

پوشش‌های آبگریز بر پایه رزین آکرلیک آب پایه و بررسی اثر اضافه کردن نانوسیلیکا

امیر ارشاد لنگرودی^۱، نسیم آزادی^۲

۱ دانشیار، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
۲ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران



تاریخ دریافت:
۹۶/۹/۲۵

تاریخ پذیرش:
۹۶/۱۱/۱۵

چکیده

در این تحقیق از رزین آکرلیکی آب پایه به عنوان پوشش پایه استفاده گردید و اثر اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا بر خواص آبگریزی پوشش بر روی سطوح معدنی بررسی شد. همچنین وجود نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در نمونه‌ها سبب ایجاد خاصیت خود تمیزشوندگی پوشش شد. بستر مورد مطالعه در این پژوهش سنگ‌های از جنس کربنات کلسیم است که از محوطه تاریخی تخت جمشید تهیه شده است. ریخت‌شناسی و سطح مقطع پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. مشخصه‌یابی این مواد با کمک آنالیزهای مختلف از جمله طیف‌سنج تبدیل مادون قرمز (FTIR)، آنالیز اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نیروی اتمی (AFM) و اندازه‌گیری زاویه تماس انجام گرفت. نتایج نشان دادند که با افزودن نانوسیلیکا به رزین آکرلیکی آب پایه خواص آبگریزی بهبود می‌یابد. همچنین نانوسیلیکا باعث افزایش زبری سطح شده و مقاومت در برابر شرایط پیرسازی مصنوعی را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، اثر فتوکاتالیستی نمونه‌ها در زمانهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

تخت جمشید، رزین آکرلیکی، نانو ذرات سیلیکا، دافع آب،
سطح خود تمیزشونده.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

حفاظت از آثار تاریخی از طریق پوشش‌های پلیمری یک فرآیند شناخته شده است [۱-۳]. پوشش‌های پلیمری بر روی طیف وسیعی از زیر لایه‌ها به منظورهای مختلف از جمله حفاظت، زیبایی و دوام به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳-۵].

بسیاری از این آثار از جمله تخت‌جمشید (اثر تاریخی مورد مطالعه در این پژوهش) در فضای باز قرار گرفته‌اند. در چنین شرایطی، این آثار بیشتر در معرض تخریب‌های محیطی مانند باران و برف، باد و دیگر عوامل فرساینده محیطی مثل تغییرات دما در طول روز و شب و فصول مختلف سال قرار دارند. علاوه بر این به علت رشد و گسترش مناطق شهری و کارخانجات صنعتی و پالایشگاهی در اطراف آنها، این گونه آثار خواسته یا ناخواسته در معرض آلودگی‌های ناشی از آنها و آلاینده‌های بر پایه ازت قرار می‌گیرند که این موجب باران‌های اسیدی و تخریب بیولوژیکی مانند رشد خزه و گل‌سنگ در روی این آثار شده است [۶ و ۷]. با توجه به وسعت این آثار و امکان‌پذیر نبودن کنترل شرایط محیطی در مکانی که آنها قرار دارند، یک راه حل برای حفاظت از این آثار در مقابل عوامل فرساینده محیطی می‌تواند استفاده از پوشش‌های پلیمری مناسب باشد [۸-۱۰].

در حال حاضر اثر باستانی تخت‌جمشید که از سنگ ساخته شده به شدت تحت تأثیر عوامل محیطی از جمله دما و نور فرابنفش و رطوبت محیطی می‌باشد. در بناهای ساخته شده از سنگ مخصوصاً سنگ‌های کربناتی و آجری یکی از مهمترین دلایل تخریب، کیفیت مواد تشکیل دهنده، تخلخل بالای آنها، آلودگی محیطی، مهاجرت آب به درون سنگ و رویش‌های بیولوژیکی می‌باشد [۱۱ و ۱۳]. در اثر این عوامل محیطی، ظاهر سنگ تغییر کرده و این باعث شوره‌زدن، ترک‌خوردگی پوسته‌های سیاه، تجزیه سنگ و تخریب‌های بیولوژیکی سنگ در اثر رشد گل‌سنگها و خزه‌ها در شکاف و درزها میگردد [۱۵-۱۲].

امروزه پوشش‌های پلیمری مهمترین روش برای حفاظت آثار تاریخی در فضای باز می‌باشند [۱۱] که از متداول‌ترین رزین‌های پلیمری در حفاظت آثار تاریخی می‌توان به آکرلیک‌ها اشاره کرد [۱۶-۱۸]. نانوذرات سیلیکا به علت دارا بودن ذرات معدنی وقتی به رزین‌های آکرلیکی اضافه می‌شود بار معدنی را افزایش داده و باعث می‌شود این پوشش‌ها بعد از زمان سرویس‌دهی، در اثر جوردگی قسمت آلی تجزیه شده و قسمت معدنی آن به صورت یک جز سازگار با بنای سنگی باقی بماند. همچنین سیلیس به‌عنوان یک ماده معدنی به‌صورت طبیعی در اجزای سنگ یافت می‌شود و به همین علت، وقتی به‌عنوان یکی از اجزای پوشش حفاظتی سنگ در نانو کامپوزیت پلیمری استفاده می‌شود تطابق خوبی با بستر داشته و حتی بعد از تخریب جز پلیمری پوشش، اثر نامطلوبی بر جای نمی‌گذارد [۱۸-۲۰]. مطالعات نشان میدهند شامل نمودن ذرات نانوسیلیکا به داخل زمینه پلیمری (پلی یورتان) رنگ پوشش را تغییر نداده و در نتیجه خواص ظاهری پوشش را تغییر نمی‌دهند [۱۹]. انتخاب نانو ذرات

بستگی به خصوصیات مورد نظر دارد. اگر خواص خود تمیزشوندگی و فتوکاتالیستی مدنظر باشد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک گزینه قابل دسترس است [۲۰]. اثر فتوکاتالیستی ذرات دی‌اکسید تیتان سبب گسترش روز افزون زمینه کاربردی این ماده شد [۲۱] و [۲۲]. علاوه بر این، آن می‌تواند برای ارتقاء پایداری در برابر نور نیز انتخاب شود [۲۰]. نانوذرات سیلیکا به دلیل دارا بودن خصوصیات از جمله شفافیت و پایداری حرارتی و شیمیایی و خنثی بودن در برابر طیف گسترده‌ای از مواد می‌تواند گزینه مناسبی برای اصلاح خواص پلیمرها باشد [۲۳-۲۵]. از جمله خاصیت رزین‌های آکرلیکی می‌توان به قابلیت پخت در دمای محیط، مقاومت در برابر اشعه خورشید، مقاوم در برابر هوازدگی، چسبندگی خوب، برگشت‌پذیری، شفافیت و تغییر رنگ کم آنها اشاره کرد [۲۵ و ۲۶]. این خواص سبب گسترش کاربرد استفاده از این مواد در تهیه پوشش‌های محافظ آثار باستانی شده است. علاوه بر این اجزای پلیمری پوشش باید ترجیحاً در دمای محیط تشکیل فیلم‌های پایدار بدهند و ماندگاری مناسبی روی سطح اثر داشته باشند بطوری که در اثر تنش‌های مختلف این پوشش جدا و پوسته پوسته نشده و دچار ترک نشوند [۲۹-۲۷].

اخیراً پوشش‌هایی با استفاده از نانو سیلیکا، متیل متاکریلات و ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان به منظور آبگریز کردن و محافظت از آثار باستانی ساخته شده از خشت و آجر مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۰]. از فواید استفاده از این پوشش‌ها در آثار تاریخی، تمیزماندن سطح اثر است که با کاهش انرژی سطحی نشست آلاینده‌های هوای شهری و صنعتی روی سطح این آثار را کاهش می‌دهد. آبگریز کردن اثر باستانی همچنین سبب ممانعت از ورود رطوبت به داخل اثر، جلوگیری از شوره‌زدگی، بالابردن مقاومت در مقابل چرخه یخ‌زدگی، افزایش طول عمر اثر و مانع از تغییر رنگ بستر می‌شود. از دیگر ویژگی‌های پوشش‌های دافع آب و روغن می‌توان به، ضد رنگ‌آمیزی، ضدگرافیتی (نوشتر ناپذیری) حفاظتی برای ساختارهای متخلخل، نامرئی (بی رنگ بودن پوشش)، مقاوم در برابر اشعه UV بوده و همچنین تغییر رنگ ندادن سطح اشاره کرد. نوآوری این تحقیق نسبت به مطالعات انجام شده تا کنون، استفاده از پوشش رزین آکرلیکی آب‌پایه در این تحقیق است که ۹۰٪ زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی (بی‌خطر) و غیرقابل اشتعال می‌باشند. از این نظر برای حفاظت‌گر آثار تاریخی و خود اثر نسبت به روش حلالی یک مزیت عمده محسوب می‌شود با توجه به اینکه اثر تاریخی در نظر گرفته شده در معرض تخریب بیولوژیکی بود خاصیت فتوکاتالیستی ذرات دی‌اکسید تیتان برای این منظور در نظر گرفته شد که می‌تواند سبب حذف آلودگی آلی در فضای باز می‌شود و سطح خود تمیزشونده ایجاد کند.

هدف اصلی از این تحقیق بررسی امکان استفاده از پوشش‌های پلیمری آکرلیکی آب پایه اصلاح‌شده با نانوسیلیکا بر روی سطوح بناهای

۲(۲) روش کار

ابتدا به نسبت ۱۰٪ وزنی از نمونه پلیمر اکریلیکی خشک شده تجاری به آن نانوذرات سیلیکا اضافه گردید برای این منظور، ابتدا رزین اکریلیکی آب پایه، در یک بشر ریخته و بدقت توزین شد سپس با تخییر آب و خشک شدن در آن و سرد کردن در دسیکاتور مجدداً توزین شد و از روی اختلاف وزن، مقدار رزین اکریلیکی خالص در نمونه تجاری بدست آمد. برای تهیه کامپوزیت پلیمری، نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده به محلول رزین اکریلیکی آب پایه به نسبت ۱۰٪ وزنی اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد و پس از آن روی سنگ و شیشه تمیز شده پوشش داده شد. برای آماده سازی نمونه ها، ابتدا از سنگ های نمونه های مکعبی با ابعاد ۲ Cm x ۲ Cm (از این نمونه ها برای آزمون جذب آب در بخش بعد استفاده شد) و نمونه های ورقه ای (تخت) به شکل ۱۴ Cm x ۷ تهیه شد و ابعاد شیشه های مورد استفاده نیز ۱۰ x ۱۰ Cm می باشند. قبل از عملیات پوشش دهی، سطح نمونه ها از هرگونه ذرات و آلودگی با بکارگیری آب و پارچه پاکسازی شدند. برای اطمینان از فرآیند پاک سازی، در ادامه از اتانول برای شست و شوی سطح آنها استفاده گردید. سپس نمونه های شسته شده را در آن بمدت ۲۴ ساعت قرار داده و بعد از آن تا رسیدن به دمای تعادل آنها را در دسیکاتور قرار می دهیم. عمل توزین تا زمانی که نمونه ها دارای وزن ثابت شوند باید تکرار گردد (دو وزن متوالی نباید بیشتر از ۱٪ اختلاف داشته باشند). پوشش دهی سنگها با کمک یک قلم موی تمیز انجام شد. برای اینکار دو گروه نمونه تهیه شد. در نمونه های گروه اول سطح سنگها را با نمونه های رزین اکریلیکی آب پایه اصلاح شده با نانوسیلیکا و در نمونه های دسته دوم سطح سنگ با رزین اکریلیکی آب پایه بدون نانو سیلیکا پوشش داده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا کاملاً خشک شوند.

۱(۲) آزمون جذب آب

ابتدا وزن سنگها را ثبت می کنیم. سپس آنها را در یک بشر بزرگ حاوی آب مقطر با ارتفاع ۲ سانتیمتر در بالای نمونه قرار می دهیم. نمونه ها را بعد از زمان های ۰-۵-۱۰-۲۰-۶۰-۱۲۰-۱۸۰-۱۴۴۰-۲۸۸۰-۴۳۲۰ دقیقه بعد از شروع آزمایش وزن می کنیم. قبل از هر بار وزن کردن آب سطحی آنها (را گرفته) خشک می کنیم [۳۳ و ۳۴]. میزان جذب آب مقدار آبی است که سنگ برحسب درصد وزن خشک خود جذب می نماید. برای سنگ های ساختمانی میزان جذب آب باید پایین باشد. برای اندازه گیری میزان جذب آب نمونه های پوشش خورده وزن آنها را بعد از غوطه وری در زمان های قید شده در بالا ثبت و نتایج را با نمونه شاهد مقایسه گردید و میزان جذب آب در هر مرحله از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$W_{An} = \frac{M_n - M_o}{M_o} \times 100$$

تاریخی ساخته شده از سنگ و نیز میزان کارایی چنین پوشش هایی در محافظت از بناها در مقابل اثرات تخریبی محیطی می باشد. از دیگر اهداف این مطالعه بررسی اثر افزودن نانو ذرات سیلیکا روی کارایی آب گریزی پوشش های اکریلیکی و استفاده از پوشش فوتوکاتالیست در کنار خواص آبرانی به عنوان مانع ایجاد عوامل بیولوژیک در سطح اثر می باشد.

بنابراین اگرچه ممکن است برای خواننده این پرسش پیش آید که آثار تاریخی که مدت طولانی از ساختشان گذشته و هنوز دوام آورده اند، نیاز به عملیات حفاظتی چندانی ندارند. باید تاکید کرد که روند رو به رشد صنایع آلوده کننده باعث تغییرات اقلیمی، آلودگی شدید هوا و پدیده ریز گردها شده است. از این رو آثار تاریخی قرار گرفته در فضای باز، بیش از پیش در معرض خطر فروپاشی به علت تخریب های شیمیایی و بیولوژیکی قرار دارند. خطر این تخریبها در حضور رطوبت می تواند تشدید شود. علاوه بر این تنش های فیزیکی و مکانیکی مختلف از جمله برخورد ریز گردها با سطح این آثار می تواند تهدید دیگری باشد. همانطور که اشاره شد، استفاده از پوشش های پلیمری و پوشش های پلیمری اصلاح شده با نانو ذرات مناسب می تواند گزینه مناسب برای مقاوم سازی اینگونه آثار باشد. آنها می توانند علاوه بر خواص خود تمیز شوندگی، باعث بهبود خواص مکانیکی شوند که در نتیجه می تواند باعث افزایش طول عمر پوششها شود و لزوم تجدید فرآیند مقاوم سازی را با زمان طولانی تر کند. بنابراین یکی دیگر از اهداف این مقاله بررسی تغییرات زبری و توزیع ارتفاع آن در اثر افزودن نانو سیلیکا در رزین اکریلیکی آب پایه حاوی نانو ذرات اکسید تیتانیوم است.

۲) بخش تجربی

۱(۲) مواد

در این تحقیق از رزین تجاری اکریلیکی آب پایه به نام تجاری پروتکت گارد دیتوکس ساخت شرکت گارد ایندستری فرانسه استفاده شد [۳۱]. نانوذرات سیلیکای پودر شده (GF) اصلاح شده با سازگار کننده اکریلاتی در این تحقیق استفاده شدند و بررسیها روی نمونه های اصلاح شده و اصلاح نشده انجام گرفت [۳۲]. اتانول استفاده شده برای شست و شوی ظروف و سطح سنگ از شرکت مرک خریداری و استفاده گردید.

بسترهایی که روی آنها عملیات پوشش دهی انجام شد شامل قطعه سنگ های جدا شده از محوطه تخت جمشید واقع در استان فارس می باشد. همه آنالیزها روی سنگ پوشش داده شده انجام شد بجز آزمون های AFM و سختی سنجی که از شیشه صاف معدنی برای این آزمون ها استفاده شد.

در معادله فوق M_0 وزن اولیه نمونه و M_n وزن نمونه در هر مرحله می‌باشد.

۲(۲)۲) آزمون تفرق پرتو ایکس

جهت بررسی و شناسایی ترکیب عناصر موجود در سنگ از آزمایش XRD با دستگاه تفرق پرتو ایکس مدل philips xpert pro استفاده شد. برای این منظور نمونه باید کاملاً خشک و پودر باشد. برای این آزمایش، ابتدا حدود ۳ گرم از لایه‌های سطحی سنگ جدا و با آسیاب کردن تبدیل به ذراتی با اندازه ۷۰ تا ۷۵ میکرون شدند. سپس به کمک بست سیال بر روی یک شیشه پهن شدند تا در معرض پرتوهای اشعه ایکس با طول موج ۵ تا ۷۰ آنگستروم قرار گیرند. در این روش، از نمونه مورد نظر پیکی تهیه می‌شود که ترکیب مواد تشکیل دهنده نمونه همراه با درصد آنها در ترکیب را نشان خواهد داد.

۳(۲)۲) آزمون طیف‌سنج تبدیل مادون قرمز

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج تبدیل مادون قرمز FTIR BRUKER مدل LS01 Equinox 55 در محدوده طول موج 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با حساسیت 4 cm^{-1} استفاده گردید. برای آماده‌سازی، نمونه پلیمر ابتدا خشک و سپس آسیاب شده و پس از اختلاط با KBr و تهیه قرص، طیف‌سنجی روی آن صورت گرفت.

۴(۲)۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت مشاهده پخش نانوذرات و یکنواختی پوشش و چگونگی تجمع عناصر و حضور سایر عناصر در پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM-EDX مدل Vegall ساخت شرکت TESCAN مجهز به طیف‌سنج پرتو ایکس با انرژی پاشنده استفاده گردید. برای این منظور سنگ‌های پوشش داده شده با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}$ به مدت ۸ ساعت در آون خلاء در دمای 70°C قرار داده شدند تا نمونه‌ها کاملاً بدون آلودگی باشند. جهت انجام آنالیز دستگاهی عملیات پوشش‌دهی با طلا روی سنگ‌های پوشش داده شده انجام شد و نمونه‌ها در دستگاه مورد بررسی قرار گرفت.

۵(۲)۲) پیرسازی

مقاومت پوشش تشکیل شده در برابر اثرات جزدگی، نفوذ آب و تغییرات ایجاد شده در رنگ پوشش مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور بسترهای پوشش داده شده روی سنگ‌های تخت در دستگاه پیرسازی Quv/Spray مطابق با استاندارد ASTM G 154-06 قرار گرفتند. قطعات سنگ پوشش داده شده در دستگاه به طوری قرار گرفتند که سمت پوشش داده شده در معرض بخار آب با رطوبت و تابش پرتو فرابنفش باشد. آزمایش فوق به صورت دوره‌های متناوب تکرار شد. ابتدا به مدت ۴ ساعت در دمای 50°C و رطوبت ۱۰۰٪ قرار گرفتند

و پس به مدت ۴ ساعت دما به 6°C افزایش یافته و نمونه‌ها تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفتند در طول آزمایش دما توسط محفظه و دمای محیط کنترل شد. لامپ مورد استفاده از نوع B با طول موج 313 nm و شدت $963 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ بود و نمونه‌ها به مدت ۵۰۰ ساعت در دستگاه قرار گرفتند و پس آزمایش‌های رنگ‌سنجی و زاویه تماس و SEM-EDX روی آنها انجام گرفت.

۶(۲)۲) اندازه‌گیری زاویه تماس

با اتمام کار استحکام بخشی باید عمق رسوخ و چگونگی پخش ماده استحکام بخش را در بین دانه‌ها با آنالیز زاویه تماس تعیین نمود. بدین منظور از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس OCA20 ساخت شرکت Dataphysics از کشور آلمان استفاده گردید. آنالیز زاویه تماس پوشش‌ها در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. این تکنیک با قراردادن یک قطره آب بر روی سطح پوشش داده شده با سرنگ میکرولیتر همیلتون استفاده شد. سطوح قابل از هر آزمایش با اتانول و آب مقطر دیونیزه شده تمیز شدند.

۷(۲)۲) میکروسکوپ نیروی اتمی و سختی سنج

برای تعیین زبری سطح و توزیع ذرات نانو در سطح از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM از شرکت MAHAR FANBA-ZAR مدل 95-200E همراه با تصاویر ۲ و ۳ بعدی استفاده شد. برای این منظور نمونه‌ها روی شیشه‌های 1×1 توسط فیلم کش با ضخامت ۱۰ میکرون اعمال و سپس از آنها طیف گرفته شد. این میکروسکوپ‌ها با اندازه‌گیری خواص منطقه‌ای مثل ارتفاع، جذب نور یا مغناطیس با یک کاوند (با نوکی که خیلی نزدیک به سطح نمونه قرار گرفته است) کار می‌کند. میکروسکوپ نیروی اتمی تفکیکی تا حد پیکومتر ارائه می‌دهد و قادر است تا به تفکیک اتمی نیز برسد. برای اندازه‌گیری سختی سطح از دستگاه سختی سنج مدل Electrometer 3034 که روی Perso2 تنظیم شده بود، استفاده گردید. نمونه‌ها در این آزمون روی شیشه با ابعاد 10×10 با فیلم کش اعمال و بعد از خشک شدن فیلم در ۵ نقطه سختی اندازه‌گیری شد.

۸(۲)۲) خاصیت فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی، نمونه حاوی دی‌اکسید تیتانیوم ابتدا آنرا تحت تابش اشعه فرابنفش در کابینت UV قرار داده و در زمان‌های مختلف از آن نمونه برداشته و جذب نوری ذرات با دستگاه uv-vis و Shimadzu مدل UV-1650-PC در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

۳) نتایج و بحث

۱(۳) جذب آب نمونه‌های پوشش خورده

همانگونه که در جدول ۱ مشخص است، سرعت جذب آب در دقیقه‌ها

گرفت. در این نمونه پیک‌های مشاهده شده در 3440 cm^{-1} مربوط به گروه OH بود. در ناحیه 1100 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} پیوند C-O که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند ساده استری است و مربوط به پلیمر آکریلیک می‌باشد، مشاهده می‌شود. در این نمونه پیک‌های کمتر از 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیلنی است [۳۵].

۳(۴) مقایسه تغییر رنگ در اثر جودگی و پیرسازی

برای اندازه‌گیری تغییرات رنگ نمونه‌های پوشش خورده مطابق با استاندارد ASTM E313 بعد از ۵۰۰ ساعت آزمون جودگی از رابطه زیر استفاده می‌شود.

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

Δa و Δb و Δc به ترتیب مقادیر اختلاف بر روی محورهای هانتر a و b و L هستند که به‌صورت میانگین برای نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی اندازه‌گیری شد. [۳۶].

جدول ۲ مقادیر فوق را برای نمونه سنگ‌های پوشش داده شده با رزین آکریلیکی آب پایه تجاری اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با نانو ذرات سیلیکا نشان می‌دهد. هرچه مقادیر فوق کمتر باشد، نشان‌دهنده تغییرات ایجادشده کمتر در رنگ پوشش داده شده و در نتیجه پوشش مناسب‌تر می‌باشد. پارامتر L یا انعکاس رنگ در همه نمونه‌ها نسبت به شرایط قبل از قرار گرفتن زیر لامپ UV کاهش یافته است. به‌عبارت دیگر، این نمونه‌ها بعد از قرار گرفتن زیر لامپ UV تیره‌تر شده‌اند که هرچه زمان قرارگیری در دستگاه QUV بیشتر باشد، تغییر رنگ نیز بیشتر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با اضافه کردن نانوسیلیکا این

و ساعات اولیه نسبت به ساعات پایانی بسیار بالا است. این موضوع نشان می‌دهد، سنگ بدون پوشش دارای حفرات بسیار ریز بوده که این باعث جذب آب بیشتر سنگ شده است. در تمامی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه شاهد افزایش مقاومت در برابر جذب آب مشاهده می‌شود. این پوشش‌ها با نفوذ کردن در حفرات، آنها را پوشانده و جلوی ورود آب به داخل آنها را می‌گیرند. همچنین به دلیل ماهیت آبگریزی این پوشش‌ها نسبت به ماده معدنی سنگ، جذب آب در نمونه‌های دارای پوشش کندتر شد. اضافه کردن نانوسیلیکا نیز به علت ماهیت نفوذ ناپذیر نسبت به آب، سبب افزایش آبگریزی پوشش می‌شود.

۳(۳) شناسایی نوع سنگ با آزمایش XRD

در این قسمت برای شناسایی ترکیب سنگ موردنظر قبل از پوشش دادن از آزمایش تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد که در زوایای خاصی برای یک ماده مجهول پیک‌های مختلفی ثبت گردید (شکل ۱) و پس از تطابق زوایای مربوط به پیک‌های یک ماده معلوم که در اینجا کلسیم کربنات است ماهیت کربناتی بودن سنگ مورد مطالعه تایید شد.

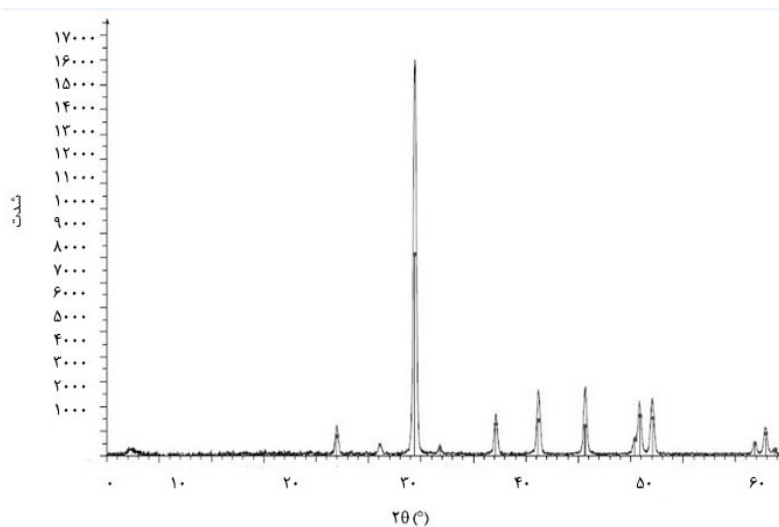
۳(۳) شناسایی پوشش‌های سنتز شده با طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در شکل ۲ در محدوده 4000 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} برای شناسایی پلیمر مورد استفاده در این تحقیق انجام شد.

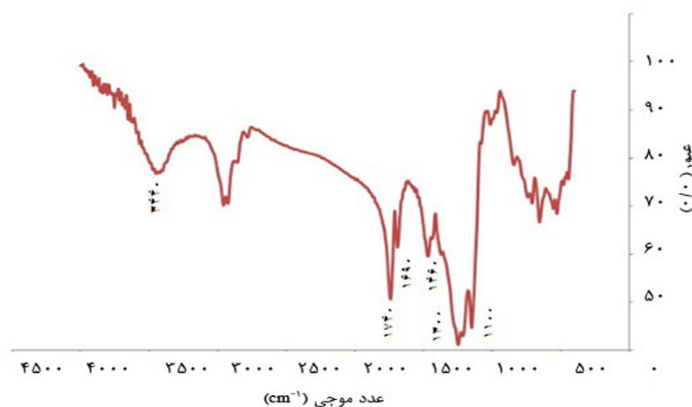
آنالیز FTIR از نمونه‌های آکریلیکی حاوی ذرات تیتان (TiO_2) انجام

جدول ۱) داده های جذب آب برای نمونه های شاهد و نمونه های دارای پوشش آکریلیک تجاری بدون نانوسیلیکا (DT) و همراه با نانو سیلیکا (DT-GF)

| زمان (دقیقه) | وزن (g) | جذب آب نمونه شاهد | جذب آب نمونه DT | جذب آب نمونه DT-GF |
|--------------|----------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| ۰ | M ₀ | ۵۴/۸۳۰ | ۵۵/۶۷۱ | ۵۱/۲۶۰ |
| ۵ | M ₁ | ۵۴/۸۷۰ | ۵۵/۶۹۸ | ۵۱/۲۶۳ |
| ۱۰ | M ₂ | ۵۴/۸۸۰ | ۵۵/۷۲۲ | ۵۱/۲۶۹ |
| ۲۰ | M ₃ | ۵۴/۸۹۱ | ۵۵/۷۷۶ | ۵۱/۲۷۱ |
| ۶۰ | M ₄ | ۵۴/۸۹۸ | ۵۵/۸۰۰ | ۵۱/۲۷۳ |
| ۱۲۰ | M ₅ | ۵۴/۹۰۶ | ۵۵/۸۱۰ | ۵۱/۲۷۷ |
| ۱۸۰ | M ₆ | ۵۴/۹۱۶ | ۵۵/۸۴۰ | ۵۱/۲۷۸ |
| ۱۴۰۰ (۱ روز) | M ₇ | ۵۵/۳۱۲ | ۵۵/۹۱۰ | ۵۱/۲۸۰ |
| ۲۸۸۰ (۲ روز) | M ₈ | ۵۵/۹۲۸ | ۵۵/۹۲۳ | ۵۱/۲۸۱ |
| ۴۳۲۰ (۳ روز) | M ₉ | ۵۶/۹۰۳ | ۵۵/۹۲۴ | ۵۱/۲۸۱ |



شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه سنگ تخت جمشید



شکل (۲) طیف FTIR مربوط به نمونه آکرلیکی حاوی دی اکسید تیتانیوم

زرد در داخل پوشش در ارتباط است. این واکنش‌های مخرب علاوه بر تغییر رنگ در پوشش‌ها، مستقیماً روی خواص حفاظتی این پوشش‌ها نیز تأثیر می‌گذارند [۱۱ و ۱۲ و ۲۷ و ۳۶].

گروهی از محققین روی رزین‌های پایه سیلوکسانی تجاری و سنتزی کار کردند که نتایج آنها نشان داد که نمونه‌های سنتز شده نشان از حداقل زردی دارد و به مراتب دارای خواص مناسب‌تری برای محافظت از بناهای تاریخی است [۳۰ و ۳۷].

(۳) بررسی رفتار آبریزی با آزمون زاویه تماس

جدول ۳ میانگین زوایای تماس اندازه‌گیری شده با آب برای نمونه سنگ‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. زاویه تماس نمونه‌ها تقریباً برابر بوده و آبریز شدن سطح به دلیل تشکیل زاویه تماس بالا در محل تماس قطره با سطح در تمامی نمونه‌ها کاملاً مشهود است. این پوشش‌ها به‌کل ساختار نفوذ کرده و خلل و فرج را پوشانده و در

تیرگی کمتر شده است. به‌علاوه پارامتر a یا پارامتر تمایز رنگ یا کانال رنگی قرمز- سبز در همه نمونه‌ها نسبت به نمونه قبل از قرارگیری در دستگاه QUV کاهش یافته است. پارامتر b یا پارامتر اشباع رنگ کانال زرد- آبی در همه نمونه‌ها نسبت به شرایط قبل از قرارگیری در دستگاه QUV افزایش یافته است و مشاهده می‌شود با اضافه کردن نانوسیلیکا تغییرات a و b قبل و بعد از قرارگیری در دستگاه QUV خیلی کم است. به‌طور کلی می‌توان گفت که نمونه‌ها بعد از پیرسازی تیره‌تر شده‌اند و دلیل آن این است که نور سبب تسریع واکنش‌های مربوط به تجزیه مواد آلی، شکست پیوندهای پلیمری می‌شود و در سطح اتمی وقتی نور به شی برخورد می‌کند، انرژی حاصل از این برخورد باعث جابه‌جایی الکترون‌ها بین مدار الکترونی شده و پیوندهای بین مولکولی می‌شکند. همین فرآیند موجب کمرنگ شدن مواد آلی و پلیمر می‌شود. از بین مقادیر بالا Δb از اهمیت بیشتری برخوردار است. زیرا Δb مستقیماً با واکنش‌های تخریب‌کننده و در نتیجه ایجاد رنگ

جدول ۲) نتایج رنگ سنجی برای نمونه های رزین اکریلیکی آب پایه بدون نانوسیلیکا (DT) و همراه با نانو سیلیکا (DT-GF)

| کد نمونه | مدت زمان | L | ΔL | a | Δa | b | Δb |
|------------|---------------------|-------|------------|------|------------|------|------------|
| نمونه شاهد | قبل از QUV ۵۰۰ | ۸۲/۷۸ | - | ۰/۶۵ | - | ۲/۴ | - |
| نمونه شاهد | ساعت بعد از QUV ۵۰۰ | ۵۹/۴۲ | ۲۳/۳۶ | ۰/۲۳ | ۰/۴۲ | ۳/۸۳ | ۱/۴۳ |
| DT | قبل از QUV ۵۰۰ | ۷۹/۳۰ | - | ۱/۳۲ | - | ۵/۵۱ | - |
| DT | ساعت بعد از QUV ۵۰۰ | ۷۰/۵۰ | ۸/۸ | ۰/۸۳ | ۰/۴۹ | ۵/۹۸ | ۰/۴۷ |
| DT-GF | قبل از QUV ۵۰۰ | ۷۸/۴۱ | - | ۱/۰۲ | - | ۳/۱۹ | - |
| DT-GF | ساعت بعد از QUV ۵۰۰ | ۷۷/۵۹ | ۰/۸۲ | ۰/۸۲ | ۰/۲ | ۳/۹۱ | ۰/۷۲ |

جدول ۳) نتایج آزمون زاویه تماس برای نمونه های اکریلیکی بدون نانوسیلیکا (DT) و همراه با نانو سیلیکا (DT-GF)

| کد نمونه | شاهد قبل از QUV | شاهد بعد از QUV | DT قبل از QUV | DT بعد از QUV | DT-GF قبل از QUV | DT-GF بعد از QUV |
|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|------------------|------------------|
| میگن زاویه تماس | ۳۶/۰۶ | ۲۸/۰۶ | ۱۳۰/۳۸ | ۱۱۶/۴۳ | ۱۳۶/۱۰ | ۱۳۲/۷۱ |

نتیجه دارای پوشش مناسبی می باشد. از مقایسه این نتایج با نتایج آبگریزی نمونه شاهد که بدون پوشش است افزایش قابل ملاحظه‌ای در زاویه تماس اثبات می شود. از طرفی کاهش انرژی سطح پوشش و افزایش اثر قسمت غیرقطبی به قطبی می تواند اثبات دیگری برای آبگریزی سطح باشد [۳۸].

افزایش زاویه تماس اگرچه مطلوب است اما کافی نمی باشد و باید رفتار آبگریزی بعد از شرایط پیرسازی مصنوعی را نیز بررسی کنیم. در این نمونه‌ها کاهش خواص آبگریزی پس از پیرسازی مشاهده شد. اما با این حال هنوز آبگریزی خود را حفظ کرده اند که با اضافه کردن نانوسیلیکا به علت افزایش زبری سطح، آبگریزی و مقاومت پوشش‌ها در برابر شرایط پیرسازی افزایش یافته است.

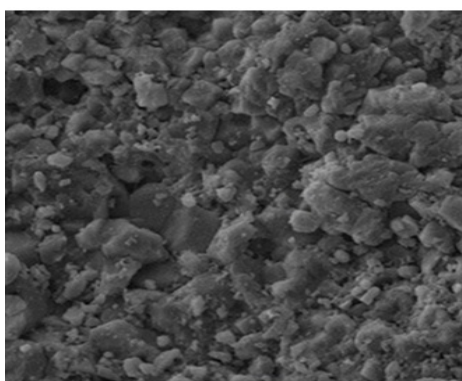
۶(۳) ریخت‌شناسی نمونه‌های پوشش داده شده

برای تأیید کاهش میزان خلل و فرج موجود در سطح نمونه‌های سنگی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. حفرات موجود در شکل شاهد نشان از وجود کانی‌هایی به جز کلسیت دارند. شکل ۳ تصاویر فوق را برای نمونه‌های پوشش داده شده قبل و بعد از قرارگیری در دستگاه QUV نشان می دهد. همانطور که در شکل ۳ الف مشاهده می شود نمونه شاهد که فاقد پوشش است دارای تعداد زیادی خلل و فرج با ابعاد بزرگ است. اما با اعمال پوشش تا حد زیادی این حفرات پوشانده می شوند. بعد از پیرسازی سطح سنگ

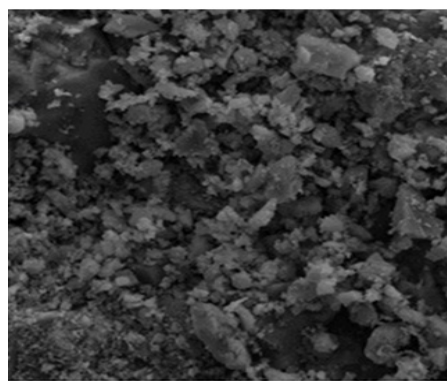
بدون پوشش (شکل ۳ب) فرسایش زیادی پیدا کرده است. نمونه‌های اکریلیکی (شکل ۳ ج و د) ضمن نفوذ و تشکیل فیلم مورفولوژی خشن سنگ را نیز کم کرده اند [۳۹] و نمونه‌های تجاری همراه نانوسیلیکا نشان می دهند (شکل ۳ ه و ز) که این ذرات به شکل منشورهایی غیریکپارچه در سطح پخش شده اند و نمونه همراه نانو ذرات سیلیکا مقاومت بالاتری در برابر شرایط پیرسازی نشان می دهد. همچنین از آنالیز اشعه ایکس (EDX) مشاهده می شود که مقدار کم فلئوئور موجود در این پوشش‌ها بعد از قرارگیری در دستگاه QUV کاهش یافته است. دلیل آن این می تواند باشد که فلئوئور بعد از پوشش دهی روی لایه سطحی قرار می گیرد و در شرایط پیرسازی زودتر از سایر عناصر از بین می رود [۴۰].

شکل ۴ طیف داده های آنالیز EDX از مرکز اثر برای نمونه های رزین اکریلیکی آب پایه بدون نانوسیلیکا و همراه با نانوسیلیکا نشان می دهد. در تمامی شکل ها، شکل سمت راست قبل از قرارگیری نمونه در دستگاه QUV و شکل سمت چپ مربوط به بعد از قرارگیری در دستگاه QUV می باشد.

همانطور که در شکل‌های ۴ دیده می شود در هر دو نمونه بعد از پیرسازی پیک‌های مربوط به کربن و تیتانیوم و سیلیسیم دیده می شود که نشان دهنده ماندگاری پوشش حتی بعد از پیرسازی بر روی نمونه‌های سنگ است.

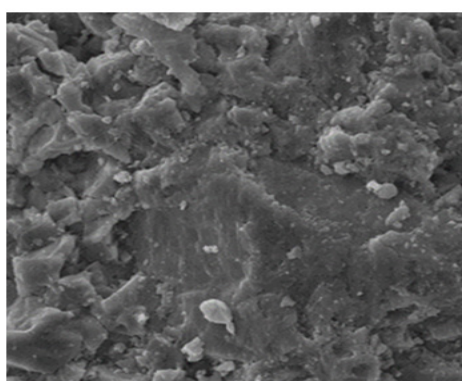


(الف) قبل از پیر سازی

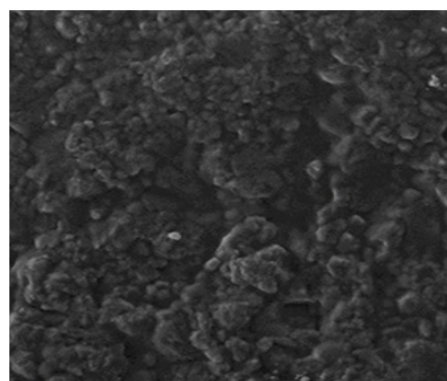


(ب) بعد از پیر سازی

نمونه شاهد

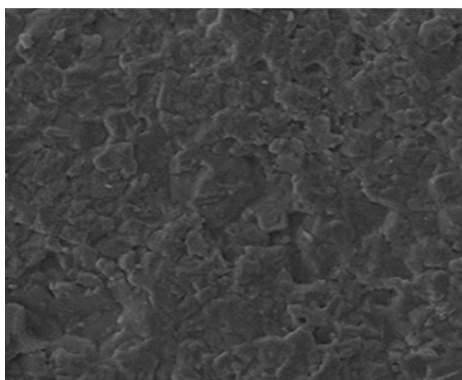


(ج) قبل از پیر سازی

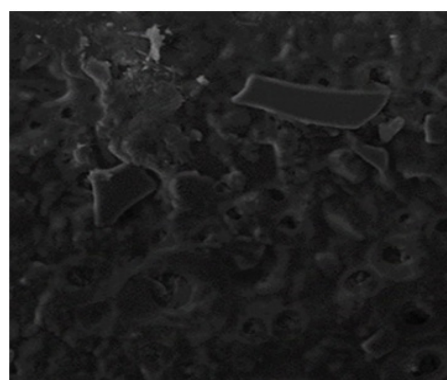


(د) بعد از پیر سازی

نمونه اکریلیکی DT



(ه) قبل از پیر سازی



(و) بعد از پیر سازی

نمونه DT-GF

شکل ۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سنگ بدون و با پوشش‌های مختلف قبل و بعد از پیر سازی در دستگاه QUV

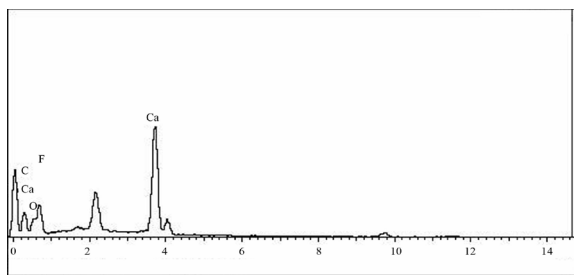
در حفظ آثار تاریخی در مقابل عوامل فرساینده محیطی و همچنین تخریب‌های انسانی بهبود بخشد.

۸) بررسی خواص معدنی و اثر فتوکاتالیستی

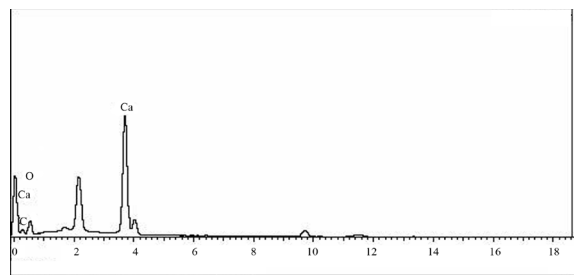
مکانیسم فرآیند فتوکاتالیست را می‌توان این گونه توضیح داد. نمونه پس از قرارگیری در معرض نور محلول حاوی TiO_2 فوتون‌های UV

۷) بررسی سختی با روش سختی سنج پاندولی

این آزمون در روش پرسوز که روی زاویه ۱۲ درجه به ۴ درجه تنظیم شده بود، انجام شد و همان‌طور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود با اضافه کردن نانوسیلیکا به نمونه‌های تجاری سختی آنها افزایش یافته است. افزایش سختی می‌تواند خواص و کیفیت پوشش را

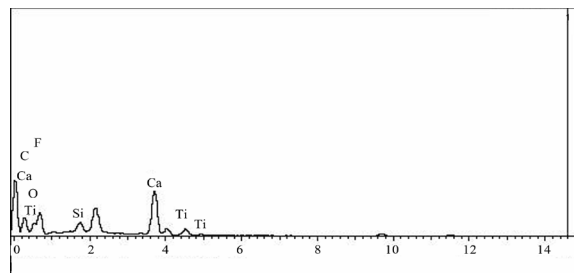


الف) قبل از پیر سازی

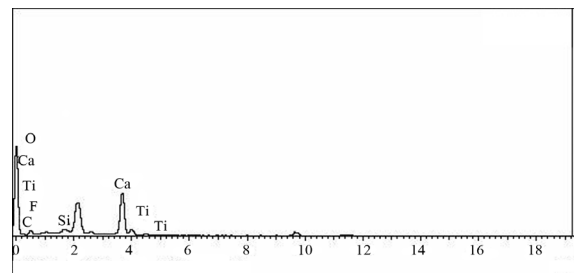


ب) بعد از پیر سازی

نمونه اکریلیکی DT



ج- قبل از پیر سازی



د) بعد از پیر سازی

نمونه DT-GF

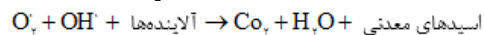
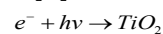
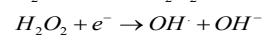
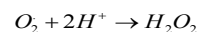
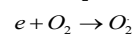
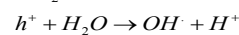
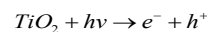
شکل ۴) آنالیز EDX از سنگ با پوشش های مختلف قبل و بعد از پیر سازی در دستگاه QUV

جدول ۴) نتایج سختی سنجی برای نمونه های اکریلیکی بدون نانوسیلیکا (DT) و همراه با نانوسیلیکا (DT-GF)

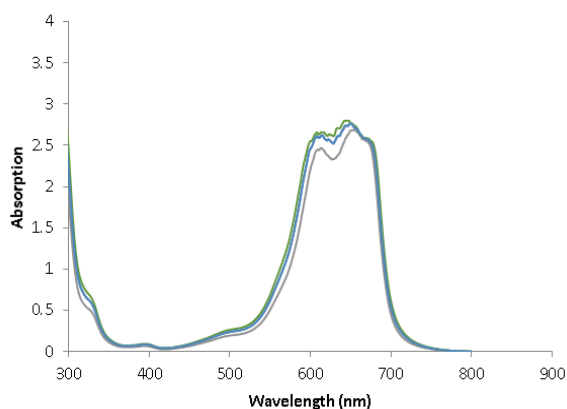
| کد نمونه | DT | DT-GF |
|----------|-----|-------|
| میانگین | ۲۲۴ | ۲۷۷ |

می‌دهد. یکی از مشخصه‌های ویژه ساختار بلوری آناتاز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم خاصیت فتوکاتالیستی آنها است که در پوشش‌های خود تمیزشونده از آنها استفاده می‌شود [۴۱ و ۴۲]. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است تجزیه متیلن بلو بدون حضور فتوکاتالیست حتی بعد از ۶۶۰ دقیقه قابل توجه نیست اما با استفاده از پوشش رزین اکریلیکی آب پایه حاوی ذرات دی‌اکسید تیتانوم (DT) (شکل ۶) بعد از این زمان تقریباً محلول کم‌رنگ شده که این نشان از اثبات نقش ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در تجزیه متیلن بلو می‌باشد. اضافه کردن نانوذرات سیلیکا هیچ تأثیری در خاصیت فتوکاتالیستی نداشت. در شکل‌های ۵ و ۶ نمودار گراف‌ها از بالا به پایین زمانی که نمونه‌ها تحت نور ماورای بنفش بودند زیاد شده است. گروهی از محققین فعالیت فتوکاتالیستی پوشش‌های اکریلیکی آب‌پایه حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم پوشیده شده با فلوروسیلان را مورد بررسی قرار دادند و این نتایج حاصل شد که پوشش‌های حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به نمونه فاقد آن خاصیت فتوکاتالیستی

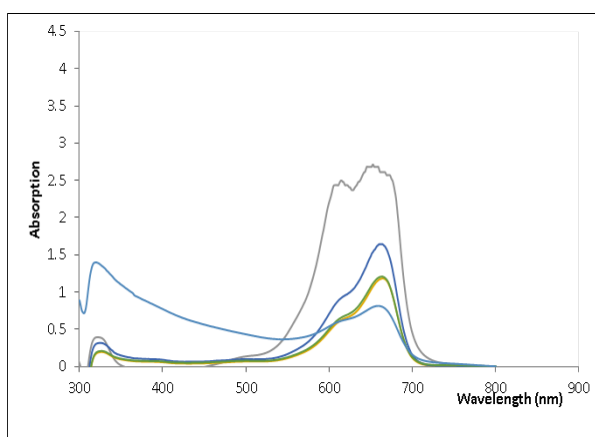
را جذب نموده و باعث تحریک الکترون‌ها و ایجاد گونه‌های فعال الکترون و حفره می‌شود. این گونه‌ها موجب تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و پراکسید می‌شود. رادیکال‌های ایجادشده به همراه حفره‌ها باعث اکسید شدن و تخریب محلول متیلن بلو می‌شود. دی‌اکسیدکربن، آب و اسیدهای معدنی محصول واکنش اکسیداسیون هستند



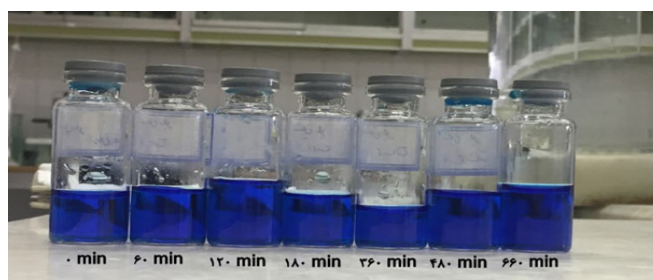
شکل ۵ و ۶ به ترتیب طیف جذب طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر را برای محلول متیلن بلو و شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر تغییر رنگ محلول متیلنبلو بدون نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و با آن را در طی تابش‌دهی با نور UV در زمان‌های متفاوت (تا کم‌رنگ شدن محلول) نشان



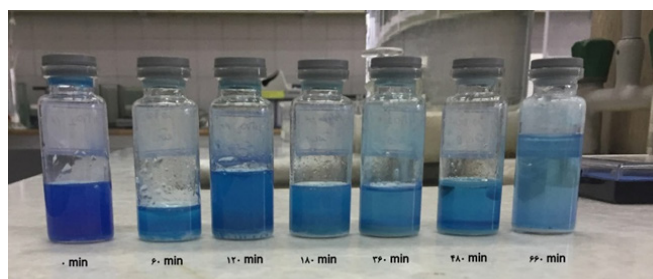
شکل ۵) نمودار تغییرات جذب در محلول رنگی متیلن بلو بدون فوتوکاتالیست با گذشت زمان



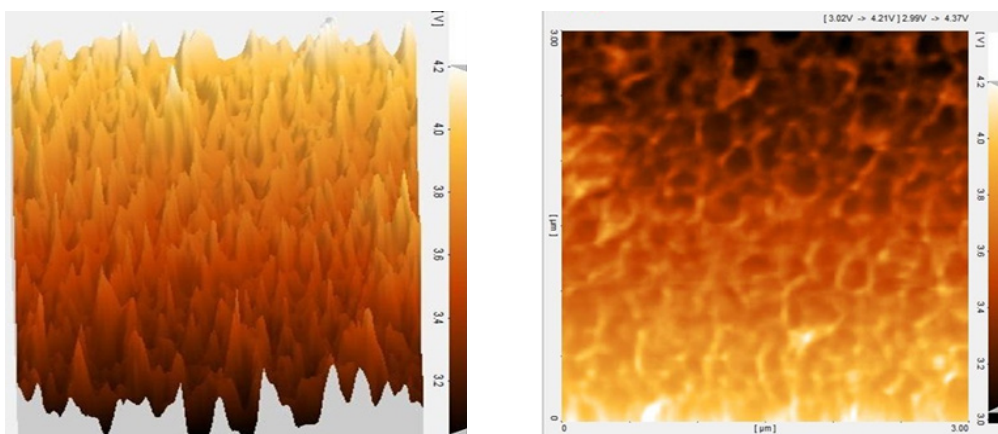
شکل ۶) جذب محلول آبی متیلن بلو در حضور نمونه DT



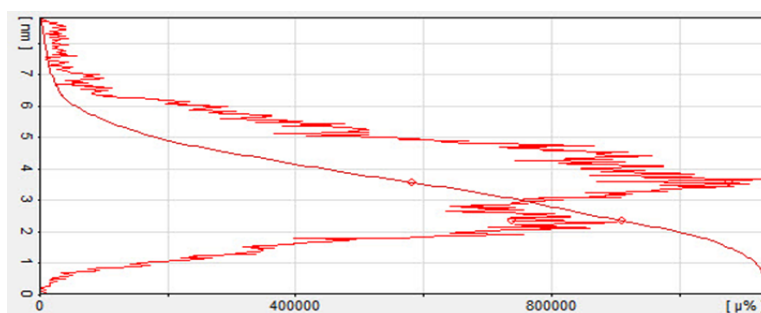
شکل ۷) تصاویر تغییر رنگ محلول متیلنبلو بدون فوتوکاتالیست در اثر قرارگیری در معرض تابش اشعه فرابنفش.



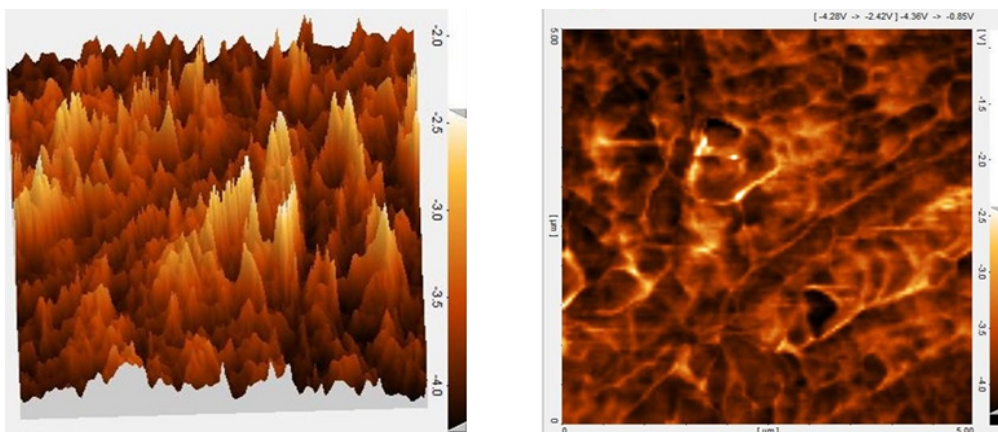
شکل ۸) تصاویر تغییر رنگ محلول متیلنبلو حاوی نمونه DT در اثر قرارگیری در معرض تابش اشعه فرابنفش.



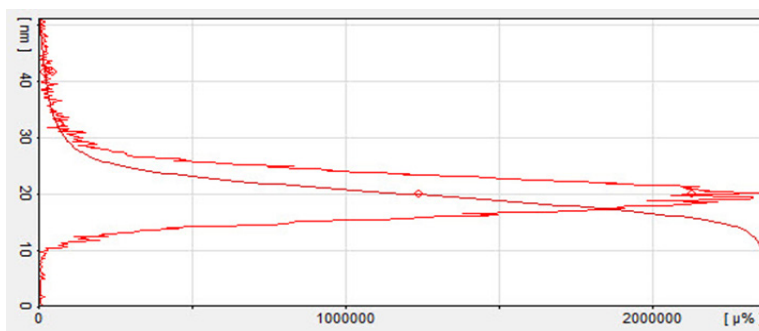
شکل (۹ الف) تصویر AFM توزیع اندازه ذرات برای نمونه DT در نمای ۲ بعدی و ۳ بعدی



شکل (۹ ب) تابع توزیع ارتفاع در نمونه DT.



شکل (۱۰ الف) تصویر AFM توزیع اندازه ذرات برای نمونه DT-GF در نمای ۲ بعدی و ۳ بعدی



شکل (۱۰ ب) تابع توزیع ارتفاع در نمونه DT-GF.

داشته که این خاصیت در حضور ذرات فلوروسیلان افزایش یافته است که این موضوع موجب توسعه‌ی خود تمیزشوندگی شده است [۴۳]. همچنین تهیه نمونه های حاوی نانو ذرات تیتان و سیلیکا با مورفولوژی هسته-پوسته سبب افزایش خاصیت فتوکاتالیستی می شود [۴۴-۴۶]. با این حال این تحقیق نشان می دهد که افزودن نانو سیلیکا بطور مجزا به نمونه رزین آکرلیکی آب پایه حاوی ذرات تیتان تاثیری بر فعالیت فتوکاتالیستی پوشش ندارد.

۹(۳) بررسی زبری سطح و توزیع ذرات نانو در سطح با آزمون AFM

شکل ۹ و ۱۰ تصاویر AFM توزیع اندازه ذرات و تابع توزیع ارتفاع را برای نمونه های آکرلیکی دارای ذرات دی اکسید تیتانیوم و بدون نانوسیلیکا (DT) و همراه با نانوسیلیکا (DT-GF) را نشان می دهند. مقایسه شکل های ۹ الف و ۱۰ الف نشان میدهد توزیع ذرات در نمونه همراه با نانوسیلیکا خوب و نسبتاً یکنواخت پخش شده اند. همانطور که در شکل های ۹ ب و ۱۰ ب مشاهده می شود، از لحاظ زبری سطح، سطح نمونه حاوی نانو ذرات سیلیکا زبرتر شده است. بر اساس منحنی های داده شده در شکل های ۹ ب و ۱۰ ب، جایی که منحنی ها قطع می شوند، تابع توزیع ارتفاع می باشد. هر چه دامنه تابع توزیع ارتفاع بیشتر باشد، مشخص کننده زبری سطح بیشتر است. در نمونه بدون نانوسیلیکا (شکل ۹ ب) تابع توزیع ارتفاع حدوداً ۳ نانو متر و در نمونه حاوی نانوسیلیکا تابع توزیع ارتفاع به ۱۶ نانومتر رسیده است و در نتیجه زبری سطح افزایش یافته است. علاوه بر این پخش به طور یکنواخت ذرات سیلیکا در زمینه پلیمری را می توان به انطباق پذیری خوب ذرات با زمینه پلیمری نسبت داد [۱۹].

در این تحقیق این نتایج حاصل شد که افزودن نانوسیلیکا زبری سطح را افزایش داده است که این نتایج با نتایج گروهی از محققین در مورد افزایش زبری سطح پس از افزودن نانوذرات سیلیکا به زمینه پلی پورتان مطابقت دارد [۴۷].

۴) نتیجه گیری

هدف اصلی از فعالیت های مرمتی و حفاظتی عبارت است از حفاظت شئی یا اثر تاریخی برای نسل های آینده. با توجه به اینکه حفاظت از سنگ جزء اهداف اصلی این تحقیق به شمار می آید. یکی از روش های مهم برای جلوگیری از فرآیند تخریب، ضد آب کردن سطح این آثار است. این مطالعات به دلیل سوابق موفقیت آمیز کاربرد آکريلات ها در حفاظت مواد متخلخل، بر بررسی کاربرد آنها متمرکز شده است. در این تحقیق از رزین آکرلیکی آب پایه تجاری حاوی نانو ذرات تیتان همراه با نانوسیلیکا به عنوان پوشش حفاظتی استفاده شد. خواص پوشش

اصلاح شده با نانوسیلیکا نسبت به پوشش های آکرلیکی بدون آن، بهبود یافته است که این امر اثبات کننده اثر مثبت افزودن نانو ذرات سیلیکا می باشد. با توجه به آزمون جذب آب می توان گفت نمونه بدون پوشش بخاطر وجود حفرات باز، جذب آب بیشتری نسبت به نمونه ای پوشش دار دارد. بطوریکه با پوشش دادن نمونه ها با رزین آکرلیکی جذب آب از میزان ۴٪ پس از گذشت سه روز به میزان ۰.۴۵٪ کاهش می یابد. استفاده از ورقه های نانو سیلیکا در پوشش، تغییر چندانی در کاهش جذب آب نمونه های پوشش داده شده با رزین آکرلیکی آب پایه ایجاد نکرد. با اینحال استفاده از آنها، ثبات رنگی نمونه ها را پس از آزمون پیر سازی بهبود داد و نمونه های حاوی رزین آکرلیکی آب پایه اصلاح شده با نانو سیلیکا نسبت به نمونه پوشش داده شده بدون آن تغییر رنگ (ΔE) کمتری داشتند. همچنین اضافه کردن ورقه های نانو سیلیکا به رزین آکرلیکی سبب حدود ۲۳٪ بهبود در نتایج سختی سنجی می شود.

نتایج آزمایش ها نشان داد که رزین آکرلیکی آب پایه می تواند پوشش مناسب برای آبگریزی سطوح سنگ باشد. علاوه بر این، خواص پوشش با اضافه کردن نانوسیلیکا افزایش می یابد. نتایج پیر سازی نشان داد که این پوشش ها مقاومت خوبی در برابر ترک خوردگی، آبگریزی در برابر شرایط جوی تسریع شده دارند. پوشش های اصلاح شده حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سبب ایجاد خاصیت خود تمیز شوندگی می شود و اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا تاثیر سوئی بر خواص خود تمیز شوندگی پوشش نمی گذارد. از اینرو استفاده همزمان از این دو نانو ذره در رزین آکرلیکی آب پایه می تواند پوشش محافظ و آبگریز برای سطوح سنگی با دارا بودن خاصیت فوتوکالیستی، خود تمیز شوندگی و با تغییر رنگ کمتر و مقاومت سختی بیشتر ایجاد کند.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر حمید فدایی و دکتر کامران احمدی اعضای هیات علمی پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی به خاطر کمک و راهنمایی در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می شود.

- [12] L. Krage, Research and investigation of historic materials in Latvia, <http://www.arcchip.cz/w90/w90-krage.pdf>, accessed online Feb. 2009.
- [13] H. Fadaei, pathology of the brick-made dome of nezammolk khage in Isfahan mosque and choghazanbil temple, Msc thesis, Art university of Isfahan, Iran, 2000.
- [14] A. Ershad-langroudi, polymeric materials in restoration and preservation of historical monument in proceedings of 9th international conference on the study and conversation of earthen architecture, Terra, Yazd, Iran, (2003), 357-362.
- [15] A. Ershad-Langroudi, Nanocomposite hybrid coatings for conservation of archeological objects in proceedings of the 6th Iranian seminar on polymer science and technology Tehran, Iran, (2003), 349.
- [16] Sh. Amin-Shirazi Nejad, Investigation of paraloid as adhesive and consolidant material at climatic conditions of Iran, Msc Thesis, Art university of Isfahan-Iran, 1998.
- [17] O. Chiantore, M. Lazzari, photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer* 42 (2001), 17-27.
- [18] A. Ershad-Langroudi, C. Mai, G. Vigier, R. Vassoille, Hydrophobic hybrid inorganic-organic thin film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997), 2387-2393.
- [19] Mills D, Jamali S, paprocka K, Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings, *surface & coatings technology*, 209, 2012, 137-142.
- [20] Scalarone D, Lazzari M, Chiantore O, Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: comparative study of stability under irradiation, *polymer degradation and stability*, 97, 2012, 2136-2142.
- [21] Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis and Characterization of Novel Hybrid Nanocomposite Containing Modified Titanium Dioxide Nanoparticles and Tetraisoindole Organic Pigment, *J. Color Sci. Tech. (Persian)* 5 (3), 2011, 227-233.
- [22] D. Zare-Hosseini-abadi, A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, Preparation of Anatase Nanoparticles Thin Film Coatings by Sol-Gel Method at Low Temperature and Investigation of Their Photocatalytic Activities, *J. Color Sci. Tech. (Persian)* 3(2), 2009, 121-129.
- [23] CF. Zheng, ZF. Yang, CC. Lv, X. P. Zhou, X .L. Xie, Thermal stability and abrasion resistance
- [1] D. Michoinova, New materials for the protection of cultural heritage, <http://www.arcchip.cz/w10/w10-michoinova.pdf>, accessed online Feb. 2018.
- [2] L. Bergamonti, F. Bondioli, I. Alfieri, S. Alinovi, A. Lorenzi, G. Predieri, P.P. Lottici Weathering resistance of PMMA/SiO₂/ZrO₂ hybrid coatings for sandstone conservation. *Polym. Degrad. Stab.* 147, 2018, 274-83.
- [3] A. Ershad-Langroudi, H. Fadaei, and K. Ahmadi, A Survey on Applications of Polymeric Nanomaterials for Conservation of Artworks, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 30 (5), 2018, 371-389.
- [4] C.E. Corcione, N. De Simone, M.L. Santarelli, and M. Frigione, Protective properties and durability characteristics of experimental and commercial organic coatings for the preservation of porous stone. *Prog. Org. Coat.*, 103, 2017, 193-203.
- [5] A. H. Karimy, Gh. Vatankhah, Characterization of Paint Binder in Historical Persian Paintings by ATR-FTIR, *J. Color Sci. Tech. (Persian)* 8, 2014, 27-36.
- [6] M. R. Khani, M. S. Sekhvatjoo, N. Khorasani, G. Shahabpour, Survey of changes in lichen bioindicator, *Lecanora mularis*, in exposure to different concentrations of sulfur dioxide, *J. Envir. Sci. Tech. (Persian)* 17 (3), 2015, 87-95.
- [7] M. M. Ghanbari; S. M. Bourghaee; A. H. Hassani; S. Farjadfard, Effect of acid rain on environment and Persepolis archaeological zone, *J. Mang. Sys. (Persian)* 8(3), 2010, 59-66.
- [8] M. Baglioni, C. Montis, F. Brandi, T. Guaragnone, I. Meazzini, P. Baglioni, D. Berti و Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures—implications for cultural heritage conservation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19(35), 2017, 23723-32.
- [9] G. Pia, C.E. Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Coating's influence on water vapour permeability of porous stones typically used in cultural heritage of Mediterranean area: Experimental tests and model controlling procedure. *Prog. Org. Coat.* 102, 2017, 239-46.
- [10] M. Zielecka, E. Bujnowska, silicone-containing polymer matrices as protective coatings: properties and applications. *Prog. Org. coat.* 55 (2006), 160-167.
- [11] M. Sadat-Shojai, A. Ershad-Langroudi, Polymeric coatings for protection of historic monuments: opportunities & challenges. *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009), 2535-2551.

- [37] A. Ershad Langroudi, A. Rahimi, Synthesis and characterisation of nano silica-based coatings for protection of antique articles, *Int. J. Nanotechnol.*, 6 (10/11), 2009, 915-925.
- [38] D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969), 1741-1747.
- [39] R. Sneath and S. Siegesmund, *Stone in Architecture properties Durability* Springer, 2011.
- [40] S. Sajjadi, particle formation and coagulation in the seeded semibatch Emulsion polymerization of Butyl Acrylate. *J. Polym. Sci. Part A poly. Chem*, Vol. 38, No. July, PP. 3612-3630, 2000.
- [41] T. Textor, F. Schroter, E. Schollmeyer. Thin Coatings with photocatalytic activity based on inorganic-organic hybrid, *Macromol. Symp.* 254 (2007) 196-202.
- [42] R. Amini, A. A. Sarabbi, S. M. Kassiriha, Influence of sodium dodecyl sulfate on structure and anti-corrosive properties of phosphate coating on az 31 magnesium alloy. *J. color Sci. Tech. (Persian)* 4 (2010), 183-189.
- [43] S. Pazokifard, M. Esfandeh, SM. Mirabedini, Photocatalytic activity of water-based acrylic coatings containing fluorosilane treated TiO₂ nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* 77(8), 2014, 1325-35.
- [44] H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. Rahimi, Photocatalyst Nanocomposite Hybrid Coatings Based on TiO₂-SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Preparation and Investigation of Weathering and Corrosion Resistance, *J. Color Sci. Tech. (Persian)* 7(2), 2013, 151-164.
- [45] H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. Rahimi, Anticorrosive coatings prepared using epoxy-silica hybrid nanocomposite materials. *Ind. Eng. Chem. Research.* 53(27), 2014, 10858-69.
- [46] H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. Rahimi, E. Pournamdari, Photocatalytic coating using Titania-Silica core/shell nanoparticles. *Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat.* 2(3), 2013, 407-22.
- [47] Mohammad Reza Rabea A, Mohseni M, Mirabedini, Hashemitabatabaei M, surface analysis and anti-graffiti behavior of a weathered polyurethane-based coating embedded with hydrophobic nano silica, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 2012, 4391-4396.
- of polyacrylate/nano-silica hybrid coatings, *Iran Polym J* (2013) 22: 465-471. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0146-2>.
- [24] F. Liu, G. Liu, TiO₂-SiO₂ composite nanoparticles containing hindered amine light stabilizers encapsulated by MMA-PMPM copolymers, *Iran Polym J* (2017) 26: 785. <https://doi.org/10.1007/s13726-017-0564-7>
- [25] Dashtizadeh A, Abdouss M, Mahdavi H, Khorassani M, Acrylic Coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 2011, 2118-2125.
- [26] E. Doehne and C. A. Price, stone conservation: An overview of current Research, 2nd edition, Book, Vol. 2. P. 164, 2011.
- [27] C. A. Price, Stone conservation: An overview on current research, <http://www.getty.edu/conservation/publications/pdf-publications/stone.conservation.pdf>, accessed online march 2017.
- [28] K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, functionalized coatings based on inorganic organic polymers (ORMOCER®S) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surf. Coat. Tech.* 111 (1999), 72-79.
- [29] H. Ni, A. D. Skaja, M. D. Soucek, Acid-Catalyzed moisture curing polyurea/polsiloxane ceramer coatings. *Prog. Org. coat.* 40(2000), 175-184.
- [30] A. Ershad-Langroudi, M. Sadat-Shojai, Siloxane-Based Coatings as Potential Materials for Protection of Brick-Made Monuments *J. Color Sci. Tech. (Persian)* 3(3), 2009, 177-187.
- [31] <http://www.guardindustry.com>
- [32] <http://www.glassflake.com/pages/products/by-product-type/glassflake/ecr-glassflake>
- [33] Test sieves of Metal wire cloth, GB/T 6003.1, Administration of Quality supervision, Insp. Quar. Beijing, Chain, 1997.
- [34] F. Xu, N. Xiang, D. Li, J. Yu, D. Wu, and Q. Zhang, use of coupling agents for increasing passivants and cohesion ability of consolidant on limestone, *Prog. Org. Coat.*, 77 (11), 2014 1613-1618.
- [35] M-R. Buga, C. Zaharia, M. Balan, C. Bressy, F. Ziarelli, and A. Margaiilan, surface modification of silk fibroin fibers with poly (methylmethacrylate) and poly (tributylsilylmethacrylate) via RAFT polymerization for marine antifouling applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 51, 2015, 233-241.
- [36] G. Buxbaum, *Industrial inorganic pigments*, Wiley-VCH, 2000, 24-37.