تأثیر کهنگی حرارتی و حرارتی رطوبتی بر ویژگی‌های کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان

مهرداد صدقی[۱]
احمدرضا سرائیان[۲*]
الیاس افرا[۳]
هدایت الله امینیان[۴]
مریم افشارپور[۵]

[۱] دانشجوی دکتری دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

[۲] دانشیار دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

[۳] دانشیار دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

[۴] استادیار دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه گنبدکاووس، ایران

[۵] استادیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

مسئول مکاتبات:
saraeyan@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۰۳

چکیده

کاغذ به خاطر ویژگی‌های ساختاری خود به‌تدریج توسط عوامل مخرب مختلفی به‌ویژه هیدرولیز اسیدی تخریب می‌شود. به همین دلیل اسیدزدایی از کاغذهای باارزش قدیمی به‌منظور توقف و خنثی کردن این فرایند و نیز اعمال تیمارهای استحکام‌بخشی برای تقویت کاغذهای تخریب‌شده ضروری است. در این پژوهش برای اسیدزدایی کاغذ و تقویت بافت آن با استفاده از پراکنده‌سازی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان در اتانول، یک نانو پوشش بر روی سطوح کاغذ نمونه اعمال شد. همچنین به‌منظور بررسی تأثیر تیمار اسیدزدایی و مقاوم‌سازی، نمونه‌ها در معرض کهنگی حرارتی و کهنگی حرارتی - رطوبتی قرار گرفتند و مقدار pH، مقاومت به تا شدن و روشنی کاغذهای تیمارشده، قبل و بعد از کهنگی موردسنجش قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی ویژگی‌های شیمیایی، مکانیکی و فیزیکی کاغذهای تیمار شده قبل و بعد از کهنگی نشان داد که استفاده از نانو ذرات هیدروکسید کلسیم منجر به افزایش قلیائیت کاغذ و بهبود درجه روشنی آن شد و استفاده از نانوکیتوزان در ترکیب با نانوهیدروکسید کلسیم نیز موجب بهبود خواص مکانیکی کاغذهای تیمار شده گردید. بعد از کهنگی حرارتی-رطوبتی، مقاومت کاغذهای تیمار شده حاوی نانوکیتوزان افت بیشتری پیدا کرد. همچنین ازنظر خواص ظاهری نیز کاغذهای تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم در قیاس با کاغذ شاهد و کاغذ تیمارشده با ترکیب نانوهیدروکسید کلسیم نانوکیتوزان، از پایداری بیشتری برخوردار بود.

واژگان کلیدی: اسیدزدایی کاغذ، نانو، هیدروکسید کلسیم، کیتوزان، کهنگی تسریعی.

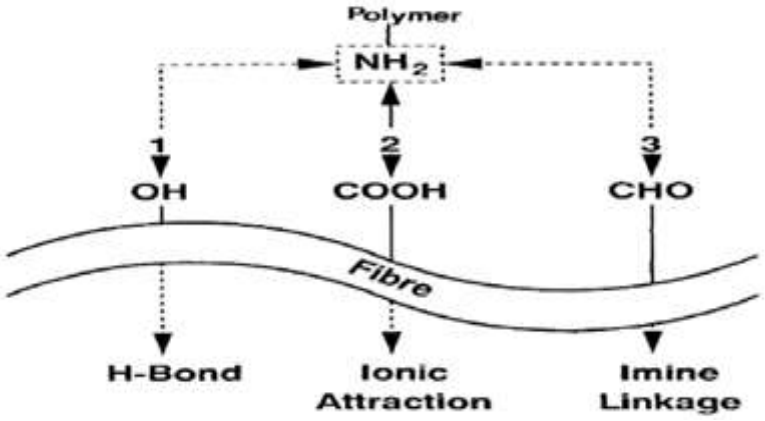
مقدمه

کاغذ در درازمدت تحت تأثیر عوامل درونی (pH، یون‌های فلزی، لیگنین، محصولات مخرب) و عوامل خارجی (گرما، رطوبت، گازهای آلوده) به‌تدریج تخریب می‌شود. از مهم‌ترین عوامل تخریب کاغذهای قدیمی می‌توان به هیدرولیز اسیدی و اسیدی شدن کاغذ اشاره کرد [۱-۶]. هیدرولیز اسیدی منجر به گسست زنجیره‌های پلیمری سلولزی و تجزیه و تخریب کاغذ در یک‌روند ممتد

و متوالی می‌شود. تغییر شکل و از دست دادن مقاومت کاغذ باعث می‌شود بافت آن تا حدی ضعیف شود که حتی با تماس دست، ساختار آن از بین رفته و متلاشی شود [۲]. بهترین راه برای متوقف کردن واکنش‌های چرخه‌ای تسریع شده اسیدی، خنثی‌سازی اسید و فراهم آوردن شرایط قلیایی ملایم از طریق واکنش با ترکیبات قلیایی است [۷]. این کار از طریق تیمار اسیدزدایی انجام گرفته و افزایش pH، خنثی‌سازی اسیدها، افزایش ذخیره قلیایی و جلوگیری از اسیدی شدن مجدد کاغذ با خارج نمودن مواد نامطلوب از کاغذ؛ از اهداف اسیدزدایی به شمار می‌روند [۸]. البته قلیائیت بالا هم ممکن است موجب تخریب قلیایی گردد [۹]. در اسیدزدایی کاغذ، استفاده از نانو ذرات قلیایی کارایی زیادی دارد چراکه این ذرات سطح ویژه بزرگ‌تری داشته و می‌توانند برای واکنش با گروه‌های اسیدی در دسترس باشند و از ظرفیت بیشتری برای خنثی‌سازی برخوردار باشند [۱۰]. به‌علاوه، نانو ذرات توانایی بیشتری برای نفوذ به داخل شبکه الیاف سلولزی داشته، در تمام ضخامت کاغذ می‌توانند پخش شوند و به همین دلیل، بر روی کاغذ سفیدک بر جای نگذاشته و به لحاظ بصری تأثیر منفی بر روی کاغذ نمی‌گذارند [۷]. هیدروکسید کلسیم ماده مؤثری برای اسیدزدایی از کاغذ است و در تیمارهای اسیدزدایی آبی به‌طور گسترده استفاده می‌شود؛ اما تیمار آبی بر روی کاغذهای دارای رنگ و جوهرهای حساس به آب قابل‌استفاده نیست. ذرات هیدروکسید کلسیم در حلال‌های الکلی نیز به‌خوبی پراکنده نشده و از این ترکیب نمی‌توان به‌طور مؤثری در روش‌های غیرآبی بهره برد؛ اما اگر از هیدروکسید کلسیم در ابعاد نانو برای اسیدزدایی استفاده شود، می‌توان این نانوذره‌ها را در حلال‌های مختلف آلی پراکنده نمود و جهت اسیدزدایی در روش‌های غیرآبی استفاده کرد [۱۱]. در روش‌های غیرآبی، معمولاً از الکل‌های آلیفاتیک با زنجیره کوتاه (نظیر اتانول) استفاده می‌شود، زیرا کشش سطحی کمتری نسبت به آب داشته، در تیمار اسیدزدایی از سرعت خشک شدن بالاتری برخوردارند و برخلاف روش‌های آبی، هنگام خشک شدن موجب چروک‌خوردگی کاغذ نمی‌شوند. همچنین استفاده از حلال‌های الکلی سبب واکشیدگی سلولز و نفوذ بهتر عوامل قلیایی به درون الیاف می‌گردد [۷ و ۱۱]. هرچند هدف از افزایش pH کاغذ در تیمارهای اسیدزدایی فراهم کردن محیط قلیایی ملایم برای توقف و خنثی‌سازی اسیدیته و جلوگیری از تشکیل محصولات مخرب است اما در درازمدت، ظرفیت بافرکنندگی کاغذ از مقدار pH آن مهم‌تر است. به این معنی که کاغذ باید حاوی مقداری پرکننده کربنات کلسیم برای جلوگیری از اسیدی شدنِ آتی در برابر عوامل اسیدی، آلاینده و اکساینده باشد [۱۲].

اسیدزداهای متداول pH کاغذ و ذخیره قلیایی را افزایش می‌دهند اما کاغذ تخریب‌شده را تقویت نمی‌کنند. به همین خاطر بعد از اسیدزدایی از کاغذ تخریب‌شده، معمولاً یک مرحله فرایند مقاوم‌سازی کاغذ اعمال می‌شود. چنانچه عامل اسیدزدا با عاملی استحکام‌بخش مرسوم از جنس سلولز همراه باشد امکان انجام اقدامات حفاظتی را به نحو بهتری مهیا می‌سازد. استفاده از مشتقات سلولز که ازنظر ساختاری به سلولز شباهت دارند در حفاظت و تقویت نمونه‌ها امری متعارف است [۱، ۲، ۵، ۶، ۱۰ و ۱۳].

یکی از پلیمرهای طبیعی که شباهت زیادی به سلولز دارد کیتوزان است و درنتیجه واکنش حذف گروه استیل از کیتین به دست می‌آید [۱۴]. شباهت ساختاری مولکولی کیتوزان با سلولز سبب شده است که کیتوزان با سلولز سازش‌پذیری خوبی داشته باشد [۱۳] و درنتیجه پیوندهای هیدروژنی، یونی و پیوند کووالانسی بین کیتوزان و سلولز تشکیل می‌شود (شکل ۱). پیوند هیدروژنی به‌وسیله گروه‌های آمینی تشکیل می‌شود. این پیوند کاملاً ضعیف است و زیاد در مقاومت تر شرکت نمی‌کند. پیوند یونی بین یون‌های کربوکسیل سلولز و گروه‌های کاتیونی آمینی تشکیل می‌شود. پیوند کووالانسی که پیوند آمینی است، از طریق واکنش گروه‌های آمینو اول کیتوزان با گروه کربونیل سلولز تشکیل می‌شود. نوع دیگر پیوند کووالانسی بین گروه‌های آمینو اول کیتوزان و گروه‌های آلدهید الیاف سلولزی تشکیل می‌شود [۱۴].



شکل ۱- پیوندهای بین کیتوزان و الیاف سلولزی [۱۴]

با توجه به ویژگی‌های کیتوزان و شباهت ساختاری آن با سلولز، از کیتوزان در تیمارهای حفاظتی کاغذ نیز استفاده می‌شود [۱۵]. کیتوزان می‌تواند به‌عنوان عامل افزایش مقاومت در تیمارهای اسیدزدایی استفاده شده و منجر به مقاوم‌سازی و استحکام کاغذهای قدیمی گردد [۱۶- ۱۳]. Ponce-Jimens و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که تیمار کاغذ با نمک‌های اسیدی کیتوزان مقاومت به قارچ را افزایش می‌دهد اما مقاومت کاغذ، سفیدی و pH استخراجی در مقایسه با استفاده از مشتقات سلولزی کاهش می‌یابد همچنین Basta (۲۰۰۳) گزارش کرد هنگامی‌که تیمار با محلول اسیدی کیتوزان با رسوب سالیسیلات سدیم همراه می‌شود، مقاومت کاغذ در کهنگی به علت خنثی‌سازی اسیدها افزایش می‌یابد [۱۶]. Vizárová و همکاران (۲۰۰۸) عملکرد سیستم سه‌گانه‌ای از کیتوزان، متیل هیدروکسی اتیل سلولز و نشاسته کاتیونی را در محلول آبی بی‌کربنات کلسیم بررسی کردند و نتایج نشان داد این سیستم پلیمری سه‌گانه منجر به تثبیت و مقاوم‌سازی خوبی در نمونه‌ها گردید [۱۵]. Ardelean و همکاران (۲۰۰۹) برای اصلاح ساختار کیتوزان از کربوکسی متیل کیتوزان در تقویت کاغذهای قدیمی استفاده کرده و عنوان کردند اصلاح ساختاری کیتوزان و تهیه کربوکسی متیل کیتوزان موجب افزایش حلالیت آن در محیط آبی شده و کاغذهای تیمار شده گرچه از مقاومت خوبی برخوردار بودند، اما مقاومت کششی و ترکیدگی کاغذهای تیمار شده در مقایسه با کاغذهای تیمار شده با کربوکسی متیل سلولز بالاتر نبود. همچنین، کیتوزان می‌تواند در هر دو موقعیت گروه آمینو و هیدروکسیل اصلاح‌شده و در زمینه حفاظت کاغذ کاربردهای جدیدی پیدا کند که شامل قابلیت انحلال در pH کمتر از خنثی است [۱۳]. نتایج Ciolacu و همکاران (۲۰۱۷) نیز نشان داد که پوشش‌دهی با کربوکسی متیل کیتوزان و کیتوزان نوع چهارم منجر به بهبود خواص مقاومتی کاغذ (مقاومت به تا شدن و مقاومت کششی) شده و آلکیل کیتوزان هرچند تأثیر کمتری بر روی شاخص‌های مقاومتی داشته اما ممانعت بسیار خوبی در برابر آب از خود نشان داد. درمجموع مشتقات کیتوزان می‌تواند به‌عنوان موادی با کارایی‌های متعدد در حفاظت کاغذ مورداستفاده قرار گرفته و بر محدودیت‌های فعلی مشتقات سلولزی که در مرمت کاغذ مورداستفاده قرار می‌گیرند، فائق آید [۱۶].

برای بررسی تأثیر تیمارهای اسیدزدایی و استحکام‌بخشی کاغذ، آزمون‌های کهنگی برای تعیین ماندگاری کاغذ، سرعت تخریب آن و پیش‌بینی تأثیر درازمدت تیمارهای حفاظتی انجام می‌شوند [۴-۲ و ۱۲]. طی کهنگی، مقاومت به تا شدن نسبت به سایر مقاومت‌ها از حساسیت بیشتری برخوردار است [۲]. تخریب کاغذ در کهنگی با تغییرات غیرقابل‌بازگشت خواص مکانیکی، شیمیایی و بصری کاغذ آغاز شده و حرارت و رطوبت نسبی بالا به‌خصوص در کاغذهای اسیدی شده منجر به کاهش مقاومت به تاشدن می‌شود [۱۷]. استفاده از ترکیبات قلیایی به‌منظور اسیدزدایی تأثیر پیچیده‌ای بر مقاومت کاغذ دارد و می‌تواند موجب تقویتِ مناطق تضعیف‌شده کاغذ و بهبود پیوندهای آن‌ها گردد [۶]. برخی محققین بین افت سلولز درجه پلی‌مریزاسیون و کاهش مقاومت کاغذ به‌عنوان نتیجه‌ای از کهنگی تسریع شده روابطی گزارش کردند، بااین‌حال، در برخی موارد افت

مقاومت ممکن است ناشی از یک عامل دیگر باشد؛ مثلاً سفتی الیاف که طی خشک شدن و شرایطی که pH کاهش می‌یابد، مقدار آن بیشتر هم می‌شود [۲].

طی کهنگی خصوصیات بصری کاغذ و سلولز تحت تأثیر قرار می‌گیرند در کهنگی تسریع شده، درجه روشنی و نیز سفیدی (مقدار L) در سیستم CIE L*a*b کاهش می‌یابند درحالی‌که زردی و *b (تمایل به زرد شدن) و *a (تمایل به قرمزی) در سیستم CIE L*a*b افزایش می‌یابند [۴]. روشنی برای سنجش کهنگی کاغذهای قدیمی بسیار مناسب است زیرا تغییر در رنگ کاغذ براثر کهنگی یا تخریب حرارتی در نواحی آبی و بنفش طیف بیشترین مقدار را داراست [۱۸]. طی کهنگی تسریع شده، زرد شدن کاغذ می‌تواند ناشی از گروه‌های کربونیل و بیانگر اکسیداسیون باشد [۷ و ۱۹]. استفاده از کلسیم در اسیدزدایی تأثیر مثبتی بر روی درجه روشنی دارد. کلسیم موجود در نانوهیدروکسید کلسیم، در اثر کهنگی با CO_2 ترکیب شده و کربنات کلسیم شکل می‌گیرد که علاوه بر ایجاد ذخیره قلیایی، تأثیر مثبتی بر روی بهبود خواص ظاهری کاغذ دارد [۴، ۷ و ۱۱]. کربنات کلسیم نسبت به الیاف کاغذ نور بسیار بیشتری منعکس می‌کند و منجر به افزایش درجه روشنی می‌گردد [۱۸ و ۱۹]. استفاده از کیتوزان نیز به‌خصوص بعد از تیمار گرمایی منجر به کاهش درجه روشنی می‌شود [۲۰].

با توجه به اهم موارد ذکرشده، در این تحقیق به‌منظور اسیدزدایی کاغذ و افزایش کارایی آن از پراکنده‌سازی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم در حلال الکلی (اتانول) استفاده شده و برای تقویت کاغذ نیز از نانوکیتوزان استفاده شد و نتایج حاصله با کاغذ عاری از مواد اسیدزدا و استحکام‌بخش مقایسه شد تا تأثیر اسیدزدایی و استحکام‌بخشی بررسی شود. همچنین برای ارزیابی ماندگاری و دوام تیمارها آزمون کهنگی حرارتی و حرارتی- رطوبتی نیز بر روی نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده انجام شد تا پس از کهنگی، میزان کارایی تیمارهای انجام‌شده با بررسی قلیائیت، مقاومت کاغذ و خواص بصری آن مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

کاغذ

با توجه به‌احتمال اینکه آزمایش مستقیم تیمارهای اسیدزدایی 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 مورداستفاده قرار می‌گیرند. به همین خاطر در این تحقیق از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ بدون مواد افزودنی و به دلیل خلوص بالای سلولز آن استفاده شد [۷، ۱۰ و ۱۹].

نانو مواد: نانو ذرات هیدروکسید کلسیم توسط شرکت مبنا (مشاوران به آور نانوی امید) با روش پایین به بالا یا به عبارتی رسوب‌دهی به‌صورت زیر تولید شده بود. ابتدا ۰/۲ گرم از پودر ژلاتین (محصول شرکت Merck آلمان، کد محصول ۱۰۴۰۷۸) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و برای مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. ۴/۴۱ گرم از پودر کلرید کلسیم به‌آرامی به محلول ژلاتین افزوده شد و محلول برای مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم به‌صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد تا رنگ محلول از بی‌رنگ به شیری‌رنگ تغییر کند. محلول حاصله برای مدت یک ساعت هم زده شد. رسوبات شیری‌رنگ نهایی سانتریفیوژ شده و برای زدودن کلرید، هیدروکسید سدیم و ناخالصی‌های آلی، چندین بار با آب مقطر شسته شد و نهایتاً برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. نانو کیتوزان نیز از کیتوزان به‌دست‌آمده از کیتین توسط شرکت نانو نوین پلیمر به روش زیر تهیه شد. محلول رقیق ۱٪ پودر کیتوزان طی سه مرحله در دستگاه سوپرآسیاب ژاپنی (مدل MKCA6-2 شرکت Masuko Sangyo) با دور موتور ۱۸۰۰rpm آسیاب شد. کلیه نانو مواد تهیه‌شده در این پژوهش با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر و ضخامت کمتر از ۳۰ نانومتر، در محدوده نانومتری قرار داشتند.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورداستفاده در تیمار اسیدزدایی و مقاوم‌سازی کاغذ

مواد شیمیایی	شرکت سازنده	روش تهیه
نانوهیدروکسید کلسیم	شرکت مبنا (مشاوران به آور نانوی امید)	روش پایین به بالا (رسوب‌دهی)
نانوکیتوزان	شرکت نانو نوین پلیمر	تهیه‌شده از کیتوزان به‌دست‌آمده از کیتین، با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب
اتانول (۹۶٪)	شرکت کارخانه‌ها شبنم کرمان	---

برای پراکنده‌سازی، نانو ذرات به اتانول افزوده شده و با استفاده از همزن مغناطیسی (استیرر) در حلال پراکنده شدند. نسبت‌های مختلف پراکنده‌سازی در اتانول موردسنجش قرار گرفت و نسبت بهینه با ترکیب ۰/۰۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول انتخاب شد. با توجه به مشاهدات تجربی و در نظر گرفتن زمان ۱۰، ۱۵،۲۰ و ۲۵ دقیقه، نهایتاً زمان ۲۰ دقیقه برای پراکنده‌سازی در نظر گرفته شد. همچنین با توجه به اینکه نانوکیتوزان به‌صورت ژل (۲/۵٪) تهیه شده بود، پس از تعیین نسبت بهینه، با غلظت ۱۶ گرم در ۱۰۰ سی‌سی مورداستفاده قرار گرفت [۱۳]. تیمارهای اسیدزدایی بر روی کاغذ واتمن شماره ۱ با استفاده از شیوه غوطه‌وری انجام گرفت تا نفوذ ماده اسیدزدا به کاغذ به‌طور یکنواخت صورت گیرد. به‌منظور ایجاد شرایط یکسان در تیمار اسیدزدایی، زمان غوطه‌وری برای تمام نمونه‌ها ۶۰ ثانیه در نظر گرفته شد.

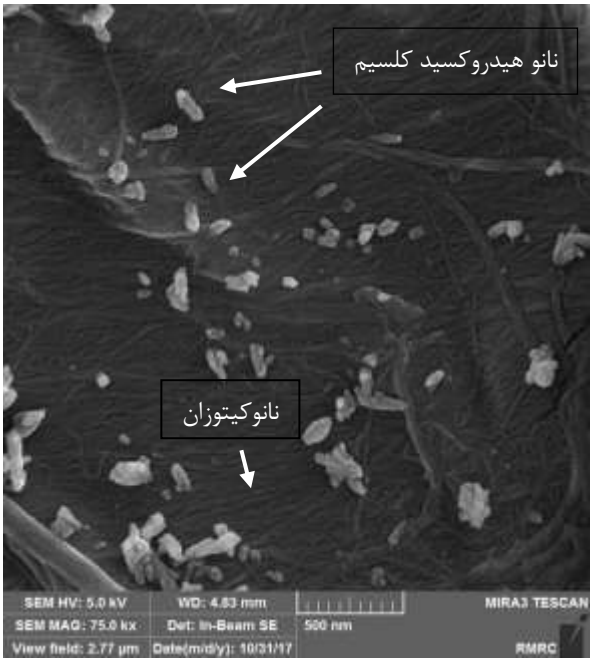
سنجش pH سطح کاغذ مطابق با استاندارد T 529 om-99 و با استفاده ازpH سنج مدلMethrom-826 مجهز به الکترودهای مسطح انجام شد [۷، ۱۰ و ۱۹]. آزمون کهنگی حرارتی مطابق با استاندارد ISIRI 4706 و به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه‌ها انجام شد. آزمون کهنگی حرارتی رطوبتی نیز به‌منظور تعیین تأثیر کهنگی بر خواص کاغذ مطابق با استاندارد ISIRI 4706در گرمخانه با قابلیت تنظیم دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۶۵ درصد، به مدت ۲۴۰ ساعت انجام شد.

برای مشاهده توزیع نانوذرات در کاغذها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE- SEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. برای تعیین تأثیر تیمارهای اسیدزدایی و کهنگی بر گروه‌های عاملی کاغذهای تیمار شده، از آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل پرکین المر XR1 استفاده شد. برای بررسی تأثیر اسیدزدایی و آزمون‌های کهنگی بر روی کاغذهای تیمار شده (و تیمار نشده)، مقاومت به تا شدن طبق استاندارد T 511 om-02 و با استفاده از دستگاه MIT کمپانی Tinus Olsen انجام شد و برای ارزیابی روشنی کاغذها نیز از دستگاه کالرمتر Elrepho 070 کمپانی L& W استفاده شد. تجزیه‌وتحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS و آنالیز واریانس یک‌طرفه و درنهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن [در سطح ۵ درصد ($p<۰/۰۵$)] انجام شد.

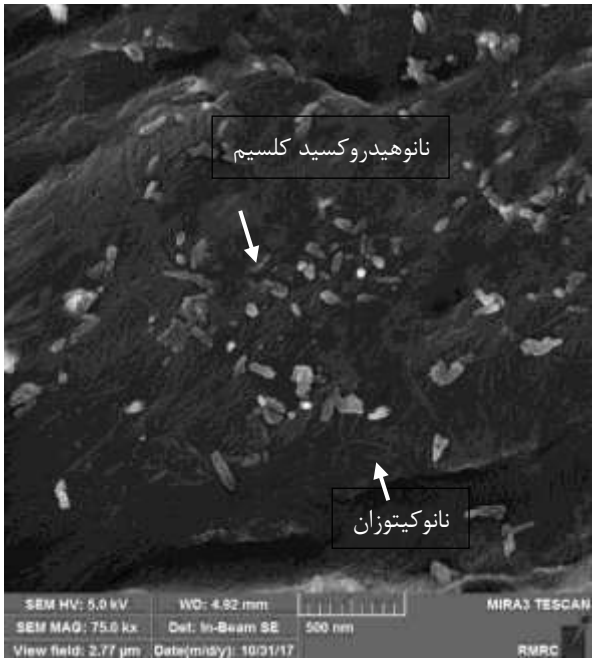
نتایج و بحث

تیمار اسیدزدایی

در شکل ۱ تصویر FESEM کاغذهای تیمار شده و توزیع نانو مواد مشاهده می‌شود و همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، نانو مواد مورداستفاده با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر در یک بُعد خود، در محدوده نانو قرار دارند.



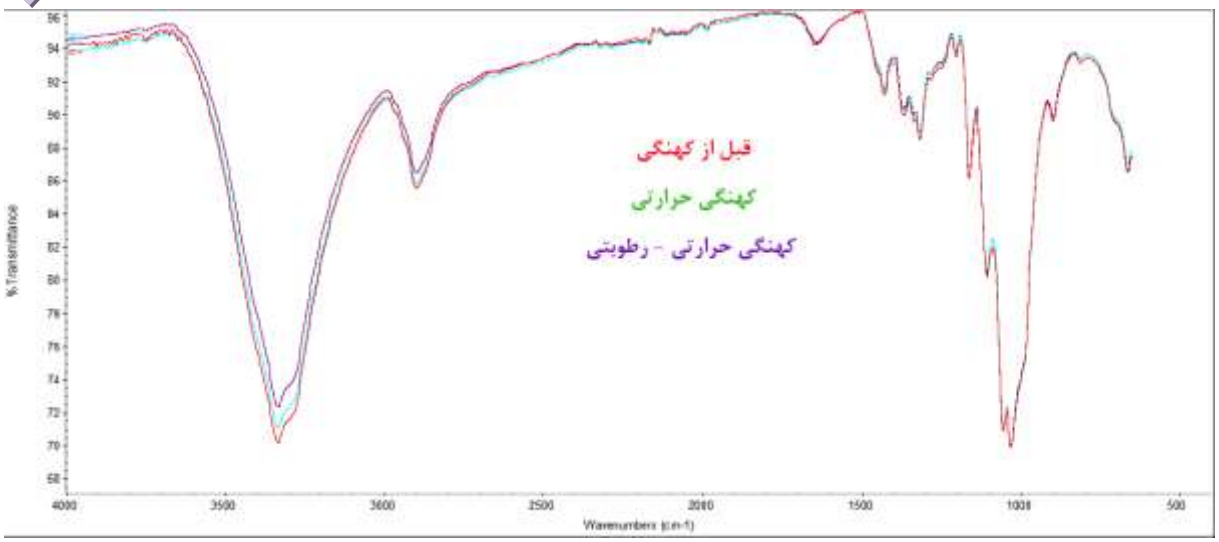
الف



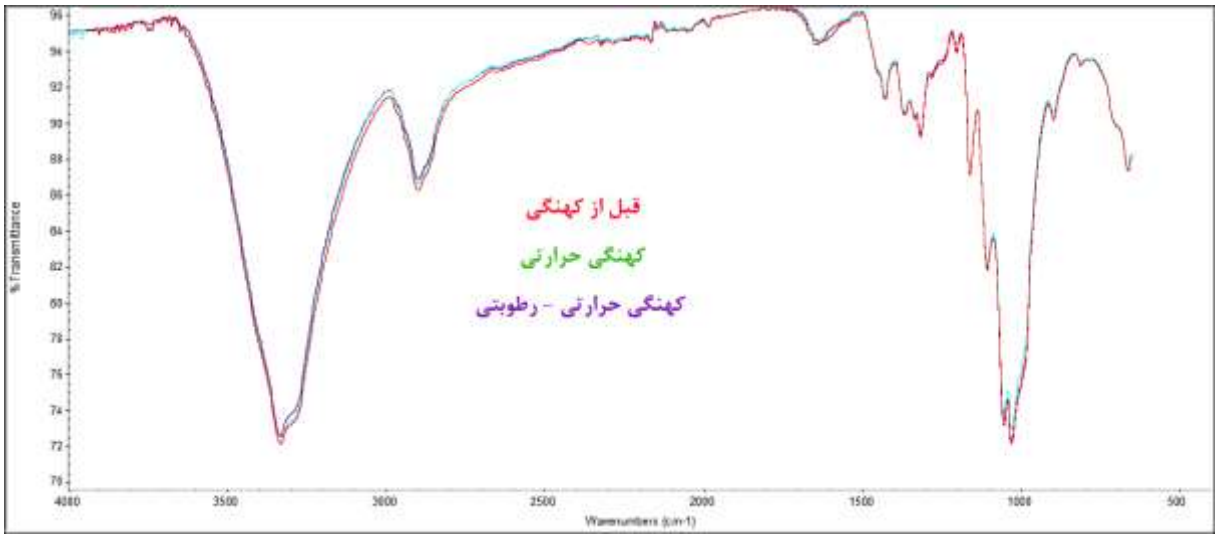
ب

شکل ۱- الف) کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم، ب) کاغذ تیمارشده با نانوهیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان

طیف‌های FTIR: تحلیل FTIR نمونه‌های کاغذی معمولاً پیچیده است زیرا کاغذ وابستگی زیادی به رطوبت دارد [۱۱ و ۱۹]. در محدوده cm^{-1} ۱۵۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰ تأثیر تیمارهای کهنگی بر روی کاغذ بهتر مشاهده می‌شود. مشاهده پیک در cm^{-1} ۱۷۳۰ می‌تواند ناشی از گروه کربونیل یا کربوکسیل باشد و پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰ را می‌توان به گروه‌های کربوکسیل نسبت داد. بااین‌حال، نوار آب جذب‌شده و آب پیوندیافته (بین cm^{-1} ۱۶۳۵ و cm^{-1}۱۶۷۰) گاهی اوقات می‌تواند خیلی پهن شده و نوارهای گروه‌های کربونیل را بپوشاند. همچنین با توجه به اینکه طی کهنگی، هیدروکسید کلسیم در ترکیب با دی‌اکسید کربن منجر به تشکیل کربنات کلسیم می‌شود، ممکن است پیک مربوط به کربنات در cm^{-1} ۱۴۴۰ توسط O-H خمشی سلولز پوشانده شود [۱۱]. پیک جذبی در محدوده cm^{-1} ۳۳۰۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل آزاد مولکول سلولز و پیک جذبی در محدوده cm^{-1} ۲۹۰۰-۲۹۵۰، مربوط به کشش گروه‌های C-H سلولز، پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۰۵۹ مربوط به کشش پیوندهای C-O در پیوندهای گلیکوزیدی C-O-C سلولز بوده و پیک موجود در محدوده cm^{-1} ۱۶۴۰-۱۶۵۰، احتمالاً مربوط به آب جذب‌شده توسط بخش‌های بلورین سلولز است [۱۹]. مشاهده طیف‌های FTIR نمونه‌های تیمار شده، قبل و بعد از کهنگی در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نشان می‌دهد که پیک مربوط به گروه کربونیل توسط آب پیوندیافته پوشانده شده است [۱۱ و ۱۹]. پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد مولکول سلولز در محدوده cm^{-1} ۲۴۰۰ تا ۳۴۰۰ نشان می‌دهد که بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی – رطوبتی از مقدار هیدروکسیل آزاد کاسته شده و این امر احتمالاً ناشی از اکسیداسیون گروه هیدروکسیل و تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک و تولید اسیدهای ضعیف است [۱۹]. با توجه به کاهش پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۰۵۹ (ارتعاش کششی C-O در پیوندهای گلیکوزیدی C-O-C سلولز)، افزایش گسست پیوند گلیکوزیدی در زنجیر سلولز در کاغذ شاهد نسبت به کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم و نانوهیدروکسید کلسیم همراه با نانوکیتوزان مشهود است.

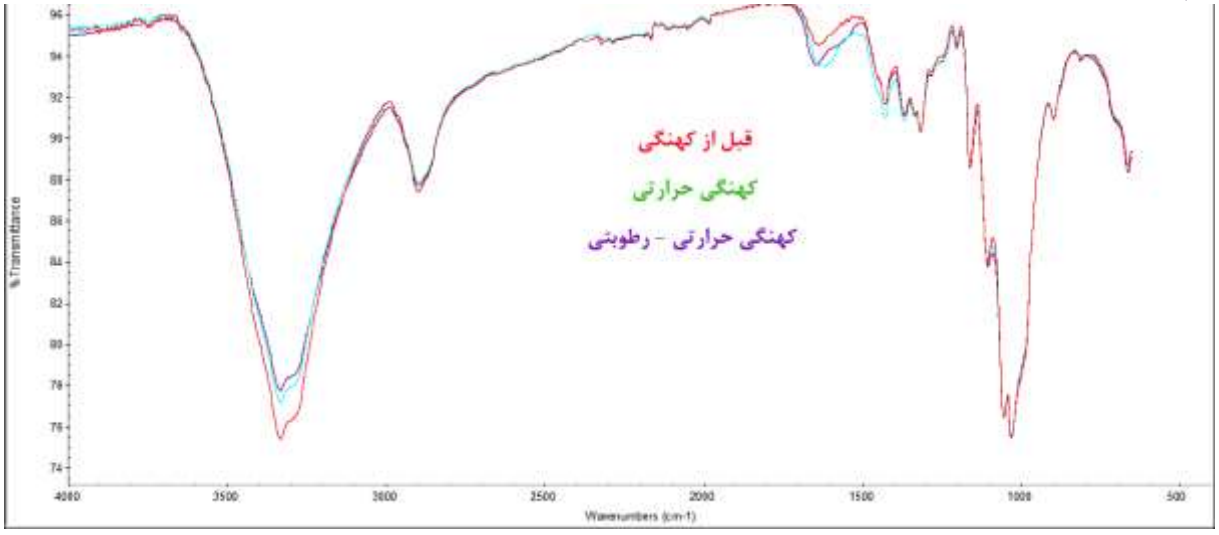


شکل ۲- طیف FTIR کاغذ شاهد قبل و بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی - رطوبتی

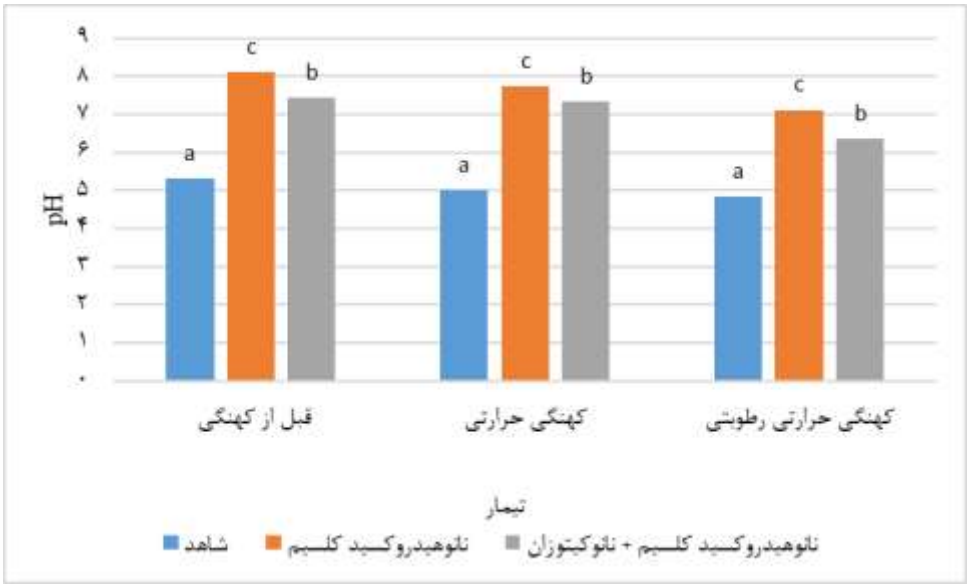


شکل ۳- طیف FTIR کاغذ تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم قبل و بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی - رطوبتی

pH کاغذ: در شکل ۵ مقدار pH کاغذهای تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم و نیز کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم همراه با نانوکیتوزان در مقایسه با کاغذ شاهد (تیمار نشده) مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد که قبل از کهنگی بین pH کاغذهای تیمارشده و کاغذ شاهد در سطح ۹۵٪ اختلاف معناداری وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، وجود نانو ذرات کلسیم منجر به افزایش pH کاغذها شده است [۲، ۵-۷ و ۱۱]. استفاده از کیتوزان در ترکیب با هیدروکسید کلسیم، به میزان اندکی بر روی مقدار pH کاغذ تأثیر گذاشته است [۱۶]. همچنین شکل ۵ تأثیر تیمار حرارتی و حرارتی - رطوبتی را نیز بر روی کاغذها نشان می‌دهد. با توجه به نبودِ عواملِ بافرکننده و ذخیره قلیایی در کاغذ شاهد، مقدار pH این کاغذ بعد از آخرین مرحله کهنگی حرارتی - رطوبتی به کمترین حالت خود رسیده و pH کاغذ در محدوده اسیدی قرار گرفته است [۲ و ۷-۵]. هرچند در اثر کهنگی حرارتی و حرارتی - رطوبتی، pH کاغذهای تیمار شده نیز نسبت به کاغذهای تیمار شده اما کهنه نشده کاهش معناداری دارند، اما نسبت به کاغذ شاهد که عاری از تیمارهای اسیدزدایی و مقاوم‌سازی است همچنان pH بالاتری داشته و اختلاف آن‌ها در سطح ۹۵٪ معنادار است. علاوه بر وجود کلسیم، کیتوزان و گروهِ آمین نیز در این تیمار مانع از افتِ شدید pH کاغذ شده است [۱۵].



شکل ۴- طیف FTIR کاغذ تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان قبل و بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی - رطوبت

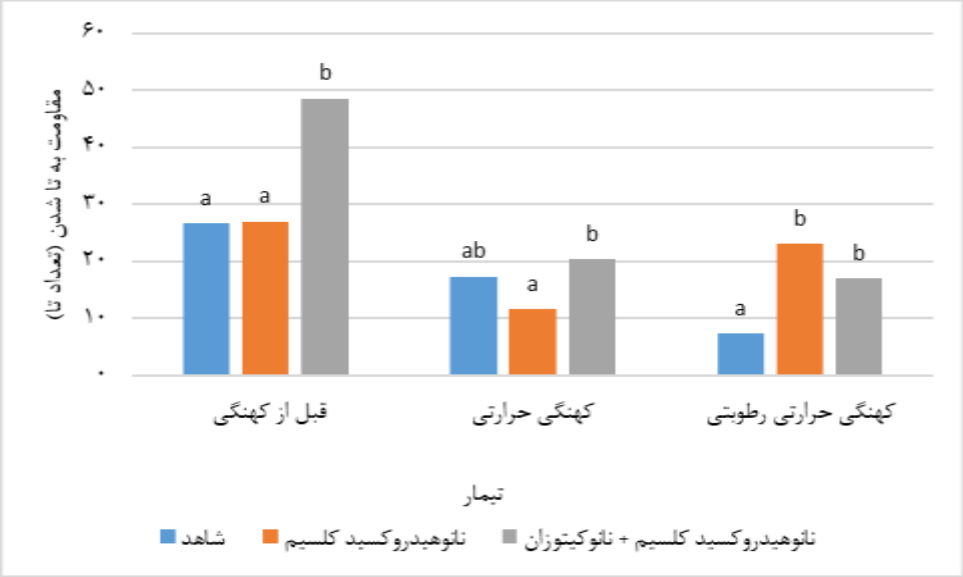


شکل ۵- تأثیر تیمار اسیدزدایی و کهنگی بر pH کاغذهای تیمار شده

بعد از کهنگی حرارتی، pH کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم اختلاف معناداری با سایر تیمارها داشته و بعد از کهنگی حرارتی - رطوبتی، به علت تأثیر حرارت و رطوبت بر روی زنجیرهای سلولزی [۱، ۴، ۶، ۱۶ و ۱۷] میزان pH کاغذهای تیمار شده نیز به‌طور معناداری در سطح ۹۵٪ کاهش یافته، اما نسبت به pH کاغذ شاهد همچنان از مقدار بالاتری برخوردار است. همچنین با وجود افتِ pH کاغذهای تیمار شده بعد از کهنگی حرارتی - رطوبتی، pH این کاغذها در محدوده مناسبی بوده که این امر ناشی از ظرفیت بافرکنندگی ذرات کلسیم و ذخیره قلیایی کاغذ تیمار شده طی کهنگی حرارتی و حرارتی - رطوبتی بود [۷-۹، ۱۱ و ۱۲].

مقاومت به تا شدن: شکل ۶ تأثیر تیمار اسیدزدایی را بر مقاومت به تا شدن کاغذها نشان می‌دهد. با وجود بالا بودن مقدار pH در کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم، این کاغذ ازنظر مقاومت به تا شدن، در گروه‌بندی مشابهی با کاغذ شاهد قرار گرفت. با توجه به تأثیر نانو ذرات هیدروکسید کلسیم در افزایش pH این کاغذ، کاهش مقاومت به تا شدن در این تیمار می‌تواند ناشی از تخریب قلیایی جزئی، افزایش سفتی الیاف و کاهش نسبی

انعطاف‌پذیری الیاف باشد [۱، ۲، ۹ و ۱۸]. بااین‌حال، استفاده از نانوکیتوزان در ترکیب با نانوهیدروکسید کلسیم منجر به افزایش مقاومت به تا شدن گردید [۱۵ و ۲۰]. بعد از کهنگی حرارتی، اختلاف معناداری بین مقاومت به تا شدن کاغذ شاهد و کاغذهای تیمار شده مشاهده نمی‌شود. اضافه شدن ترکیبات قلیایی به کاغذ به‌صورت پوشش‌دهی، کاهش انعطاف‌پذیری الیاف [۱۸] و نیز کمتر بودن پیوندهای هیدروژنه در قیاس با کاغذهای تیمار شده با نانوهیدورکسید کلسیم در ترکیب با نانو کیتوزان در کمتر شدن مقدار مقاومت به تا شدن این کاغذ نسبت به تیمار با نانوهیدروکسید – نانوکیتوزان بی‌تأثیر نیست [۱۴]. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که بعد از کهنگی حرارتی - رطوبتی، به خاطر تأثیر حرارت و رطوبت و هیدرولیز کاغذ، میزان مقاومت به تا شدن نسبت به کاغذ شاهد افت بیشتری پیدا کرده است [۴، ۱۷ و ۱۹]. با توجه به اینکه در کاغذهای تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان، مقاومت به تا شدن بعد از کهنگی حرارتی - رطوبتی تفاوت زیادی نسبت به قبل داشته، می‌توان نتیجه گرفت به خاطر تأثیر حرارت و رطوبت و هیدرولیز اسیدی، کاهش انعطاف‌پذیری و افزایش سفتی الیاف منجر به تُردی بیشتر کاغذ و افت مقاومت به تا شدن در این تیمار گردید [۴، ۶ و ۱۸]. درمجموع، با توجه به شکل ۶، بعد از پایان کهنگی حرارتی - رطوبتی، کاغذهای تیمار شده نسبت به کاغذ شاهد با اختلاف معناداری در سطح اطمینان ۹۵٪، همچنان از مقاومت به تا شدن بالاتری برخوردار بودند که تأثیر مثبت تیمار اسیدزدایی را بر کاغذ نشان می‌دهد.



شکل ۶- تأثیر تیمار اسیدزدایی و کهنگی بر مقاومت به تا شدن کاغذهای تیمار شده

درجه روشنی: شکل ۷، تأثیر تیمار اسیدزدایی را بر درجه روشنی کاغذها نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در تیمارها از نانو ذرات هیدروکسید کلسیم استفاده‌شده و کلسیم تأثیر مثبتی بر درجه روشنی داشته [۲، ۵، ۶ و ۱۱] مقدار درجه روشنی کاغذهای تیمار شده با کاغذ شاهد در سطح اطمینان ۹۵٪ اختلاف معناداری دارند. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی- رطوبتی درجه روشنی کاغذها کاهش پیدا کرده است [۴، ۷، ۱۷ و ۱۹] کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم بعد از کهنگی حرارتی- رطوبتی با اختلاف معناداری در سطح اطمینان ۹۵٪ از درجه روشنی بیشتری از بقیه تیمارها برخوردار است [۴، ۷، ۱۱ و ۱۸]؛ اما در کاغذ تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم به همراه نانوکیتوزان، به خاطر وجود کیتوزان در این تیمار، بعد از کهنگی مقدار درجه روشنی اندکی کاهش پیدا کرده است [۲۰].

شکل ۷- تأثیر تیمار اسیدزدایی و کهنگی بر درجه روشنی کاغذهای تیمار شده

نتیجه‌گیری

تیمار اسیدزدایی با استفاده از نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و نیز نانو هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان و مقایسه آن‌ها با کاغذ شاهد (بدون تیمارهای اسیدزدایی و مقاوم‌سازی) نشان داد که استفاده از نانو ذرات هیدروکسید کلسیم منجر به افزایش pH کاغذ در هر دو تیمار در قیاس با کاغذ شاهد شد. همچنین انجام آزمون-های کهنگی نشان داد استفاده از نانوکیتوزان در ترکیب با نانو ذرات هیدروکسید کلسیم اگرچه منجر به افزایش مقاومت به تا شدن کاغذ می‌شود اما بعد از کهنگی حرارتی - رطوبتی، نسبت به کاغذ تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم افت بیشتری پیدا می‌کند. نانو هیدروکسید کلسیم تأثیر مثبتی بر درجه روشنی و بهبود خواص بصری کاغذهای تیمار شده داشت و بعد از کهنگی حرارتی و حرارتی – رطوبتی نیز کاغذ تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم از خواص بصری بهتری در قیاس با سایر نمونه‌ها برخوردار بود.

منابع

[1] Strlič, M. and Kolar, J., 2005. Ageing and Stabilization of paper. National and University Library of Ljubljana, 196 p.

[2] Baty, J.W., Maitland, C.L., Minter, W., Hubbe, M.A. and Jordan-Mowery, S.K., 2010. Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A Review. Bio Resources, 5(3): 1955-2023.

[3] Area, M.C. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. Bioresources, 6 (4): 5307-5337.

[4] Zervos, S., 2010. Natural and accelerated aging of cellulose and paper: A Literature Review. Cellulose: structure and properties, derivatives and industrial uses, New York,, Nova Publishing. Pp 42.

[5] Zervos, S. and Alexopoulou, I., 2015. Paper Conservation Methods: A Literature Review.Cellulose, 22(5): 2859–2897.

[6] Hubbe, M. A., Smith, R. D., Zou, X., Katuscak. S., Potthast, A. and Ahn, K., 2017. Deacidification of Acidic Books and Paper by Means of Non-aqueous Dispersions of Alkaline Particles: A Review Focusing on Completeness of the Reaction. BioResources, 12(2), 4410-4477.

[7] Sequeira, S., Casanova, C. and Cabrita, E.J., 2006. Deacidification of paper using dispersions of $Ca(OH)_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. Journal of Cultural Heritage, (7): 264-272.

[8] Poggi, G., Giorgi, R., Toccafondi, N., Katur, V. and Baglioni, P., 2010. Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion paper. Langmuir, 26 (24): 19084-19090.

[9] Botty, L., Mantovani, O., Orru, M.A. and Ruggeiero, D., 2006. The Effect of sodium and calcium ions in the deacidification of paper: a chemo-physical study using thermal analysis. Restaurator, 27 (1), 9-23.

[10] Konuklar, M. and Sacak, M., 2011. A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles. Hacettepe journal of biology and chemistry, 39 (4): 403-411.

[11] Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C. and Baglioni, P., 2002. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage. paper and canvas deacidification. Langmuir, 18:8198-8203.

[12] Fellers, C., Iversen, T., Lindström, T., Nilsson,T. and Rigdahl, M., 1989. Aging /degradation of papers. FoU-projecet for papers conserving. Report no 1E. ISSN 0284-5636, Stockholm. 139 p.

[13] Ardelean, A., Nicu, R., Asandei, D. and Bobu, E., 2009. Carboxymethyl-chitosan as consolidation agent for old documents on paper support. European Journal of Science and Technology, 5(4): 67-75.

[14] No, H. K., Park, N. Y. Lee, S. H. and Meyers, S. P., 2002. Antibacterial Activity of Chitosan and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights. International Journal of Food Microbiology, 74:65-72.

[15] Vizárová, K., Kirschnerová, S., Šutý, Š., Tiňo, R. and Katuščák, S., 2008. Strengthening and deacidification of acidic Ground wood paper with the Ternary system Chitosan, methyl- hydroxyethyl cellulose - cationic starch in Mg $(HCO_3)_2$ aqueous solution. Durability of paper and writing 2, 2nd international symposium and workshops Ljubljana, Slovenia July, 7-9. P: 53-55.

[16] Ciolacu, F., Nicu, R., Balan, T. and Bobu, E., 2017. Chitosan derivatives as Bio-based materials for paper heritage conservation. Bioresources, 12 (1): 735-747.

[17] Karlovits, M. and Gregor-Svetec, D., 2012. Durability of Cellulose and Synthetic Papers Exposed to Various Methods of Accelerated Ageing. Acta Polytechnica Hungarica,. 9(6): 81-100.

[18] Scott, W.E., Abbot, J.C. and Torrest, S., 1995. Properties of paper: An introduction, 2nd Ed. TAPPI press, Atlanta, GA.

[19] Cocca, M.., D'Arienzo, L. and L. D'Orazio., 2011. Effects of Different Artificial Agings on Structure and Properties of Whatman Paper Samples. International Scholarly Research Network ISRN Materials Science Volume 2011, Article ID 863083, 7 pages.

[20] Ardelean, E., Bobu E., Niculescu, Gh. and Groza, C., 2011. Effects of different consolidation additives on ageing behaviour of archived document paper. Cellulose chemistry and technology, 45 (1-2): 97-103.

Effect of dry- heat and moist-heat aging on properties of papers treated with nano calcium hydroxide and nano chitosan

Abstract

Paper due to its structural properties, is gradually degraded by different destructive factors especially acidic hydrolysis. For this reason, deacidification of the old valuable papers in order to stop and neutralize this process and applying consolidation treatments for strengthening of degraded paper is necessary. In this study, for deacidification and consolidaton, by using dispersions of Nano Calcium hydroxide and Nano Calcium Hydroxide with companion of Nano Chitosan in Ethanol, a Nano coat was applied on the paper samples. Also, in order to investigate the effect of deacidification and consolidation treatments, the samples were subjected to dry-heat and moist-heat aging. Then, pH, folding endurance, and brightness of the treated aged and unaged papers were studied. The results of studying the chemical, mechanical and physical properties of treated papers before and after aging showed that the use of calcium hydroxide nanoparticles led to an increase in alkalinity improved the brightness, while using Nano chitosan with calcium hydroxide increased the mechanical properties of paper. But after moist-heat aging, the folding endurance of treated papers with Nano calcium hydroxide - Nano chitosan had more decrease. Also, in terms of optical properties, the papers treated with calcium hydroxide nanoparticles had more stability in comparison to control samples and treated papers with combination of Nano calcium hydroxide and Nano chitosan.

Keywords: paper deasidification, nano, calcium hydroxide, chitosan, accelerated aging.

M. Sedghi[1]
A.R. Saraeyan[2*]
E. Afra[3]
H. Aminian[4]
M. Afsharpour[5]

[1] Ph.D. student, Forestry & wood technology faculty, Gorgan university of natural resources and agricultural sciences, Iran

[2] Associate prof., Forestry and wood technology faculty, Gorgan university of natural resources and agricultural sciences, Iran

[3] Associate prof., Forestry and wood technology faculty, Gorgan university of natural resources and agricultural sciences, Iran

[4] Assistant Prof., agricultural sciences and natural resources faculty, Gonbad university, Iran

[5] Assistant prof., Chemical and chemical engineering research center of Iran, Tehran, Iran

Corresponding author:
saraeyan@yahoo.com

Received: 2017/12/03
Accepted: 2018/01/23