

اثر پیرسازی حرارتی بر خواص کاغذهای دست‌ساز تقویت‌شده با تیمار نانوالیاف سلولز

کبری دادمحمدی^{۱*}، محسن محمدی آچاچلویی^۲ و محمدتقی جعفری^۳

*۱- نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری مرمت آثار و اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران.

پست الکترونیک: k.dadmohamadi@yahoo.com

۲- استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران.

۳- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۹

چکیده

در این پژوهش اثر استفاده از نانوالیاف سلولز بر ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز ساخته‌شده با الیاف خمیر چوب و همچنین کاربرد این ماده به‌عنوان استحکام‌بخش برای بازگرداندن استحکام به کاغذهای دست‌ساز بررسی شد. بدین‌منظور پس از ساخت نمونه‌های کاغذ، نانوالیاف سلولز با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد، به‌صورت سوسپانسیون با آب تهیه شد و برای تیمار نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. پس از پیرسازی، آزمون‌های سنجش pH، رنگ‌سنجی و اندازه‌گیری مقاومت کششی انجام شد. بر اساس مقایسه نتایج نمونه‌های آزمون و نمونه شاهد، تیمار نمونه‌های کاغذ ساخته‌شده با الیاف کنف (H) و نمونه‌های ساخته‌شده با خمیر چوب (WP) توسط نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده است. پیرسازی کاغذهای تیمار شده سبب کاهش مقاومت کششی نمونه‌ها در مقایسه با مرحله قبل از پیرسازی شده است اما در مقایسه با نمونه‌های شاهد بدون تیمار مقاومت کششی پس از تیمار و پس از پیرسازی افزایش یافته است. میزان pH کاغذهای هر دو گروه پس از اعمال تیمار و پس از پیرسازی در محدوده قلیایی قرار دارد. تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده و تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها به دلیل قرار گرفتن آنها در شرایط پیرسازی تسریع شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف سلولز، کاغذ دست‌ساز، الیاف کنف، خمیر چوب، ویژگی‌های کاغذ.

مقدمه

کاغذ در طول تاریخ بستر مناسبی برای ثبت بوده که اطلاعات زیادی از فرهنگ و زندگی گذشتگان را در اختیار بشر قرار می‌دهد، اما کاغذ به دلیل ساختار آلی خود به‌شدت آسیب‌پذیر است. آثار کاغذی تحت تأثیر عوامل مخرب دچار لکه، بی‌رنگ، تغییر رنگ و پارگی می‌شود و یا مورد حمله حشرات قرار می‌گیرد (Hummert et al., 2013). برای جلوگیری از تخریب کامل کاغذ، معمولاً از درمان‌های استحکام‌بخش استفاده می‌شود. در این روش اسناد به‌صورت

کلی یا جزئی با مواد یا فیلم‌های مختلف با هدف بهبود خواص مکانیکی پوشیده می‌شوند. این مواد با هدف 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، بازگرداندن انعطاف کاغذ و کاهش گردوغبار چسبنده در سطح اثر استفاده می‌شود (Vinas & Vinas, 1992). مواد استحکام‌بخش باید ویژگی‌های مشترکی مانند استحکام پیوند کافی، عدم اثر و

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 (Ghorbani, 2017). 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 لایه‌لایه شدگی، در طیف وسیعی از آثار گرافیک، عکاسی و آثار سینمایی و اسناد قدیمی یا معاصر استفاده شود (Dreyfuss-Deseigne, 2017). کاربرد 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 (Volke et al., 2017). 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 پیرسازی نوری و پیرسازی دما - رطوبت نشان داده است. البته 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 باقی‌مانده‌ای بر جای 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 (Dreyfuss-Deseigne, 2017). با توجه به ویژگی‌های

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 زردشدگی و تغییر رنگ کاغذ پس از پیرسازی، 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 نیستند (Zervos & Alexopoulou, 2015).

از سوی دیگر از دهه اخیر تا به امروز، کاربرد و ارزیابی فناوری نانومواد بیشترین توجه را در بین پژوهشگران و حفاظت‌گران، در زمینه استحکام‌بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی داشته است (Ghorbani, 2017). خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم از جمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرار گرفته است (Hadilam et al., 2012; Aliniyay Lakani & Afra, 2011). استفاده از نانوالیاف سلولز در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، به‌عنوان تقویت‌کننده در رزین‌ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارند که از این قبیل مزایا می‌توان به زیست تجزیه‌پذیر بودن، 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 (Xu et al., 2013; Lopez-Suevos et al., 2010). محدودیت‌های استفاده از مواد پیشین موجب شده است تا محققان مواد و روش‌های جدیدی را برای رسیدن به حفاظت بهینه مطالعه کنند (Abdolalizadeh et al., 2016; Teixeira et al., 2018; Soltani, 2016). بهره‌گیری از دو نوع نانوالیاف سلولزی NFC (نانوسلولز فیبریله شده) و BCN/BC (نانوسلولز باکتریایی) در ترکیب با ماتریس پلیمری کلوسل (نوع G)، با وجود کاهش خواص مکانیکی

مواد و روش‌ها

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

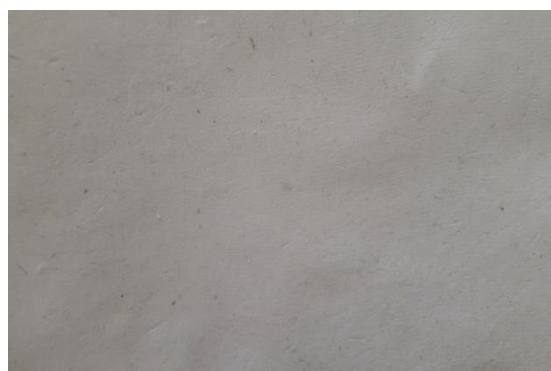
نانوالیاف سلولز و از آنجا که تأثیر این ماده بر ویژگی‌های مکانیکی و ظاهری کاغذهای دست‌ساز به صورت دقیق و ویژه مورد بررسی قرار نگرفته است و همچنین پس از رعایت میزان کاربرد غلظت این نانومواد پیش‌بینی می‌شود کاربرد سوسپانسیون نانوالیاف سلولز به عنوان استحکام‌بخش برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و ظاهری آثار کاغذی دست‌ساز قابل استفاده باشد.

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

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



شکل ۲- کاغذ ساخته شده با استفاده از الیاف خمیر چوب



شکل ۱- کاغذ ساخته شده با استفاده از الیاف کنف

نمونه‌های کاغذ

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آزمون‌های مورد نظر با استفاده از الیاف کنف و الیاف خمیر چوب، طبق استاندارد شماره ۱۵۷۱۹ سازمان ملی استاندارد ایران، کاغذ دست‌ساز به شیوه سنتی ساخته شد (جدول ۲). ابتدا الیاف کنف به مدت یک هفته در داخل آب قرار گرفتند تا رطوبت را جذب کرده و نرم شوند. در مرحله بعد الیاف با استفاده از

قیچی به تکه‌های کوچک تقسیم و در داخل هاون سنگی کوبیده شدند تا الیاف کاملاً نرم و متورم شده و از هم باز شوند. پس از آن مقداری از الیاف در داخل ظرف آب قرار گرفتند و با حرکت دست الیاف پراکنده شدند و دوغاب خمیر کاغذ آماده شد. در مرحله بعد با استفاده از قالب کاغذسازی که در داخل ظرف آب محتوای الیاف قرار گرفت، یک لایه از الیاف همراه با قالب از آب خارج شد و قالب بر روی کاغذ

خشک‌کن قرار گرفت و کاغذ ساخته شده از قالب کاغذسازی جدا شد. در نهایت کاغذ ساخته شده در هوای محیط خشک شد. همین شیوه، برای تولید کاغذ با استفاده از الیاف خمیر چوب استفاده شد (شکل ۱ و ۲).

جدول ۲- مشخصات کاغذهای ساخته شده

نوع	کد نمونه	ابعاد	گرمای	pH
کنف	H	cm ۲۵×۲۰	g/m ² ۱۵/۸۹	۸۰/۷۰
خمیر چوب	WP	cm ۲۵×۲۰	g/m ² ۲۰/۴۳	۸/۶۲

آماده شده بر روی هر یک از نمونه‌ها سه بار و هر بار به میزان ۱ میلی‌لیتر اسپری گردید. هر یک از نمونه‌ها برای سنجش مقاومت کششی ۳ تکرار دارند. پس از آن آزمون‌های مورد نظر قبل و پس از پیرسازی بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای سهولت کار و کمترین خطای احتمالی نمونه‌های مورد بررسی طبق جدول ۳ کدگذاری شدند.

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 برای تیمار نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های کاغذ به منظور تعیین مقاومت کششی در ابعاد ۱۵۰ در ۱۵ میلی‌متر طبق استاندارد شماره ۱۴۴۷۱-۳ سازمان ملی استاندارد ایران برش خورد و تیمار

جدول ۳- کد گذاری نمونه‌ها

کد نمونه	شرح تیمار	کد نمونه	شرح تیمار
WP	کاغذ خمیر چوب	H	کاغذ کنف
WPTN0/5%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز	HTN0/5%	کاغذ کنف با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز
WPTN1%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۱٪ نانوالیاف سلولز	HTN1%	کاغذ کنف با تیمار ۱٪ نانوالیاف سلولز
WPTN2%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۲٪ نانوالیاف سلولز	HTN2%	کاغذ کنف با تیمار ۲٪ نانوالیاف سلولز
WPTNA0/5%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده	HTNA0/5%	کاغذ کنف با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده
WPTNA0/5%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده	HTNA0/5%	کاغذ کنف با تیمار ۰/۵٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده
WPTNA1%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۱٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده	HTNA1%	کاغذ کنف با تیمار ۱٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده
WPTNA2%	کاغذ خمیر چوب با تیمار ۲٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده	HTNA2%	کاغذ کنف با تیمار ۲٪ نانوالیاف سلولز و پیرسازی شده

پیرسازی تسریع شده حرارتی

پیرسازی تسریع شده نمونه‌ها برای بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرایند کهنه شدن مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات مورد بررسی شامل تغییرات pH، تغییرات رنگی و تغییر در مقاومت کششی نمونه‌ها بود. در این آزمون نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد به روش پیرسازی حرارتی بر اساس استاندارد ASTM- D776-92، با میزان حرارت ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۴۴ ساعت تحت پیرسازی قرار گرفتند تا تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها پس از انجام این آزمون‌ها با نمونه‌های قبل از پیرسازی مورد مقایسه قرار گیرد. 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.

رنگ‌سنجی نمونه‌ها

به منظور بررسی تغییرات بصری نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی، با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج دستی color tecto alpha محصول شرکت Salutron messtechnik، رنگ‌سنجی نمونه‌ها انجام شد. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ‌سنجی به روش CIELAB 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 (Holik, 2006). هدف از انجام این آزمایش بررسی و مقایسه تغییرات رنگی ایجاد شده بر روی کاغذ پس از اعمال تیمارهای تهیه شده، قبل و پس از پیرسازی است. اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه بر اساس ۳ فاکتور L, A, B دستگاه رنگ‌سنج انجام می‌شود. به منظور ارزیابی تغییرات این فاکتورها در نمونه‌ها از رابطه زیر استفاده شد (فرمول ۱).

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

مقاومت کششی نمونه‌ها

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

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b}$$

\bar{F}_T میانگین نیروی کششی حداکثر (برحسب نیوتن)، b عرض آزمون (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 پیرسازی طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۳۵۶۸-۱، به صورت استخراج سرد و به وسیله دستگاه pH سنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه‌گیری شد.

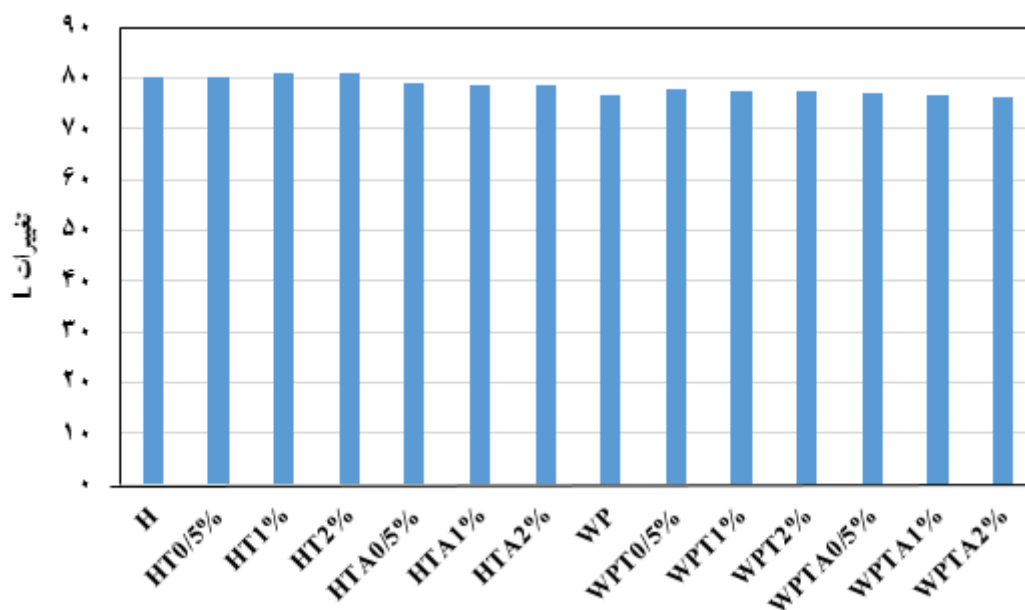
نتایج

تغییرات رنگی

به طور کلی پیرسازی کاغذ سبب کاهش L^* و افزایش a^* ، b^* و ΔE نمونه‌های کاغذی می‌شود (Zervos, 2010). اگرچه سلولز نیز در اثر پیرسازی دچار اکسیداسیون و تخریب نوری می‌شود، اما هرچه مقدار لیگنین کاغذ بیشتر باشد، تغییر این فاکتورها بیشتر است (Čabalová et al., 2017; Jablonský et al., 2011). شکل ۳ نشان‌دهنده تغییرات L^*

روشنی تمایل پیدا کرده است؛ بنابراین تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است. پس از پیرسازی فاکتور L^* در هر دو گروه نمونه‌ها کاهش یافته است و رنگ نمونه‌ها به سمت تیرگی تمایل پیدا کرده است و مقداری تیره‌تر شده است.

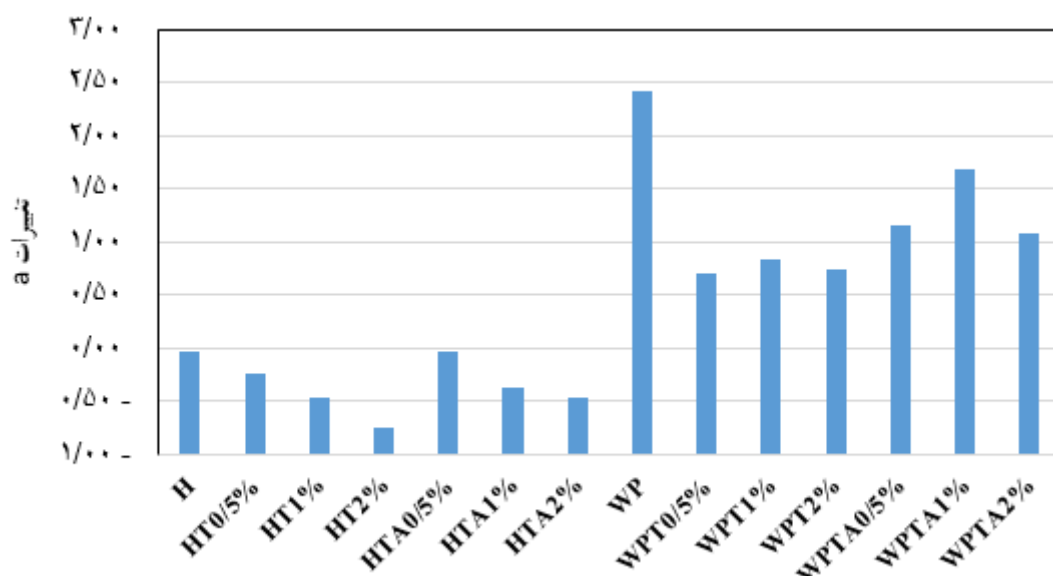
(روشنی - تیرگی) نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های پیرسازی شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد است. مقایسه نمونه‌های شاهد (H) و (WP) با نمونه‌های تیمار شده نشان می‌دهد که پس از تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز میزان فاکتور L^* در هر دو گروه افزایش یافته است و رنگ نمونه‌ها به سمت



شکل ۳- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور L^* (روشنی - تیرگی) نمونه‌ها

افزایش یافته است و رنگ نمونه‌ها به زرد متمایل شده است، این نشان می‌دهد که پیرسازی باعث افزایش فاکتور a نمونه‌ها شده است؛ بنابراین نتایج کلی این بخش بیانگر این است که تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن تر شدن رنگ نمونه‌ها می‌شود و تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها به دلیل قرار گرفتن کاغذها در شرایط پیرسازی تسریع شده است. در پژوهشی کاربرد نانوالیاف سلولز باعث افزایش مقاومت به زرد شدن در برابر کهنگی ناشی از کاربرد این نانو الیاف شده است (Ghorbani, 2017). 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 پیرسازی شده است (Volke et al., 2017).

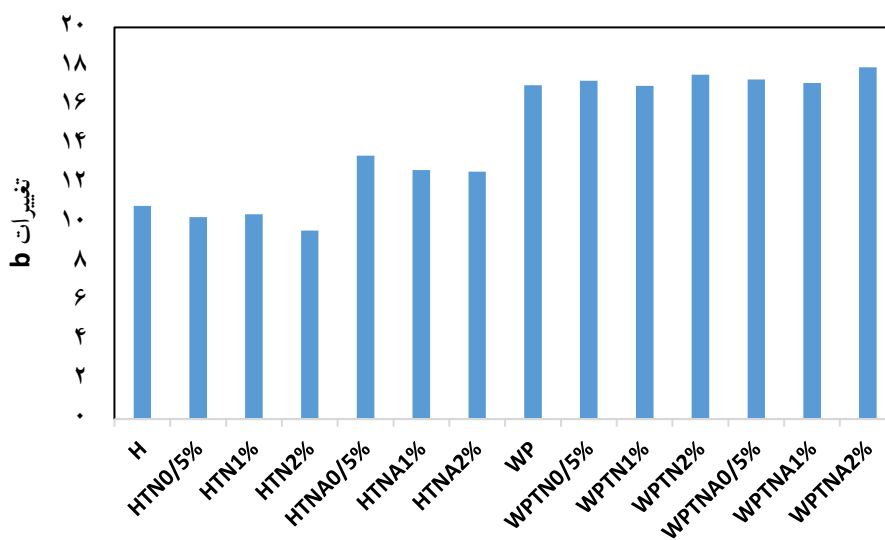
همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه‌های ساخته شده با الیاف کنف (H) پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز متمایل به رنگ سبز ($-a$) هستند و تیمار نانوالیاف سلولز باعث کاهش فاکتور a (سبز - قرمز) آنها شده است؛ اما در اثر پیرسازی، فاکتور a نمونه‌ها مقداری افزایش یافته است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این تغییرات به دلیل قرار گرفتن کاغذ در شرایط پیرسازی تسریع شده است و تیمار نانوالیاف سلولز تأثیری بر تشدید تغییرات فاکتور a در نمونه‌ها نداشته است. از سوی دیگر، در نمونه‌های ساخته شده با خمیر چوب (WP) پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز، فاکتور a کاهش یافته است و رنگ نمونه‌ها به سبز متمایل شده است که نشان می‌دهد تیمار باعث روشن تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است. در اثر پیرسازی مقدار فاکتور a



شکل ۴- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور a (سبز - قرمز) نمونه‌ها

شکل ۵ که نتایج فاکتور b (آبی - زرد) را در نمونه‌ها نشان می‌دهد، بیانگر آن است که نمونه‌های ساخته شده با الیاف کنف (H) پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز به رنگ آبی متمایل شده‌اند و این نشان می‌دهد که رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است؛ اما پس از پیرسازی فاکتور b افزایش یافته است که بیانگر آن است که نمونه‌ها در اثر پیرسازی به رنگ زرد متمایل شده‌اند و رنگ آنها تیره‌تر شده است؛ به طوری که در اثر پیرسازی، فاکتور b نمونه‌های (HTNA0/5%)

شکل ۵ که نتایج فاکتور b (آبی - زرد) را در نمونه‌ها نشان می‌دهد، بیانگر آن است که نمونه‌های ساخته شده با الیاف کنف (H) پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز به رنگ آبی متمایل شده‌اند و این نشان می‌دهد که رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است؛ اما پس از پیرسازی فاکتور b افزایش یافته است که بیانگر آن است که نمونه‌ها در اثر پیرسازی به رنگ زرد متمایل شده‌اند و رنگ آنها تیره‌تر شده است؛ به طوری که در اثر پیرسازی، فاکتور b نمونه‌های (HTNA0/5%)



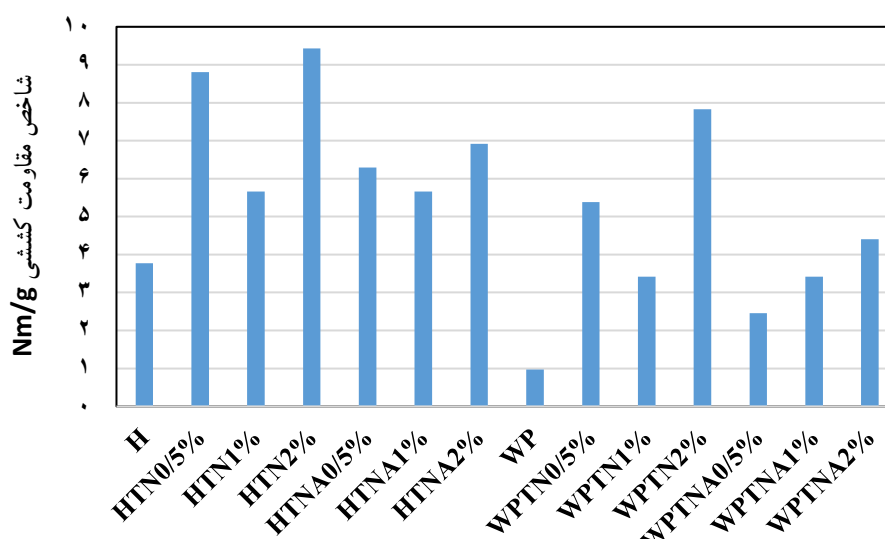
شکل ۵- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور b (آبی - زرد) نمونه‌ها

اثر آهاردهی سطحی با نشاسته مشاهده شده است (Biricik *et al.*, 2011). پیرسازی کاغذهای تیمار شده سبب کاهش مقاومت کششی نمونه‌ها در مقایسه با مرحله قبل از پیرسازی شده است اما در مقایسه با نمونه‌های شاهد بدون تیمار، مقاومت کششی نمونه‌ها پس از تیمار و پس از پیرسازی افزایش یافته است. به نحوی که بیشترین مقدار مقاومت کششی مربوط به کاغذ ساخته شده با الیاف کنف با تیمار ۲٪ (HTN2%) به میزان ۹/۴۳ Nm/g و کمترین مقدار مقاومت کششی مربوط به کاغذ ساخته شده با خمیر چوب با تیمار ۰/۵٪ (WPTNA0/5%) به میزان ۲/۴۶ Nm/g می‌باشد. با توجه به اینکه مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ ساخته شده با الیاف کنف (H) و خمیر چوب (WP) پس از تیمار و پس از پیرسازی در مقایسه با نمونه‌های بدون تیمار افزایش یافته است، بنابراین می‌توان گفت که تیمار نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ شده است. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به دلیل قرارگیری ماده تیمار به صورت یک لایه بر روی کاغذ است که مقاومت را افزایش می‌دهد.

گروه‌های اکسیدشده سلولز کروموفورهای زرد رنگ هستند و با افزایش اکسیداسیون و گروه کربونیل، رنگ زرد افزایش پیدا می‌کند (Rosenau *et al.*, 2011). بنابراین می‌توان گفت که تغییرات ایجاد شده در کاغذ ناشی از پیرسازی تسریع شده بوده و کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز سبب تغییر فاکتور b نشده است.

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 (Emsley *et al.*, 2000; Čabalová *et al.*, 2017). همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تیمار نمونه‌های کاغذ ساخته شده با الیاف کنف (H) و نمونه‌های ساخته شده با خمیر چوب (WP) توسط نانوالیاف سلولز سبب افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده است. بنابراین تشکیل لایه‌ای از این ماده بر روی کاغذ مشابه آهاردهی است که سبب افزایش مقاومت آن می‌شود. نتایج مشابهی نیز در مورد افزایش مقاومت کششی کاغذ در



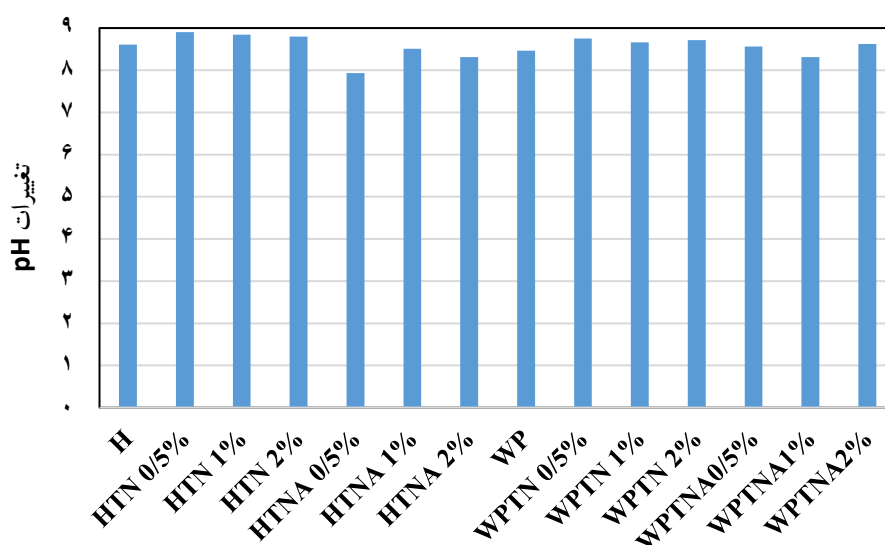
شکل ۶- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها

تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز مقدار pH آنها افزایش پیدا کرد. پس از پیرسازی pH نمونه‌ها مقداری کاهش یافت اما همچنان در محدوده قلیایی ۷/۹۳ تا ۸/۵۱ قرار گرفت. pH کاغذ ساخته شده با خمیر چوب ۸/۴۶ بود که پس از تیمار توسط نانوالیاف سلولز میزان pH افزایش پیدا کرد. پس از پیرسازی نیز مقدار جزئی افزایش یافت اما در محدوده قلیایی ۸/۳۱ تا ۸/۷۵ قرار گرفت (شکل ۷). کمترین pH در کاغذ کف تیمار شده که تحت پیرسازی قرار گرفته بود (HTNA0/5%) مشاهده شد. بنابراین به نظر می‌رسد روند پیرسازی در pH نمونه‌ها اثر کاهشی داشته است، زیرا در هر دو گروه نمونه‌ها پس از پیرسازی pH مقداری کاهش یافته است. البته کاهش pH در اثر پیرسازی ناشی از آزاد شدن یون H^+ در جریان هیدرولیز سلولز است (Area & Cheradame, 2011).

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. به‌طور کلی 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 به‌عمل آورده است (Ansari, 2008). 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 (Hassan et al., 2011).

تغییرات pH

pH کاغذ ساخته شده با الیاف کف ۸/۶۱ بود که پس از



شکل ۷- سنجش pH نمونه‌های شاهد و تیمار شده با نانوالیاف سلولز در شرایط مختلف

دست‌ساز ساخته شده با خمیر چوب در ابتدای اعمال و همچنین در اثر پیرسازی آن بررسی شد. با استفاده از ۳ غلظت ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانوالیاف سلولز نمونه‌ها تیمار شدند و

بحث

در این تحقیق اثر تیمار نانوالیاف سلولز بر ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز ساخته شده توسط الیاف کف و کاغذهای

- Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. A New Mending Material: Nanocellulose Film. *Journal of Paper Conservation*, 18(1): 36-37.
- Emsley, A.M., Heywood, R.J., Ali, M. and Xiao, X., 2000. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 4: Effects of ageing on the tensile strength of paper. *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, 147(6), 285-290.
- Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpoor, 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.
- 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.
- 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.
- Hummert, E., Henniges, U. and Potthast, A., 2013. Stabilisation Treatments with Aerosols: Evaluating the Penetration Behaviour of Gelatine and Methylcellulose. *Restaurator*, 34:134-171.
- Holik, H., 2006. *Handbook of paper and board*, John Wiley & Sons, 32p.
- Jablonský, M., Katusčák, S., Kačík, F. and Kačíková, D., 2011. Changes in newsprint paper during accelerated ageing. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(5), 405-411.
- 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.
- 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 aged cotton linters, *Springer Science Business Media*, 18(4): 1623-1633.
- Soltani, Z., Farahmand Borujeni, H. and Abed Esfehiani, A., 2016. The impact of additive saffron on prevention of paper corrosion caused by Iron-Gall ink. *Journal of Saffron Research*, 4(1), 87-102.
- Standard test methods for Paper and board - Determination of tensile properties - Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min)-Test

آزمون‌های pH سنجی، رنگ‌سنجی و سنجش مقدار مقاومت کششی روی نمونه‌ها انجام شد. در ابتدا مشخص شد که pH کاغذهای هر دو گروه پس از اعمال تیمار، مقداری افزایش یافته است. پیرسازی باعث کاهش مقدار pH نسبت به مرحله قبل شده است اما همچنان pH نمونه‌ها در محدوده قلیایی قرار دارد. تیمار نانوالیاف سلولز باعث افزایش مقاومت کششی نمونه‌ها شده است. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به دلیل قرارگیری ماده تیمار به صورت یک لایه بر روی کاغذ است که مقاومت را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج می‌توان گفت که نانوالیاف سلولز تأثیر نامطلوبی بر روی نمونه‌ها نداشته است و تغییرات رنگی ایجاد شده به دلیل قرار گرفتن نمونه‌های کاغذ در شرایط پیرسازی تسریع شده است.

منابع مورد استفاده

- Abdolzadeh, M., Azadi Boyaghchi, M., Mohammadi Achachluei, M., and Bahremandi Poorfard, R., 2016. Study of effects of Tiophanate methyl and Carbendazim fungicides on paper structure by application of Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Research on Archaeometry*, 2(1), 55-66.
- Area, M.C. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. *BioResources* 6(4): 5307-5337.
- Ansari, N., 2008. *Principles and theories physical tests on fibers and textile*, 1st Ed., Amirkabir University, Tehran, 83p.
- 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.
- Biricik, Y., Sonmez, S. and Ozden, O., 2011. Effects of surface sizing with starch on physical strength properties of paper. *Asian Journal of Chemistry*, 23(7), 3151-3154.
- Čabalová, I., Kačík, F., Gojny, J., Češek, B., Milichovský, M., Mikala, O., Tribulová, T. and Ďurkovič, J., 2017. Changes in the chemical and physical properties of paper documents due to natural ageing. *BioResources*, 12(2), 2618-2634.
- Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. Nanocellulose Films in Art Conservation. *Paper Conservation*, 18(1): 18-29.

- Volke, L., Ahn, K., Hahner, U., Gindl-Altmatter, W. and Potthast, A., 2017. Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. *Heritage science*, 5(23): 2-17.
- 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.
- Zervos, S., 2010. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. 393-402.
- Zervos, S. and Alexopoulou, I., 2015. Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22(5): 2859-2897.
- method. Standard national organization of Iran. 14471-3, 2013.
- 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.
- 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.
- Teixeira, F.S., dos Reis, T.A., Sgubin, L., Thome, L.E., Bei, I.W., Clemencio, R.E., Correa, B. and Salvadori, M.C., 2018. Disinfection of ancient paper contaminated with fungi using supercritical carbon dioxide. *Journal of Cultural Heritage*, 30,110-116.
- Vinas, V. and Vinas, R., 1992. Traditional restoration techniques: a RAMP study, UNESCO, Paris, 34.

The effect of dry- heat aging on properties of handmade papers reinforced with cellulose nanofibers treatment

K. Dadmohamadi ^{1*}, M. Mohammadi Achachluei ² and M. Jafraei ³

1*-Corresponding author, Ph.D. student, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran, E-mail: k.dadmohamadi@yahoo.com

2-Assistant Professor, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.

3-Professor, Faculty of Chemistry, Isfahan University of technology, Isfahan, Iran.

Received: Oct., 2020 Accepted: March, 2021

Abstract

In this study, the effect of cellulose nanofibers on the properties of handmade papers produced from hemp and wood pulp fibers was assessed. Also, the nanofiber application as a strength enhancer for restoration of handmade papers was investigated. First, handmade paper samples were prepared and then treated with the suspension of cellulose nanofibers with weight percentages of 0.5, 1 and 2% in water. Control and treated samples were exposed to accelerated aging process and then pH, colorimetric and tensile strength tests were performed. Comparison of control and treated samples results showed that the tensile strength of the both groups of hemp (H) and wood pulp (WP) papers were increased after treatment by cellulose nanofibers. Aging process reduced the tensile strength of treated samples but increased compared to samples before and after aging. The pH of the papers in both groups was in the alkaline range after the treatment and aging. Brightness of papers was increased after the treatment. Color changes in the samples were due to their accelerated aging conditions.

Keywords: Cellulose nanofibers, handmade paper, hemp fibers, wood pulp, paper properties.