

Evaluation of the behavior of Cellulose fibers Nano-composites in relation to the Glass Transition temperature/ Tg for preservation of paper works

Mahdi Ghorbani¹ | Kouros Samanian² | Maryam Afsharpour³

Abstract:

Purpose: The application of materials with lasting and durability physical properties is one of the main criteria for preservation of paper works. In this study we examined physical/thermal function of NFC and BCN cellulose nanofibers into the polymer matrix of Klucel-G, as a modified polymeric material in terms of Glass Transition temperature (Tg), for restoration of paper documents.

Method and Research Design: Firstly, the Nano-cellulose suspensions by solution casting method with Hydro-solvents in Klucel-G matrix with %2 contents (%Wt) were prepared. Then, films were made by air drying method. Finally, the Tg temperature behavior of these solid samples was studied by Differential Scanning Calorimetry/DSC method.

Findings and conclusion: Thermal behavior of nanocomposite films containing NFC+Klucel and BCN+Klucel improved compared to the pure Klucel samples (no Nano-additive) due to the increasing glass transition temperature (Tg). This was much higher with BCN than to NFC. The inhibition behavior of NFC and BCN nanofibers composites against aging resulted from the aging conditions, increased significantly compared to pure Klucel sample. On the other hand, this behavior faced with increase for BCN films compared to the NFCs. Findings also showed that NFC nanofibers tend to create significantly higher Tg inhibition during a longer aging interval.

Keywords: Paper works, Preservation, Cellulose Nanofibers, Klucel, Tg, DSC.

Citation:

Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpour, M. (2020). Evaluation of the behavior of Cellulose fibers Nano-composites in relation to the Glass Transition temperature/ Tg for preservation of paper works. *Ganjine-ye Asnad*, 30(2), 166-192. doi: 10.22034/ganj.2020.2427

**GANJINE-YE
ASNAD**
Historical Research &
Archival Studies Quarterly

1. Ph.D. Student in Conservation and Restoration of Cultural and Historical Objects, Faculty of Conservation and Restoration, University of Art, Tehran, I. R. Iran, (Corresponding author)

ghorbanymahdi@gmail.com

2. Associate Professor, Department of Conservation and Restoration of Cultural and Historical Objects, Faculty of Conservation and Restoration, University of Art, Tehran,

I. R. Iran

samanian_k@yahoo.com

3. Associate Professor of Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, I. R. Iran

m_afsharpour@yahoo.com

Copyright © 2020, NLAI (National Library & Archives of I. R. Iran).

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International, which permits others to download this work, share it with others and adapt the material for any purpose.

Ganjine-Ye Asnad

«118»

Peer-reviewed Journal | National Library & Archives of I. R. Iran, Archival Research Institute

ISSN: 1023-3652 | E-ISSN: 2538-2268

Digital Object Identifier(DOI): 10.22034/ganj.2020.2427

Indexed by Google Scholar, Researchgate, ISC, SID & Iran Journal | <http://ganjineh.nlai.ir>

Vol. 30, No. 2, Summer 2020 | pp: 166 - 192 (27) | Received: 11, Mar. 2020 | Accepted: 28, May. 2020

Archival studies





فصلنامه تحقیقات تاریخی
و مطالعات آرشئویی

ارزیابی رفتار نانو کامپوزیت های الیاف سلولز نسبت به دمای نرم شوندگی (T_g) با هدف مرمت اسناد کاغذی

مهدی قربانی^۱ | کورس سامانیان^۲ | مریم افشارپور^۳

چکیده

هدف: شناسایی عملکرد پلیمر کلوسل جی با افزودن نانوالیاف سلولز BCN^۱ و NFC^۲ در دمای نرم شوندگی (T_g) با هدف ایجاد ماده پلیمری اصلاح شده برای مرمت آثار کاغذی.

روش/ رویکرد پژوهش: داده ها با استفاده از گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)^۳ به روش استاندارد ASTM^۴ گردآوری و با استناد به تجربیات آزمایشگاهی مرتبط تحلیل و تفسیر شده است.

یافته ها و نتیجه گیری: رفتار گرمایی فیلم های حاوی نانو کامپوزیت NFC+Klucel و BCN+Klucel به سبب افزایش دمای گذار شیشه ای (T_g)، در مقایسه با نمونه ماتریس های کلوسل بدون نانو افزودنی بهبود یافت. این افزایش در BCN به مراتب بیشتر از NFC بود. هم چنین، رفتار بازدارندگی نانو کامپوزیت های الیاف سلولزی NFC و BCN در برابر کهنگی ناشی از شرایط پیرسازی، در مقایسه با نمونه خالص کلوسل نیز به مراتب بیشتر افزایش یافت. این رفتار در نمونه فیلم های BCN در مقایسه با نمونه های NFC، بیشتری افزایش یافت. هم چنین، یافته ها نشان داد نانوالیاف NFC در زمان پیرسازی طولانی تر، در برابر کاهش T_g بازدارندگی بیشتر نشان می دهند.

کلیدواژه ها: اسناد کاغذی، حفاظت و مرمت، نانوالیاف سلولز، کلوسل، دمای نرم شوندگی (T_g)، گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC).

استناد:

قربانی، مهدی، سامانیان، کورس، افشارپور، مریم. (۱۳۹۹). ارزیابی رفتار نانو کامپوزیت های الیاف سلولز نسبت به دمای نرم شوندگی (T_g) با هدف مرمت اسناد کاغذی. گنجینه اسناد، ۳۰ (۲)، ۱۶۶-۱۹۲
doi: ۱۰,۲۲۰۳۴/ganj.۲۰۲۰,۲۴۲۷,۱۹۲

۱. دانشجوی دکتری حفاظت و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر، تهران، ایران،
(نویسنده مسئول).
ghorbanymahdi@gmail.com

۲. دانشیار گروه حفاظت و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر، تهران، ایران.
samanian_k@yahoo.com

۳. دانشیار شیمی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران.
m_afsharpoor@yahoo.com

4. Bacterial Cellulose Nanofiber (BC/BCN)

5. Nano Fibrillated Cellulose (CNF/ NFC)

6. DSC: Differential Scanning Calorimetry

7. American Society for Testing and Materials



گنجینه اسناد

«۱۱۸»

فصلنامه علمی | سازمان اسناد و کتابخانه ملی ج.ا.ایران - پژوهشکده اسناد

شاپا (چاپی): ۱۰۲۳-۳۶۵۲ | شاپا (الکترونیکی): ۲۵۳۸-۲۲۶۸

شناسانه برمود رقمی (DOI): ۱۰,۲۲۰۳۴/ganj.۲۰۲۰,۲۴۲۷

نمایه در Google Scholar, Researchgate, SID, ISC و ایران ژورنال | http://ganjineh.nlai.ir

سال ۳۰، دفتر ۲، تابستان ۱۳۹۹ | صص: ۱۹۲- ۱۶۶ (۲۷)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۱ | تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۸

مطالعات آرشئویی

مقدمه

کاغذ - به‌ویژه اسناد کاغذی - از جمله موادی است که در طول تاریخ به‌عنوان محصولی فرهنگی، هنری و تجاری همواره جایگاهی ویژه در جوامع بشری داشته‌است؛ ولی به‌دلیل ماهیت حساس و تخریب‌پذیرش توجه زیادی را طلب می‌کند. پژوهش‌گران حوزه نگاهداری از آثار تاریخی، بر بهبود شرایط دوام این نوع آثار بسیار تأکید دارند و تا به امروز پژوهش‌های زیادی درباره آثار کاغذی انجام داده‌اند.

فناوری نانو مواد یکی از متأخرترین دستاوردهای علمی بشر محسوب می‌شود. از نظر تاریخی، شاید بتوان، جام لیکرگس رومی موجود در موزه بریتانیا را نمونه‌ای از تصور بشر گذشته از این فناوری محسوب کرد (Sciau, 2012).

از دلایل اصلی ساخت کامپوزیت‌ها دستیابی به قابلیت‌های کاربردی متنوع و گسترده آن‌هاست. پسوند کامپوزیت و یا نانوکامپوزیت، بر مبنای نوع فاز ماتریس نام‌گذاری می‌شود. نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به ترکیباتی اطلاق می‌شود که در حداقل یک گروه پلیمری آن‌ها به‌عنوان فاز ماتریس، یک یا چند گروه نانوافزودنی حضور داشته باشد (کاری، ۱۹۳۷). نانوالیاف‌های سلولزی [که تعداد و تنوع زیادی دارند]، به‌دلیل قابلیت‌های ویژه نظیر خواص مطلوب و سازگاری زیستی، همواره مورد توجه پژوهش‌گران سایر علوم قرار گرفته‌اند. این موضوع در قالب نانوکامپوزیت‌های پلیمری جایگاهی خاص به خود اختصاص داده‌است. در این میان، به کاربرد دو نانوالیاف سلولز فیبریل (NFC) و باکتریایی (BCN) توجهی ویژه شده‌است (Lwamoto et al, 2008; Henriksson et al, 2011; Moon et al, 2011; Lee et al, 2012; مهری و همکاران، ۱۳۹۱). نانوالیاف سلولزی یکی از محصولات جدید تحقیقات علمی پژوهش‌گران علوم است که قابلیت‌های فراوانی دارد (عباسی، ۱۳۹۰). محققان این نانوذرات را برای تولید کاغذهای باکیفیت و دارای خواص مطلوب و به‌عبارتی با هدف افزایش دوام کاغذها، شامل بهبود خواص ممانعتی^۱ فیزیکی (نور، رطوبت، دما، و گازها) تأیید کرده‌اند (هادیلام و همکاران، ۱۳۹۲). پژوهش درباره کاربرد این نانوذرات سلولزی در قالب نانوکامپوزیت، نسبتاً جدید است و از حدود ۲۵ سال پیش به این موضوع توجه شده‌است (Favier et al, 1995a; Favier et al, 1995b). خواص ویژه نانوالیاف سلولز، به عواملی هم‌چون نوع ساختار کریستالی (شبکه بلوری)، درصد تبلور، ناهمسانگردی (آنیزوتروپی)، و تکنیک‌های آماده‌سازی آن‌ها بستگی دارد (Moon et al, 2011). حضور مشخصی از این نانوالیاف در ساختار الیاف سلولزی کاغذ، باعث افزایش مقاومت حرارتی (افزایش دمای گذار شیشه‌ای یا همان T_g) کاغذ خواهد شد که دلیل آن، به‌وجود آمدن تعداد فراوانی از پیوندهای کووالانسی و بین‌مولکولی در

1. Barrier properties



ساختار این نوع از کاغذهاست (Henriksson et al, 2011). نانوالیاف‌های سلولز به علت درصد کریستالیتته (بلورینگی) بیشتر نسبت به الیاف خام لیگنوسلولزی، پایداری حرارتی به مراتب بالاتری دارند که این ویژگی می‌تواند دامنه کاربرد آن‌ها را گسترش دهد (Yang et al, 2007؛ جنوبی و همکاران، ۱۳۹۲). در مجموع، بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌ها بسیار مهم است؛ بنابراین شناخت و تعیین ویژگی سیستم‌های پلیمری نظیر دمای انتقال شیشه‌ای-لاستیکی^۱ یا گرمای ویژه، و نقطه ذوب و پایداری حرارتی پلیمرها، پیش از کاربردی کردن آن‌ها اهمیتی به‌سزایی دارد. آزمون دستگاهی گرماسنجی روبشی تفاضلی / دیفرانسیلی یا همان DSC، یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های آنالیز برای رسیدن به چنین اهدافی است (Siqueira et al, 2010).

در حوزه آثار و اسناد کاغذی، سانتوس و دیگر همکارانش با هدف حفاظت و مرمت آثار کاغذی سه پروژه پژوهشی را درباره کاربرد نانوالیاف سلولز انجام داده‌اند که بیشترین توجهشان هم بر خواص مکانیکی این نانوالیاف بوده‌است (Santos et al, 2017؛ Santos et al, 2016؛ Santos et al, 2015). آن‌ها در حال حاضر هم، پروژه‌ای جدید را در این رابطه آغاز کرده‌اند که تا این لحظه نتایجی از آن منتشر نشده‌است. در ایران هم، تحقیقاتی مشابه درباره کاربرد نانوالیاف سلولزی در زمینه حفاظت و مرمت آثار کاغذی انجام شده‌است (Ghorbani et al, 2018b؛ Ghorbani et al, 2018a؛ قربانی و همکاران، ۱۳۹۵؛ قربانی و همکاران، ۱۳۹۶).

پلیمر اترسلولزی و گرمانرم کلوسل، براساس نوع ویسکوزیته‌اش^۲ و کاربرد انواع حلال‌ها (الکل‌ها، استون و...) و نیز میزان غلظت محلول نهایی (Feller and Wilt, 1991) و حتی میزان محتوای رطوبت نسبی موجود (Picker and Dürig, 2007) با خواص و رفتار دمایی متفاوتی عمل می‌کند؛ ولی از آنجا که نرم‌شوندگی (T_g) محلول‌های کلوسل به‌صورت میانگین در حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد (دمای پایین Rials and Glasser, 1988) (T_g)، استفاده از آن‌ها به‌عنوان چسب و یا پوشش (آهار) در مرمت آثار کاغذی، هم‌چنان قابل قبول نیست. دمای پایین T_g در شرایط پایش‌نشده و گرم پس از درمان، به نرم‌شدن پوشش مذکور و چسبیدن ناخواسته بخش‌های درمان‌شده با این چسب به سایر بخش‌های اثر کاغذی می‌شود و از طرف دیگر، جذب ذرات معلق در محیط (آئروسول‌ها) را محتمل‌تر می‌کند.

در پژوهش حاضر، ویژگی نرم‌شوندگی (T_g) پلیمر کلوسل جی (ماده مرسوم در مرمت آثار کاغذی) با افزودن نانوالیاف سلولز به‌صورت نانوآفرودنی، بررسی شده‌است.

1. Glass-rubber transition temperature

۲. براساس میزان ویسکوزیته، دارای انواع M، G، L و H است.

روش‌های تجربی

۱.۲. مواد استفاده شده

۱.۱.۲. کلوسل جی (ماتریس پلیمری)

اترهای سلولز از جانشینی اتم‌های هیدروژن گروه‌های سه‌گانه OH موجود در ساختار شیمیایی سلولز با رادیکال‌های آلکیل، به صورت نیمه‌ستتزی توسط واکنش‌گرها تولید می‌شوند. کلوسل (Klucel)/هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، نوعی اترسلولز غیریونی با ترکیب و خواص ویژه است. این ماده پلیمری اولین بار، در سال ۱۹۷۶م برای حفاظت از آثار کاغذی معرفی شد. این ماده از ترکیب سلولزهای قلیایی یا اکسید پروپیلن، در دما و فشار زیاد تولید می‌شود و لذا جزو پلیمرهای سلولزی است. کلوسل نوع G، در مقایسه با انواع دیگر کلوسل، ویسکوزیته متوسط^۱ دارد (برای مرمت آثار کاغذی بسیار مناسب‌تر است) و ماده‌ای محلول در حلال‌های آلی قطبی مانند الکل (متیل، اتیل و ایزوپروپیل الکل) و نسبتاً محلول در آب (نامحلول در آب با دمای بیش از ۳۸ درجه سانتی‌گراد/ ۱۰۴ درجه فارنهایت) است؛ میزان pH تعریف‌شده این پلیمر، ۵ تا ۸/۵ گزارش شده است. ماده کلوسل جی استفاده شده در این پژوهش، محصول شرکت لاسکو^۲ (کد ۴۱۸۷) تولید کشور سوئیس با ویسکوزیته متوسط است. کلوسل جی، به‌عنوان پوششی معمول برای آثار کاغذی و چرمی بسیار استفاده می‌شود (Henry, 1988).

۲.۱.۲. نانوالیاف سلولز (نانوافزودنی)

الف. نانوالیاف سلولز فیبریل شده (NFC): مواد لیگنوسلولزی این قابلیت را دارند که بتوان با روش‌های بالابنه‌پایین (مانند تیمارهای شیمیایی و مکانیکی) و از طریق خردکردن مولکول‌های درشت سلولزی (الیاف خمیر چوب)، سطوح کوچک‌تری در ابعاد میکرومتر و نانومتر از آن‌ها استحصال کرد. در این مطالعه، نانوالیاف سلولز فیبریل شده^۳ (متوسط دارای قطر ۳ الی ۵۰ نانومتر و طول ۰/۵ الی ۲ میکرومتر) با روش خردکردن میکروالیاف سلولز^۴ (فیبریلاسیون) از منابع فیبرهای چوبی و گیاهی^۵ استحصال شده است (جدول ۱). از جمله خصوصیات بارز این نوع نانوسلولز عبارت‌اند از: ارزان‌تر بودن از سایر نانوالیاف‌ها؛ داشتن خواص فیزیکی و تقویت‌کنندگی بسیار مناسب در قالب نانوکامپوزیت؛ سازگاری زیستی؛ داشتن ساختار ترکیبی متشکل از مناطق آمورف (بی‌شکل) و بلوری (درجه بلورینگی حدود 72%) (Moon et al, 2011; Pinto et al, 2012). حضور همی سلولز در ساختار NFC، علاوه بر ایفای نقش عامل چسبنده برای این نانوالیاف، انبساط حرارتی فیلم تشکیل شده را هم به مراتب کاهش می‌دهد (Lwamoto et al, 2008).

1. Medium viscosity

2. Lascaux

۳. اشاره به نوع فرایند ساخت ماده دارد و به بیان دیگر، جداشدن الیاف با خردکردن تا رسیدن به ابعاد نانومتری.

4. Micro-fibrillated Cellulose: MFC

5. Wood fiber (WF) and Plant fiber (PF)



جدول ۱

مشخصات اصلی نانوالیاف سلولز فیبریل شده (NFC)، استفاده شده در پژوهش حاضر

نام ماده	نانوالیاف سلولز (NFC)
فرمول شیمیایی	$(C_6H_{10}O_5)_n$
حالت ماده	ژل با غلظت ۲٫۵٪
رنگ ماده	سفید
روش تولید	سنتز مکانیکی
متوسط قطر فیبرها	۲۵ نانومتر (nm)
خلوص	بیش از ۹۸٪ (سلولز آلفا و بتا)

ب. نانوسلولز باکتریایی (BCN): علاوه بر استحصال نانوسلولز از منابع لیگنوسلولزی، این امکان هم فراهم است که الیاف سلولزی را با بیوسنتز با میکروارگانیسم‌های باکتری، از طریق سیستم پایین به بالا و در حضور ماده اولیه مونومرهای گلوکز از قندهای ساده به صورت شبکه یا زنجیره‌های منظم سلولزی (ایجاد ترشحات آنزیمی) تولید (کشت میکروبی) کرد. در این پژوهش برای تولید این نوع نانوالیاف، به دلیل پاتوژنیک نبودن^۱ از باکتری سلولز ساز استوباکتر زیلانیوم^۲ استفاده شده است (جدول ۲). از جمله ویژگی‌های این نانوالیاف عبارت‌اند از: خلوص زیاد (فاقد لیگنین، همی سلولز، پکتین و سایر ترکیبات فیبری)؛ درجه پلیمریزاسیون^۳ زیاد (حدود ۸۰۰۰)؛ بلورینگی زیاد (متوسط بین ۶۰ تا ۹۰ درصد)؛ شفافیت زیاد (شکل ۱)؛ استحکام و سازگاری زیاد؛ خواص مکانیکی و ارتجاعی بسیار زیاد (Klemm et al, 2011). سلولز باکتری به صورت متوسط دارای قطر ۵۰ نانومتر و طولی حدود ۲ میکرومتر است (Moon et al, 2011). نانوالیاف سلولز استفاده شده در این مقاله با مشخصات فنی درج شده در جداول ۱ و ۲، از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر ایران/مازندران سفارش داده شده است.

۱. غیر پاتوژنیک: مواد شیمیایی «غیر بیماری‌زا».

2. *Acetobacter xylinum* / *Glucoacetobacter bacteria xylinum*

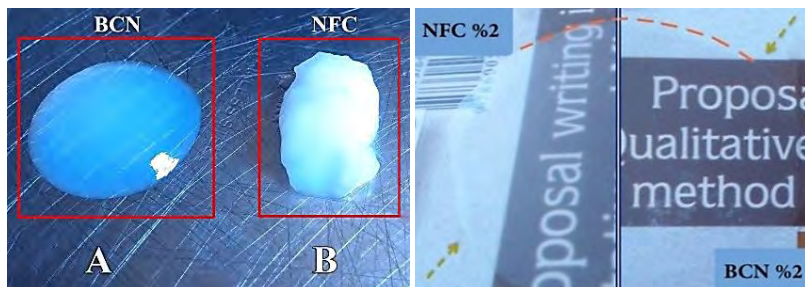
3. Degree of polymerization: DP

جدول ۲

مشخصات اصلی نانوالیاف سلولز باکتریایی (BCN)، استفاده شده در پژوهش حاضر

نام ماده	نانوالیاف سلولز (BCN/BC)
فرمول شیمیایی	$(C_6H_{10}O_5)_n$
حالت ماده	سوسپانسیون با غلظت ۱٪ (۱۰،۰۰۰ ppm)
رنگ ماده	سفید (تقریباً شفاف)
روش تولید	کشت (بیوسنتز) باکتری/شیمیایی
متوسط قطر فیبرها	۳۷ نانومتر (nm)
خلوص	بیش از ۹۹٪ (سلولز آلفا)





شکل ۱

راست: مقایسه کیفی/عینی با روش مشاهده، میزان شفافیت فیلم‌های نانوکامپوزیت پس از تبخیر حلال چپ: سوسپانسیون نانوالیاف سلولز NFC و BCN: ماده A؛ ماده اولیه BCN: ماده B؛ ماده اولیه NFC (نگارنده)

۲.۲. ابزار و روش آزمون

۲.۲.۱. تعیین وزن خشک نانوافزودنی‌ها

ابتدا وزن تمام لامل‌های خالی با ترازوی دیجیتال اندازه‌گیری شد. سپس از هر دو ماده در سه مرحله، به میزان 1 gr برداشته شد و روی ۶ عدد لامل شیشه‌ای مجزا قرار داده شد؛ یعنی هر ماده با هدف به دست آوردن میانگین وزنی، ۳ بار و در قالب سه نمونه توزین شد. سپس ظروف مذکور در دمای محیط/اتاق (حدود $20 \pm 30^\circ \text{C}$) به مدت تقریبی ۲۴ ساعت در آون خشک، قرار داده شدند و سپس بر روی ترازوی دیجیتال (0/600 rg با دقت 3 رقم اعشار) مجدداً توزین شدند. در نهایت، تفاوت وزن لامل‌های حاوی ماده خشک نمونه (توزین دوم) با لامل‌های خالی (توزین اول) مطابق با جدول ۳ محاسبه شد.

نمونه	= وزن لامل خالی - (وزن لامل + وزن نمونه خشک)	وزن ماده خشک (%)	میانگین	
			گرم	
NFC (۱gr)	$4.7113 - 4.7951 =$	۰,۱۳۸	گرم ۰,۱۵۲	
	$4.8023 - 4.8185 =$	۰,۱۵۲		
	$4.7684 - 4.7851 =$	۰,۱۶۷		
BCN (۱gr)	$4.7768 - 4.7877 =$	۰,۱۰۹	گرم ۰,۱۱۴	
	$4.8023 - 4.8136 =$	۰,۱۱۳		
	$4.8066 - 4.8186 =$	۰,۱۲۰		

جدول ۳

جزئیات درصدهای وزنی از مقدار ماده خشک موجود در یک گرم سوسپانسیون نانوالیاف NFC و BCN



لازم به توضیح است که روش آماده‌سازی ترکیب نانوکامپوزیت‌های الیاف سلولز با ماتریس کلوسل جی، به صورت درصد وزنی (Wt%) در نظر گرفته شد؛ از همین روی، برای محاسبه مقادیر مشخص از درصد وزن خشک از هر دو نمونه از سوسپانسیون این نانوالیاف، مطابق با جدول ۴ عمل شد:

NFC (gr)			BCN (gr)		
مقادیر gr ~100	نسبت‌های وزنی	Wt%	مقادیر gr ~100	نسبت‌های وزنی	Wt%
۵۷,۰۲ + ۴۳,۳۴	۱۳۱,۵۸ + ۱۰۰	۲	۶۳,۴۹ + ۳۶,۱۸	۱۷۵,۴۴ + ۱۰۰	۲
ماتریس (کلوسل) + نانوافزودنی (الیاف سلولز)			ماتریس (کلوسل) + نانوافزودنی (الیاف سلولز)		

جدول ۴

آماده‌سازی نمونه فیلم‌های نانوکامپوزیت،
بر اساس وزن خشک و ضریب درصدی آن‌ها

۲.۲.۲. آماده‌سازی فیلم‌های نانوکامپوزیت

میزان و تناسب ترکیب مواد در کامپوزیت‌های پلیمری، بسیار حائز اهمیت است؛ این تناسب به ماهیت شیمیایی و ویژگی ترکیب‌پذیری مواد مختلف مرتبط است (Bruzese et al, 2010). با هدف آماده‌سازی فیلم از نانوکامپوزیت‌های مذکور، با روش هواخشک پوشش‌هایی از فیلم جامد بر روی طلق‌های نایلونی بی‌رنگ تهیه شد.

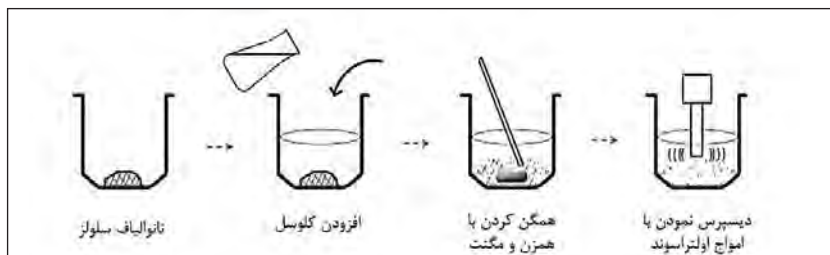
پس از تهیه نانوالیاف سلولز BCN و NFC به صورت سوسپانسیون و سپس تعیین درصد وزن خشک هریک، کامپوزیت کردن آن‌ها در بستر/محلول پلیمری کلوسل جی انجام شد^۱ (شکل ۳ و ۴). ابتدا پودر جامد کلوسل جی در محلول اتیلیک‌الکل با 2% وزنی/حجمی حل شد. سپس، سوسپانسیون نانوالیاف BCN و NFC به صورت 2% وزنی/وزنی (Wt%) در محلول‌های کلوسل، به روش «قالب‌ریزی حلال آبی» افزوده شد. پیش از تهیه فیلم‌ها، ترکیب کامپوزیت‌ها با دستگاه فراصوت پروب‌دار (مدل Topsonic)، به مدت ۱۱ دقیقه و با توان KW 211، فرکانس 21 KHz و دمای تقریبی $23 \pm 3C^{\circ}$ تحت امواج اولتراسوند پخش شدند. سرانجام هریک از نمونه‌ها پس از این فرآیند، روی صفحه‌ای طلقی و در بخش‌هایی از پیش معین شده قالب‌ریزی شدند (شکل ۵). در نهایت نیز همه نمونه‌ها، در دمای اتاق و در محفظه آون، با ترازوی کاملاً افقی^۲ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. با هدف رفع نقص‌های احتمالی ناشی از وجود ضخامت‌های غیر یکسان در سطوح نمونه فیلم‌ها، پیش از انجام آزمون گرماسنجی، ابتدا پس از جداسازی فیلم‌های خشک از صفحات حامل آن‌ها، قطعاتی به ابعاد 5×5 میلی‌متر از مرکز فیلم‌ها برش داده شد. هم‌چنین

۱. این روش آماده‌سازی، به صورت تجربی از روش درمان سنتی آهاردهی مجدد اسناد کاغذی اقتباس شده است. هم‌چنین ملاحظه شد که حتی المقدور، با بهره‌گیری از روش‌های آزمایشگاهی، از خطاهای احتمالی جلوگیری شود.

۲. هدف از این اقدام، تلاش برای ایجاد نمونه فیلم‌هایی با ضخامت یکسان بوده است.

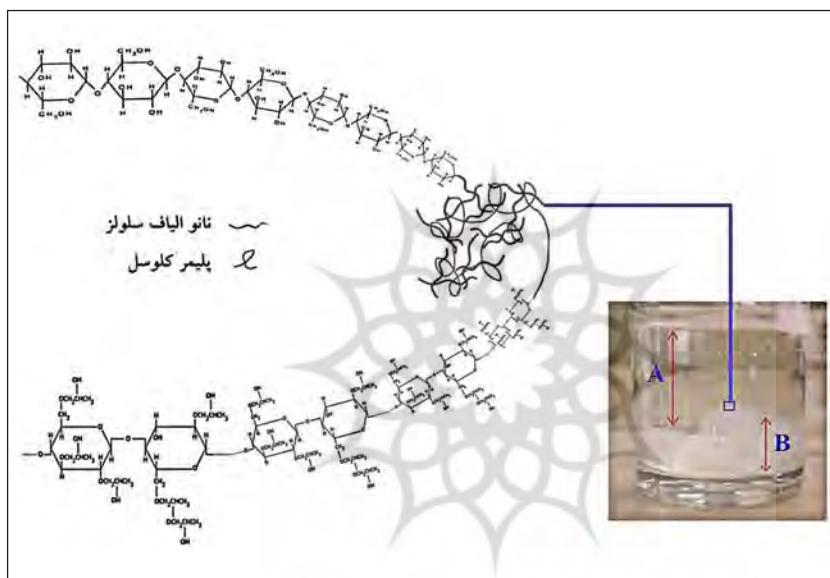


مطابق با جدول ۵، با هدف شناسایی هریک از مواد تیمار شده، هریک از نمونه‌ها کدگذاری شدند.



شکل ۳

طرح کلی از فرایند آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها تا پیش از مرحله فیلم‌سازی



شکل ۴

ترکیب اولیه نانو الیاف سلولز و کلوسل جی پیش از دیسپرس کردن
 A: فاز ماتریس (محلول کلوسل جی)؛
 B: فاز نانو افزودنی (نانو الیاف سلولزیک)



شکل ۵

تهیه فیلم از نانوکامپوزیت‌ها بر روی صفحه طلقی شفاف و تراشده

جدول ۵

معرفی کد نمونه‌های اصلی استفاده شده
در این مقاله

کد نمونه‌ها	توصیف/توضیح تیمار
(۱) Klu2-Be	کلوسل جی خالص ۲٪ و پیرسازی نشده
(۲) Klu2-Af1	کلوسل جی خالص ۲٪ و پیرسازی شده در ۱۴ روز
(۳) Klu2-Af2	کلوسل جی خالص ۲٪ و پیرسازی شده در ۲۴ روز
(۴) NFC2-Be	نانوکامپوزیت الیاف سلولز فیبریل ۲٪ و پیرسازی نشده
(۵) NFC2-Af1	نانوکامپوزیت الیاف سلولز فیبریل ۲٪ و پیرسازی شده در ۱۴ روز
(۶) NFC2-Af2	نانوکامپوزیت الیاف سلولز فیبریل ۲٪ و پیرسازی شده در ۲۴ روز
(۷) BCN2-Be	نانوکامپوزیت الیاف سلولز باکتریایی ۲٪ و پیرسازی نشده
(۸) BCN2-Af1	نانوکامپوزیت الیاف سلولز باکتریایی ۲٪ و پیرسازی شده در ۱۴ روز
(۹) BCN2-Af2	نانوکامپوزیت الیاف سلولز باکتریایی ۲٪ و پیرسازی شده در ۲۴ روز

۳.۲.۲. پیرسازی تسریعی/مصنوعی^۱

این روش مصنوعی برای بررسی تأثیر زمان بر کیفیت مواد است؛ به عبارت دیگر در قاعده‌ای مشخص، میزان معین شرایط محیطی برای یک ماده، با مقدار زمان حضور آن ماده در آن شرایط بحرانی، رابطه معکوس دارد؛ بنابراین در این روش آزمایشگاهی، این نسبت در واحدهای زمانی و شرایط تسریع شده، بسیار محدود می‌شوند (Feller, 1994). نتایج حاصل از این آزمون پیرسازی، الگوهای متقابلی از تأثیرات فیزیکی منتج از زمان و شرایط محیطی را بر ساختار مواد فراهم می‌آورد؛ بنابراین، از آنجاکه نتایج این شرایط مصنوعی (تسریع شده) به شرایط واقعی (بلندمدت) تعمیم یافته است نیز می‌توان کیفیت فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد نظر در این پژوهش را از این طریق مورد مطالعه و ارزیابی نسبی قرار داد. به طور کلی، هدف از انجام این آزمون، شبیه‌سازی تأثیر عوامل فیزیکی/محیطی (دما و رطوبت) به صورت تسریع شده (مصنوعی) و سپس تعمیم یافته‌های حاصل از این آزمون به شرایط بلندمدت (پیری طبیعی) است. برای انجام این آزمایش از آون الکتریکی ژاپنی O.S.K، با مشخصات زیر استفاده شد: گستره کنترل دمایی 300-40°C؛ حجم فضای مکعبی داخلی 79 L؛ محفظه استیل ضدزنگ؛ برق 220V متناوب. هم‌چنین برای افزایش دقت آزمون، شرایط محفظه پیرسازی مذکور، مطابق با استاندارد TAPPI^۳ با شماره T544 SP-03 فراهم شد.

روش انجام آزمون: فیلم‌های آماده‌سازی شده، در دو نوبت زمانی ۱۴ روزه (۳۳۶ ساعت)

1. Accelerated Aging
2. Stainless steel chamber
3. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), (2003)



و ۲۴ روزه (۵۷۶ ساعت)، در آن الکتریکی جایگذاری شدند. برای تأمین رطوبت محفظه پیرسازی، از روش تجربی استفاده شد؛ به این صورت که با قراردادن بشرهای آب پوشش یافته با فویل های آلومینیومی (با منافذی برای تبادل رطوبت با محیط)، سطح تماس آب با محیط و به عبارتی مقدار رطوبت در محفظه آزمون تنظیم شد. بدین ترتیب، با اندازه گیری رطوبت و دمای داخل محفظه با ترموهیگرومتر HT-380 پس از تعادل یک روزه، رطوبت نسبی و دمای محیط محفظه به ترتیب $50 \pm 5\%$ و $90 \pm 2^\circ\text{C}$ در نظر گرفته شد.

۴.۲.۲. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

این آزمون دستگاهی، از جمله تکنیک های آنالیز گرمایی مواد محسوب می شود. در این روش، تغییرات آنتالپی، انرژی و ظرفیت گرمایی مواد در تابعی از دما-زمان و در قالب منحنی های فازی (گرماگیر یا گرماده)، تعیین و اندازه گیری می شود. به دلیل وجود حساسیت در تشخیص انتقالات فازهای حرارتی و نیز قابلیت مطالعه خواص فیزیکی مواد آمورف و پلیمری با این آزمون، کاربردهای زیادی برای این روش تعریف شده است که از جمله قابلیت های آن، بررسی تأثیرات محیطی مبتنی بر تغییرات حرارتی است (Artioli, 2010).

بررسی میزان ظرفیت های گرمایی مواد پلیمری مورد استفاده در حفاظت و مرمت (انواع فیلم های پلیمری نظیر نمونه آهارهای کاغذ و سایر پوشش های حفاظتی مشابه)، هم چون شناخت ظرفیت T_g اهمیتی بسیار دارد؛ بنابراین تغییر میزان ظرفیت گرمایی این مواد متناسب است با ظرفیت واکنش پذیری آن ها نسبت به تغییرات دمای محیط. برای مثال، کاهش دمای T_g ماده ای پلیمری برابر است با توانایی جذب ریزگردها (آئروسول)، گازها و ذرات بیولوژیکی (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۱۳۹۰). مطالعه این خواص و رفتار گرمایی فیلم های مدنظر در این پژوهش، بسیار اهمیت دارد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش، مدل DSC1- STAR^o system، ساخت شرکت Mettler Toledo از کشور سوئیس است که دارای گستره گرمایی $150 - 700^\circ\text{C}$ با دقت روبش دمایی $0,2 \pm \text{K}$ است و خنک کننده نیتروژن مایع و اتمسفر نیتروژن دارد. استاندارد در نظر گرفته شده برای این آزمون ASTM² با شماره E1356-08 است.

روش انجام آزمون: مطابق با استاندارد مذکور، ابتدا ۱۲ عدد نمونه فیلم آنالیز شدند. طبق شرایط از پیش تعیین شده، پُن /ظرف نگهدارنده آلومینیومی به عنوان مرجع، جریان اتمسفر نیتروژن به عنوان محیط خنک کننده /ثابت، نیتروژن مایع به عنوان خنک کننده جریان دمایی دستگاه، و حجم هر نمونه حدود $5 \pm 0,3 \text{ gm}$ در نظر گرفته شد. سرعت روبش دمایی، $10^\circ\text{C} / \text{min}$ با گستره گرمایی 30°C تا 200°C (در یک مرحله رفت دمایی) تنظیم

۱. آندرتافت یا enthalpy، یک تابع حالت از مقدار گرمای سیستم در فشار ثابت است.
2. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013)



شد. برای تعیین و مطالعه کمی و کیفی رفتار گرمای T_g فیلم‌ها، تغییرات دمایی در منحنی مربوطه، با دستگاه قرائت شد.

۵.۲.۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از جمله روش‌های دستگاهی برای آنالیز و تصویربرداری میکروسکوپی مبتنی بر X-ray، روش الکترونی است که با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام می‌شود. در این مقاله نیز با هدف بررسی و مطالعه بیومتری و مورفولوژی نمونه فیلم‌های نانوکامپوزیت مذکور، از روش تصویربرداری الکترونی (ریزمقیاس) استفاده شد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش، مدل/ سری VEGA3، ساخت شرکت TESCAN از کشور جمهوری چک است. روش انجام آزمون: پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، با روش کنتراست فازی و از طریق روبش سطح با سیگنال الکترون‌های ثانویه و برگشتی عکس‌برداری انجام شد و سپس مطالعه میکروسکوپی نمونه‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز BCN و NFC انجام شد. هم‌چنین، مقداری از این نانوالیاف به صورت رقیق شده و بدون ماتریس، با قطره‌چکان روی دو عدد لامل مجزا قرار داده شد و پس از خشک‌شدن، با پودر طلا پوشش‌دهی شد و در نهایت از نمونه‌ها تصویربرداری الکترونی انجام شد.

یافته‌ها و نتایج

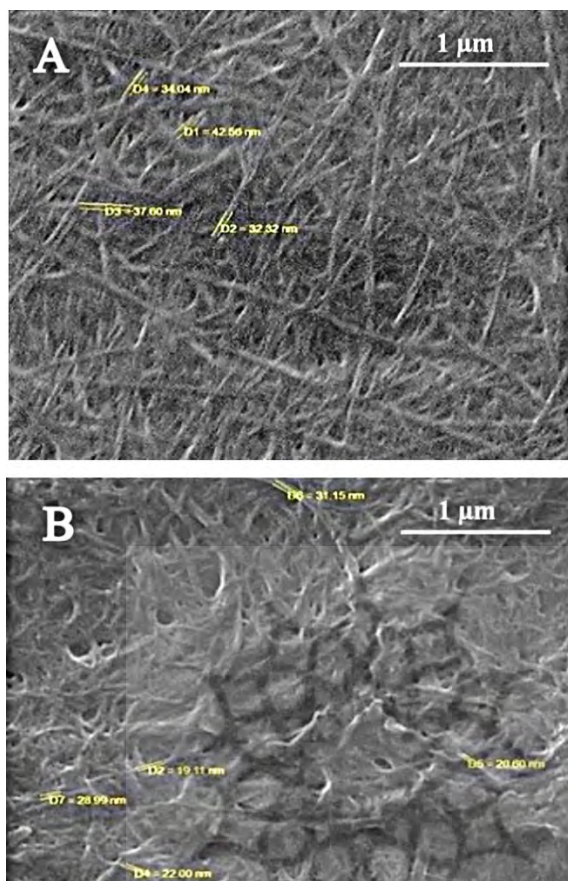
۱.۳. بررسی مورفولوژیکی فیلم‌ها

۱.۱.۳. مشاهدات بیومتری و میکروسکوپی

میکروگراف‌های الکترونی^۱ اولیه از نانوسلولزها (شکل ۶)، اطلاعات بیومتری (مطالعات کمی برای بررسی شرایط فیزیکی الیاف از جمله قطر و طول) و مورفولوژی آن‌ها را فراهم کرد. وضعیت مورفولوژیک نمونه فیلم‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز 2% وزنی در ماتریس کلوسل جی، به روش میکروسکوپی و با بزرگ‌نمایی میکرومتری مشخص بررسی شد. مطابق با شکل ۶، میانگین قطر نانوالیاف NFC 25 نانومتر و نانوالیاف BCN 37 نانومتر تشخیص داده شد.

1. Electron micrograph





شکل ۶

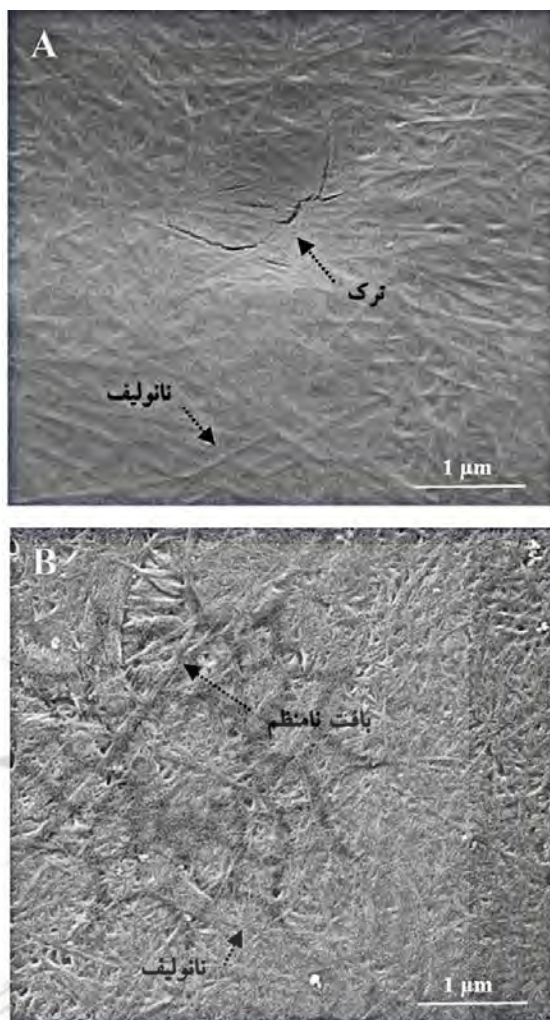
A: نانوالیاف سلولز NFC با وضعیت خالص، با بزرگ‌نمایی ۶۴ kx (متوسط قطر الیاف ۲۵ nm)
 B: نانوالیاف سلولز BCN با وضعیت خالص، با بزرگ‌نمایی ۶۰ kx (متوسط قطر الیاف ۳۷ nm)

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی فیلم‌های پلیمری نانوکامپوزیت BCN2 و NFC2 ارائه شده‌اند. تصویر میکروسکوپی فیلم BCN2 نشان می‌دهد که شیوه توزیع فیزیکی نانوالیاف سلولز باکتری (BCN) در ماتریس کلوسل جی، تاحدودی منظم است و حضور ترک در این فیلم، احتمالاً ناشی از توانایی محدود این نانوالیاف در برقراری پیوندهای عرضی^۲ بیشتر با ماتریس پلیمری Klu2، پس از تبخیر حلال است. در میکروگراف فیلم NFC به دلیل انباشتگی نانوالیاف در ماتریس، وضعیتی فشرده مشاهده می‌شود که به تشکیل بافت نامنظم نانوکامپوزیت منجر شده است. هم‌چنین این فشردگی به درهم تنیدگی بیشتر این نانوالیاف منجر شده است که این وضعیت احتمالاً ناشی از دو موضوع است: ابتدا به دلیل مجموعه قطرهای نایک‌نواخت این نانوالیاف؛ و دوم به دلیل استعداد برقراری پیوندهای عرضی (هیدروژنی) متعدد با ساختار پلیمری ماتریس کلوسل جی (Henriksson et al, 2011; Chee et al, 2015).

۱. اولین وضعیت پس از تهیه این نانومواد (به صورت خالص و بدون ترکیب با مواد دیگر)

2. Cross-link





شکل ۷

میکروگراف‌های SEM از فیلم‌های
نانوکامپوزیت (A و B): (NFC و BCN)،
بزرگ‌نمایی ۴۰ kx

۲.۳. آزمون گرماسنجی DSC: ارزیابی دمای T_g

در جدول ۶ و نمودارهای شکل ۸، نتایج رفتار گرمایی فیلم‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز گزارش شده‌اند. پس از نمونه‌گیری و انجام آزمون، داده‌ها در قالب منحنی‌های خطی، در اختیار قرار گرفت. از آنجاکه هدف از انجام این آزمون، مطالعه دمای T_g هر نمونه فیلم بوده‌است، بنابراین محدوده‌ای دمایی بر روی طیف‌های مذکور تشخیص داده شد و سپس بررسی و ارزیابی شد. از این روی، محدوده دمایی آغاز تا پایان^۱ و به عبارتی، دمای نرم‌شوندگی برای نمونه‌های فیلم در نظر گرفته شد. افزایش موقعیت دمای T_g به دماهای بیشتر و نیز کاهش محدوده آغاز تا پایان برای هر یک از نمونه فیلم‌های حاضر،

1. Onset and endpoint

مشخصه‌ای از بهبود شرایط و نیز کیفیت مناسب آن نمونه خواهد بود. اطلاعات به دست آمده عبارت‌اند از: دمای آغاز محدوده T_g برای فیلم‌های NFC2 و BCN2 نسبت به ماتریس خالص Klu2 (بدون افزودنی)، در مرحله پیش از پیرسازی به ترتیب $19.40\text{ }^\circ\text{C}$ و $9.60\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش نشان داده است. دمای پایان محدوده T_g این فیلم‌ها هم به ترتیب به $14.31\text{ }^\circ\text{C}$ و $2.30\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش داشته است. دمای آغاز محدوده T_g ، در زمان‌های اول و دوم از پیرسازی^۱ برای NFC2 نسبت به ماتریس Klu2، به ترتیب $1.21\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش و $39.14\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش داشته است؛ هم‌چنین دمای پایان محدوده T_g این فیلم‌ها در همان شرایط پیرسازی (اول و دوم)، نسبت به همان ماتریس به ترتیب $11.12\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش و $5.37\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش داشت. از طرفی، دمای آغاز محدوده T_g فیلم BCN2 نسبت به ماتریس Klu2، در زمان‌های اول و دوم پیرسازی، به ترتیب $25.46\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش و $26.05\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش نشان داده است که این موضوع برای دمای پایان محدوده T_g در نمونه‌های مذکور (Klu2 و BCN2) و در همان شرایط پیرسازی (اول و دوم)، به ترتیب $11.20\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش و $6.83\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش به همراه داشته است.

ردیف	کد نمونه	دمای گذار شیشه‌ای ($^\circ\text{C}$)		دامنه زمانی گذار شیشه‌ای (min)
		دمای آغاز	دمای پایان*	
۱	Klu2-Be	-15.90	42.05	5.95
۲	Klu2-Af2	19.93	59.32	3.95
۳	Klu2-Af1	-11.10	61.77	7.30
۴	BCN2-Be	28.59	72.45	4.40
۵	BCN2-Af2	33.30	65.88	3.22
۶	BCN2-Af1	-10.78	61.17	7.20
۷	NFC2-Be	3.50	56.36	5.18
۸	NFC2-Af2	18.72	48.20	2.95
۹	NFC2-Af1	28.04	67.14	3.95

* این دما، برای استناد به داده‌های آزمون بیشتر اهمیت دارد.

به‌طور کلی، یافته‌های فوق نشان می‌دهند که با حضور نانوافزودنی NFC در ماتریس کلوسل جی، موقعیت دمای T_g به دماهای بالاتر افزایش می‌یابد؛ هم‌چنین این دما در زمان‌های پیرسازی طولانی‌تر به مراتب به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. این موضوع در نانوافزودنی BCN، با افزایش دمای T_g همراه است، ولی پس از پیرسازی به دماهای پایین‌تر تغییر کرده است؛ ولی باز هم در مقایسه با فیلم کلوسل جی خالص، دمای T_g بالاتری دارد. در اینجا، بالابودن دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، به مفهوم بهبود شرایط و رفتار گرمایی پلیمر مذکور است.

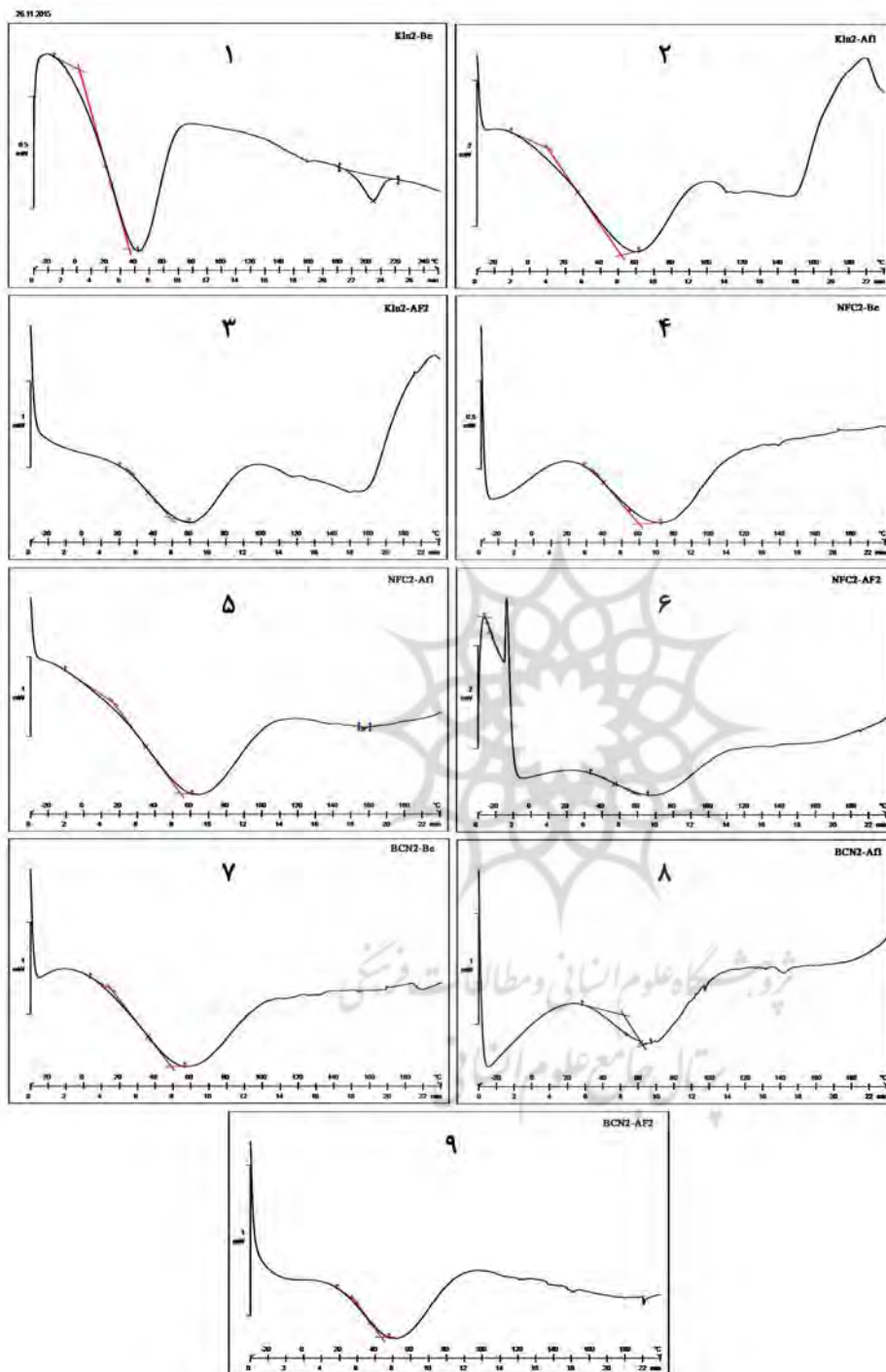
جدول ۶

نتایج کمی رفتارهای گرمایی فیلم‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز به روش DSC

۱. یادآوری: به ترتیب شامل ۱۴ روزه (۳۳۶ ساعت) و ۲۴ روزه (۵۷۶ ساعت) با اتمسفر رطوبت و دمای تسریع‌شده



افزایش دمای نرم‌شوندگی (T_g)، موجب جلوگیری از نفوذ و نشست بیشتر گازها، بخار آب و ریزگردهای پیرامونی، ناشی از نرم یا لاستیکی شدن پوشش‌ها، به دلیل بی‌نظمی و افزایش تحرک آزادانه زنجیره‌های پلیمری (حجم آزاد) خواهد شد (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۱۳۹۰؛ محمدی، ۱۳۹۴). معمولاً افزایش حضور افزودنی در ماتریس‌های پلیمر (به‌غیر از مواد پلاستی‌سایزر یا نرم‌کننده)، به کاهش تحرک‌پذیری آن‌ها منجر می‌شود. این کاهش تحرک موضعی، افزایش دمای T_g را برای پلیمرهای مدنظر به همراه خواهد داشت (Tsagaropoulos and Eisenberg, 1994). چنین موضعی درارتباط با داده‌های گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) که در این پژوهش نیز به‌دست آمده‌است، این‌گونه استنباط می‌شود که: با استناد به تئوری حجم آزاد، افزودن نانوالیاف سلولزی به ماتریس کلسول‌جی، به‌دلیل قرارگرفتن این نانوذرات در فضای بین زنجیره‌های پلیمری ماتریس، سبب بازدارندگی تحرک این زنجیره‌ها شده‌است و این موضوع، کاهش ارتفاع پیک‌ها و نیز افزایش دمای T_g را برای فیلم‌های مربوطه به همراه داشته‌است (شکل ۸). از آنجاکه نانوالیاف BCN، ساختاری با نواحی بلورین دارد (Klemm et al, 2011; Lee et al, 2012)، حضور این نواحی در ماتریس پلیمری مربوطه به‌دلیل کمبود نواحی آمورف در قالب کامپوزیت‌ها موجب بازدارندگی حرکت مولکولی زنجیره‌های پلیمر کلسول‌جی می‌شود (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۱۳۹۰) و به‌تبع آن ارتفاع پیک‌های گرماگیر در ترموگرام‌های BCN، با کاهش نسبی همراه می‌شود و دمای T_g در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد. حضور نانوالیاف NFC به‌عنوان نانوافزودنی در ماتریس کلسول‌جی، به برقراری پیوندهای بین‌مولکولی بیشتر منجر می‌شود (Favier et al, 1995a; Siqueira et al, 2010; Hen-riksson et al, 2011) و حضور این پیوندها، موجب کاهش بیشتر تحرک‌پذیری ماتریس پلیمری می‌شود و سبب می‌شود که دمای T_g در دماهای بالاتر اتفاق بیافتد. از طرفی، حضور ترکیب همی‌سلولز در ساختار NFC موجود در ماتریس کلسول‌جی، موجب کاهش ضریب انبساط گرمایی پلیمرهای آمورف در قالب کامپوزیت می‌شود (Lwamoto et al, 2008) که این موضوع با کاهش تحرک‌پذیری و متعاقب آن افزایش دمای T_g نهایی کامپوزیت‌های حاوی افزودنی NFC متناسب است. کاهش دما، و افزایش ارتفاع و محدوده پیک گرماگیر دمای T_g برای کلسول‌جی (بدون افزودنی)، ناشی از افزایش حجم آزاد و تحرک آزادانه‌تر (خزش) زنجیره‌های پلیمری است (ابوالقاسمی فخری و همکاران، ۱۳۹۰؛ Tsagaropoulos and Eisenberg, 1994).

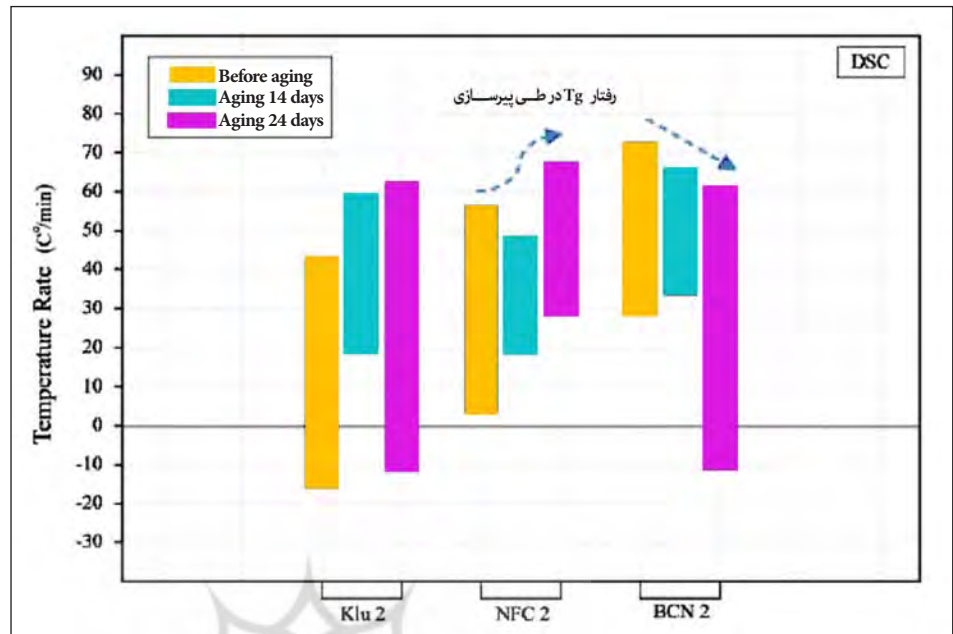


شکل ۸

ترموگرام‌های DSC برای مطالعه تغییرات دمای گذار شیشه‌ای (نرم‌شوندگی) از فیلم‌های نانوکامپوزیت الیاف سلولز (BCN) به ترتیب ارائه شده در جدول ۵، (اختلاف پیک‌های دمایی برحسب C/min است).

شکل ۹

محدوده دمایی T_g برای
نانوکامپوزیت‌های الیاف سلولز BCN و
NFC و ماتریس کلسول جی



نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که نانوالیاف‌های سلولزی BCN و NFC به‌عنوان پوششی پایدار در برابر تغییرات دمای T_g ، برای درمان و نگهداری آثار کاغذی، قابلیت کاربردی دارند. یافته‌های منتج از مطالعه رفتار گرمایی فیلم‌های نانوکامپوزیت‌های حاوی این نانوافزودنی‌ها نشان دادند که حضور این نانوافزودنی‌های سلولزی در ماتریس پلیمری کلسول جی به افزایش دمای شیشه‌ای-لاستیکی (T_g) نانوکامپوزیت منجر می‌شود. این موضوع در شرایط پیرسازی، با افزایش ماندگاری (مقاومت در برابر کاهش دمای T_g) همراه شد. استفاده از این نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان ماده پلیمری بادوام در برابر شرایط دمایی/گرمایی T_g ، در مقایسه با پلیمر اتر سلولزی کلسول جی خالص که کاربردی شناخته‌شده و بسیار معمولی در بین حفاظت‌گران آثار کاغذی دارد می‌تواند بسیار مفید باشد. از خصوصیات بارز این نانوالیاف‌های سلولز عبارت‌اند از: ارزان‌تر بودن از سایر نانوذرات شناخته‌شده (به‌ویژه در مرمت)، دسترسی آسان، تنوع در مواد اولیه، سازگاری زیستی (بدون تهدید سلامت)، هم‌چنین، به‌دلیل ساختار شیمیایی متجانس و مشابه با کاغذهای مبتنی بر سلولز، موادی کاملاً سازگار و غیرمخرب محسوب می‌شوند. لازم به توضیح است که دستورالعمل معرفی شده در پژوهش حاضر، مشروط به کاربرد پلیمر کلسول جی همراه با نانوافزودنی‌های الیاف سلولز مذکور با هدف مرمت آثار کاغذی است و برای تعمیم به سایر پلیمرها، انجام پژوهش‌های جدید ضروری است.

سیاسگزاری

از پشتیبانی و حمایت کتابخانه مرکزی و اداره حفاظت و مرمت آثار آستان قدس رضوی، و هم‌چنین دانشگاه هنر تهران سیاسگزاری و قدردانی می‌شود.

منبع

کتاب

- عباسی، علی. (۱۳۹۰). *نانوکامپوزیت‌ها: انواع، کاربردها و بازار*. تهران: انتشارات ستاد ویژه فناوری نانو.
- کاری، فرانسیس. ای. (۱۹۳۷). *شیمی آلی*. (ممهّد هروی، مجید؛ خالقی، شهناز؛ فتوحی، لیدا؛ شرفی، طاهره؛ مترجمان، ۱۳۸۷). تهران: دانشگاه الزهرا.
- محمدی، ناصر. (۱۳۹۴). *شیمی فیزیک پلیمرها*. تهران: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

مقاله

- ابوالقاسمی فخری، لیلا؛ قنبرزاده، بابک؛ انتظامی، علی‌اکبر. (۱۳۹۰). «اثر مونتموریلونیت و نانوبلور سلولوز بر خواص فیزیکی فیلم‌های آمیخته کربوکسی متیل سلولوز- پلی‌وینیل الکل». *علوم و تکنولوژی پلیمر*، ۲۴(۶)، صص ۴۵۵-۴۶۶.
- جنوبی، مهدی؛ سرائیان، احمدرضا؛ همزه، یحیی؛ کریمی، علی‌نقی. (۱۳۹۲). «مقایسه خواص فیزیکی- شیمیایی نانوالیاف سلولزی جدانشده از ساقه و پوست کنف». *جنگل و فرآورده‌های چوب (مجله منابع طبیعی ایران)*، ۶۶(۴)، صص ۵۰۷-۵۱۸.
- قربانی، مهدی؛ سامانیان، کورس؛ افشارپور، مریم؛ ثابت جازاری، علی‌اصغر. (۱۳۹۵). «معرفی و مقایسه روش‌های استحکام‌بخشی اسناد کاغذی و پیشنهاد کاربرد نانوالیاف سلولزی به‌منظور حفاظت از این آثار». *گنجینه اسناد*، ۲۶(۴)، صص ۱۱۰-۱۳۱.
- قربانی، مهدی؛ سامانیان، کورس؛ افشارپور، مریم؛ ثابت جازاری، علی‌اصغر. (۱۳۹۶). «رفتار بازدارندگی بیونانوکامپوزیت الیاف سلولوز و هیدروکسی پروپیل سلولوز در برابر تغییرات رنگی به‌عنوان یک پوشش بر روی اسناد کاغذی». *علوم و فناوری رنگ*، ۱۲(۲)، صص ۱۴۷-۱۵۸.
- مهری، الهه، قاسمیان، علی؛ افرا، الیاس؛ جعفری، سیدرحمان. (۱۳۹۱). «معرفی و مقایسه روش‌های مختلف تولید نانوالیاف سلولزی». *دنیا نانو*، ۲۹، صص ۵۲-۵۶.
- هادیلام، محمدمهدی؛ افرا، الیاس؛ یوسفی، حسین. (۱۳۹۲). «اثر استفاده از نانوفیبرهای سلولزی بر خواص کاغذ باگاس». *جنگل و فرآورده‌های چوب (مجله منابع طبیعی ایران)*، ۶۶(۳)، صص ۳۵۱-۳۶۶.



منابع لاتین

کتاب

- Artioli, Gilberto. (2010). *Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. New York: Oxford University Press Inc.
- Feller, R; Wilt, M. H. (1991). *Evaluation of Cellulose ethers for Conservation (Research in Conservation Technical Report Series)*. United state of America: Getty Publications.
- Feller, Robert. (1994). *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*. United state of America: The Getty Publications.
- Henry, Walter. (1988). *Consolidation/Fixing/Facing*. Chapter.23 in *Paper Conservation Catalog*. Washington D.C.: American Institute for Conservation Book and Paper Group.
- Pinto, Ricardo J. B; Neves, Marcia C; Neto, Carlos Pascoal; Trindade, Tito. (2012). *Composites of Cellulose and Metal Nanoparticles*. *Nanocomposites: New Trends and Developments*, Chapter.4. Book edited: Dr. Farzad Ebrahimi (Ed.), pp 73-96.
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; Villar, Juan Carlos. (2015). *Celulosa Bacteriana*. *Project of Application of Bacterial Cellulose to the Conservation of Heritage on Paper (in Spanish)*. Spain.
- Sciau, Philippe. (2012). *Nanoparticles in Ancient Materials: The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics*. *The Delivery of Nanoparticles*, Chapter.25. Hashim Abbass A. (Ed.), pp 525-540.

مقاله

- Bruzzese, C; E. Brown; M.P. Laborie; A. Dufresne; J. Bras. (2010). "Mechanical properties of bionanocomposites with BC nanofibers and bacterial cellulose whiskers". In 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25.
- Chee, Ching Yern; Rahman, Ashiqur; Ching, Kuan Yong; Sukiman, Nazatul Liana; Chuah, Cheng Hock. (2015). "Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Based Composite Reinforced with Nanocellulose and Nanosilica". *BioRe-*

- sources, 10(2), pp 3364-3377.
- Favier, V; Chanzy, H; Cavaille, J. Y. (1995a). "Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers". *Macromolecules*, 28(18), pp 6365-6367.
- Favier, V; Canova, G. R; Cavaille, J. Y; Chanzy, H; Dufresne, A; Gauthier, C. (1995b). "Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers". *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), pp 351-355.
- Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; Afsharpour, Maryam. (2018a). "Effect of physical properties of bacterial cellulose nanofibers Bio-nanocomposite as a coating on the paper works". *International Journal of Conservation Science*, 9(1), pp 71-80.
- Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; Afsharpour, Maryam. (2018b). "Mechanical Properties of Bacterial Cellulose Nanofibers Bio-Composite as a Long-Lasting Coating on the Paper Works". *International Journal of Conservation Science*, 9(3), pp 389-400.
- Henriksson, Marielle; Fogelstrom, Linda; Berglund, Lars A; Johansson, Mats; Hult, Anders. (2011). "Novel nanocomposite concept based on cross-linking of hyper-branched polymers in reactive cellulose nanopaper templates". *Composites Science and Technology*, 71(1), pp 13-17.
- Klemm, Dieter; Kramer, Friederike; Moritz, Sebastian; Lindstrom, Tom; Ankerfors, Mikael; Gray, Derek; Dorris, Annie. (2011). "Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials". *Angewandte chemie international edition*, 50(24), pp 5438-5466.
- Lee, Koon-Yang; Tammelin, Tekla; Kiiskinen, Harri; Samela, Juha; Schluffer, Kerstin; Bismarck, Alexander. (2012). "High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(8), pp 4078-4086.
- Lwamoto, Shinichiro; Abe, Kentaro; Yano, Hiroyuki. (2008). "The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics". *Biomacromolecules*, 9(3), pp 1022-1026.
- Moon, Robert J; Martini, Ashlie; Nairn, John; Simonsen, John; Youngblood, Jeff. (2011). "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocompos-

- ites". Chemical Society Reviews, 40(7), pp 3941–3994.
- Picker-Freyer, Katharina M; Dürig, Thomas. (2007). "Physical mechanical and tablet formation properties of hydroxypropylcellulose: in pure form and in mixtures". AAPS PharmSciTech, 8(4), p82.
- Rials, Timothy G; Glasser, Wolfgang G. (1988). "Thermal and dynamic mechanical properties of hydroxypropyl cellulose films". Journal of applied polymer science, 36(4), pp 749-758.
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; Gomez, Nuria; Quintana, Ester; Ladero, Miguel; Sanchez, Arsenio; Chinga-Carrasco, Gary; Villar, Juan Carlos. (2016). "Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration. Part II: application on real samples". Journal of Materials Science, 51(3), pp 1553–1561.
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; Gomez, Nuria; Quintana, Ester; Ladero, Miguel; Villar, Juan Carlos. (2017). "Paper reinforcing by in situ growth of bacterial cellulose". Journal of Materials Science, 52(10), pp 5882–5893.
- Siqueira, Gilberto; Bras, Julien; Dufresne, Alain. (2010). "Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications". Polymer, 2(4), pp 728-765.
- Tsagaropoulos, George; Eisenberg, Adi. (1994). "Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers". Macromolecules, 28(18), pp 6067-6077.
- Yang, Haiping; Yan, Rong; Chen, Hanping; Lee, Dong Ho; Zheng, Chuguang. (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". Fuel, 86(12-13), pp 1781-1788.
- استاندارد
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013). "Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry". ASTM E1356-08.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). (2003). "Effect of moist heat on properties of paper and board". T544 SP-03.

English Translation of References

Books

- Abbasi, Ali. (1390/2011). “*Nāno-kāmpozit-hā: Anvā’, kārbord-hā va bāzār*” (Nano-composites: Types, applications and market). Tehran: Enteshārāt-e Setād-e Viže-ye Fannāvāri-ye Nāno (Iran Nanotechnology Innovation Council) (INIC). [Persian]
- Artioli, Gilberto. (2010). *Scientific methods and cultural heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. New York: Oxford University Press Inc.
- Carey, Francis A. (1937). “*Šimi-ye āli*” (Organic chemistry). Translated by Majid Momahhed Hervai; Shahnaz Khaleghi; Lida Fotouhi, & Tahereh Sharafi (1387/2009). Tehran: Dānešgāh-e Azzahrā (Alzahra University). [Persian]
- Feller, R; Wilt, M. H. (1991). *Evaluation of cellulose ethers for Conservation (Research in Conservation Technical Report Series)*. United states of America: Getty Publications.
- Feller, Robert. (1994). *Accelerated aging: Photochemical and thermal aspects*. United states of America: The Getty Publications.
- Henry, Walter. (1988). Consolidation/fixing/facing. In *Paper conservation catalog* (Chapter 23). Washington D. C.: American Institute for Conservation Book and Paper Group.
- Mohammadi, Naser. (1394/2015). “*Šimi-fizik-e polimer-hā*” (Physical chemistry of polymers). Tehran: Enteshārāt-e Dānešgāh-e San’ati-ye Amir Kabir (Amirkabir University of Technology Publication). [Persian]
- Pinto, Ricardo J. B; Neves, Marcia C; Neto, Carlos Pascoal; & Trindade, Tito. (2012). Composites of cellulose and metal nanoparticles. In Dr. Farzad Ebrahimi (Ed.), *Nanocomposites: New trends and developments* (Chapter 4, pp. 73-96).
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; & Villar, Juan Carlos. (2015). *Celulosa Bacteriana*. Project of Application of Bacterial Cellulose to the Conservation of Heritage on Paper (in Spanish). Spain: n. p.
- Sciau, Philippe. (2012). Nanoparticles in ancient materials: The metallic lustre decora-



tions of medieval ceramics. In Hashim Abbass A. (Ed.), *The delivery of nanoparticles* (Chapter 25, pp. 525-540).

Articles

Abolghasemi Fakhri, Leila; Ghanbarzadeh, Babak, & Entezami, Ali Akbar. (1390/2011).

“Asar-e montmorillonit va nāno-bolur-e selluloz bar xavās-se fiziki-ye film-hā-ye āmixte-ye karboksi metil-e selluloz – polivinil-e alkohol” (The effects of montmorillonite and cellulose nanocrystals on physical properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blend films). *‘Olum va Teknoloži-ye polimer* (Iranian Journal of Polymer Science and Technology), **24**(6), pp. 455-466. [Persian]

Bruzzese, C; E. Brown; M.P. Laborie; A. Dufresne; & J. Bras. (2010). “Mechanical properties of bionanocomposites with BC nanofibers and bacterial cellulose whiskers”. *In 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25.*

Chee, Ching Yern; Rahman, Ashiqur; Ching, Kuan Yong; Sukiman, Nazatul Liana; & Chuah, Cheng Hock. (2015). “Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-based composite reinforced with nanocellulose and nanosilica”. *BioResources*, **10**(2), pp. 3364 - 3377.

Favier, V; Chanzy, H; & Cavaille, J. Y. (1995a). “Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers”. *Macromolecules*, **28**(18), pp. 6365 - 6367.

Favier, V; Canova, G. R; Cavaille, J. Y; Chanzy, H; Dufresne, A; & Gauthier, C. (1995b). “Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers”. *Polymers for Advanced Technologies*, **6**(5), pp. 351 - 355.

Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; & Afsharpour, Maryam. (2018a). “Effect of physical properties of bacterial cellulose nanofibers Bio-nanocomposite as a coating on the paper works”. *International Journal of Conservation Science*, **9**(1), pp. 71-80.

Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; Afsharpour, Maryam. (2018b). “Mechanical properties of bacterial cellulose nanofibers bio-composite as a long-lasting coating on the paper works”. *International Journal of Conservation Science*, **9**(3), pp. 389-400.

Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; Afsharpour, Maryam, & Sabet Jazari, Ali Asghar.



(1395/2016). "Mo'arrefi va moqāyese-ye raves-hā-ye estehkām-baxši-ye asnād-e kāqazi va pišnahād-e kārbord-e nāno-alyāf-e sellulozi be manzur-e hefāzat az in āsār" (Introducing and comparing methods for consolidation of paper records and suggesting the use of cellulose nano-fibers for conservation of such records). *Ganjine-ye Asnād*, 26(4), pp. 110-131. [Persian]

Ghorbani, Mahdi; Samanian, Kouros; Afsharpour, Maryam, & Sabet Jazari, Ali Asghar. (1396/2017). "Raftār-e bāzdārandegi-ye bio-nāno-kāmpozit-e alyāf-e selluloz va hidroksi peropil-e selluloz dar barābar-e taqyirāt-e rangi be 'onvān-e yek pušēš bar ru-ye asnād-e kāqazi" (Inhibition behavior of the cellulose nanofibers and hydroxypropyl cellulose bio-nanocomposite against colour changes as a coating on the paper documents). *'Olum va Fannāvāri-ye Rang* (Journal of Color Science and Technology), 12(2), pp. 147-158. [Persian]

Hadilam, Mohammad Mahdi; Afra, Elyas, & Yousefi, Hossein. (1392/2013). "Asar-e estefādeh az nāno-fibr-hā-ye sellulozi bar xavās-se kāqaz-e Bāgās" (Effect of cellulose nanofibers on the properties of Bagasse paper). *Jangal va Farāvarde-hā-ye āub: Majalle-ye Manābe'-e Tabi'ee-ye Irān* (Journal of Forest and Wood Products: Iranian Journal of Natural Recourses), 66(3), pp. 351-366. [Persian]

Henriksson, Marielle; Fogelstrom, Linda; Berglund, Lars A; Johansson, Mats; & Hult, Anders. (2011). "Novel nanocomposite concept based on cross-linking of hyperbranched polymers in reactive cellulose nanopaper templates". *Composites Science and Technology*, 71(1), pp. 13-17.

Jonoobi, Mehdi; Saraeyan, Ahmadreza; Hamzeh, Yahya, & Karimi, Ali Naghi. (1392/2013). "Moqāyese-ye xavās-se fiziki-šimiyāyi-ye nāno-alyāf-e sellulozi-ye jodā-šodeh az sāqe va pust-e kanaf" (Comparison between the chemical-physical Characteristics of Kenaf Bast and stem nanofibers). *Jangal va Farāvarde-hā-ye āub: Majalle-ye Manābe'-e Tabi'ee-ye Irān* (Journal of Forest and Wood Products: Iranian Journal of Natural Recourses), 66(4), pp. 507-518. [Persian]

Klemm, Dieter; Kramer, Friederike; Moritz, Sebastian; Lindstrom, Tom; Ankerfors, Mikael; Gray, Derek; & Dorris, Annie. (2011). "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials". *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), pp. 5438 - 5466.



- Lee, Koon-Yang; Tammelin, Tekla; Kiiskinen, Harri; Samela, Juha; Schluffer, Kerstin; & Bismarck, Alexander. (2012). "High performance cellulose nanocomposites: Comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose". *ACS Applied Materials and Interfaces*, **4**(8), pp. 4078 - 4086.
- Lwamoto, Shinichiro; Abe, Kentaro; & Yano, Hiroyuki. (2008). "The effect of hemi-celluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics". *Biomacromolecules*, **9**(3), pp. 1022-1026.
- Mehri, Elaheh; Ghasemian, Ali; Afra, Elyas, & Jafari, Seyyed Rahman. (1391/2012). "Mo'arrefi va moqāyese-ye raveš-hā-ye moxtalef-e tolid-e nāno-alyāf-e sellulozi" (Introduction and comparison of different methods of producing cellulose nanofibers). *Donyā-ye Nāno*, **29**, pp. 52-56. [Persian]
- Moon, Robert J; Martini, Ashlie; Nairn, John; Simonsen, John; & Youngblood, Jeff. (2011). "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chemical Society Reviews*, **40**(7), pp. 3941-3994.
- Picker-Freyer, Katharina M; Dürig, Thomas. (2007). "Physical mechanical and tablet formation properties of hydroxypropylcellulose: In pure form and in mixtures". *AAPS PharmSciTech*, **8**(4), p. 82.
- Rials, Timothy G; Glasser, Wolfgang G. (1988). "Thermal and dynamic mechanical properties of hydroxypropyl cellulose films". *Journal of Applied Polymer Science*, **36**(4), pp. 749-758.
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; Gomez, Nuria; Quintana, Ester; Ladero, Miguel; Sanchez, Arsenio; Chinga-Carrasco, Gary; & Villar, Juan Carlos. (2016). "Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration. Part II: Application on real samples". *Journal of Materials Science*, **51**(3), pp. 1553-1561.
- Santos, Sara; Carbajo, José Maria; Gomez, Nuria; Quintana, Ester; Ladero, Miguel; & Villar, Juan Carlos. (2017). "Paper reinforcing by in situ growth of bacterial cellulose". *Journal of Materials Science*, **52**(10), pp. 5882-5893.
- Siqueira, Gilberto; Bras, Julien; & Dufresne, Alain. (2010). "Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications". *Polymer*, **2**(4), pp. 728-765.

- Tsagaropoulos, George; & Eisenberg, Adi. (1994). "Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers: Similarities and differences with random ionomers". *Macromolecules*, **28**(18), pp. 6067-6077.
- Yang, Haiping; Yan, Rong; Chen, Hanping; Lee, Dong Ho; & Zheng, Chuguang. (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". *Fuel*, **86**(12-13), pp. 1781-1788.

Standard

- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013). "Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry". ASTM E1356-08.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). (2003). "Effect of moist heat on properties of paper and board". T544 SP-03.

