

بررسی پایداری نانوذرات صمغ فارسی برای افزایش استحکام آثار پارچه‌ای سلولوزی تاریخی

Stability Assessment of Nanoparticles in Persian Gum for Reinforcement of Old Cellulose Textiles

اعظم سهیلی پور^۱، علی اصغر علمدار یزدی^{۲*}

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده مرمت، کدپستی ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵
۲- یزد، دانشگاه یزد، مجتمع فنی و مهندسی، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۷۴۱-۷۴۱۹۵

چکیده

هدف این پژوهش، بررسی پایداری نانوذرات صمغ فارسی برای افزایش استحکام و مقاومت پارچه‌های سلولوزی تاریخی در راستای ممانعت از فرایند فرسایش آن‌هاست. روش پژوهش، استخراج نانوذرات صمغ فارسی، بهینه‌سازی آن و افشاندن تیمار حاصل، روی نمونه‌های پارچه‌ای بوده و یک نمونه از هر درصد وزنی برای مقایسه، تحت پیرسازی رطوبت-دما و نور قرار داده شد. پتانسیل زتای ماده به منظور اثر پایداری ماده محاسبه شد. برای بررسی اسیدیته و ذخیره قلیایی در نمونه‌ها، pHسنجی محلول و نمونه‌های تیمار شده انجام شد. برای بررسی مقدار استحکام و مقاومت نمونه‌های تیمار شده، نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و آزمون مقاومت مکانیکی مطالعه شدند. نتایج پتانسیل زتا پایداری زیاد نانوذرات به مقدار ۲۵/۳ mV- نشان داد و طی گذشت زمان نیز جزء تیمار صمغ نیز حالت یک‌دست و یکنواخت خود را حفظ کرده است. با pHسنجی، pH نمونه‌های تیمار شده پیش و پس از پیرسازی در محدوده قلیایی گزارش شد و pH به مقدار ۰/۸۴ تا ۰/۹۲ پیش از پیرسازی به ۰/۹۵ تا ۱/۱۵ پس از پیرسازی افزایش یافته است. با بررسی ریزنگارهای SEM، تقویت و ترمیم پیوند شکسته الیاف مشاهده شد. بررسی استحکام مکانیکی، افزایش نیروی گسیختگی و تنش کششی را پیش و پس از پیرسازی نشان داد.

مقدمه

همه آثار تاریخی به‌ویژه آثار سلولوزی با توجه به ماهیت آلی و کم دوام آن‌ها، به حفاظت نیاز دارند. عوامل فرسایش در پارچه‌های سلولوزی به دو دسته عوامل بیرونی چون دما، رطوبت و نور نامناسب و عوامل درونی چون ساختار نامناسب آن طبقه‌بندی شده که هر یک به نوعی پارچه را در معرض خطر قرار می‌دهند. اسیدی شدن پارچه در شرایط آلوده و نامساعد محیطی و نیز استفاده از آهار یا پرکننده نامناسب در ساختار آن موجب تخریب الیاف و به نوعی شکنندگی، تردی و تغییر رنگ پارچه می‌شود. در راستای هدف پژوهش و به منظور عملیات

کلمات کلیدی

نانوذرات صمغ فارسی، پایداری، استحکام‌بخشی، آثار پارچه‌ای سلولوزی

حفاظت-مرمت و افزایش استحکام پارچه‌های سلولوزی تاریخی، می‌توان آهارزنی مجدد را با مواد استحکام‌دهنده با ویژگی اسیدزدایی انجام داد تا حدی که به تمامیت، شکل و ساختار اثر خدشه‌ای وارد نشود [۱]. مواد استفاده شده باید دارای ویژگی‌های از جمله اندازه ذرات مناسب، عدم کدورت رنگی، انعطاف‌پذیری کافی، انحلال‌پذیری، گرانیروی متناسب با اثر و pH قلیایی باشند [۱، ۲].

در حالی که در چسب‌های پلیمری موجود چون آکریلیک‌ها، پلی‌وینیل‌ها و استات‌ها که به‌عنوان مواد استحکام‌بخش رایج‌اند، معایبی همچون pH اسیدی، جلوگیری از تنفس اثر، تغییر رنگ و زرد شدن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: aalamdar@yazd.ac.ir

داشتن ذخیره قلیایی در پارچه‌های تاریخی، افزایش pH تیمار [۶،۸] و پایداری پس از پیرسازی، استفاده از کلسیم هیدروکسید را تقویت کرد [۹].

با توجه به انعطاف کم تیمارهای پوشش‌دهنده پلی‌ساکاریدی، افزودن لیپید متناسب با مواد به‌عنوان نرم‌کننده ضروری است که سبب کاهش برهم‌کنش‌های موجود در ساختار تیمار و نیز بهبود انعطاف‌پذیری، افزایش مقدار کشش‌پذیری و کاهش انتقال رطوبت به تیمار می‌شود که گلیسرول به‌علت شفافیت به‌عنوان لیپید مناسب در نظر گرفته شده است [۱۰-۱۲].

در این پژوهش تلاش شد تا پتانسیل زتا و pH نانوذرات صمغ فارسی بررسی شود. سپس، اثر ماده تیمار بر نمونه‌های پارچه‌ای به‌کمک خواص مکانیکی و pH سنجی ارزیابی شد. همچنین، شکل‌شناسی تیمار بر نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از صمغ فارسی سفیدرنگ فارس (دشت ارژن) تهیه شده از عطاری محلی استفاده شد. گلیسرول مصرفی محصول شرکت Merck آلمان با مشخصات $C_3H_8O_3$ ، Cetwa، $M: 99/10 \text{ g/mol}$ بود. همچنین، از محلول تهیه شده کلسیم هیدروکسید ۵٪ محصول شرکت Merck آلمان استفاده شد [۱،۶].

دستگاه‌ها و روش‌ها

در این مقاله، روش پژوهش از نوع تحلیلی-مقایسه‌ای بود. شیوه گردآوری اطلاعات براساس فعالیت‌های آزمایشگاهی و شامل نمونه‌سازی و پیرسازی بوده است. مطالعات در چند دوره متناوب با درصدها، روش‌ها و شیوه‌های اجرای متفاوت انجام شد و در این مقاله مطلوب‌ترین درصدها و شیوه‌ها ارائه شده است. در راستای بهینه‌سازی صمغ و به‌کار گرفتن کلسیم هیدروکسید و گلیسرول، ایجاد ذخیره قلیایی و انعطاف کافی در نمونه‌های پارچه‌ای مدنظر بوده که دو عمل‌آوری هم‌زمان استحکام‌بخشی و اسیدزدایی آثار پارچه‌ای برای تقویت و جلوگیری از فرسایش الیاف، روش پژوهش را جهت‌دار کرده است [۱،۱۳].

آماده‌سازی تیمار نانوذرات صمغ فارسی

محلول کلسیم هیدروکسید برای تهیه محلول اسیدزدا یا بافر در مرکز اسناد و کتابخانه ملی بدین ترتیب تهیه شد: ابتدا ۵ g از کلسیم هیدروکسید به ۱۰۰۰ mL آب مقطر اضافه و به‌مدت سه روز روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. مخلوط حاصل از صافی رد شد که محلول زبری، قابلیت استفاده را به‌عنوان محلول اسیدزدا داشت. سپس، محلول اسیدزدای کلسیم هیدروکسید قطره‌قطره به ۱۰۰ mL آب مقطر اضافه شد تا pH آب به ۱۰ برسد (pH محلول،

ماده پلیمری در برابر نور UV، داشتن دمای انتقال شیشه‌ای پایین و در بعضی موارد بخارات سمی [۱] دارند. از سویی، مواد زیست‌تخریب‌ناپذیر پلیمری را به‌عنوان مهم‌ترین منبع در گستره مصرف بسیار وسیع، مورد توجه روزافزون هستند. دورنمای کمبود منابع انرژی فسیلی و اهمیت قابلیت‌های کاربردی بالقوه این پلیمرها، جایگزینی فرآورده‌های پلیمری برپایه نفت، همراه با یافتن راه حل جهانی برای مشکلات زیست‌محیطی ناشی از کاربرد پلیمرهای نفتی و افزایش تقاضا برای توسعه مواد سالم، مهم‌ترین و قوی‌ترین پیش‌ران‌های فعالیت عظیم پژوهشی درباره پلی‌ساکاریدهاست. از میان پلی‌ساکاریدها، نشاسته‌ها و صمغ‌های گیاهی از پرکاربردترین مواد به‌کار رفته در صنایع نساجی و کاغذسازی هستند که به‌طور عمده به‌عنوان آهار برای افزایش مقاومت پارچه استفاده شده‌اند. اما، زمانی که صمغ در بین الیاف قرار گیرد، باعث ایجاد و تقویت پیوند بین آن‌ها می‌شود. در مقایسه با سایر پلیمرهای گیاهی، صمغ عمل‌آوری و آماده‌سازی ساده‌تری دارد. در راستای ارائه ماده‌ای پایدار با خواص متناسب با پارچه، برای افزایش مقاومت پارچه‌های فرسوده، صمغ فارسی، صمغ شیرازی یا زدو (Zodu) به‌علت نوع ترکیبات، پایداری در pHها و دماهای مختلف و نیز بومی و اقتصادی بودن آن انتخاب شد. صمغ فارسی تراوش شده از درخت بادام کوهی (*Amygdalus Scoparia Spach*) با ساختار پلی‌ساکاریدی آنیونی اسیدی است، همچون سایر صمغ‌ها، ترکیباتی ناهمگن دارای یک بخش محلول و یک بخش نامحلول به نسبت ۷۰ به ۳۰ است و بخش زیاد آن را واحدهای گلوکوز و آرابینوز تشکیل می‌دهد [۳].

در راستای پژوهش روی خواص فیزیکی و رئولوژی (علم بررسی جریان و تغییر شکل سیالات تحت اثر میدان تنش اعمال شده بر آن‌هاست. یکی از شاخص‌ترین خواص رئولوژی سیالات، گرانروی است که معیاری از مقاومت سیالات در برابر جریان یا تغییر شکل آن‌ها تحت تأثیر میدان تنش اعمال شده بر آن‌هاست [۴])، صمغ فارسی با توجه به اندازه نانو (اندازه ذرات جزء محلول صمغ با دستگاه DLS با مشخصات Malvern Instruments در دانشگاه تهران بررسی و ۴-۵ nm گزارش شد [۵]) جزء محلول (گالاکتان)، pH خنثی (pH صمغ فارسی ۵/۵ تا ۶ بوده و به‌عبارتی اسیدی است. اما pH جزء محلول آن ۷ و به‌عبارتی خنثی است [۶])، عدم رنگ و کدورت (نانوذرات صمغ فارسی، فاقد رنگ و کدورت روی پارچه است. در دماها و pHهای مختلف پایدار بوده و پس از پیرسازی نیز پایداری خود را حفظ کرده است [۶]) و گرانروی آن، جزء محلول به‌عنوان ماده مناسب برای افزایش استحکام پارچه بررسی شده است [۶،۷].

در راستای تهیه تیمار صمغ از حلال آبی استفاده شد که باعث آب‌شویی و حفاظت از پارچه‌های تاریخی در برابر اسیدیته شده و پس از پیرسازی نیز اثر مطلوبی دارد [۶].

در حال حاضر چند روش اسیدزدایی در حفاظت و مرمت آثار اعمال می‌شود که عمل‌آوری با کلسیم هیدروکسید بدون محصولات فرعی چون شوره بوده و نیز دارای خصوصیات عدم تورم لیف، پایداری پس از پیرسازی و قابلیت استفاده از حلال آبی است، به‌همین دلیل برای

جدول ۱- مقادیر وزنی مختلف اجزای تشکیل دهنده ماده تیمار.

نمونه	مقدار صمغ (g)	مقدار گلیسرول (mL)	محلول کلسیم هیدروکسید (mL)	آب مقطر (mL)
۱	۰/۲	۰/۰۶	۲/۲	۱۰۰
۲	۰/۳۲	۰/۱	۲/۲	۱۰۰
۳	۰/۴	۰/۱۳۲	۲/۲	۱۰۰
۴	۰/۴۲	۰/۱۳۸	۲/۲	۱۰۰

دستگاه ضخامت‌سنج Thickness Gageo با مشخصات 1S12364-10 موجود در دانشکده نساجی دانشگاه امیرکبیر ارزیابی شد [۱، ۶].

پیرسازی تسریعی دما-رطوبت و نور

پیرسازی تسریعی دما-رطوبت و نور (accelerated aging) برای ارزیابی آسیب‌های محیطی چون دما، رطوبت و نور روی نمونه‌های پارچه‌ای شاهد و تیمار انجام شد که ۴۴ نمونه از همه آزمون‌ها تحت پیرسازی قرار گرفتند. پیرسازی تسریعی دما-رطوبت نمونه‌های مطابق استاندارد 4706-ISIRI با دستگاه KBF11506-95712 Binder آلمان در مرکز اسناد و کتابخانه ملی انجام شد، طبق این استاندارد همه نمونه‌ها در شرایط یکسان در دمای 80°C و رطوبت بیش از ۶۵٪ به مدت ۶ روز کامل قرار داده شدند [۱۵].

پیرسازی تسریعی نور طبق استاندارد ASTM D 6819-02e3 در منزل انجام شد. لامپ UVB (پهنای نوار باریک ۲۰ W وات) با طول موج ۳۱۱ nm به رنگ آبی) در محفظه چوبی قرار داده شده و نمونه‌ها در فاصله ۲۰ cm تا ۲۵ cm لامپ به مدت سه روز تحت پیرسازی نوری قرار گرفتند که نمونه‌ها طبق استانداردهای مزبور به مدت حدود ۲۵ سال پیر شدند [۱۶].

اندازه‌گیری خواص

پتانسیل زتا

پتانسیل زتا، پایداری و بار سامانه کلوئیدی صمغ را نشان می‌دهد. وقتی پتانسیل زتای اجزای کلوئیدی افزایش یابد، نیروی دافع الکتروستاتیک نیز افزایش می‌یابد و سامانه کلوئیدی پایداری بیشتری دارد [۱۷، ۱۸]. به‌طور کلی، مرز پایداری و ناپایداری تعلیق را می‌توان برحسب این آزمون تعیین کرد. عوامل مؤثر بر پتانسیل زتا به ترتیب اهمیت مقدار pH، غلظت یونی ماده و غلظت سطحی زیست‌پلیمر است.

طبق دانسته‌ها، pH طبیعی صمغ اسیدی است، اما وقتی pH و بار

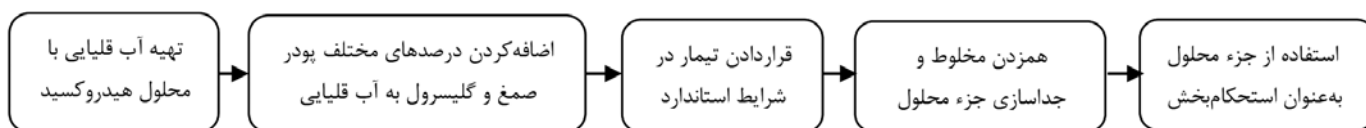
باید به اندازه‌ای افزایش یابد که در اثر اجرای ماده روی نمونه‌های پارچه‌ای، pH نمونه از ۸/۵ بیشتر نشود، چون باعث تورم بیش از حد لیف و نیز آبکافت قلیایی آن می‌شود. در این پژوهش، بیشترین مقدار pH، ۱۰ در نظر گرفته شد. در نهایت، مقدار ۲/۲ mL محلول کلسیم هیدروکسید باعث حصول pH مدنظر شد [۶].

طبق شکل ۱، صمغ فارسی با آسیاب DEPOSE پودر شده و سپس پودر صمغ از مش ۲۰ عبور داده شد. درصدهای مختلف صمغ شامل مقادیر ۰/۲، ۰/۳۲، ۰/۴ و ۰/۴۲ g وزن و به آب قلیایی شده اضافه شد. گلیسرول به نسبت ۳۳٪ وزن خشک صمغ به مخلوط اضافه شد (جدول ۱). مخلوط با همزن شیشه‌ای همزده شده و سپس تیمار به مدت ۲۴ h در شرایط استاندارد محیطی (در دمای 23°C و رطوبت ۵۰٪) قرار گرفت تا به حداکثر گرانیوی برسد. مخلوط حاصل روی همزن مغناطیسی با مشخصات Magnetic Stirrer and Heater (شرکت فاطر الکترونیک) به مدت ۳ h با سرعت ۷۵۰ rpm و دمای 40°C قرار داده شد تا حباب‌های موجود در مخلوط از آن خارج شود. سپس، اجزای محلول و نامحلول تیمار صمغ با دستگاه مرکزگریز 0/1 در دانشگاه تهران با سرعت ۳۵۰۰ rpm، طی زمان ۲۰ min جداسازی شدند و برای اصلاح و تقویت خواص ماده از جزء محلول با اندازه نانو به علت مطلوب بودن نانومواد در مقایسه با مواد معمولی (اندازه غیرنانو) استفاده شد [۱، ۱۴].

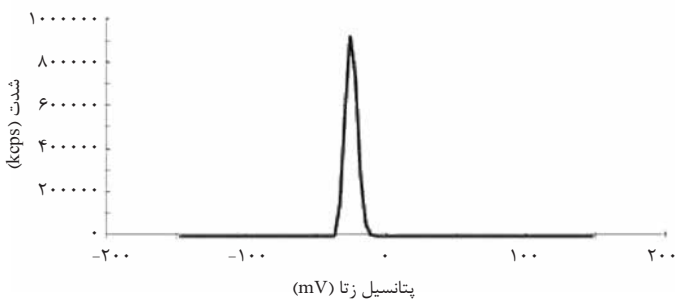
گفتنی است، مقدار وزنی ۰/۲ g صمغ به دلیل مقدار کم صمغ مصرفی و گرانیوی کم، ناکارآمد تشخیص داده شده و از ادامه آزمون‌ها کنار گذاشته شد. همچنین، مقدار ۰/۴۲ g نیز به علت باردار شدن تیمار و دافعه بین بارها موجب ساختار کشسان گسترده در آن شده و به دلیل عدم قابلیت جداسازی اجزای آن و نیز گرانیوی زیاد از ادامه بررسی‌ها حذف شده است. روند بررسی‌ها با مقادیر وزنی ۰/۳۲ و ۰/۴ g صمغ ادامه یافت [۶].

آماده‌سازی نمونه‌های پارچه‌ای

از نمونه‌های پارچه پنبه‌ای تاریخی یک روانداز با جنبه پژوهشی و آزمایشی استفاده شد. نمونه‌ها طبق آزمون‌های مدنظر چون pH-سنجی و بررسی استحکام مکانیکی با ابعاد $14 \times 2 \text{ cm}^2$ ، در راستای طولی و عرضی برش زده و در تکیه‌گاه آلومینیمی قرار داده شدند. سپس تیمار استحکام‌بخش، سه مرتبه و هر مرتبه به مقدار ۱/۱۱۶ mL، روی نمونه‌ها به روش دستی افشاندند. ضخامت نمونه‌ها $605 \mu\text{m}$ بود که پس از استحکام‌بخشی به ضخامت $690 \mu\text{m}$ رسید که در واقع نمونه‌ها، $85 \mu\text{m}$ افزایش ضخامت داشتند. ضخامت‌سنجی نمونه‌ها با



شکل ۱- طرحی از مراحل تهیه نانوذرات صمغ فارسی.



شکل ۲- پتانسیل زتا (نگارنده).

آزمون استحکام مکانیکی

آزمون استحکام مکانیکی برای بررسی مقدار تغییرات مقاومت مکانیکی نمونه‌های تیمار شده، پیش و پس از پیرسازی در مقایسه با نمونه شاهد انجام شد.

آزمون با دستگاه INSTORN ساخت آمریکا، سرعت ۵۰ mL/s طبق استاندارد ISIRI-8273-2 در دانشکده نساجی دانشگاه امیرکبیر انجام شد [۱].

این آزمون روی ۷۴ نمونه پارچه‌ای پنبه‌ای انجام شد که ۴۴ نمونه آن، نمونه تیمار شده با مقادیر وزنی ۰/۳۲ و ۰/۴ g بود که ۳۰ نمونه برای مقایسه تحت پیرسازی قرار گرفتند. آزمون با سه مرتبه تکرار انجام شده و برای حداقل رساندن مقدار خطا در آزمون، میانگین گرفته شد.

نتایج و بحث

پتانسیل زتا

نوع بار پراکنش جزء محلول نانوذرات صمغ فارسی به مقدار ۲۵/۳ mV- بود، در شرایطی که پهنا یا انحراف زتا ۴/۱۵ mV و قابلیت رسانایی ۰/۰۶۰۳ mS/cm بود.

طبق شکل ۲، مقدار پایداری ماده نزدیک به ۳۰ mV- بوده و نیز برای اطمینان از پایداری ماده پس از یک ماه تکرار، آزمون مجدد انجام شد. نتیجه حاکی از ماندگاری پایداری اولیه ماده بود و جزء محلول صمغ به‌عنوان ماده استحکام‌بخش، حالت یکنواخت و یکدست داشته و هیچ رسوب یا حالت کلوئیدی را ایجاد نکرده است. نتایج

الکتریکی منفی کاهش یابد یا pH و بار الکتریکی مثبت افزایش یابد، هیدروکلوئید با بار منفی جذب شده در سطح هیدروکلوئید، قابلیت ایجاد پایداری را در سامانه دارد. اگر pH مقادیری بین ۴ تا ۷/۵ باشد و وقتی بار ماده نزدیک و بین عدد ± 30 گزارش شود، ماده پایداری خوبی دارد [۱۹].

برای انجام آزمون پتانسیل زتا، از تیمار با مقدار وزنی ۰/۴ g (به علت بیشترین مقدار صمغ مصرفی) استفاده شد. به تیمار صمغ به مدت ۲۴ h استراحت داده و سپس به مدت ۵ min در حمام فراصوت قرار داده شد تا مولکول‌های محلول همگن شود. سپس در دمای 25°C به مقدار 0.1λ از نمونه تیمار با گرانی 0.8872 cP در کووت مخصوص دستگاه مربوط ریخته شد و مورد آزمون قرار گرفت. این آزمون با دستگاه Malvern ساخت انگلستان در دانشکده داروسازی دانشگاه تهران انجام شد [۱۵].

pHسنجی

با توجه به جدول ۲، تغییرات اسیدیته در نمونه‌ها، پیش و پس از پیرسازی در مقایسه با نمونه شاهد به‌وسیله دستگاه pHسنج با الکتروود مسطح و مشخصات (pHسنج ۷/۳) Metrohm 691 براساس استاندارد TAPPIT 529-om99 در دمای $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ارزیابی شد.

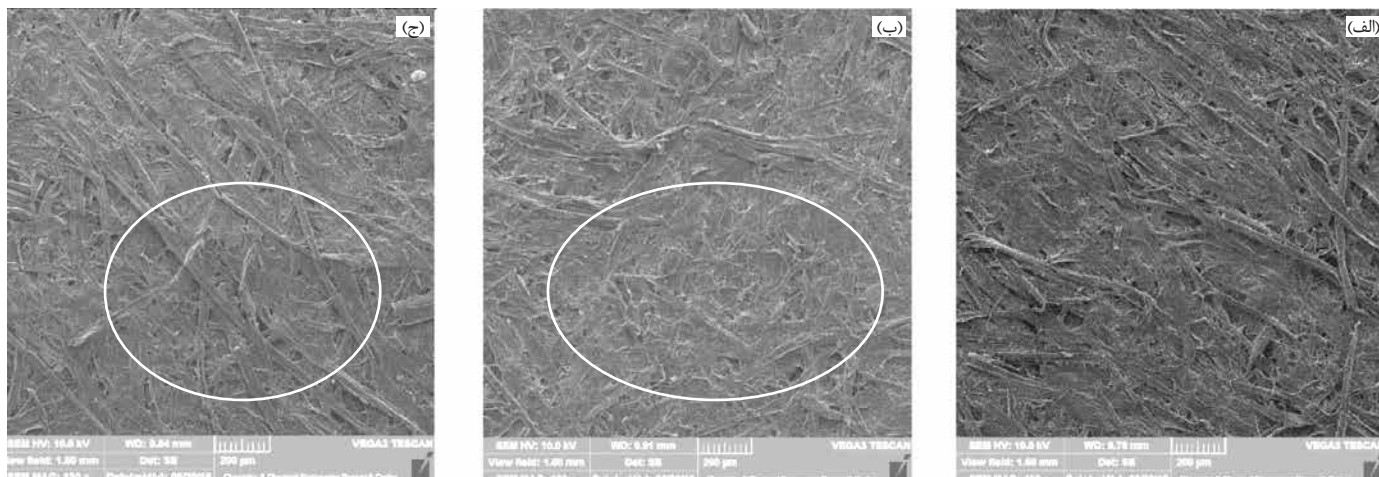
pHسنجی محلول با استفاده از دستگاه pHسنج رقمی مدل 744 Metrohm موجود در مرکز اسناد و کتابخانه ملی انجام شد [۱۶]. نمونه‌های تیمار شده به تعداد ۲۷ عدد با مقادیر وزنی ۰/۳۲ و ۰/۴ g ماده بررسی شد که ۱۳ عدد آن برای مقایسه در عملیات پیرسازی قرار گرفتند. آزمون با سه مرتبه تکرار انجام شد و برای حداقل رساندن مقدار خطا در آزمون، میانگین گرفته شد.

شکل‌شناسی

هم‌بستگی نزدیکی بین خواص تیمار و ساختار درونی آن‌ها وجود داشته به‌طوری که خواص تیمار و مواد بهینه‌ساز به آرایش ذرات و نحوه اتصال آن‌ها در مرحله پلیمری بستگی دارد. بنابراین، شکل‌شناسی مقاطع نمونه‌ها با هدف بررسی مقدار عمق نفوذ تیمار و پرشدن خلل و فرج الیاف و شکل‌شناسی تیمار روی نمونه‌های پارچه‌ای با SEM به‌وسیله دستگاه SEM-FEG 3 MIRA با آشکارساز SE (Secondary Electrons) ساخت چک، در پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران مطالعه شد. تعداد نمونه‌های تیمار شده با مقدار وزنی ۰/۴ g صمغ سه نمونه بود. نمونه‌ها پیش و پس از پیرسازی با نمونه شاهد مقایسه شدند [۱].

جدول ۲- pH نمونه‌های پارچه‌ای.

pH نمونه تیمار شده		pH نمونه شاهد		مقدار تیمار (g)	نمونه
پس از پیرسازی	پیش از پیرسازی	پس از پیرسازی	پیش از پیرسازی		
۷/۱۸	۷/۴۱	۶/۰۳	۶/۴۹	صمغ ۰/۴	TF1
۷/۱۳	۷/۳۵	۶/۰۳	۶/۴۹	صمغ ۰/۴ + ۰/۱۳۲ گلیسرول	TF2
۷/۰۱	۷/۳۹	۶/۰۳	۶/۴۹	صمغ ۰/۳۲	TF3
۶/۹۸	۷/۳۳	۶/۰۳	۶/۴۹	صمغ ۰/۳۲ + ۰/۱۰ گلیسرول	TF4



شکل ۳- تصاویر SEM: (الف) نمونه شاهد، (ب) نمونه تیمار شده پیش از پیرسازی و (ج) نمونه تیمار شده پس از پیرسازی، بزرگنمایی $130\times$.

سطح نمونه‌ها وجود ندارد و بخش‌های نشست ماده، داخل دواپری مشخص شده است. تصاویر، گویای این مطلب است که در نمونه بدون تیمار یا شاهد (شکل ۳-الف)، خلل و فرج زیادی بین الیاف مشاهده می‌شود، شکستگی الیاف در اثر تخریب ساختار و واپلیم شدن آن‌ها، فرسایش و نیز اسیدی شدن در اثر آلودگی محیطی کاملاً مشهود است و هم‌بستگی و پیوستگی بین سطحی الیاف نیز از بین رفته است. در شکل ۳-ب در اثر ماتریس زیست پلیمر نانوذرات، الیاف چسبندگی بهتری را دارند و تیمار باعث بهبود هم‌بستگی و اتصالات بین الیاف شده است، به طوری که نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه بدون تیمار، یکنواخت تر و هموارتر بوده و در نتیجه، تیمار باعث کاهش حفره‌ها و خلل و فرج شده است. به نحوی که فرایند استحکام بخشی با ایجاد تغییر در ساختار دیواره سلولی باعث افزایش پیوند فیزیکی سطح طولی الیاف و شکل پذیری منظم تر آن‌ها می‌شود. در شکل ۳-ج، تیمار حتی پس از پیرسازی نیز باعث انسجام بیشتر و تخلخل کمتر الیاف نسبت به نمونه شاهد شده و یکنواختی و چسبندگی خود را نیز حفظ کرده است. این نانوماده موجب بهبود خواص الیاف پارچه شده که به علت شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار و کیفیت پراکنده شدن ذرات و چسبندگی آن‌ها در سطح اتصال است [۱۴]. همچنین، پایداری ماده نیز پس از ۲۵ سال پیرسازی حفظ شده است. افشارپور و همکاران و ایمانی و افشارپور نیز طی مطالعات خود دریافتند، تیماردهی آثار پارچه‌ای با نانوذرات باعث استحکام و کاهش تخلخل و حفره‌های سطح پارچه می‌شود [۲۱، ۲۰].

استحکام مکانیکی نمونه‌های پارچه‌ای

با توجه به جدول ۳ و شکل‌های ۴ و ۵، نیروی لازم برای گسیختگی نمونه‌های استحکام بخشی شده، پیش از پیرسازی به مقدار $1/19$ N تا $10/63$ N و پس از پیرسازی، $0/19$ N تا $11/99$ N نسبت به نمونه شاهد در راستای طولی و عرضی افزایش داشته است. همچنین، تنش کششی نمونه‌های استحکام بخشی شده، پیش از پیرسازی به مقدار $0/09$ MPa تا $1/17$ MPa و پس از پیرسازی،

حاصل از این پژوهش با مطالعات Shaw مطابقت دارد [۱۹].

pH سنجی تیمار و نمونه‌ها

با توجه به جدول ۲، pH آب قلیایی شده با محلول اسیدزدای کلسیم هیدروکسید ۱۰ بود و pH نانوذرات صمغ، $8/5$ اعلام شد. pH نمونه‌های تیمار شده TF1، TF2، TF3 و TF4 پیش از پیرسازی در محدوده قلیایی $7/33$ تا $7/41$ و پس از پیرسازی، نیز pH نمونه‌های تیمار شده در محدوده نزدیک به قلیایی $6/98$ تا $7/18$ بود. در ضمن، در نمونه‌های دارای $0/4$ g تیمار، مقدار pH بیشتری نسبت به درصد وزنی $0/32$ صمغ مشاهده شد که به علت استفاده بیشتر از صمغ در مقدار وزنی $0/4$ g بود.

با توجه به حساسیت اسیدی پارچه‌های سلولوزی، نتایج pH سنجی، افزایش pH نمونه‌های تیمار شده پیش از پیرسازی نسبت به نمونه شاهد را نشان داده است. همچنین، پس از پیرسازی به مدت ۲۵ سال نیز نمونه‌ها همچنان pH قلیایی دارند. البته کاهش pH در نتیجه فرایند پیرسازی تسریعی نمونه‌ها، قابل پیش بینی است و این کاهش در نمونه شاهد نیز مشهود است [۱۹]. بنابراین، استفاده از تیمار موجب قرارگرفتن نمونه‌ها در محدوده قلیایی شده به گونه‌ای که از تخریب سلولوز و اکسایش الیاف پارچه جلوگیری کرده و حتی پایداری pH خود را پس از پیرسازی نیز حفظ کرده است. پس ماده اسیدزدای کلسیم هیدروکسید درون تیمار توانسته است، واکنش خنثی سازی را انجام دهد و حتی ذخیره قلیایی کافی را در نمونه‌ها تأمین کند و نقش اسیدزدایی و آب شویی نمونه‌ها را بر عهده گیرد. نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعات Boggard مطابقت دارد [۹].

شکل شناسی نمونه‌ها

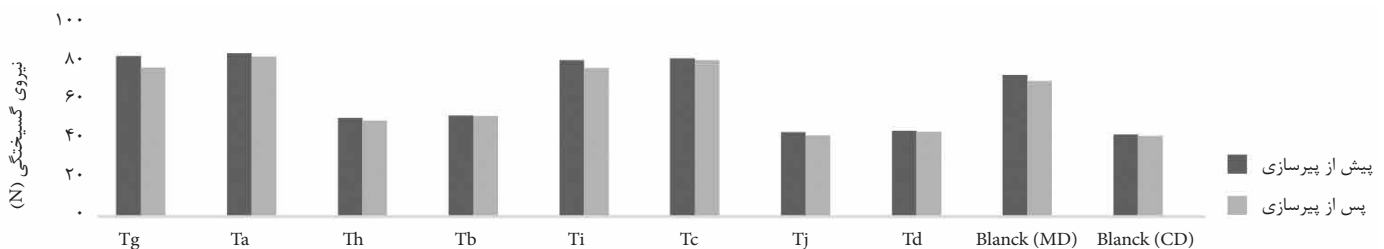
شکل ۳ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات صمغ فارسی با بزرگنمایی $130\times$ برابر است. با توجه به بی شکل بودن ماده، غشایی از تیمار روی سطح نمونه‌ها دیده می‌شود. البته به دلیل افشانندن دستی تیمار، پاشش همگنی از ماده روی کل

جدول ۳- نتایج آزمون استحکام مکانیکی یا کششی نمونه‌ها.

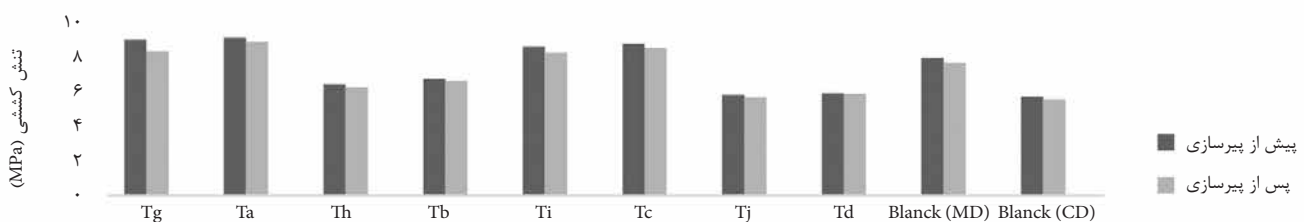
پس از پیرسازی		نمونه	پیش از پیرسازی		نمونه
تنش کششی (MPa)	نیروی گسیختگی (N)		تنش کششی (MPa)	نیروی گسیختگی (N)	
۸/۳۵	۷۳/۷۷	Tg' (MD)	۸/۹۹	۷۹/۳۷	Tg (MD)
۸/۸۷	۷۹/۲۳	Ta' (MD)	۹/۱۱	۸۰/۷۸	Ta (MD)
۶/۲۷	۴۷/۶۲	Th' (CD)	۶/۴۳	۴۸/۸۷	Th (MD)
۶/۶۶	۴۹/۸۷	Tb' (CD)	۶/۷۵	۵۰/۰۱	Tb (CD)
۸/۲۵	۷۳/۵۱	Ti' (CD)	۸/۵۹	۷۷/۴۸	Ti (MD)
۸/۵۴	۷۷/۴۵	Tc' (CD)	۸/۷۸	۷۸/۳۹	Tc (MD)
۵/۶۸	۴۰/۱۴	Tj' (CD)	۵/۸۲	۴۱/۸۳	Tj (CD)
۵/۸۹	۴۱/۹۸	Td' (CD)	۵/۹۳	۴۲/۵۶	Td (CD)
۷/۶۹	۶۷/۲۴	شاهد (MD)	۷/۹۴	۷۰/۱۵	شاهد (MD)
۵/۵۶	۳۹/۹۵	شاهد (CD)	۵/۷۳	۴۰/۶۴	شاهد (CD)

بیشتر پارچه طی زمان ممانعت کرده است [۱۴]. سهیلی پور در مطالعات دریافت، ماده صمغ به‌عنوان ماده پوشاننده و پایدارکننده توانسته است، باعث افزایش مقاومت نمونه‌ها شود و خواص خود را پس از پیرسازی نیز حفظ کند [۵]. از طرفی دیگر، درباره افزایش مقاومت و تنش نمونه‌های دارای گلیسرول در مقایسه با نمونه‌های بدون این ماده می‌توان استنباط کرد که گلیسرول باعث افزایش قابلیت تقویت‌کنندگی نانوذرات صمغ شده است. محمدی فر و همکاران نیز طی پژوهش‌هایی دریافتند، در نمونه‌های دارای گلیسرول، بهبود خواص تیمار به‌طور مستقیم به ابعاد، عمق نفوذ و مقدار درهم‌رفتگی ذرات بستگی دارد و گلیسرول نیز نقش بسزایی در بهبود مدول کشسانی تیمار، ایفا می‌کند [۲۲]. نتایج این پژوهش مبنی بر افزایش مقاومت مکانیکی در نمونه‌های پارچه‌ای تیمار شده با ماده استحکام‌بخش با

۰/۱۲ MPa تا ۱/۱۸ MPa نسبت به نمونه شاهد در راستای طولی و عرضی افزایش داشت. مقایسه بین تیمارهای مختلف نشان می‌دهد، بیشترین مقاومت‌ها و تنش‌ها مربوط به تیمارهای دارای ۰/۴ g صمغ فارسی و ۰/۱۳ g گلیسرول و کمترین مقدار مقاومت‌ها و تنش‌ها مربوط به تیمار دارای ۰/۳۲ g صمغ است. در ضمن، مقاومت و تنش نمونه‌ها در راستای طولی نسبت به راستای عرضی افزایش بیشتری داشته‌اند. افزایش نیروی لازم برای گسیختگی و تنش کششی در نمونه‌ها، نشان‌دهنده آن است که تیمار موجب بهبود چسبندگی الیاف-پلیمر، انتقال بهتر تنش به ماتریس تیمار و بهبود خواص مکانیکی شده است. به‌طور خلاصه، تیمار به استحکام‌بخشی الیاف، برهم‌کنش و اختلاط بهتر ماده تیمار و الیاف منجر شده و همین موضوع موجب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده است. حتی از فرسایش



شکل ۴- استحکام مکانیکی نمونه‌ها براساس نیروی گسیختگی.



شکل ۵- استحکام مکانیکی نمونه‌ها براساس تنش کششی.

زیاد و پایداری pH برخوردار است. نانوذرات با عمق نفوذ زیاد در الیاف قابلیت افزایش pH و استحکام مکانیکی برحسب مقدار صمغ مصرفی را دارد، ماده موجب پیوستگی و همبستگی بین سطحی الیاف و ماتریس پلیمر شده و همچنین قادر است، الیاف فرسایش یافته را همزمان استحکام بخشی و اسیدزدایی کند. به عبارتی، بهبود معناداری در خواص مکانیکی الیاف نمونه‌های پارچه‌ای ایجاد کرده و از فرایند فرسایش نمونه‌ها پس از ۲۵ سال پیرسازی نیز جلوگیری کرده است. تیمار دارای g ۰/۴ صمغ، مؤثرترین غلظت تشخیص داده شده و بهترین نتایج را در آزمون‌ها به خود اختصاص داده است. با توجه به خواص نانوذرات صمغ فارسی می‌توان از آن در جلوگیری از آثار پارچه‌ای فرسوده شده که هنوز دچار اضمحلال نشده‌اند، استفاده کرد تا از نابودی آن‌ها طی سال‌های آتی ممانعت شود. در ضمن، این ماده قابلیت استفاده در تمام آثار پارچه‌ای سلولوزی افزون بر آثار پارچه‌ای پنبه‌ای را دارد. با توجه به معایب چسب‌های رایج استفاده شده در مرمت و براساس نتایج به دست آمده از این پژوهش و در راستای هدف دستیابی به ماده استحکام بخش زیست پلیمر دارای خواص فیزیکی و مکانیکی متناسب با پارچه، نانوذرات صمغ فارسی با توجه به خواص آن برای حفاظت آثار پارچه‌ای سلولوزی تاریخی توصیه می‌شوند.

مراجع

۱. سهیلی پور ا.، استحکام بخشی اسناد کاغذی با استفاده از نانوذرات کتیرا، شماره پنتت داخلی ۸۶۵۳۱، ۱۳۹۴.
2. Weber H., Conservation and restoration of natural stone in europe, *Bulletin of the Association for Preservation Technology*, 17, 15-23, 1985.
3. Barzegari M., RaftaniAmiri Z., Mohammadzade Milani J., and Motamedzadegan A., The effect of carboxymethyl cellulose substitution with Persian gum on the qualitative properties of mayonnaise, *J. Res. Innovat. Food Sci. Technol.*, 4, 381-392, 2014.
4. Shenoy V.A., *Rheology of Filled Polymer System*, Springer, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, US, 168, 1999.
۵. سهیلی پور ا.، ارزیابی پتانسیل زتا و سنجش سایز دیسپرس صمغ فارسی یا زدو جهت استحکام بخشی آثار سلولوزی تاریخی، دوازدهمین همایش حفاظت و مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی. تهران، انتشارات سازمان میراث فرهنگی و گردشگری، ۱۳۹۵.
۶. سهیلی پور ا.، بررسی تغییرات رنگی نانوذرات صمغ فارسی یا زدو در حفاظت آثار کاغذی تاریخی. دومین همایش علم مواد و حفاظت آثار فرهنگی و تاریخی، تهران، انتشارات سازمان میراث فرهنگی و گردشگری، ۱۳۹۵.
7. Nayari H., Fattahi A., Iranpoor M., and Nori P., Stabilization of lactoperoxidase by Tragacanth-chitosan nano bio-

مطالعات آربافر و همکاران مطابقت دارد [۲۳].

در شکل ۵، Tg نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۴ صمغ، Ta نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۴ صمغ و گلیسرول، در راستای طولی (MD)، Th نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۴ صمغ، Tb نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۴ صمغ و گلیسرول، در راستای عرضی (CD)، Ti نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۳۲ صمغ، Tc نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۳۲ صمغ و گلیسرول، در راستای طولی (MD)، Tj نمونه استحکام بخشی شده دارای g ۰/۳۲ صمغ، Td نمونه استحکام بخشی شده با صمغ g ۰/۳۲ و گلیسرول، در راستای عرضی (CD) و Blank نمونه شاهد بدون استحکام بخشی در راستای طولی و عرضی است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر استفاده از نانوذرات صمغ فارسی بر خواص اسیدیته، استحکام مکانیکی و شکل شناسی نمونه‌های پارچه‌ای تیمار شده بررسی شد و نتایج نشان داد، ماده از پایداری بار سطحی

- polymer, *Int. J. Biosci.*, 6, 418-426, 2015.
8. Burgess H.D., Duffy S., and Tse S., The effect of alkali on the long-term stability of cellulosic fibres, The common ground, preprints of the conference held at the Burrell Collection, Glasgow, 218-223, 1990-1991.
 9. Bogaard J., Exploring new ideas for paper conservation treatments using aqueous solutions of calcium salts, Paper Presented to the Book and Paper Specialty Group, American Institute for Conservation 29th Annual Meeting, Dallas, Texas, 30 May-5 June, 2001.
 ۱۰. بهادری ر.، شیمی آلی، مبانی و کاربرد در حفاظت و مرمت آثار تاریخی، سازمان میراث فرهنگی و گردشگری، ۱۱۰، ۱۳۸۵.
 11. Ranjbar M., Bahrami S.H., and Joghataei M.T., Fabrication of novel nano fiber scaffolds from gum tragacanth /poly(vinil alcohol) for wound dressing application: In vitro evaluation and antibacterial properties, *Mater. Sci. Eng. J.*, 4935-4943, 2013.
 12. Fazel M., Azizi M., Abasi S., and Barzegar M., Study of tragacanth Gum, glyserol and oil on the features of food film based on potato starch, *Food Sci. Technol. J.*, 34, 97-107, 2012.
 13. Rezaierod A. and Kameli M., Rheological studies of si-

- lice-tragacanth suspensions, *J. Macromol. Sci.*, 50, 1605-1614, 2011.
۱۴. کرامتی م.، نصرتی ششکل ب.، محبی گرگری ر. و عبدوس م.، تاثیر ذرات نانورس و سازگارکننده MAPP بر خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه ساخته شده از کاغذ باطله-پلی پروپیلن. صنایع چوب و کاغذ/ایران، ۷، ۲۰۴-۱۹۳، ۱۳۹۵.
15. Shahani Ch., Accelerated aging of paper, Preservation Directorate Library of Congress, Washington, DC, 16, 2-18, 1995.
16. Amal H.A. and Samar H.M., Physical and mechanical properties of unbleached and bleached bagasse sheets after exposure to ultra violet light, *Arch. Appl Sci. Res.*, 4, 1363-1371, 2012.
17. Fayyaz A., Sani A., and Arian Far A., The effect of some hydrocolloids on inhibition of serum separation of doogh, *Tendons in Life Sciences*, 3, 5037-2319, 2014.
۱۸. قرابلو د. و مرادده س.، تئوری پتانسیل زتاو چگونگی کارکرد دستگاه تفرق نور پویا در اندازه گیری این پتانسیل. فصلنامه، دانش آزمایشگاهی ایران، ۳، ۱۴-۱۵، ۱۳۹۴.
19. Shaw D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, 1992.
۲۰. آریافر ع.ا.، سامانیان ک. و افشارپور م.، بهینه سازی کربوکسی متیل سلولوز (CMC) در برابر میکروارگانیسم ها با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به منظور ارتقای کیفیت حفاظتی این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی، فصلنامه گنجینه اسناد ملی، ۲۵، ۱۴۰-۱۱۶، ۱۳۹۴.
21. Afsharpour M., Rod F.T., and Malekian H., New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art works, *J. Cult. Herit.*, 12, 380-383, 2011.
22. Imani S. and Afsharpour M., ZnO Nanocomposite coating on the surfaces of historic and artistic works on paper, *Restor. Sci. Cult. Herit. Electron. J.*, 1, 39-47, 2013.
23. Balaghi S., Mohammadifar M., Zargaran A., Ahmadi H., and Mohammadi M., Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian Astragalus, *Food Hydrocoll. J.*, 25, 1775-1784, 2011.

Stability Assessment of Nanoparticles in Persian Gum for Reinforcement of Old Cellulose Textiles

Azam Soheilipour¹ and Ali Asghar Alamdar Yazdi^{2*}

1. Department of Conservation and Restoration, Islamic Azad University, Tehran Center Branch, Postal Cod: 1477893855, Tehran, Iran

2. Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University, P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of nanoparticles in Persian Gum for reinforcement of old/historic cellulose textiles and deterioration prevention. An aqueous dispersion based on these nanoparticles, extracted from Persian gum, was sprayed on cellulose fabrics. The samples were aged under accelerated conditions of humidity, temperature and light irradiation for further investigation. Zeta potential was used to measure the surface charge of the nanoparticles and the stability of the aqueous dispersion. The zeta potential value of -25.3 mV showed that the nanoparticles were negatively charged and the dispersion was relatively stable. The pH of the dispersion and the treated samples before and after aging was studied. The results showed that the pH was in the alkaline range before and after ageing period with a slight increment. The surface morphology of the treated samples was investigated using scanning electron microscope (SEM). The strength improvement and fiber structure repair was observed on the SEM micrographs. The tensile strength of the treated samples also improved which showed the reinforcement of the cellulosic textiles by this treatment.

Keywords

nanoparticles of Persian gum, reinforcement, stability, old cellulose textiles

(*) Address Correspondence to A. Alamdar Yazdi, Email: aalamdar@yazd.ac.ir