیجه جزو موارد اساسی به شمار می‌رود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تیمار کاغذ با نانوالیاف سلولز باعث افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده و مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار افزایش یافته است. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به دلیل قرارگیری ماده تیمار به صورت یک لایه بر روی کاغذ است که مقاومت را افزایش می‌دهد. در اثر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز، منطقه سطحی تماس الیاف و ماده، توسعه یافته که باعث بهبود چسبندگی الیاف- پلیمر، انتقال بهتر تنش به تیمار و بهبود خواص مکانیکی کششی شده است. به طور کلی تیمار باعث برهم‌کنش و اختلاط بهتر ماده تیمار و الیاف کاغذ شده و همین امر موجب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده است [۲۴]. علاوه بر این شکل ۴ نشان می‌دهد که با اعمال پیرسازی تسریعی، مقاومت کششی نمونه‌ها کاهش یافته است. کاهش مقاومت کششی نمونه‌های پیرسازی شده، در واقع نشان‌دهنده ایجاد تخریب در کاغذ بعد از قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی بوده است که در نهایت منجر به کاهش استحکام کاغذ گردیده است. بیشترین میزان مقاومت کششی مربوط به نمونه تیمار شده با نانوالیاف سلولز قبل از پیرسازی به مقدار ۱۹٫۶ Nm/g و کمترین میزان نیز مربوط به نمونه تیمار شده پس از پیرسازی حرارتی- رطوبتی به مقدار ۱۲٫۹ Nm/g بوده است.

۳ـ۳ـ تغییرات pH نمونه‌ها

تغییرات pH نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۵ دیده می‌شود. پس از تیمار نمونه‌های کاغذ توسط نانوالیاف سلولز میزان pH نسبت به نمونه شاهد بدون تیمار افزایش یافته است. پس از پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی pH نمونه‌های تیمار شده نسبت به مرحله قبل اندکی کاهش یافته است، اما نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار افزایش یافته است. به طوری که میانگین pH نمونه‌های حاوی تیمار نانوالیاف سلولز به ترتیب برابر با ۷٫۳ پس از پیرسازی حرارتی و ۷٫۲ پس از پیرسازی حرارتی- رطوبتی است. pH نمونه‌های شاهد بدون تیمار نیز پس از پیرسازی حرارتی و حرارتی- رطوبتی کاهش یافته است. به طور کلی تیماردهی موجب افزایش pH نمونه‌ها شده است اما پس از پیرسازی نمونه‌ها، کاهش جزیی در میزان pH آنها ایجاد شده است. با این حال، نمونه‌ها همچنان دارای pH خنثی هستند. البته کاهش pH در نتیجه فرآیند پیرسازی تسریعی کاغذ، قابل پیش‌بینی است [۲۵]. بنابر نتایج به دست آمده، تیماردهی کاغذ توسط نانوالیاف سلولز، باعث تغییر در اسیدی بودن کاغذ نمی‌شود. پیرسازی تسریعی منجر به کاهش اسیدی بودن نمونه‌ها شده است. قرارگیری نمونه‌های کاغذ در شرایط پیرسازی تسریعی منجر به تخریب کاغذ و ایجاد تغییر در خصوصیات آن می‌شود. لذا کاهش اسیدی بودن نمونه‌های پیرسازی شده مربوط به فرآیند تخریب است. با توجه به نتایج pH نمونه‌های پیرسازی شده، این میزان کاهش مربوط به فرآیند پیرسازی بوده و مقایسه نتایج حاکی از عدم نقش تخریبی و عدم کاهش pH بعد از تیماردهی کاغذ با نانوالیاف سلولز بر کاغذ دارد.



شکل ۴: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز برتغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها.



شکل ۵: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز برتغییرات pH نمونه‌ها.

۴ـ نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر ویژگی‌های pH، رنگ و مقاومت کششی نمونه‌های کاغذی قبل و پس از قرارگیری در معرض پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از تیمار نمونه‌ها با نانوالیاف سلولز، pH نمونه‌ها افزایش یافته است. پس از پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی pH نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل مقدار جزئی کاهش یافته است. کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده است اما پس از پیرسازی حرارتی و پیرسازی حرارتی- رطوبتی مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد بدون تیمار نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است. تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است. پیرسازی نمونه‌ها باعث مقدار جزئی کاهش در روشنایی کاغذ شده است. این نشان می‌دهد که تیمار پایداری خود را حفظ کرده است.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از رساله دکتری سرکار خانم کبری دادمحمدی دانشجوی دکتری مرمت آثار و اشیای فرهنگی و تاریخی با عنوان شناخت کارایی نانوالیاف سلولز جهت استحکام‌بخشی به منظور استفاده در حفاظت آثار کاغذی تاریخی است که در دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان در حال انجام است. بنابراین، از این دانشگاه به دلیل در اختیار نهادن امکانات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می‌شود.

۵- مراجع

1. E. Hummert, U. Henniges, A. Potthast, Stabilisation treatments with aerosols: evaluating the penetration behaviour of gelatine and methylcellulose. *Restaurator*. 34(2013), 134–171.
2. V. Vinas, R. Vinas, Les tehniques traditionnelles de restauration: UN etude RAMP, UNESCO, Paris. 1992, 34.
3. S. Zervos, I. Alexopoulou, Paper conservation methods: a

14. S. Sequeira, C. Casanova, E. Cabrita, Deacidification of paper using dispersions of $Ca(OH)_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *J. Cult. Heritage*. 7 (2006), 264-272.
15. M. Konuklar, M. Sacak, A new method for paper conservation: triple mixture of methylcellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles. *J. Biol. Chem*. 39 (2011), 403-411.
16. M. Cocca, L. D'Arienzo, L. D'Orazio, Effects of different artificial agings on structure and properties of whatman paper samples. International Scholarly Research Network ISRN Materials Science. Article ID 863083, 2011.
17. Standard test methods for Paper and board - Determination of tensile properties - Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min)-Test method. Standard national organization of Iran. 14471-3, 2013.
18. Standard Test Method for Determination of Effect of Dry Heat on Properties of Paper and Board, Annual Book of ASTM Standards, 10.01, D 776 – 92, 2001.
19. Standard Test Method for Effect of moist heat on properties of paper and board, TAPPI T 544 sp-03, 2003.
20. H. Holik, Handbook of paper and board. John Wiley & Sons. 2006, 32.
21. Standard test methods for Paper, board and pulp-Determination of pH of aqueous extracts- Part 1: Cold extraction. Standard national organization of Iran. 3568-1, 2007.
22. B. Havlinova, V. Brezova, J. Minarikova, M. Ceppan, Investigations of paper aging a search for archive paper. *J. Mater. Sci.* 37(2002), 303-308.
23. Th. Rosenau, A. Potthast, K. Krainz, Y. Yoneda, Th. Dietz, A. French, Chromophores in cellulosics, VI. First isolation and identification of residual chromophores from aged cotton linters. *Cellul*. 18(2011), 1623–1633.

۲۴. ن. انصاری، و. ملکی. اصول و نظریات آزمایش‌های فیزیکی الیاف، نخ و پارچه. تهران: دانشگاه صنعتی امیر کبیر. ۱۳۹۵.

۲۵. ع. آریافر، ک. سامانیان، م. افشارپور، بهینه سازی کربوکسی متیل سلولز(CMC) در برابر عوامل میکروارگانیسم با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به منظور ارتقاء کیفیت حفاظتی این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی. *نشریه گنجینه اسناد*. (۱۳۹۴)۲۵، ۱۴۰-۱۱۶.

literature review. *Cellul.* 22(2015), 2859-2897.

۴. م. قربانی، ک. سامانیان، م. افشارپور، ع. ثابت جازاری، معرفی و مقایسه روش‌های استحکام بخشی اسناد کاغذی و پیشنهاد کاربرد نانوالیاف سلولزی به منظور حفاظت از این آثار، *فصلنامه گنجینه اسناد*، (۱۳۹۵)۲۵، ۱۳۱-۱۱۰.

۵. م. هادیلام، ا. افرا، ح. یوسفی، ع. قاسمیان، بررسی رفتارهای مقاومتی و ممانعتی نانوکاغذهای نانوفیبرسلولز در مقابل رطوبت، اولین کنفرانس ملی نانوفناوری و کاربرد آن در کشاورزی و منابع طبیعی. دانشگاه تهران-کرج، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۳۹۱.

۶. ص. علی نیای لاکانی، ا. افرا، نانوفیبر سلولز و بررسی کاربرد آن در بهبود ویژگی‌های کاغذ، اولین همایش ملی نانومواد و نانو تکنولوژی: دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۳۹۰.

7. S. Xu, N. Girouard, G. Schueneman, M. L. Shofner, J. C. Meredith, Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. *Polym. J.* 24(2013), 6589- 6598.
8. F. Lopez-Suevos, C. Eyholzer, N. Bordeanu, K. Richter, DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. *Cellul.* 17(2010), 387-398.
9. R. Dreyfuss-Deseigne, Nanocellulose films in art conservation. *Pap. Conserv.* 18(2017), 18-29.
10. R. Dreyfuss-Deseigne, A new mending material: nanocellulose film. *J. Pap. Conserv*. 18(2017), 36-37.
11. L. Volke, K. Ahn, U. Hahner, W. Gindl-Altmutter, A. Potthast, Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. *Heritage Sci*. 23(2017), 2-17.

۱۲. م. قربانی، ک. سامانیان، م. افشارپور، ع. ثابت جازاری، رفتار بازدارندگی بیونانوکامپوزیت الیاف سلولز و هیدروکسی پروپیل سلولز در برابر تغییرات رنگی به عنوان یک پوشش بر روی اسناد کاغذی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۷)۱۲، ۱۵۸-۱۴۷.

۱۳. م. صدقی، ا. سرائیان، ا. افرا، ه. امینیان، م. افشارپور، تأثیر کهنگی حرارتی و حرارتی رطوبتی بر ویژگی‌های کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان. *نشریه صنایع چوب و کاغذ ایران*. (۱۳۹۷)۹، ۲۸۸-۲۷۷.