Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 32, No. 1, 15-29
April-May 2019
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1632

Effects of Adding Nanosilica on Acrylic and Siloxane Hydrophobic Coatings to Protect Calcite Stones

Amir Ershad-Langroudi[1*] and Nasim Azadi[1,2]

1. Department of Color and Surface Coating, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Postal Code 1651153311, Tehran, Iran

Received: 15 May 2018, accepted: 13 February 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Both acrylic and siloxane polymers show good water-repellency when applied on the surface of mineral materials, such as bricks and stones. This property makes them an option to protect the porous surfaces of mineral, such as stone artworks. Another advantage of using these polymers is their water-based feature and biodegradability.

Methods: In this study, substrate was selected from calcium carbonate rocks of the stone artworks of Persepolis. By adding silica nanoparticles to acrylic and siloxane polymers, changes in the properties of coatings, applied on the surface of the mineral substrate, were investigated. For this purpose, the samples were subjected to various experimental tests, such as water absorption at different time intervals, color changes resulted from accelerated aging, hydrophobic behavior study using contact angle measurement, hardness test and TGA. Morphology and surface area of coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM). Characterization of these materials was done by various analysis methods.

Findings: The effectiveness of acrylic and siloxane polymers alone and also in comparison with each other and after adding nanosilica was evaluated by different tests. This study showed that the addition of silica particles to both polymers improved surface hydrophobic properties. In addition, the silica nanoparticles altered the surface morphology of the coating and increased surface roughness. In addition, silica nanoparticles improved the stability of coatings against accelerated aging conditions, resulting in less color changes after aging. The increase in nanosilica content also increased the average hardness and the thermal resistance of both polymer coatings.

Keywords:
stone,
acrylic and siloxane copolymer,
nanoparticles,
silica,
water repellent

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

Please cite this article using:
Ershad-Langroudi A. and Azadi N., Effects of Adding Nanosilica on Acrylic and Siloxane Hydrophobic Coatings to Protect Calcite Stones, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 15-29, 2019.

مقاله پژوهشی

آثار افزودن نانوسیلیکا بر پوشش‌های آب‌گریز آکریلی و سیلوکسانی برای محافظت از سنگ‌های کلسیتی

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ودوم، شماره ۱،
صفحه ۲۹-۱۵، ۱۳۹۸
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/jipst.2019.1632

امیر ارشاد لنگرودی[1*]، نسیم آزادی[1،2]

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ و روکش‌های سطح، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵
۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۱۶۵۱۱۵۳۳۱۱

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴

چکیده

فرضیه: دو نوع پلیمر آکریلی و سیلوکسانی عملکرد خوبی در دفع آب از سطح ماده معدنی مانند سنگ دارند. این خاصیت سبب می‌شود، آن‌ها گزینه‌های مطرح برای حفاظت از سطوح متخلخل معدنی مانند سطح آثار سنگی باشند. مزیت دیگر استفاده از این کوپلیمرها، آب‌پایه بودن و زیست‌تخریب‌پذیری آن‌هاست.

روش‌ها: در این مطالعه، سنگ‌های کلسیم کربنات برای بستر استفاده شدند. با اضافه‌کردن نانوذرات سیلیکا به دو نوع پلیمر آکریلی و سیلوکسانی، تغییر خواص پوشش‌ها بر سطح ماده معدنی بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها با آزمون‌های مختلف نظیر جذب آب در زمان‌های مختلف، تغییر رنگ در اثر پیرسازی شتاب‌یافته، بررسی رفتار آب‌گریزی با اندازه‌گیری زاویه تماس، سختی‌سنجی و گرماوزن‌سنجی (TGA) بررسی شدند. شکل‌شناسی و سطح مقطع پوشش‌ها با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) مطالعه شد. شناسایی این مواد با آزمون‌های مختلف انجام شد.

یافته‌ها: کارایی دو پلیمر آکریلی و سیلوکسانی به‌تنهایی و نیز در مقایسه با هم و پس از افزودن نانوسیلیکا با آزمون‌های مختلف ارزیابی شد. این مطالعه نشان داد، افزودن ذرات سیلیکا به هر دو پلیمر خواص آب‌گریزی سطح را بهبود می‌بخشد. همچنین، نانوذرات سیلیکا، شکل‌شناسی سطح پوشش را تغییر داده و باعث افزایش زبری سطح می‌شوند. افزون بر این، نانوذرات سیلیکا پایداری پوشش‌ها را در برابر شرایط پیرسازی شتاب‌یافته، بهبود می‌بخشند و سبب تغییرات رنگ کمتری پس از پیرسازی می‌شوند. همچنین، افزایش نانوذرات سیلیکا میانگین سختی اندازه‌گیری‌شده در هر دو نوع پوشش پلیمری را افزایش داده و سبب افزایش مقاومت گرمایی پوشش‌ها نیز می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

سنگ،
کوپلیمر آکریلی سیلوکسانی،
نانوذرات،
سیلیکا،
دافع آب

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

مقدمه

آثار تاریخی و هنری که در فضای باز بدون پوشش مناسب نسبت به محیط پیرامون قرار گرفته‌اند، به توجه ویژه حفاظتی نیاز دارند تا فرایند تخریب آن‌ها متوقف یا حداقل شود [۳-۱]. این آثار به‌عنوان میراث ملی پیشینه تاریخی و نیز ارزش جهانی دارند. در ایران آثار تاریخی سنگی به‌جای مانده از تمدن کهن این سرزمین مانند تخت جمشید، پاسارگارد و بیستون در معرض انواع تخریب‌ها قرار دارند که از جمله این موارد می‌توان به رشد و گسترش شهرها و کارخانجات صنعتی اشاره کرد. قرارگیری بسیاری از این آثار در معرض آلودگی هوا، گازهای آلاینده و ریزگردها، رشد جلبک‌ها و خزه‌ها و بارش باران‌های اسیدی می‌تواند آسیب‌های فراوان به آثار تاریخی سنگی وارد کند که اکثر آن‌ها نیز در محوطه‌های باز قرار گرفته‌اند [۶-۴].

از دلایل دیگر تخریب آثار تاریخی، کیفیت مواد تشکیل‌دهنده آن‌هاست [۷،۸]. برای مثال، سنگ‌های کلسیتی (کلسیم کربنات) مقاومت کمی در برابر باران‌های اسیدی دارند. افزون بر این می‌توان به رویش‌های زیستی، شکست و تخریب سنگ‌ها ناشی از تغییرات دما و رطوبت طی شب و روز و فصل‌های مختلف سال اشاره کرد که این عوامل می‌توانند سبب شوره‌زدن، ترک‌خوردن، ایجاد پوسته‌های سیاه، تجزیه و تخریب سنگ‌ها شوند [۱۱-۹].

برای حفاظت و نگه‌داری آثار تاریخی و فرهنگی، محدوده گسترده‌ای از پوشش‌های پلیمری مطالعه شدند [۱۳-۱۱]. از میان پوشش‌های پلیمری، پوشش‌های بر پایه پلیمرهای آکریلی، به دلیل کارایی زیاد آن‌ها به‌طور گسترده در فضای باز استفاده می‌شوند [۱۶-۱۴].

افزون بر پلیمرهای آکریلی، استفاده از آلکوکسی‌سیلان‌ها و سیلوکسان‌ها [۱۹-۱۷] و پلیمرهای فلوئوردار [۲۲-۲۰] در سال‌های اخیر برای حفاظت از آثار تاریخی بسیار رایج شدند. از این میان، پوشش‌های بر پایه آلکوکسی‌سیلان‌ها به‌دلیل وجود ساختار زنجیر سیلیکونی در این پلیمر معدنی، با ترکیبات سیلیکاتی سنگ سازگارتر بوده و همواره مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۵-۲۳]. برای بهبود خواص پوشش، ذرات معدنی مانند سیلیکا، تیتان، هیدروکسی آپاتیت با ابعاد میکرو یا نانو به پلیمر افزوده می‌شوند [۲۹-۲۷]. پوشش‌های سیلوکسانی به‌راحتی می‌توانند فیلم‌های لایه نازک و شفاف تشکیل دهند و بدون ایجاد آثار نامطلوب روی آثار تاریخی سنگی، خشتی و آجری استفاده شوند. همچنین در اثر پیری و تجزیه گرمایی بخش آلی پلیمر به مرور زمان تجزیه شده اما به علت پایداری گرمایی ذرات سیلیکا، آن‌ها به صورت جزء معدنی باقی می‌مانند [۳۲-۳۰].

کوپلیمرهای آکریلی از ابتدای دهه ۱۹۶۰ به شکل گسترده به‌عنوان پوشش سطحی در مواد معدنی متخلخل استفاده شدند. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد، کاربرد پلیمرهای آکریلی به‌تنهایی گزینه چندان مناسبی برای استحکام‌بخشی آثار تاریخی نیست. زیرا، امکان جداشدن لایه‌های سطحی و پوسته‌شدن در اثر نفوذپذیری نامناسب وجود دارد [۳۳،۳۴]. با وجود این، پلیمرهای آکریلی اصلاح‌شده با نانوذرات معدنی خواص خوبی شامل شفافیت، پایداری گرمایی و چسبندگی نشان داده‌اند [۳۵،۳۶]. از جدیدترین پلیمرهایی که امروزه برای محافظت از بناهای سنگی استفاده می‌شوند، پلیمرهای آکریلی همراه با نانوذرات سیلیکا با مقدار جزئی فلوئور است. نقش فلوئور در اینجا پایداری پوشش محافظ در برابر اکسایش نوری است و این به‌دلیل پایداری زیاد پیوندهای C-F در مقایسه با پیوندهای C-H در پوشش محافظ در برابر اکسایش نوری است [۳۷،۳۸].

مونومرهای آلکوکسی‌سیلان‌ها با آب واکنش داده و سیلیس یا آلکیل سیلوکسان تشکیل می‌دهند. در فرایند استحکام‌بخشی، آلکیل پلی‌سیلوکسان در واکنش پلیمرشدن از آلکوکسی‌سیلان‌ها تشکیل شده و با ایجاد پیوندهای کووالانسی سبب استحکام‌بخشی سنگ‌ها می‌شوند. گرانروی آلکوکسی‌سیلان‌ها را می‌توان با حلال تنظیم کرد [۱۳،۳۴،۳۹].

در این پژوهش، هدف بررسی امکان استفاده از نانوذرات سیلیکا در کوپلیمرهای آکریلی و نیز سیلوکسانی بر سطح سنگ‌های کلسیتی به منظور افزایش کارایی این پوشش‌ها در حفاظت و آب‌گریزی بناهای تاریخی ساخته‌شده از سنگ بود. نوآوری این مطالعه، بررسی و مقایسه کوپلیمرهای آکریلی و سیلوکسانی آب‌پایه و بررسی خواص آن‌ها در اثر افزودن نانوذرات سیلیکاست که بر اساس مطالعات انجام‌شده تاکنون گزارشی در این باره منتشر نشده است. در این مطالعه، اثر پوشش‌های اصلاح‌شده در مقایسه با هم و نیز نسبت به کوپلیمر خالص، بر خواص مختلف بستر نمونه‌های سنگی درنظر گرفته شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از کوپلیمر آکریلی و سیلوکسانی با نام‌های تجاری Protect Guard و Imper Guard SF ساخت شرکت Guard Industry فرانسه استفاده شد. مطابق کالانمای (catalog) شرکت، Protect Guard که با اختصار PG در این مطالعه نشان داده شده، از نوع کوپلیمر آکریلی در فاز آبی (حلال آب) با VOC<۲۰g/L و Imper Guard SF که با اختصار SF نشان داده شده است، مخلوط سیلیکونات، سیلیکات و سیلان در فاز آبی (حلال آب) با VOC<۱g/L است. نانوذرات

سیلیکای پودرشده (Glass Flake, GF) از شرکت Glass Flake تهیه شدند. مطابق اطلاعات شرکت، ترکیب شیمیایی آن ٪۷۰-۶۴ SiO_2 با چگالی ظاهری ۰/۰۱۵ g/cm^3، ضریب شکست ۱/۵۲ و ضخامت عددی ورقه‌های سیلیکای ۳۵۰ nm با اصلاح سطحی سازگارکننده سیلانی متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان است. مشخصات پلیمرهای تجاری و نانوذرات سیلیکای استفاده‌شده در کالانماهای شرکت داده شده است [۴۰،۴۱]. اتانول از شرکت Merck خریداری و استفاده شد.

بسترهایی که روی آن‌ها عملیات پوشش‌دهی انجام شد، شامل قطعه‌سنگ‌های تهیه‌شده از محوطه تاریخی تخت‌جمشید واقع در استان فارس بوده که از جنس مشابه آثار تاریخی ساخته‌شده در تخت جمشید اما فاقد ارزش تاریخی بودند. برای آزمون‌های سختی‌سنجی از بستر شیشه معدنی تخت استفاده شد که روی آن‌ها عملیات پوشش‌دهی انجام شده بود.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ابتدا درصد جامد پلیمر حل‌شده در نمونه‌های محلول پلیمری تعیین شد. برای این کار، به علت اینکه آب، حلال هر دو ترکیب پلیمری یعنی محلول‌های پلیمری آکریلی و سیلوکسانی استفاده‌شده است (یعنی هر دو در آب حل شدند)، مقدار مشخصی از آن‌ها داخل دو بشر جداگانه ریخته شد و درون گرم‌خانه با دمای ۱۱۰±۵°C قرار گرفتند تا آب آن تبخیر شود. پس از سردشدن، نمونه‌ها وزن و وزن پلیمر حل‌شده در هر نمونه تعیین شد. سپس، به نسبت ٪۱۰ وزنی درصد جامد پلیمر، نانوذرات سیلیکا به محلول پلیمر اضافه شد و به‌مدت ۱۰ min درون دستگاه فراصوت‌دهی HD 3200 با توان ٪۷۰ قرارگرفت. سپس روی سنگ پوشش داده شد. بسترهای سنگی و شیشه‌ای استفاده‌شده در این مطالعه سنگ‌های مکعبی با ابعاد ۲×۲ cm^2 و نمونه سنگ‌های به شکل ورقه‌ای برش‌خورده از نمونه اصلی سنگ و شیشه‌های تخت ۱۰×۱۰ cm^2 بودند.

پیش از اعمال پوشش روی آثار تاریخی باید فرایند پاک‌سازی انجام شود تا سطح اثر عاری از هرگونه آلودگی و ذرات غبار باشد. این فرایند با روش‌های مختلف انجام می‌شود [۱۳]. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا سطح نمونه‌ها با به‌کارگیری آب و پارچه از ذرات و گردوغبار پاک شدند. سپس، از اتانول برای شست‌وشوی سطح آن‌ها و اطمینان از فرایند پاک‌سازی استفاده شد. نمونه‌های شسته‌شده درون گرم‌خانه به‌مدت ۲۴ h قرار گرفته و پس از آن تا رسیدن به دمای تعادل درون خشکانه قرار داده شدند. وزن‌سنجی تا رسیدن وزن نمونه‌ها به مقدار ثابت باید تکرار شود (دو وزن متوالی نباید بیشتر از ٪۱وزنی اختلاف داشته باشند). سپس، به‌کمک قلم‌موی تمیز سنگ‌ها با نمونه‌های پلیمری اصلاح‌شده با نانودرات سیلیکا و اصلاح‌نشده، پوشش یافتند و به‌مدت ۴۸ h در دمای معمولی قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. اعمال پوشش روی سنگ‌ها در مقیاس‌های کوچک می‌تواند با روش‌های مختلف پوشش‌دهی نظیر فیلم‌کش، غوطه‌وری یا قلم مو انجام شود. اما، برای اینکه نتایج قابل مقایسه برای کاربرد در مقیاس بزرگ‌تر باشد، از روش قلم‌مو استفاده شد [۳۱].

آزمون جذب آب

ابتدا سنگ‌ها وزن شدند. سپس، درون بشر بزرگ دارای آب مقطر با ارتفاع ۲ cm در بالای نمونه قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از گذشت زمان‌های مختلف (۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۱۴۴۰، ۲۸۸۰ و ۴۳۲۰ min) از شروع آزمون دوباره وزن شدند (برای هر بار وزن‌کردن ابتدا آب سطحی آن‌ها گرفته و سپس وزن شد) [۳۱،۴۲].

مقدار جذب آب، مقدار آبی است که سنگ برحسب درصد وزن خشک خود جذب می‌کند. برای سنگ‌های ساختمانی مقدار جذب آب باید کم باشد. برای اندازه‌گیری مقدار جذب آب، وزن نمونه‌های پوشش‌یافته پس از غوطه‌وری در زمان‌های قیدشده در بالا ثبت و نتایج با نمونه شاهد مقایسه شده و مقدار جذب آب در هر مرحله از معادله (۱) محاسبه شد [۴۲،۴۳]:

$$W_{An} = \frac{M_n - M_o}{M_o} \times 100 \qquad (۱)$$

در این معادله، M_o وزن اولیه نمونه و M_n وزن نمونه در هر مرحله است. برای شناسایی ترکیب عناصر موجود در سنگ، آزمون XRD به‌کمک دستگاه پراش پرتو X مدل Philips Xpert Pro انجام شد. بدین منظور، نمونه باید کاملاً خشک و پودر باشد. ابتدا، ۳ g از لایه‌های سطح آن پودر و تبدیل به ذراتی با اندازه ۷۰ µm تا ۷۵ µm شدند. سپس، به‌کمک بست سیال روی شیشه پهن شدند تا در معرض پرتوهای X با طول‌موج ۵ Å تا ۷۰ Å قرار گیرند. در این روش از نمونه مدنظر پیکی تهیه می‌شود که ترکیب مواد تشکیل‌دهنده نمونه همراه با درصد آن‌ها را در ترکیب نشان می‌دهد.

برای مشاهده پراکنش نانوذرات، شکل‌شناسی پوشش، چگونگی تجمع عناصر و وجود سایر عناصر در پوشش از میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM-EDX مدل Vegall ساخت شرکت TESCAN مجهز به طیف‌سنج پرتو X با انرژی پاشنده استفاده شد. بدین منظور سنگ‌های پوشش‌یافته با ابعاد ۱×۱ cm به‌مدت ۸ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C قرار داده شدند تا نمونه‌ها کاملاً بدون آلودگی شوند. برای انجام آزمون، عملیات پوشش‌دهی با طلا و بهینه‌سازی با فلز

مس روی سنگ‌های پوشش‌یافته انجام و در دستگاه مدنظر قرار گرفت.

در ادامه، مقاومت پوشش تشکیل‌شده در برابر آثار هوازدگی و نفوذ آب و تغییرات ایجادشده در رنگ آن ارزیابی شد. بدین منظور، بسترهای پوشش‌یافته روی سنگ‌های ورقه‌ای‌شکل در دستگاه پیرسازی QUV/Spray مطابق با استاندارد ASTM G 154-06 قرار گرفتند. قطعات سنگ پوشش‌یافته درون دستگاه طوری قرارگرفتند که سمت پوشش‌یافته در معرض بخار آب با رطوبت و تابش پرتو فرابنفش باشد. این آزمون در دوره‌های متناوب تکرار شد. ابتدا، نمونه‌ها به‌مدت ۴ h در دمای ۵۰°C و رطوبت ۱۰۰٪ قرارگرفتند. سپس، به‌مدت ۴ h دما به ۶۰°C افزایش‌یافته و در معرض تابش پرتو فرابنفش قرارگرفتند. طی آزمون، دما به‌کمک محفظه و دمای محیط کنترل شد. لامپ استفاده‌شده از نوع B با طول‌موج ۳۱۳ nm و شدت ۹۶۳ w/m^2 بود. نمونه‌ها به‌مدت ۵۰۰ h درون دستگاه قرارگرفتند و آزمون‌های رنگ‌سنجی، اندازه‌گیری زاویه تماس و SEM-EDX روی آن‌ها انجام شد.

با اتمام کار استحکام‌بخشی و پوشش‌دهی پلیمر روی سنگ، با اندازه‌گیری زاویه تماس تغییرات آب‌گریزی سطح پیش و پس از آزمون پیرسازی بررسی شد. بدین منظور، از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس OCA 20 ساخت شرکت Dataphsics آلمان استفاده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس پوشش‌ها در دمای معمولی انجام شد. این روش با قراردادن قطره‌ای آب روی سطح پوشش‌یافته با استفاده از سرنگ میکرولیتر Hamilton و اندازه‌گیری زاویه تماس قطره انجام شد. سطوح پیش از هر آزمون با اتانول و آب مقطر یون‌زدوده تمیز شدند. برای اندازه‌گیری مقاومت گرمایی نمونه‌ها از گرماوزن‌سنج (TGA) ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۶۰۰°C در جو نیتروژن با سرعت ۱۰°C/min گرمادهی شدند. این آزمون روشی برای بررسی نحوه رفتار ماده در برابر گرماست. برای تعیین سختی سطح پوشش از نمونه‌های پوشش‌یافته روی شیشه استفاده شد. برای اندازه‌گیری سختی سطح از دستگاه سختی‌سنج مدل Electrometer 3034 استفاده شد که روی Perso2 تنظیم شده بود. نمونه‌ها در این آزمون روی شیشه با ابعاد ۱۰×۱۰ cm با فیلم‌کش متغیر کشیده و پس از خشک‌شدن برای هر نمونه پنج مرتبه اندازه‌گیری سختی تکرار شد.

نتایج و بحث

جذب آب نمونه‌های پوشش‌یافته

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، سرعت جذب آب در دقایق و ساعات اولیه نسبت به ساعات پایانی بسیار زیاد است. این موضوع نشان می‌دهد، سنگ حفره‌های بسیار ریزی دارد که این موجب

جدول ۱- میانگین داده‌های جذب آب برای نمونه‌های شاهد، آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) دارای نانوذرات سیلیکا و بدون آن‌ها (PG-GF و SF-GF).

Table 1. The average of water absorption data for control, acrylic (PG) and siloxane (SF) samples containing silica nanoparticles and without them (PG-GF and SF-GF).

T (min)	Sample code	Weight of sample after water absorption (g)				
		Control	PG	SF	PG-GF	SF-GF
0	M_0	54.830	50.882	58.002	61.058	62.812
5	M_1	54.870	50.909	58.002	61.060	62.819
10	M_2	54.880	50.919	58.017	61.062	62.828
20	M_3	54.891	50.923	58.030	61.064	62.830
60	M_4	54.898	50.934	58.033	61.070	62.837
120	M_5	54.906	50.940	58.036	61.073	62.840
180	M_6	54.916	50.950	58.046	61.075	62.842
1400 (1day)	M_7	5.312	50.98	58.088	61.076	62.843
2880 (2 days)	M_8	55.928	50.990	58.089	61.077	62.844
4320 (3 days)	M_9	56.903	50.992	58.090	61.077	62.844
Water absorption (%)*	W_{A9}	3.7	0.21	0.15	0.03	0.05

* After 3 days.

جذب آب بیشتر در آن شده است. در تمام نمونه‌های پوشش‌یافته در مقایسه با نمونه شاهد افزایش مقاومت در برابر جذب آب دیده می‌شود. این پوشش‌ها با نفوذکردن در حفره‌های سطحی، آن‌ها را پوشانده و جلوی ورود آب به داخل آن‌ها را می‌گیرند. همچنین، به‌دلیل ماهیت آب‌گریز این پوشش‌ها نسبت به ماده معدنی سنگ، مانع جذب آب می‌شوند. اگرچه هر دو نوع پلیمر آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) جذب آب کمتری نسبت به سنگ بدون‌پوشش پس از سه روز نشان دادند، اما همان‌طور که در ردیف آخر جدول ۱ دیده می‌شود، نمونه‌های پوشش‌یافته با پلیمر سیلوکسانی جذب آب کمتری نسبت به نمونه‌های آکریلی نشان می‌دهند. این رفتار می‌تواند به علت گروه‌های قطبی در ساختار پلیمر آکریلی و ساختار غیر قطبی پلیمر سیلوکسانی باشد (٪۰/۱۵ جذب آب برای پوشش سیلوکسانی در مقابل ٪۰/۲۱ جذب آب برای پوشش آکریلی). اضافه‌کردن ذرات سیلیکا نیز سبب افزایش آب‌گریزی پوشش و جذب آب کمتر در سنگ‌های پوشش‌یافته می‌شود. همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، هر دو نمونه آکریلی و سیلوکسانی اصلاح‌شده در برابر جذب آب پس از سه روز غوطه‌وری مقاومت بسیار خوبی نشان دادند.

شناسایی نوع سنگ با آزمون XRD

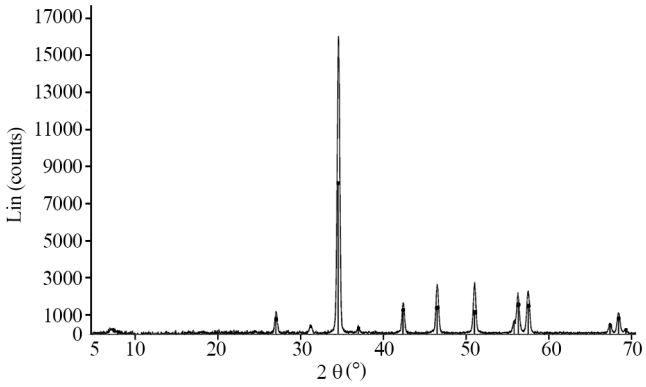
برای شناسایی نوع سنگ مدنظر برای پوشش‌دهی از آزمون XRD استفاده شد. در زاویه‌های خاصی برای ماده مجهول پیک‌های مختلفی ثبت شد و پس از تطابق آن‌ها با زاویه‌های مربوط به پیک‌های ماده معلوم، شناسایی شدند که در اینجا کلسیم کربنات بود. نتایج آزمون XRD در شکل ۱ نشان داده شده است و پیک‌های ماده معلوم کربنات کلسیم با مربع‌های توپر مشکی مشخص‌شدند. با تطبیق زاویه‌های پیک ماده مجهول با ماده معلوم مشخص شد، ماده مجهول همان کلسیم کربنات است.

مقایسه تغییر رنگ در اثر هوازدگی و پیرسازی

برای اندازه‌گیری تغییرات رنگ نمونه‌های پوشش‌یافته مطابق با استاندارد ASTM E313 پس از ۵۰۰ h آزمون هوازدگی از معادله (۲) استفاده شد:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2} \qquad (۲)$$

در این معادله، Δa، Δb و ΔL به ترتیب مقادیر اختلاف روی محورهای a Hunter، b و L هستند که به‌صورت میانگین برای نمونه‌ها پیش و پس از پیرسازی اندازه‌گیری شد [۴۴]. جدول ۲ این



شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نمونه سنگ.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of rock sample.

مقادیر را برای نمونه سنگ‌های پوشش‌یافته با کوپلیمرهای تجاری اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده نشان می‌دهد. هرچه این مقادیر کمتر باشد، تغییرات ایجادشده در رنگ پوشش نیز کمتر است. در نتیجه پوشش مناسب‌تر است. پارامتر L یا بازتاب رنگ در همه نمونه‌ها نسبت به شرایط پیش از قرارگرفتن زیر لامپ UV کاهش‌یافته است. به‌عبارت دیگر، این نمونه‌ها پس از قرارگرفتن زیر لامپ UV تیره‌تر شدند که هرچه زمان قرارگیری در دستگاه QUV بیشتر باشد، تغییر رنگ نیز بیشتر است. همان‌طور که دیده می‌شود، با اضافه‌کردن نانوسیلیکا این تیرگی کمتر شده است. افزون بر این، پارامتر a یا پارامتر تمایز رنگ یا کانال رنگی قرمز-سبز در همه نمونه‌ها نسبت به نمونه پیش از قرارگیری در دستگاه QUV کاهش یافته است. پارامتر b یا پارامتر اشباع رنگ کانال زرد-آبی در همه نمونه‌ها نسبت به شرایط پیش از قرارگیری در دستگاه QUV افزایش‌یافته است. دیده می‌شود، با اضافه‌کردن نانوذرات سیلیکا تغییرات a و b پیش و پس از قرارگیری در دستگاه QUV خیلی کم است. به‌طورکلی می‌توان گفت، نمونه‌ها پس از پیرسازی تیره‌تر شدند. علت این است که نور موجب تسریع واکنش‌های مربوط به تجزیه مواد آلی و شکست پیوندهای پلیمری می‌شود. در سطح اتمی وقتی نور به شئی برخورد می‌کند، انرژی حاصل از این برخورد باعث جابه‌جایی الکترون‌ها بین مدار الکترونی می‌شود و پیوندهای بین‌مولکولی می‌شکنند. همین فرایند موجب کمرنگ‌شدن مواد آلی و پلیمر می‌شود. از میان مقادیر نامبرده Δb اهمیت بیشتری دارد، زیرا به‌طور مستقیم با واکنش‌های مخرب و در نتیجه ایجاد رنگ زرد داخل پوشش در ارتباط است. این واکنش‌های مخرب افزون بر تغییر رنگ در پوشش‌ها، به‌طور مستقیم روی خواص حفاظتی آن‌ها نیز اثر می‌گذارند [۱۳،۳۱،۳۶،۴۵].

همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، تغییرات ΔE که نشانگر

جدول ۲- میانگین نتایج رنگ‌سنجی برای سنگ بدون پوشش، نمونه‌های با پوشش آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) بدون نانوسیلیکا و با نانوسیلیکا (PG-GF و SF-GF) پیش و پس از آزمون هوازدگی.

Table 2. The mean colorimetric results for uncoated stone, samples with acrylic (PG) and siloxane coating (SF) free of nanosilica and with nanosilica (PG-GF and SF-GF) before and after the weathering test.

Sample	Time in QUV	L	ΔL	a	Δa	b	Δb	ΔE
Control	Before QUV	82.78	-	0.65	-	2.34	-	-
	500 h after QUV	59.42	23.36	0.23	0.42	3.83	1.43	23.41
PG	Before QUV	82.03	-	0.88	-	4.51	-	-
	500 h after QUV	78.20	3.83	0.52	0.36	4.98	0.47	3.87
SF	Before QUV	75.28	-	2.02	-	6.71	-	-
	500 h after QUV	69.39	5.89	1.02	1	7.29	0.58	6.00
PG-GF	Before QUV	80.93	-	0.68	-	3.07	-	-
	500 h after QUV	80.69	0.24	0.61	0.07	3.27	0.2	0.25
SF-GF	Before QUV	73.09	-	1.88	-	3.53	-	-
	500 h after QUV	70.61	2.48	1.49	0.32	3.98	0.45	2.54

تغییرات کلی در رنگ نمونه بوده در همه نمونه‌های پوشش‌یافته نسبت به نمونه‌های بدون پوشش کمتر و نیز نشانگر تغییرات کمی در رنگ نمونه‌ها پس از پیرسازی است. همچنین، نمونه‌های پایه آکریلی نسبت به سیلوکسانی تغییرات رنگ کمتری حتی پس از ۵۰۰ h پیرسازی دارند. این روند با افزودن نانوذرات سیلیکا باز هم بهبود می‌یابد و نمونه‌های سنگ تغییرات کمتری را نشان می‌دهند. این نتایج اثر مثبت استفاده از پوشش‌های پایه آکریلی به‌عنوان پوشش محافظ آثار سنگی را تأیید می‌کند [۴۶،۴۷]. همچنین استفاده از نانوذرات سیلیکا در پوشش‌های آکریلی و سیلوکسانی سبب ایجاد خواص مناسب‌تری برای محافظت از بناهای تاریخی می‌شود [۲۸،۴۸،۴۹].

بررسی رفتار آب‌گریزی با آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس

جدول ۳ میانگین زوایای تماس اندازه‌گیری‌شده با آب برای نمونه سنگ‌های پوشش‌یافته و نمونه شاهد را پیش و پس از آزمون پیرسازی نشان می‌دهد. زاویه تماس نمونه‌ها تقریباً برابر بوده و آب‌گریزشدن سطح به دلیل تشکیل زاویه تماس زیاد در محل تماس قطره با سطح در تمام نمونه‌ها کاملاً مشهود است. این پوشش‌ها به کل ساختار نفوذ کرده و خلل‌وفرج را پوشانده و در نتیجه پوشش مناسبی هستند. از مقایسه نتایج آب‌گریزی نمونه شاهد بدون پوشش با نمونه‌های پوشش‌یافته، افزایش قابل‌ملاحظه زاویه تماس تأیید می‌شود. افزایش زاویه تماس با پوشش‌دهی اگرچه مطلوب است، اما کافی نیست و باید رفتار آب‌گریزی پس از شرایط پیرسازی نیز بررسی شود. در این نمونه‌ها کاهش خواص آب‌گریزی پس از پیرسازی تا حدی دیده شد. اما، با وجود این هنوز نمونه‌ها آب‌گریزی خود را حفظ کرده‌اند که با اضافه‌کردن نانوذرات سیلیکا آب‌گریزی و مقاومت پوشش‌ها در برابر شرایط پیرسازی افزایش‌یافته است. مقایسه پوشش‌های آکریلی و سیلوکسانی نشان می‌دهد، هر دو پوشش خواص آب‌گریزی خود را پس از آزمون هوازدگی تا حد زیادی حفظ کرده‌اند. با اضافه‌کردن نانوذرات سیلیکا به هر دو نوع پوشش، خواص آب‌گریزی افزایش می‌یابد، اما نمونه سیلوکسانی نسبت به آکریلی زاویه تماس بیشتری پس از آزمون پیرسازی نشان می‌دهد که نشانگر حفظ خواص آب‌گریزی بیشتر این پوشش برای کاربرد در آثار تاریخی است. این خاصیت خوب دو نوع پلیمر آکریلی و سیلوکسانی سبب شده است، اخیراً ایده استفاده از پوشش‌های آکریلی اصلاح‌شده با ذرات معدنی آلومینا-سیلوکسان برای اصلاح آثار تاریخی سنگی مطرح شود [۵۰].

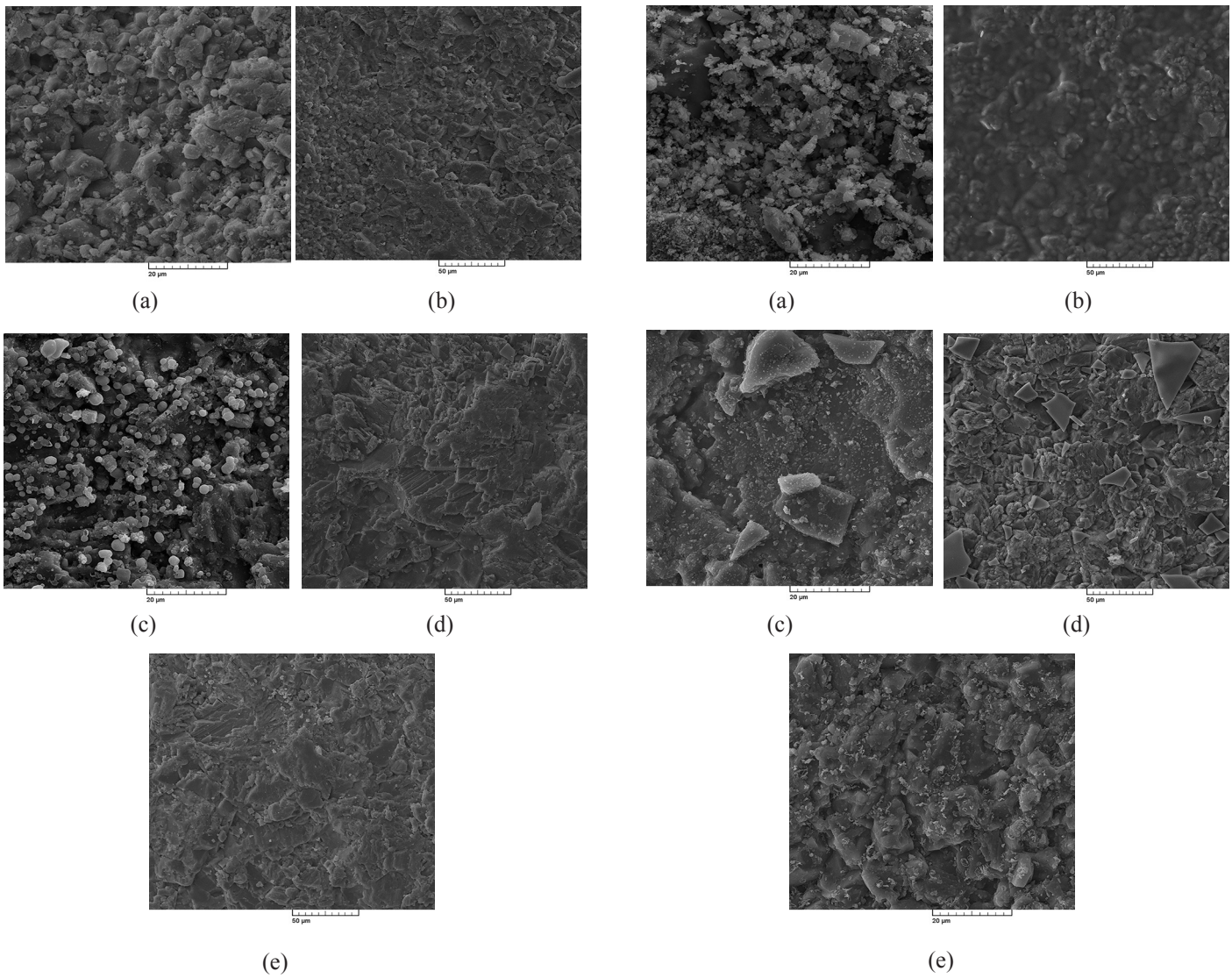
شکل‌شناسی نمونه‌های پوشش‌یافته

برای تأیید کاهش مقدار خلل‌وفرج موجود در سطح نمونه‌های سنگی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. شکل ۲ تصاویر نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌یافته را پیش و پس از قرارگیری در دستگاه QUV نشان می‌دهد. حفره‌های موجود در شکل ۲ (a) سطح نمونه سنگ بدون پوشش (شاهد) را نشان می‌دهد. همان‌طورکه در این شکل دیده می‌شود، نمونه شاهد کاملاً متخلخل است که می‌تواند تحت تأثیر رطوبت و تغییرات دما در بلندمدت باعث افزایش

جدول ۳- نتایج آزمون زاویه تماس برای سنگ بدون پوشش، نمونه‌های با پوشش‌های آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) بدون نانوسیلیکا و با نانوسیلیکا (PG-GF و SF-GF) پیش و پس از آزمون هوازدگی.

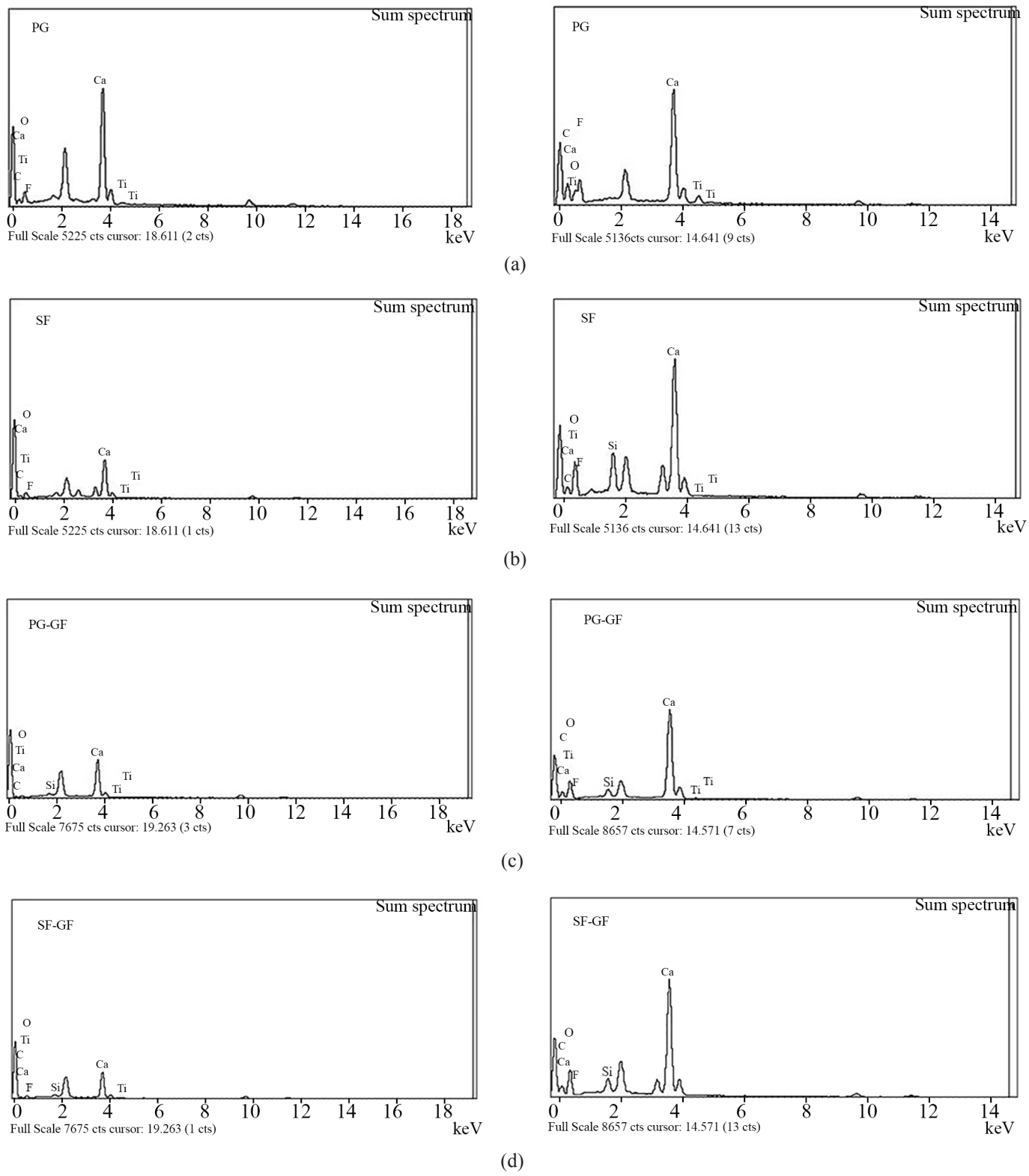
Table 3. Results of contact angle test for uncoated stone, samples with acrylic (PG) and siloxane (SF) coatings without nanosilica and with nanosilica (PG-GF and SF-GF) before and after the weathering test.

Sample	Control		PG		SF		SF-GF		PG-GF	
	Before QUV	After QUV	Before QUV	After QUV	Before QUV	After QUV	Before QUV	After QUV	Before QUV	After QUV
Average of contact angle (°)	36.06	28.06	122.03	119.38	139.11	100.1	143.72	139.54	134.38	128.34



شکل ۲- تصاویر SEM از سنگ کلسیت با پوشش‌های مختلف: (a) شاهد، (b) PG، (c) SF، (d) PG-GF و (e) SF-GF (سمت راست) پیش و (سمت چپ) پس از آزمون QUV.

Fig. 2. SEM images of the calcite stone with different coatings: (a) control, (b) PG, (c) SF, (d) PG-GF, and (e) SF-GF, (right side) before and (left side) after on the QUV test.



شکل ۳- طیف داده‌های آزمون EDX از مرکز اثر برای نمونه‌های با پوشش‌های آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) با و بدون نانوسیلیکا (PG-GF و SF-GF): (سمت راست) پیش و (سمت چپ) پس از آزمون QUV.

Fig. 3. EDX analysis data spectrum from the center of effect for samples with acrylic (PG) and siloxane (SF) coatings free of nanosilica and with nanosilica (PG-GF and SF-GF): (right side) befor and (left side) after on the QUV test.

جدول ۴- میانگین نتایج سختی برای نمونه‌های با پوشش‌های آکریلی (PG) و سیلوکسانی (SF) با و بدون نانوسیلیکا (PG-GF و SF-GF).

Table 4. The average of hardness results for samples with acrylic (PG) and siloxane coatings (SF) free of nanosilica and with nanosilica (PG-GF and SF-GF).

Sample	PG	PG-GF	SF	SF-GF
Average of hardness	154	207	239	302

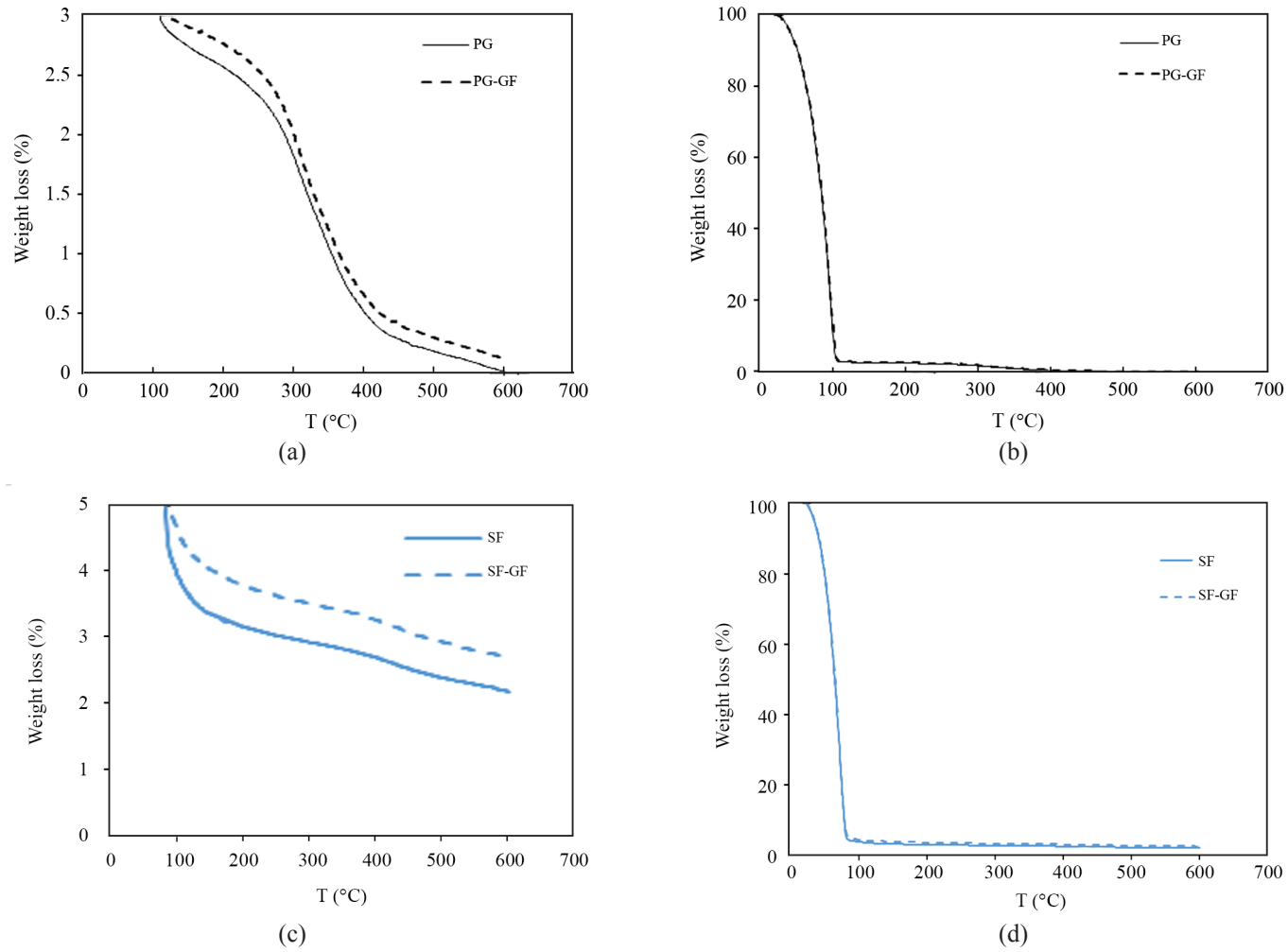
عمق خلل‌وفرج‌ها و ترک‌خوردگی بیشتر و در نهایت سبب خردشدن سنگ شود. همان‌طورکه در شکل‌های ۲ (b) تا ۲ (e) دیده می‌شود، با اعمال پوشش شیارها و حفره‌های موجود در سطح سنگ پوشانده شده و پوشش پلیمری به‌طور یکنواخت کاملاً روی سطح سنگ قرار گرفته است. در تصویر سمت چپ ۲ (a) دیده می‌شود، پس از پیرسازی، سطح سنگ بدون پوشش در اثر قرارگیری در چرخه خیس و خشک‌شدن و تغییرات دما فرسایش زیادی یافته است که سبب افزایش خلل‌وفرج، شیارها و ترک‌های سطحی آن شده است. پوشش‌های پلیمری ضمن نفوذ و تشکیل فیلم شکل‌شناسی خشن سنگ را نیز کم کرده‌اند [۲۸]. هر دو نمونه‌های آکریلی و سیلوکسانی همراه با ذرات سیلیکا در شکل‌های ۲ (b) تا ۲ (e) نشان می‌دهند که این ذرات به شکل منشورهایی نایکنواخت در سطح نمونه پخش شده‌اند. مطابق تصاویر سمت چپ شکل‌های ۲ (d) تا ۲ (e)، پوشش‌های دارای ذرات سیلیکا مقاومت خوبی در برابر شرایط پیرسازی نشان می‌دهند و نسبت به نمونه‌های پلیمری آن‌ها در شکل‌های ۲ (b) و ۲ (d) تغییرات کمتری در سطح پوشش دیده می‌شود. از این نظر می‌توان گفت، پوشش دارای این ذرات پس از آزمون پیرسازی شرایط بهتری نسبت به همان پوشش پلیمری بدون ذرات معدنی دارد. آزمون پراش پرتو X (EDX) نمونه‌ها پیش و پس از پیرسازی در شکل ۳ نشان داده شده است. در تمام شکل‌ها، شکل سمت راست پیش از قرارگیری نمونه در دستگاه QUV و شکل سمت چپ مربوط به پس از قرارگیری در دستگاه QUV است. گفتنی است، محور عمودی مقدار مطلق نیست، بلکه تعداد شمارنده‌ها نسبی هستند. بنابراین وقتی لایه پوشش پلیمری روی سطح سنگ قرار می‌گیرد، از شدت نسبی پیک‌های کلسیم که بلندترین پیک و مربوط به سنگ است، کم می‌شود. برای پیک‌های عناصر دیگر نیز در مقایسه با آن چنین اتفاقی می‌افتاد. همان‌طور که در آزمون پراش پرتو X پوشش‌ها پیش از قرارگیری در دستگاه پیرسازی دیده می‌شود، آن‌ها دارای مقداری فلوئور در ترکیب خود هستند که این می‌تواند سبب بهبود مقاومت زنجیر پلیمری در برابر فرسایش ناشی از پیرسازی باشد. با وجود این، مقدار کم فلوئور موجود در این پوشش‌ها پس از قرارگیری در دستگاه QUV کاهش یافته است. افزون بر این، افزایش شدت پیک‌ها به‌ویژه پیک کلسیم پس از هوازدگی می‌تواند دلیل بر این باشد که از ضخامت پوشش کم شده و بخشی از پوشش در شرایط پیرسازی از بین رفته است. همچنین، دلیل مقدار کم فلوئور موجود در این پوشش‌ها پس از قرارگیری در دستگاه QUV، این می‌تواند باشد که فلوئور پس از پوشش‌دهی روی لایه بیرونی سطح قرار می‌گیرد و در شرایط پیرسازی امکان کاهش آن از سایر عناصر بیشتر می‌شود [۲۰،۲۹].

بررسی سختی با روش سختی‌سنجی پاندولی

این آزمون در روش پرسوز با تنظیم روی زاویه ۱۲° به ۴° انجام شد. نتایج آزمون سختی‌سنجی برای نمونه‌های پوشش‌یافته روی شیشه در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، با افزودن نانوذرات سیلیکا به نمونه‌های تجاری سختی آن‌ها افزایش یافته است. افزایش سختی در پوشش‌های تاریخی می‌تواند اثر تاریخی را بر اثر تخریب‌های انسانی یا عواملی مانند برخورد ذرات یا طوفان‌های شنی بهتر حفظ کند. همان‌طورکه دیده می‌شود، با مقایسه دو نوع پوشش آکریلی و سیلوکسانی تقویت‌شده با نانوذرات سیلیکا، پوشش‌های سیلوکسانی دارای ذرات معدنی سختی بیشتری دارند. از این‌رو، نسبت به پلیمرهای آکریلی استفاده از آن‌ها در این کاربرد مزیت دارد.

بررسی مقاومت گرمایی پلیمرهای آکریلی و سیلوکسانی

آزمون گرماوزن‌سنجی با هدف بررسی رفتار گرمایی پوشش‌های آکریلی و سیلوکسانی و اصلاح‌شده آن‌ها با نانوذرات سیلیکا انجام شد. شکل‌های ۴ (a) تا ۴ (d) نتایج گرماوزن‌سنجی نمونه‌های آکریلی و سیلوکسانی اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا و اصلاح‌نشده را نشان می‌دهد. دمانگاشت‌های آمده در این شکل برای همه نمونه‌ها بیشینه دومرحله‌ای را در کاهش وزن نشان می‌دهند. همان‌طورکه دیده می‌شود (شکل‌های (۴ (a) تا ۴ (d)) این تغییرات در مقیاس بزرگ‌نمایی‌شده برای همان نمونه‌ها (شکل ۴ (b) و ۴ (d)) نشان داده شده است. همه نمونه‌ها (شکل ۴ (a) تا ۴ (d)) ابتدا پیک تیزی را در کمتر از ۱۱۰°C نشان داده‌اند. بدین معنی که اولین تخریب در این نمونه‌ها در دمای کمتر از ۱۱۰°C است. این به علت تبخیر حجم زیاد آب و مواد فرار در آن‌هاست که به حلال آب (آب‌پایه) برای پلیمر می‌تواند نسبت داده شود. پس از این دما مقدار کمی از نمونه (تقریباً



شکل ۴- آزمون گرمایی (TGA) برای نمونه‌های مختلف به‌طور مقایسه‌ای: (a) و (b) نمونه‌های آکریلی (PG) و اصلاح‌شده با نانوسیلیکا (PG-GF) و (c) و (d) نمونه‌های سیلوکسانی (SF) و اصلاح‌شده با نانوسیلیکا (SF-GF) (بخش‌های از شکل ۴ (b) و ۴ (d) در شکل‌های ۴ (a) و ۴ (c) برای وضوح بیشتر در محدوده دمایی بالای ۱۰۰°C در مقیاس بزرگ‌تر رسم شده است).

Fig. 4. Thermal analysis (TGA) for different samples: (a) and (b) Acrylic (PG) and modified samples with nanosilica (PG-GF) and (c), (d) siloxane (SF) and modified samples with nanosilica (SF-GF) (Parts of Fig. 4(b) and 4(d) in Fig. 4(a) and 4(c) scale up for more clarity in the temperature range above 100°C).

کمتر از ٪۵) به‌صورت خشک باقی‌مانده است.

از طرف دیگر با ادامه گرمادهی دومین مرحله تخریب با تجزیه بخش‌های پلیمری اتفاق می‌افتد. همان‌طور که در شکل‌های ۴ (a) و ۴ (b) برای پلیمرهای آکریلی با و بدون نانوذرات سیلیکا دیده می‌شود، با اضافه‌شدن نانوذرات سیلیکا به پلیمر روند تخریب و نیز دمای تخریب تغییر چندانی نمی‌کند. اما به‌دلیل وجود نانوذرات سیلیکا در پلیمر آکریلی در روند کاهش وزن با افزایش گرما نسبت به پلیمر آکریلی خالص، منحنی آن در سطح بالاتری قرار دارد و همان‌طور که در جدول ۵ و شکل‌های ۴ (a) و ۴ (b) نشان داده شده است، مقدار پس‌ماند باقی‌مانده در نمونه آکریلی دارای نانوذرات سیلیکا نسبت به نمونه بدون آن بیشتر بوده که نشانگر مقاومت ذرات معدنی (سیلیکا) در دماهای زیاد است. همان‌طور که در شکل ۴ (b) و جدول ۵ دیده می‌شود، پس از گرمادهی تا ۶۰۰°C کل پلیمر آکریلی تخریب‌شده و پس‌ماند حدود ٪۰/۰۱ بوده، در حالی که این مقدار برای پلیمر دارای نانوذرات سیلیکا ٪۰/۱۱ است.

تغییرات کاهش وزن در پلیمرهای سیلوکسانی و اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا در شکل‌های ۴ (c) و ۴ (d) نشان داده شده است. مطابق این شکل‌ها و جدول ۵، پلیمرهای سیلوکسانی و اصلاح‌شده

جدول ۵- نتایج آزمون TGA برای نمونه‌های مختلف.

Table 5. TGA results for different samples.

Sample	T_d (°C)	Remaining content* (%)
PG	312	0.01
PG-GF	3310	0.11
SF	420	2.1
SF-GF	428	2/75

* The remaining percentage by weight of the sample at 600°C.

با نانوذرات سیلیکا دومین مرحله تخریب را در محدوده دمای ۳۵۰-۴۵۰°C نشان می‌دهند که این به مقاومت بیشتر زنجیر پلیمری در پلیمرهای سیلوکسانی نسبت به آکریلی مربوط می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ (d) دیده می‌شود، افزودن نانوذرات سیلیکا تغییر چندانی در دما و روند تخریب ایجاد نمی‌کند. این موضوع می‌تواند به قرارنگرفتن آن در زنجیر پلیمر و نبود برهم‌کنش بین ذرات معدنی و زنجیر پلیمر نسبت داده شود [۵۱]. مقدار خاکستر باقی‌مانده در پلیمر سیلوکسانی ٪۲/۱ و در نمونه دارای نانوذرات سیلیکا ٪۲/۷۵ است. در مقایسه با پلیمر آکریلی و آکریلی اصلاح‌شده (شکل‌های ۴ (a) و ۴ (b) با شکل‌های ۴ (c) و ۴ (d)) این مقدار بسیار بیشتر است که این به‌دلیل پس‌ماند معدنی بیشتر سیلیکا، ناشی از سوختن پلیمر سیلوکسانی در مقایسه با پلیمر آکریلی است. با افزودن نانوذرات سیلیکا مقاومت گرمایی به‌دلیل ازدیاد بار معدنی افزایش یافته و مقدار باقی‌مانده نمونه در انتهای واکنش بیشتر شده است. این حاکی از افزایش پایداری گرمایی به‌دلیل ازدیاد ذرات معدنی به پلیمر است. بنابراین مقایسه دو پلیمر آکریلی و سیلوکسانی (شکل‌های ۴ (b) و ۴ (d)) نشانگر کاهش وزن کمتر و پایداری بیشتر پلیمرهای سیلوکسانی نسبت به افزایش دماست. از طرفی همان‌طور که در شکل‌های ۴ (a) و ۴ (c) دیده می‌شود، پس از مرحله از دست‌دادن آب هر دو پلیمر آکریلی و سیلوکسانی، در پلیمر سیلوکسانی و نمونه اصلاح‌شده آن با نانوذرات سیلیکا در مقایسه با پلیمر آکریلی دومین تخریب در دمای بیشتری اتفاق می‌افتد (مطابق جدول ۷ به ترتیب در ۴۲۰ و ۴۲۸°C) که این به مراتب از پلیمرهای آکریلی و اصلاح‌شده آن با نانوذرات سیلیکا بیشتر است (حدود ۱۰۰°C). همچنین افزودن نانوذرات سیلیکا به سیلوکسانی، باعث کاهش درصد وزنی کمتر و نیز افزایش بیشتر پایداری آن در دمای تخریب بیشتر می‌شود.

نتیجه‌گیری

متوقف‌کردن یا کاهش سرعت تخریب با استفاده از روش‌های عمل‌آوری مناسب از اهداف اصلی فعالیت‌های حفاظتی برای حفظ و نگه‌داری آثار تاریخی است. از روش‌های مهم برای جلوگیری از فرایند تخریب، آب‌گریزکردن سطح این آثار است. در این پژوهش از کوپلیمرهای آکریلی و سیلوکسانی همراه با نانوذرات سیلیکا به‌عنوان پوشش محافظ استفاده شد. در هر دو مورد خواص پوشش‌های اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا نسبت به پوشش‌های بدون آن، بهبود یافته که این موضوع تأییدکننده اثر مثبت افزودن نانوذرات سیلیکا برای حفظ آثار تاریخی است. نتایج نشان داد، زاویه تماس برای سنگ با پوشش آکریلی از ۳۶° به ۱۲۲° و با پوشش سیلوکسانی به ۱۳۹° افزایش یافته است. بنابراین، هر دو پوشش خاصیت آب‌گریزی سطح را روی سنگ افزایش داده‌اند. با افزودن نانوذرات سیلیکا به هردو پلیمر نامبرده، خاصیت آب‌گریزی بیشتر شده و زاویه تماس به ترتیب به ۱۳۴ و ۱۴۳° افزایش یافته است. پس از پیرسازی به علت تخریبی که در بخش آلی پوشش ایجاد می‌شود، زاویه تماس در پوشش آکریلی و سیلوکسانی اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا به ترتیب به ۱۲۸ و ۱۳۹° کاهش می‌یابد که حاکی از آب‌گریزی بیشتر در پوشش‌های سیلوکسانی اصلاح‌شده است. نتایج آزمون‌ها نشان می‌دهد، کوپلیمرهای آکریلی می‌توانند پوشش مناسب برای ایجاد تغییر رنگ کمتر و آب‌گریزی سطوح باشند که این خواص با اضافه‌کردن نانوذرات سیلیکا افزایش یافته است. با وجود این، خواص آب‌گریزی در پوشش‌های سیلوکسانی اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا از پوشش‌های آکریلی اصلاح‌شده با نانوذرات سیلیکا بهتر بود که حاکی از آب‌گریزی بهتر این پوشش حتی پس از آزمون پیرسازی است. افزون بر این، پوشش‌های اعمال‌شده حتی پس از آزمون پیرسازی در برابر ترک‌خوردگی مقاوم بودند و چسبندگی خوبی با بستر داشتند. همه پوشش‌ها پیش و پس از آزمون پیرسازی آب‌گریزی خوبی (زاویه تماس بیش از ۱۰۰°) داشتند. از این‌رو، با درنظرگرفتن مزایا و برتری نسبی هر یک از پوشش‌ها با توجه به موقعیت و خواصی که بیشتر می‌تواند برای آن مدنظر قرار گیرد، هر دو نوع پوشش‌های اصلاح‌شده آکریلی و سیلوکسانی می‌توانند به‌عنوان پوشش محافظ و آب‌گریز برای سطوح سنگی مطرح باشند.

مراجع

1. Varas-Muriel M.J., Pérez-Monserrat E.M., Vázquez-Calvo C., and Fort R., Effect of Conservation Treatments on Heritage Stone. Characterisation of Decay Processes in a Case Study, *Constr. Build. Mater.,* **95**, 611-622*,* 2015.
2. Fatorić S. and Seekamp E., Are Cultural Heritage and Resources Threatened by Climate Change? A Systematic Literature Review*, Clim. Change*, **142**, 227-254, 2017.
3. Heidari M., Torabi-Kaveh M., Chastre C., Ludovico-Marques M., Mohseni H., and Akefi H., Determination of Weathering Degree of the Persepolis Stone under Laboratory and Natural Conditions Using Fuzzy Inference System, *Conster. Build. Mater.*, **145**, 28-41, 2017.
4. Behpour S. and Givechi S., Crisis Management in the Persepolis World Heritage Complex (A Case Study about Drought), *Int. J. Appl. Arts Stud.*, **2**, 44-56, 2018.
5. Shekofteh A., Molina E., Arizzi A., Cultrone G., Ahmadi H., and Yazdi M., Characterization and Damage Assessment of Stones Used in the Pasargadae World Heritage Site, Achaemenian Period, *Int. J. Archit. Herit*., 1-6, 2018, DOI: org/10.1080/155 83058.2018.1436728.
6. Gallello G., Ghorbani S., Ghorbani S., Pastor A., and de la Guardia M., Non-destructive Analytical Methods to Study the Conservation State of Apadana Hall of Persepolis, *Sci. Total Environ*., **544**, 291-298, 2016.
7. Krage L., Research and Investigation of Historic Materials in Latvia, http://www.arcchip.cz/w90/w90-krage. pdf, Accessed Online February 2009.
8. Fadai H., *Pathology of the Brick-Made Dome of Nezammolk Khage in Isfahan Mosque and Choghazanbil Temple*, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 2000.
9. Gholipour-Shahraki M. and Mohammadi P., The Study of Growth of Calogaya sp. PLM8 on Cyrus the Great's Tomb, UNESCO World Heritage Site in Iran, *Int. J. Environ. Res.,* **11**, 501-513, 2017.
10. Sohrabi M., Favero-Longo S.E., Pérez-Ortega S., Ascaso C., Haghighat Z., Talebian M.H., Fadaei H., and de los Ríos A., Lichen Colonization and Associated Deterioration Processes in Pasargadae, UNESCO World Heritage Site, Iran, *Int. Biodeter. Biodegrad.*, **117**, 171-182, 2017.
11. 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.
12. Michoinova D., New Materials for the Protection of Cultural Heritage, http://www.arcchip.cz/w10/w10-michoinova.pdf, Accessed Online February 2007.
13. 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.
14. Ershad-langroudi A., Polymeric Materials in Restoration and Preservation of Historical Monument, *Proceedings of 9th International Conference on the Study and Conversation of Earthen Architecture*, Yazd, Iran, 357-362, 2003.
15. Amin-Shirazi Nejad Sh., *Investigation of Paraloid as Adhesive and Consolidant Material at Climatic Conditions of Iran*, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 1998.
16. Carretti E., Dei L., and Baglioni P., Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions, Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir,* **19**, 7867-7872, 2003.
17. Zielecka M. and Bujnowska E., Silicone-Containing Polymer Matrices as Protective Coatings: Properties and Applications, *Prog. Org. Coat*., **55**, 160-167, 2006.
18. Constâncio C., Franco L., Russo A., Anjinho C., Pires J., Vaz M.F., Carvalho A.P., Studies on Polymeric Conservation Treatments of Ceramic Tiles with Paraloid B-72 and Two Alkoxysilanes, *J. Appl. Polym. Sci*., **116**, 2833-2839, 2010.
19. da Fonseca B.S., Pinto A.P., Piçarra S., and de Fátima Montemor M., Challenges of Alkoxysilane-Based Consolidants for Carbonate Stones: From Neat TEOS to Multipurpose Hybrid Nanomaterials, *Advanced Materials for the Conservation of Stone*, Springer, Cham, 185-207, 2018.
20. 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.
21. Columbu S., Lisci C., Sitzia F., and Buccellato G., Physical–mechanical Consolidation and Protection of Miocenic Limestone Used on Mediterranean Historical Monuments: the Case Study of Pietra Cantone (Southern Sardinia, Italy), *Environ. Earth Sci.*,

76, 148, 2017.

22. Ershad-Langroudi A., Nanocomposite Hybrid Coatings for Conservation of Archeological Objects, *Proceedings of the 6th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology,* Tehran, Iran, 349, 2003.
23. Karapanagiotis I. and Hosseini M., Superhydrophobic Coatings for the Protection of Natural Stone, *Advanced Materials for the Conservation of Stone,* Springer, Cham, 1-25, 2018.
24. da Fonseca B.S., Pinto A.F., Piçarra S., and Montemor M.F., The Potential Action of Single Functionalization Treatments and Combined Treatments for the Consolidation of Carbonate Stones, *Constr. Build. Mater.*, **163**, 586-599, 2018.
25. Karatasios I., Michalopoulou A., Amenta M., and Kilikoglou V., Modification of Water Transport Properties of Porous Building Stones Caused by Polymerization of Silicon-Based Consolidation Products, *Pure Appl. Chem.*, **89**, 1673-1684, 2017.
26. Chelazzi D., Camerini R., Giorgi R., and Baglioni P., Nanomaterials for the Consolidation of Stone Artifacts, *Advanced Materials for the Conservation of Stone,* Springer, Cham, 151-173, 2018.
27. Gheno G., Badetti E., Brunelli A., Ganzerla R, and Marcomini A., Consolidation of Vicenza, Arenaria and Istria stones: A Comparison Between Nano-Based Products and Acrylate Derivatives, *J. Cult. Herit.* 2018, DOI: org/10.1016/j.culher.2018.02.013.
28. Aslanidou D., Karapanagiotis I., and Panayiotou C., Tuning the Wetting Properties of Siloxane-Nanoparticle Coatings to Induce Superhydrophobicity and Superoleophobicity for Stone Protection, *Mater. Design,* **108**, 736-44, 2016.
29. Aldoasri M.A., Darwish S., Adam M., Elmarzugi N., and Ahmed S., Performance of Clay, SiO_2, $Ca(OH)_2$ and $CaCO_3$-Polymeric Nanocomposites for Conservation and Preservation of Limestone Artworks, *Preprints*, 2018, DOI: 10.20944/preprints 201803.0055.v1.
30. 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.
31. 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.
32. Li D., Xu F., Liu Z., Zhu J., Zhang Q., and Shao L., The Effect of Adding PDMS-OH and Silica Nanoparticles on Sol–Gel Properties and Effectiveness in Stone Protection, *Appl. Surf. Sci.*, **266**, 368-374, 2013.
33. Doehne E. and Price C.A., *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, Getty, California, 2nd ed., **2**, 164, 2011.
34. Ershad-Langroudi A., Fadaii H., and Ahmadi K., Silane/Siloxane Surface Treatment for Cohesion Ability and Strengthening Agent of Historical Stone, *Constr. Sci. J.,* **1**, 23-31, 2017.
35. Bergamonti L., Bondioli F., Alfieri I., Alinovi S., Lorenzi A., Predieri G., and Lottici P.P., Weathering Resistance of PMMA/SiO_2/ZrO_2 Hybrid Coatings for Sandstone Conservation, *Polym. Degrad. Stab.*, **147**, 274-283, 2018.
36. Castelvetro V., De Vita C., Chiantore O., Scalarone D., and Giannini G., Water-borne Organic and Hybrid Nanostructured Polymer Particles as Film-Forming Materials for the Consolidation and Protection of Porous Substrates, *Sci. Technol. Cult. Herit.*, **13**,1000-1010, 2004.
37. 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.
38. Lei H., He D., Guo Y., Tang Y., and Huang H., Synthesis and Characterization of UV-Absorbing Fluorine-Silicone Acrylic Resin Polymer, *Appl. Surf. Sci*., **442**, 71-77, 2018.
39. Ershad-Langroudi A. and Rahimi A., *Introduction on Hybrid Nanocomposite Coatings*, Naghsh Bian, Tehran, Chapt. 2, 2010.
40. http://www.guardindustry.com, Available 20 May 2019.
41. http://www.glassflake.com/pages/products/by-product-type/glassflake/ecr-glassflake, Available 20 May 2019.
42. 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.
43. 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, 3 May, 2016.
44. Buxbaum G., *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley–VCH, New York, 24-37, 1998.
45. Chiantore O. and Lazzari M., Photo–Oxidative Stability of

Paraloid Acrylic Protective Polymers, *Polymer*, **42**, 17-27, 2001.

46. Alessandrini G., Toniolo L., and Colombo C., Partially Fluorinated Acrylic Copolymers as Coating for Calcareous Stone Materials, *Stud. Conserv.*, **45**, 1-6, 2000.
47. 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.
48. 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.
49. Mohammadi F. and Ershad-Langroudi A., Structural Characteristics and Corrosion Behavior of Acrylic/Silica Nanocomposite Coatings, *Adv. Mater. New Coat. (AMNC)*, **9**, 643-652, 2014.
50. 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.
51. Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S., and Saeb M.R., Anti-corrosion Hybrid coatings Based on Epoxy/Silica Nano-composites: Toward Relationship between the Morphology and EIS Data, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 169-183, 2014.