

Evaluation of the Effect of Immersion Time on the Physical Properties of Historical Papers Treated with Cellulose Nanofibers

Kobra Dadmohamadi

Department of Calligraphy and Painting, Faculty of Art, Alzahra University, P.O. Code: 1993893973, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 03-04-2023

Accepted: 11-10-2023

Available online: 29-11-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.4.7

Keywords:

Cellulose nanofibers

Historical papers

Physical properties

Accelerated ageing

Treatment

ABSTRACT

This study prepared a suspension of cellulose nanofibers with a concentration of 1% by weight with water, and samples were immersed in the treatment material for 30, 60, 90, 120, 150, and 180 seconds. The effect of parameters such as colorimetric, pH, tensile strength and contact angle before and after ageing was performed. The results showed that after treatment, the color of the samples became lighter than the control sample without treatment. But ageing has reduced the brightness of the paper. The color of the treated samples was lighter for 150 and 180 seconds than the other samples. The pH of the samples increased after treatment. The highest pH was related to the sample treated for 150 seconds before and after ageing. The highest tensile strength was obtained before and after ageing by increasing the samples' immersion period for 150 and 180 seconds. The results of measuring the contact angle showed that the treatment of cellulose nanofibers had no effect on increasing the paper resistance to wetting and did not prevent the paper surface from getting wet.



ارزیابی اثر زمان غوطه‌وری بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذهای تاریخی تیمار شده با نانوالیاف سلولز

کبری دادمحمدی

مربی، گروه کتابت و نقاشی دانشکده هنر، دانشگاه الزهراء (س)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳

چکیده

در این پژوهش، سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی با آب، تهیه شد و نمونه‌ها به مدت ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ ثانیه در ماده تیمار غوطه‌ور شدند. تأثیر پارامترهایی از قبیل رنگ‌سنجی، pH مقاومت کششی و زاویه تماس، قبل و پس از پیرسازی بررسی شد. نتایج نشان داد که پس از تیمار، رنگ نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد بدون تیمار روشن‌تر شده است اما پیرسازی سبب کاهش روشنایی در کاغذ شده است. رنگ نمونه‌های تیمار شده به مدت ۱۵۰ و ۱۸۰ ثانیه نسبت به سایر نمونه‌ها روشن‌تر شده است. pH نمونه‌ها پس از تیمار افزایش پیدا کرد. بیشترین میزان pH مربوط به نمونه تیمار شده به مدت ۱۵۰ ثانیه قبل و پس از پیرسازی بود. با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۱۵۰ و ۱۸۰ ثانیه، بیشترین میزان مقاومت کششی قبل و پس از پیرسازی به دست آمد. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داد تیمار نانوالیاف سلولز تأثیری در افزایش مقاومت کاغذ در برابر خیس شدن نداشته و مانع از خیس شدن سطح کاغذ نشده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۹/۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.4.7

واژه‌های کلیدی:

نانوالیاف سلولز

کاغذهای تاریخی

ویژگی‌های فیزیکی

پیرسازی تسریعی

تیمار



۱- مقدمه

آثار 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 آسیب رسان، همواره در معرض آسیب هستند و تحت تأثیر عوامل مخرب فیزیکی، شیمیایی و زیستی دچار لکه، بی‌رنگی، تغییر رنگ و پارگی می‌شوند و یا مورد حمله حشرات قرار می‌گیرند و این در حالی است که مواد مورد استفاده برای درمان آنها می‌توانند به عنوان یک آسیب ثانویه 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 (۱) و از طرفی، مواد مصرفی برای درمان با ساختار اصلی کاغذها «سازگاری» داشته باشند (۲). برای جلوگیری از تخریب کاغذ، معمولاً درمان‌های استحکام‌بخش استفاده می‌شود. استحکام بخش‌ها موادی (آلی یا معدنی) هستند که برای مقاوم‌سازی و استحکام دادن به مواد دیگر به کار برده می‌شوند (۳). در واقع استحکام‌بخش به موادی اطلاق می‌گردد که توانایی نفوذ در ساختار یک اثر را داشته و ذرات آسیب دیده آن را به هم متصل کند و همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر حملات بیرونی نیز باشد (۴). درمان‌های استحکام بخش با هدف جایگزینی عامل آهار از دست رفته، بهبود خواص مکانیکی و استحکام ورق‌های کاغذ، جلوگیری از پخش‌شدگی مرکب در سطح کاغذ، مقاوم شدن در برابر شرایط اسیدی، مقاوم شدن در برابر نفوذ روغن‌ها، برگرداندن انعطاف کاغذ، کاهش گرد و غبار چسبیده در سطح اثر انجام می‌شود. در فرایند استحکام‌بخشی، آثار کاغذی به صورت کلی یا جزیی با مواد یا فیلم‌های مختلف با هدف بهبود خواص مکانیکی پوشیده می‌شوند (۵). لذا با توجه به اهمیت این مواد و کاربرد آنها در حفاظت آثار کاغذی، مواد مختلفی از سوی پژوهشگران برای درمان آثار کاغذی کم یا فاقد استحکام، پیشنهاد شده و بررسی‌های گسترده‌ای در راستای شناخت ویژگی‌های این مواد و تأثیر آنها بر روی کاغذ انجام شده است. هرکدام از مواد استحکام‌بخش در کنار مزایا، معایبی نیز دارند که کاربرد آنها را محدود می‌کند (۶، ۷).

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 استحکام‌بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی

تاریخی داشته است (۸). بهبود خواص کاغذ با استفاده از نانو مواد به روش‌های گوناگون، از جمله افزودن افزودنی‌های در ابعاد نانو به سوسپانسیون خمیر کاغذ، پوشش‌دهی کاغذ با مواد نانو ساختار، تهیه نانو کاغذ (فیلم متشکل از صد درصد نانو فیبرهای سلولزی)، اضافه کردن نانو لیف به کاغذ و مقواهای معمول، تولید محصول لایه‌ای (کاغذ چندلا و غیره) قابل انجام است. در این بین نانو مواد زیست پایه، به ویژه نانو مواد پایه سلولزی به سبب خواص ویژه مقاومتی و ایمنی در کاربرد به واسطه زیست تخریب پذیر بودن اهمیت خاصی دارند (۹). خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم از جمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرار گرفته است (۱۱، ۱۰). استفاده از نانو الیاف سلولز در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، به عنوان تقویت‌کننده در رزین‌ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند که از این قبیل مزایا می‌توان به زیست‌تجزیه‌پذیر بودن، در دسترس 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 (۱۳، ۱۲).

ایده استفاده از نانومواد به منظور افزایش عملکرد کاغذ و مقوا، تمام محدوده خواص و ویژگی‌های کاربردی کاغذ، یعنی از بهبود خواص نوری تا تقویت خواص ممانعتی نسبت به آب و هوا (رطوبت) و تقویت خواص مکانیکی و مقاومتی را پوشش می‌دهد (۱۴). خواص ویژه فیزیکی و مکانیکی نانوالیاف سلولزی نسبتاً شناخته شده است (۱۶، ۱۵، ۷). از طرفی شفافیت بالا موجب اطمینان بیشتر در رابطه با کاربرد آنها می‌شود (۱۷). کارایی مؤثر نانوالیاف سلولزی در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذها و بویژه در صنعت کاغذسازی، مورد ارزیابی و پژوهش قرار گرفته است (۱۹، ۱۸). از دیگر ویژگی‌های نانوالیاف سلولز زیست سازگاری آنها، سهولت دسترسی و نیز ارزان قیمت بودن آنها است (۲۰، ۶). نانوالیاف سلولز به دلیل تنوع زیاد، خواص متنوعی را در اختیار قرار می‌دهند (۲۱). در این بین، نانوالیاف سلولز رشته‌ای شناخته شده‌تر هستند. برخی از پژوهشگران، در پژوهش‌های خود به صورت مفصل، خواص این دو ماده را بررسی نموده‌اند (۲۲، ۱۶). نتایج این پژوهش‌ها، حاکی از توانایی این نانومواد در ایجاد خواص مذکور بوده است. بنابراین، کاربرد این نانومواد را می‌توان برای بهبود خواص فیزیکی مانند رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی، بهبود ویژگی‌های مکانیکی و تقویت خواص ممانعتی نسبت به آب به منظور درمان آثار کاغذی، پیش‌بینی نمود.

تا به امروز، پژوهش‌های 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 فیبریل‌شده) و

روی آثار کاغذی تاریخی به عنوان ماده استحکام‌بخش قابل استفاده باشد. از سوی دیگر کاغذ به دلیل ساختار آلی خود به شدت آسیب‌پذیر است و در صورت کاهش استحکام و مقاومت کاغذ و عدم مقابله با آن، آسیب‌های جبران‌ناپذیری به ساختار کاغذ وارد می‌شود که باعث از بین رفتن ویژگی‌های این ماده و در نهایت از بین رفتن کامل آن خواهد شد. از این رو ضرورت و لزوم مقابله با آن امری آشکار 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 پیرسازی تسریعی، بر روی آثار کاغذی تاریخی می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش به منظور تیمار نمونه‌های کاغذ از نانوالیاف سلولز تولید شده به روش مکانیکی محصول شرکت نانو نوین پلیمر ایران با متوسط قطری ۳۵ نانومتر از الیاف باگاس استفاده شد. با توجه به احتمال اینکه آزمایش مستقیم تیمارها 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 دلیل در این تحقیق جهت انجام آزمون‌ها، از یک نوع کاغذ با کیفیت استاندارد (کاغذ صافی مانکتل ۳۹۳ معادل کاغذ واتمن ۴۲) به دلیل pH خنثی و درصد بالای سلولز آن استفاده شد. علاوه بر این، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این کاغذ شناخته شده بوده و استفاده از آن در پژوهش‌های مشابه متداول است (۲۸، ۲۷).

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- آماده‌سازی 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. نمونه‌ها به مدت زمان ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ ثانیه در تیمار آماده شده برای تیماردهی غوطه‌ور شدند. 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 ۱ کدگذاری شدند.

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 پیرسازی) در قالب نانوکامپوزیت بر روی آثار کاغذی شده است (۸). 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 (۲۳). مقایسه عملکرد پنج چسب و چهار کاغذ تیشوی نازک ژاپنی که معمولاً در حفاظت کاغذ استفاده می‌شوند با فیلم سلولز میکروفیبریله شده، نشان دهنده برتری فیلم سلولز میکروفیبریله شده در مقایسه با روش‌های مرمت سنتی برای درمان بوده است. این فیلم پایداری بسیار خوبی در برابر پیرسازی نوری و دما - رطوبت نشان داده است. شفافیت فیلم پس از پیرسازی 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 میکروفیبریله شده در ترکیب با کلوسل جی ۵ درصد در اتانل بهترین ویژگی‌ها را برای مرمت پارگی‌ها در اسلایدهای نمایش نشان داده است (۲۴). کاربرد نانوسلولز باکتریایی و سوسپانسیون نانوالیاف سلولز موجب مرمت آسیب‌های مکانیکی مانند پارگی‌ها و قسمت‌های کمبود و همچنین تقویت بخش‌های ضعیف شده کاغذهای تاریخی شده است (۲۵). ارزیابی رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی دو نوع نانوالیاف سلولز باکتریایی و سلولز رشته‌ای به صورت کامپوزیت در پلیمر کلوسل جی (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 (۲۶). بر اساس مطالب مطرح شده، با توجه به عدم کارایی مناسب مواد استحکام‌بخش موجود در حفاظت از آثار کاغذی تاریخی و لزوم بررسی در راستای شناخت درمانی مناسب‌تر، با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و پس از رعایت میزان کاربرد غلظت این نانو مواد پیش‌بینی می‌شود که این قابلیت‌های ارزیابی شده، بر

جدول ۱: نمونه‌های ساخته‌شده و کد اختصاری آنها.

Table 1: Manufactured samples and their abbreviated code.

Sample code	Description of treatment
P	Untreated paper
PTN-30	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 30 seconds
PTN-60	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 60 seconds
PTN-90	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 90 seconds
PTN-120	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 120 seconds
PTN-150	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 150 seconds
PTN-180	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 180 seconds
PA	Untreated and aged paper
PTNA-30	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 30 seconds and aged
PTNA-60	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 60 seconds and aged
PTNA-90	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 90 seconds and aged
PTNA-120	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 120 seconds and aged
PTNA-150	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 150 seconds and aged
PTNA-180	Paper treated with cellulose nanofiber suspension for 180 seconds and aged

۲-۲-۲- رنگ‌سنجی نمونه‌ها

به منظور بررسی تغییرات چشمی 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 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 (۳۰). 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 براساس ۳ فاکتور L^* ، a^* ، b^* دستگاه رنگ‌سنج انجام می‌شود. به منظور ارزیابی تغییرات این فاکتورها در نمونه‌ها از رابطه ۱ استفاده شد.

$$\Delta E_{\text{Lab}} = \sqrt{(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2} \quad (1)$$

۲-۲-۲- تعیین pH نمونه‌ها

تغییرات pH در نمونه‌های شاهد و نمونه‌های 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 (۳۱).

۲-۲-۲- پیرسازی تسریعی نمونه‌ها

پیرسازی تسریعی نمونه‌ها برای بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرایند کهنه شدن مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات مورد بررسی شامل تغییرات رنگی، تغییرات pH، مقاومت کششی و زاویه تماس نمونه‌ها بود. در این آزمون نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد به روش پیرسازی حرارتی-رطوبتی طبق استاندارد TAPPI T 544 sp-03 در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۲۸۴ 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 (۲۹). این آزمون با استفاده از دستگاه آن 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 استاندارد ذکر شده، تحت پیرسازی حرارتی-رطوبتی قرار گرفتند و پس از آن برای انجام آزمون‌های مورد نظر، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲-۵- مقاومت کششی نمونه‌ها

برای سنجش مقاومت کششی نمونه‌ها، قبل و بعد پیرسازی، مقاومت کششی آن‌ها طبق استاندارد شماره ۱۴۴۷۱-۳ سازمان ملی استاندارد ایران اندازه‌گیری شد (۳۲). 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 فرمول ۲ که در استاندارد شماره ۱۴۴۷۱-۳ 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).

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b} \quad (2)$$

\bar{F}_T میانگین نیروی کششی بیشینه (برحسب نیوتن)
b عرض نمونه (۱۵ میلی‌متر)
 σ_T^b مقاومت کششی (برحسب کیلو نیوتن بر متر)

۲-۲-۶- اندازه‌گیری زاویه تماس

برای اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌ها از استاندارد شماره ۱۷۴۹۲ سازمان ملی استاندارد ایران استفاده شد (۳۳). هدف از انجام این آزمون، تعیین زاویه تماس بین مایع بر روی سطح کاغذ است که نشان دهنده مقاومت سطح کاغذ در برابر خیس شدن به وسیله مایع می‌باشد (رابطه ۳). برای قابلیت ترشوندگی اولیه، زاویه تماس قطره با نمونه بعد از ۵ ثانیه، اندازه‌گیری شد. برای میزان تغییر در قابلیت ترشوندگی، زاویه تماس قطره با نمونه بعد از ۶۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. آزمون برای هر نمونه، ۳ بار تکرار شد.

$$R = \frac{C-C'}{55} \quad (3)$$

R میزان تغییرات قابلیت ترشوندگی
C میانگین زاویه تماس بعد از ۵ ثانیه
C' میانگین زاویه تماس بعد از ۶۰ ثانیه

۳- نتایج و بحث

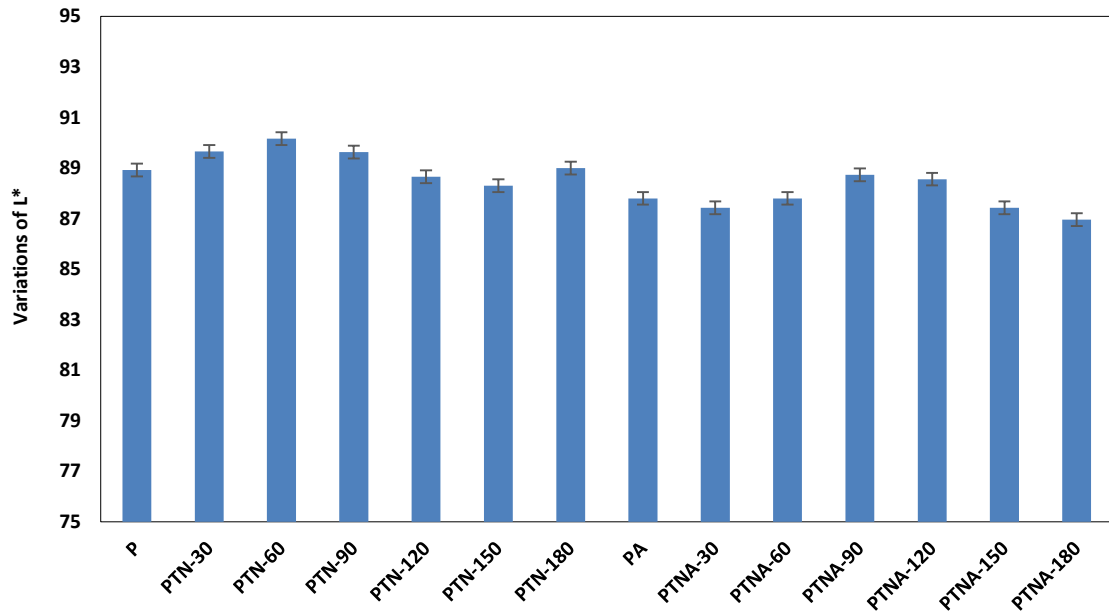
۳-۱- تغییرات رنگی

در شکل ۱ تغییرات L^* نمونه‌ها قبل و پس از پیرسازی حرارتی-رطوبتی نشان داده شده است. براساس نتایج به دست آمده، با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در تیمار نانوالیاف سلولز میزان L^* تغییر زیادی نداشته و روشنی نمونه‌ها تقریباً ثابت مانده است. نمونه‌های تیمار شده دارای L^* از ۹۰٫۱۶ تا ۸۸٫۳ بودند. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۹۰ ثانیه مقدار L^* افزایش پیدا کرد. پس از پیرسازی

نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد، میزان روشنی نمونه‌ها کاهش یافته است و رنگ آنها نسبت به قبل از پیرسازی مقداری تیره‌تر شده است. بسیاری از محصولات فرآیند پیرسازی کاغذ مانند محصولات اکسایش باعث تیرگی کاغذ می‌شوند. با کهنه‌تر شدن کاغذ تغییرات رنگ و تیرگی آن افزایش پیدا می‌کند (۳۰). 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 اکسایش سلولز و تشکیل رنگ‌ساز کربونیل می‌شود (۳۴).

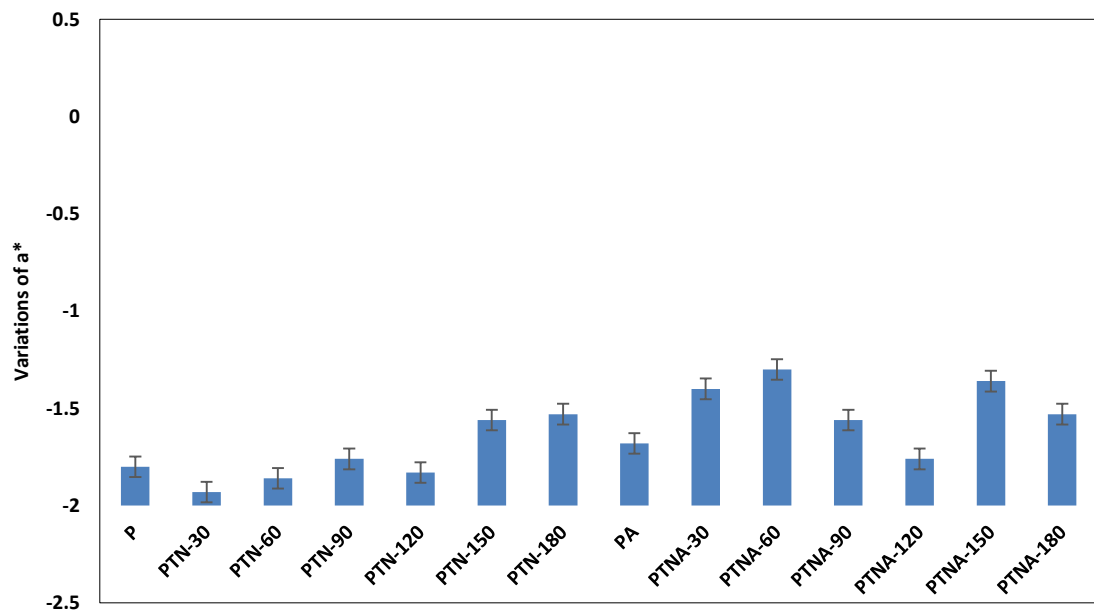
در رنگ‌سنجی، تغییرات a^* نمونه‌ها هر چه مثبت‌تر شود یعنی نمونه قرمز شده و اگر منفی‌تر شود بدین معنی است که رنگ نمونه به سبز متمایل دارد. نتایج به دست آمده از تغییرات a^* نمونه‌ها نشان داد که پس از تیمار کاغذ با نانوالیاف سلولز a^* کاهش یافته است. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ ثانیه مقدار a^* کاهش پیدا کرده است و رنگ نمونه‌ها به سبز متمایل شده است که نشان می‌دهد تیمار، باعث کاهش قرمزی رنگ نمونه‌ها شده است. در اثر پیرسازی مقدار a^* در نمونه‌های شاهد بدون تیمار و نمونه‌های تیمار شده افزایش یافته است و رنگ نمونه‌ها به قرمز متمایل شده است، این نشان می‌دهد که پیرسازی باعث افزایش a^* نمونه‌ها شده است.

آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه‌ها بسیار واجد اهمیت است، تغییرات به وجود آمده در b^* است. شکل ۳ که نتایج b^* را در نمونه‌ها نشان می‌دهد، بیان‌گر آن است که b^* بعد از تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش زردی رنگ نمونه‌ها است. پس از پیرسازی، b^* در نمونه‌های شاهد و تیمار شده نسبت به مرحله قبل افزایش یافته و رنگ نمونه‌ها زردتر شده است. البته میزان زردشدگی بعد از پیرسازی می‌تواند ناشی از تغییرات شیمیایی ایجاد شده در کاغذ طی فرآیند پیرسازی بوده باشد که این تغییرات شیمیایی همان اکسایش سلولز است. گروه‌های اکسید شده سلولز رنگ‌سازهای زرد فام هستند و با افزایش اکسایش و گروه کربونیل، زردی افزایش پیدا می‌کند (۳۵). علاوه بر این آبکافت اسیدی سلولز نیز در ایجاد این تغییرات رنگی مؤثر است. اسیدها توسط شکستن پیوندهای گلیکوزیدی موجب کاهش درجه پلیمری شدن سلولز می‌شوند که این امر با گذشت زمان باعث شکننده شدن کاغذ می‌شود (۳۶). تغییرات رنگی ایجاد شده در کاغذهای شاهد بدون تیمار، نتیجه تخریب شیمیایی یا اکسایش واحدهای انیدروگلوکوزی مولکول‌های سلولز و لذا حضور گروه‌های ثانویه موسوم به رنگ‌سازها است (۳۷، ۳۸). در کاغذهای تیمار شده، تغییرات رنگی احتمالاً به اکسایش ترکیبات همی‌سلولز موجود در ساختار شیمیایی نانوالیاف سلولز مرتبط است؛ بنابراین به این دلیل گروه‌های رنگ‌ساز تشکیل شده است (۳۹).



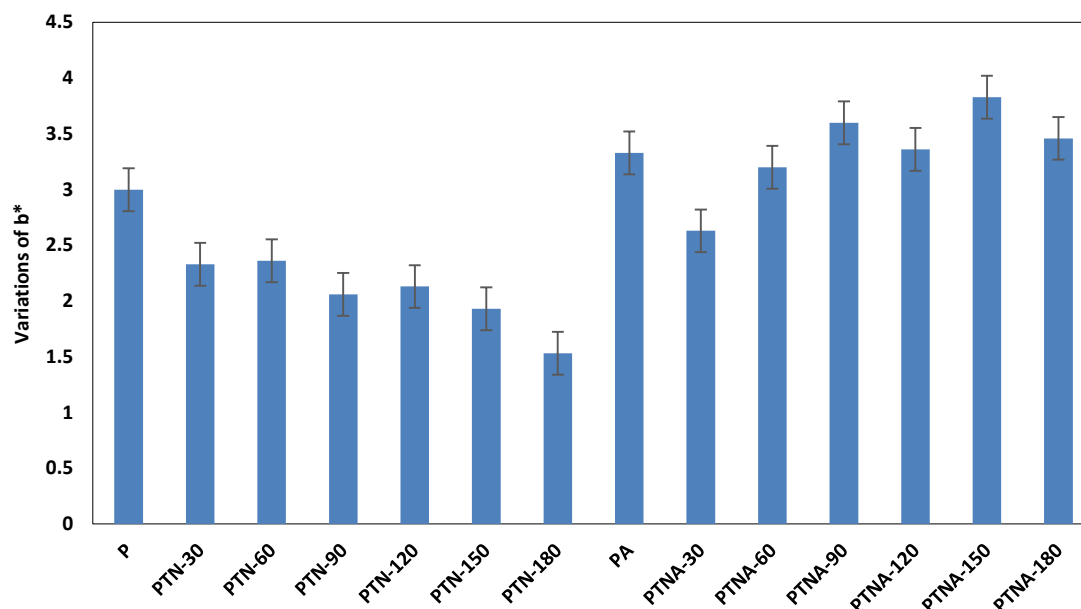
شکل ۱: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات L^* (روشنی تاریکی) نمونه‌ها.

Figure 1: Effect of using cellulose nanofiber treatment on L^* .



شکل ۲: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور a^* و b^* نمونه‌ها.

Figure 2: Effect of using cellulose nanofiber treatment on a^* and b^* of samples.



شکل ۳: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات b^* نمونه‌ها.

Figure 3: Effect of using cellulose nanofiber treatment on b^* of the samples.

تغییر در خصوصیات آن می‌شود. لذا کاهش اسیدیته نمونه‌های پیرسازی شده مربوط به فرآیند تخریب است. در شرایط پیرسازی تسریعی، آبکافت و اکسایش سریعتر اتفاق می‌افتد، که این امر منجر به کاهش میزان pH می‌شود. قرار گرفتن کاغذهای شاهد و کاغذهای تیمار شده در شرایط پیرسازی تسریعی، موجب هیدرولیز و در نتیجه افزایش سرعت فرآیند تخریب می‌شود. چون با افزایش دما سرعت مولکول‌ها نیز افزایش می‌یابد و غلظت یون هیدروژن بالا می‌رود، بر این اساس واکنش تخریب افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد تیمار مورد پژوهش، تأثیر منفی در افزایش اسیدی شدن و روند تخریب کاغذ نداشته 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.

۳-۳-۳ مقاومت کششی

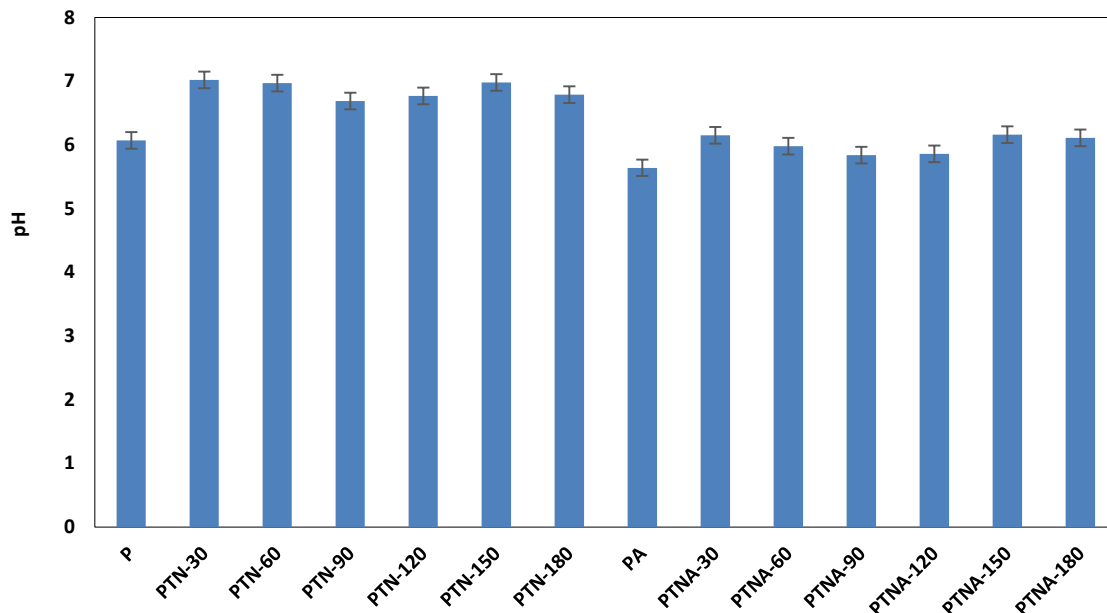
بررسی شکست‌ها و آسیب‌های کاغذ نشان می‌دهد که علت اصلی آنها کاهش استحکام و مقاومت کاغذ است که به استحکام الیاف و مهم‌تر از آن به مقاومت اتصالات بین الیاف بستگی دارد (۴۲، ۴۳). همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، تیمار کاغذ توسط نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده و مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار افزایش یافته است. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی

۳-۲-۲ تغییرات pH

تغییرات pH نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴ دیده می‌شود. pH نمونه‌های شاهد بدون تیمار ۶٫۰۷ بود که پس از تیمار نمونه‌ها توسط سوسپانسیون نانوالیاف سلولز مقدار pH آنها افزایش پیدا کرد. pH نمونه‌های تیمار شده در محدوده ۷٫۰۲ تا ۶٫۶۹ قرار گرفت. پس از پیرسازی pH نمونه‌های تیمار شده نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است، اما نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار افزایش یافته است. به طوری که میانگین pH نمونه‌های حاوی تیمار نانوالیاف سلولز در محدوده ۶٫۱۶ تا ۵٫۸۴ قرار گرفت. pH نمونه‌های شاهد بدون تیمار نیز پس از پیرسازی نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است. به طور کلی تیماردهی موجب افزایش pH نمونه‌ها شده است. این امر ناشی از کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز مورد نظر در کاغذها می‌باشد. pH این تیمار قلیایی بوده و پس از اعمال آن بر روی نمونه‌ها باعث افزایش میزان pH کاغذهای تیمار شده نسبت به کاغذهای شاهد بدون تیمار شده است. اما پس از پیرسازی نمونه‌ها، میزان pH آنها مقداری کاهش یافته است. البته کاهش pH در نتیجه فرآیند پیرسازی تسریعی کاغذ، قابل پیش‌بینی است (۴۰). کاهش pH در اثر پیرسازی، ناشی از آزاد شدن یون H^+ در جریان هیدرولیز سلولز است (۴۱). بر اساس نتایج به دست آمده، تیماردهی کاغذ توسط نانوالیاف سلولز، باعث تغییر در اسیدیته کاغذ نمی‌شود بلکه پیرسازی تسریعی منجر به کاهش اسیدی شدن نمونه‌ها شده است. قرارگیری نمونه‌های کاغذ در شرایط پیرسازی تسریعی منجر به تخریب کاغذ و ایجاد

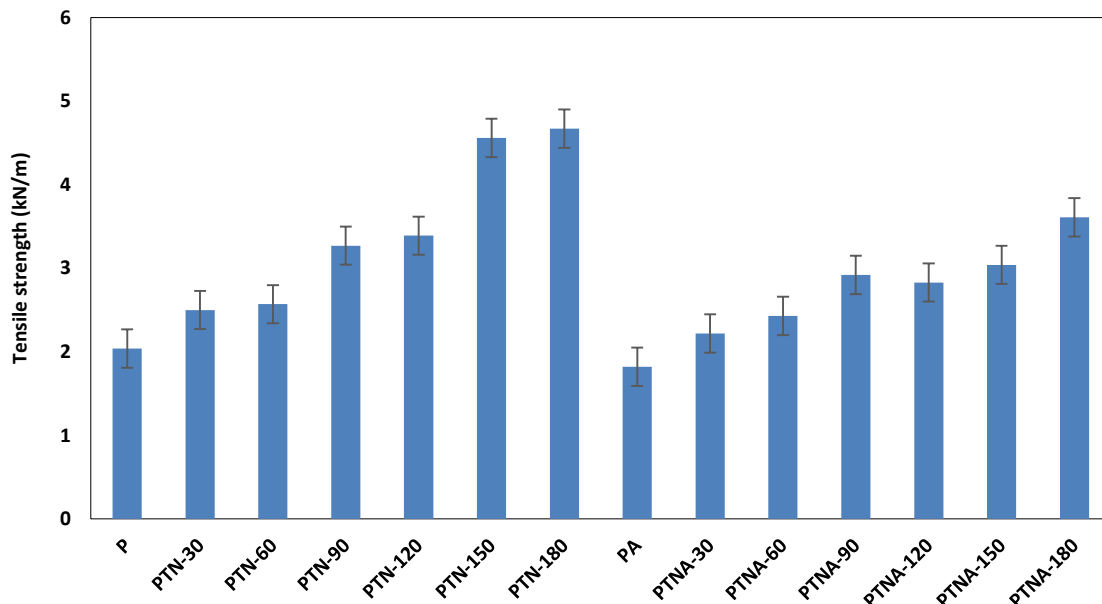
اختلاط بهتر ماده تیمار و الیاف کاغذ شده و همین امر موجب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده است (۴۴). نانوالیاف سلولزی به دلیل سطح ویژه بالا و ایجاد درگیری فیزیکی با الیاف کاغذ، سبب افزایش پیوندیابی هیدروژنی و افزایش سطح پیوند بین الیاف و در نتیجه استحکام بالاتر شبکه الیاف می‌شوند (۹).

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



شکل ۴: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات pH نمونه‌ها.

Figure 4: The Effect of using cellulose nanofiber treatment on pH changes of samples.



شکل ۵: تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها.

Figure 5: Effect of using cellulose nanofiber treatment on changes in tensile strength of samples.

گرفت که آب‌دوستی و ترشوندگی نمونه‌های تیمار شده توسط نانوالیاف سلولز به دلیل حضور مناطق بی‌شکل ناشی از حضور همی‌سلولز و به دنبال آن تعدد گروه‌های عاملی آبدوست OH آزاد است (۳۹).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر زمان غوطه‌وری در تیمار نانوالیاف سلولز بر ویژگی‌های فیزیکی کاغذهای تاریخی بررسی شد. به این منظور نمونه‌ها به مدت ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ ثانیه در سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی با آب غوطه‌ور شدند و آزمون‌های رنگ‌سنجی، سنجش pH، اندازه‌گیری مقاومت کششی و زاویه تماس قبل و پس از پیرسازی انجام شد. نتایج آزمون رنگ‌سنجی نشان داد، پس از تیماردهی نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز، رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است اما پیرسازی سبب کاهش روشنایی در کاغذ شده است و رنگ نمونه‌ها پس از پیرسازی مقداری به سمت تیرگی تمایل پیدا کرده است. پس از تیمار نمونه‌ها توسط سوسپانسیون نانوالیاف سلولز مقدار pH آنها افزایش پیدا کرد. از طرفی با اعمال پیرسازی pH نمونه‌های تیمار شده نسبت به مرحله قبل کاهش یافت اما نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار در سطح بالاتری قرار گرفت. تیمار کاغذ توسط نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شد. پس از پیرسازی مقاومت کششی نمونه‌ها کاهش یافت اما مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد بدون تیمار، افزایش یافت. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس نیز نشان داد که تیمار نانوالیاف سلولز تأثیری در افزایش مقاومت کاغذ در برابر خیس شدن نداشته است و مانع از خیس شدن سطح کاغذ نشده است.

تشکر و قدردانی

نگارنده مراتب تقدیر و تشکر خود را از ریاست و مسئولین آزمایشگاه دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان، جهت حمایت از انجام این پژوهش اعلام می‌نماید.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسنده بیان نشده است.

علاوه بر این با اعمال پیرسازی تسریعی، مقاومت کششی نمونه‌های شاهد و تیمار شده کاهش یافته است اما در مقایسه با نمونه‌های شاهد بدون تیمار، مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده افزایش یافته است. کاهش مقاومت کششی نمونه‌های پیرسازی شده، در واقع نشان دهنده ایجاد تخریب در کاغذ بعد از قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی بوده است که در نهایت منجر به کاهش استحکام کاغذ گردیده است. به طور کلی با افزایش زمان غوطه‌وری، مقاومت کششی نمونه‌ها نیز افزایش یافته است. بیشترین میزان مقاومت کششی مربوط به نمونه‌های (PTN-150) به میزان ۴,۵۶ و (PTN-180) به میزان ۴,۶۷ kN/m قبل از پیرسازی بوده است. کمترین میزان مقاومت کششی نیز مربوط به نمونه شاهد بدون تیمار (PA) به میزان ۱,۸ kN/m پس از پیرسازی بوده است. می‌توان نتیجه گرفت که این افزایش مقاومت به دلیل فشردگی، درهم‌تنیدگی و چسبندگی بالای شبکه نانوالیاف سلولز و تشکیل اتصالات فیزیکی لیف-لیف ایجاد شده است. بنابراین نانوالیاف سلولز با قرارگیری در بین الیاف کاغذ و برقراری پیوند با آنها، سبب افزایش مقاومت کششی شده است. این پدیده به ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی بین نانوالیاف سلولز و الیاف کاغذ نسبت داده می‌شود. همین امر می‌تواند به بهبود مقاومت کششی کاغذهای مذکور کمک کند (۴۶، ۴۵).

۳-۴- زاویه تماس

نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس یا قابلیت ترشوندگی نمونه‌های شاهد بدون تیمار و نمونه‌های تیمار شده توسط نانوالیاف سلولز، قبل و پس از پیرسازی نشان داد که قطره آب بلافاصله پس از قرارگیری بر روی سطح کاغذ جذب شد و هیچ زاویه‌ای بین هوا و قطره آب روی سطح کاغذ تشکیل نشد که در واقع نشان می‌دهد سطح کاغذ در برابر خیس شدن به وسیله مایع هیچ مقاومتی ندارد. همچنین تیمار نانوالیاف سلولز نیز تأثیری در افزایش مقاومت کاغذ در برابر خیس شدن نداشته است و مانع از خیس شدن سطح کاغذ نشده است. زاویه تماس زمانی معنی‌دار و قابل اندازه‌گیری است که میزان جذب قطره مایع ریخته شده بر روی سطح، در ۱۰ ثانیه اول بسیار ناچیز باشد. این نتایج حاکی از آن است که کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز، کاهش خواص ترشوندگی سطوح کاغذهای تیمار نشده و در نتیجه افزایش خواص ممانعتی از جمله مقاومت در مقابل نفوذ رطوبت و مولکول‌های آب را به همراه نداشته است. در مجموع می‌توان نتیجه

۵- مراجع

- Zervos S, Alexopoulou I. Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*. 2015; 22: 2859-2897. doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7.
- Baglioni P, Giorgi R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*. 2006; 4: 293-303. doi.org/10.1039/B516442G.
- Xarrié M. Glossary of conservation. I. Balaam; 2005.
- Dei L, Salvadori B. Nanotechnology in cultural heritage

- conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. *J Cult Heritage*. 2006; 7: 110-115. doi.org/10.1016/j.culher.2006.02.001.
5. Vinas V, Vinas R. Traditional restoration techniques: a RAMP study. Paris: UNESCO; 1992.
 6. Ching Y, Rahman A, Ching K, Sukiman N, Cheng H. Preparation & characterization of PVA based composite reinforced with nanocellulose and nanosilica. *BioResources*. 2015; 10: 3364-3377. doi.org/10.15376/biores.10.2.3364-3377.
 7. Turaif A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. *Progress in Organic Coatings*. 2013; 76: 477-481. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.11.001.
 8. Ghorbani M, Samanian K, Afsharpour M, Sabet Jazari A. Introducing and Comparing Methods for Consolidation of Paper records and Suggesting the Use of Cellulose Nanofibers for Conservation of such records. *GANJINE-YE ASNAD*. 2017; 26: 110-131. http://ganjineh.nlai.ir/article_2132.html [In Persian].
 9. Hassan E, Hassan M, Oksman K. Improvement of paper sheets properties of bagasse pulp with microfibrillated cellulose isolated from xylanase treated bagasse. *Wood and Fiber Science*. 2011; 43: 1-7. doi.org/10.1016/j.jindcrop.2014.11.004.
 10. Hadilam M, Afra E, Yousefi H, Ghasemian A. Investigate Resistive and barrier against moisture behavior of cellulose paper containing Nanofiber cellulose. First National Conference on Nanotechnology and its Applications in Agriculture and Natural Resources, University of Tehran – Karaj, Faculty of Agriculture and Natural Resources; 2012 [In Persian].
 11. Aliniyay Lakani S, Afra E. Nanofiber Cellulose and its Application in Improving Paper Properties, First National Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, Islamic Azad University of Shahrood; 2011 [In Persian].
 12. Xu S, Girouard N, Schueneman G, Shofner M, Meredith J. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. *Polymer Journal*. 2013; 54: 6589- 6598. doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.011.
 13. Lopez-Suevos F, Eyholzer C, Bordeanu N, Richter K. DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. *Cellulose*. 2010; 17: 387-398. doi.org/10.1007/s10570-010-9396-8.
 14. Ramsden J. Nanotechnology in Coatings, Inks and Adhesives. Pira International Ltd. Leatherhead, UK; 2004.
 15. Sequeira S, Casanova C, Cabrita E. Deacidification of paper using dispersions of Ca (OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *J Cult Heritage*. 2006; 7: 264-272. doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.004.
 16. Lwamoto S, Abe K, Yano H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. *Biomacromolecules*. 2008;9:1022-1026. doi.org/10.1021/bm701157n.
 17. Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A, Yano H. Optically Transparent nanofiber paper. *Adv Mater*. 2009; 16: 1595-1598. doi.org/10.1002/adma.200803174.
 18. Chauhan V, Chakrabarti S. Use of Nanotechnology for high performance cellulose and papermaking products. *Cellul. Chem. Technol*. 2012; 6: 389-400. Dor 115141983.
 19. Baglioni P, Giorgi R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*. 2006; 2: 293-303. doi.org/10.1039/b516442g.
 20. Cristina B, Brasb J, Williamsa T, Senechalb T, Ortsa W. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydr. Polym*. 2011;86:1549-1557. doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.060.
 21. Moon R, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 2011; 40: 3941-3994. doi.org/10.1039/c0cs00108b.
 22. Lee K, Tammelin T, Kiiskinen H, Samela J, Schlufte K, Bismarck A. High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *American Chemical Society*. 2012; 4: 4078-4086. doi.org/10.1021/am300852a.
 23. Dreyfuss-Deseigne R. Nanocellulose Films in Art Conservation. *Paper Conservation*. 2017; 18: 18-29. doi.org/10.1080/18680860.2017.1334422.
 24. Dreyfuss-Deseigne R. A New Mending Material: Nanocellulose Film. *Journal of Paper Conservation*. 2017; 18: 36-37. doi.org/10.1080/18680860.2017.1339401.
 25. Volke L, Ahn K, Hahner U, Gindl-Altmutter W, Potthast A. Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. *Heritage science*. 2017; 5: 2-17. doi.org/10.1186/s40494-017-0134-5.
 26. Ghorbani M, Samanian K, Afsharpour M, Sabet Jazari A. Inhibition Behavior of the Cellulose Nanofibers and Hydroxypropyl Cellulose Bio-Nanocomposite A gainst Colour Changes as a Coating on the Paper Documents. *Journal of Color Science and Technology*. 2018; 12: 147-158. Dor 20.1001.1.17358779.1397.12.2.7.3 [In Persian].
 27. Konuklar M, Sacak M. A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles. *J Biol Chem*. 2011; 39: 403-411. Dor 55672146.
 28. Cocca M, D'Arienzo L, D'Orazio L. Effects of Different Artificial Agings on Structure and Properties of Whatman Paper Samples. *Materials Science*. 2011; 44: 1-7. doi.org/10.5402/2011/863083.
 29. Standard Test Method for Effect of moist heat on properties of paper and board. TAPPI T 544 sp-03, 2003.
 30. Holik H. Handbook of paper and board. John Wiley & Sons; 2006.
 31. 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 [In Persian].
 32. 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 [In Persian].
 33. Standard test methods for Paper-Determination of surface wettability of paper- angle of contact method, Standard national organization of Iran. 17492, 2013 [In Persian].
 34. Havlinova B, Brezova V, Minarikova J, Ceppan M. Investigations of paper aging a search for archive paper. *J Mater Sci*. 2002;37:303-308. doi.org/10.1023/A:1013696127691.
 35. Rosenau T, Potthast A, Krainz K, Yoneda Y, Dietz T, Shields Z, et al. Chromophores in cellulose, VI. First isolation and identification of residual chromophores from aged cotton linters. *Springer Science Business Media*. 2011; 18: 1623-1633. doi.org/10.1007/s10570-011-9585-0.
 36. Mariefleymay. Iron Gall Ink, [http:// www.travelingscriprium.library.yale.edu/2013/03/21/iron-gall-ink](http://www.travelingscriprium.library.yale.edu/2013/03/21/iron-gall-ink), accessed online Mar. 2013.

37. Cocca M, D'Arienzo L, D'Orazio L. Effects of Different Artificial Agings on Structure and Properties of Whatman Paper Samples. *International Scholarly Research Notices*. 2011; 4: 1-7. doi.org/10.5402/2011/863083.
38. Durovic M, Dernovskova J, Siroky M. Dispersive glues used for preservation. *Restaurator*. 1991; 12: 36-74. doi.org/10.1515/rest.1991.12.1.36.
39. Lwamoto S, Abe K, Yano H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. *Biomacromolecules*. 2008; 9: 1022-1026. doi.org/10.1021/bm701157n.
40. Ariafar A, Samanian K, Afsharpour M. Optimization of CMC against microorganism factors with nanoparticles Titanium Dioxide using for promotion of this polymer quality protection in restoration of paper document. *Ganjineh Asnad J*. 2015; 25: 116-140. http://ganjineh.nlai.ir/article_283.html [In Persian].
41. Area M, Cheradame H. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. *BioResources*. 2011; 6: 5307-5337. doi.org/10.15376/BIORES.6.4.5307-5337.
42. Emsley A, Heywood R, Ali M, Xiao X. Degradation of cellulosic insulation in power transformers, Part 4: Effects of ageing on the tensile strength of paper, *IEE Proceedings-Science. Measurement and Technology*. 2000; 147: 285-290. doi.org/10.1049/ip-smt:20000644.
43. Čabalová I, Kačík F, Gojny J, Češek B, Milichovský M, Mikala O, et al. Changes in the chemical and physical properties of paper documents due to natural ageing. *BioResources*. 2017; 12: 2618-2634. doi.org/10.15376/biores.12.2.2618-2634.
44. Ansari N. Principles and theories physical tests on fibers and textile. 1st Ed. Tehran: Amirkabir University; 2008 [In Persian].
45. Gindl W, Keckes J. All-Cellulose Nanocomposite. *Polymer*. 2005; 46: 10221-10225. doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.040.
46. Qanbarzadeh B, Abolqasemi Fakhri L, Dehghannia J, Entezami A. Comparing Permeability, Contact Angle and Thermal Properties of Carboxymethyl Cellulose based Nanocomposite Containing Two Types of Nanofillers: Nanoclay and Cellulose Nanowhiskers. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*. 2013; 32: 13-24. https://www.nsmsi.ir/article_5580.html?lang=fa [In Persian].

How to cite this article:

Dadmohamadi K. Evaluation of the effect of immersion time on the physical properties of historical papers treated with cellulose nanofibers. *J Color Sci Tech*. 2023; 17(3):233-244. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.3.4.7>. [In Persian]