اثر نانوالیاف سلولز بر عملکرد آهار نشاسته مورداستفاده در آثار کاغذی تاریخی

چکیده

این پژوهش باهدف ارزیابی نانوالیاف سلولز و بررسی تأثیرات آن روی آهار نشاسته به‌عنوان پرکاربردترین آهار مورداستفاده در آثار کاغذی تاریخی و کاربرد آن به‌عنوان استحکام‌بخش جهت بازگرداندن مقاومت کششی و پایداری به آثار کاغذی تاریخی انجام‌شده است. روش انجام پژوهش تحلیلی- مقایسه‌ای و شیوه گردآوری داده‌ها از طریق آزمایش‌های مرتبط با موضوع پژوهش همچون pH سنجی، رنگ سنجی و اندازه‌گیری مقاومت کششی نمونه‌ها بوده است. در این پژوهش نانو الیاف سلولز با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد، به‌صورت سوسپانسیون با آب تهیه شد و جهت تیمار نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته، مورداستفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد شاخص مقاومت کششی نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از تیمار افزایش پیداکرده است اما پس از کهنه‌سازی شاخص مقاومت کششی نمونه‌های حاوی آهار نشاسته مقداری کاهش‌یافته است. بیشترین میزان مقاومت کششی پس از تیمار مربوط به نمونه‌های حاوی آهار نشاسته با تیمار ۲ درصد به میزان ۳۶ Nm/g و پس از کهنه‌سازی نیز مربوط به نمونه‌های بدون آهار با تیمار ۲ درصد به میزان ۲۸/۲ Nm/g است. میزان pH نمونه‌های بدون آهار پس از تیمار در محدوده ۶/۹۸ تا ۷/۱۷ و بعد از عمل کهنه‌سازی نیز در محدوده نزدیک به خنثی ۶/۸۵ تا ۷/۱۱ قرارگرفته است. pH نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از تیمار در محدوده خنثی ۷/۳۶ تا ۷/۴۲ و پس از کهنه‌سازی نیز در محدوده ۷/۱۶ تا ۷/۱۹ قرارگرفته است. بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها نشان داد بعد از تیمار نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته، رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است. بعد از مرحله کهنه‌سازی، رنگ هر دو گروه نمونه‌ها تیره‌تر شده و به سمت زرد شدگی تمایل پیداکرده است. البته تغییرات رنگی ایجادشده در نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نسبت به نمونه‌های بدون آهار کمتر بوده است.

واژگان کلیدی: نانوالیاف سلولز، آثار کاغذی تاریخی، آهار نشاسته.

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

[۱] دانشجوی دکتری مرمت آثار و اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده حفاظت و مرمت، اصفهان، ایران

[۲] استادیار، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده حفاظت و مرمت، اصفهان، ایران

[۳] دانشیار، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، اصفهان، ایران

مسئول مکاتبات:
k.dadmohamadi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۸
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۲۱

مقدمه

کاغذ نقش اساسی در پیشرفت فرهنگی و اقتصادی بشریت دارد. کتاب‌ها، نسخه‌های خطی، نسخه‌های چاپی، اسناد آرشیوی گنجینه‌های گران‌بهایی هستند که باید حفظ شوند و به نسل آینده منتقل شوند. آثار کاغذی تحت تأثیر عوامل مخرب دچار لکه، بی‌رنگ، تغییر رنگ و پارگی می‌شود و یا موردحمله 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 درنتیجه کاغذ در

معرض عوامل مخرب فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرد [۱]. برای جلوگیری از تخریب کامل کاغذ، معمولاً درمان‌های استحکام‌بخش استفاده می‌شود. درمان-های استحکام‌بخش به دو صورت انجام می‌گیرد: مرحله آهاردهی که در آن اسناد به‌منظور جایگزینی آهار ازدست‌رفته با عامل آهار پوشیده می‌شوند. مرحله استحکام‌بخشی: اسناد به‌صورت کلی یا جزئی با مواد یا فیلم‌های مختلف باهدف بهبود خواص مکانیکی پوشیده می‌شوند. این مواد باهدف جایگزینی عامل آهار ازدست‌رفته، بهبود خواص مکانیکی و استحکام ورق‌های کاغذ، به‌عنوان تثبیت‌کننده 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 گردوغبار 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. درحالی‌که چسب‌های پلیمری موجود که به‌عنوان مواد استحکام‌بخش رایج‌اند، دارای معایبی مانند زرد شدگی و تغییر رنگ کاغذ پس از کهنه‌سازی، ناپایداری در برابر عوامل بیولوژیک، چروکیدگی سطح آثار کاغذی ناشی از حضور و کاربرد حلال آب، رطوبت‌گیری و آبدوست نمودن سطح کاغذ، کاهش انعطاف‌پذیری کاغذ، کاهش تدریجی اثر تقویت‌کنندگی به دلیل پیری کاغذ بوده و به‌طور کامل تضمین‌کننده حفاظت از ساختار کاغذ در طولانی‌مدت نمی‌باشند [۳]. از سوی دیگر از دهه اخیر تا به امروز، کاربرد و ارزیابی فناوری نانو مواد بیشترین حجم توجه را در بین پژوهشگران و حفاظت گران علمی درزمینه استحکام‌بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی تاریخی داشته است [۴]. خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم ازجمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرارگرفته است [۶،۵]. استفاده از نانو الیاف سلولز در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، به‌عنوان تقویت‌کننده در رزین‌ها مزایای قابل‌توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند که از این قبیل مزایا می‌توان به زیست تجزیه‌پذیر بودن، در دسترس بودن، انعطاف‌پذیری بالا، خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار قابل‌توجه، 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 [۸ و ۷]؛ بنابراین به دلیل محدودیت‌های مواد استحکام‌بخش 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 نانو مواد پیش‌بینی می‌شود که این قابلیت‌های ارزیابی‌شده، بر روی آثار کاغذی تاریخی به‌عنوان ماده استحکام‌بخش قابل‌استفاده باشد. در راستای تهیه ماده استحکام‌بخش، سوسپانسیون این ماده با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ جهت تیمار نمونه‌های کاغذ مورداستفاده قرار گرفت. بهره‌گیری از دو نوع نانوالیاف سلولزی)NFC نانو سلولز فیبریل‌شده) و BCN/BC) نانو سلولز باکتریایی) در ترکیب با ماتریس پلیمری کلوسل (نوع G)، علی‌رغم کاهش خواص مکانیکی اولیه نمونه‌های کاغذ (قبل از کهنه‌سازی)، موجب بهبود شرایط ماندگاری (دوام) خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها (پس از کهنه سازی) در قالب نانو کامپوزیت بر روی آثار کاغذی شده است [۳]. فیلم تهیه‌شده با استفاده از نانوالیاف سلولز و کلوسل جی ۵ درصد در اتانل می‌تواند راه‌حل خوبی برای مرمت پارگی‌ها در فیلم‌های عکاسی و اسلایدهای نمایش باشد. این ماده همچنین می‌تواند برای درمان مشکلات ساختاری مانند سستی‌ها، آسیب‌ها یا لایه‌لایه 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 میکروفیبریله شده، نشان‌دهنده برتری فیلم سلولز میکروفیبریله 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 کهنه-سازی تغییر نکرده است. فیلم‌ها در مقایسه با کاغذ نسبت به کاربرد مستقیم آب حساسیت بیشتری دارند و منقبض

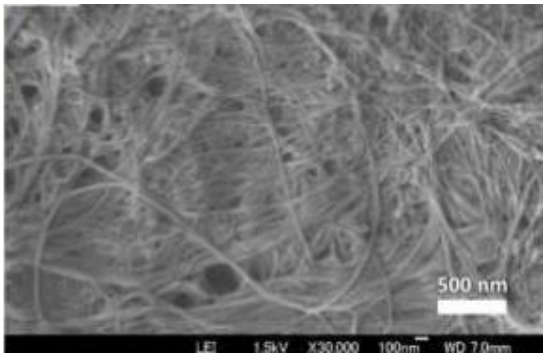
می‌شوند اما آن‌ها با دمای بالا و تغییرات رطوبت کاملاً صاف باقی می‌مانند. فیلم پس از اعمال بر روی کاغذ به‌آسانی برداشته می‌شود، بدون اینکه باقی‌مانده‌ای برجای بگذارد. فیلم سلولز میکروفیبریله شده در ترکیب با کلوسل جی ۵ درصد در اتانل بهترین ویژگی‌ها را برای مرمت پارگی‌ها در اسلایدهای نمایش نشان داده است [۱۰]. بررسی درمان کاغذهای تاریخی با استفاده از دو نوع مختلف از نانوسلولز، سلولز باکتریایی و نانوسلولز فیبریله 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، فرایند و تکنیک‌های کاربرد بستگی دارد [۱۱]. به‌طورکلی هرکدام از مواد استحکام-بخش استفاده‌شده دارای معایب و مزایای خاص خود است و هیچ‌کدام به‌طور کامل، تضمین‌کننده حفاظت از آثار کاغذی در طولانی‌مدت 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 باقابلیت بهبود ویژگی‌های مکانیکی و ظاهری، واکنش در محیط تخریب و در طی درمان کهنه-سازی تسریعی، بر روی آثار کاغذی تاریخی حاوی آهار نشاسته می‌باشد. ازآنجاکه آهار جزء مهمی در آثار کاغذی تاریخی است و با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و ازآنجاکه تأثیر این ماده بر کاغذهای حاوی آهار در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی به‌صورت دقیق و ویژه موردبررسی قرار نگرفته است، در پژوهش حاضر کاربرد این ماده به‌عنوان استحکام‌بخش در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی موردبررسی قرارگرفته است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به‌منظور تیمار نمونه‌های کاغذ از نانوالیاف سلولز تولیدشده به روش مکانیکی محصول شرکت نانو نوین پلیمر ایران استفاده شد و سوسپانسیون نانو الیاف سلولز با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی در آب آماده شد. ویژگی‌های این نانوالیاف سلولز در جدول ۱ خلاصه‌شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های نانو الیاف سلولز مورداستفاده (اطلاعات شرکت سازنده)

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



شکل۱- تصویر FESEMنانوالیاف سلولز (nanonovin.com, 2020**)**

آماده‌سازی آهار نشاسته و اجرای آن بر روی نمونه‌ها

در این مرحله برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آزمون‌های موردنظر، کاغذ صافی Munktell #393 معادل Watman#42 به دلیل pH خنثی و درصد بالای سلولز آن به‌عنوان استاندارد آزمایشگاهی مورداستفاده قرار گرفت (جدول ۲). نمونه‌های کاغذ صافی به‌منظور تعیین مقاومت کششی در ابعاد ۱۵۰ در ۱۵ میلی‌متر طبق استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان ملی استاندارد ایران برش خورد. هرکدام از نمونه‌ها برای سنجش مقاومت کششی ۳ تکرار دارند [۱۲]. در مرحله بعد غلظت ۳ درصد وزنی نشاسته محلول در آب برای آهارزنی نمونه‌های کاغذ انتخاب شد. این غلظت قبلاً مورداستفاده قرارگرفته و نزدیکی بیشتری به آهار نشاسته استفاده‌شده در کاغذهای تاریخی دارد و در منابع مختلف به‌عنوان غلظت آهار مناسب توصیه‌شده است [۱۳،۱۴]. آهار نشاسته آماده‌شده با استفاده از قلم‌مو بر روی سطح نمونه‌های کاغذ قرار گرفت و نمونه‌های کاغذ آهاردهی شدند و آزمون‌های موردنظر، قبل و پس از کهنه-سازی بر روی آن‌ها انجام شد.

جدول ۲- ویژگی‌های کاغذ فیلتر Munktell#393 (Munktell Ahistrom, 2019)

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

اجرای تیمار نانوالیاف سلولز بر روی نمونه‌ها

در این مرحله سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی در آب آماده شد و جهت تیمار نمونه‌های آهاردهی شده و نمونه‌های شاهد بدون آهار استفاده شد. تیمار آماده‌شده بر روی هرکدام از نمونه‌ها سه بار و هر بار به میزان ۱ میلی‌لیتر اسپری گردید. در جدول شماره ۳ نمونه‌های ساخته‌شده و کد اختصاری آن‌ها ذکرشده است.

جدول ۳- نمونه‌های ساخته‌شده و کد اختصاری آن‌ها

کد اختصاری نمونه	نام کامل نمونه
Fb	کاغذ فاقد آهار
Fs	کاغذ با آهار نشاسته

کهنه‌سازی تسریعی حرارتی

کهنه‌سازی تسریعی نمونه‌ها جهت بررسی تغییرات ایجادشده در نمونه‌ها طی فرایند کهنه شدن مورداستفاده قرار گرفت. تغییرات موردبررسی شامل تغییرات pH، تغییرات رنگی و تغییر در مقاومت کششی نمونه‌ها بود. در این آزمون نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد به روش کهنه‌سازی حرارتی بر اساس استاندارد D776-92 ASTM، با میزان حرارت ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۴۴ ساعت تحت کهنه‌سازی قرار گرفتند تا تغییرات ایجادشده در نمونه‌ها پس از انجام این آزمون‌ها با نمونه-های قبل از کهنه‌سازی مورد مقایسه قرار گیرد [۱۵]. این آزمون با استفاده از دستگاه آون Memmert باقابلیت بیشینه دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و تعیین زمان ۱۲ ساعت، ۶۰۰ وات و ۲۲۰ ولت انجام شد.

رنگ سنجی نمونه‌ها

به‌منظور بررسی تغییرات بصری نمونه‌ها قبل و بعد از کهنه‌سازی، با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج دستی color

tecto alpha محصول شرکت Salutron messtechnik، رنگ سنجی نمونه‌ها انجام شد. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته‌شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ-سنجی به روش CIELAB به‌وسیله مقادیر L (روشنی تا تاریکی)، a(قرمز تا سبز) و b (زرد تا آبی) تمام‌رنگ‌ها می-توانند تعریف شوند. این مقادیر (L,a^*,b^*) در کنترل رنگ محصولات کاغذی تولیدشده نیز کاربرد دارند [۱۶]. هدف از انجام این آزمایش بررسی و مقایسه تغییرات رنگی ایجادشده بر روی کاغذ پس از اعمال تیمارهای تهیه‌شده، قبل و پس از کهنه‌سازی است. اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه بر اساس ۳ فاکتور L,A,B دستگاه رنگ-سنج انجام می‌شود. به‌منظور ارزیابی تغییرات این فاکتورها در نمونه‌ها از رابطه زیر استفاده شد (فرمول ۱).

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

مقاومت کششی نمونه‌ها

جهت سنجش مقاومت کششی نمونه‌ها، قبل و بعد کهنه‌سازی، 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 حداکثر نیروی کششی نمونه‌ها برحسب نیوتن محاسبه شد و سپس بر اساس فرمول شماره ۲ که در استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان ملی استاندارد ایران ارائه‌شده است، میزان مقاومت کششی نمونه‌ها به دست آمد و نتایج حاصله در مقایسه با نتایج نمونه‌های شاهد موردبررسی قرار گرفت (فرمول ۲).

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

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

b عرض آزمونه (۱۵ میلی‌متر)

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

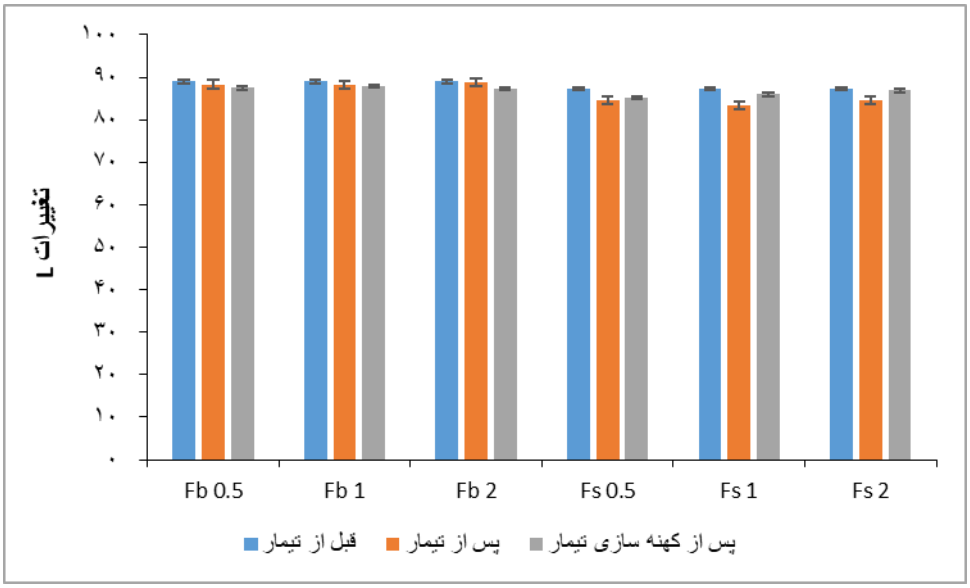
تعیین pH نمونه‌ها

تغییرات pH در نمونه‌های شاهد و نمونه‌های تیمار شده، قبل و بعد از کهنه‌سازی بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۱-۳۵۶۸، به‌صورت استخراج سرد و به‌وسیله دستگاه pH سنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه-گیری شد [۱۷].

نتایج و بحث

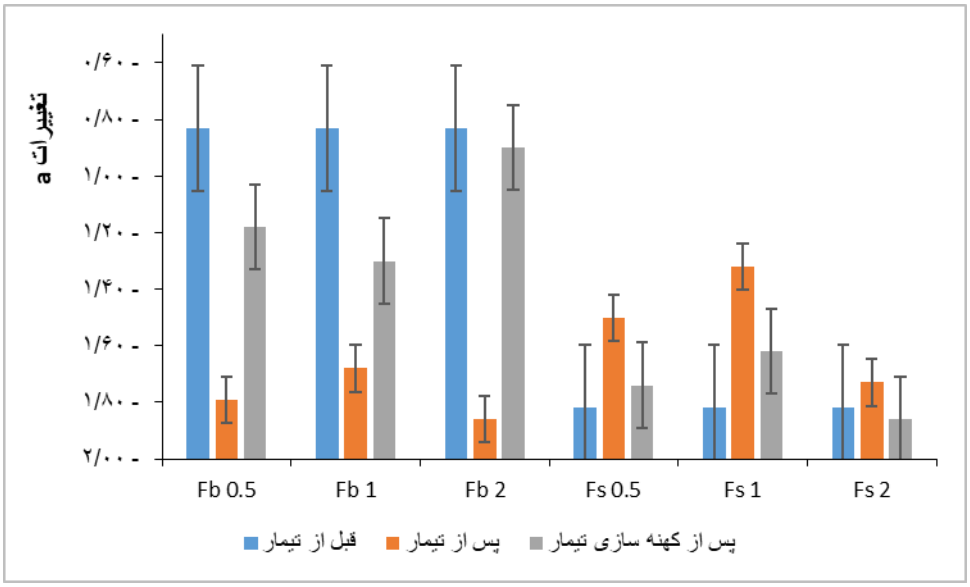
بررسی تغییرات رنگی

به‌منظور بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و پس از کهنه‌سازی، میانگین تغییر فاکتورهای L* a* b* هر نمونه محاسبه شد. تغییرات فاکتور L(روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها قبل از تیمار، پس از تیمار و پس از کهنه‌سازی تیمار در شکل ۲ نشان داده‌شده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، این تغییرات بیانگر مقدار جزئی کاهش در روشنی نمونه-های بدون آهار بعد از تیمار کردن آن‌ها توسط نانوالیاف سلولز است. نتایج بررسی این شاخص بعد از کهنه‌سازی نشان‌دهنده کاهش اندکی در روشنی نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل از کهنه‌سازی تیمار است. این نشان می‌دهد که افزودن نانوالیاف سلولز تأثیر چندانی بر کاهش روشنی نمونه‌های بدون آهار نداشته و تأییدکننده روشنی ماده است. در نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نیز پس از تیمار و پس از کهنه‌سازی تیمار روشنی نمونه‌ها به میزان اندکی کاهش‌یافته است.



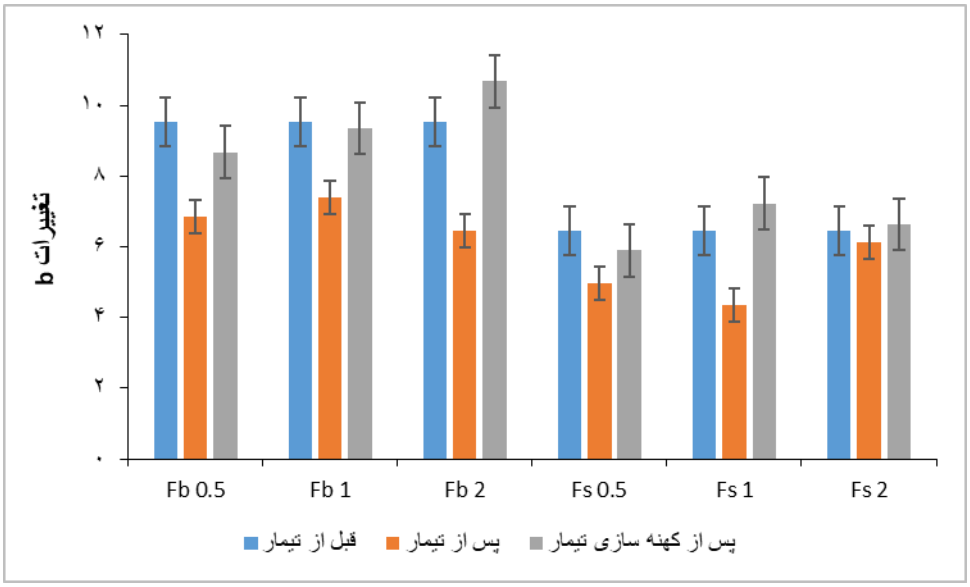
شکل ۲- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور L (روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها

دیگر فاکتور موردبررسی در تغییرات رنگی، فاکتور a* است که میزان تغییرات رنگی از سبز به قرمز را نشان می-دهد. تغییرات a* (سبز تا قرمز) نمونه‌ها در شکل ۳، ارائه گردیده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، میزان فاکتور a* پس از تیمار کردن نمونه‌های بدون آهار نسبت به مرحله قبل از تیمار کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده تمایل نمونه‌ها به سمت رنگ سبز و روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها است که نشان‌دهنده تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز در روشن شدن رنگ نمونه‌ها است. پس از کهنه‌سازی تیمار، فاکتور a* در نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل افزایش‌یافته است و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده است اما در مقایسه با مرحله قبل از تیمار کاهش‌یافته که نشان‌دهنده تمایل نمونه‌ها به سمت رنگ سبز و درنتیجه روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها می‌باشد. در نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از تیمار فاکتور a*مقداری افزایش‌یافته و پس از کهنه‌سازی تیمار به میزان کمی کاهش‌یافته است. به‌طورکلی پس از مرحله کهنه‌سازی فاکتور a* در نمونه‌های حاوی آهار نسبت به نمونه‌های بدون آهار کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها است. در پژوهشی کاربرد نانوالیاف سلولز باعث افزایش مقاومت به زرد شدن در برابر کهنگی ناشی از کاربرد این نانوالیاف شده است [۳]. در پژوهشی دیگر کاربرد دو نوع نانو سلولز (سلولز باکتریایی و نانوسلولز فیبریله شده) در تثبیت کردن کاغذهای شکننده با غلظت ۰/۵ و ۱٪ باعث روشن‌تر شدن رنگ کاغذ در مرحله قبل و پس از کهنه‌سازی شده است [۱۰].



شکل ۳- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور a (سبز تا قرمز) نمونه‌ها

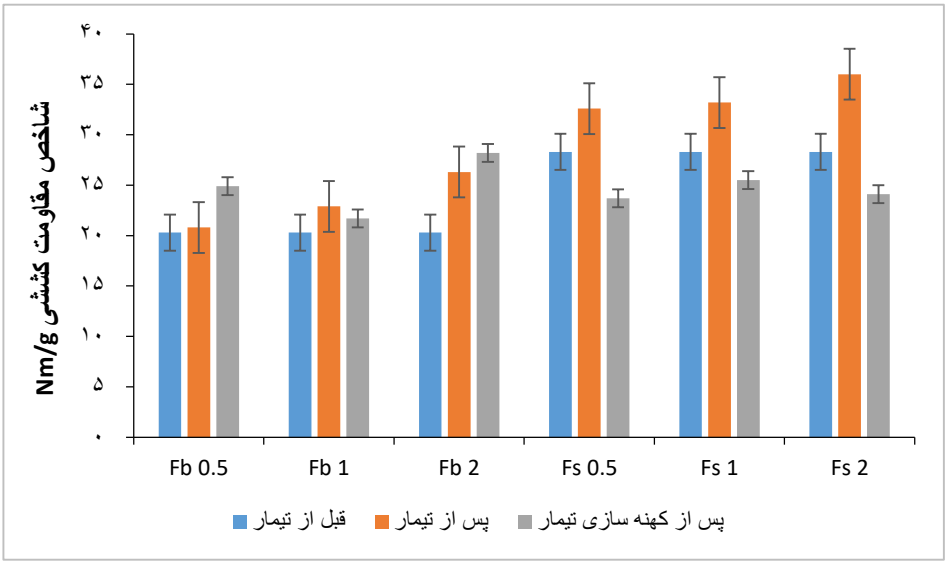
آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجادشده در نمونه‌ها بسیار واجد اهمیت است، تغییرات به وجود آمده در فاکتور b(زرد تا آبی) است. در بررسی این فاکتور از تغییرات رنگی همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نتایج حاکی از این است که فاکتور b بعد از تیمار نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها است. بعد از مرحله کهنه‌سازی تیمار، در هر دو گروه نمونه‌ها، فاکتور b نسبت به مرحله قبل افزایش‌یافته و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده و به سمت زرد شدگی تمایل پیداکرده است. البته میزان زرد شدگی بعد از کهنه‌سازی می‌تواند ناشی از تغییرات شیمیایی ایجادشده در کاغذ طی فرایند کهنه-سازی بوده باشد که این تغییرات شیمیایی همان اکسیداسیون سلولز است. گروه‌های اکسیدشده سلولز کروم وفورهای زردرنگ هستند و با افزایش اکسیداسیون و گروه کربونیل، رنگ زرد افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. به‌طورکلی تغییرات فاکتور b در نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نسبت به نمونه‌های بدون آهار کمتر بوده است که نشان می‌دهد تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌های حاوی آهار نشاسته شده است.



شکل ۴- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور b (زرد تا آبی) نمونه‌ها

مقاومت کششی

نتایج به‌دست‌آمده از آزمون مقاومت کششی نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان مقاومت کششی نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز در هر سه غلظت افزایش‌یافته است. مقاومت کششی در نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نسبت به نمونه‌های بدون آهار پس از تیمار به میزان بیشتری افزایش‌یافته است. در نمونه‌های بدون آهار پس از مرحله کهنه‌سازی مقاومت کششی نسبت به مرحله قبل افزایش‌یافته است. مقاومت کششی نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از مرحله کهنه‌سازی کاهش‌یافته است اما این کاهش نسبت به مقاومت کششی نمونه‌های بدون آهار ناچیز است. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به دلیل قرارگیری ماده تیمار و همچنین آهار نشاسته به‌صورت یک‌لایه بر روی کاغذ است که مقاومت را افزایش می‌دهد. در اثر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز، منطقه سطحی تماس الیاف و ماده، توسعه‌یافته که باعث بهبود چسبندگی الیاف- پلیمر، انتقال بهتر تنش به تیمار و بهبود خواص مکانیکی کششی شده است. به‌طورکلی تیمار باعث برهمکنش و اختلاط بهتر ماده تیمار و الیاف کاغذ شده و همین امر موجب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده و حتی از فرسایش مکانیکی و فیزیکی بیشتر کاغذ در طی گذر زمان ممانعت به عمل‌آورده است [۱۹]. 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 درنتیجه استحکام بالاتر شبکه الیاف می‌گردد (شکل ۵) [۲۰].

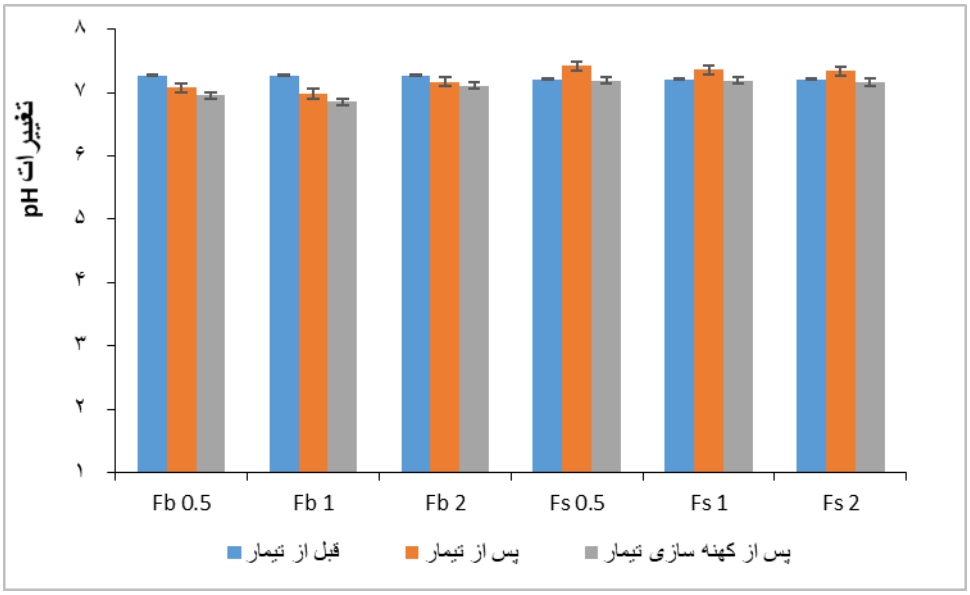


شکل ۵- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها

تغییرات pH

طبق شکل ۶، pH نمونه‌های بدون آهار نشاسته پس از تیمار در محدوده ۶/۹۸ تا ۷/۱۷ قرارگرفته است. پس از کهنه‌سازی نمونه‌های تیمار شده pH آن‌ها به مقدار جزئی کاهش‌یافته است. pH نمونه‌های حاوی آهار نشاسته پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز افزایش‌یافته است و در محدوده خنثی ۷/۳۶ تا ۷/۴۲ قرارگرفته است اما پس از کهنه‌سازی به مقدار جزئی کاهش‌یافته است. تیماردهی موجب افزایش جزئی pH نمونه‌های حاوی آهار شده است اما پس از کهنه‌سازی نمونه‌ها کاهش جزئی در میزان pH آن‌ها ایجادشده است بااین‌حال، نمونه‌ها همچنان دارای pH خنثی هستند. البته کاهش pH درنتیجه فرایند کهنه‌سازی تسریعی کاغذ، قابل پیش‌بینی است [۲۱]. با توجه به اینکه pH نمونه‌ها بعد از کهنه‌سازی در محدوده نزدیک به خنثی قرار دارد می‌توان نتیجه گرفت که این pH موجب جلوگیری از تخریب سلولز و اکسیداسیون

الیاف کاغذ شده و حتی پایداری خود را پس از کهنه‌سازی نیز حفظ کرده است. درنتیجه تیمار نانوالیاف سلولز توانسته است ذخیره قلیایی کافی در نمونه‌ها ایجاد نماید.



شکل ۶- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات pH نمونه‌ها

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر استفاده از نانوالیاف سلولز بر ویژگی‌های pH، رنگ سنجی و مقاومت کششی نمونه‌های کاغذی بدون آهار و حاوی آهار نشاسته موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از تیمار نمونه‌های حاوی آهار نشاسته با نانوالیاف سلولز، pH نمونه‌ها اندکی افزایش‌یافته است اما در نمونه‌های بدون آهار pH به مقدار جزئی کاهش‌یافته است. در هر دو گروه نمونه‌ها پس از کهنه‌سازی مقدار pH کاهش‌یافته است. بااین‌وجود pH هر دو گروه نمونه‌ها در محدوده خنثی قرارگرفته است. کاربرد این تیمار سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌های بدون آهار و نمونه‌های حاوی آهار نشاسته شده است و مقاومت کششی نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نسبت به نمونه‌های بدون آهار به میزان بیشتری افزایش‌یافته است. پس از مرحله کهنه‌سازی pH نمونه‌های حاوی آهار نشاسته نسبت به مرحله قبل مقداری کاهش‌یافته است. کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز در هر دو گروه نمونه‌ها باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها حتی پس از کهنه‌سازی نسبت به مرحله قبل از تیمار شده و تیمار پایداری خود را حفظ کرده است. همچنین تغییرات رنگی ایجادشده در نمونه-های حاوی آهار نشاسته نسبت به نمونه‌های بدون آهار کمتر بوده است.

منابع

[1] Hummert, E. Henniges, U., Potthast, A., 2013. Stabilisation Treatments with Aerosols: Evaluating the Penetration Behaviour of Gelatine and Methylcellulose. Restaurator, 34:134–171.

[2] Vinas, V., Vinas, R., 1992. Les tehniques traditionnelles de restauration: UN etude RAMP, UNESCO, Paris, 34.

[3] Zervos, S. Alexopoulou, I., 2015. Paper conservation methods: a literature review. Cellulose, 22(5): 2859-2897.

[4] Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpour, M., Sabet Jazari, A., 2017. Introducing and Comparing Methods for Consolidation of Paper records and Suggesting the Use of Cellulose Nano-Fibers for Conservation of such records. GANJINE-YE ASNAD, 26(4): 110-131. (In Persian).

[5] Hadilam, M., Afra, E., Yousefi, H., Ghasemian, A., 2012. 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. (In Persian).

[6] Aliniyay Lakani, S., Afra, E., 2011. Nanofiber Cellulose and its Application in Improving Paper Properties. First National Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, Islamic Azad University of Shahrood. (In Persian).

[7] Xu, Sh., Girouard, N., Schueneman, G., Shofner, M.L. and Meredith, J.C., 2013. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. Polymer Journal, 54 (24): 6589- 6598.

[8] Lopez-Suevos, F., Eyholzer, C., Bordeanu, N.and Richter, K., 2010. DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. Cellulose, 17 (2): 387-398.

[9] Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. Nanocellulose Films in Art Conservation. Paper Conservation, 18(1): 18-29.

[10] Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. A New Mending Material: Nanocellulose Film. Journal of Paper Conservation, 18(1): 36-37.

[11] Volke, L., Ahn, K., Hahner, U., Gindl-Altmutter, W., Potthast, A., 2017. Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. Heritage science, 5(23): 2-17.

[12] 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).

[13] Jonhed, A., 2006. Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper. Karlstad University Studies.

[14] Biricik, Y., Sonmez, S., Ozden, O., 2011. Effects of Surface Sizing with Starch on Physical Strength Properties of Paper. Asian Journal of Chemistry, 23(7): 3151-3154.

[15] 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.

[16] Holik, H., 2006. Handbook of paper and board, John Wiley & Sons, 32p.

[17] 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).

[18] Rosenau, Th., Potthast, A., Krainz, K., Yoneda, Y., Dietz, Th. and French, A., 2011. Chromophores in cellulosics, VI. First isolation and identification of residual chromophores from agedcotton linters, Springer Science Business Media, 18(4): 1623–1633.

[19] Ansari, N., 2008. Principles and theories physical tests on fibers and textile, 1st Ed., Amirkabir University, Tehran, 83p. (In Persian).

[20] Hassan, E.A., Hassan, M.L. and Oksman, K., 2011. Improvement of paper sheets properties of bagasse pulp with microfibrillated cellulose isolated from xylanase treated bagasse. Wood and Fiber Science, 43(1): 1-7.

[21] Ariafar. A., Samanian. K. and Afsharpour. M., 2015. Optimization of CMC against microorganism factors with nanoparticles Titanium Deoxide using for promotion of this polymer quality protection in restoration of paper document. Ganjineh Asnad Journal, 25: 116-140. (In Persian).

The effect of cellulose nanofibers on the function of starch sizing used in historical paper relics

Abstract

This study aimed to evaluate cellulose nanofibers and study the effects of these material on starch sizing as the most commonly used sizing in historical paper relics and its use as strength enhancer to restore tensile strength and durability. This research was conducted by analytical comparisons method and samples were collected by experiments related to research topics such as pH measurement, calorimetric and the measurement of tensile strength of the samples. In this study, treatment of cellulose nanofibers with weight percentages of 0.5, 1 and 2%, was prepared as a suspension with water and used to treat the samples containing starch sizing and without it. The results showed that the tensile strength of non-sizing and starch- sizing samples increased after treatment but after aging, the tensile strength of the samples containing starch-sizing decreased slightly. The highest tensile strength after treatment was observed for samples containing starch sizing with 2% treatment at 36 Nm/g and after aging, for non-sizing samples with 2% treatment at 28.2 Nm/g. PH value of non-sizing samples after treatment ranged from 6.98 to 7.17 and after aging, it still remained within the neutral range of 6.85 to 7.11. pH of samples containing starch sizing after treatment was within the neutral range from 7.36 to 7.42 and after aging also remained within the range of 7.16 to 7.19. Examination of the color changes of the samples showed that after treatment of non-sizing and starch- sizing samples, the color of the samples is brighter. After the aging, the color of both groups of samples became darker and it tends to yellowing. However, the color changes in the samples containing starch sizing was less than the non-sizing samples.

Keywords: cellulose nanofibers, historical paper relics, starch sizing.

K. dadmohamadi[1*]
M. mohamadi achacheloei[2]
M. T. jafrai[3]

[1] PhD student, Art university of Isfahan, Faculty of conservation and restoration, Iran

[2] Assistant Professor, Art university of Isfahan, Faculty of conservation and restoration, Iran

[3] Associate Professor, Isfahan University of technology, Faculty of Chemistry, Iran

Corresponding author:
k.dadmohamadi@yahoo.com

Received: 2019/12/09
Accepted: 2020/09/11