Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 30, No. 5, 371-389
December 2017-January 2018
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2017.1530

A Survey on Applications of Polymeric Nanomaterials for Conservation of Artworks

Amir Ershad-Langroudi[1*], Hamid Fadaei[2], and Kamran Ahmadi[2]

1. Department of Color and Surface Coating, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Institute for Conservation and Restoration of Cultural and Historical Monuments, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Postal Code: 11369-13431, Tehran, Iran

Received: 12 July 2017, accepted: 7 November 2017

ABSTRACT

Artworks and historical monuments are often subjected to various damages and deteriorations, according to their age. Damages on artworks or repaired artworks may be provoked by human (vandalism) or by environmental factors such as humidity and light (UV). Nanotechnology provides new methods and innovative ways for the preservation of historical monuments. One of these methods is the preparation of more efficient nanomaterials with smaller particle size, and applying a thin layer coating of materials by different processes such as sol-gel method. In the current study, coating by a variety of conventional polymers is discussed with respect to their protective characteristics of historical monuments in addition to different assessment methods on their protection mechanisms. This study is extended to the important role of organosilicons for preparation of silica nanoparticles and latter protection capacity on coating properties. Another important category of polymers which may provide protective coatings for historical artworks are acrylic polymers. By considering the increasing importance of organic-inorganic hybrids in protection mechanism, some discussions are focused on such hybrids as nanocomposite coatings. The hybrids can be coated on different substrates to impart different properties such as hydrophobicity and anti-graffiti properties. In addition to the use of nanomaterials in conventional polymer coatings for protection and restoration of historical monuments, this paper further explains the preparation of nanomaterials for their usefulness in consolidating wall paintings, removal of aged polymers from historical monuments and enhancing cellulosic paper stability against fungal growth.

Keywords:
nanoparticles,
sol-gel,
hydrophobicity,
coating,
protection

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.ershad@ippi.ac.ir

Please cite this article using:
Ershad-Langroudi A., Fadaei H., and Ahmadi K., A Survey on Applications of Polymeric Nanomaterials for Conservation of Artworks, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 371-389, 2018.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مروری بر کاربردهای نانومواد پلیمری در حفاظت آثار تاریخی

امیر ارشاد لنگرودی[1*]، حمید فدایی[2]، کامران احمدی[2]

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ و روکش‌های سطح، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی ـ فرهنگی، کد پستی ۱۳۴۳۱-۱۱۳۶۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ام، شماره ۵
صفحه ۳۸۹-۳۷۱، ۱۳۹۶
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2017.1530

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۱۶

چکیده

آثار تاریخی با توجه به قدمت آن‌ها در معرض انواع تخریب‌ها قرار دارند. از جمله این تخریب‌ها می‌توان به تخریب توسط انسان‌ها (واندالیسم) تا تخریب آثار یا مرمت‌های انجام شده روی آن‌ها به‌وسیله عوامل محیطی مانند رطوبت و نور اشاره کرد. نانوفناوری روش‌ها و راه‌های ابداعی جدیدی را برای حفظ آثار تاریخی فراهم کرده است. یکی از این روش‌ها شامل تهیه نانومواد با ابعاد ریزتر، کارآمدتر و پوشش‌دهی آن‌ها با فرایندهای مختلف از جمله سل ـ ژل است. در این مقاله، انواع پوشش‌های پلیمری متداول در حفاظت آثار تاریخی ارائه شده است. در این باره، ابتدا به انواع ارزیابی‌هایی پرداخته شده که باید برای اقدام‌های حفاظتی انجام شوند. سپس، به نقش مهم ارگانوسیلیکون‌ها در تهیه نانوذرات سیلیکا و اثر آن‌ها بر خواص پوشش اشاره شده است. دسته مهم دیگر از پلیمرهایی که در تهیه پوشش‌های پلیمری محافظ آثار تاریخی کاربرد دارند، پلیمرهای آکریلی هستند. با توجه به اهمیت روزافزون و جدید هیبریدهای آلی-معدنی در تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی این دسته به‌طور مجزا بررسی شده است. این ترکیبات روی زمینه‌های مختلف پوشش داده می‌شوند تا خواص متنوعی مانند آب‌گریزی و نوشتارناپذیری را در پوشش‌ها ایجاد کنند. در این مقاله، افزون بر کاربرد نانومواد در تهیه پوشش‌های متداول پلیمری برای استفاده در حوزه حفاظت و مرمت، به سایر کاربردهای نانوفناوری در تهیه نانومواد برای استحکام‌بخشی نقاشی دیواری، پاک‌سازی پلیمرهای فرسوده از روی آثار تاریخی و استحکام‌بخشی آثار سلولوزی در برابر قارچ نیز اشاره شده است.

واژه‌های کلیدی
نانو ذرات،
سل ـ ژل،
آب‌گریزی،
پوشش،
حفاظت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.ershad@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

مقدمه ۳۷۳
پوشش‌های پلیمری متداول در حفاظت آثار تاریخی..... ۳۷۳
انواع ارزیابی‌ها..... ۳۷۳
سیلان‌ها..... ۳۷۳
نانوذرات سیلیکا و اثر آن‌ها بر پوشش ۳۷۴
پلیمرهای آکریلی در تهیه پوشش‌های محافظ..... ۳۷۵
پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی به روش سل-ژل ۳۷۶
پوشش‌های آب‌گریز..... ۳۷۷
حفظ آثار تاریخی با پوشش‌های آب‌گریز..... ۳۷۸
سایر کاربردهای نانومواد در حفاظت آثار تاریخی..... ۳۸۰
نانومواد برای حفظ نقاشی‌های دیواری..... ۳۸۰
استفاده از ملات‌های خودگیر هواخشک..... ۳۸۰
تمیزکردن سطوح نقاشی‌های دیواری و سنگی..... ۳۸۱
ژل‌های محافظ برای نقاشی‌های روی بوم..... ۳۸۲
حفاظت آثار سلولوزی..... ۳۸۲
نتیجه‌گیری..... ۳۸۳
مراجع..... ۳۸۳

مقدمه

حفظ و نگه‌داری میراث تاریخی و فرهنگی که از مهم‌ترین و باارزش‌ترین گنجینه‌های هر ملتی به‌شمار می‌آید، اهمیت بسزایی دارد. بسیاری از این آثار به علت‌های مختلف در معرض فرسایش و تخریب قرار دارند [۳-۱]. در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری‌های برپایه نانومواد برای حفظ و نگه‌داری آثار تاریخی مطرح شده است [۶-۴]. از آنجا که یکی از روش‌های تهیه نانومواد و پوشش‌های نانوکامپوزیتی برپایه فرایند سل ـ ژل است [۹-۷]، در این مقاله به برخی از مثال‌های کاربردی آن در حوزه حفاظت آثار تاریخی از جمله استحکام‌بخشی، بهبود مقاومت به خوردگی و نیز آبرانی اشاره شده است. همچنین، به کاربردهای غیرپوششی نانومواد در زمینه استحکام‌بخشی آثار کاغذی و برداشتن لایه‌های پیر شده پلیمری از روی آثار تاریخی پرداخته شده است.

پوشش‌های پلیمری متداول در حفاظت آثار تاریخی

از مواد پلیمری مختلفی برای حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی استفاده می‌شود [۱۲-۱۰]. از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای برپایه سیلان و سیلوکسان [۸،۹،۱۳]، آکریلات و آکریلوسیلان [۱۶-۱۴] و اپوکسی و اپوکسی سیلان [۱۹-۱۷] در تهیه پوشش‌های محافظ اشاره کرد [۱۵،۲۰]. با وجود این، پیش از اینکه به اثر نانوفناوری و نانومواد در برخی از این پلیمرها پرداخته شود، به انواع ارزیابی‌هایی اشاره می‌شود که لازم است، برای عملکرد حفاظتی آن‌ها روی آثار تاریخی انجام شود.

انواع ارزیابی‌ها

پلیمرها برای کاربرد در حفاظت آثار تاریخی باید به‌کمک آزمون‌های مختلف بررسی شوند. با این آزمون‌ها ویژگی‌های هریک از مواد و شرایط عملکرد آن‌ها به‌ویژه با اعمال شرایط پیرسازی شتاب‌یافته مشخص می‌شود [۲۳-۲۱]. مطالعاتی که می‌تواند در این زمینه انجام شود عبارت‌اند از:

- مطالعه خواص و پایداری مواد به‌طور مشخص ساختار شیمیایی، خواص فیزیکی و مکانیکی، زمان سرویس‌دهی و آزمون پیرسازی [۲۳-۲۱]؛
- ارزیابی برهم‌کنش مواد حفاظتی و مواد موجود در اثر تاریخی مبنی بر اینکه آیا ماده باستانی و ماده حفاظتی می‌توانند در کنار هم قرار گیرند، بدون اینکه برهم‌کنش نامطلوب داشته باشند [۲۳-۲۱]؛
- ارزیابی ماندگاری و پیرسازی پس از کاربرد ماده حفاظتی [۲۶-۲۴]؛
- ارائه طرح‌هایی در زمینه حذف ماده حفاظتی از روی اثر تاریخی بدون واردشدن آسیب جدی به اثر در مواقع ضروری یا وقتی که گزینه مناسب‌تری وجود داشته باشد [۲۹-۳،۲۷]؛
- پژوهش‌های مربوط به حفظ زیبایی اثر تاریخی پس از اعمال پوشش [۳۲-۳۰] و
- پژوهش‌های مربوط به تغییر رنگ با گذشت زمان یا در اثر تابش نور [۳۵-۳۳].

سیلان‌ها

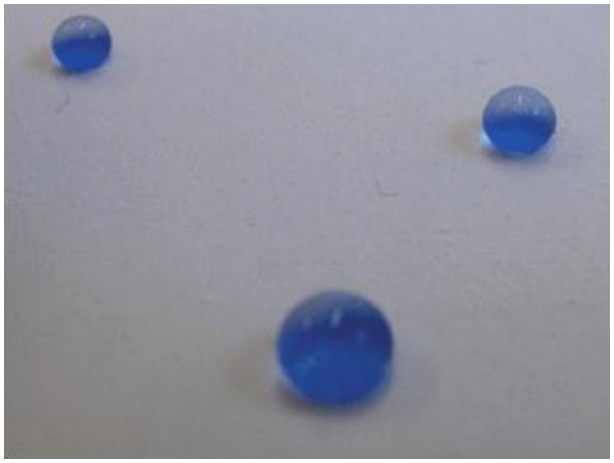
سیلان‌ها با آب آبکافت شده و به سیلانول‌ها تبدیل می‌شوند. سپس، پلیمر شده و در نهایت پلیمرهایی با نام پلی‌سیلوکسان یا سیلیکون را تشکیل می‌دهند [۳۸-۳۶]. آب لازم برای تشکیل سیلانول‌ها از آب موجود روی اثر تاریخی یا از جو تأمین می‌شود. از سوی دیگر ممکن است، از حلال برای همگن‌کردن و امتزاج‌پذیری مخلوط و نیز از کاتالیزورها برای شتاب‌دهی واکنش استفاده شود [۳۹،۴۰]. عملیات آبکافت و سپس پلیمرشدن ممکن است، پس از جذب پوشش در اثر تاریخی و نفوذ ماده حفاظتی به داخل حفره‌های آن انجام شود [۴۳-۴۱].

ارگانوسیلیکون‌های تجاری (Rhodorsil Consolidante RC90, Rhodorsil Consolidante RC80, Sogesil XR893) از دهه ۱۹۶۰ تاکنون به‌عنوان مواد استحکام‌بخش سنگ استفاده می‌شوند [۴۵-۴۳].

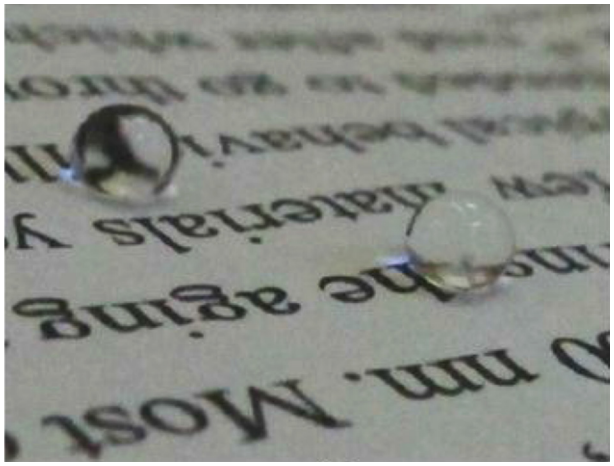
اخیراً با استفاده از روش‌های شناسایی مختلف مانند FTIR، GC/MS و EDXRF ماهیت شیمیایی و عملکردی این ترکیبات از نظر ثبات و پایداری در شرایط تنش‌های هوازدگی بررسی شد. همچنین، شکل‌شناسی فیلم‌های تهیه شده از آن‌ها پس از اعمال و در شرایط اکسایش با روش‌های DTA-TG برای تعیین پایداری گرمایی پلیمر بررسی شد [۴۶-۴۴].

نانوذرات سیلیکا و اثر آن‌ها بر پوشش

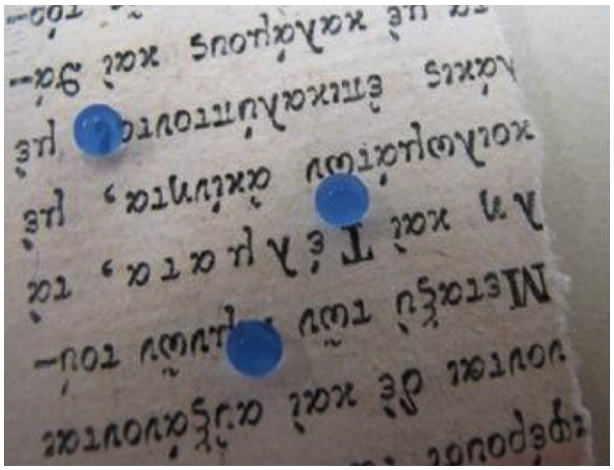
انواع مختلف نانوذرات از جمله نانوذرات آهک (کلسیم هیدروکسید) [۴۲-۴۰،۲۸]، مس اکسید [۳۱]، تیتان [۳۰،۳۳،۳۵] و سیلیکا [۱۶،۳۵،۳۸] به‌عنوان مواد استحکام‌بخش به‌طور مجزا به منظور اصلاح خواص پلیمر مانند خودتمیزشوندگی پوشش برای حفاظت آثار تاریخی استفاده می‌شوند. اخیراً رفتار ابرآب‌گریزی پوشش تهیه شده از نانوذرات سیلیکا (با اندازه ۷ nm) در مخلوط سیلان-سیلوکسان روی چهار نوع کاغذ دارای چاپ به‌کمک قلم مو مطالعه شده است. نتایج نشان داد، در غلظت مساوی یا بیش از ۱٪ وزنی-حجمی نانوذرات سیلیکا به رزین سیلوکسانی زاویه تماس ایستا می‌تواند تا حد ۱۶۲ افزایش یابد [۴۷،۴۸]. همچنین رنگ‌سنجی نمونه‌ها نشان داد، فیلم ابرآب‌گریز اثر بدی بر زیبایی ظاهری کاغذ ندارد و تغییر رنگ کمی در نمونه‌های عمل‌آوری شده ایجاد می‌کند. شکل ۱ تصویر قطره آب روی چهار کاغذ با پوشش ابرآب‌گریز سیلوکسان-نانوسیلیکا را نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۲ نشان می‌دهد، پوشش ابرآب‌گریز از فیلم‌های سیلوکسان دارای



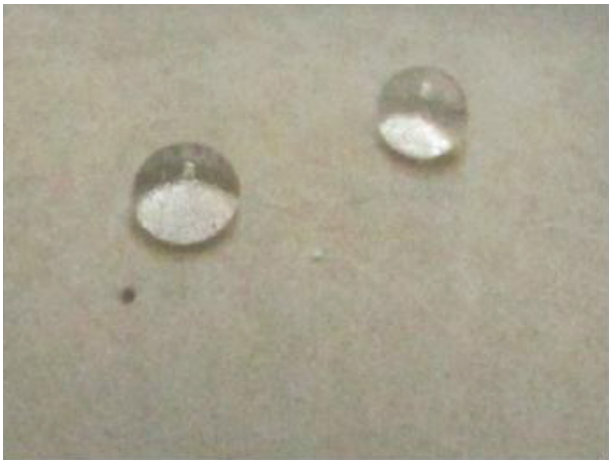
(الف)



(ب)

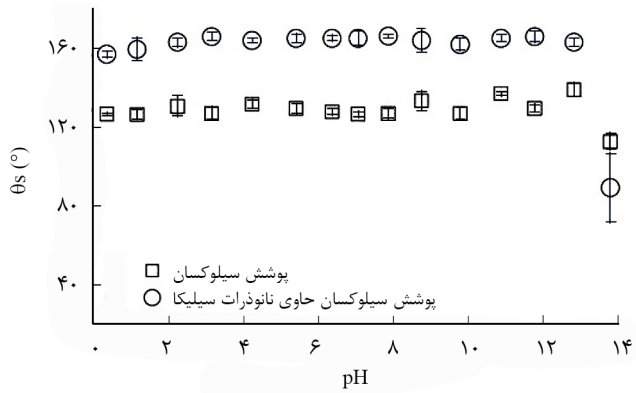


(ج)



(د)

شکل ۱- تصویر قطره آب روی پوشش ابرآب‌گریز نانوذرات سیلیکا (با اندازه ۷ nm) در محلول مخلوط سیلان- سیلوکسان اعمال شده روی چهار نوع کاغذ: (الف) کاغذ مدرن، بدون چاپ (خالی)، (ب) کاغذ مدرن با متن چاپ‌شده با چاپگر لیزر جت، (ج) ورق کاغذ دست‌ساز جدا شده از کتاب قدیمی و (د) کاغذ ژاپنی [۴۸].



شکل ۲- اثر pH بر اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی پوشش ابرآب‌گریز برای سیلوکسان خالص و سیلوکسان دارای نانوذرات سیلیکا [۴۸].

نانوذرات در محدوده گسترده‌ای از pH پایدارند [۴۷،۴۸].

پوشش تهیه شده با استفاده از تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، نانوسیلیکا (Ludox 30)، متیل متاکریلات (MMA) و ۳-(متاکریلوکسی) پروپیل تری‌متوکسی سیلان (TMSM) و پرفلوئور اکتیل تری‌کلروسیلان (FOTCS) در شرایط فرایندی سل-ژل به‌عنوان پوشش محافظ روی فلز مس و شیشه نیز مطالعه شد. جدول ۱ اجزای سازنده پوشش‌های مختلف و جدول ۲ تغییرات رنگ نمونه‌ها را روی شیشه پس از h ۵۰۰ پیرسازی نشان می‌دهد [۱۶].

براساس نتایج به‌دست آمده، همه پوشش‌های آزمایشگاهی تغییر رنگ کم و آب‌گریزی زیادی پس از بررسی پایداری در آزمون هوازدگی داشتند. همچنین، بررسی شفافیت پوشش‌ها نشان داد، آن‌ها پس از آزمون هوازدگی همچنان تا حد زیادی شفافیت خود را حفظ می‌کنند [۱۶].

پلیمرهای آکریلی در تهیه پوشش‌های محافظ

پلیمرهای آکریلی-متاکریلی به‌طور گسترده در حوزه‌های مختلف صنعتی استفاده می‌شوند. از کاربردهای مهم آن‌ها در حوزه هنری و میراث فرهنگی، پوشش‌های محافظ است [۵۱-۴۹]. اخیراً پوشش‌های پلیمری با ترکیبات آکریلی فلوئوردارشده برای استحکام‌بخشی سنگ استفاده شده و نتایج رضایت‌بخشی داشته‌اند [۵۲،۵۳]. رزین‌های برپایه پلی‌بوتیل متاکریلات به‌عنوان جلادهنده تصویر در زمان‌های کوتاه (حدود ۳۰ s) به شکل پلیمرهای تجاری هنوز هم برای حفاظت مواد مختلف و اشیای موزه‌ای استفاده می‌شوند [۳،۵۴]. عملیات حفاظت با رزین‌های آکریلی برای مواد مختلف از جمله چوب، کاغذ، فسیل‌ها، سرامیک‌ها، شیشه و سنگ‌ها استفاده می‌شوند. چنین

جدول ۱- اجزای سازنده پوشش‌های مختلف [۱۶].

کد نمونه	TEOS	TMSM	MMA	FOTCS	Ludox 30
TK1	–	۱	۲	–	۰/۵
TES50	۰/۵	۱	۲	–	–
TEF1	۰/۵	۱	۲	٪۱	–

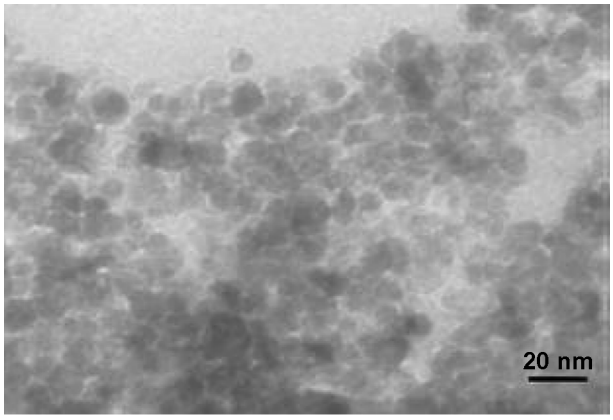
کاربردهایی از چسبندگی خوب و خواص آب‌گریزی رزین‌های آکریلی ناشی می‌شود که لازم است، هم‌زمان پایداری محیطی مناسب داشته باشند، به‌ویژه در حالتی که رزین‌ها برای تقویت‌کردن یا حفاظت آثار و کارهای هنری در شرایط فضای باز استفاده می‌شوند. بازده طولانی‌مدت عملیات تقویت و حفاظت به‌طور عمده تحت تابش مستقیم نور خورشید در ایجاد واکنش‌های اکسایش است که ممکن است با دما، رطوبت و به‌ویژه وجود آلودگی‌های محیطی تشدید شود.

فرایند پیرسازی شتاب‌یافته مواد طبیعی ممکن است در آزمایشگاه به‌کمک برخی انواع شبیه‌سازی با آزمون‌های کوتاه‌مدت بازسازی شود. پیش‌بینی عمر و مطالعه فرایند تخریب در فضای باز، به‌طور کلی به‌وسیله آزمون‌های پیرسازی شتاب‌یافته با اعمال دما یا نور انجام می‌شود. منابع نوری که می‌توانند به‌طور مؤثر برای چنین مقاصدی به‌کار گرفته شوند، باید توان خروجی زیاد و نزدیک‌ترین شباهت را به طیف نور خورشید، به‌ویژه در محدوده طیف UV داشته باشند [۲۱،۳۳،۳۴]. برای درک بهتر دلایل رضایت‌مندی یا عدم رضایت کامل در اجرای حفاظت‌های طولانی‌مدت نیاز است، پژوهش‌های منظمی در زمینه مقدار پایداری پلیمرهای محافظ در شرایط مختلف پیرسازی مصنوعی انجام شود. در این باره پیرسازی رزین‌های محافظ آکریلی در برابر نور به‌تازگی ارزیابی شده و مقدارتخریب نوری ایجاد شده با لامپ فشار زیاد جیوه با طول موج کمتر از nm ۳۰۰، برای بعضی از رزین‌های محافظ آکریلی تجاری اعمال شده روی سنگ بررسی شده است [۲۱،۳۳،۳۴].

از مهم‌ترین مونومرهای آکریلی، متیل متاکریلات است. متیل

جدول ۲- تغییر رنگ پوشش‌های مختلف روی شیشه پس از h ۵۰۰ پیرسازی اندازه‌گیری شده روی بستر سفید [۱۶].

کد نمونه	ΔL^2	$(\Delta a^*)^2$	$(\Delta b^*)^2$	ΔE
TK1	۰/۱۱۷۸	۰/۱۰۸۹	۰/۱۶۸	۰/۶۲۸۳۹
TES50	۰/۵۲۳۲	۰/۰۴۱۲	۰/۰۱۹	۰/۷۶۴۳۰
TEF1	۰/۱۲۰۲	۰/۰۵۴۴	۰/۰۰۳	۰/۴۲۰۸۶



شکل ۳- تصویر TEM نانوذرات سیلیکا در رزین آکریلی تجاری شامل تترااتوکسی سیلان [۵۰].

متاکریلات و مونومرهای مشابه آن این ویژگی را دارند که به روش درجا پلیمر می‌شوند. اما، این عیب را دارند که بیش از حد تخت هستند و دمای انتقال شیشه‌ای مناسب نیز ندارند. بدین دلیل، به‌جای پلیمر متیل متاکریلات از کوپلیمر آکریلی حل شده در حلال استفاده می‌شود. پارالوئید B 72 یا آکرولوئید B 72 یکی از این کوپلیمرهای آکریلی تجاری از متیل و اتیل متاکریلات است. حلال می‌تواند آلکوکسی سیلان باشد. برای مثال، متیل تری‌متوکسی سیلان یا متاکریلوپروپیل تری‌متوکسی سیلان، یعنی در اینجا رزین آکریلی و آلکوکسی سیلان با هم مخلوط می‌شوند. در این حالت، بخش سیلانی استحکام‌بخشی عمیق را فراهم می‌کند و بخش آکریلی باعث چسبندگی و نیز نگه‌داشتن بهتر مواد افزودنی می‌شود. مطالعات انجام شده روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی شامل رزین‌های آکریلیک پارالوئید B 72 و تترااتوکسی سیلان نشان داد، پوشش‌های تهیه شده کاملاً شفاف بوده و حاکی از این است که پلیمر آکریلی و ذرات سیلیکا با اندازه‌ای کوچک‌تر از طول موج امواج مرئی به‌هم پیوند خورده‌اند. برای بررسی چگونگی توزیع ذرات سیلیکا در زمینه پلیمری، تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری حاصل از رزین آکریلی شامل تترااتوکسی سیلان در شکل ۳ نشان داده شده است. نقاط تیره‌رنگ، نانوذرات سیلیکا هستند، در حالی که بخش خاکستری رنگ زمینه، کوپلیمر آکریلی، پارالوئید B 72 است. می‌توان مشاهده کرد، نانوذرات سیلیکا تقریباً به‌طور یکنواخت در تمام سطح زمینه پلیمری پخش شده‌اند. افزون بر این، ذرات کروی‌شکل و میانگین اندازه آن‌ها حدود nm ۲۰-۱۰ بود [۴۹،۵۰].

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه‌هایی که به‌مدت h ۵۰۰ در معرض آزمون پاشش نمک قرار داشته‌اند، در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل‌شناسی سطحی پوشش آکریلیکی خالص در شکل ۴-الف حاکی از وجود حفره‌ها، ترک‌ها و سایر ناهمگنی‌ها در کل سطح بوده و بیانگر این مطلب است که پوشش حین آزمون پاشش نمک دچار تغییرات جدی شده که در نهایت به تخریب پوشش منجر شده است. با افزودن نانوذرات سیلیکا به داخل پوشش، این عیب‌ها در سطح پوشش مشاهده نمی‌شود (شکل ۴-ب). از نتایج آزمون پاشش مه‌نمک می‌توان چنین نتیجه گرفت، با افزودن نانوذرات سیلیکا به درون پوشش آکریلی، مقاومت پوشش در برابر محیط نمکی افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به‌طور عمده به این حقیقت نسبت داد که نانوذرات سیلیکا مساحت سطح بزرگی دارند. این موضوع باعث می‌شود تا رزین بیشتری روی سطح آن‌ها جذب شوند، چگالی پوشش افزایش یابد و در نهایت به کاهش مسیرهای انتقال عوامل خورنده به داخل پوشش منجر می‌شود. بنابراین، پوشش نانوکامپوزیتی مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش پلیمری خالص دارد [۴۹].

پوشش‌های هیبریدی آلی ـ معدنی نانوکامپوزیتی به روش سل ـ ژل

پوشش‌های نانوکامپوزیتی برپایه هیبریدهای آلی-معدنی کاربردهای متنوعی دارند. این ترکیبات دسته جدیدی از مواد کامپوزیتی هستند که محدوده اندازه ذرات آن‌ها در حد نانومتر است و خواص مهمی

(الف)

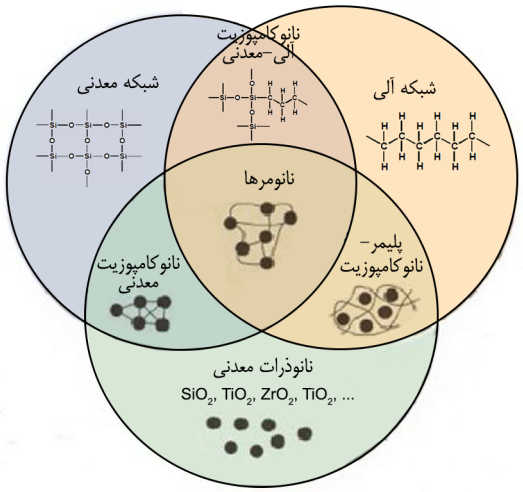
(ب)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نوری از نمونه‌های آهنی دارای پوشش آکریلی: (الف) خالص و (ب) نانوکامپوزیتی پس از گذشت h ۵۰۰ از آزمون پاشش مه‌نمک [۴۹].

مانند شفافیت نوری دارند. با توجه به امکان تخریب ترکیبات آلی در دمای بیش از ۲۵۰°C، تهیه یا اصلاح با جزء معدنی در دماهای کمتر از آن و ترجیحاً در شرایط دمای محیط انجام می‌گیرد. این موضوع سبب می‌شود، این پوشش‌ها قابلیت کاربرد در حفاظت و مرمت آثار تاریخی فرهنگی را داشته باشند [۲].

از مواد آلی-معدنی به علت ترکیب اجزای مختلف برای کاربردهای متنوع استفاده می‌شود. مانند نانوذرات تیتان همراه با سیلیکا یا بدون آن باعث ایجاد خواص خودتمیزشوندگی شده [۵۷-۵۵] و نانوذرات سریا، زیرکونیا و آلومینا باعث ایجاد خواص مقاوم به سایش و خراش [۵۸،۵۹] می‌شوند. از نانوذرات ایندیم اکسید (ITO) یا با افزایش طول زنجیر پلیمری عامل‌دار برای ایجاد خاصیت ضدایستا [۱۶،۶۰،۶۱] در پوشش‌دهی می‌توان استفاده کرد. مورد اخیر می‌تواند برای کاهش احتمال خطر جرقه‌زدن و آتش سوزی به‌ویژه در محل نگه‌داری آثار اشتعال‌پذیر مانند کتابخانه‌ها و مراکز اسناد تاریخی استفاده داشته باشد. اصلاح با اسیدهای چرب یا اضافه‌کردن مونومر آب‌گریز در ترکیب پوشش می‌تواند سبب افزایش مقاومت به رطوبت و آبرانی شود [۱۶،۲۶،۶۲]. همچنین، از افزودن نانوذرات سیلیکا با یا بدون نانوذرات سریا و زیرکونیا برای بهبود مقاومت به خوردگی فلزات [۶۵-۶۳] می‌توان استفاده کرد. بنابراین، ترکیب اجزای معدنی در مقیاس نانو با پلیمرهای آلی برای کاربردهای حفاظت و مرمت قابلیت‌های بسیاری دارد. شکل ۵ سامانه مدل برای نانوکامپوزیت‌های تولید شده به روش سل ـ ژل را نشان می‌دهد [۲].

به دلیل وجود ترکیب‌های مختلف از دو جزء آلی-معدنی، روش‌های



شکل ۵- سامانه مدل برای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش سل ـ ژل [۲].

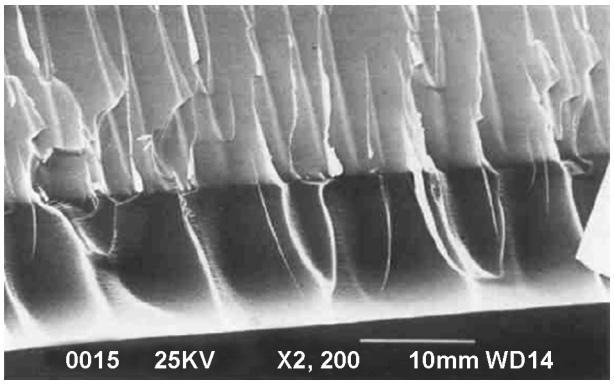
زیادی نیز برای تهیه این مواد ابداع شده است. اما شاخص‌ترین آن‌ها می‌تواند تشکیل شبکه‌های معدنی در پلیمرهای آلی با استفاده از فرایند سل ـ ژل باشد که در اینجا به برخی از کاربردهای پوشش‌های هیبریدی آب‌گریز و خودتمیزشونده اشاره شده است که می‌تواند در حفاظت و مرمت آثار تاریخی کاربرد داشته باشد [۲،۱۵].

پوشش‌های آب‌گریز

استفاده از هیبریدهای آلی ـ معدنی با خواص ضدآب و ضدروغن می‌تواند با تلفیق مقاومت سایشی با افزودن سیلان‌های فلوئوردار شده طی سنتز سل ـ ژل به‌دست آید [۶۸-۶۶]. با اعمال لایه نازکی از پوشش روی بستری مانند شیشه، زاویه تماس می‌تواند تا حدود ۱۱۰°C افزایش یابد [۱۶،۲۶]. شکل ۶ سطح مقطع پوشش‌های آب‌گریز را روی بستر شیشه نشان می‌دهد. همان‌طورکه در شکل مشاهده می‌شود، پوشش و بستر پیوستگی خوبی دارند و ترک و جدایشی در فصل مشترک پوشش و زمینه مشاهده نمی‌شود [۱۸].

شایان ذکر است، از میان ترکیبات مختلف، وینیل سیلان و مرکاپتوسیلان مقاومت سایشی و چسبندگی خوبی به شیشه، پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌استیرن نشان می‌دهند که همراه با ترکیبات فلوئوردار، مواد مقاوم به خراش و کثیف‌شدن ایجاد می‌کند [۱۸،۶۹]. این پوشش‌های هیبریدی کاهش چسبندگی ذرات غبار را نشان می‌دهند و در برابر پاشش رنگ می‌توانند خیلی آسان‌تر از ماده پوشش نیافته پاک شوند [۷۰]. شکل ۷ تخریب آثار تاریخی (سی‌وسه پل اصفهان) با عمل گرافیتی (دیوارنویسی) و شکل ۸ پاک‌کردن گرافیتی (دیوارنویسی) از روی آثار تاریخی را نشان می‌دهند [۷۱].

پوشش‌های هیبریدی با ۱٪ ترکیب مناسب فلوئوردار رفتار ترشدگی و خاصیت ضدگرافیتی شایان توجهی در برابر تخریب آثار تاریخی با



شکل۶- تصویر SEM از سطح مقطع پوشش هیبریدی آب‌گریز روی شیشه [۱۸].

شکل۷–تخریب آثار تاریخی (سی‌وسه‌پل اصفهان) بادیوارنویسی (گرافیتی).

پاشش رنگ نشان می‌دهند. یعنی رنگ پاشیده شده نمی‌تواند روی سطح پخش شود و به شکل قطره‌هایی درمی‌آید که به‌آسانی می‌تواند پاک شود [۷۰].

از جدیدترین پلیمرهایی که امروزه برای محافظت از بناهای سنگی و آجری در برابر فرسایش استفاده شده‌اند، پلیمرهای آکریلی یا سیلیکونی به‌طور جزئی فلوئوردار با شاخه‌های جانبی بلند است [۱۵]. پلیمرهای مزبور افزون بر محافظت در برابر هوازدگی نورشیمیایی پایداری زیادی دارند. یکی از نقش‌های گروه‌های فلوئوردار در اینجا این است که باعث پایداری پوشش محافظ در برابر اکسایش نوری می‌شوند. این مسئله به سبب پایداری زیاد پیوندهای C-F در مقایسه با پیوندهای C-H است. به سبب این خواص، واردکردن فلوئور در زنجیر اصلی ایده خوبی برای بهبودبخشیدن خواص پلی‌آکریلات‌هاست [۷۲]. همچنین، با این کار می‌توان بر مشکل تخریب نوری نیز فائق آمد. واردکردن فلوئور به داخل گروه استری شاخه‌های جانبی نیز باعث افزایش خواص از جمله خاصیت دفع آب می‌شود، اما نمی‌تواند به‌طور کامل مشکل تخریب نوری را حل کند. این بررسی‌ها نشان داد، پلیمرهای آکریلیکی با گروه‌های فلوئور که به‌طور مستقیم به زنجیر اصلی متصل هستند، در مقایسه با پلیمرهای آکریلیکی با گروه‌های فلوئور در شاخه جانبی مقاومت بیشتری در برابر تخریب نوری دارند [۷۵–۷۳].

پوشش‌های کامپوزیتی مقاوم در برابر ترک خوردگی با استفاده از فرایند سل– ژل از پرفلوئوروسیلان و تترااتوکسی سیلان به‌عنوان مواد اولیه ساخته شدند. سپس، خواص سطحی پوشش فلوئوردار با انواع پوشش‌های ساخته شده از متیل تری‌اتوکسی سیلان و تترااتوکسی سیلان در دماهای مختلف با استفاده از روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی IR، گرماوزن‌سنجی، پراش پرتو X و اندازه‌گیری زاویه تماس مقایسه شد. نتایج نشان داد، پوشش فلوئوروسیلان زاویه تماس بزرگی در مقایسه با پوشش‌های ساخته شده از متیل تری‌متوکسی سیلان و تترااتوکسی سیلان دارد [۷۹–۷۶].

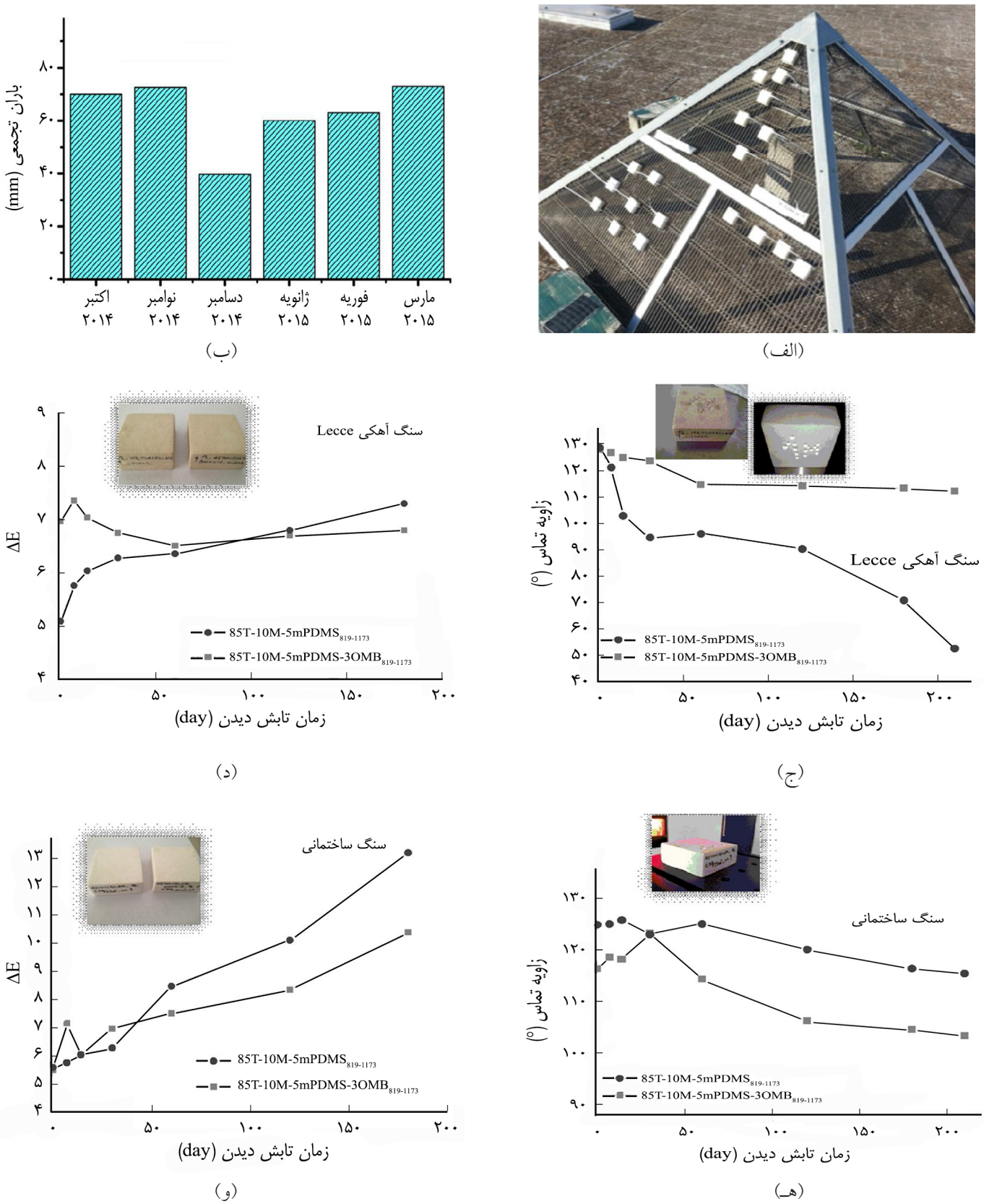
از جدیدترین انواع پوشش‌های فلوئوردار، فلوئورواتر پلیمرها هستند. فلوئورواتر پلیمرها پوشش‌هایی آب‌گریز، الاستومر و از نظر گرمایی پایدارند [۸۰]. از دیگر انواع پوشش‌های محافظ مؤثر پوشش سیلیکونی دارای ماتریس پلیمری شامل فلوئورو پلیمرها، پلی‌اولفین‌ها و رزین‌های آکریلیک هستند [۸۳–۸۱]. از سامانه‌های پلیمری هیبریدی پراکنده شده در آب به‌عنوان پیش‌مواد برای تشکیل پلیمر شبکه‌ای‌شده استفاده می‌شود [۸۴،۸۵]. آزمون مقاومت در برابر نمک‌ها برای نمونه‌های مکعبی سنگ مرمر پوشش‌یافته با ماتریس پلیمری نشان داد، ماتریس پلیمر سیلیکونی برپایه سیلیکون–آکریلیک –پلی‌اولفین پوشش مقاوم‌تری برای مواد متخلخل ساختاری در مقایسه با پوشش‌های سیلیکونی خالص ایجاد می‌کند [۸۵،۸۶].

استفاده از پلیمرهای آب‌گریز برپایه سیلوکسان اصلاح‌شده با متاکریلات و نانوذراتی مانند سیلیس، آلومینا اکسید (بوهمیت، boehmite) و تیتان در ایتالیا برای محافظت سنگ پیشنهاد شده است. نتایج آزمون‌های مختلف (زاویه تماس، اندازه‌گیری تغییر رنگ و جذب آب) برای تجزیه و تحلیل عملکرد پوشش ضدآب که با نور خورشید قابل پلیمرشدن است، روی بسترهای سنگی (آهکی) نشان داد، از نظر خواص آب‌گریزی و دوام، بسیار عالی و قابل مقایسه با محصولات تجاری هستند [۸۹–۸۷]. شکل ۹ نتایج عملکرد این پوشش‌ها را با گذشت زمان و قرارگرفتن در فضای باز نشان می‌دهد.

حفظ آثار تاریخی با پوشش‌های آب‌گریز

پوشش‌های هیبریدی در حفاظت آثار هنری نیز کاربرد دارند. به‌عنوان نمونه، حفاظت از Last Judgment Mosaic قرن چهاردهم در بالای

شکل ۸– پاک‌کردن نوشتار از روی آثار تاریخی [۷۱].



شکل ۹- نتایج عملکرد پوشش‌های نانوکامپوزیتی سیلوکسان اصلاح‌شده با آکریلیک و نانوذرات بوهمیت با گذشت زمان و قرارگرفتن در فضای باز (زاویه تماس و تغییر رنگ) [۸۸].

درهای کلیسای سنت‌ویتوز در شهر پراگ را می‌توان نام برد. ابعاد موزائیک ۱۳×۱۶۰ m و پوشش انتخابی سامانه چندلایه شامل هیبرید آلی ـ معدنی عامل‌دار از آلکوکسی‌سیلان‌های آلی و نانوذرات اکسیدی است که بین زمینه شیشه چندرنگ قرار گرفته و پوشش فلوئوروپلیمر در لایه نهایی آن قرار داده شده است. شکل ۱۰ تصویر نمای کلیسا پیش و پس از ترمیم با پوشش آب‌گریز را نشان می‌دهد.

در این کاربرد، شیشه‌های غنی از پتاسیم چون در شرایط جوی سخت (SO_2 زیاد، باران، تغییرات دما از ۳۰°C- تا ۶۵°C+) قرار دارند، به‌طور شیمیایی ناپایدارند [۸۳]. پلیمرهای آلی که در گذشته برای جلوگیری از خوردگی در این اثر تاریخی استفاده شدند، موفق نبودند. زیرا، پایداری و چسبندگی ضعیفی نسبت به شیشه داشتند و ضریب نفوذ SO_2 و آب در آن‌ها زیاد بوده است. پس از بازنگری و آزمودن انواع پوشش‌های ممکن، پوششی که بیشترین کارایی را داشت، با استفاده از تلفیق پوشش نانوکامپوزیتی و فلوئوروپلیمر ایجاد شد [۸۳]. پوشش چندلایه استفاده شده برای سر در کلیسای سنت‌ویتوز در شهر پراگ پوشش چندلایه است. لایه اول، پوشش برپایه سل‌ـ ژل برای ایجاد چسبندگی مناسب با زمینه شیشه و لایه دوم پوشش محافظ برپایه فلوئوروپلیمر با اتصالات عرضی است که در آن صفحه‌های طلا قرار داده شده است. لایه نهایی در تماس با محیط پوشش فلوئوروپلیمر بدون اتصال عرضی است که به مرور زمان و در اثر تخریب محیطی می‌تواند از بین برود و تجدیدپذیر است [۸۹].

سایر کاربردهای نانومواد در حفاظت آثار تاریخی

نانومواد برای حفظ نقاشی‌های دیواری

نقاشی‌های دیواری اروپا با آهک آب‌دیده (کشته) ساخته شده‌اند. تحمل فرایندهای تخریبی در آن‌ها باعث فرسودگی طبیعی و پوسته‌پوسته‌شدن لایه رنگ و گاه پودرشدن سطح رنگ به علت

(الف) (ب)

شکل ۱۰- حفاظت از Last Judgment Mosaic قرن چهاردهم در بالای درهای کلیسای سنت‌ویتوز در شهر پراگ (الف) پیش از ترمیم با پوشش آب‌گریز و (ب) پس از ترمیم [۸۳].

فرسایش شیمیایی بست‌ها شده است و کربنات کلسیم بین زمینه و رنگ‌دانه با کاهش چسبندگی مواجه شده است. از این‌رو لازم است، برای تقویت سطوح نقاشی دیواری مقدار مناسبی از اتصال‌دهنده کربناتی را در محل وارد کرد تا بتواند آثار هنری را به‌مدت طولانی حفظ کند [۹۲-۹۰]. این روش‌های عمل‌آوری برپایه استفاده از هیدروکسیدهای کلسیم یا باریم به‌عنوان بهترین اتصال‌دهنده برای نقاشی‌های دیواری است. در واقع، سازگاری فیزیکی-شیمیایی کاملی بین مواد اصلی و ترمیمی می‌تواند با استفاده از کلسیم هیدروکسید ایجاد شود که بهترین روش عمل‌آوری برای تقویت هم‌زمان نقاشی‌های دیواری در ساختار متخلخل و امکان خروج نمک‌ها به‌عنوان عامل تهدیدکننده نقاشی‌هاست [۹۶-۹۳].

با وجود این، استفاده مستقیم از محلول‌های پایه آبی کلسیم هیدروکسید به علت انحلال‌پذیری کم نمک محدودیت دارد. راه‌حل افزایش غلظت آهک، پخش‌کردن آن در آب است. متأسفانه این روش برای کلسیم هیدروکسید تجاری، قابل استفاده نیست. زیرا، اندازه ذرات در آن‌ها از اندازه مدنظر بزرگ‌تر بوده و سرعت رسوب ذرات نیز خیلی سریع است که سبب ایجاد لعاب سفید روی سطح نقاشی می‌شود. در نمونه‌های تجاری توزیع اندازه ذرات پهن و متوسط اندازه ذرات از چند میکرومتر بزرگ‌تر است. از این‌رو، پراکنه‌هایی از ذرات با ابعاد نانو در حلال‌های آلی با پایداری سینتیکی تولید شده‌اند و با استفاده از آن‌ها بیشتر اشکالات پیش‌گفته حل شده است. پراکنش نانوذرات در حلال‌های با پایداری سینتیکی می‌تواند در الکل‌های با زنجیر کوتاه خطی به‌دست آید. استفاده از الکل نسبت به سایر حلال‌ها چند مزیت دارد. الکل‌ها محیط‌دوست، فرار و نسبت به سایر حلال‌ها سمیت کمتری دارند. از طرفی، تنش سطحی کم آن‌ها، امکان ترشدن بهینه سطح را فراهم می‌کند و این خود عاملی برای نفوذ زیاد و پخش نانوذرات داخل ساختار متخلخل نقاشی‌های دیواری است. شیوه پراکنش نانوذرات مشابه با محلول خیلی غلیظ آب آهک (تا ۳۰٪ حجمی) است که بیشتر از انحلال‌پذیری کلسیم هیدروکسید در آب است. از ویژگی‌های نانومواد سطح رویه زیاد آن‌هاست که سبب افزایش فعالیت شیمیایی نانومواد می‌شود. از این‌رو، چند روز پس از اعمال نانوذرات، سطوح عمل‌آوری شده مستحکم می‌شوند. در این باره، کاربرد نانوذرات کلسیم هیدروکسید با نتایج عمل‌آوری بسیار مطلوبی همراه بود. در حال حاضر، استفاده از نانوفناوری در حوزه حفاظت نقاشی‌های دیواری می‌تواند راه‌حل مناسبی باشد [۹۸-۹۶].

استفاده از ملات‌های خودگیر هواخشک

نقاشی‌های دیواری و تزئینات گچی ساختارهای لایه‌ای دارند. یکی از

فرایندهای تخریب آن‌ها، ضعیف‌شدن فصل مشترک بین لایه‌هاست که به پوسته‌پوسته‌شدن جزئی یا کامل و جدایش این لایه‌ها منجر می‌شود. از مواد مختلفی برای چسباندن مجدد لایه‌های جدا شده یا پرکردن حفره‌ها در سنگ آهک‌های تخریب شده استفاده شده است. چسب‌های پایه آهکی همان خواص فیزیکی ـ شیمیایی نقاشی‌های دیواری را داشته، اما برای تثبیت به CO_2 نیاز دارند [۱۰۱-۹۹]. متأسفانه جذب CO_2 از سطح و نفوذ آن به عمق ساختار متخلخل، فرایندی بسیار آهسته و ناکارآمد برای تثبیت چسب‌های پایه آهکی است. راه‌حل این کار می‌تواند استفاده از دوغاب‌هایی با مواد افزودنی باشد که در محل به‌آرامی کربن دی‌اکسید تولید کنند. افزودنی‌های تولیدکننده کربن دی‌اکسید شامل واکنش آب در محیط قلیایی با گروه استرهای کربونیک اسید است که برای استحکام‌بخشی نقاشی‌های دیواری بررسی شده‌اند. این ترکیبات شامل کربامات‌ها ($R\text{-}O\text{-}CO\text{-}NR'_2$) هستند و در این میان ترکیب اتیل کربامات ($R'=H$ و $R=C_2H_5$) با موفقیت در حفاظت از تزیینات کلیسای کوچک برانکاچی (Brancacci Chapel) در فلورانس ایتالیا استفاده شده است. ملات دارای کربامات‌ها، ملات خودگیر نامیده می‌شود. زیرا فرایند گیرش در آن‌ها بدون واردکردن کربن دی‌اکسید از هواست. از طرفی، کربن دی‌اکسید و سایر مواد تولید شده حاصل از تجزیه می‌توانند بدون واردآوردن خسارت به کار هنری، از داخل این آثار خارج شوند. ملات‌های دارای کربامات‌های آمونیوم برای تعمیر بخش‌های گچی جدا شده و نیز پرکردن حفره‌ها و چسباندن مجدد لایه‌های پوسته شده نقاشی‌های دیواری در مکزیک استفاده شده است [۱۰۵-۱۰۲].

تمیزکردن سطوح نقاشی‌های دیواری و سنگی

میکرو (نانو) امولسیون‌های روغن در آب و محلول‌های میسلی پایه آبی برای حذف مواد آبران (مانند موم‌ها، چربی‌ها، آکریلیک‌ها و رزین‌های وینیلی) از رویه آثار نقاشی‌های دیواری و نقاشی‌های روی بوم و سنگ‌ها کاربرد داشته‌اند. به‌عنوان نمونه می‌توان به کاربرد میکروامولسیون‌ها برای پاک‌سازی آلودگی‌های آلی (نقاط آغشته به موم) از سطح نقاشی‌های آبرنگ دیواری روی شاهکارهای ماساچیو (Masaccio)، لیپی (Lippi) و ماسولینی (Masolino) در کلیسای کوچک برانکاچی در فلورانس ایتالیا اشاره کرد [۹۱]. شکل ۱۱ چپل برانکاچی نقاشی شده توسط ماساچیو پیش و پس از خروج نقاط موم را نشان می‌دهد. شکل ۱۱-الف نقاط موم را در معرض نور فرابنفش پیش از پاک‌سازی، شکل ۱۱-ب همان تصویر را پس از پاک‌سازی رزین با محلول امولسیون در معرض نور مرئی و شکل ۱۱-ج تصویر کامل پس از مرمت را نشان می‌دهد.

در گذشته به دلیل نامناسب‌بودن مواد پلیمری عملیات مرمت

شکل ۱۱- چپل برانکاچی در فلورانس نقاشی شده توسط ماساچیو پیش و پس از خروج نقاط موم: (الف) نقاط موم در معرض نور فرابنفش پیش از پاک‌سازی، (ب) همان تصویر پس از پاک‌سازی رزین با محلول امولسیون در معرض نور مرئی و (ج) تصویر کامل پس از مرمت [۹۱].

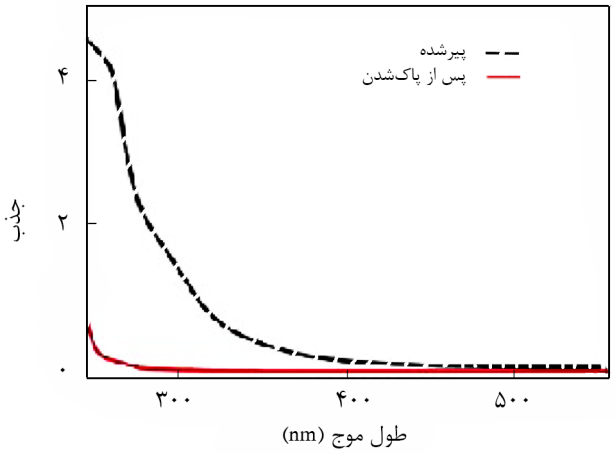
موفقیت‌آمیز نبود. در واقع، مواد پلیمری در بیشتر شرایط محیطی ناپایدار بودند. دمای شدید، تغییرات نسبی رطوبت، ایجاد سایش مکانیکی در برابر باد و باران، همچنین عوامل مخربی چون شبنم، نور و آلودگی، فرایند تخریب را در مواد ترمیمی شتاب می‌دهد. این عوامل باعث اکسایش گروه‌های انتهایی پلیمر یا زنجیرهای جانبی، برش شیمیایی زنجیر پلیمر (قطع‌شدن زنجیر) و واکنش‌های شبکه‌ای‌شدن در مواد پلیمری می‌شد که در نهایت به از دست‌رفتن چسبندگی در رنگ‌دانه‌ها، زردی پلیمرها و کاهش انحلال‌پذیری در پلیمر منجر می‌شد و برگشت‌پذیری فرایند درمان را سخت می‌کرد، به‌گونه‌ای که تا پیش از ظهور نانوفناوری، تنها راه خارج‌کردن این مواد، به استفاده از مخلوط حلال‌های سمی محدود بود [۹۱].

سامانه‌های سه‌جزئی شامل آب، روغن و مواد سطح‌فعال و سامانه‌های چهارجزئی شامل آب، روغن ، مواد سطح‌فعال همراه با مواد کمکی سطح‌فعال تهیه و در مقیاس آزمایشگاهی به‌عنوان مواد تمیزکننده آزمون شده‌اند. این مواد در چهارچوب ترمیم نقاشی‌های دیواری به‌طور محدود در کلیساهای جامع پراتو (Prato Cathedral)، اسپینو آریتینو (Spinello Aretino)، کلیسای کوچک گوسکونی (Guasconi Chapel) در سانفرانسیسکو و آرزو (Arezzo) استفاده شدند. با استفاده از این مواد پاک‌سازی و خروج رزین‌های پلیمری آب‌گریز از سطح نقاشی‌های دیواری به‌طور کامل امکان‌پذیر شده و حتی پس از ۸ سال از اعمال آن‌ها هیچ اثر سوئی مشاهده نشده است [۱۰۷-۱۰۵].

اخیراً چنین سامانه‌هایی در عمل‌آوری آثار هنری و خروج ترکیبات وینیلی و پلیمرهای آکریلی از رویه‌های خیلی بزرگ‌تر سطوح نقاشی استفاده شده‌اند. این مواد در پاک‌سازی نقاشی‌های کلیساهای

ساکرسیتی سان‌سالوادور (Sacristy of the San Salvadorchurch) در ونیز (Venice) با ابعاد $۶۰\ m^2$ برای نقاشی دیواری کونجیلانو (Conegliano) نزدیک ونیز، در نمای کلیسای جامع با ابعاد $۲۵۰\ m^2$ و نیز در نقاشی دیواری ساکریستی قدیمی سانتا ماریا دلا اسکالا (Old Sacristy of Santa Maria della Scala) در شهر سی‌نیا (Siena) با ابعاد $۹۰\ m^2$ استفاده شده‌اند [۱۰۷]. شکل ۱۲-الف تصویر آبرنگ پوشش‌یافته با پلیمر اتیل متاکریلات-متاکریلات به نسبت ۷۰ به ۳۰

(الف)



(ب)

شکل ۱۲- نمونه خاصی از آبرنگ در ساکریستی کلیسای سان‌سالوادور، ونیز در ایتالیا: (الف) تصویر آبرنگ پوشش‌یافته با پلیمر اتیل متاکریلات-متاکریلات پیر شده به‌طور طبیعی و (ب) طیف جذب فرابنفش پوشش پلیمری پیر شده پس از پاک‌شدن سطح نقاشی از پوشش پلیمری [۱۰۷].

است که به‌طور طبیعی پیرسازی شده و شکل ۱۲-ب طیف جذب فرابنفش پوشش پلیمری پیرشده پس از پاک‌شدن سطح نقاشی از پوشش پلیمری است که جذب تقریبا صفر را نشان می‌دهد و نشان‌دهنده خروج کامل پلیمر پیر شده از سطح نقاشی است.

ژل‌های محافظ برای نقاشی‌های روی بوم

طی سالیان اخیر، سامانه‌های ژلی جدیدی با قابلیت حفاظت نقاشی‌های سه‌پایه‌ای (بوم) توسعه یافته‌اند. ایده اصلی این کار غلبه بر مشکلات ناشی از پس‌ماند ماده ژل‌کننده با وزن مولکولی زیاد است که می‌تواند به علت گرانروی بسیار زیاد، مشکلاتی را برای خروج از رویه‌های نقاشی ایجاد کند. ماده پیش‌ساز ژل‌کننده می‌تواند پلی‌آلیل آمین باشد که ژل واقعی پس از حباب‌زنی با کربن دی‌اکسید ایجاد می‌کند و نتیجه آن تشکیل پلی‌آلیل آمونیوم کربامات است. این ماده به‌عنوان ژل‌کننده مناسب برای بسیاری از حلال‌های استفاده شده در نقاشی‌های سه‌پایه‌ای عمل می‌کند. پس ماده ژل‌کننده می‌تواند به‌راحتی با برش شبکه ژل با آبکافت آن با اسید ضعیفی به ماده پیش‌ساز اولیه آلیل آمین برگردانده شود و کاملاً از سطح نقاشی خارج شود. این شیوه به‌نظر می‌رسد، بتواند محصولات مناسبی با قابلیت کاربرد در حفاظت میراث تاریخی ایجاد کند. به همین دلیل آزمون‌های مهمی با همکاری موزه‌ها و گالری‌ها در فلورانس و سینا در دست تکمیل است [۱۰۷-۱۰۵].

حفاظت آثار سلولوزی

نانوذرات قلیایی پراکنده شده در محلول‌های آلی اثر شایان توجهی بر نگه‌داری مواد پایه سلولوزی دارند. مواد پایه سلولوزی با فرایند کاتالیزور شده اسیدی تخریب می‌شوند [۱۱۰-۱۰۷]. این فرایند به شکستن پلیمر سلولوزی منجر می‌شود. اثر کلی این فرایند تخریب، کوتاه‌شدن متوسط طول زنجیر سلولوز است که به کاهش شایان توجه استحکام کاغذ منجر می‌شود. این فرایندها می‌توانند با عملیات اسیدزدایی متوقف یا در جهت مطلوب به تأخیر افتند (شکل ۱۳) [۱۱۳-۱۱۱].

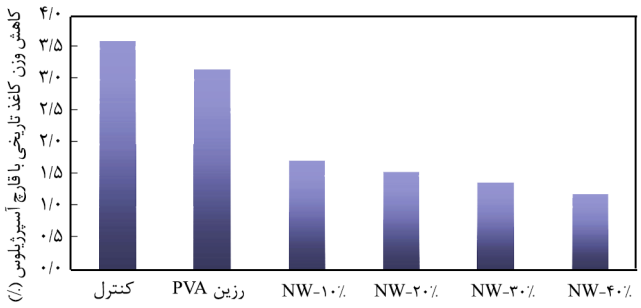
هیدروکسیدهای کلسیم و منیزیم، $Mg(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$، عوامل اسیدزدای مناسبی هستند که سازگاری فیزیکی و شیمیایی نسبتاً خوبی با زمینه سلولوزی دارند و پس از انتقال آن‌ها در آثار کاغذی تاریخی، مانند منبع قلیا عمل کرده و هیچ محصول جانبی ایجاد نمی‌کنند [۱۱۴-۱۱۲].

از پراکنش نانوذرات $Mg(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$ در الکل‌ها می‌توان به‌خوبی استفاده کرد، اما این روش به این حلال‌ها محدود نشده و از سایر حلال‌های با قطبیت کمتر نیز استفاده می‌شود. روش اعمال

شکل ۱۳- اسیدزدایی از کاغذ با افشانش نانوذرات (کلسیم و منیزیم هیدروکسید) [۱۰۷].

افشانش یا خیساندن در محفظه است. تقریباً اساس همه روش‌های استفاده شده برای اسیدزدایی تولید هیدروکسید در محل است، اما به پراکنده‌سازهایی برای پایداری سامانه نیاز دارند. در روشی که به‌تازگی توسعه داده شده است، از نانوذرات هیدروکسید به‌طور مستقیم استفاده می‌شود [۱۱۳،۱۱۴].

اخیراً اثر نانوالیاف ولاستونیت (nano-wollastonite) بر افزایش مقاومت زیستی کاغذهای تاریخی علیه قارچ *Aspergillus niger* بررسی شده است. نمونه‌های کاغذی در نانوولاستونیت آبی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٪۴۰ غوطه‌ور شدند و در مقایسه با نمونه‌های شاهد برای تثبیت نانوالیاف روی نمونه‌های کاغذی، رزین ٪۵ پی‌وینیل استات به تمام نانوساختارها افزوده شد. افزون براین، برای بررسی اثر پلی‌وینیل استات بر رشد قارچ، مجموعه‌ای جداگانه از نمونه‌ها در یک محلول رزین ٪۵ بدون نانوولاستونیت غوطه‌ور شد. شکل ۱۴ درصد کاهش وزن در کاغذهای تاریخی را نشان می‌دهد [۱۱۵].



شکل ۱۴- درصد کاهش وزن به‌وسیله قارچ *Aspergillus niger* در نمونه‌های کاغذی تاریخی شاهد و دارای پوشش پلی‌وینیل استات (PVA) و حاوی ٪۱۰ تا ٪۴۰ نانوالیاف ولاستونیت (NW) [۱۱۵].

نتایج به‌وضوح آثار جلوگیری از نانوالیاف وولاستونیت را بر رشد قارچ *Aspergillus niger* نشان داد که باعث کاهش شایان توجه وزن در نمونه‌های کاغذ تاریخی با ٪۱۰ تا ٪۴۰ نانوالیاف ولاستونیت شد. بنابراین، با توجه به ماهیت معدنی، غیرسمی و غیراسیدی نانوالیاف ولاستونیت، این ترکیبات می‌توانند به‌طور مؤثر برای حفظ اسناد کاغذی استفاده شوند [۱۱۵].

نتیجه‌گیری

نانوفناوری می‌تواند شیوه‌های ابداعی جدیدی را برای حفاظت از میراث فرهنگی فراهم کنند. پوشش‌دهی با فرایند سل-ژل به‌طور پیوسته در تمام زمینه‌ها در حال توسعه است. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی می‌توانند روی زمینه‌های مختلف پوشش داده شوند تا خواص متنوعی مانند مقاومت به خوردگی و آب‌گریزی را ایجاد کنند. با استفاده از نانوفناوری می‌توان ذرات ریزتری با شفافیت زیاد و اثربخشی و عمق نفوذ بیشتر ایجاد کرد. این فناوری می‌تواند ضمن ارائه مواد و روش‌های جدید در حفاظت از آثار تاریخی، در حوزه‌هایی مانند ایجاد پوشش‌های مناسب در حفاظت آثار و حذف و پاک‌سازی مرمت‌های گذشته و بسیاری از کاربردهای دیگر استفاده شود.

مراجع

1. Pinto A.P.F. and Rodrigues J.D., Stone Consolidation: The Role of Treatment Procedures, *J. Cul. Herit.*, **9**, 38-53, 2008.
2. Ershad-Langroudi A. and Rahimi A., *Introduction on Hybrid Nanocomposite Coatings*, Naghsh Bian, Tehran, 2010.
3. Horie CV., *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Routledge, 2010.

4. Beheshtifar M., *Technical Studies Providing a Protective Mechanism Stone Plinth Period Ghajar of Hazrat Masomeh (S) Transferred to The Green Dom*, MSc Thesis, Islamic Azad University, Summer 2015.
5. Pedram B., Aowliya M.R., and Vahidzade R., Evaluation of the Authenticity in Conservation of Persian Heritage: The Role of Continuity Vernacular Culture in Artistic Creation, *Restor. Cultur. Hist. Herit.*, **1**, 1-16, 2011.
6. Asadpour A., Mozaffar F., Faizi M., and Behzadfar M., Application of Social Perception Variables in Urban Rivers Regeneration (Case Study: Shiraz Khoshk River), *J. Env. Sci. Tech.*, **18**, 399-417, 2016.
7. Beheshtifar M., Ershad-Langroudi A., and Fadaii H., Conservation Evaluation of Three Protective Siloxane Coatings on a Limestone Sample, *Second Conference on Materials Science and Protection of Historical and Cultural Monuments*, Iranian Research Institute for Cultural Heritage, Tehran, Iran, 2-3 May, 2016.
8. Ershad-Langroudi A., Fadaii H., Ahmadi K., and Beheshtifar M., Superhydrophobic Siloxane Based Coating for Enhanced Protection of Historical Limestone Surfaces, *12th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Islamic Azad University, Tehran, Iran, 2-5 November, 2016.
9. Ershad-Langroudi A., Fadaii H., Ahmadi K., and Beheshtifar M., Consolidation of Historical Stone by Silane/Siloxane Treatment, *12th International Seminar on Polymer Science and Technology,* Islamic Azad University, Tehran, Iran, 2-5 November, 2016.
10. Rodrigues J.D., Consolidation of Decayed Stones, A Delicate Problem with Few Practical Solutions, Historical Constructions, *Procceding of Internationa Seminar on Historical Construction,* Guimarães, November 2001.
11. Doehne E. and Price C.A., Stone Conservation: An Overview of Current Research, the Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2nd ed., 2010.
12. Ershad-Langroudi A., Rahimi A., Vatandoust A., Fadaii H., and Vahidzadeh R., Comparison of Two Commercial Siloxane Resins for Protection of Mud-Bricks of Choghzanbil, *8th Conference on Protection and Restoration of Historical and Cultural Objects and Decoration Related to Architecture, Iranian Research Institute for Cultural Heritage*, Tehran, Iran, 273-278, 3-5 December, 2011.
13. Ershad-Langroudi A., Photo Evolution of Siloxane Based Coatings on Artificial Weathering, *9th Conference on Protection and Restoration of Historical and Cultural Objects and Decoration Related to Architecture,* Iranian Research Institute for Cultural Heritage, Tehran, Iran, 339-334, 13-15 December, 2009.
14. Baglioni M., Montis C., Brandi F., Guaragnone T., Meazzini I., Baglioni P., and Berti D., Dewetting Acrylic Polymer Films with Water/Propylene Carbonate/Surfactant Mixtures-Implications for Cultural Heritage Conservation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017.
15. Sadat-Shojai M. and Ershad-Langroudi A., Polymeric Coatings for Protection of Historic Monuments: Opportunities and Challenges, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2535-2551, 2009.
16. Ershad-Langroudi A. and Rahimi A., Synthesis and Characterization of Nanosilica-Based Coatings for Protection of Antique Articles, *Int. J. Nanotechnol.*, **6**, 915-925, 2009.
17. Zandi-Zand R., Ershad-Langroudi A., and Rahimi A., Improvement of Corrosion Resistance of Organic-inorganic Hybrid Coatings Based on Epoxy-Silica via Aromatic Diol Curing Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **17**, 357-367, 2004.
18. Farhadyar N., Rahimi A., and Ershad-Langroudi A., Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposite Coatings Based on Tetramethoxysilane and Epoxy Resin by Sol-gel Method, *Iran. J. Polym Sci. Technol. (Persian)*, **18**, 19-26, 2005.
19. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., and Rahimi. A., Anticorrosive Coatings Prepared Using Epoxy–Silica Hybrid Nanocomposite Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 10858-10869, 2014.
20. Torraca G., *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2009.
21. Favaro M., Mendichi R., Ossola F., Russo U., Simon S., Tomasin P., and Vigato P.A., Evaluation of Polymers for Conservation Treatments of Outdoor Exposed Stone Monuments. Part I: Photo-oxidative Weathering, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 3083-3096, 2006.
22. Azizi G. and Rouhi S., Assessment of Environmental Condition of Repositories in Government Departments in Iran, *Treas. Doc.*, **24**, 84-102, 2015.
23. Vicini S., Gaggero L., and Princi E., Characterization, Weathering, and Protection of Sandstones: The Case of ‘Agro

d'Ardesia'. *Stud. Conserv.*, **58**, 50-57, 2013.

24. Corcione C.E., Simone D.N., Santarelli M.L., and Frigione M., Protective Properties and Durability Characteristics of Experimental and Commercial Organic Coatings for the Preservation of Porous Stone, *Prog. Org. Coat.*, **103**, 193-203, 2017.
25. Chaverdi A.A., Callieri P., Tabasso M.L., and Lazzarini L., The Archaological Site of Persepolis (IRAN): Study of the Finishing Technique of the Bas-Reliefs and Architectural Surfaces, *Archaeometry,* **58**, 17-34, 2016.
26. Ershad–Langroudi A., Mai C., Vigier G., and Vassoille R., Hydrophobic Hybrid Inorganic–Organic Thin Film Prepared by Sol–Gel Process for Glass Protection and Strengthening Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2387–2393, 1997.
27. Sierra-Fernandez A., Gomez-Villalba L.S., Rabanal M.E., and Fort R., New Nanomaterials for Applications in Conservation and Restoration of Stony Materials: A Review, *Mater. Construcc.*, **67**, 107-125. 2017.
28. Shekofteh A., Oudbashi O., Bakrani M., Siapoosh M., and Siapoosh B., Study and Consolidation of limestone in Sangnavashteh of Khorramabad, *Restor. Archit. Iran*, **3**, 99-116, 2013.
29. D'Amato R., Spizzichino V., Caneve L., Bonfigli F., Giancristofaro C., and Persia F., Nanomaterials for Conservation of Artistic Stones: Performance and Removal Tests by Laser Cleaning, *J. Nano Res.*, **46**, 225-233, 2017.
30. Petronella F., Truppi A., Ingrosso C., Placido T., Striccoli M., Curri M. L., Agostiano A., and Comparelli R., Nanocomposite Materials for Photocatalytic Degradation of Pollutants, *Catal. Today,* **281**, 85-100, 2017.
31. Zarzuela R., Carbú M., Gil M.A., Cantoral J.M., and Mosquera M.J., CuO/SiO_2 Nanocomposites: A Multifunctional Coating for Application on Building Stone, *Mater. Des.*, **114**, 364-372, 2017.
32. Colonna M., Gentilini C., Praticò F., and Ubertini F., Surface Treatments for Historical Constructions Using Nanotechnology, *Key Eng. Mater.,* **624**, 313-321, 2015.
33. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., and Rahimi A., Photocatalyst Nanocomposite Hybrid Coatings Based on TiO_2-SiO_2 Core/Shell Nanoparticles: Preparation and Investigation of Weathering and Corrosion Resistance, *J. Color Sci. Technol.*, **3**, 151-164, 2013.
34. Favaro M., Mendichi R., Ossola F., Russo U., Simon S., Tomasin P., and Vigato P.A., Evaluation of Polymers for Conservation Treatments of Outdoor Exposed Stone Monuments. Part II: Photo-Oxidative and Salt-induced Weathering of Acrylic–Silicone Mixtures, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 335-351, 2007.
35. Kapridaki C. and Maravelaki-Kalaitzaki P., TiO_2–SiO_2–PDMS Nanocomposite Hydrophobic Coating with Self-Cleaning Properties for Marble Protection, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 400-410, 2013.
36. Mosquera M.J., Santos D.M.d.L., and Rivas T., Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration, *Langmuir*, **26**, 6737-6745, 2010.
37. D'Arienzo L., Scarfato P., and Incarnato L., New Polymeric Nanocomposites for Improving the Protective and Consolidating Efficiency of Tuff Stone, *J. Cul. Herit.*, **9**, 253-260, 2008.
38. Luo Y., Xiao L., and Zhang X., Characterization of TEOS/PDMS/HA Nanocomposites for Application as Consolidant/Hydrophobic Products on Sandstones, *J. Cul. Herit.*, **16**, 470-478, 2015.
39. Hansen E., Doehne E., Fidler J., Larson J., Martin B., Matteini M., Rodriguez-Navarro C., Pardo E.S., Price C., Tagle A.D., Teutonico J.M., and Weiss N., A Review of Selected Inorganic Consolidants and Protective Treatments for Porous Calcareous Materials, Studies in Conservation, *Rev. Conserv.*, **48**, 13-25, 2003.
40. Borsoi G., Lubelli B., Hees R.V., and Veiga R., A. Santos, Understanding the Transport of Nanolime Consolidants within Maastricht Limestone, *J. Cul. Herit.*, **18**, 242–249, 2016.
41. Dei L. and Salvadori B., Nanotechnology in Cultural Heritage Conservation: Nanometric Slaked Lime Saves Architectonic and Artistic Surfaces from Decay, *J. Cul. Herit.*, **7**, 110-115, 2006.
42. Rodriguez-Navarro C., Suzuki A., and Ruiz-Agudo E., Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation, *Langmuir*, **29**, 11457-11470, 2013.
43. Aslanidou D., Karapanagiotis I., and Panayiotou C., Tuning the Wetting Properties of Siloxane-Nanoparticle Coatings to Induce Superhydrophobicity and Superoleophobicity for Stone Protection, *Mater. Des.*, **108**, 736-744, 2016.
44. Tesser E., Antonelli F., Sperni L., Ganzerla R., and Maravelaki N.P., Study of the Stability of Siloxane Stone Strengthening Agents, *Polym. Degrad. Stab.,* **110**, 232-240, 2014.
45. Ershad-Langroudi A. and Sadat-Shojai M., Siloxane-Based

Coatings as Potential Materials for Protection of Brick-Made Monuments, *J. Color Sci. Technol.*, **3**, 177-187, 2009.

46. Sablier M. and Chapoulie R., Art and Cultural Heritage-Where Analytical Sciences Contribute to Preserve Our Heritage, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24**, 2135-2137, 2017.
47. Aslanidou D., Karapanagiotis I., and Panayiotou C., Superhydrophobic, Superoleophobic Coatings for the Protection of Silk Textiles, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 44-52, 2016.
48. Karapanagiotis I., Grosu D., Aslanidou D., and Aifantis K.E., Facile Method to Prepare Superhydrophobic and Water Repellent Cellulosic Paper, *J. Nanomater*., **2015**, 1-9, 2015.
49. Mohammadi F. and Ershad-Langroudi A., Structural Characteristics and Corrosion Behavior of Acrylic/Silica Nanocomposite Coatings, *Adv. Mat. New Coat. (AMNC)*, **9**, 643-652, 2014.
50. Mohammadi F. and Ershad-Langroudi A., Study of the Effect of Silica Nanoparticles on the Conservative Properties of Acrylic Coatings, *J. Adv. Mat. Tech.*, **2**, 69-78, 2013.
51. Al-Dosari M.A., Darwish S.S., Adam M.A., Elmarzugi N.A., Al-Mouallimi N., and Ahmed S.M., $Ca(OH)_2$ Nanoparticles Based on Acrylic Copolymers for the Consolidation and Protection of Ancient Egypt Calcareous Stone Monuments, *J. Phys.: Conference Series*, **829**, 1-8, 2017.
52. Alessandrini G., Toniolo L., and Colombo C., Partially Fluorinated Acrylic Copolymers as Coating for Calcareous Stone Materials, *Stud. Conserv*., **45**, 1-6, 2000.
53. Toniolo L., Della Volpe C., Brugnara M., and Poli T., Partially Fluorinated Acrylic Copolymers as Coatings for Stone Protection: Characterization and Surface Properties, *MRS Proceedings*, Cambridge University, **712**, II3-3, 2002.
54. Fricker A.L., *The Conservation of Polymeric Materials in Museum Collections Using Advanced Surface Science and Surface Analysis Techniques*, PhD Thesis, Imperial College London, Summer 2016.
55. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., Rahimi A., and Pournamdari E., Photocatalytic Coating Using Titania-Silica Core/Shell Nanoparticles*, Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat*, **2**, 407-422, 2013.
56. Zare-Hossein-abadi D., Ershad-Langroudi A., Rahimi A., and Afsar S., Photo-Generated Activities of Nanocrystalline TiO_2Thin Films, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, **20**, 250-257, 2010.
57. Zare-Hossein-abadi D., Ershad-Langroudi A., and Rahimi A., Preparation of Anatase Nanoparticles Thin Film Coatings by Sol-Gel Method at Low Temperature and Investigation of Their Photocatalytic Activities, *J. Color Sci. Technol,* **3,** 121-129, 2009.
58. Ershad-Langroudi A., Abdollahi H., and Rahimi, A., Mechanical Properties of Sol–Gel Prepared Nanocomposite Coatings in the Presence of Titania and Alumina-Derived Nanoparticles, *Plast. Rubber Compos.*, **46**, 25-34, 2017.
59. Ershad-Langroudi A., Zare D., and Rahimi A., Effect of Ceria and Zirconia Nanoparticles on Mechanical Behavior of Nanocomposite Hybrid Coatings, *Polym. Sci. Series A*, **3**, 425-436, 2017.
60. Baianlu S., Rahimi A., and Ershad-Langroudi A., Preparation and Characterization of Antistatic Silica-Based Nanocomposite Coating via Sol-Gel Process, *J. Color Sci. Technol.,***7,** 215-222, 2013.
61. Jafari M., Rahimi A., Shokrolahi P., and Ershad-Langroudi A., Synthesis of Antistatic Hybrid Nanocomposite Coatings Using Surface Modified Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles, *J. Coat. Tech. Res.*, **11**, 587-593, 2014.
62. Fallahah M., Rabiee A., Ghashghaee M., and Ershad-Langroudi A., Enhanced Procedure for Fabrication of an Ultrahydrophobic Aluminum Alloy Surface Using Fatty Acid Modifiers, *Phys. Chem. Res.*, **5**, 339-357, 2017.
63. Ershad-Langroudi A. and Rahimi A., Effect of Ceria and Zirconia Nanoparticles on Corrosion Protection and Viscoelastic Behavior of Hybrid Coatings, *Iran. Polym. J.*, **4**, 267-276, 2014.
64. Zandi-Zand R., Ershad-Langroudi A., and Rahimi A., Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection of 1050 Aluminum Alloy, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 1307-1311, 2005.
65. Zandi-Zand R., Ershad-Langroudi A., and Rahimi A., Silica Based Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection. *Prog. Org. Coat.*, **53**, 286-291, 2005.
66. Dong J., Wang Q., Zhang Y., Zhu Z., Xu X., Zhang J., and Wang A., Colorful Superamphiphobic Coatings with Low Sliding Angles and High Durability Based on Natural Nanorods, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 1941-1952, 2017.
67. Striani R., Corcione C.E., Muia G.D.A., and Frigione M., Durability of a Sunlight-Curable Organic–Inorganic Hybrid Protective Coating for Porous Stones in Natural and Artificial Weathering Conditions, *Prog. Org. Coat.*, **101**, 1-14, 2016.
68. Kronlund D., Lindén M., and Smått J.H., A Sprayable

Protective Coating for Marble with Water-Repellent and Anti-Graffiti Properties, *Prog. Org. Coat.*, **101**, 359-366, 2016.

69. Xue C.H., Shun-Tian J., Jing Z., and Jian-Zhong M., Large-area Fabrication of Superhydrophobic Surfaces for Practical Applications: An Overview, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 033002, 2010, DOI: 10.1088/1468-6996/11/3/033002.
70. Haas K.H., Amberg-Schwab S., Rose, K., and Schottner G., Functionalized Coatings Based on Inorganic–Organic Polymers (ORMOCERAs) and Their Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Films, *Surf. Coat. Technol.,* **111**, 72-79, 1999.
71. London Bombings Memorial Defaced-Anti-Blair Graffiti Ninth Anniversary Terrorist Attack,1455577, www.ibtimes.co.uk, Available Online July 2017.
72. Brugnara M., Degasperi E., Della Volpe C., Maniglio D., Penati A., Siboni S., Toniolo L., Poli T., Invernizzi S., and Castelvetro V., The Application of the Contact Angle in Monument Protection: New Materials and Methods, *Colloids Surf. A*, **241**, 299-312, 2004.
73. Mazzola M., Frediani P., Bracci S., and Salvini A., New Strategies for the Synthesis of Partially Fluorinated Acrylic Polymers as Possible Materials for the Protection of Stone Monuments, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1995-2003, 2003.
74. Yoshida N., Yuu A., Hiroaki S., Kazuyuki T., Hisashi O., Toshiya W., Kazuhito H., and Akira N., Preparation and Water Droplet Sliding Properties of Transparent Hydrophobic Polymer Coating by Molecular Design for Self-Organization, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* **31**, 195-199, 2004.
75. Monde T., Hiroyuki F., Fujito N., Toshinobu Y., and Takeo K., Preparation and Surface Properties of Silica-Gel Coating Films Containing Branched-Polyfluoroalkylsilane, *J. Non-Cryst. Solids*, **246**, 54-64, 1999.
76. Sheen Y.C., Chang W.H., Chen W.C., Chang Y.H., Huang Y.C., and Chang F.C., Non-fluorinated Superamphiphobic Surfaces Through Sol–Gel Processing of Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 63-68, 2009.
77. Pantoja M., Abenojar J., and Martinez M. A., Influence of the Type of Solvent on the Dvelopment of Superhydrophobicity from Silane-Based Solution Containing Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **397**, 87-94, 2017,
78. Eduok U., Faye O., and Szpunar J., Recent Developments and Applications of Protective Silicone Coatings: A Review of PDMS Functional Materials, *Prog. Org. Coat.*, **111**, 124-163, 2017.
79. Vilcnik A., Jerman I., Šurca Vuk A., Kozelj M., Orel B., Tomšič B., Simončič B., and Kovac J., Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics, *Langmuir*, **25**, 5869-5880, 2009.
80. Warrick E.L., Pierce O.R., Polmanteer K.E., and Saam J.C., Silicone Elastomer Developments 1967-1977, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 437-525, 1979.
81. Sathyanarayana M.N. and Yaseen M., Role of Promoters in Improving Adhesions of Organic Coatings to a Substrate, *Prog. Org. Coat.* **26**, 275-313, 1995.
82. Sanchez C., Belleville P., Popall M., and Nicole L., Applications of Advanced Hybrid Organic–Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 696-753, 2011.
83. Sanchez C., Julián B., Belleville P., and Popall M., Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559-3592, 2005.
84. *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives,* Altavilla C. and Ciliberto E. (Eds), CRC, Taylor and Francis Group, Chapt. 1 and 2, 2016.
85. Zielecka M. and Bujnowska E., Silicone-containing Polymer Matrices as Protective Coatings: Properties and Applications, *Prog. Org. Coat.*, **55**,160-167, 2006.
86. Ingrosso C., Corcione C.E., Striani R., Comparelli R., Striccoli M., Agostiano A., Curri M.L., and Frigione M., UV-Curable Nanocomposite Based on Methacrylic-Siloxane Resin and Surface-Modified TiO_2 Nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15494-15505, 2015.
87. Corcione C.E., Striani R., and Frigione M., Sunlight Curable Hybrid Organic–Inorganic Methacrylic-Based Coatings: Analysis of the Cure Mechanism and Functional Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 167-175, 2015.
88. Corcione C.E., Manno R., and Frigione M., Sunlight Curable Boehmite/Siloxane-Modified Methacrylicnano-Composites: An Innovative Solution for the Protection of Carbonate Stones, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 222-232, 2016.
89. Bescher E., Pique F., Stulik D., and Mackenzie J.D., Long-Term Protection of the Last Judgment Mosaic in Prague, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* **19**, 215-218, 2000.
90. Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto C., and Baglioni P., Colloidal Particles of $Ca(OH)_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes. *Langmuir*, **17**, 4251-4255, 2001.

91. Baglioni P., Chelazzi D., Giorgi R., and Poggi G., Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification, *Langmuir*, **29**, 5110-5122, 2013.
92. Baglioni P., Giorgi R., and Dei, L. Soft Condensed Matter for the Conservation of Cultural Heritage, *C. R. Chimie*, **12**, 61-69, 2009.
93. Baglioni P. and Giorgi R., Soft and Hard Nanomaterials for Restoration and Conservation of Cultural Heritage, *Soft Mat.*, **2**, 293-303, 2006.
94. Giorgi R., Dei L., and Baglioni P., A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol, *Stud. Conserv.*, **45**, 154-161, 2000.
95. Chelazzi D., Poggi G., Jaidar Y., Toccafondi N., Giorgi R., and Baglioni P., Hydroxide Nanoparticles for Cultural Heritage: Consolidation and Protection of Wall Paintings and Carbonate Materials. *J. Colloid Interface Sci.*, **392**, 42-49, 2013.
96. Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto C., and Baglioni P., Stable Dispersions of $Ca(OH)_2$ in Aliphatic Alcohols: Properties and Application in Cultural Heritage Conservation, Koutsoukos P.G. (Ed.), Trends in Colloid and Interface Science XV. *Progress in Colloid and Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, **118**, 68-72, 2001.
97. Giorgi R., Ambrosi M., Toccafondi N., and Baglioni P., Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, *Chem. A Europ. J.*, **16**, 9374-9382, 2010.
98. Giorgi R., Baglioni M., Berti D., and Baglioni P., New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 695-704, 2010.
99. Carretti E., Dei L., Baglioni P., and Weiss R.G., Synthesis and Characterization of Gels from Polyallylamine and Carbon Dioxide as Gellant, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5121-5129, 2003.
100. Baglioni P., Dei L., Piqué F., Sarti G., and Ferroni E., New Autogenous Lime-Based Grouts Used in the Conservation of Lime-Based Wall Paintings, *Stud. Conserv.*, **42**, 43-54, 1997.
101. Baglioni P., Vargas R.C., Chelazzi D., Gonzàlez M.C., Desprat A., and Giorgi R., The Maya Site of Calakmul: In Situ Preservation of Wall Paintings and Limestone Using Nanotechnology, *Stud. Conserv.*, **51**, 162-169, 2006.
102. Carretti E., Dei L., Weiss R.G., and Baglioni P., A New Class of Gels for the Conservation of Painted Surfaces, *J. Cultur. Herit.*, **9**, 386-393, 2008.
103. Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B.H., Angelova L.V., Baglioni P., and Weiss R.G., New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 751-760, 2010.
104. Carretti E., Chelazzi D., Rocchigiani G., Baglioni P., Poggi G., and Dei L., Interactions Between Nanostructured Calcium Hydroxide and Acrylate Copolymers: Implications in Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, **29**, 9881-9890, 2013.
105. Baglioni P., Dei L., Carretti E., and Giorgi R., Gels for the Conservation of Cultural Heritage, *Langmuir*, **25**, 8373-8374, 2009.
106. Bonelli N., Chelazzi D., Baglioni, M., Giorgi R., and Baglioni P., Confined Aqueous Media for the Cleaning of Cultural Heritage: Innovative Gels and Amphiphile-Based Nanofluids, Dillmann P., Bellot-Gurlet L., and Nenner I. (Eds.), *Nanosci. Cult. Herit.,* 283-311, Atlantis, 2016.
107. Baglioni P., Carretti E., Chelazzi D., Dei L., Giorgi R., Grassi S., Macherelli A., and Salvadori B., 2A - Colloidal Science and Nanotechnology for Cultural Heritage Conservation, http://www.researchgate.net/publication/238766767, Available Online July 2013.
108. Giorgi R., Bozzi C., Dei L., Gabbiani C., Ninham B.W., and Baglioni P., Nanoparticles of $Mg(OH)_2$: Synthesis and Application to Paper Conservation, *Langmuir*, **21**, 8495-8501, 2005.
109. Giorgi R., Chelazzi D., and Baglioni P., Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation, The Deacidification of the Vasa Warship, *Langmuir*, **21**, 10743-10748, 2005.
110. Poggi G., Giorgi R., Toccafondi N., Katzur V., and Baglioni P., Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper, *Langmuir*, **26**, 19084-19090, 2010.
111. Giorgi R., Dei L., Schettino C., and Baglioni P., A New Method for Paper Deacidification Based on Calcium Hydroxide Dispersed in Nonaqueous Media, *Stud. Conserv.*, **47**, 69-73, 2002.
112. Poggi G., Toccafondi N., Melita L.N., Knowles J.C., Bozec L., Giorgi R., and Baglioni P., Calcium Hydroxide Nanoparticles for the Conservation of Cultural Heritage: New Formulations for the Deacidification of Cellulose-Based Artifacts, *Appl.*

Phys. A, **114**, 685-693, 2014.

113. Poggi G., Giorgi R., Mirabile A., Xing H., and Baglioni P., A Stabilizer-Free Non-Polar Dispersion for the Deacidification of Contemporary Art on Paper, *J. Cult. Herit*., **26**, 44-52, 2017.
114. Andriulo F., Giorgi R., Steindal C.C., Kutzke H., Braovac S., and Baglioni P., Hybrid Nanocomposites Made of Diol-Modified Silanes and Nanostructured Calcium Hydroxide. Applications to Alum-treated Wood, *Pure Appl. Chem.*, **89**, 29-39, 2017.
115. Taghiyari H.R., Kalantari A., and Ershad-Langroudi A., Effects of Wollastonite Nanofibers on Biological Resistance of Historical Paper Against *Aspergillus Niger*, *Lignocellulose*, **3**, 111-118, 2014.