

■ بهینه‌سازی کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) در برابر عوامل میکروارگانیسم با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به منظور ارتقاء کیفیت حفاظتی

این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی

علی‌اصغر آریافر | کورس سامانیان | مریم افشارپور

## ■ چکیده

هدف: این مقاله، با هدف بهینه‌سازی و ارتقاء کیفیت حفاظتی پلیمر کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) در برابر عوامل میکروارگانیسم، با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) انجام شده است. روش پژوهش: روش پژوهش در این تحقیق، تجربی (آزمایشی) و شیوه‌دستیابی به اطلاعات منابع کتابخانه‌ای و روش‌های آزمایشگاهی است. آزمایش‌های صورت گرفته در این پروژه شامل پیرسازی تسریعی بیولوژیکی نمونه چسب‌ها در شرایط تاریکی و حضور نور، بررسی مقاومت چسبندگی آنها، اعمال این نمونه چسب‌ها بر روی کاغذ، و انجام آزمایش‌هایی مانند مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ، سنجش میزان pH، رنگ‌سنجی، و آنالیز دستگاهی FT-IR است.

یافته‌ها و نتایج پژوهش: نتایج به دست آمده از آزمون پیرسازی بیولوژیکی نمونه چسب‌های حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حاکی از آن است که این نانوذرات توانایی کند کردن فرآیند رشد و انتشار عامل میکروارگانیسم بر روی چسب کربوکسی‌متیل سلولز را دارد، اما این توانایی تنها در حضور نور مرئی امکان‌پذیر بوده و در تاریکی تأثیر آن اندک است. نتایج حاصل از سایر آزمایش‌های انجام شده بر روی چسب‌های بهینه‌سازی شده و کاغذهای پوشش داده شده با آنها نشان می‌دهد که افزودن دی‌اکسید تیتانیوم تأثیر چندانی بر روی ساختار و ویژگی‌های کربوکسی‌متیل سلولز و کاغذ نخواهد داشت. نتایج به دست آمده از آزمون رنگ‌سنجی نیز نشان می‌دهد که دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند از تغییر رنگ (زردشدگی چسب) نمونه‌ها جلوگیری کند و تأثیر مثبتی در کنترل این فرآیند داشته باشد.

### کلیدواژه‌ها

کربوکسی‌متیل سلولز/میکروارگانیسم/نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم/کاغذ.

## مطالعات آرشیوی

فصلنامه گنجینه اسناد: سال بیستم و پنجم، دفتر اول، (بهار ۱۳۹۴)، ۱۴۰-۱۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۳ ■ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۰



# بهینه‌سازی کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) در برابر عوامل میکروارگانیسم با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به منظور ارتقاء کیفیت حفاظتی این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی<sup>۱</sup>

علی اصغر آریافر<sup>۲</sup> | کورس سامانیان<sup>۳</sup> | مریم افشارپور<sup>۴</sup>

## مقدمه

یکی از دغدغه‌های اصلی مرمتگران اسناد کاغذی، استفاده از مواد مناسب جهت درمان این قبیل آثار است تا از ایجاد هرگونه تغییر در خصوصیات فیزیکی، شیمیایی، و بیولوژیکی آثار کاغذی در گذشت زمان جلوگیری شود. از جمله این مواد، چسب‌هایی هستند که در کارگاه‌های مرمت برای استحکام‌بخشی و اتصال قطعات کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند. کربوکسی‌متیل سلولز (CMC)<sup>۵</sup>، یکی از این چسب‌هاست که در حال حاضر در روش مرمت خیس، کاربرد بسیار زیادی پیدا کرده است. کربوکسی‌متیل سلولز یا CMC، از مشتقات سلولز است که از جایگزین شدن گروه‌های کربوکسی‌متیل به جای برخی گروه‌های هیدروکسی به دست می‌آید (مرادخانی و همکاران، ۱۳۹۰). خواص متنوع کربوکسی‌متیل سلولز به سه فاکتور وابسته است که عبارت‌اند از: وزن مولکولی پلیمر، تعداد میانگین حجم کربوکسیل در واحد انیدروگلوکز<sup>۶</sup>، و توزیع جایگزین‌های کربوکسیل در طول زنجیره پلیمر (Betty Anita, et al, 2013). کربوکسی‌متیل سلولز، نخستین بار، در سال ۱۹۱۸ تهیه و به صورت تجاری در اوایل ۱۹۲۰ در آلمان تولید شد (Heinze, 2005). پیشرفت و بهبود در ساخت این پلیمر باعث شد به طور فزاینده‌ای در کاربردهای مختلف از آن بهره‌برداری شود، مانند صنایع غذایی، داروسازی، تولید خمیردندان، مواد شوینده و ماده پوشش‌دهنده کاغذ (Almlof, Ambjornsson, et al, 2013) استفاده از CMC به عنوان چسب در مرمت کاغذ نیز بین سال‌های ۱۹۸۲ تا ۱۹۸۴ در انگلستان و آمریکا متداول شد (Baker,

۱. این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد علی اصغر آریافر با عنوان «بهینه‌سازی کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) در برابر عوامل میکروارگانیسم با هدف ارتقاء کیفیت حفاظتی این پلیمر برای نسخ خطی» است که با راهنمایی کورس سامانیان و مشاوره مریم افشارپور صورت پذیرفته است.
۲. کارشناس ارشد مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر تهران (نویسنده مسئول)  
ali.khp65@gmail.com
۳. دکتری مطالعات موزه، عضو هیئت علمی رشته مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر تهران.  
samanian\_k@yahoo.com
۴. استادیار شیمی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران. @afsharpour  
ccerci.ac.ir
5. Carboxymethyl cellulose (CMC)
6. anhydroglucose



2010). یکی از مهم‌ترین مشکلات این پلیمر، که موضوع مورد بررسی در این پژوهش خواهد بود، ضعف آن در برابر میکروارگانیزم‌هاست (Betty Anita, et al, 2013). لازم به ذکر است که زرد شدن این پلیمر پس از استفاده، از دیگر معایب آن به‌شمار می‌رود (ناردی، وان دم، 1379). با توجه به ساختار سلولزی CMC، دلیل این تغییر رنگ، اکسیداسیون سلولز و تشکیل کروموفورهای زرد رنگ است (Rosenau, et al, 2011). از آنجاکه این پلیمر پایه سلولزی دارد، منبع تغذیه مناسبی برای میکروارگانیزم‌ها بوده (مرادخانی و همکاران، 1390) و از سویی دیگر به دلیل داشتن خاصیت جذب رطوبت، مهیا کننده شرایط مناسبی برای رشد این عوامل آسیب‌رسان در اسناد کاغذی است که تأثیر بسزایی در جذب و رشد میکروارگانیزم‌ها دارد. قارچ‌های اسپرژیلوس (اسپرژیلوس نایجر، اسپرژیلوس فلاووس) و قارچ‌های پنی‌سیلیوم از جمله قارچ‌هایی هستند که بر روی این پلیمر رشد و موجبات تخریب زیستی آن را فراهم می‌کنند (مرادخانی و همکاران، 1390). بررسی اثر قارچ اسپرژیلوس فلاووس بر روی CMC و تخریب ایجاد شده توسط این میکروارگانیزم در غلظت‌های متنوع CMC، با اندازه‌گیری فعالیت آنزیم اندوگلوکاناز<sup>1</sup> بر کشیدگی و تغییر شکل کربوکسی‌متیل سلولز نشان داده است که غلظت 0.8g/100ml از CMC به‌طور مؤثری به وسیله قارچ اسپرژیلوس فلاووس تخریب می‌شود (Betty Anita, et al, 2013). باکتری‌ها نیز از دیگر عوامل میکروارگانیزم هستند که می‌توانند بر تخریب زیستی کربوکسی‌متیل سلولز تأثیرگذار باشند. از جمله این باکتری‌ها می‌توان به باسیلوس سوبتیلیس لاکتیس، و سوبتیلیس NCIB 3610<sup>2</sup> اشاره کرد. عوامل میکروارگانیزم ذکر شده، تولید سلولاز کرده که باعث ایجاد شکاف در ساختار CMC می‌شود (Orehek, et al, 2013). با وجود استفاده فراوان از این پلیمر در روش مرمت خیس اسناد کاغذی، تاکنون در برخورد با این مسئله اقدام چندان مؤثری صورت نگرفته است؛ لذا مقاوم‌سازی این چسب برای مصارف مرمتی امری ضروری است. از این رو، در پژوهش حاضر هدف را در قالب بهینه‌سازی چسب، به‌منظور مقاوم‌سازی آن در برابر عوامل میکروارگانیزم سازماندهی نموده تا با استفاده از فناوری نانو این ضعف را جبران نماییم، بدون اینکه تغییری در خواص این پلیمر ایجاد گردد. در میان ترکیبات نانو نیز، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل خواص ضد قارچی و باکتریایی (طلائی راد، 1388) و تأثیر مثبت آن در حفاظت پیشگیرانه آثار کاغذی (fsharpour, et al, 2011) انتخاب شد.

## آزمایش‌های آماده‌سازی نمونه‌های چسب

در ابتدا، سوسپانسیونی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم<sup>3</sup> با غلظت 1 درصد تهیه شد. از آنجاکه

1. endoglucanase
2. Bacillus Subtilis Subsp. subtilis NCIB 3610
3. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), 25nm, 99.7% SIGMA ALDRICH



حلال مورد استفاده برای ساخت چسب CMC آب است، در ساخت سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نیز از حلال آب استفاده و سپس مخلوط مورد نظر به مدت ۱۰ دقیقه و با قدرت ۸۰ وات در داخل دستگاه اولتراسونیک<sup>۱</sup> دیسپرس شد. پس از آماده‌سازی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، این نانوذرات به چسب CMC ساخته شده افزوده شد. بدین منظور، مقادیر ۰/۵، ۱، و ۲ میلی‌لیتر از محلول ساخته شده نانوذرات به ۲۰ میلی‌لیتر از چسب CMC اضافه شد. سپس، حجم کل نمونه‌ها به ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. غلظت اولیه چسب به گونه‌ای انتخاب شد که پس از افزودن مقادیر ذکر شده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، غلظت نهایی آن ۳ درصد<sup>۲</sup> گردد. نمونه‌های ساخته شده مطابق جدول ۱، به ترتیب At، Bt و Ct نام‌گذاری شدند. نمونه A در این جدول، چسب کربوکسی‌متیل سلولز بدون ماده افزودنی است.

کد نمونه	غلظت نمونه چسب	مقدار TiO <sub>2</sub> به صورت دیسپرس شده با آب	مقدار TiO <sub>2</sub> به صورت وزنی	حجم کل حلال (آب)
A	۳ درصد	-----	-----	۲۵cc
At	۳ درصد	۰/۵ml	۰/۰۰۵gr	۲۵cc
Bt	۳ درصد	۱ml	۰/۰۱ gr	۲۵cc
Ct	۳ درصد	۲ml	۰/۰۲ gr	۲۵cc

## جدول ۱

نمونه چسب‌های ترکیب شده با TiO<sub>2</sub>

## پیرسازی تسریع شده بیولوژیکی

برای بررسی خواص ضد قارچی و بیولوژیکی نانوذرات TiO<sub>2</sub> در نمونه چسب‌های تهیه شده به همراه این نانو ذره، از دو گونه قارچ ساپروفیت، که از نوع قارچ‌های فعال بر روی کربوکسی‌متیل سلولز هستند، به نام‌های اسپیرژیلوس فلاووس<sup>۳</sup> و اسپیرژیلوس نایجر<sup>۴</sup> استفاده شد. این آزمایش با روش انتشار در محیط آگار و اندازه‌گیری قطر هاله رشد بر اساس استانداردهای شماره 11070 و 9488 سازمان استاندارد ملی ایران انجام گرفت. قارچ‌های ذکر شده از مرکز ملی ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران به صورت کشت تازه خریداری شدند. کدهای ارائه شده از مرکز ملی ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران برای قارچ‌های تهیه شده به شرح زیر است:

- قارچ اسپیرژیلوس فلاووس (IRBC-M30054)، و

- قارچ اسپیرژیلوس نایجر (IRBC-M30064).

برای اجرای آزمون پس از آماده‌سازی محیط، چسب‌های تهیه شده به اندازه مشخصی (۲)

1. Ultra Sonic. 20kHz, 400W

۲. این غلظت به صورت تجربی و جهت دستیابی به چسبندگی مناسب برای مرمت کاغذ انتخاب گردید.

3. *Aspergillus flavus*

4. *Aspergillus niger*



میلی لیتر) در شرایط استریل به صورت یک لایه فیلم بر روی محیط کشت قرار داده شد و سپس میکروارگانیسم‌های مورد نظر در محیط حاوی چسب، کشت داده شدند. در نهایت، نمونه‌ها در داخل ژرمیناتور با دمای ۲۵-۲۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از رشد و انتشار قارچ در محیط، اندازه‌گیری قطر هاله رشد در دو دوره زمانی، یکی پس از گذشت ۳ روز و دیگری پس از گذشت ۵ روز صورت گرفت.

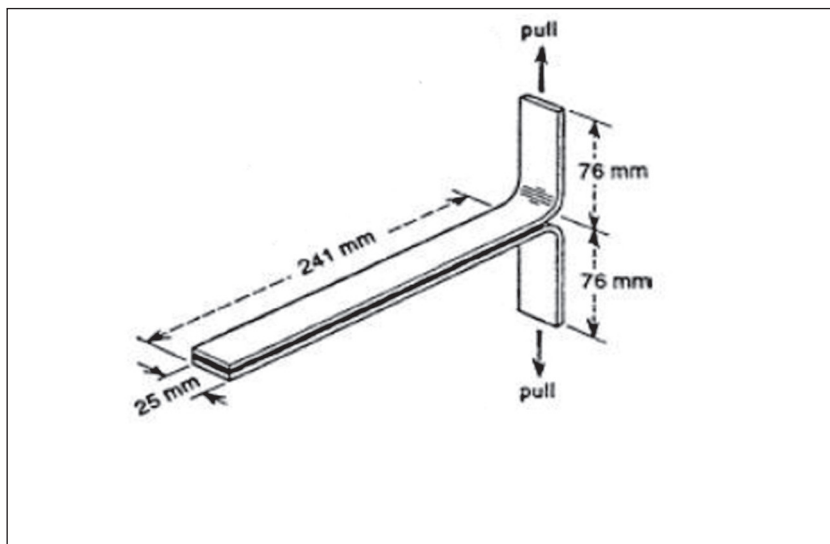
### آزمون مقاومت چسبندگی

هدف از این آزمون مقایسه میزان قدرت چسبندگی چسب‌های تهیه شده از کربوکسی متیل سلولز پس از افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، به منظور بهینه‌سازی آن در نظر گرفته شده است. [هدف] این آزمون، که بر اساس استاندارد شماره ۱۴۶۴۷ سازمان استاندارد ملی ایران، با عنوان مقاومت به ورکنی (ورکنی - T) انجام شد، تعیین مقاومت چسبندگی پیوندهای چسب بین چسبنده‌ها به صورت T شکل است. لازم به ذکر است برای هر نمونه چسب، آزمون بر روی ۵ نمونه انجام شد. این آزمون، با استفاده از دستگاه مقاومت کششی مدل Instron 5566 انجام شد.

در انجام این آزمون، با توجه به این موضوع که قدرت چسبندگی چسب CMC از مقاومت کاغذ بیشتر است، کاغذهای اتصال یافته با چسب در حین آزمون گسیخته می‌شدند؛ لذا از پارچه پنبه‌ای ململ به عنوان صفحه‌های جایگزین استفاده شد. دلیل استفاده از این پارچه پنبه‌ای، مشابهت جنس سلولزی آن با کاغذ و اتصال مناسب آن به وسیله چسب CMC بود. صفحه‌های آزمون با پهنا ۲۵ میلی‌متر و طول ۳۰۵ میلی‌متر تهیه شدند و ۲۴۱ میلی‌متر از طول آنها (مطابق با تصویر ۱) با نمونه چسب‌ها به یکدیگر اتصال داده شدند. اجرای لایه چسب بر روی صفحه‌ها با دقت بسیار بالا صورت گرفت تا ضخامت چسب اعمال شده در تمامی نمونه‌ها به یک اندازه باشد. ضخامت صفحه‌های آزمون ۰/۴۰ میلی‌متر و ضخامت متوسط چسب اعمال شده بین صفحه‌ها تا ۰/۲۵ میلی‌متر بود. برای به دست آوردن ضخامت چسب، ضخامت صفحه‌های متصل شده اندازه‌گیری شد و با توجه به ضخامت هر صفحه (۰/۴۰ میلی‌متر) که از قبل تعیین شده بود، ضخامت چسب تعیین گردید.

### تصویر ۱

طرح شماتیک از نمونه های تهیه شده برای آزمون مقاومت چسبندگی (استاندارد شماره ۱۴۶۴۷، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران)



### آماده‌سازی نمونه‌های کاغذ واتمن با پوشش دهی آنها به وسیله نمونه چسب‌های ساخته شده از CMC به همراه نانوذرات $TiO_2$

در این مرحله، کاغذهای واتمن<sup>۱</sup> در ابعاد  $۱۲ * ۱/۵$  سانتی‌متر (ابعاد لازم برای اندازه‌گیری مقاومت کششی) برش خورده و سپس با استفاده از قلم‌مویی ظریف، کاغذها با نمونه چسب‌های ساخته شده پوشش داده شدند. در این مرحله، نمونه چسب A به‌عنوان نمونه شاهد و بدون ترکیب با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی کاغذ اعمال شد (جدول ۲). برای صحت نتایج، لازم بود تا میزان چسب اعمال شده در تمام نقاط کاغذ در هنگام پوشش دهی به شکل یک فیلم یکنواخت و یک اندازه باشد، لذا قبل از پوشش دهی، میزان چسب مورد نظر توزین و سپس با دقت بسیار بالا در تمامی نقاط کاغذ اجرا شد.

مقدار $TiO_2$	غلظت چسب	کد نمونه کاغذ
-----	بدون چسب	Reference
-----	۳ درصد	A
۰/۰۰۵ gr	۳ درصد	At
۰/۰۱ gr	۳ درصد	Bt
۰/۰۲ gr	۳ درصد	Ct

1. Whatman- filter paper 1 Qualitative circles 125 mm

### جدول ۲

نمونه های کاغذ پوشش داده شده با چسب های ترکیب شده با  $TiO_2$



## پیرسازی تسریعی حرارتی-رطوبتی نمونه‌ها

پیرسازی تسریعی حرارتی و رطوبتی، جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرآیند کهنه شدن مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات مورد بررسی شامل تغییر در مقاومت کششی، تغییر pH، و تغییرات رنگی بود. در انجام این آزمون بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده (کاغذ پوشش داده شده با نمونه چسب‌ها و نمونه‌های شاهد) براساس استاندارد شماره 4706 سازمان استاندارد ملی ایران، میزان حرارت ۸۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۶۵ درصد در نظر گرفته شد. مدت زمان پیرسازی نمونه‌ها نیز در دو دوره ۶ و ۱۲ روزه انجام شد تا تغییرات ایجاد شده در طول این دو دوره زمانی با نمونه‌های پیرسازی نشده مقایسه گردد.

## آزمون سنجش میزان pH

از آنجا که چسب بهینه‌سازی شده با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در مرمت آثار کاغذی استفاده خواهد شد، لازم است تأثیر این چسب بر روی میزان اسیدیته کاغذ مورد بررسی قرار گیرد. برای دستیابی به این هدف، میزان pH نمونه‌های کاغذ، که با نمونه چسب‌های مورد نظر پوشش داده شده بودند، براساس استاندارد شماره 1-3568 سازمان استاندارد ملی ایران، با عنوان تعیین pH استخراجی (روش استخراج با آب سرد) اندازه‌گیری شد. در انجام این آزمون، دو گرم از آزمون‌ها به مدت یک ساعت در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر سرد قرار گرفت. پس از گذشت این زمان و صاف کردن محلول، میزان pH محلول استخراجی در دمای ۲۰ تا ۲۵ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد.

## مقاومت کششی

هدف از این آزمایش، تعیین مقاومت کششی و افزایش طول در هنگام گسیختگی کاغذ با استفاده از دستگاهی است که نیروی کششی را با سرعت مشخص و ثابت اعمال می‌کند. این آزمایش براساس استاندارد شماره 3-14471 سازمان استاندارد ملی ایران انجام شد. نمونه‌های آماده شده، که با اعمال لایه فیلم چسب بر روی کاغذ و اتمن تهیه شدند (نمونه‌های شاهد به همراه نمونه‌های پیرسازی شده در دو دوره ۶ و ۱۲ روزه)، در ابعاد  $12 \times 1/5$  سانتی‌متر برش داده شده (به‌شکلی که اندازه طول نمونه‌ها در فاصله بین فک دستگاه کششی  $100 \pm 0/5$  میلی‌متر باشد) و با سرعت ثابت ۱۰۰ میلی‌متر بر دقیقه بین دو فک دستگاه مقاومت کششی<sup>۱</sup> با دقت کافی و رعایت اصول گفته شده در استاندارد، کشیده شدند. در نهایت، میزان مقاومت کششی کاغذ اندازه‌گیری و نتایج حاصل شده بعد از اتمام آزمون ثبت و مقایسه شدند. لازم به ذکر است که در این آزمایش تعداد

۱. دستگاه مقاومت کششی  
مدل Instron 5566



آزمونه‌ها برای هر یک از نمونه‌ها، ۵ آزمونه بود که برای به حداقل رساندن میزان خطا در نتایج میانگیری شد.

## رنگ‌سنجی

هدف از رنگ‌سنجی تعیین کیفیت احساس ذهنی به وسیله ارزش گذاری ظاهری است. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ‌سنجی به روش CIELAB، به وسیله مقادیر  $L^*$  (روشنایی تا تاریکی)،  $a^*$  (قرمز تا سبز)، و  $b^*$  (زرد تا آبی) تمام رنگ‌ها می‌توانند تعریف شوند. این مقادیر ( $L^*a^*b^*$ ) در کنترل رنگ محصولات کاغذی تولید شده نیز کاربرد دارد (Holik, 2006). هدف از این آزمایش بررسی و مقایسه تغییرات رنگی ایجاد شده بر روی کاغذ پس از اعمال چسب‌های تهیه شده، قبل و پس از پیرسازی تسریعی حرارتی-رطوبتی است. جهت رنگ‌سنجی نمونه‌ها از روش فوق استفاده شد. با به کارگیری دستگاه رنگ‌سنج مدل Colortector Alpha سطح نمونه‌های کاغذ در ۱۰ نقطه مختلف بررسی شد. اعداد به دست آمده برای فاکتورهای  $L^*a^*b^*$  را ثبت کرده و سپس میانگین آنها محاسبه گردید.

## آنالیز دستگاهی FT-IR

برای انجام این آزمون، ابتدا، از نمونه‌ها قرص تهیه شد. به منظور ساخت قرص برای طیف‌سنجی مقدار مشخصی از نمونه با برمیدپتاسیم (KBr) ترکیب شد (وزن ۱۰۰ KBr برابر وزن نمونه در نظر گرفته شد) و سپس در هاون آزمایشگاهی کاملاً به شکل پودری یکنواخت و همگن درآمد. سپس، مقداری از پودر همگن در زیر پرس هیدرولیک، با فشار ۱۱ تن، به مدت ۲ دقیقه پرس شد و در نهایت پس از تهیه قرص، طیف‌سنجی از آن صورت گرفت. در انجام این آزمون، از دستگاه FT-IR Spectrometer مدل BRUKER – TENSOR27 استفاده شد.

## تحلیل و ارزیابی نتایج

### نتایج حاصل از پیرسازی بیولوژیکی

نتایج حاصل از آزمون پیرسازی بیولوژیکی، به روش انتشار در محیط آگار و در حضور نور مرئی در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این آزمون- که در حضور نور با ارائه میزان رشد هاله قارچ‌های اسپریلوس فلاووس و نایجر، در دو دوره زمانی ۳ و ۵ روزه گزارش شده است- نشان می‌دهد که نانوذرات  $TiO_2$ ، با توجه به مقدار کم استفاده شده در چسب‌ها، توانایی توقف کامل رشد قارچ‌های اسپریلوس فلاووس و نایجر را نداشته



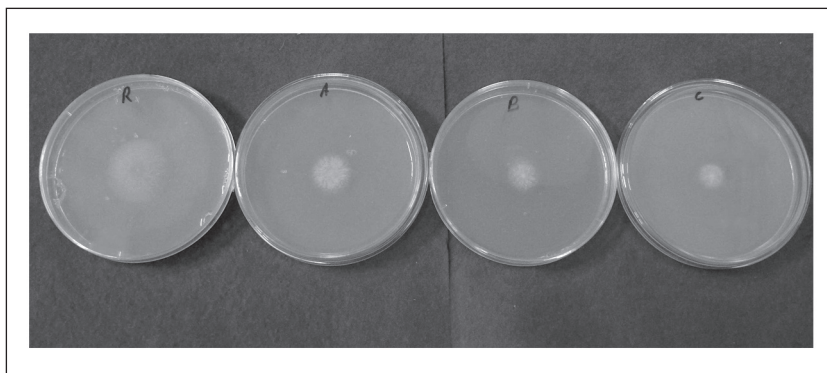


اما باعث کند شدن فرآیند رشد قارچ‌ها در نمونه‌های ساخته شده می‌شوند. این توانایی با افزایش مقدار و درصد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در نمونه چسب‌ها افزایش می‌یابد (تصویر ۲ و ۳). نتایج به دست آمده از تکرار این آزمون در شرایط تاریکی تأثیر چندانی را در کنترل و کند کردن رشد و تکثیر میکروارگانیسم‌ها نشان نمی‌دهد که دلیل آن مکانیزم عمل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. در واقع، اکسیداسیون فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم عامل اصلی خاصیت ضد قارچی آن عنوان شده است (Chen, et al, 2009).

قطر هاله پس از ۵ روز (mm)	قطر هاله پس از ۳ روز (mm)	کد نمونه چسب	گونه قارچ
۷۵	۳۴	A	آسپرژیلوس فلاووس
۷۰	۲۷	At	
۶۲	۲۳	Bt	
۶۰	۲۱	Ct	
۷۷	۳۷	A	آسپرژیلوس نایجر
۷۰	۳۰	At	
۶۷	۲۵	Bt	
۵۹	۲۳	Ct	

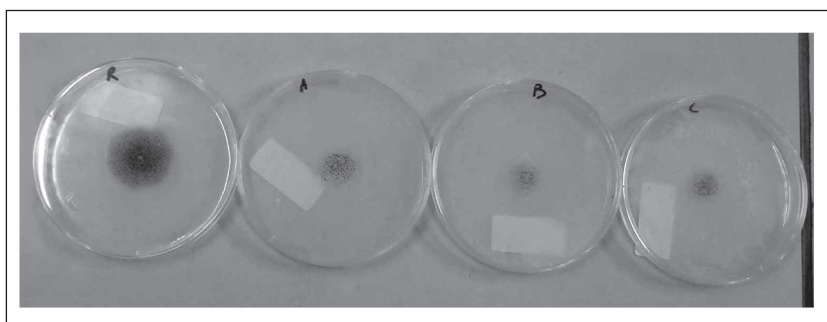
### جدول ۳

میزان رشد هاله در حضور نور مرئی



### تصویر ۲

تفاوت میزان هاله رشد آسپرژیلوس فلاووس پس از ۳ روز در حضور نور مرئی، نمونه‌های حاوی  $TiO_2$



### تصویر ۳

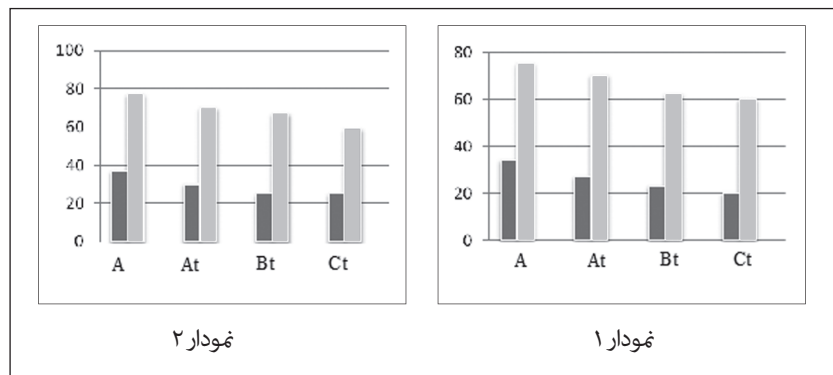
تفاوت میزان هاله رشد آسپرژیلوس نایجر پس از ۳ روز در حضور نور مرئی، نمونه‌های حاوی  $TiO_2$

### نمودار ۱

میزان هاله رشد اسپرژیلوس فلاووس  
در آزمون‌های ترکیب شده با  $TiO_2$ ؛  
ستون آبی دوره ۳ روزه و ستون قرمز  
دوره ۵ روزه

### نمودار ۲

میزان هاله رشد اسپرژیلوس نایجر  
در آزمون‌های ترکیب شده با  $TiO_2$ ؛  
ستون آبی دوره ۳ روزه و ستون قرمز  
دوره ۵ روزه



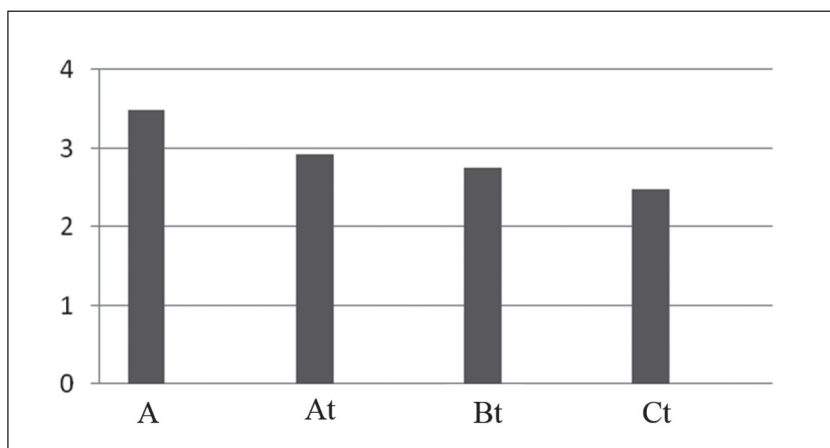
## آزمون مقاومت چسبندگی

طی آزمون، طبق استاندارد مربوط، نمودار نیرو بر حسب جابه‌جایی گیره دستگاه یا نیرو بر حسب طول ورکنده شده ثبت گردید و پس از انجام آزمون، نتایج حاصل براساس مقاومت ورکندن در طول حداقل ۱۲۷ میلی‌متر (۵ اینچ) از خط اتصال بعد از اولین پیک نمودار تعیین شد. از آنجاکه هر نمونه ۵ بار تکرار شده بود، از نتایج حاصل میانگین گرفته شد. در جدول ۴ نتایج حاصل برای آزمون‌ها با ترکیب  $TiO_2$  مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از این آزمون نشان می‌دهد که میزان چسبندگی چسب کربوکسی‌متیل سلولز بعد از افزودن مقادیر مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم کاهش کمی خواهد داشت (نمودار ۳). اما، در حقیقت در این مقاله هدف از افزودن این ماده، بهینه‌سازی چسب و افزایش مقاومت آن در برابر عوامل میکروارگانیسم بوده است و لازم است تا میزان و نوع این ماده بهینه شود تا بهترین خواص از چسب حاصل به دست آید. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تا میزان ۰/۰۸ درصد (۰/۰۲ گرم در ۲۵ میلی‌تر چسب) تأثیر زیادی بر روی چسبندگی چسب نداشته است. طبیعی است که افزودن مقادیر بیشتر از این نانو ذرات چسبندگی را کاهش داده و مناسب نیست.

### جدول ۴

نتایج حاصل از آزمون مقاومت  
چسبندگی در هریک از آزمون‌های  
حاوی  $TiO_2$

Maximum Load(N)	Extension(mm)	کد نمونه
۲/۴۸	۱۲۷mm	A
۲/۹۳	۱۲۷mm	At
۲/۷۵	۱۲۷mm	Bt
۲/۴۸	۱۲۷mm	Ct



### مودار ۳

میزان Maximum Load (N) در هریک از  
آزمونه های حاوی TiO<sub>2</sub>

## بررسی و تحلیل نمونه های کاغذ با پوشش دهی چسب های ساخته شده از CMC به همراه نانو ذرات TiO<sub>2</sub> آزمون سنجش pH

در نمونه های کاغذ (کاغذهای پوشش داده شده با نمونه چسب ها) حتی قبل از فرآیند پیرسازی تسریعی افزایش pH مشاهده می گردد. این موضوع در نمونه A که کاغذ پوشش داده شده با چسب CMC بدون ماده افزودنی است، افزایش pH به میزان ۰٫۵ درجه را نشان می دهد. در حالی که، در نمونه های قبل از پیرسازی که نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در آنها وجود دارد، با تغییر تقریباً ناچیز pH (با افزایش بسیار کم به اندازه ۰/۱) مواجه هستیم (جدول ۵). براین اساس می توان چنین نتیجه گرفت که افزودن نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به چسب ها با این میزان، تأثیر چندانی در pH آنها نخواهد داشت.

نمونه ها	کد نمونه	قبل از پیرسازی	پیرسازی دوره ۶ روزه	پیرسازی دوره ۱۲ روزه
نمونه های شاهد	Reference	۷/۵	۶/۶	۶/۴
	A	۸	۷/۵	۷/۳
نمونه چسب های حاوی TiO <sub>2</sub>	At	۸/۱	۷/۶	۷/۵
	Bt	۸/۱	۷/۶	۷/۵
	Ct	۸/۱	۷/۷	۷/۵

### جدول ۵

نتایج آزمون سنجش میزان pH

همانطور که در نمودار ۴ نشان داده شده است، در نمونه‌های پیرشده، پس از فرآیند پیرسازی تسریعی رطوبتی-حرارتی، به‌ویژه در پیرسازی دوره ۱۲ روزه، کاهش pH نسبت به نمونه‌های قبل از پیرسازی مشاهده می‌شود. این میزان کاهش pH در نتیجه فرآیند پیرسازی تسریعی کاغذ، قابل پیش‌بینی است. اما در مقایسه نمونه کاغذ تنها با نمونه حاوی چسب بدون افزودنی، کاهش کمتری در میزان pH مشاهده می‌شود. این موضوع بیانگر این است که خود چسب تا حدودی اسیدی شدن کاغذ را کاهش داده است. بعد از افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تغییر خاصی در روند کاهش pH بعد از پیرسازی مشاهده نمی‌شود و فقط به دلیل pH اولیه بالاتر، نمونه‌های پیرسازی شده نیز pH بالاتری دارند.



#### نمودار ۴

میزان تغییر pH قبل و پس از  
پیرسازی نمونه کاغذهای ساخته شده با  
پوشش دهی چسب ترکیب شده با TiO<sub>2</sub>

### آزمون مقاومت کششی کاغذ

آنچه در انجام این آزمون در این پروژه مد نظر بوده است، بررسی تأثیر مواد ضد قارچ مورد استفاده در چسب بر روی مقاومت کششی کاغذ است. در انجام محاسبات مربوط به آزمون مقاومت کششی، ابتدا میانگین حداکثر نیروی کششی نمونه‌ها برحسب نیوتن محاسبه شد و سپس براساس فرمول زیر که در استاندارد شماره ۳-۱۴۴۷۱ سازمان استاندارد ملی ایران ارائه شده است، میزان مقاومت کششی نمونه‌ها به دست آمد (جدول ۶) و نتایج آن در مقایسه با نتایج نمونه‌های شاهد بررسی شد. مطالعه و بررسی این نتایج افزایش مقاومت را در تمامی نمونه‌های نشان داد.

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

$\bar{F}_T$  میانگین نیروی کششی حداکثر (برحسب نیوتن)  
 $b$  عرض نمونه (۱۵ میلی‌متر)  
 $\sigma_T^b$  مقاومت کششی (برحسب کیلو نیوتن بر متر)

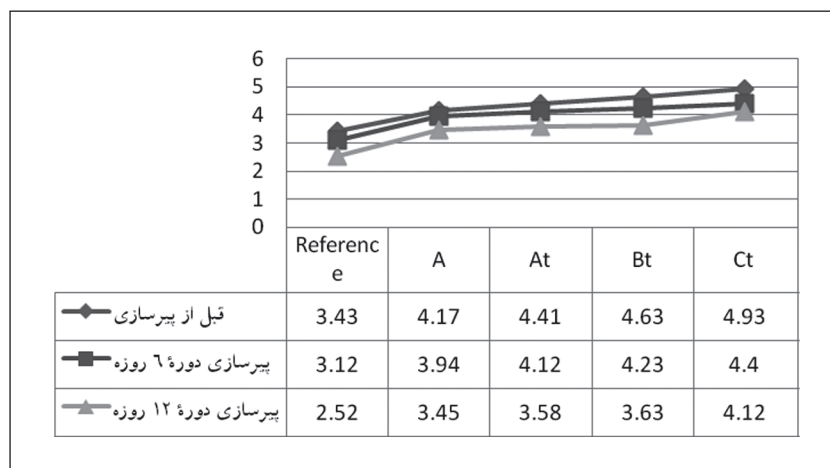


کد نمونه	قبل از پیرسازی	پیرسازی دوره ۶ روزه	پیرسازی دوره ۱۲ روزه
Reference	۳/۴۳	۳/۱۲	۲/۵۲
A	۴/۱۷	۳/۹۴	۳/۴۵
At	۴/۴۱	۴/۱۲	۲/۵۸
Bt	۴/۶۳	۴/۲۳	۳/۶۳
Ct	۴/۹۳	۴/۴۰	۴/۱۲

## جدول ۶

میزان مقاومت کششی بر حسب کیلو نیوتن  
بر متر در آزمونهای حاوی  $TiO_2$

در نمونه‌های پوشش داده شده با چسب حاوی نانو ذرات  $TiO_2$  با بالا رفتن مقدار  $TiO_2$  در نمونه‌ها، مقاومت کششی نیز بیشتر می‌شود. این افزایش مقاومت نسبت به کشش و گسیختگی به این دلیل است که نانوذرات مورد استفاده به صورت یک لایه افزون بر چسب، بر روی کاغذ قرار می‌گیرد و مقاومت را افزایش می‌دهد و هرچه مقدار این نانو ماده در چسب بیشتر باشد، لایه تشکیل شده ضخیم‌تر بوده و مقاومت بیشتری در برابر کشش خواهد داشت (نمودار ۵).



## نمودار ۵

میزان مقاومت کششی بر حسب کیلو نیوتن بر  
متر در مقاومت کششی  
آزمونهای حاوی  $TiO_2$

## رنگسنجی

برای بررسی میزان تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و پس از پیرسازی، میانگین تغییر فاکتورهای  $L^* a^* b^*$  هر نمونه و نیز تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) محاسبه و نتایج به صورت جدول ۷ ارائه گردید.

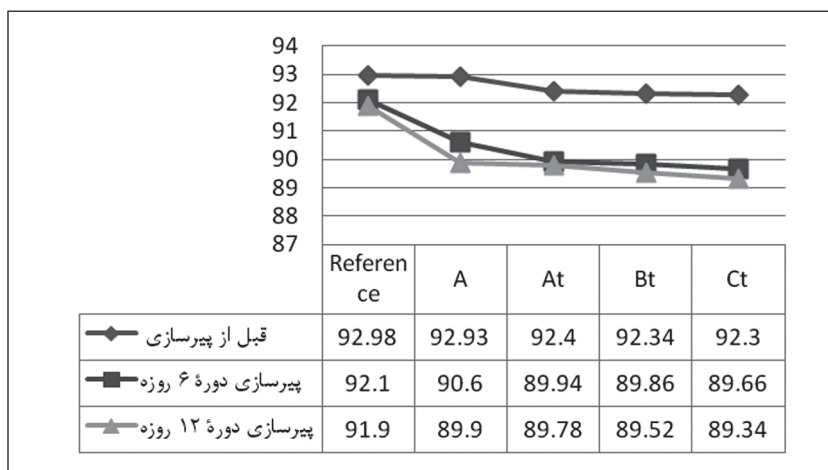
در نمودار ۶ تغییرات \*L (روشنایی-تاریکی) نمونه‌های مختلف در مقایسه با نمونه شاهد نشان داده شده است. این تغییرات بیانگر مقدار جزئی کاهش در روشنایی نمونه‌ها قبل از پیرسازی در اثر افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. اما تفاوتی در روشنایی کاغذ تنها و کاغذ آغشته به چسب مشاهده نمی‌شود که تأییدکننده شفافیت چسب قبل از پیرسازی باشد. نتایج بررسی این فاکتور، پس از پیرسازی ۶ و ۱۲ روزه نیز حاکی از کاهش قابل ملاحظه‌ای در روشنایی کلیه نمونه‌هاست. این کاهش در روشنایی نمونه‌های حاوی چسب بیشتر از کاغذ تنهاست که نشان دهنده تغییر شفافیت چسب بعد از پیرسازی است. نتایج نمونه‌های پیرسازی شده در دوره زمانی ۶ روزه نشان می‌دهد که افزودن  $TiO_2$  تقریباً با همان میزان قبل از پیرسازی باعث کاهش روشنایی شده است و در دوره پیرسازی ۱۲ روزه، که کاهش روشنایی چسب بسیار زیاد شده، تأثیر  $TiO_2$  بسیار ناچیز شده است. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن این نانوذرات تأثیر چندانی بر کاهش روشنایی چسب در گذر زمان نداشته و درعین حال توانسته از تغییرات چسب در اثر پیرسازی جلوگیری نمایند.

تغییرات $b^*$			تغییرات $a^*$			تغییرات $L^*$			
پیرسازی ۱۲ روزه	پیرسازی ۶ روزه	قبل از پیرسازی	پیرسازی ۱۲ روزه	پیرسازی ۶ روزه	قبل از پیرسازی	پیرسازی ۱۲ روزه	پیرسازی ۶ روزه	قبل از پیرسازی	
۲	۱/۸۴	۱/۸۲	-۱/۹۲	-۱/۹۲	-۲/۴۴	۹۱/۹	۹۲/۱	۹۲/۹۸	Reference
۷/۹۵	۶/۳۲	۳/۶۳	-۱/۸	-۱/۸۲	-۲/۲	۸۹/۹	۹۰/۶	۹۲/۹۳	A
۵/۹	۴/۷	۳	-۱/۶	-۱/۶۷	-۲/۱	۸۹/۷۹	۸۹/۹۴	۹۲/۴	At
۵/۱۴	۲/۹۲	۲/۹۸	-۱/۵۶	-۱/۶	-۲/۰۲	۸۹/۵۲	۸۹/۸۶	۹۲/۳۴	Bt
۵	۲/۴۵	۲/۵۱	-۱/۴۲	-۱/۴۹	-۱/۹۲	۸۹/۳۴	۸۹/۶۶	۹۲/۳	Ct

جدول ۷

تغییرات  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  در نمونه‌ها

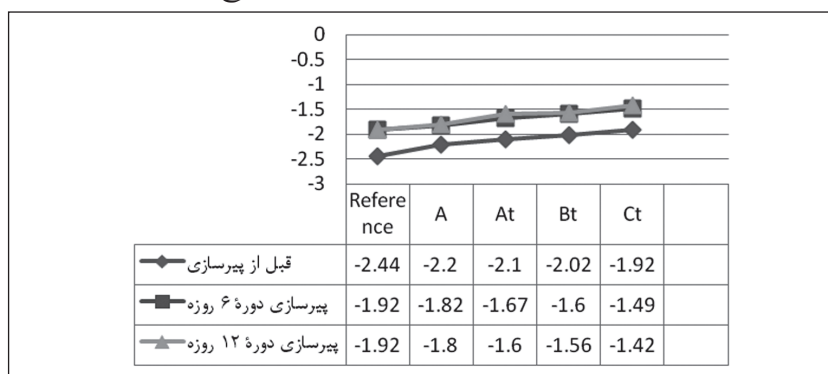




## مودار ۶

تغییرات L\* (روشنایی تاریکی) در نمونه های حاوی TiO<sub>2</sub>

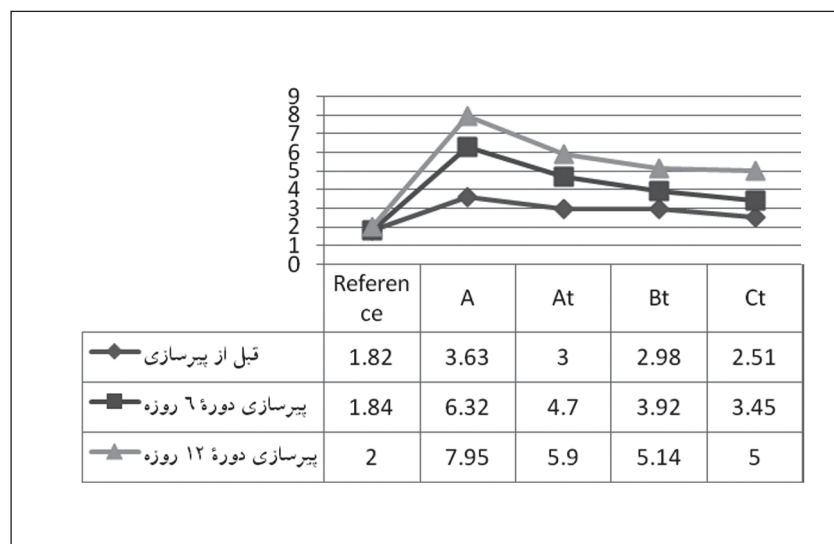
دیگر فاکتور مورد بررسی در تغییرات رنگی، فاکتور a\* است که میزان تغییرات رنگی از سبز به قرمز را نشان می دهد. در نمودار ۷، تغییرات a\* (سبز تا قرمز) نمونه های حاوی TiO<sub>2</sub> قبل و بعد از پیرسازی ارائه گردیده است. نتایج نشان دهنده این است که در نمونه های قبل از پیرسازی با افزودن نانو ذرات TiO<sub>2</sub> شاهد سیر صعودی در مقدار این پارامتر هستیم که در واقع نمایانگر تمایل به سمت قرمزی است. هرچند این افزایش بسیار جزئی است؛ افزودن چسب نیز به تنهایی تأثیر قابل ملاحظه ای بر قرمزی کاغذ قبل از پیرسازی داشته است. نتایج به دست آمده در نمونه های پیرسازی شده نیز روند مشابهی را همانند نمونه های قبل از پیرسازی نشان می دهد. با این تفاوت که در تمام نمونه های پس از پیرسازی، افزایش تغییرات a\* و رنگ قرمزی محسوس است. این افزایش در نمونه کاغذ تنها، کمی بیشتر از سایر نمونه ها است و نتایج مشابهی برای دو دوره پیرسازی ۶ و ۱۲ روزه مشاهده می شود. این نتیجه، عدم تغییر رنگ بیشتر را در دوره زمانی ۱۲ روزه نشان می دهد که بیانگر سرعت بالای تغییر رنگ به سمت قرمزی در کاغذ بوده که در زمان کوتاه تری رخ داده است.



## مودار ۷

تغییرات a\* (سبز تا قرمز) در نمونه های حاوی TiO<sub>2</sub>

آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجاد شده، در نمونه‌ها بسیار واجد اهمیت است، تغییرات به وجود آمده در فاکتور  $b^*$  (زرد تا آبی) است. در بررسی این فاکتور از تغییرات رنگی، همان‌طور که در نمودار ۸ مشاهده می‌شود، نتایج، حاکی از نتیجه مثبت در کاهش مشکل زردشدگی کربوکسی‌متیل سلولز و کاغذ است. در نمونه‌های قبل از پیرسازی مشاهده می‌شود که افزودن چسب به شدت باعث زردشدگی کاغذ شده است. اما افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به شکل مؤثری این زردشدگی را کاهش داده و با افزایش مقدار این نانو ذرات، این تغییر رنگ به سمت زردی تا حد زیادی اصلاح شده است. این موضوع را می‌توان با رنگ سفید این نانو ذرات مرتبط دانست. در نمونه‌های پس از پیرسازی نیز سیر صعودی به سمت زردی پس از به‌کارگیری چسب بر روی کاغذ وجود دارد و هرچه دوره زمانی پیرسازی تسریعی بیشتر شود، این میزان افزایش می‌یابد که این امر ناشی از تغییرات شیمیایی ایجاد شده در چسب و کاغذ طی فرآیند پیرسازی است. این تغییر شیمیایی، همان اکسیداسیون سلولز است. گروه‌های اکسید شده سلولز، کروموفورهای زرد رنگ هستند و با افزایش اکسیداسیون و گروه کربونیل رنگ زرد افزایش پیدا می‌کند (Rosenau, et al, 2011). ولی حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به شکل چشمگیری در کاهش زرد شدن نمونه‌ها در اثر این واکنش شیمیایی پس از پیرسازی نیز تأثیرگذار است. این نتایج به خوبی نشان می‌دهد که نانو ذرات  $TiO_2$  تأثیر قابل ملاحظه‌ای در جلوگیری از زرد شدن نمونه‌های کاغذ آغشته به چسب CMC پس از پیرسازی داشته‌اند. بدین ترتیب، می‌توان با استفاده از این افزودنی، مشکل زردشدگی چسب CMC را تا حد زیادی برطرف کرد.



## نمودار ۸

تغییرات  $b^*$  (زرد تا آبی) در نمونه‌های  
حاوی  $TiO_2$





علاوه بر تحلیل و بررسی جداگانه هریک از فاکتورهای  $L^* a^* b^*$  در نمونه‌ها، تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های پیرسازی ۶ روزه و ۱۲ روزه مقایسه شدند تا تغییرات کلی رنگ مشخص شود. برای به دست آوردن تغییرات کلی از فرمول زیر استفاده شد. در این فرمول،  $a0^*$ ،  $L0^*$  و  $b0^*$  پارامترهای شاهد رنگی در نمونه‌های قبل از پیرسازی هستند که به عنوان مرجع در ارزیابی تغییر رنگ پس از پیرسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (LUKINAC, et al, 2009). نتایج حاصل از این محاسبه در جدول ۸ و ۹ ارائه شده است.

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{[(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]}$$

میزان $\Delta E$ فاکتور $L^* a^* b^*$	کد نمونه
۱/۰۲۲	Reference
۳/۵۷۹	A
۳/۰۲۰	At
۲/۸۳۵	Bt
۲/۶۸۵	Ct

### جدول ۸

تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) در مقایسه نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های پیرسازی شده ۶ روزه

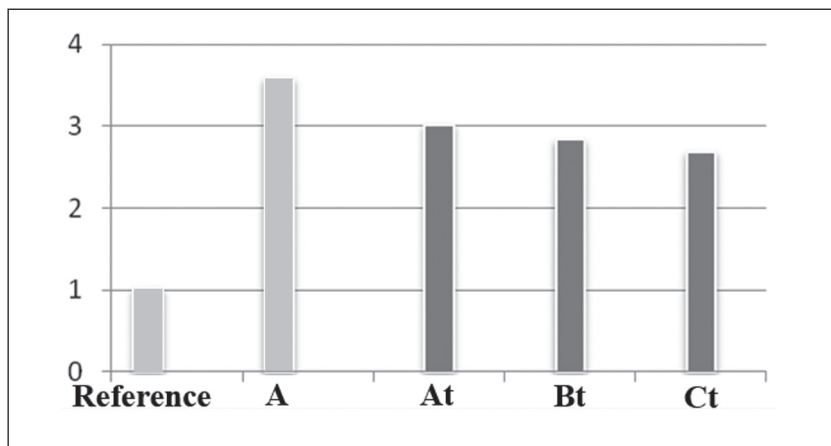
میزان $\Delta E$ فاکتور $L^* a^* b^*$	کد نمونه
۱/۲۱۲	Reference
۵/۲۹۱	A
۳/۹۳۳	At
۳/۹۰۰	Bt
۳/۵۸۱	Ct

### جدول ۹

تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) در مقایسه نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های پیرسازی شده ۱۲ روزه

### نمودار ۹

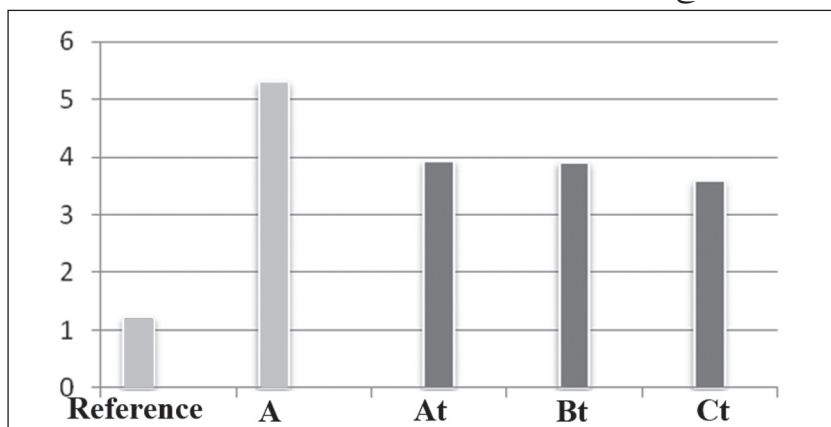
تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) در مقایسه  
نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های  
پیرسازی شده ۶ روزه (ستون‌های قرمز)  
رنگ نمونه‌های حاوی  $TiO_2$



همانطور که در نمودار ۹ مشاهده می‌شود، در تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) که مقایسه نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های پیرسازی شده ۶ روزه است، نمونه A، که کاغذ آغشته به چسب بدون ماده افزودنی است، بیشترین تغییر را در مقایسه با نمونه شاهد داشته است. میزان این تغییر در نمونه‌هایی که حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هستند تا اندازه قابل قبولی کاهش یافته است. در مقایسه تغییرات نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های پیرسازی شده ۱۲ روزه که در نمودار ۱۰ ارائه شده است نیز تغییرات به همین شکل بوده، با این تفاوت که اصلاح تغییر رنگ توسط دی‌اکسید تیتانیوم به نسبت تغییر رنگ کلی نمونه A در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های قبلی افزایش یافته است. براساس این نتایج، می‌توان دی‌اکسید تیتانیوم در چسب را عامل کنترل تغییرات کلی رنگ دانست. این ماده، نه تنها اثر زیان‌باری بر تغییر رنگ کاغذ پوشش داده شده با چسب ندارد، بلکه می‌تواند به شکل مؤثری مانع آن شود.

### نمودار ۱۰

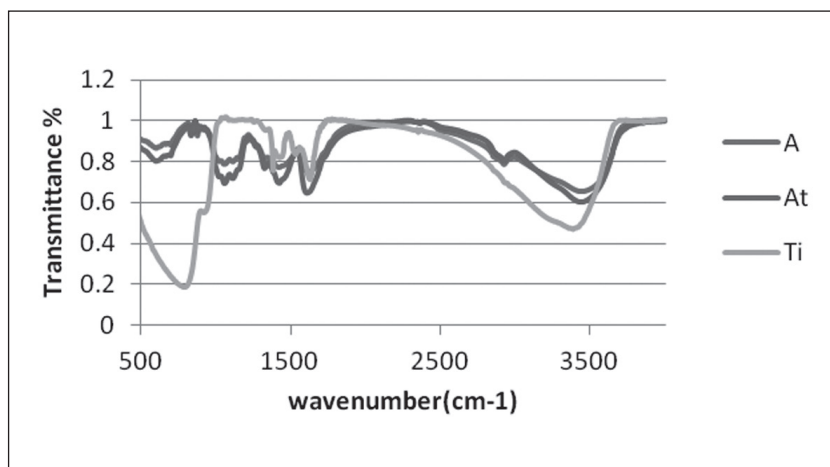
تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) در مقایسه  
نمونه‌های قبل از پیرسازی با نمونه‌های  
پیرسازی شده ۱۲ روزه (ستون‌های قرمز)  
رنگ نمونه‌های حاوی  $TiO_2$



## آنالیز دستگاهی FT-IR

### نمونه‌های چسب

طیف‌های حاصل از آنالیز دستگاهی FT-IR نمونه‌های چسب، قبل و پس از پیرسازی در نمودارهای ۱۱ و ۱۲ مشاهده می‌شود. طیف FT-IR نمونه‌های حاوی  $\text{TiO}_2$  در مقایسه با نمونه چسب شاهد قبل از پیرسازی در نمودار ۱۱ نشان داده شده است. نتیجه حاصل شده بیانگر این است که تفاوت قابل ملاحظه‌ای در ساختار چسب CMC پس از افزودن نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم ایجاد نشده است. همچنین، ارتعاش کششی پیوند Ti-O که در ناحیه  $1-830\text{ cm}^{-1}$  طیف دی‌اکسیدتیتانیوم خالص دیده می‌شود، در نمونه چسب حاوی  $\text{TiO}_2$  به فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا شده و ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}=\text{O}$  چسب نیز به همین صورت به فرکانس‌های پایین‌تر رفته است. این امر نشان دهنده برقراری پیوند کووالانسی بین چسب و نانوذرات است و از طرف دیگر عدم تغییر ساختار چسب در اثر این افزودنی را تأیید می‌کند.



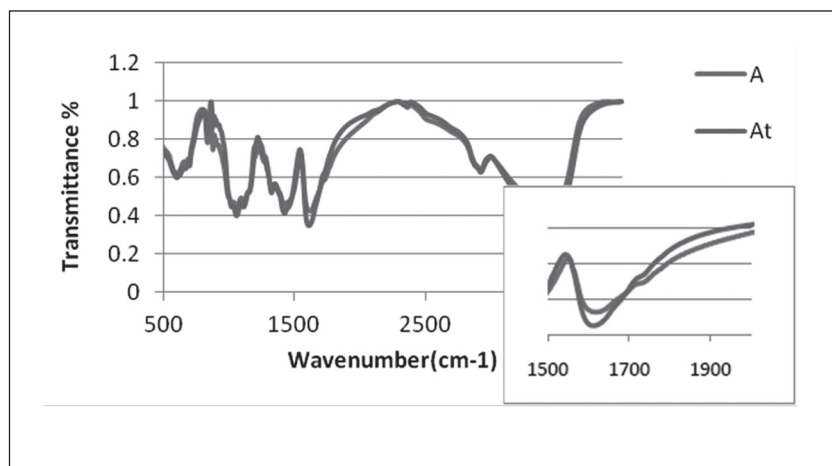
### نمودار ۱۱

طیف FT-IR نمونه‌های چسب قبل از پیرسازی به همراه طیف دی‌اکسیدتیتانیوم،  
A (چسب CMC)،  
At (چسب CMC + دی‌اکسیدتیتانیوم)،  
Ti (دی‌اکسیدتیتانیوم)

در نمودار ۱۲، که مربوط به طیف نمونه‌های چسب پس از پیرسازی است با مقایسه ناحیه جذبی  $1-1720\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش کششی پیوند کربونیل گروه اسیدی است، می‌توان به خوبی مشاهده کرد که در نمونه چسب بدون ماده افزودنی (A) این ارتعاش بزرگ‌تر از نمونه حاوی دی‌اکسیدتیتانیوم (At) است. این نتیجه، تأیید کننده تأثیر مثبت این افزودنی در اکسایش چسب است. زردشدگی چسب نیز به دلیل تشکیل کروموفورها در اثر فرآیندهای اکسایشی ایجاد شده است.

### نمودار ۱۲

طیف FT-IR نمونه‌های چسب پس از  
پیرسازی، A (چسب CMC)،  
At (چسب CMC + دی‌اکسید تیتانیوم)

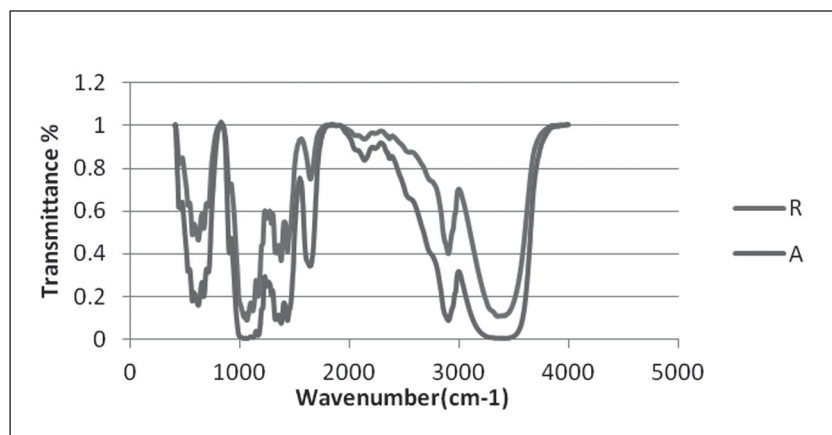


### نمونه‌های کاغذ

در نمودارهای ۱۳، ۱۴، و ۱۵ طیف‌های حاصل از آنالیز دستگاهی FT-IR نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده با چسب‌ها و نمونه کاغذ شاهد، قبل و پس از پیرسازی ارائه شده است. طیف FT-IR نمونه کاغذ شاهد در مقایسه با کاغذ آغشته به چسب قبل از پیرسازی در نمودار (۱۳) مشاهده می‌شود. مقایسه این دو طیف، ظهور باند ارتعاشی  $1625\text{ cm}^{-1}$  را در نمونه کاغذ آغشته به چسب نشان می‌دهد. این باند مربوط به ارتعاش کششی پیوند کربونیل در گروه کربوکسیل چسب CMC در این نمونه است.

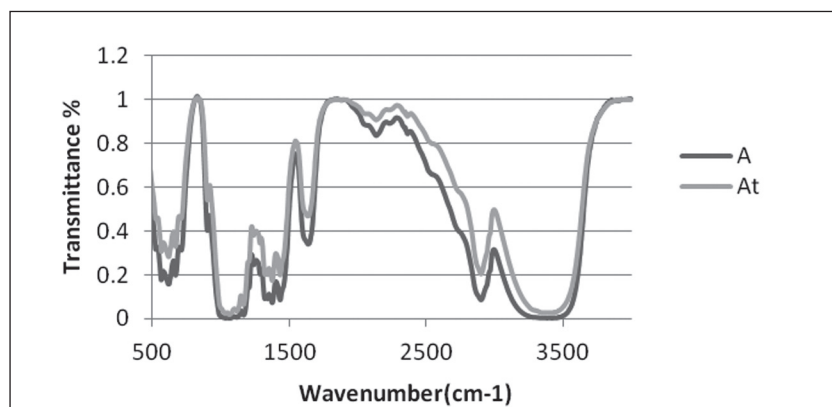
### نمودار ۱۳

مقایسه طیف FT-IR کاغذ شاهد با  
کاغذ آغشته به چسب قبل از پیرسازی،  
R (کاغذ شاهد)،  
A (کاغذ آغشته به چسب)



در نمودار ۱۴، مقایسه طیف FT-IR نمونه آغشته به چسب بدون نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  با نمونه حاوی این ماده قبل از پیرسازی مشاهده می‌شود. از آنجاکه مقادیر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بسیار کم بوده است، باندهای ارتعاشی مربوط به آنها در طیف کاغذ

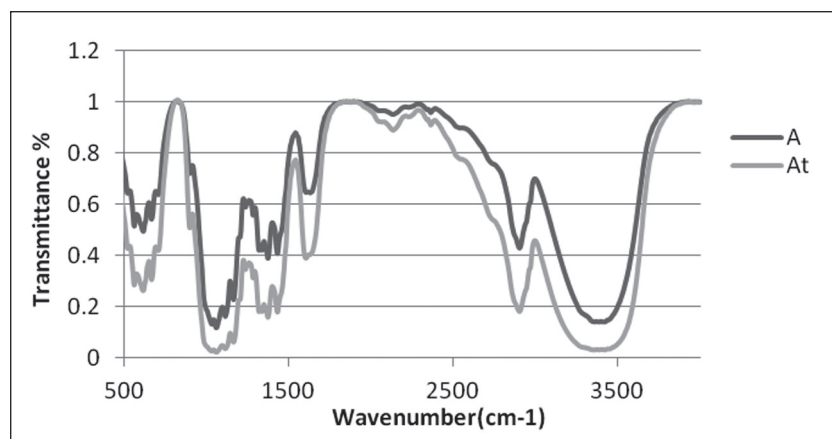
مشاهده نمی‌گردد. همچنین، تغییر خاصی در طیف کاغذ بعد از افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم وجود ندارد که این نتیجه تأییدی بر حفظ ساختار شیمیایی کاغذ در این نمونه‌هاست.



#### نمودار ۱۴

طیف FT-IR نمونه های کاغذ قبل از پیرسازی،  
A (کاغذ + چسب CMC)،  
At (کاغذ + چسب CMC + دی-اکسید تیتانیوم)

در نمودار ۱۵ نیز طیف‌های FT-IR نمونه آغشته به چسب بدون نانوذرات  $TiO_2$  و نمونه حاوی این ماده پس از پیرسازی مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از این طیف‌ها، تفاوت قابل ملاحظه‌ای را در نمونه‌های کاغذ نشان نمی‌دهد که این امر نیز تأییدی بر بی‌ضرر بودن این مواد و عدم ایجاد تغییر در ساختار شیمیایی کاغذ است.



#### نمودار ۱۵

طیف FT-IR نمونه های کاغذ پس از پیرسازی،  
A (کاغذ + چسب CMC)،  
At (کاغذ + چسب CMC + دی-اکسید تیتانیوم)

### نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

آزمون پیرسازی تسریعی بیولوژیکی که مهم‌ترین آزمون در این پروژه محسوب می‌شود، با استفاده از قارچ‌های اسپریلوس فلاووس و نایجر به روش انتشار در محیط آگار، در دو شرایط متفاوت، یکی در حضور نور مرئی و دیگری در شرایط تاریکی صورت پذیرفت.

نتایج حاصل از این آزمایش نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حضور نور با توجه به خاصیت فتوکاتالیستی آن توانایی کنترل رشد قارچ‌ها را داشته اما در شرایط تاریکی با توجه به مقادیر کم استفاده شده در چسب تأثیر چندانی ندارد.

بررسی تغییر مقاومت چسبندگی چسب‌های بهینه‌سازی شده در اثر افزودن ماده فوق بیانگر کاهش میزان مقاومت چسبندگی تا اندازه محدودی است که متناسب با مقدار ماده افزوده شده تغییر می‌کند. دلیل این کاهش قرارگیری این نانوذره به صورت ذرات جامد در ساختار چسب بوده، ولی مقدار آن به اندازه‌ای نیست که اتصال مناسب قطعات کاغذ بر روی هم را دچار مشکل کند.

بررسی تأثیر چسب‌های بهینه‌سازی شده بر روی کاغذ نیز در قالب آزمایش‌های مختلفی بر روی نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده با چسب انجام شد. در ابتدا، پیرسازی تسریعی حرارتی - رطوبتی نمونه‌ها انجام شد تا آزمون‌ها بر روی نمونه‌های قبل و پس از پیرسازی انجام شود و با یکدیگر مورد مقایسه قرار گیرند. بررسی pH نمونه‌ها قبل از پیرسازی حاکی از آن است که حضور نانوذرات  $TiO_2$  در تغییر میزان pH ناچیز خواهد بود (با افزایش بسیار کم به اندازه ۰,۱). در نمونه‌های پیرسازی شده، به‌ویژه در پیرسازی دوره ۱۲ روزه، کاهش محدود pH نسبت به نمونه‌های قبل از پیرسازی مشاهده می‌شود. این میزان کاهش در حدود ۰,۵ است که می‌تواند در اثر تخریب شیمیایی کاغذ طی فرآیند پیرسازی به وجود آمده باشد. با بالا رفتن مقدار  $TiO_2$  مقاومت کششی در نمونه کاغذ پوشش داده شده با چسب افزایش می‌یابد که این افزایش بیشتر در اثر وجود نانوذرات  $TiO_2$  است. در واقع، بالا رفتن مقاومت کششی نمونه‌ها به دلیل فیلم تشکیل شده از نانو ذرات  $TiO_2$  در درون چسب بر روی کاغذ است.

بررسی فاکتور  $L^*$  در آزمون رنگ‌سنجی بیانگر مقدار جزئی کاهش در روشنایی نمونه‌ها قبل از پیرسازی در اثر افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. با پیرسازی نمونه‌ها مقدار روشنایی نیز متناسب با دوره زمانی پیرسازی کاهش می‌یابد. فاکتور  $a^*$ ، دیگر فاکتور مورد بررسی در تغییرات رنگی است که نشان‌دهنده سیر صعودی به سمت قرمزی است، هرچند این تغییر در اندازه جزئی است. این موضوع در نمونه‌های پس از پیرسازی تا حدی تشدید شده است. نتیجه حاصل از بررسی فاکتور  $b^*$  نشان‌دهنده تأثیر مثبت دی‌اکسید تیتانیوم در کنترل زرد شدن نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده با CMC قبل و پس از پیرسازی است. بر اساس بررسی فاکتور  $b^*$  مشخص شد رنگ کاغذهای پوشش داده شده با چسب CMC بدون هرگونه ماده افزودنی حتی قبل از پیرسازی به سمت زردی تمایل دارد که این موضوع به دلیل لایه چسب است. این مقدار زردشدگی کاغذ در

همین نمونه‌ها پس از پیرسازی به شدت افزایش می‌یابد. وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند به شکل چشمگیری از زردشدگی کاغذهای پوشش داده شده با چسب، چه قبل و چه پس از پیرسازی جلوگیری کرده و میزان آن را کاهش دهد. در بررسی تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) نیز با مقایسه تغییر ایجاد شده در نمونه آغشته به چسب بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با نمونه‌های حاوی این ماده مشخص شد که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند به طور مؤثری از تغییر رنگ نمونه‌ها جلوگیری کند و تأثیر مثبتی در کنترل این فرآیند داشته باشد.

تحلیل طیف‌های حاصل از آنالیز دستگاهی FTIR نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  در مقایسه با نمونه چسب شاهد قبل از پیرسازی، بیانگر عدم ایجاد تفاوت قابل ملاحظه‌ای در چسب CMC پس از افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. همچنین، جابه‌جایی پیوند  $Ti-O$  در ناحیه  $1-830\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند  $C=O$  به فرکانس‌های پائین در نمونه چسب حاوی  $TiO_2$ ، نشان دهنده برقراری پیوند کووالانسی و عدم تغییر ساختار چسب در اثر این افزودنی است. آنچه از بررسی طیف‌های نمونه‌های کاغذ پوشش داده شده با چسب‌ها قبل از پیرسازی به دست آمد عدم تغییر در ساختار شیمیایی کاغذ در اثر افزودنی‌ها را نشان می‌دهد. این موضوع در رابطه با بررسی نمونه‌های پس از پیرسازی نیز به همین صورت است و در نهایت می‌توان گفت افزودن این ماده در ساختار نمونه‌ها تأثیر منفی نداشته و تغییرات قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کند.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون پیرسازی بیولوژیکی و نتایج سایر آزمون‌ها، مقادیر بهینه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پیشنهاد گردید. چراکه مقادیر پائین  $TiO_2$  توانایی کافی در کنترل عامل میکروارگانیسم را نخواهند داشت و از طرفی دیگر افزودن مقدار بیشتر نیز باعث کاهش بیشتر میزان چسبندگی چسب شده و مناسب نخواهد بود.

### منبع

- استاندارد شماره ۱۱۰۷۰، منسوجات - تعیین فعالیت ضد باکتریایی در فرآورده‌های تکمیل شده با مواد ضد باکتریایی، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)
- استاندارد شماره ۱۴۶۴۷، چسب‌ها - مقاومت به ورکنی (ورکنی T) - روش آزمون، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)
- استاندارد شماره ۱۴۴۷۱-۳، کاغذ و مقوا - تعیین ویژگی‌های کششی - قسمت ۳: روش سرعت ثابت ازدیاد طول (۱۰۰ میلی‌متر در دقیقه) - روش آزمون، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)



- استاندارد شماره ۴۷۰۶، روش تسریع در کهنه شدن کاغذ و مقوا در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و رطوبت ۶۵ درصد، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)
- استاندارد شماره ۹۴۸۸، منسوجات - ارزیابی فعالیت ضد باکتریایی به روش انتشار در آگار، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)
- استاندارد شماره ۱-۳۵۶۸ کاغذ، مقوا و خمیر کاغذ - روش تعیین pH محلول استخراجی، قسمت ۱ استخراج با آب سرد، سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، از: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)
- طلایی‌راد، فرشته (۱۳۸۸) *حفاظت آثار کاغذی با استفاده از نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم*، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مرمت اشیا تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر تهران، تهران.
- مرادخانی، زهرا، عبدالله خان گرجی، مهناز، وحیدزاده، رضا، روحی، صدیقه، محمودی، رقیه (۱۳۹۰) تابستان، بررسی میزان تأثیر چسب‌های مرمتی در جذب و رشد عوامل بیولوژیک در حوزه اسناد آرشیوی ایران، *گنجینه اسناد*، ۲۱(۲)، ۶۲-۷۹.
- ناردی، آن‌لیه، وان‌دم، فلیپ (۱۳۷۹) *راهنمای حفاظت، نگهداری و مرمت کاغذ*. (ج ۲). (ابوالحسن سروق‌د مقدم، مترجم). مشهد: بنیاد پژوهش‌های اسلامی آستان قدس رضوی.
- Afsharpour, M, Rad.F, Malekian, H (2011). New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art-works. *Journal of Cultural Heritage* 12 (2011), 380-383.
- Almlof Ambjorsson, H, Schenzel, K, Germgard.U(2013). Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions characterized by NIR FT Raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods, Institute of agriculture and nutritional science, Betty-Heimann-Str. 5D-06120 Halle, Germany.
- Baker.Cathleen.A (2010). Sodium Carboxymethylcellulose (SCMC) Re-evaluated for Paper, Book, Papyrus, and Parchment Conservation, Book & Paper Group Annual.
- Betty Anita.B, Thatheyus.A.J, Ramya.D(2013). Biodegradation of carboxymethyl cellulose using *Aspergillus flavus*, *Science international*, 1(4):85-91, 2013.
- Chen. . Fengna, Yang, Xudong, Wu.Qiong (2009). Antifungal capability of Tio2 coated film on moist wood, contents lists available at *Science Direct, Building and Environment* 44 (2009), 1088-1093.
- Heinze. Th(2005), CARBOXYMETHYL ETHERS OF CELLULOSE AND STARCH



– A REVIEW, Center of Excellence for Polysaccharide Research, Friedrich Schiller University of Jena, Humboldtstrasse 10, D-07743 Jena (Germany), ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2005. №3. С. 13–29.

Holik, H. (Ed.). (2006). Handbook of paper and board. John Wiley & Sons.

LUKINAC. Jasmina, JOKIĆ. Stela, PLANINIĆ. Mirela, MAGDIĆ. Damir, VELIĆ. Darko, BUCIĆ-KOJIĆ. Ana, BILIĆ. Mate. , TOMAS .Srećko (2009), An Application of Image Analysis and Colorimetric Methods on Color Change of Dehydrated Asparagus (*Asparagus maritimus* L), *Agriculturae Conspectus Scientificus* | Vol. 74 (2009) No. 3 (233-237).

Orehek, J., Dogša, I., Tomsic, M., Jamnik, A., Kocar, D., Stopar, D. (2013). Structural investigation of carboxymethyl cellulose biodeterioration by *Bacillus subtilis* subsp. *subtilis* NCIB 3610, *International Biodeterioration & Biodegradation* 77 (2013), 10-17.

Rosenau, Thomas. Potthast, Antje. Krainz, Karin. Yoneda, Yuko. Dietz, Thomas Peralta-Inga Shields, Zenaida. French, Alfred D. (2011). Chromophores in celluloses, VI. First isolation and identification of residual chromophores from aged cotton linters, Springer Science + Business Media B.V. 2011, *Cellulose* (2011) 18:1623–1633 DOI 10.1007/s10570-011-9585-0.