تأثیر نانوالیاف سلولز بر خواص نوری و مکانیکی آثار کاغذی تاریخی

کبری داد محمدی[1*]
محسن محمدی آچاچلویی[2]
محمدتقی جعفری[3]

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

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

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

مسئول مکاتبات:
k.dadmohamadi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۰۵
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳

چکیده

هدف این پژوهش، ارزیابی تأثیر ماده نانوالیاف سلولز و استفاده از آن به‌عنوان استحکام‌بخش جهت بازگرداندن مقاومت کششی و استحکام به آثار کاغذی تاریخی است. روش انجام پژوهش تحلیلی- مقایسه‌ای و شیوه گردآوری داده‌ها از طریق آزمایش‌های مرتبط با موضوع پژوهش همچون pH سنجی، رنگ‌سنجی و اندازه-گیری مقاومت کششی نمونه‌ها بوده است. در این پژوهش تیمار نانو الیاف سلولز با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد، به‌صورت سوسپانسیون با آب تهیه شد و جهت استحکام‌بخشی نمونه‌های کاغذ، مورد استفاده قرار گرفت. تیمار حاصل روی نمونه-های کاغذی سه بار به‌وسیله اسپری دستی به مقدار ۳ میلی‌لیتر اسپری شد و سپس نمونه‌های تیمار شده بر اساس استانداردASTM D776-92، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۴۴ ساعت تحت کهنه‌سازی حرارتی قرار گرفتند. در مرحله بعد تغییرات pH، رنگ و مقاومت کششی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار pH نمونه‌ها پس از تیمار در محدوده ۶/۹۸ تا ۷/۱۷ و بعد از عمل کهنه‌سازی نیز pH نمونه‌ها در محدوده نزدیک به قلیایی ۶/۸۵ تا ۷/۱۱ قرار گرفته است. شاخص مقاومت کششی نمونه‌ها نیز در هر ۳ غلظت پس از تیمار افزایش پیدا کرده است اما پس از کهنه‌سازی شاخص مقاومت کششی نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل کاهش‌یافته است. بیشترین مقدار مقاومت کششی در مرحله بعد از تیمار مربوط به نمونه‌های با تیمار ۲ درصد به‌اندازه ۲۸/۲ و پس از کهنه‌سازی به‌اندازه ۲۶/۳ نیوتن متر بر گرم است.

واژگان کلیدی: نانوالیاف سلولز، آثار کاغذی تاریخی، خواص نوری، خواص مکانیکی.

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 مورد حمله حشرات قرار می‌گیرد [۱].

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 [۲]. برای جلوگیری از تخریب کامل کاغذ، معمولاً درمان‌های استحکام بخش استفاده می‌شود. درمان‌های استحکام بخش 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 [۳]. این مواد باهدف جایگزینی عامل آهار ازدست‌رفته، بهبود خواص مکانیکی و استحکام ورق-های کاغذ، به‌عنوان تثبیت‌کننده برای جلوگیری از پخش-شدگی 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. این مواد استحکام‌بخش باید ویژگی‌های مشترکی مانند استحکام پیوند کافی، عدم فعالیت شیمیایی با لایه زیر، مقاومت در برابر پیرشدگی، ثبات رنگ و برگشت‌پذیری را داشته باشند [۴]. 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 [۵]. از سوی دیگر از دهه اخیر تا به امروز، کاربرد و ارزیابی فناوری نانومواد بیشترین حجم توجه را در بین پژوهشگران و حفاظت گران علمی در زمینه استحکام‌بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی تاریخی داشته است [۶]. خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم ازجمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرارگرفته است [۸،۷]. استفاده از نانوالیاف 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 زیاد، خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار قابل‌توجه، شفافیت زیاد، خلوص شیمیایی و سازگاری زیستی، پایداری شیمیایی و دوام خواص، مصرف انرژی کم و سطح نسبتاً فعال برای ایجاد پیوندزنی گروه‌های ویژه اشاره کرد [۱۰ و ۹]؛ 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 مقدار کاربرد غلظت این نانومواد پیش‌بینی می‌شود که این قابلیت‌های ارزیابی‌شده، روی آثار کاغذی تاریخی به‌عنوان ماده استحکام‌بخش قابل استفاده باشد. سوسپانسیون نانو الیاف سلولز با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی در آب تهیه شد و برای تیمار نمونه‌های کاغذ مورد استفاده قرار گرفت. بهره‌گیری از دو نوع نانوالیاف سلولزی (NFC نانوسلولز فیبریل‌شده) و (BCN/BC نانوسلولز باکتریایی) در ترکیب با ماتریس پلیمری کلوسل (نوع G)، علی‌رغم کاهش خواص مکانیکی اولیه (قبل از کهنه‌سازی) نمونه‌های کاغذ، موجب بهبود شرایط ماندگاری (دوام) خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها (پس از کهنه‌سازی) در قالب نانو کامپوزیت روی آثار کاغذی شده است [۶]. فیلم تهیه‌شده با استفاده از نانوالیاف سلولز و کلوسل جی ۵ درصد در اتانل می‌تواند راه‌حل خوبی برای مرمت پارگی‌ها در آثار کاغذی ساخته‌شده از تکیه‌گاه نیمه شفاف یا شفاف 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 [۱۱]. مقایسه عملکرد چسب‌های نشاسته گندم، متیل هیدروکسی اتیل سلولز، هیدروکسی پروپیل سلولز، متیل سلولز و چهار کاغذ تیشوی نازک ژاپنی که معمولاً در حفاظت کاغذ استفاده می‌شوند و فیلم نانوالیاف سلولز، پایداری در برابر کهنه‌سازی، شفافیت و برگشت‌پذیری فیلم نانوالیاف سلولز را به همراه داشته است. فیلم نانوالیاف سلولز در ترکیب با کلوسل جی ۵ درصد در اتانل بهترین ویژگی‌ها را برای مرمت پارگی‌ها در اسلایدهای نمایش قرن ۱۹ متعلق به موزه سینمای فرانسه نشان داده است [۱۲]. استفاده از سوسپانسیون سلولز باکتریایی و نانوالیاف سلولز بدون ماده چسبنده اضافی در درمان آسیب مکانیکی و تقویت قسمت‌های ضعیف شده کاغذهای تاریخی از عملکرد مناسبی برخوردار بوده و تقویت قسمت‌های آسیب‌دیده کاغذ، پر کردن ترک‌ها و قسمت-

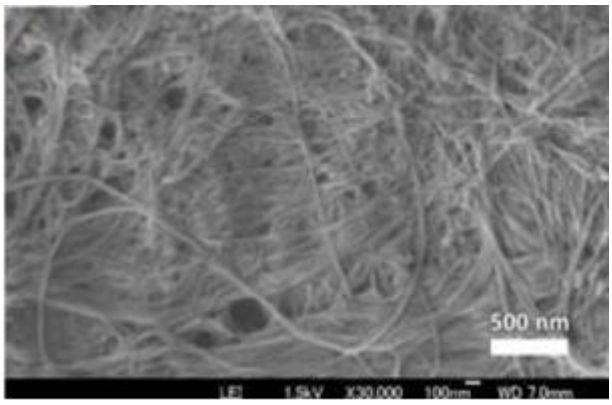
های کمبود با کاربرد مستقیم نانوالیاف سلولز انجام‌شده است. نتایج درمان به نوع نانوسلولز، مواد کاغذ، فرایند و تکنیک‌های کاربرد بستگی دارد [۱۳]. به‌طورکلی هرکدام از مواد تقویت‌کننده استفاده‌شده دارای معایب و مزایای خاص خود است و هیچ‌کدام به‌طور کامل، تضمین‌کننده حفاظت از آثار کاغذی در طولانی‌مدت نیست. با 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 کهنه‌سازی تسریعی، بر سلولز است. با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و ازآنجاکه تأثیر این ماده بر خواص ظاهری و مکانیکی کاغذ در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی به‌صورت دقیق و ویژه موردبررسی قرار نگرفته است، در پژوهش حاضر کاربرد این ماده به‌عنوان تقویت‌کننده در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی موردبررسی قرارگرفته است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به‌منظور تیمار نمونه‌های کاغذ از نانو الیاف سلولز تولید شده 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. سپس هرکدام از غلظت‌های آماده‌شده، سه بار و هر بار به مقدار ۱ میلی‌لیتر روی نمونه‌ها اسپری گردید. ویژگی‌های این نانو الیاف سلولز در جدول ۱ خلاصه‌شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های نانو الیاف سلولز مورداستفاده (شرکت نانو نوین پلیمر ایران)

نام	نانوالیاف سلولز
حالت ماده	ژل با غلظت ۲/۵ درصد
رنگ	سفید
درصد نانومواد	۹۸
قطر الیاف (نانومتر)	۳۵
روش تولید	مکانیکی



شکل ۱- تصویر FESEM نانوالیاف سلولز

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آزمون‌های موردنظر، کاغذ صافی Munktell #393 معادل Watman#42 به دلیل pH خنثی و درصد زیاد سلولز آن به‌عنوان استاندارد آزمایشگاهی مورد استفاده 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 و سپس تیمار آماده‌شده با غلظت‌های وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد، سه بار و هر بار به مقدار ۱ میلی‌لیتر روی نمونه‌ها اسپری گردید [۱۴]. هرکدام از نمونه‌ها برای سنجش مقاومت کششی ۳ تکرار دارند.

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

وزن مخصوص	۱۰۰g/m^2
مقاومت کششی خیس	۲۵۰KPa
ضخامت	۰/۱۸mm
میزان خاکستر	٪۰/۰۱

کهنه‌سازی تسریعی حرارتی

کهنه‌سازی تسریعی نمونه‌ها جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرایند کهنه شدن مورد استفاده 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 ASTM D776-92، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۴۴ ساعت تحت کهنه-سازی قرار گرفتند تا تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها پس از انجام این آزمون‌ها با نمونه‌های قبل از کهنه‌سازی مورد مقایسه قرار گیرد [۱۵]. این آزمون با استفاده از دستگاه آون Memmert با قابلیت بیشینه دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و تعیین زمان ۱۲ ساعت، ۶۰۰ وات و ۲۲۰ ولت انجام شد.

تعیین pH نمونه‌ها

تغییرات pH در نمونه‌های شاهد و نمونه‌های تیمار شده، قبل و بعد از کهنه‌سازی بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۳۵۶۸-۱ و به‌وسیله دستگاه pH سنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه‌گیری شد [۱۶].

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، رنگ‌سنجی نمونه‌ها انجام شد. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته‌شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ سنجی به روش CIELAB به‌وسیله مقادیرL (روشنایی 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 [۱۷]. هدف از انجام این آزمایش بررسی و مقایسه تغییرات رنگی ایجاد شده روی کاغذ پس از اعمال تیمارهای تهیه شده، قبل و پس از کهنه‌سازی است. اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه بر اساس ۳ عامل L,A,B دستگاه رنگ‌سنج انجام می‌شود. هر چه عامل L بزرگتر باشد رنگ نمونه روشن‌تر و بالعکس هر چه مقدار آن کوچکتر و به صفر نزدیک‌تر باشد رنگ نمونه تیره‌تر است. در مورد عامل a* هر چه مثبت آن بیشتر و عدد بزرگتر باشد، رنگ نمونه رو به قرمزی و هر چه مثبت آن کمتر و به سمت منفی باشد، رنگ نمونه به سمت سبز گرایش دارد. برای عامل b* نیز هر چه مقدار آن بزرگتر و مثبت آن بیشتر باشد، به‌طرف رنگ زرد و هرچقدر کمتر و به سمت منفی باشد به سمت رنگ آبی گرایش دارد [۱۸]. به‌منظور ارزیابی تغییرات این عامل‌ها 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. در این آزمون برای سنجش مقاومت کششی الیاف، کاغذ را در ابعاد ۱۵۰ میلی‌متر در ۱۵ میلی‌متر برش داده و به‌طور عمودی بین دو فک بالایی و پایینی دستگاه قرار گرفت که

۱۰۰ میلی‌متر از طول کاغذ بین دو فک قرارگرفته و نیروی کششی به آن وارد شد. هنگامی‌که نوار کاغذی از وسط پاره می‌شود نیرویی که دستگاه مشخص می‌کند مقدار نیرویی است که کاغذتا آستانه گسیختگی تحمل کرده است که واحد این نیرو، کیلو نیوتن بر متر است. آنچه در انجام این آزمون در این پژوهش مدنظر بوده است، بررسی تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز 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، مقدار مقاومت کششی نمونه‌ها به دست آمد و نتایج حاصله در مقایسه با نتایج نمونه‌های شاهد موردبررسی قرار گرفت (فرمول ۲).

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

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

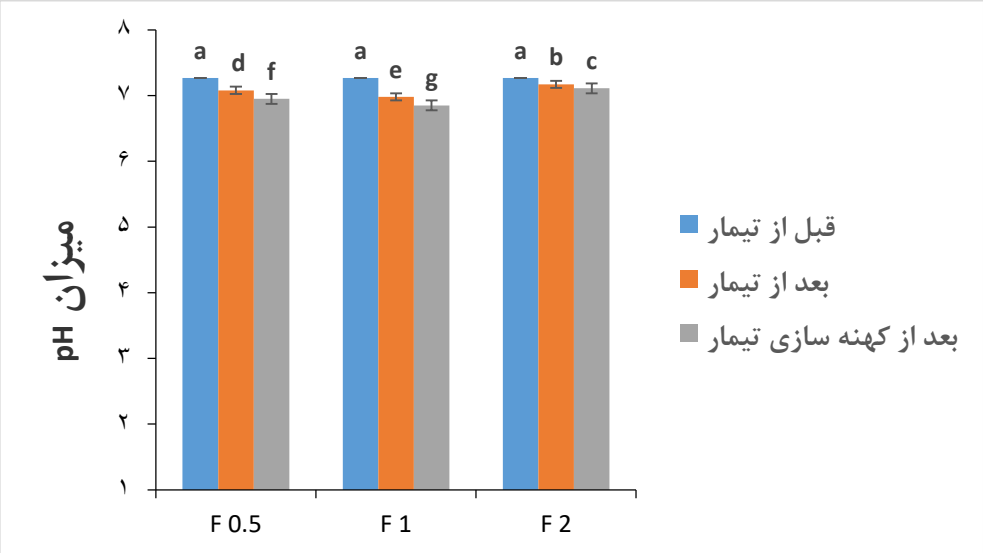
b: عرض آزمونه (۱۵ میلی‌متر)

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

نتایج و بحث

بررسی تغییرات pH

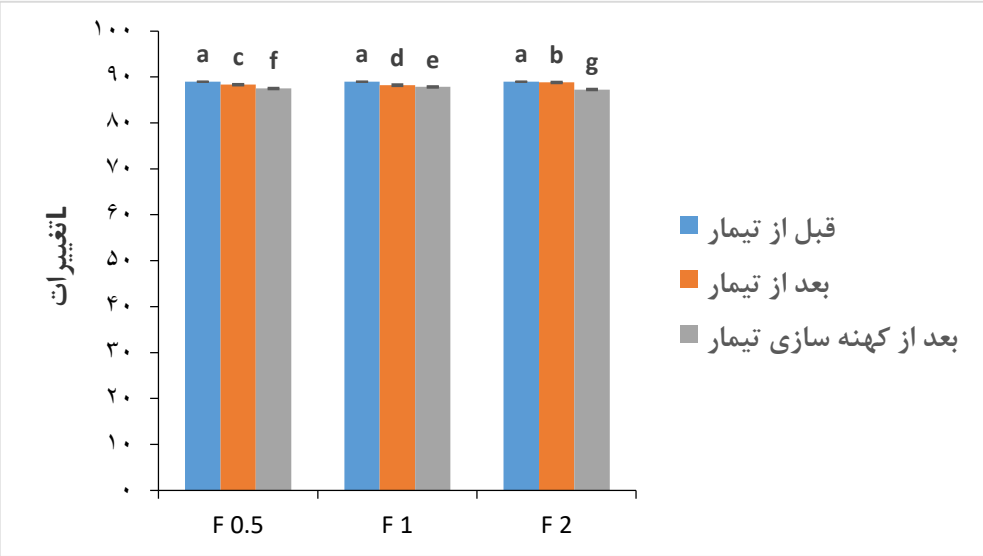
طبق شکل ۲، pH نمونه‌ها پس از تیمار در محدوده ۶/۹۸ تا ۷/۱۷ است و بعد از عمل کهنه‌سازی نیز pH نمونه‌ها در محدوده نزدیک به قلیایی ۶/۸۵ تا ۷/۱۱ قرارگرفته است. کاغذهایی با pH کمتر از ۶ اسیدی تشخیص داده می‌شوند، بنابراین مقدار pH کاغذ را می‌توان به‌عنوان یکی از شاخص‌های تخریب سلولز در نظر گرفت [۱۹]. تیماردهی موجب کاهش جزئی pH نمونه‌ها شده است اما پس از کهنه‌سازی نمونه‌ها همچنان دارای pH قلیایی هستند. البته کاهش pH درنتیجه فرایند کهنه‌سازی تسریعی کاغذ، قابل پیش‌بینی است [۲۰]. با توجه به اینکه pH نمونه‌ها بعد از کهنه‌سازی در محدوده نزدیک به قلیایی قرار دارد می‌توان نتیجه گرفت که این pH قلیایی موجب جلوگیری از تخریب سلولز و اکسیداسیون الیاف کاغذ شده و حتی پایداری خود را پس از کهنه‌سازی نیز حفظ کرده است [۲۱]. درنتیجه تیمار نانوالیاف سلولز توانسته است ذخیره قلیایی کافی در نمونه‌ها ایجاد نماید. طی نتایج گروه‌بندی دانکن، بین pH نمونه‌های تیمار شده و شاهد، با توجه به سطح معنی‌داری ۰/۲۲۷ که بیشتر از خطای مفروض در پژوهش (۰/۰۵) بوده است اختلاف معنی‌داری وجود نداشت.



شکل ۲- تأثیر اسپری نانوالیاف سلولز بر تغییرات pH نمونه‌های کاغذ، قبل و بعد از کهنه‌سازی

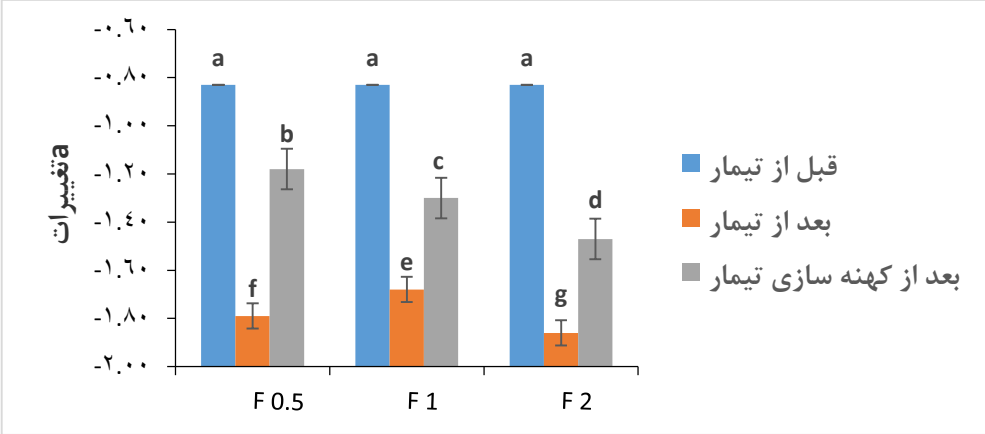
بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها

به‌منظور بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و پس از کهنه‌سازی، میانگین تغییر عامل‌های a* L* b* هر نمونه محاسبه شد. در شکل ۳ تغییرات عامل L(روشنایی تا تاریکی) نمونه‌ها قبل از تیمار، پس از تیمار و پس از کهنه‌سازی تیمار نشان داده‌شده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، این تغییرات بیانگر مقدار جزئی کاهش در روشنایی نمونه‌ها بعد از تیمار کردن آنها توسط نانوالیاف سلولز است. نتایج بررسی این شاخص بعد از کهنه‌سازی نشان‌دهنده کاهش اندکی در روشنایی نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل از کهنه‌سازی تیمار است. این نشان می‌دهد که افزودن نانوالیاف سلولز تأثیر چندانی بر کاهش روشنایی نمونه‌های کاغذی نداشته و تأییدکننده روشنایی ماده است. مقدار تغییرات عامل L در نمونه‌های تیمار شده پس از کهنه‌سازی ازلحاظ گروه‌بندی دانکن با توجه به سطح معناداری ۰/۰۵۵۷ که بیشتر از خطای مفروض در پژوهش (۰/۰۵) بوده دارای تفاوت معنی‌داری نیست.



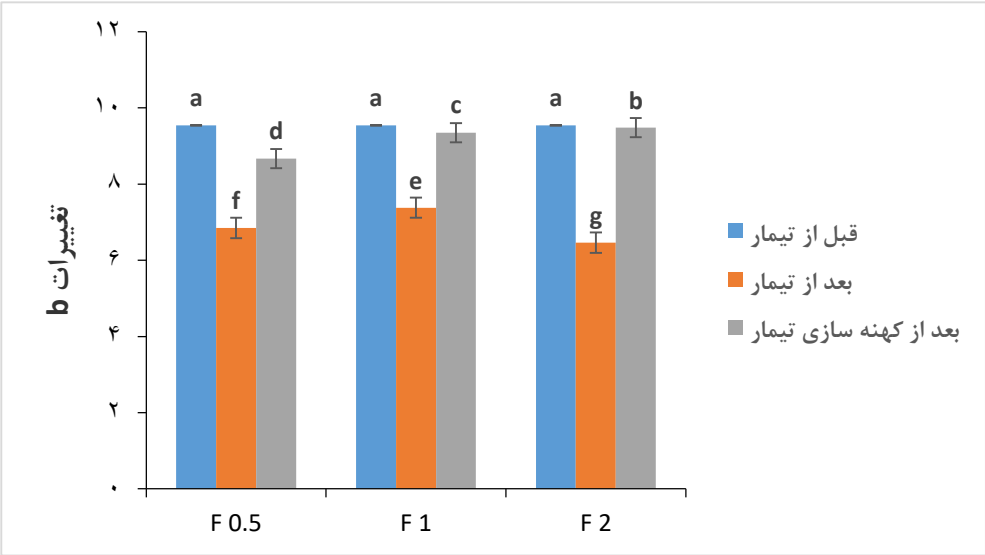
شکل ۳- تأثیر اسپری نانوالیاف سلولز برتغییرات عامل L (روشنایی تا تاریکی) نمونه‌ها قبل و بعد از کهنه‌سازی

دیگر عامل موردبررسی در تغییرات رنگی، عامل a* است که مقدار تغییرات رنگی از سبز به قرمز را نشان می‌دهد. در شکل ۴، تغییرات a*(سبز تا قرمز) نمونه‌ها ارائه گردیده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مقدار عامل a* پس از تیمار کردن نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل از تیمار کاهش‌یافته است که نشان دهنده تمایل نمونه‌ها به سمت رنگ سبز و روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها است. بیشترین مقدار کاهش این عامل مربوط به نمونه‌های با غلظت ۲ درصد است که نشان دهنده تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز در روشن شدن رنگ نمونه‌ها است. پس از کهنه‌سازی تیمار، عامل a* در نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل افزایش یافته است و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده است اما در مقایسه با مرحله قبل از تیمار کاهش یافته که نشان دهنده تمایل نمونه‌ها به سمت رنگ سبز و در نتیجه روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها می‌باشد. در پژوهشی کاربرد نانوالیاف سلولز باعث افزایش مقاومت به زرد شدن در برابر کهنگی ناشی از کاربرد این نانو الیاف شده است [۶]. 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 روشن تر شدن رنگ کاغذ در مرحله قبل و پس از کهنه‌سازی شده است [۱۳].



شکل ۴- تأثیر اسپری نانوالیاف سلولز بر تغییرات عامل a (سبز تا قرمز) نمونه‌ها، قبل و بعد از کهنه‌سازی

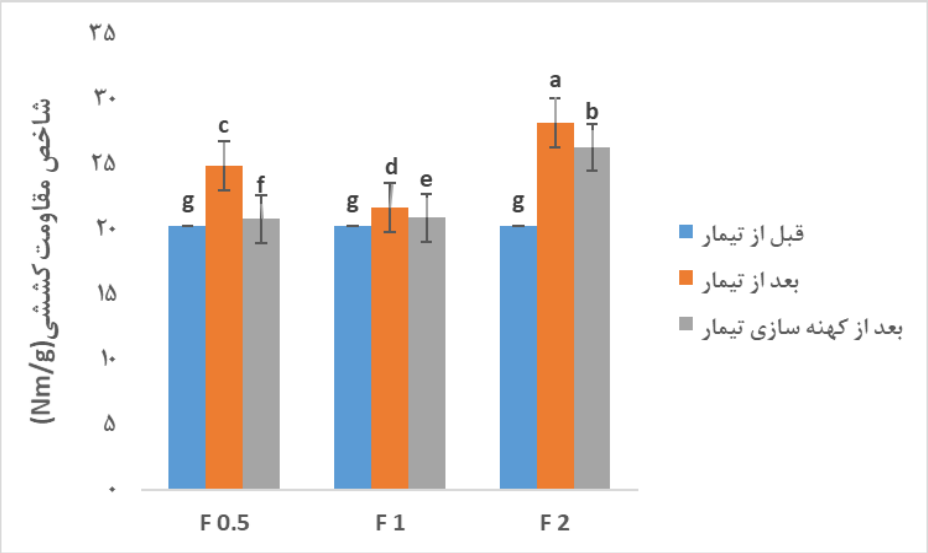
آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجادشده در نمونه‌ها بسیار واجد اهمیت است، تغییرات به وجود آمده در عامل b(زرد تا آبی) است. در بررسی این عامل از تغییرات رنگی همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نتایج حاکی از این است که عامل b بعد از تیمار نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل از تیمار نمونه‌ها کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها است. بعد از مرحله کهنه‌سازی تیمار، عامل b نسبت به مرحله قبل افزایش‌یافته و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده و به سمت زرد شدگی تمایل پیداکرده است. البته مقدار زرد شدگی بعد از کهنه‌سازی می‌تواند ناشی از تغییرات شیمیایی ایجادشده در کاغذ طی فرایند کهنه‌سازی 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 [۲۲]. به‌طورکلی عامل b پس از کهنه سازی تیمار در مقایسه با مرحله قبل از تیمار کاهش‌یافته است که نشان می‌دهد تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است.



شکل ۵- تأثیر اسپری نانوالیاف سلولز بر تغییرات عامل b (زرد تا آبی) نمونه‌ها، قبل و بعد از کهنه‌سازی

بررسی نتایج حاصل از آزمون مقاومت کششی نمونه‌ها

با توجه به شکل ۶، نتایج به‌دست‌آمده از آزمون مقاومت کششی نمونه‌ها نشان می‌دهد که مقاومت کششی نمونه‌ها پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز در هر سه غلظت افزایش پیداکرده است. بیشترین مقدار افزایش مقاومت کششی مربوط به نمونه‌های حاوی تیمار با غلظت ۲ درصد می‌باشد. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به دلیل قرارگیری ماده تیمار به‌صورت یک‌لایه بر روی کاغذ است که مقاومت را افزایش می‌دهد [۲۳]. مقایسه نتایج این آزمون با توجه به اختلاف کم داده‌ها نشان می‌دهد که بین نمونه‌ها ازنظر مقاومت به کشش اختلاف زیادی وجود ندارد و استفاده از نانوالیاف سلولز تأثیر قابل‌توجهی بر مقاومت کششی نداشته است. مقاومت کششی در نمونه‌های تیمار شده ازلحاظ گروه‌بندی دانکن، با توجه به سطح معنی‌داری ۰/۴۷۵۶ که بیشتر از خطای مفروض در پژوهش (۰/۰۵) است، دارای تفاوت معنی‌داری نیست.



شکل ۶- تأثیر اسپری نانوالیاف سلولز بر تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها، قبل و بعد از کهنه‌سازی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای دستیابی به اهداف تعریف شده، با استفاده از ۳ غلظت ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانوالیاف سلولز نمونه‌سازی انجام شد و آزمون‌های pH سنجی، رنگ سنجی و سنجش مقدار مقاومت کششی روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که پس از تیمار کاغذها با نانوالیاف سلولز، pH نمونه‌ها در محدوده قلیایی قرارگرفته است. از طرفی کاربرد این تیمارها باعث افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها در هر سه غلظت شده است. پس از مرحله کهنه‌سازی، مقاومت کششی نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است. همچنین کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها حتی پس از کهنه‌سازی نسبت به مرحله قبل از تیمار شده و تیمار پایداری خود را حفظ کرده است.

منابع

[1] Barkeshli, M., 2006. Historical and scientific analysis on sizing materials used in Iranian manuscripts and miniature paintings. Ayneye Miras, 4:307–24. (In Persian).

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

[3] Vinas, V., and Vinas, R., 1992. Les tehniques traditionnelles de restauration:un etude RAMP, UNESCO, Paris, 34.

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

[5] Weber, H., 1985. Conservation and Restoration of Natural Stone in Europe. Bulletin of the Association for Preservation Technology, 17:15-23.

[6] Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpour, M. and 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).

[7] Hadilam, M., Afra, E., Yousefi, H., and 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).

[8] Aliniyay Lakani, S., and 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).

[9] 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.

[10] 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.

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

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

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

[14] 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).

[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] 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).

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

[18] Feller, R., 2001. Color science in the Examination of museum objects. Los Angeles: The J. Paul Getty Trust.

[19] Ferrer, N., and Sistach, M. C., 2007. FTIR Technique Used to Study Acidic Paper Manuscripts Dating from the Thirteenth to the Sixteenth Century from the Archive of the Crown of Aragón, The Book and Paper Group Annual, 21-26.

[20] 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).

[21] Bogaard, J. and Whitmore, P., 2001. Effects of dilute calcium washing treatments on paper. Journal of the American institute for conservation, 40: 105-123.

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

[23] Dadmohamadi, K., Azadi Bouyaghchi, M. and Abed Esfahani, A., 2017. Identifying the function of rehabilitated and activated methyl cellulose glue for preparation of tissues used in restoration of paper works, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 8(2): 171-183.

Influence of the cellulose nanofibers on optical and mechanical strength of the historical paper relics

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the effect of cellulose nanofibers and its use as a strength enhancer to restore tensile strength and durability to historical paper relics. 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 consolidation of the paper samples. The treatment was sprayed three times by 3.5 ml using spray can, then the treatment samples were thermally aged for 144 h at D776-92 ASTM, at a temperature of 105 °C. Next, changes of pH, color and tensile strength of the specimens were investigated. Results showed that the pH of the samples after treatment ranged from 6.98 to 7.17 and after the aging, pH of the samples was in the near alkaline range of 6.85 to 7.11. The tensile strength index of the samples also increased in all 3 concentrations after treatment, however after aging, the tensile strength index of the samples decreased compared with the previous phase. The highest tensile strength after treatment was observed in samples with 2% treatment at 28.2 and after aging 26. 3 Nm/g per meter.

Keywords: cellulose nanofibers, historical paper relics, optical features, mechanical strength features.

K. Dadmohamadi[1]
M. Mohamadi Achacheloei[2*]
M. Taghi 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: 2019/10/27
Accepted: 2020/08/24