فصلنامه علمی مرمت و معماری ایران
سال سیزدهم، شماره سی و پنجم، پاییز ۱۴۰۲

نوع مقاله: پژوهشی
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۲۷
پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۹/۲۶
صفحات: ۱۰۲-۸۷
10.52547/mmi.51.14010926

ارزیابی کاربرد توکوفرول (ویتامینE) در حفاظت پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی از اکسایش رطوبت– دما با استفاده از نمونه‌های پیرشده تسریعی*

دلوان قبادی** مهرناز آزادی بویاغچی*** سیدمجید مرتضوی****
محسن محمدی آچاچلویی*****

چکیده

در حوزهٔ حفاظت و مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی، اهمیت آثار تاریخی پارچه‌ای بر کسی پوشیده نیست. پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی بخاطر ساختار آلی سلولزی در معرض اکسایش خودبه‌خودی نیز قرار دارند و حتی در محیط ایزوله (کاملاً بسته) نیز فرایند تخریب متوقف نخواهد شد. نگهداری آثاری چنین حساس در شرایط نامطلوب انبارموزه، تخریب را سرعت بخشیده و چنانچه بتوان روش‌هایی برای کاهش سرعت تخریب سلولز یافت، کمک بزرگی به حفاظت‌گران این حوزه در نگهداری مطلوب این آثار خواهد شد.

روند تخریب سلولز علاوه‌بر تغییرات بصری که بیانگر تغییرات و فعل و انفعالات شیمیایی در ساختار بسیار سلولز است، با بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی سلولز نیز قابل ردیابی است. موضوع استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها برای حفاظت مواد از اکسیدشدن در بسیاری از صنایع همچون: صنایع نساجی، شیمیایی، پلیمر، غذایی و دارویی مطرح بوده که به دنبال آن، پژوهشگران به بررسی تأثیر مواد مختلف در کاهش روند اکسایش و تخریب کالاهای صنایع بیان‌شده، اقدام کرده‌اند. با توجه به کاربرد گسترده توکوفرول (ویتامینE) در زمینه‌های نساجی، پلیمر غذایی و دارویی، در این پژوهش، کوشش شد با بررسی معایب و مزایای این ماده آنتی‌اکسیدانی در حفاظت آثار پارچه‌ای پنبه‌ای تاریخی، تأثیر آن ارزیابی شود. در راستای دستیابی به این هدف، لازم است اثربخشی آن در کاهش سرعت اکسایش سلولز با گذشت زمان و تأثیرات تخریبی آن در پارچه‌های پنبه‌ای بررسی شود. روش پژوهش تحلیلی- مقایسه‌ای و شیوه گردآوری داده‌ها از طریق آزمایش‌های مرتبط نظیر تهیه طیف مادون قرمز- انعکاس کلی تضعیف‌شده، تعیین میزان مقاومت کششی، رنگ‌سنجی و pH انجام شده است. مراحل انجام پژوهش بدین‌گونه بود که پارچه‌های پنبه‌ای پیرسازی‌شده با غلظت‌های مختلفی از توکوفرول تیمار شدند و قبل و بعد از پیرسازی تسریعی مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان‌دهنده آن است که مادهٔ مذکور تأثیر تخریبی بر سلولز نداشته و قابل استفاده به‌عنوان آنتی‌اکسیدان در پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی است.

کلیدواژگان: حفاظت، مرمت، آنتی‌اکسیدان، ویتامین E، توکوفرول، پنبه.

---

* مقاله حاضر مستخرج از رساله دکتری نویسنده مسئول: "حفاظت آثار پارچه‌ای پنبه‌ای تاریخی از اکسایش رطوبتی- حرارتی با استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های فنولی" با راهنمایی و مشاوره نویسندگان همکار در دانشگاه هنر اصفهان است.

** دانشجوی دکتری، مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، ایران (نویسنده مسئول). Delvanqobadi@gmail.com
** دانشیار، مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، ایران.
*** دانشیار، نساجی، دانشگاه صنعتی، اصفهان، ایران.
**** استادیار، مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، ایران.

مقدمه

حفظ پارچه‌ها و منسوجات تاریخی از منظر تاریخی، فرهنگی و جامعه‌شناسی از اهمیت بسزایی برخوردار است. پارچه‌های تاریخی سلولزی بخش وسیعی از اشیای موزه‌ای را در بر گرفته‌اند. این اشیا با گذشت زمان بر اثر هیدرولیز و اکسایش دچار فرسایش می‌شوند.

سلولز خود دارای خواصی ذاتی است که حتی باوجود ایزوله شدن در مقابل عوامل محیطی، باعث زوال آن می‌شود؛ در طول زمان، سلولز، اکسیژن موجود در اتمسفر را جذب کرده و اکسید می‌شود، همچنین امواج الکترومغناطیس را جذب کرده و در آن واکنش‌های فتوشیمیایی رخ داده و تجزیه می‌شود. این ماده در مقابل اسیدها و آلودگی‌های جوی به سرعت فرسوده می‌شود و محل مناسبی برای تغذیه، رشد و یا تکثیر عوامل بیولوژیک است. از این رو، حفاظت از پارچه‌های پنبه‌ای ضروری می‌نماید. گرچه سلولز پایدار است اما چون متأثر از مواد مرمتی است ممکن است اقدامات نامناسب مرمتی برگشت‌پذیر نبوده و منجر به صدمات شدید شیء شود، از این رو باید مواد مورد استفاده را با آزمایش‌های دقیق کنترل کرده و انتخاب نمود.

بنابر آنچه پیش‌تر بیان شد، استفاده از راهکارهای حفاظتی به منظور حفظ پارچه‌های سلولزی امری الزامی است. راهکارهای حفاظتی موجود عبارتند از: کنترل شرایط محیطی اعمّ از نور، دما و رطوبت. کنترل شرایط محیطی در ویترین‌موزه‌ها به سادگی انجام می‌شود ولی در انبار به راحتی قابل اجرا نیست. بنابراین استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها به منظور جلوگیری از فرسایش و تخریب بیشتر اشیای پارچه‌ای در موزه‌ها راهکار مناسب‌تری خواهد بود. استفاده از آنتی‌اکسیدان باعث کاهش نرخ اکسایش سلولز گشته و به ماندگاری طولانی‌تر شیء می‌انجامد. مواد گوناگونی در صنایع مختلف به‌ویژه پلیمر در سال‌های اخیر در نساجی و رنگرزی به‌عنوان آنتی‌اکسیدان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هریک از این مواد، ممکن است در یک حوزه قابل بهره‌برداری و در حوزه‌ای دیگر مطلوب نباشند. به نظر می‌رسد تأثیر این مواد بر الیاف سلولزی در حوزهٔ حفاظت و مرمت آثار تاریخی به صورت دقیق و ویژه بررسی نشده است. با توجه به حساس بودن آثار تاریخی، هر ماده‌ای قبل از استفاده می‌بایست آزمایش شود.

در انتخاب آنتی‌اکسیدان‌ها بایستی این موارد را در نظر گرفت:

- دارا بودن خاصیت آنتی‌اکسیدانی،
- عدم واکنش ماده آنتی‌اکسیدان با بستر پارچه در کوتاه‌مدت و بلندمدت،
- دوام و ماندگاری مناسب خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن در طول عمر مفید حفاظت،
- عدم تولید محصولات رنگی در کوتاه‌مدت و بلندمدت.

همچنین هنگام استفاده از مواد آنتی‌اکسیدان باید به غلظت ماده آنتی‌اکسیدان، نوع حلّال و طول زمان فرایند تیمار توجه شود. با توجه به حساسیت آثار نسبت به دما، درجه حرارت تیمار دمای محیطی نیز در نظر گرفته می‌شود.

این پژوهش به‌طور کلی تلاشی در راستای حفاظت پیشگیرانه تلقی می‌گردد.

از آنجا که فعالیت حاضر پژوهشی بوده و شناخت تأثیرات ناشی از به‌کارگیری تیمار مواد بر آثار، نامشخص و نیازمند مقدار زیادی نمونه است بنابراین تهیه نمونه‌های مشابه پیرشده ضروری خواهد بود. برای محدود نمودن زمینه پژوهش و نظر به این‌که تخریب آثار پارچه‌ای در انبار بیشتر ناشی از رطوبت است تا نور، بررسی اثربخشی مواد آنتی‌اکسیدان در جلوگیری از تخریب رطوبتی و دمایی مد نظر قرار گرفت.

چون بخش اعظمی از آثار تاریخی که لازم است حفاظت شوند، الیاف سلولزی هستند در این پژوهش سعی شده از میان انواع آنتی‌اکسیدان‌های شناخته‌شده تأثیر آنتی‌اکسیدان فنولی رایج که توسط شرکت‌ها در مواد غذایی، برخی پلیمرها و در سال‌های اخیر نیز در صنایع نساجی و رنگرزی مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته است با نام توکوفرول (ویتامین E) بر روی پارچه‌های پنبه‌ای پیرشده بررسی و در نهایت کارآیی این ماده به‌عنوان آنتی اکسیدان در حفاظت پیشگیرانه منسوجات پنبه‌ای ارزیابی شود.

این پژوهش، شروعی برای تحقیقات گسترده در زمینه ارزیابی کاربرد انواع مختلف مواد آنتی‌اکسیدان در حفاظت پارچه‌های گوناگون با جنس‌های متفاوت (ابریشم، پشم و ...)، پارچه‌های رنگی و طرح‌دار با رنگ‌های مختلف و تزئینات گوناگون خواهد بود.

پیشینه تحقیق

اکسایش سلولز از مواردی است که مورد توجه پژوهشگران بوده و از اواسط قرن بیستم میلادی تاکنون تحقیقاتی در این زمینه بر روی پارچه‌های سلولزی، کاغذ و چوب توسط محققین مختلف منتشر شده است. پژوهش‌هایی نیز در زمینه‌های مختلف در خصوص تأثیر آنتی‌اکسیدان بر سلولز و مواد مختلف انجام شده است.

استفاده از آنتی‌اکسیدان در حفاظت آثار کاغذیِ بایگانی‌شده از سال ۱۹۸۳ توصیه شده است (Wilson & Parks, 1983). در سال ۲۰۰۱ "بوگارد" و "ویتمور" دریافتند با به‌کارگیری

مواد شیمیایی کاهنده (احیاکننده)، کاغذ در مقابل نور- اکسایش حین پیرسازیِ تسریعی پایدارتر است. آن‌ها این تثبیت را با استفاده از شست‌وشوی کاغذ با محلول قلیاییِ رقیق کلسیم انجام دادند (Bogaard & Whitmore, 2001).

در سال ۱۹۹۹ پژوهشی روی فرایند تخریب نوری در ابریشم و تثبیت‌کننده در مقابل این تخریب انجام شد. رنگ‌های روناس و سرخ چوب[1] مورد تحقیق قرار گرفته و مواد مورد استفاده از دو گروه جاذب (از دسته بنزوفنون‌ها و فنول‌ها) و تینووین‌ها[2] بودند که از طریق تأخیر اکسیداسیون مانع بروز آن‌ها می‌شدند (Koussoulou, 1999).

برای پایدارسازی ابریشم در برابر گرما و نور، انواعی از پایدارکننده‌های نوری (جاذب UV: بنزوتری آزول و بنزوفنون)، پایدارکننده نوری آمین ممانعت‌شده (HALS،[3] به‌دام‌اندازه رادیکال)، پایدارکننده حرارتی فنول ممانعت‌شده (آنتی‌اکسیدان به‌دام‌اندازنده رادیکال)، پایدارکننده حرارتی تیواِستر (آنتی‌اکسیدان تجزیه‌کننده پراکسید) مورد استفاده قرار گرفتند. در دستهٔ اول نمونه‌ها، پایدارکننده‌ای که بهبود قابل ملاحظه‌ای در نتایج نشان داد بنزوفنون (جاذب پرتو UV) بود. پس از بیست روز نوردهی، ابریشم پایدارشده، ۲۲/۶درصد از مقاومت کششی اولیه را حفظ کرد، در حالی که این میزان در ابریشم پایدارنشده ۱۳/۴درصد بود (بازده ۹/۲٪). هیچ‌یک از پایدارکننده‌ها میزان پایداری در دمای خشک ۱۵۰درجه سانتی‌گراد را بهبود نبخشیدند. پایدارکننده نور UV در ارزیابی نمونه‌های دسته دوم، بنزوتری آزول بود. در مرحله دوم در تلاش برای اصلاح پایداری حرارتی، پلیمر پایدارکننده نوری آمین ممانعت‌شده (HALS) با دو HALS جدید جایگزین شد. این تجمیع باعث محافظت نوری قابل توجهی شد. پس از بیست روز، ۸۶/۲درصد مقاومت کششی حفظ شده بود (در مقایسه با نمونه تیمارنشده که ۳۱/۳درصد بوده است). متاسفانه HALS در مقابل افزایش پایداری نوری در پارچه‌های ابریشمی تیمارشده، مقاومت حرارتی را کاهش داد (Becker et al., 1989: 95) اما در افزایش مقاومت نوری، پشم رنگرزی‌شده با روناس نتایج خوبی نشان داد (برادران شرکاء، ۱۴۰۰).

یک روش برای محافظت از رنگ اشیای پارچه‌ای انبارشده، تکنیک‌ها و امکانات ذخیره‌سازی پیچیده و گران است. روش دوم کاهش نور فرابنفش در محیط انبار با استفاده از فیلترهای جاذب UV است. "بوگل" اثربخشی فیلترهای جاذب UV را با مقایسه چهار فیلتر مختلف جاذب UV نشان داد. نتایج مطالعات بوگل تأثیر مثبت فیلترهای جاذب UV را در محافظت اشیا از تغییر رنگ ناشی از نور UV آشکارکرد. سومین روش استفاده از جاذب‌ها و پایدارکننده‌های UV است اما مطالعات نشان داده‌اند، اثرات محافظتی آن‌ها نسبتاً کم است. "بل" استفاده از پارچه‌های حائل (مانند: کیف پارچه‌ای، پرده، انواع پوشش‌های پارچه‌ای و مواردی از این دست) را برای کاهش تغییرات رنگی ناشی از نور در اشیای پارچه‌ای انبارشده پیشنهاد داده است (Bell et al., 1993).

برخی مواد مانند سدیم بوروهیدرید با انجام واکنش برگشت واکنش تعادلی اکسایش، محصولات کربونیلی اکسایش سلولز را به فرم هیدروکسیلی آن تبدیل کرده و از اکسایش می‌کاهند. "رینگارد" سال ۲۰۰۲ تأثیر بوروهیدرید بر پارچه را مطالعه کرد. نتایج نشان داد بوروهیدرید اثر تثبیت‌کنندگی بر روی پارچه پنبه‌ای داشته و پس از پیرسازی تسریع‌شده، میزان تغییر رنگ نمونه‌های تیمارشده نسبت به نمونه‌های شاهد کمتر، همچنین کاهش کمتری در میزان مقاومت کششی و درجه بسپارش (DP) آن‌ها مشاهده شد (Ringgaard, 2002).

برخی از آنتی‌اکسیدان‌های متداول تا سال ۲۰۰۵ شامل دی‌آریل آمین‌های نوع دوم، فنول‌های ممانعت‌شده (تله فضایی)، آنتی‌اکسیدان‌های پیشگیرانه حاوی نیتروژن، فسفر و سولفور مانند مرکاپتو بنزیل‌ایمیدازول و ترکیبات آلی- فلزی؛ (Me) قلع یا نیکل مانند روی دی‌متیل تیوکربامات بودند (Strlič & Kolar, 2005:19). از آنجایی که از مواد آنتی‌اکسیدان در غلظت‌های بسیار کم استفاده می‌شود لذا رنگ و اسیدیته اولیه آن در گام نخست مانعی برای انتخاب آن نخواهد بود.

پژوهشگران در زمینه‌های مختلف به بررسی و تأثیر آنتی‌اکسیدان آلفاتوکوفرول پرداخته‌اند. "توانا" و همکاران این ماده را نسبت به ویتامین C و عصاره سیر در بهبود ثبات نوری کالای پشمی رنگرزی شده با اسپرک مؤثرتر دانسته‌اند. البته از آن در حمام رنگرزی و تا غلظت ۲درصد وزنی/ حجمی استفاده کرده‌اند (توانا و همکاران, ۱۳۹۴). "مارتینز" تأثیر آلفا توکوفرول را بر فیلم‌های پایه‌کیتوسان بررسی کرده است (Martins et al., 2012). نتایج نشان داد میزان مقاومت کششی ۱۸/۸۲ ٪ بهبود یافته است. "سانچز" و همکارانش تأثیر آلفاتوکوفرول را بر دی‌مریستویل فسفاتیدیل سرین (DMPS) در شرایط حضور داشتن و نداشتن کلسیم مطالعه کردند. نتایج بیانگر افزایش فرم گوچ[4] در حالت ژل بوده و در حالت بلور مایع[5] تأثیری در افزایش این فرم نداشته بود (Sanchez et al., 1996).

در سال ۱۹۸۸پژوهشی در زمینه استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها در پارچه‌های موزه‌ای ارائه شد. در این پژوهش نمونه‌های پارچه‌ای رنگ‌نشدهٔ ابریشمی، پشمی و کتانی و نیز نمونه‌های پشمی رنگ‌شده با سه رنگینه طبیعی (نیل، روناس و زرد

اسپرک[۶]، به صورت غوطه‌وری در هفت آنتی‌اکسیدان از گروه: فنول‌ها، فسفیت‌ها و پروپیونات‌ها مورد آزمون قرار گرفتند. پس از قرار دادن نمونه‌ها در نور زنون ۸۰ AFU آزمون‌های رنگ‌سنجی و مقاومت پارچه در برابر کشش روی نمونه‌ها انجام گرفت (Asche et al., 1988). البته تناقضاتی در گزارش نتایج دیده می‌شود. پژوهشگران بیان کرده که آنتی‌اکسیدان A-6 (Mark 2112) و A-7 (Mark 260) از زردی (شاخص زردشدگی) همه پارچه‌های رنگ‌نشده، کاسته‌اند (اما نتایج جدول نشان می‌دهد که زردی در ابریشم افزایش یافته است). آنتی‌اکسیدان A-2 (Mark 522) نیز همانند A-6 و A-7 از دسته آنتی‌اکسیدان‌های فسفیتی است اما همانند A-6 و A-7 زردی نمونه‌ها به‌خصوص پنبه را کاهش نداده و پژوهشگر علتی برای این تفاوت ارائه نکرده است. آنتی‌اکسیدان A-5 (Irganox 1076) نیز زردی را به جز ابریشم، در پشم، کتان و پنبه کاسته است (البته داده‌های جدول نتایج نشان می‌دهد که شاخص زردی را در ابریشم نیز کاهش داده است). همچنین استفاده از آنتی‌اکسیدان A-2 زردی را در پشم و کتان کاهش داده اما این شاخص را در پنبه افزایش داده است. آنتی‌اکسیدان A-3 (Montaclere)زردی را در پنبه، پشم و کتان افزایش داده است.

در سال ۲۰۰۷ تأثیر ترکیبات فنولی در اکسایش حرارتی- رطوبتی سلولز پژوهش شد. "جین" و همکارانش تأثیر پنج ترکیب فنولی را در اکسایش رطوبتی- حرارتی سلولز بررسی کردند. فنول، ۴و۱- بنزن دی‌اُل، ۲- متوکسی، ۴- متیل فنول، ۲و ۶- دی ترشیوبوتیل فنول و ۱و ۲و۳- بنزن تری‌اُل، موادی بودند که بررسی شدند. بررسی‌ها از طریق آنالیز GC/MS/ FID و 1HNMR صورت گرفت و پژوهشگران دریافتند در اکسایش رطوبتی- حرارتی، تأثیر بازدارندگی ترکیبات فنولی شاید بیشتر به ثبات آن‌ها در برابر تجزیه اکساینده وابسته است و به سهولت حذف هیدروژن فنولی در گروه OH وابستگی ندارد (Jin et al., 2007).

در پژوهشی تأثیر تعدادی از استرهای هالوژنوفنیل ۴- کربوکسی متوکسی- ۲- هیدروکسی بنزوفنون در پایداری سلولز پنبه در مقابل نور و دفن در خاک بررسی شده است (Head & Lund, 1969; 1973). "ویلسون" و همکارانش برای تیمار پارچه‌هایی که با آهن- مازو رنگ شده بودند، به دنبال روش غیرآبی بودند. در راستای پژوهش مورد نظر برخی از مواد محافظ مانند تینووین ۲۹۲، تینووین ۱۴۴، آلفا توکوفرول، فیتیک اسید، اتیدرونیک اسید و منیزیم اتوکسید بیشترین پتانسیل را نشان دادند (Wilson, 2013). به علت استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های فنولی (BHT) در بسته‌بندی پارچه‌ها، محصولات نساجی دچار زردشدگی می‌شدند. برای جلوگیری از زردشدگی این محصولات پژوهش‌هایی انجام گرفت (Smeltz, 1982; 1983). همان‌گونه که گفته شد آنتی‌اکسیدان‌ها برای کاهش حساسیت بسپارهای ساختگی در برابر اکسایش نوری و حرارتی به آن‌ها اضافه می‌شوند. آنتی‌اکسیدان‌هایی با وزن مولکولی کم مانند BHT (هیدروکسی تولوئن بوتیله‌شده) در پلی‌اتیلن ممکن است به سطح بسپار اصطلاحاً مهاجرت کرده و بسپارِ حساس به اکسایش را باقی‌گذارد. علاوه‌بر این، BHT به راحتی به نیتروژن اکسیدهای جَو واکنش می‌دهد و محصول زردرنگی را تشکیل می‌دهد که در تماس با منسوجات باعث تغییر رنگ آن‌ها می‌شود. "اسملتز" و "کننت"[۷] زرد شدن پارچه‌ها و پوشاک سفید انبارشده در کیسه‌های پلی‌اتیلنی را ناشی از این فرایند می‌دانند (Tímár-Balázsy & Eastop, 2011:324). تحقیقی بر روی پیراهنی از جنس پنبه- پلی‌استر که در کیف پلی‌اتیلنی حاوی BHT قرار داده شده انجام می‌گیرد و این مولکول به سطح مهاجرت کرده و وارد اتمسفر می‌شود. زردشدگی به‌طور ویژه در نواحی نزدیک درب کیف رخ داده بود. لکه‌های زرد با متانول استخراج و در نواحی ۴۲۰، ۴۵۰ و یا هر دو جذب داشتند. پس از افزودن قلیا، پیک ناحیه ۴۵۰ نانومتر قوی‌تر و در ۴۲۰ نانومتر ضعیف‌تر می‌شود. pH در نواحی لکه ۵ و بیشتراست. برای آنالیز محصولات اکسایش/ نیتراسیون[۸] تولیدی از BHT، نواحی زردشده، با متانول استخراج و آزمون کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) روی آن‌ها انجام شد. سپس آنالیزهای IR و UV/VIS و HPLC روی لکه‌های جداشده انجام شد. ترکیبات حاصل به دلیل واکنش BHT با NO_2 است. با استفاده از بسته‌بندی‌های حاوی آنتی‌اکسیدان با قابلیت تبخیر کمتر مانند Irganox 3114 و Cyanox 1790، می‌توان زردشدگی را کاهش داد (Bangee et al., 1995).

با توجه به محدودیت پژوهش‌های بیان‌شده در زمینه پارچه‌های پنبه‌ای و تناقض‌های مشاهده‌شده، می‌توان نتیجه‌گیری کرد برای استفاده از هر آنتی‌اکسیدان در زمینه مورد استفاده باید به‌طور ویژه آزمایشات دقیق انجام پذیرد و دستورالعمل مشخصی تدوین شود.

روش تحقیق

روش پژوهش در مقاله حاضر، تحلیلی- مقایسه‌ای است. شیوه یافته‌اندوزی و گردآوری داده‌ها، فعالیت‌های آزمایشگاهی مبتنی‌بر انجام مطالعات کتابخانه‌ای است. آزمایش‌های دستگاهی

ازقبیل تعیین مقاومت کششی پارچه،FTIR-ATR ، pH و رنگ‌سنجی، پس از بررسیِ تحقیقات انجام‌شدهٔ پیشین و استخراج استانداردهای مورد نیاز انجام شد. آزمون‌های بیان‌شده، قبل و بعد از اعمال ماده آنتی‌اکسیدان، روی نمونه‌ها انجام شد و نتایج مقایسه و تجزیه و تحلیل شدند.

مواد و روش‌ها

۱. پارچه

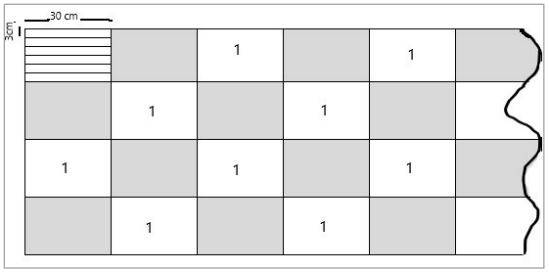
پارچه مورد استفاده از جنس پنبه با مشخصات مندرج در جدول ۱ است. برای جلوگیری از تأثیر تفاوت ویژگی‌های تاروپود، از آزمایش پارچه در دو جهت: تار و پود صرف‌نظر شد.

جدول ۱. مشخصات پارچه مصرفی

نوع آزمون	نتیجه	شماره‌استاندارد
نوع بافت	تافته	(متین، ۱۳۸۷: ۳۲)
نمره نخ تار	(نمره انگلیسی) ۱۰/۱۳± ۰/۰۲ (تکس) ۵۸/۳ ± ۰/۱	استاندارد ملی ایران ۶۵۱۰ [۹]
نمره نخ پود	(نمره انگلیسی) ۶/۹ ± ۰/۰۰۲ (تکس) ۹۲/۶ ± ۰/۵	استاندارد ملی ایران ۶۵۱۰
تراکم تاری(in^{-2})	۳۴	استاندارد ملی ایران ۶۸۳ ISO 7211-2:1984
تراکم پودی (in^{-2})	۲۴	استاندارد ملی ایران ۶۸۳ ISO 7211-2:1984
تاب در متر نخ‌های تار	Z ۱۰±۶۰۰ و ۳۸ ± ۳۸۲	استاندارد ملی ایران ۳۲
تاب در متر نخ پود	Z ۵ ± ۵۱۵	استاندارد ملی ایران ۳۲
جرم واحد سطح (g/m^2)	۲۹۷/۴۸ [۱۰]	استاندارد ملی ایران ۱۱۴۸ و ASTM D3776-96
ضخامت تار (mm)	۰/۰±۴/۰۲	تعیین با لوپ دیجیتال Dino
ضخامت پود (mm)	۰/۰±۵۷۵/۰۱۳	تعیین با لوپ دیجیتال Dino
ضخامت پارچه (mm)	۰/۷۸ ± ۰/۰۲	ASTM D1777-96 و استاندارد ملی ایران ۱۲۴۳
رطوبت تعادلی (بازیافتی) (درصد)	۲/۵۰ ± ۰/۰۷	ASTM D2495 – 01
مقاومت کششی(N) در راستای پود در راستای تار	۱۸۶ ± ۴ ۳۷۶ ± ۸	ASTM D5035–95**
میزان آب‌رفتگی	۳/۳ ± ۰/۳ تار ۰/۷ پود	استاندارد ملی ایران ۱۲۴۲
pH (°C)	۶/۸(۱۹/۵)	ISO 3071:2005
هدایت الکتریکی محلول استخراجی ($\mu S.cm^{-1}$) (°C)	۳۱۳(۱۵/۶)	
خاکستر (درصد)	۱/۲۳ ± ۰/۰۷	
سفیدی (درصد)	۵۴ ± ۱	

نگارندگان)

برای رفع زردی اولیه پارچه، به مدت ۹ ساعت در آب غوطه‌ور بود (همراه با یک‌بار تعویض آب) و سپس در هوا خشک شد (قبادی، ۱۳۹۲:۱۰۹-۹۹). به منظور نمونه‌برداری تصادفی و استفاده از همهٔ قسمت‌های پارچه و بررسی تکرارپذیری



تصویر ۱. نحوه تقسیم‌بندی و آماده‌سازی نمونه‌های پارچه‌ای (نگارندگان)

نتایج از نمونه‌های ناحیه ۱ استفاده و کدگذاری شد (تصویر ۱، جدول ۲). ۱۶ نمونه پارچه پنبه‌ای (۳۰*۱۸ سانتی‌متر) موازی با جهت تار پارچه، به شش قسمت نواری ۳۰×۳ سانتی‌متری تقسیم شدند (یعنی برای هر آزمایش شش تکرار در نظر گرفته شد. نمونه‌ها جمعاً ۹۶عدد بود).

با توجه به غلظت کم آنتی‌اکسیدان، و جذب مواد به مقدار کم در تیمار به روش اسپری، به نظر می‌رسد تیمار با روش غوطه‌وری منجر به توزیع یکنواخت‌تر مواد و افزایش قابلیت تکرارپذیری می‌شود. همچنین میزان جذب ماده آنتی‌اکسیدان، بیشتر و قابل ردیابی خواهد بود. از این شیوه در بسیاری از موارد حفاظت و مرمت پارچه نظیر شست‌وشو نیز استفاده شده است. حلال با توجه به حلالیت آلفاتوکوفرول در اتانول

جدول ۲. کدگذاری نمونه‌ها

مشخصات نمونه‌ها	کد	توضیحات
نمونه پارچه‌های یک‌بار پیرشده و تیمارشده با غلظت‌های مختلف توکوفرول	A1-E2	پارچه یکبار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۰۲۲ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
	A1-E3	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۰۷۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
	A1-E4	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱۲۸ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
	A1-E5	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
	A1-E6	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
	A1-E7	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
نمونه پارچه‌های دوبار پیرشده و تیمارشده با غلظت‌های مختلف توکوفرول (یک‌بار پیرشده، سپس تیمارشده با توکوفرول و دوباره پیرشده)	A2-E2	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۰۲۲ درصد وزنی/حجمی توکوفرول و دوباره پیرشده
	A2-E3	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۰۷۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول و دوباره پیرشده
	A2-E4	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱۲۸ درصد وزنی/حجمی توکوفرول و دوباره پیرشده
	A2-E5	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول و دوباره پیرشده
	A2-E6	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۵ درصد وزنی/حجمی توکوفرول و دوباره پیرشده
	A2-E7	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰/۱ درصد وزنی/حجمی توکوفرول
شاهد- نمونه پارچه‌های تیمار شده با حلال (بدون ماده آنتی‌اکسیدان توکوفرول)	A1-E1	پارچه یک‌بار پیرشده و تیمارشده با محلول ۰ درصد توکوفرول
	A2-E1	پارچه دوبار پیرشده یک‌بار پیرشده، سپس تیمارشده با محلول ۰ درصد توکوفرول و دوباره پیرشده
کنترل- نمونه پارچه‌های تیمار نشده	A1	پارچه یک مرحله پیرشده
	A2	پارچه دو مرحله پیرشده

(نگارندگان)

و نیز تأثیر غیرتخریبی اتانول بر پارچه پنبه‌ای (قبادی و دیگران، منتشر نشده)، اتانول v/v ۹۶٪ انتخاب شد. جهت جلوگیری از تبخیر حلال و تغییر غلظت محلول حین تیمار، از درب شیشه‌ای برای مسدود کردن مخزن استفاده شد.

برای پیرسازی نمونه‌ها، با توجه به تأثیر کم هوای گرم و خشک (Zou et al., 1994: 399; Yong-hua et al., 2012)، حرارت و رطوبت هم‌زمان اعمال شدند. همه نمونه‌ها ۲۸روز در آون (memmert آلمان با دمای بیشینه ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) در دمای ۱۱۰ درجه، رطوبت نسبی ۹۵-۸۵ درصد تحت پیرسازی مصنوعی حرارتی و رطوبتی قرار گرفتند تا شیب نمودار تغییرات مقاومت کششی آن‌ها بر اثر افزایش زمان پیرسازی بسیار کم شد (قبادی، ۱۳۹۲:۱۰۴؛ قبادی و همکاران، ۱۳۹۵). پس از فرایند پیرسازی تسریعی، پارچه‌ها مطابق فاکتورهای جدول۳ در مخزن قرار داده شد و پس از تیمار نمونه‌ها در هوا خشک شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، هشت نمونه از هر گروه (نمونه اصلی و شاهد پس از تیمار و یک نمونه کنترل بدون تیمار، جمعاً ۴۸ نمونه) به منظور انجام آزمایش‌های اندازه‌گیریِ مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول و رنگ‌سنجی به منظور تعیین میزان سفیدی و تأثیرات بصری و pH کنار گذاشته شدند و ۴۸ نمونه دیگر (نمونه اصلی و شاهد پس از تیمار و یک نمونهٔ کنترل بدون تیمار) به منظور بررسی تأثیر آنتی‌اکسیدان در دراز مدت، برای بار دوم حدود ۱۰۰ ساعت دیگر پیر شدند. آزمایش‌ها، مانند مرحله پیش، قبل از مرحله پیرسازی دوم، انجام شدند.

جدول۳. ماده آنتی‌اکسیدان مورد مطالعه و مشخصات آن

نوع ماده آنتی‌اکسیدان	فنولی
نام آنتی‌اکسیدان	دی ال- آلفا توکوفرول (ویتامین E)
شرکت سازنده	مرک
CAS No.	۰-۴۱-۱۰۱۹۱
فرمول مولکولی	$C_{29}H_{50}O_2$
ساختار مولکولی	مطابق شکل ۲
جرم مولکولی (g/mol)	۴۳۰/۷۲
درصد خلوص	۹۸≤
اطلاعات طیف ATR-FTIR	به شکل ۳ رجوع کنید
pk_a	۱۰/۸

(نگارندگان)

۲. آنتی‌اکسیدان

ماده آنتی‌اکسیدان مورد استفاده در این پژوهش، آلفا-توکوفرول با مشخصات ذکرشده در جدول۳ مشاهده می‌شود. این ماده تاکنون در بسیاری از صنایع دارویی، غذایی و پلیمر به‌عنوان آنتی‌اکسیدان مورد استفاده قرار گرفته‌است. از این رو انجام آزمون‌های اولیه برای یافتن خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن ضرورتی ندارد و ارزیابی میزان تأثیر این ماده در کاهش سرعت اکسایش سلولز، همراه با عدم تأثیر نامطلوب بصری در دراز مدت بر بستر سلولزی از موارد مهمی است که باید به آن پرداخته شود. فاکتورهای اعمال‌شده در تیمار در جدول۴ آورده شده است.

۲-۱- آزمون مقاومت کششی

تغییر طول زنجیر سلولزی و نیز پیوندهای میان زنجیرهای سلولزی مجاور و صفحات به‌خصوص در بخش‌های بلورین بر مقاومت لیف، نخ و بالطبع پارچه، در مقابل کشش تأثیر

جدول۴. جمع‌بندی فاکتورهای مورد نیاز جهت تیمار

فاکتورها	محلول تیمار		
	توکوفرول (Vitamin E)	شاهد	کنترل
غلظت ماده آنتی‌اکسیدان (درصد وزنی/حجمی)*	۱≤	۰	۰
حلال	اتانول ۹۶درصد	اتانول ۹۶درصد	-
دما(°C)**	۲۵	۲۵	۲۵
زمان تیمار(دقیقه)***	۲۵	۲۵	۲۵
زمان آب‌چکان حلال پیش از توزین پارچه (ثانیه)	۴۰	۴۰	۴۰
حلال (اتانول ۹۶درصدحجمی/حجمی)	✓	✓	✓

(نگارندگان)

می‌گذارد. هنگام تخریب، مقاومت سلولز نسبت به کشش کاسته می‌گردد. وضعیت سلولز و تغییرات ساختاری آن را می‌توان با انجام آزمون کشش مورد بررسی کیفی و کمّی قرار داد. انواع مختلفی از تست‌های مکانیکی برای ارزیابی مقاومت سلولز در کاغذ و پارچه وجود دارد، برای نمونه آزمون کشش ASTM D5034-95 2001، ASTM D5804-97 2002) و ASTM D5035)، (Wilson, 2012; Yi, 2011). آزمون کشش در پژوهش حاضر با دستگاه تعیین میزان مقاومت کششی پارچه شرکت سنتام مدل STM-1 ساخت کشور ایران مستقر در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه هنر اصفهان طبق استاندارد ASTM D5035–95 انجام شده است.

۲-۲- آزمون رنگ‌سنجی

بر اثر تغییرات ایجادشده و واکنش‌های شیمیایی حین تخریب زنجیره‌های سلولز و سایر مواد موجود در پنبه و تولید ترکیبات جدید، تغییرات رنگی‌ای ایجاد می‌شود که با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج قابل اندازه‌گیری خواهد بود. اندازه‌گیری رنگ پارچه‌ها با دستگاه رنگ‌سنج دستی (پرتابل) Color Tector Alpha® شرکت Salutron Messtechnik GmbH آلمان انجام شد. با توجه به پارامترهای L^*، a^* و b^* میزان تغییر رنگی در سیستم CIE[۱۱] از رابطه ۱ و درصد سفیدی[۱۲] از رابطه استنسبی (رابطه ۲) (Puebla, 2004:28) محاسبه شد:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$ رابطه ۱

L^* میزان روشنایی (روشنی مثبت و تیرگی منفی)، a^* قرمزی- سبزی (قرمز مثبت و سبز منفی) و b^* زردی- آبی بودن (زرد مثبت و آبی منفی) را نشان می‌دهد (استانداردهای ASTM E308 و ASTM D2244)، (Confortin, 2003; Feller,2001:35) آزمون رنگ‌سنجی برای هر نمونه با ۲۰ تکرار انجام شد.

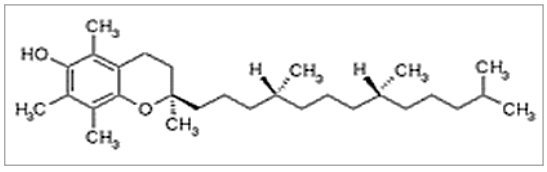
$$W_{Stensby} = L^* + 3a^* - 3b^*$$ رابطه ۲

۲-۳- آزمون مادون قرمز تبدیل فوریه- انعکاس کلی تضعیف‌شده(ATR-FTIR)

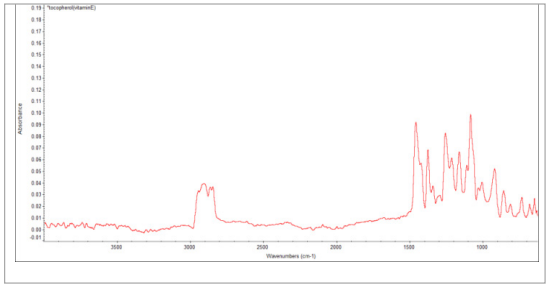
طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) از تکنیک‌های طیف‌سنجی در بررسی ساختاری مواد است؛ که با توجه به ارتعاش مولکولی و میزان جذب باندهای موجود خصوصاً در ترکیبات آلی می‌تواند برای ارزیابی ساختاری به کار رود (Chen & Jakes, 2000; Cardamone, 1989). در پیرسازی تسریعی و تخریب سلولز ابتدا نواحی بی‌نظم تخریب می‌شوند (Reyden, 1992) چنانچه شکست پیوندهای هیدروژنی در زنجیره‌های سلولزیِ مجاور هم رخ دهد، نواحی بلورین سلولز تحت تأثیر قرار گرفته که با استفاده از تغییرات قابل مشاهده در طیف FTIR می‌تواند بررسی شود (Kavkler et al., 2011; Liu, 2013; Yang, 1991). در حالت انعکاس کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR) اطلاعات حاصل از انعکاس کلی پرتو مادون قرمزِ تابیده به نمونه ثبت می‌گردد. برای تهیه طیف ATR-FTIR نیازی به سایش و آماده‌سازی نمونه نیست و برای مطالعات بلورینگی مناسب‌تر است. در صورت تهیه طیف از طریق ساخت قرص، عملیات مکانیکی باعث تغییراتی در میزان بلورینگی سلولز می‌شود، به پیک نواحی ۲۹۰۰ و ۱۳۲۷ cm^{-1} آسیب وارد شده و تخمین میزان بلورینگی با خطا همراه خواهد بود (Schwanninger et al., 2004). در این آزمون از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) شرکت Thermo Nicolet مدل NEXUS 470 و بخش انعکاس کلی تضعیف‌شدهٔ (ATR) شرکت PIKE Technologies مدل MIRacle با کریستال الماس (Diamond) مستقر در آزمایشگاه شیمی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان استفاده شد. برای هر نمونه ۶۴ پیمایش در محدوده ۴۰۰۰-۶۵۰ cm^{-1} با قدرت تفکیک cm^{-1} ۴ و قبل از هر نمونه طیف زمینه گرفته شد. میزان جذب هر ناحیه از طریق محاسبه مساحت هر پیک با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 6.1a انجام شد.

۲-۴- آزمون pH

pH نمونه‌های شاهد، کنترل و تیمارشده با محلول توکوفرول با اندازه‌گیری محلول استخراجی از پارچه‌ها طبق استاندارد ISO 3071:2005 و با pH متر دیجیتالی شرکت Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه‌گیری و ثبت شدند.[۱۳]



تصویر۲. ساختار مولکولی توکوفرول (ویتامین E) (Niki & Abe, 2019:2)



تصویر۳. طیف ATR-FTIR آلفاتوکوفرول (ویتامین E) (نگارندگان)

نتایج و بحث

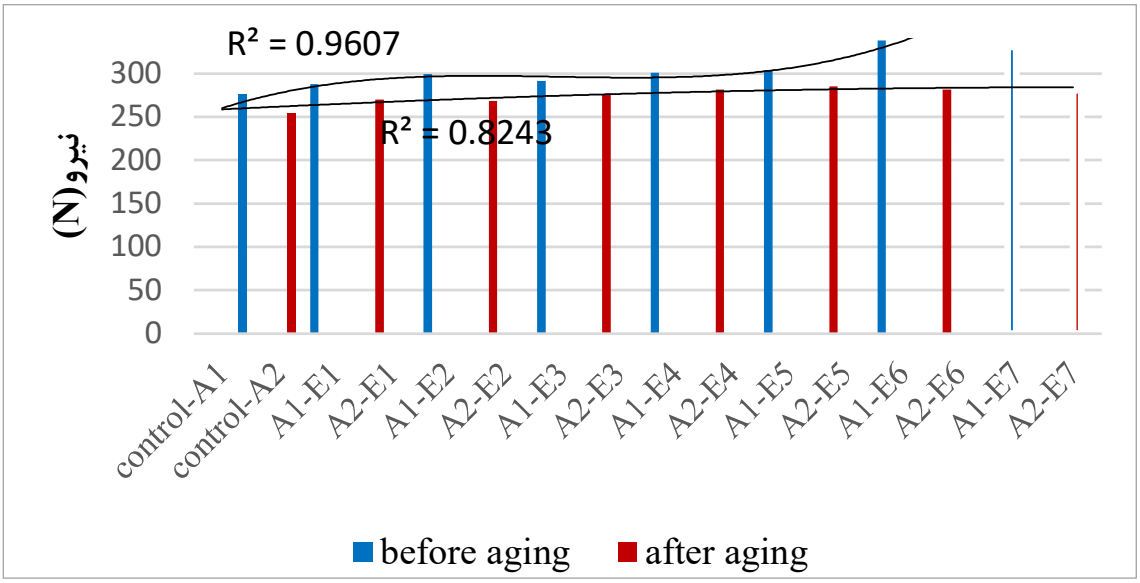
۱- تغییر مقاومت کششی نمونه‌های آزمایش شده

به دلیل نتایج مشابه با میزان مقاومت کششی، از آوردن نمودارهای مربوط به ازدیاد طول خودداری شد. نتایج مربوط به آزمون اندازه‌گیری مقاومت کششی پارچه‌ها در تصویر۴ آورده شده است. مقاومت کششی همه تیمارهای توکوفرول نسبت به نمونه شاهد (نمونه پیرشده و غوطه‌ورشده در اتانول بدون آنتی‌اکسیدان) تا غلظت نیم‌درصد توکوفرول روند افزایشی (۱۷/۵ ٪) و پس از آن روند کاهشی نسبت به نمونه‌های رقیق‌تر دارند؛ که نشان می‌دهند خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن در غلظت‌های زیر ۰/۵ ٪ غالب است. بدین معنا که در غلظت‌های پایین‌تر عملکرد آنتی‌اکسیدان بهتر است و مقاومت کششی در طول زمان کاهش کمتری پیدا می‌کند اما افزایش مقادیر بیش از ۰/۵ ٪ بازدهی کمتری دارد. در غلظت ۱ ٪ نیز همچنان وضعیت مقاومت کششی نسبت به نمونه تیمارنشده بهتر است اما درصد بازدهی عمل کاهش یافته است. شیب نمودار به صورت خطی افزایش نمی‌یابد که تصور شود هرچه توکوفرول افزوده گردد سلولز بهتر حفظ می‌شود. افت عملکرد در غلظت بالای ۱ ٪ نشان می‌دهد احتمالاً با افزایش غلظت توکوفرول، مولکول‌های این ماده به‌عنوان یک افزودنی درشت‌مولکول زردرنگ که می‌تواند جاذب گرد و غبار و آلودگی باشد از تأثیر آنتی‌اکسیدانی آن خواهد کاست و در موارد غلیظ‌تر احتمالاً باعث تخریب گردد. در حوزه ساخت پلیمر نیز مقادیر بیش از ۲درصد بر خواص اصلی پلیمر تأثیر خواهد گذاشت. از این رو آنتی‌اکسیدان در مقادیر بسیار کم مورد استفاده قرار می‌گیرد.

افزایش تیمار شاهد نسبت به نمونه کنترل (نمونه یک‌بار پیرشده بدون غوطه‌وری در اتانول ۹۶درصد) نشان می‌دهد بخشی از این افزایش توسط حلال اتانول ۹۶درصد صورت گرفته است (غلظت نیم‌درصد توکوفرول افزایش ۲۲/۵ درصدی در مقاومت کششی نسبت به نمونه کنترل نشان می‌دهد). می‌توان گفت محدوده عملکرد آنتی‌اکسیدانی توکوفرول در حفاظت پنبه در مقابل اکسایش حرارتی- رطوبتی تا غلظت نیم‌درصد خواهد بود. در درازمدت نیز تیمار توکوفرول باعث بهبود مقاومت کششی پارچه می‌شود. البته درصد آن (شیب نمودار) نسبت به زمان انجام تیمار کمتر است. تیمارهای کمتر از نیم‌درصد توکوفرول در زمان انجام تیمار حدود ۵ درصد مقاومت کششی پارچه را بهبود بخشیده‌اند و با توجه به اختلاف مقاومت کششی آن‌ها با نمونه‌های مشابه خود بعد از پیرسازی می‌توان گفت درصد کاهش در غلظت ۰/۱۵ ٪ از بقیه کمتر و بهتر عمل کرده است. با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان تا ۱ ٪، قدرت آن کاسته می‌شود. با این حال بایستی توجه نمود که هدف ما از افزودن آنتی‌اکسیدان کاهش نرخ سرعت تخریب سلولز است که منفی نبودن شیب نمودار در نمونه‌های پیرشده (حدود ۱۰۰ سال)، مؤید عملکرد آنتی‌اکسیدان در محدوده غلظتی مورد استفاده است و شیب مثبت، ارزش افزوده به شمار خواهد رفت.

۲- تغییر شاخص‌های رنگی و میزان سفیدی نمونه‌های آزمایش‌شده

نتایج مربوط به شاخص رنگی نمونه‌ها در جدول۵ آورده شده است. نمودار تغییرات میزان سفیدی تحت تأثیر غلظت‌های مختلف توکوفرول (تصویر۵) پس از تیمار و پس از پیرسازی



تصویر۴. تغییر میزان مقاومت کششی پارچه‌های تیمارشده با غلظت‌های مختلف تیمار توکوفرول، قبل و بعد از پیرسازی (نگارندگان)

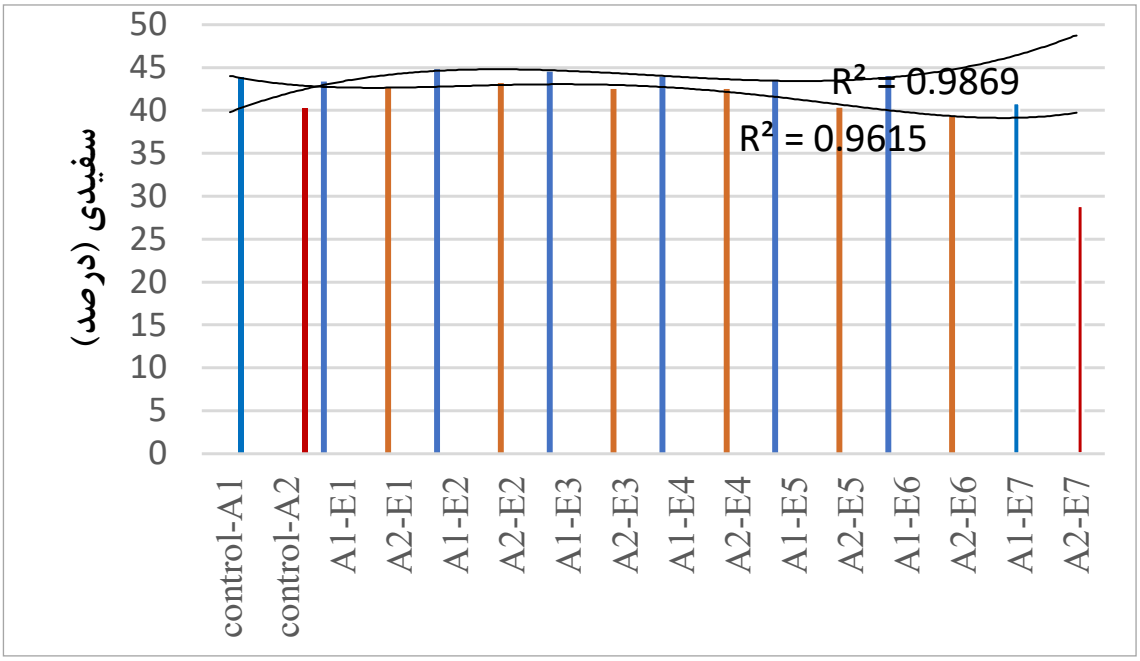
دوم نسبت به نمونه‌های شاهد، تا غلظت ۰/۱۲۸ ٪ تغییر زیادی نشان نمی‌دهد و تا غلظت نیم‌درصد نیز تغییرات قابل قبول است. تغییرات ایجادشده به علت رنگ زرد توکوفرول است که در غلظت‌های پایین هم هنگام تیمار و هم پس از پیرسازی بسیار ناچیز است. سفیدی نمونه در همه تیمارها تا غلظت ۰/۵ ٪ توکوفرول تغییری نداشته اما پس از پیرسازی با افزایش غلظت از ۰/۱۲۸ ٪ تا ۰/۵ ٪ تا حدود ۸ درصد نسبت به نمونه شاهد کاهش سفیدی مشاهده می‌شود (نمونه ۱ ٪

جدول۵. تغییرات شاخص رنگی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی

نمونه	L*	a*	b*	EΔ
A1-E1	۷۷/۱۷	۲/۱۶	۱۳/۴۳	۰
A1-E2	۷۵/۸۶	۲/۳۳	۱۲/۴۴	۱/۶۵
A1-E3	۷۶/۳۱	۲/۱۷	۱۲/۴۳	۱/۳۲
A1-E4	۷۶/۲۳	۱/۹۱	۱۲/۶۸	۱/۲۳
A1-E5	۷۴/۵۴	۲/۶۶	۱۳/۰۲	۲/۷۱
A1-E6	۷۵/۴	۲/۲۱	۱۲/۶۷	۲/۹۳
A1-E7	۷۳/۱۵	۳/۰۶۵	۱۳/۸۳۲	۴/۱۳
A2-E1	۷۴/۷۵	۲/۸۷	۱۳/۵۸	۰
A2-E2	۷۴/۹۷	۲/۸۴	۱۳/۳۴	۰/۳۳
A2-E3	۷۵/۵۷	۲/۶۴	۱۳/۸۰	۰/۸۸
A2-E4	۷۵/۸۶	۲/۶۶	۱۳/۷۹	۱/۱۵
A2-E5	۷۴/۰۱	۳/۲۲	۱۴/۴۵	۱/۲
A2-E6	۷۴/۵۵	۳/۱۸	۱۴/۹۳	۱/۴
A2-E7	۶۱/۰۱	۵/۱۲۲	۱۵/۸۱۴	۱۴/۱۰
A1	۷۶/۶۱۵	۲/۱۶۸	۱۳/۱۰۵	۵/۱۹*
A۲	۷۳/۴۵۵	۳/۱۰۴	۱۴/۱۸	۸/۲۹*

(نگارندگان)

* تغییرات نسبت به پارچه اولیه ثبت شده است.



تصویر۵. میزان سفیدی پارچه‌های تیمارشده با غلظت‌های مختلف توکوفرول، قبل و بعد از پیرسازی (نگارندگان)

توکوفرول با توجه به رنگ زرد اولیه آن صرفاً برای کنترل نقطه پایانی نمودار است که هم هنگام تیمار (ΔE=۴/۱) و هم پس از پیرسازی (ΔE=۱۴/۱) باعث تغییر رنگ نمونه شده‌است).

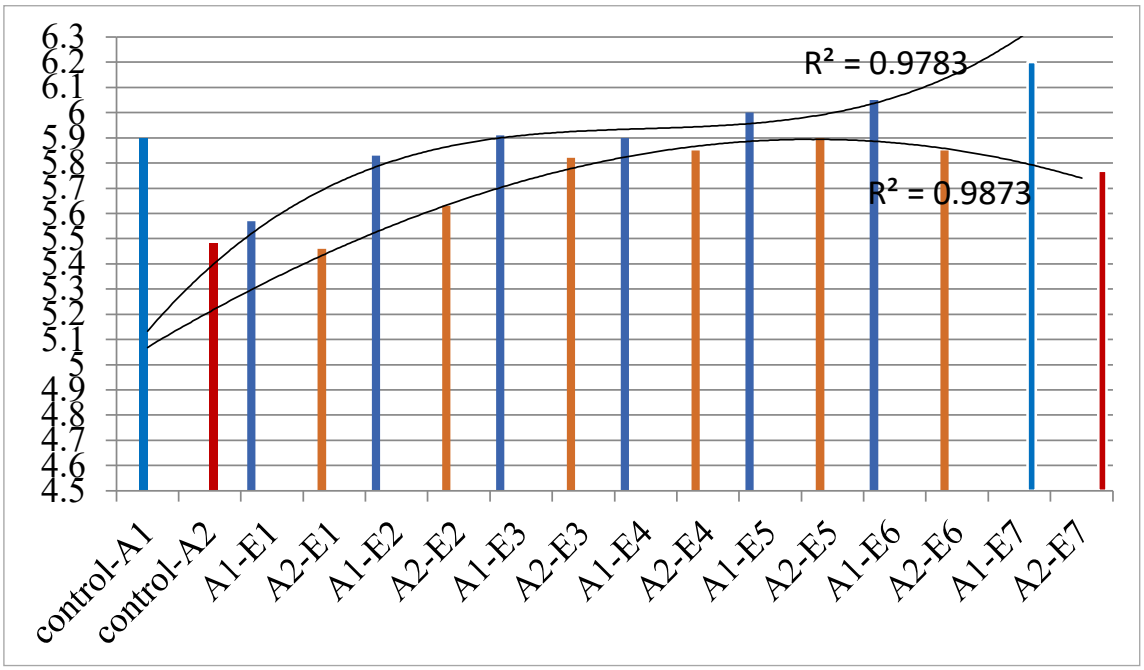
۳- تغییر میزان pH پارچه‌های آزمایش‌شده

در پارچه‌هایی که با غلظت‌های مختلف توکوفرول تیمار شدند، با افزایش غلظت توکوفرول pH پارچه‌ها نسبت به نمونه شاهد، روند افزایشی نشان می‌دهد که با توجه به pk_a توکوفرول دور از انتظار نیست. پس از پیرسازی نیز همه نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد pH بیشتری داشتند که نشان می‌دهد میزان اسیدی شدن نمونه‌ها کمتر شده است. به عبارت دیگر روند تخریب سلولز کند شده است. اما پس از پیرسازی اختلاف افت pH در نمونه‌های زیر ۰/۵ ٪ کمتر است و آنتی‌اکسیدان عملکرد بهتری در این غلظت‌ها نسبت به ۰/۵ ٪ و بالاتر از آن نشان می‌دهد (تصویر ۶). در غلظت بالاتر از ۰/۵ ٪، افت عملکرد آنتی‌اکسیدان مشاهده می‌شود گرچه همچنان نسبت به نمونه تیمارنشده (کنترل) مقدار pH نشانگر وضعیت بهتر سلولز است.

۴- طیف مادون قرمز- انعکاس کلی تضعیف‌شده نمونه‌ها

در نمونه‌های تیمار شده با توکوفرول، با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان (به‌جز غلظت ۱ ٪ که پیش‌تر بیان شد به علت رنگ آن، مناسب نبود و فقط برای کنترل نقطه پایانی نمودار آورده شد)، پس از پیرسازی، میزان نسبت بلورینگی کل (نسبت پیک ناحیه $1372\ cm^{-1}$ به $2900\ cm^{-1}$) نسبت به نمونه شاهد بسیار کم شده و با تغییر غلظت توکوفرول، تغییرات بلورینگی کل کم است؛ که نشان از پایدارتر بودن نواحی بی‌نظم دارد. با تخریب سلولز افزایش این نسبت بیانگر تخریب بیشتر نواحی بی‌نظم نسبت به نواحی بلورین زنجیر سلولز است. در صورت تخریب سلولز کاهش پیک ناحیه cm^{-1} ۶۶۵ مربوط به ارتعاشات خمشی گروه هیدروکسیل خارج از صفحه (گروه‌های هیدروکسیل آزاد و پیوندنداده) در زنجیر سلولز، همراه با افزایش جذب ناحیه $1714\ cm^{-1}$ و ناحیه $1245\ cm^{-1}$ نیز باید دیده می‌شد که در این‌جا چنین نیست. در $1714\ cm^{-1}$ و ناحیه $1245\ cm^{-1}$ کاهش دیده می‌شود و پیک $665\ cm^{-1}$ نیز تغییری نشان نمی‌دهد. به عبارتی دیگر تخریب در نواحی بی‌نظم و تشکیل عامل کتونی تأیید نمی‌گردد. افزایش شاخص نظم جانبی و در حقیقت افزایش سلولز I (نسبت پیک ناحیه $1423\ cm^{-1}$ به $899\ cm^{-1}$) در طول زمان پیرسازی می‌تواند نشان‌دهنده ممانعت آنتی‌اکسیدان از تبدیل سلولز I به سلولز II و III بوده و همچنین نشان‌دهنده افزایش نظم بیشتر زنجیر با تشکیل اتصالات عرضی باشد. با تخریب سلولز هنگام پیر شدن از میزان سلولز I کاسته و به فرم‌های دیگر تبدیل می‌شود، ساختار سلولز II و III بی‌نظم‌تر اما نسبت به سلولز I پایدارترند.

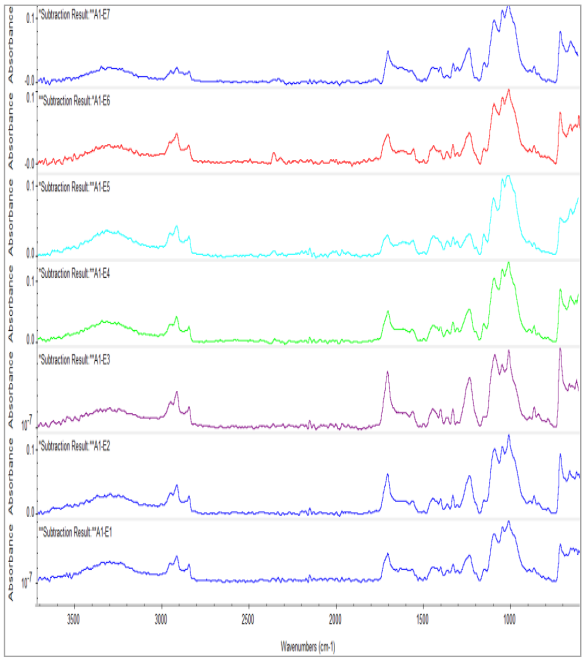
افزایش شدت پیک در ناحیه $1245\ cm^{-1}$ (مربوط به ارتعاش کششی باند C=O)، معرف تشکیل محصولات تخریب است که با



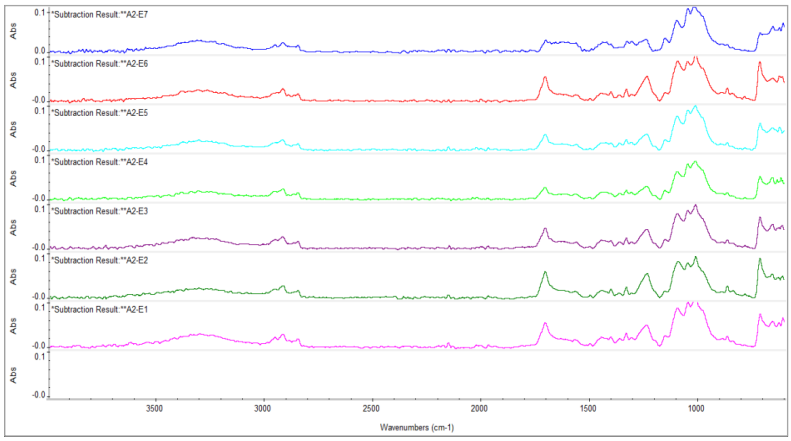
تصویر۶. میزان pH نمونه‌های پارچه‌های تیمارشده با توکوفرول، قبل و بعد از پیرسازی (نگارندگان)

کاهش شدت پیک در ناحیه $1423\ cm^{-1}$ همراه است. در تیمار توکوفرول، در ناحیه ۱۲۴۵ افزایشی مشاهده نمی‌شود و روند در ۱۴۲۳ خیلی کم به صورت افزایشی است. در این طیف‌ها، نوار جذبی $1050\ cm^{-1}$، نشانگر ارتعاش کششی C–O در سلولز است. در تیمارهای توکوفرول کاهش دیده نشد. جذب در $1155\ cm^{-1}$ در اثر ارتعاش کششی نامتقارن C-O-C در سلولز است (Abidi et al., 2014: 48; Fan et al.,2012).

کاهش این جذب نشان‌دهنده شکست زنجیر پلیمری در قسمت پل اکسیژنی در پلی‌ساکاریدها است. جذب در حوالی $1315\ cm^{-1}$ نیز ناشی از ارتعاش پاندولی یا گهواره‌ای گروه CH_2 در سلولز است. نوار جذبی مربوط به گروه C_1 (ß-linkage) در سلولز در حدود $899\ cm^{-1}$ دیده می‌شود. جذب در حوالی $1423\ cm^{-1}$ نیز ناشی از ارتعاش قیچی‌وار گروه CH_2 در سلولز است (Abidi et al., 2014). کاهش جذب در ناحیه $899\ cm^{-1}$، همراه با افزایش در $1316\ cm^{-1}$ می‌تواند ناشی از فرایندهای باز شدن حلقه گلوکزی در ساختار پلی‌ساکارید باشد. در تیمارهای توکوفرول در هر دو ناحیه روند بدون تغییر است و کاهش در $899\ cm^{-1}$ و افزایش در $1316\ cm^{-1}$ دیده نمی‌شود. کاهش نیافتن در پیک‌های جذب در $899\ cm^{-1}$ و $1155\ cm^{-1}$، عدم افزایش در نوارهای جذب $1316\ cm^{-1}$ و $1050\ cm^{-1}$ گویای تخریب نشدن و سالم ماندن نمونه‌های تیمارشده با آنتی‌اکسیدان توکوفرول نسبت به نمونه شاهد در مدت زمان ۱۰۶ سال است تصاویر ۷ و ۸).



تصویر۷. طیف ATR-FTIR نمونه پارچه‌های تیمار)



تصویر۸. طیف ATR-FTIR نمونه پارچه‌های تیمارشده با توکوفرول پس از پیرسازی (نگارندگان

نتیجه‌گیری

غلظت‌های مورد استفاده آنتی‌اکسیدان توکوفرول در مقادیر کمتر از ۱ ٪ در کاهش سرعت تخریب سلولز در مدت شبیه‌سازی پیرسازی، حدود ۱۰۰ سال، مؤثر بودند. البته غلظت ۱ ٪ به علت رنگ اولیه محلول برای استفاده در مرمت مناسب نبوده و بایستی از غلظت‌های کمتر استفاده شود. شیب مثبت تغییرات pH و مقاومت کششی نه‌تنها بیانگر عملکرد مثبت این آنتی‌اکسیدان در کاهش سرعت تخریب سلولز است بلکه احتمالاً به علت ساختار مولکولی خود و نیز حلال اتانول، ایجاد پیوندهای عرضی را در برخی بخش‌های زنجیر سلولزی تسهیل کرده و باعث افزایش میزان مقاومت کششی در تیمارها می‌گردد. این موضوع با افزایش شاخص نظم جانبی (نسبت پیک ناحیه $1423\ cm^{-1}$ به $899\ cm^{-1}$) در طول زمان پیرسازی قابل تأیید است. گرچه این مقدار چشمگیر نیست اما میزان افزایش مقاومت کششی برای پارچه‌های تیمارشده با آلفا- توکوفرول نسبت به پارچه تیمارنشده (کنترل) حدود ۱۲ درصد است که بخشی از آن نیز مربوط به عملکرد حلال اتانول است. تغییرات رنگی ایجادشده ناچیز است اما در اشیای تاریخی حساس و سفید بایستی از غلظت‌های کمتر از ۰/۱۲۸ ٪ استفاده گردد. با توجه به نتایج می‌توان گفت آلفا- توکوفرول با داشتن خاصیت آنتی‌اکسیدانی در نگاه‌داشت پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی در مقابل اکسایش حرارتی- رطوبتی مؤثر است اما تأثیر چندان چشمگیری نداشته و بازده این ماده ضعیف است.

پی‌نوشت

1. Brazilwood
2. Tinuvin
3. Hindered Amine Light Stabilizer
4. Gauche
5. Liquid crystalline
6. Weld
7. Kenneth and Smeltz
8. Oxidation/ nitration

۹. استاندارد مذکور مربوط به تعیین نمره نخ خارج‌شده از پارچه است که با تعیین نمره نخ قبل از بافت متفاوت است.

۱۰. کمی سبک‌تر از کرباس پنبه‌ای (داک) ۱۲ اونسی .(12 OZ cotton-duck=390g.m-2)

11. Commission Internationale de l'Éclairage
12. Whiteness

۱۳. در این استاندارد ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به ۲ گرم پارچه افزوده شده و پس از دو ساعت هم‌زدن بر روی لرزاننده (شیکر)، pH محلول اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمایش از شیکر یونیورسال ساخت شرکت آرین آزما استفاده شد.

فهرست منابع

- برادران شرکاء، الهه (۱۴۰۰). "ارزیابی تیمار آمین ممانعت‌شده جهت حفاظت پارچه‌های پشمی رنگرزی‌شده با روناس در برابر تخریب نوری". پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشکده حفاظت و مرمت، اصفهان: دانشگاه هنر اصفهان.
- توانا، مهران؛ خواجه‌مهریزی، محمد و طباطبایی، سیدمحمود (۱۳۹۴). بررسی تأثیر آنتی‌اکسیدان‌ها بر بهبود ثبات نوری کالای پشمی رنگرزی‌شده با اسپرک. **چهارمین همایش ملی مهندسی نساجی، پلیمر، پوشاک و طراحی پارچه و لباس** (ص ۷). یزد: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد.
- قبادی، مهری (۱۳۹۲). "ارزیابی کاربرد سدیم لوریل اتر سولفات و کوکونات فتی اسید دی‌اتانول آمید در شستشوی پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی". پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشکده حفاظت و مرمت، اصفهان: دانشگاه هنر اصفهان.
- قبادی، مهری؛ محمدی آچاچلویی، محسن و کوچکزایی، علیرضا (۱۳۹۵). تهیه نمونه‌های پارچه پنبه‌ای پیر شده تسریعی جهت ارزیابی تخریب سلولز توسط مواد مورد استفاده در مرمت. **دومین کنفرانس بین المللی مهندسی و علوم کاربردی** (ص. ۱۷). دبی: civilica code:ICEASCONF02_198.

- متین، کامران (۱۳۸۷). **مبانی طراحی پارچه**. اصفهان: ارکان دانش.
- Abidi, N., Cabrales, L & ,.Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy .*Carbohydrate Polymers*100, Article in press, Accepted 24 January 2013.
- Bangee, O. D., Wilson, V. H., East, G. C & ,.Holme, I. (1995). Antioxidant-induced yellowing of textiles .*Polymer Degradation and Stability,* 50, 313-317.
- Becker, M. A., Hersh, S. P & ,.Tucker, P. A. (1989). The Stabilization of Silk to Light and Heat-Screening of Stabilizers .S. H. Zeronian & ,H. L. Needles ,*Historic Textile and paper materials II:conservation and characterization*. (pp 94-107). Washington, DC: American Chemical Society.
- Bell, J. A & ,.Cary, R. T. (1993), March. The effectiveness of selected barrier fabrics in minimizing the light-induced colour change of textile objects in storage .*Journal of Consumer Studies& Home Economics,* 17(1), 75-85.
- Bogaard, J & ,.Whitmore, P. M .. (2001). Effects of Dilute Calcium Washing Treatments on Paper .*Journal of the American Institute for Conservation,* 40(2),105-123.
- Bradbury, J. H. (1960), 29 October. Ultrasonic degradation of wool and hair .*Nature*, 188, 208-208.
- Cardamone, J. M. (1989). Chapter 15: Nondestructive Evaluation of Aging in Cotton Textiles by Fourier Transform Reflection—Absorption Infrared Spectroscopy .S. H. Zeronian & ,H. L. Needles (Editors), in *HISTORIC TEXTILE AND PAPER MATERIALS II,* ACS symposium series 410 e-book, pp 239-251, American Chemical Society (ACS).
- Chen, R & ,.Jakes, K. A. (2000). Characterization of Chemical and Physical Microstructure of Historic Fibers through Microchemical Reaction .J. M. Cardamone & ,M. T. Baker (Editors), In *Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums.* ACS Symposium Series 779, pp 55-73. Washington, DC: American Chemical Society.
- Confortin, D. (2003). "Aging of Cultural Heritage Materials: A Physico-Chemical Approach to Conservation Science, Studies on Paper, Parchment, Pigments and Dyes." PhD .University of Padua.
- Fan, Mizi, Dasong Dai و, Biao Huang (2012)."Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres ".section 3. *Fourier Transform – Materials Analysis*, www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/37067. (access date: 2013/12/27)
- Feller, R. L. (1994). *Accelerated Aging Photochemical and Thermal Aspects* .Michigan: The Getty Conservation Institute.
- Feller, R. L., Johnston-Feller, R. M & ,.Bailie, C. (1986). DETERMINATION OF THE SPECIFIC RATE CONSTANT FOR THE LOSS OF A YELLOW INTERMEDIATE DURING THE FADING OF ALIZARIN LAKE .*Journal of American Institute for Conservation (JAIC),* 25(2),65-72.
- Head, F. S. & Lund, G. (1969). FEBRUARY .(New Ultraviolet Absorbers for Improving the Stability of Cotton Cellulose to Light .*JSDC,* 61-65.
- _____. (1973). March. New Ultraviolet Absorbers for Improving the Stability of Cotton Cellulose to Light II-Ultraviolet-absorbing Rotproofers .*JSDC*, 86-88.
- Jin, F., Cao, J., Kishida, H., Moriya, T & Enomoto, H.(2007). Impact of phenolic compounds on hydrothermal oxidation of cellulose .*Carbohydrate Research*, 342, 1129-1132.

- Johnston-Feller, R. (2001). **Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures** .Los Angeles: The J. Paul Getty Trust.
- Kavkler, K., Gunde-Cimerman, N., Zalar, P. & Demsˇar, A. (2011). FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles .*Polymer Degradation and Stability*, 96, 574-580.
- Koussoulou, T. (1999). Photodegradation and photostabilization of historic silks in the museum environment – evaluation of a new conservation treatment .*Institute of Archaeology*, 10. 75-88.
- Liu, Y. (2013). Recent Progress in Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Study of Compositional, Structural and Physical Attributes of Developmental Cotton Fibers. *Materials*. 6, 299-313.
- Martins, J. T., Cerqueira, M. A & ,.Vicente, A. A. (2012). Influence of a-tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films .*Food Hydrocolloids*, 27, 220-227.
- Niki, E. & Abe, K. (2019). Vitamin E: Structure, Properties and Functions .E. Niki (Editor), in *Vitamin E Chemistry and Nutritional Benefits*. pp 1-8.
- Puebla, C. (2004). *Axiphos GmbH*. Access date: 2014/01/04.
- Reyden, V. D. (1992). Recent Scientific Research in Paper Conservation .*Journal of the American Institute for Conservation (JAIC)*, 31,11-138.
- Ringgaard, M. G. (2002), April 5 and 6 .(An investigation of the effects of borohydride treatments of oxidized cellulose textiles . *Strengthening the bond: science & textiles*. pp 91-100. Philadelphia, Pennsylvania: North American Textile Conservation Conference.
- Sanchez-Migallon, M. P., Aranda, F. J. & Gomez-Fernandez, J. C. (1996). The interaction of alpha tocopherol with phosphatidylserine vesicles and calcium .*Biochimica et Biophysica Acta*, 1281, 23-30.
- Schwanninger, M., J. C. Rodrigues, H. Pereira & Hinterstoisser B. (2004).“ Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose ”.*Vibrational Spectroscopy*, 36, 23-40.
- Smeltz, K. C. (1973). Apr. Why do white fabrics and garments turn yellow during storage in polyethylene bags and wrappings?. *Textile chemist and colorist*, 15(4), 17-21.
- Strlič, M. & Kolar, J. (2005). **Aging and Stabilisation of Paper** .Ljubljana: National and University Library.
- Tímár-Balázsy, Á., & Eastop, D. (2011). *Chemical Principles of Textile Conservation*. Oxford: Rutledge.
- Wilson, W. K. & Parks, E. J. (1983). Historical Survey of Research at the National Bureau of Standards on Materials for Archival Records .*Restaurator*, 5, 191-241.
- Wilson, H. (2012). “Investigation into non-aqueous remedial conservation treatments for iron-tannate dyed organic materials”. PhD.thesis. the University of Manchester.
- Yang, Charles Q. (1991).” FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose “. *Textile Research Journal*. 61, 433-440.
- Yang, C. Q. & Martin, L. K. (1994). Photo- and Thermal-Oxidation of the Nonwoven Polypropylene Fabric Studied by FT-IR Photoacoustic Spectroscopy .*Journal of Applied Polymer Science*, 51(3), 397-389.
- Yatagai, M. (1996), January .(Dyeability of Artificially Aged Cotton Fabrics .*Textile Research Journal*, 66(1), 11-19.

- Yi, C.M. (2011). “EFFECT OF WASHING ON TENSILE STRENGTH OF DENIM FABRIC ”. *Bachelor of Arts Thesis* .Hong Kong: INSTITUTE OF TEXTILES & CLOTHING, THE HONG KONG POLYTECHNIC UNIVERSITY, April.
- Yong-hua, R., Bian-xia, L. & Xiao-ning, S. (2012). “Research on the Aging of Natural Fiber Textiles.” *International Conference on Biological and Biomedical Sciences (ICBBS)*. 9, 1-5.
- Zou, X., N. Gurnagul, T. Uesaka, and J. Bouchard. (1994). “Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement.” *Polymer Degradation and Stability* 43: 393-402.