



## پوشش‌های سیلوکسانی به عنوان موادی بالقوه برای کاربرد در محافظت بناهای تاریخی ساخته شده از آجر

امیر ارشاد لنگرودی<sup>۱\*</sup>، مهدی سادات شجاعی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- دانشجوی دکترا، گروه علوم پلیمر، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۵-۱۴۹۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۴/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

### چکیده

هدف اصلی این مطالعه بررسی امکان استفاده از رزین پایه سیلوکسانی به عنوان پوشش برای محافظت بناهای تاریخی ساخته شده از آجر همچون معبد تاریخی چغازنبیل و نیز میزان کارایی چنین رزینی به عنوان یک ماده حفاظتی است. مطالعات اولیه بر روی بستر شیشه‌ای پوشش داده شده با رزین‌های پایه سیلوکسانی تجاری و سنتزی انجام گرفت. رزین پایه سیلوکسانی سنتزی با استفاده از تترا اتیل ارتوسیلیکات، متیل متاکریلات و ۳-(متاکریلوکسی) پروپیل تری متوکسی سیلان تحت شرایط فرایندی سل - ژل سنتز شد. بر اساس نتایج اولیه هر چند تغییر رنگ پوشش سنتزی بعد از آزمون جو زدگی نسبت به ماده تجاری کمتر است، اما میزان زردشدگی آن بیشتر می‌باشد. به علاوه، ماده تجاری آب‌گریزی بسیار بالاتری نسبت به ماده سنتزی داشت. آزمایشات تکمیلی همچون آنالیز پایداری در آزمون جو زدگی مصنوعی، تغییر زاویه تماس بعد از آزمون جو زدگی، شفافیت پوشش، بررسی نفوذپذیری پوشش در مقابل گاز اکسیژن و آنالیز میکروسکوپ الکترونی پوششی بر روی ماده تجاری پیشنهادی انجام گرفت. در عین حال، شرایط واقعی با استفاده از نمونه‌های ساخته شده از آجر شبیه‌سازی گردید. بر اساس نتایج حاصل، کارایی ماده تجاری پیشنهاد شده برای محافظت از بناهای تاریخی ساخته شده از آجر به میزان زیادی تأیید گردید. واژه‌های کلیدی: سیلوکسان، معبد چغازنبیل، آجر، محافظت، پوشش حفاظتی.

## Siloxane-Based Coatings as Potential Materials for Protection of Brick-Made Monuments

A. Ershad-Langroudi<sup>1\*</sup>, M. Sadat-Shojai<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Color, Resin & Surface Coatings (CRSC), Polymer Processing Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box : 14965/115, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Polymer Science, Science Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14965/115, Tehran, Iran

### Abstract

The main purpose of this study is to investigate the possibility of using siloxane-based resin as coating for protection of brick-made monuments such as Choghazanbil temple and also the efficiency of such resin as a protective material. The initial studies were conducted on the glass substrate coated with commercial and synthetic siloxane-based resins. The synthetic siloxane-based resin was synthesized using tetraethyl orthosilicate, methyl methacrylate, and 3-(methacryloxy) propyl trimethoxy silane under the sol-gel processing conditions. According to the initial results, although the color alteration of synthetic coating after the weathering test was lower than the commercial material but its yellowing appearance was higher. Moreover, the commercial material had much higher hydrophobicity than the synthetic material. The supplementary tests such as stability analysis in the artificial weathering test, variation of the contact angle after the weathering test, transparency of coating, oxygen permeability of coating, and scanning electron microscopy were conducted on the proposed commercial material. Furthermore, the real conditions were simulated using the brick-made specimens. According to the obtained results, the efficiency of proposed commercial material for protection of brick-made monuments was considerably confirmed. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009),177-187 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Siloxane, Choghazanbil temple, Brick, Protection, Protective coating.

## ۱- مقدمه

نظر به ارزش فوق العاده زیاد آثار تاریخی، محافظت از این گنجینه‌های بی‌مثال از اهمیت فوق‌العاده بالایی برخوردار است. امروزه وقتی راجع به یک بنای تاریخی صحبت می‌شود صرفاً صحبت راجع به یک بنای معمولی نیست بلکه صحبت راجع به فرهنگ، تمدن و میراث یک ملت است. در سال‌های اخیر گام‌های بلندی در جهت حفاظت از بناهای تاریخی در ایران برداشته شده است. اما با این وجود باید اعتراف نمود که هنوز در ابتدای راه هستیم. مشاهده می‌شود که هر ساله بودجه‌های هنگفتی در کشورهای مختلف جهان برای حفاظت از آثار تمدنی نه چندان کهن آن کشورها هزینه می‌شود که یکی از نتایج آشکار آن انتشار سالیانه تعداد زیادی مقاله در ارتباط با حفاظت از بناهای تاریخی با استفاده از پوشش‌های پلیمری است.

بسیاری از آثار ارزشمند تاریخی در فضای باز قرار گرفته‌اند که در چنین مواردی کنترل شرایط محیطی و جوی امکان‌پذیر نیست. از این روی تلاش می‌شود که این آثار در مقابل عوامل فرساینده محیطی محافظت شوند. به طور کلی ساختارهای تاریخی از یکی از مواد زیر ساخته شده‌اند [۱،۲]:

۱. انواع سنگ‌ها همچون سنگ مرمر
۲. خشت و آجرهای خشتی
۳. چوب و فلز
۴. انواع سرامیک‌ها و شیشه

بر این مطلب باید تأکید نمود که بسیاری از بناهای تاریخی واقع در ایران زمین همچون معبد تاریخی چغازنبیل در شوش، پرسپولیس، پاسارگاد و نقش رستم در شیراز، عالی قاپو، مسجد سپه سالار و سی و سه پل در اصفهان و یا مسجد جامع یزد بایستی به سرعت در مقابل اثرات تخریبی محیطی محافظت شوند. در این میان، محققان ایرانی بیشترین توجه را به حفاظت از آثار تاریخی خشتی و آجری به دلیل ویژگی‌های خاص آنها همچون میزان بالای تخلخل سطحی، استحکام پایین آنها و نیز آسیب‌پذیری بالای آنها در شرایط اقلیمی ایران داشته‌اند [۳-۸]. از جمله این آثار، بنای تاریخی چغازنبیل (شکل ۱) می‌باشد که مربوط به قرن سیزده قبل از میلاد مسیح است و در چهل کیلومتری جنوب شرقی شهرستان شوش در استان خوزستان واقع شده است. مصالح ساختمانی مورد استفاده در ساخت این بنای مذهبی عمدتاً ساخته شده از خشت خام، آجر پخته و آجر لعابدار بوده است. ۶۵۰۰ آجر در ساختار بنای فوق به کار رفته است که برخی از آنها حاوی نوشته‌هایی تاریخی می‌باشند [۹]. در حال حاضر، معبد فوق به شدت متأثر از عوامل مخرب محیطی همچون تغییرات دما، نور فرابنفش و رطوبت بالای محیط است.



شکل ۱: تصاویر مختلفی از نمای آجری معبد تاریخی چغازنبیل در شهرستان شوش (ایران).

به طور کلی مهم‌ترین دلایل تخریب بناهای تاریخی عبارتند از [۸-۲۰]:

۱. تخریب محیطی که مهم‌ترین موارد آن عبارتند از: تخریب در اثر رطوبت، آلودگی هوا، چرخه یخ بستن آب و ذوب شدن مجدد آن، آسیب‌های بیولوژیکی، شیمیایی و غیره.
۲. جابجایی: در دوره‌هایی از تاریخ، شالوده بنای تاریخی دچار جابجایی به سبب خزش<sup>۱</sup> مواد، زلزله، تغییرات دمایی و غیره می‌شود. یک تغییر کوچک در هندسه ساختمان سبب تغییر در حالت تعادل بنا شده و ممکن است در نهایت سبب تخریب آن شود.
۳. فشارهای بیش از حد: فشارهای زیاد می‌تواند در اثر ترافیک سنگین (در پل‌های باستانی)، زمین لرزه، فشار آب یا ساخت و سازهای اطراف بنا ایجاد شود.

اما سه مورد فوق کاملاً کلی می‌باشند. در مورد بناهای تاریخی ساخته شده از سنگ (مخصوصاً سنگ‌های آهکی) و نیز آجر دلایل عمده تخریب عبارتند از کیفیت مواد تشکیل دهنده سنگ و آجر،

1- Creep

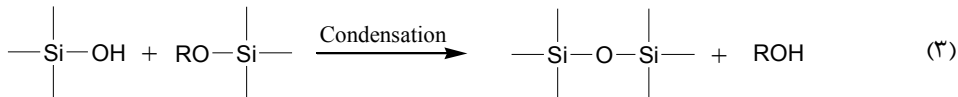
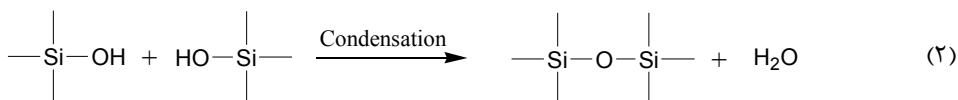
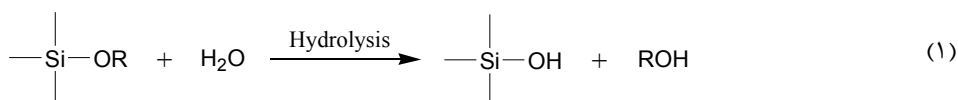
بناهای تاریخی استفاده می‌شود زیرا فشار ناشی از پاشش احتمال تخریب سطحی را به شدت افزایش می‌دهد. در مورد بناهای تاریخی استفاده از روش قلم مو بر روش‌های دیگر ارجحیت دارد. لایه پوشش را می‌توان از نظر خواصی همچون شفافیت در مقابل نور مرئی، شکنندگی در مقابل ترک خوردن فیلم و چسبندگی به زمینه بطور کیفی مورد ارزیابی قرار داد. لایه پوششی که تمایل به ترک خوردن داشته باشد به عنوان لایه ناپایدار در نظر گرفته می‌شود؛ در مقابل پوشش‌های شفاف با چسبندگی عالی و بدون ترک، پایدار در نظر گرفته می‌شوند [۸،۱۱،۱۲].

پوشش‌های سیلوکسانی قادر به تشکیل فیلم‌های پایداری در دمای محیط هستند. این مسئله احتمالاً به دلیل ایجاد پیوند شیمیایی پایدار بین لایه پوشش محافظتی و زمینه است. به طوری که تنش‌های ایجاد شده در فصل مشترک نمی‌توانند سبب ترک خوردن یا کنده شدن لایه پوشش شوند. واکنش‌های ۱ الی ۳ نمای کلی از واکنش‌هایی که منجر به تشکیل فیلم از رزین‌های پایه سیلوکسانی می‌شود را نشان می‌دهند [۲۱-۲۳]. بر اساس این واکنش‌ها ابتدا واکنش آبکافت رزین اولیه انجام می‌شود و سپس واکنش‌های تراکمی برای تشکیل فیلم نهایی انجام می‌شوند. به دلیل پایین بودن ویسکوزیته محلول‌های بر پایه رزین‌های سیلوکسانی نفوذ به داخل خلل و فرج سطح نمونه‌های آجری به خوبی انجام شده و لایه فیلم تشکیل شده نازک خواهد بود [۲۱،۲۲].

در عین حال همواره یک مرحله تمیزسازی قبل از اعمال پوشش بر روی سطح بنا تاریخی به منظور جدا کردن انواع آلودگی‌های حاصل از فرسایش انجام می‌گیرد. در گذشته، فرآیند پاک‌سازی سطح بنا با به کارگیری محلول‌های اسیدی و به دنبال آن خنثی‌سازی آنها انجام می‌گرفت که خود باعث تشکیل نمک در سطح بنا و خوردگی بیشتر می‌شد [۸]. در حال حاضر فرآیند پاک‌سازی معمولاً با استفاده از لیزر و یا تمیزسازی زیستی انجام می‌گیرد [۸].

تخلخل و ساختمان ناهمگن مواد، آلودگی محیطی، تأثیر نمک‌های محلول، مهاجرت آب و تأثیر رویش‌های بیولوژیکی [۸،۱۰]. اثرات ظاهری ایجاد شده در اثر عوامل تخریبی عبارتند از: تیره شدن سطح و در نهایت تشکیل پوسته‌های سیاه، شوره زدن، ایجاد شکاف و ترک، تجزیه و از هم پاشیدگی سنگ و آجر، باز شدن اتصالات و تخریب بیولوژیکی [۸-۱۲].

در حال حاضر مهمترین و کاربردی‌ترین روش برای افزایش مقاومت آثار تاریخی در محوطه‌های باز استفاده از پوشش‌های پلیمری مناسب می‌باشد [۱-۱۲]. متداول‌ترین رزین‌های پلیمری مورد استفاده در حفاظت آثار تاریخی عبارتند از اکریلیک‌ها [۴،۸،۱۱،۱۶]، آلکوکسی سیلان‌ها [۱۰،۱۳،۱۴،۱۷] و پلیمرهای فلئوئودار [۱۸-۲۰]. از میان پوشش‌های فوق آلکوکسی سیلان‌ها به دلایلی همچون داشتن زنجیر سیلیکون اکسید در ساختار خود، سازگاری مناسب با بناهای سنگی و آجری و نیز در دسترس بودن، بیشتر از سایر مواد برای حفاظت از بناهای آجری مورد توجه هستند. ویژگی‌های مطلوب دیگر رزین‌های بر پایه سیلوکسان عبارتند از چسبندگی خوب، شفافیت بالا، انرژی سطحی پایین و پایداری خوب [۱۰،۱۳،۱۷،۱۴]. در حقیقت سیلیکون اکسید به عنوان یک ماده معدنی موجود در زنجیر پلیمر به صورت طبیعی در اجزای خشت، آجر و ملات بناهای تاریخی یافت می‌شود و از این نظر به راحتی می‌تواند در کنار اجزاء بناهای آجری و خشتی قرار گیرد بدون اینکه اثر نامطلوبی را بر روی بنای تاریخی داشته باشد. به علاوه در پوشش‌های فوق بعد از زمان سرویس‌دهی، در اثر جو زدگی به تدریج قسمت آلی تجزیه شده و قسمت معدنی نیز به صورت یک جزء کاملاً سازگار با سطح بنا باقی می‌ماند [۸،۱۳]. هرچند این رزین‌ها با فرآیندهای پاششی یا غوطه‌وری قابل اعمال بر روی سطوح مواد می‌باشند، اما روش‌های فوق به هیچ وجه قابل اعمال برای بناهای تاریخی نمی‌باشند زیرا در روش غوطه‌وری بایستی جسم مورد نظر را در محلول پوشش غوطه‌ور نمود که قاعدتاً این روش برای یک بنا امکان‌پذیر نیست. اعمال پوشش با روش پاشش نیز بندرت در مورد



سیلوکسانی استفاده شد. بنزوئیل پروکساید، هیدروکلریک اسید و متانول نیز از شرکت Merck خریداری شدند. در این پژوهش از پوشش شفاف و بدون رنگدانه ساخته شده از الیگومرهای آلکیل الکوکسی سیلوکسان ساخت شرکت AKEMI® آلمان با نام تجاری Stone Impregnation به عنوان ماده تجاری پیشنهادی استفاده گردید. نمونه‌های آجری مورد استفاده در این تحقیق با ساختاری مشابه با تزئینات آجرکاری موجود در معبد تاریخی چغازنبیل در پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی ساخته شدند. سایر بستریهایی که روی آنها عملیات پوشش‌دهی انجام شد، عبارت بودند از شیشه معدنی تخت، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات که همگی در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شدند. فرمامید و دی‌یدومتان از شرکت مرک تهیه گردیدند. از اتانول ساخت شرکت Merck برای شستشو و تمیز کردن سطح نمونه‌ها استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

برای سنتز پوشش سیلوکسانی حاوی گروه‌های آلکیلی از فرایند سل-ژل استفاده شد. در ابتدا TEOS با نسبت مولی ۵۰٪ به مخلوط TMSM/متانول اضافه شد. واکنش‌های اولیه آبکافت و تراکمی TEOS و TMSM با اضافه کردن مقدار استوکیومتری آب (که با استفاده از اسید pH آن به ۲ رسانده شده) و هم زدن در دمای محیط به مدت ۲ ساعت انجام شدند. سپس متیل متاکریلات حاوی ۱٪ بنزوئیل پروکساید به نسبت مولی دو برابر TMSM به مخلوط فوق اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا سطح نمونه‌ها از هر گونه ذرات بزرگ با بکارگیری جریان هوا و پارچه پاک شدند. برای اطمینان از فرآیند پاک‌سازی از اتانول نیز برای شستشوی سطح آنها استفاده شد. نمونه‌های شسته شده در یک محفظه تا زمان خشک شدن نهایی قرار داده شدند. سپس سطح نمونه‌های تمیز شده آجری با به کارگیری برس آغشته به رزین سیلوکسانی به طور یکنواخت پوشش داده شدند. برای پوشش دادن سطوح شیشه‌ای و پلیمری از فیلم کش با دهانه ۱۰ میکرون استفاده شد. سطوح پوشش داده شده با ماده تجاری به مدت ۴۸ ساعت در دمای اطاق قرار گرفتند تا پوشش پلیمری به طور کامل در سطح نمونه‌ها تشکیل شود. برای پوشش سنتزی نیز به منظور پلیمریزاسیون متیل متاکریلات و در نتیجه تشکیل کامل پوشش بر روی سطح نمونه‌ها از پخت فرابنفش (UV) استفاده گردید. به این ترتیب که بعد از اعمال پوشش، سطح نمونه با استفاده از پرتو فرابنفش پخت شد.

برای ارزیابی قابلیت آبگریزی نمونه‌ها از روش اندازه‌گیری زاویه تماس و تعیین انرژی سطحی استفاده شد. برای این منظور از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ساخت شرکت KRUSS مدل G20,40 استفاده شد. زوایای تماس پوشش اعمال شده، ۳ تا ۵ بار در دمای

هدف از تحقیق حاضر بررسی امکان استفاده از پوشش‌های سیلوکسانی بر روی سطوح بناهای ساخته شده از آجر و نیز میزان کارایی چنین پوشش‌هایی در محافظت از بنا در مقابل اثرات تخریبی محیطی می‌باشد. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از پوشش‌های بر پایه سیلوکسان در محافظت از آثار تاریخی سنگی انجام شده است [۱۷، ۱۴، ۱۳، ۱۰، ۸، ۱]، اما از آنجا که بناهای تاریخی ساخته شده از آجر و خشت عمدتاً منحصر به کشورهای آسیایی می‌شوند و با توجه به عدم مطالعات عمیق در زمینه محافظت از آثار تاریخی در چنین کشورهایی، تحقیقات در زمینه محافظت از آثار تاریخی آجری و خشتی بسیار محدود بوده است. در این راستا با توجه به حضور تعداد زیادی آثار تاریخی ساخته شده از آجر و خشت در ایران زمین، به نظر می‌رسد که بایستی تحقیقات در این زمینه به صورت بومی انجام شود. در تحقیق حاضر، سعی شده است کارایی پوشش‌های پایه سیلوکسانی برای محافظت از بناهای ساخته شده از آجر همچون چغازنبیل مورد ارزیابی قرار بگیرد. برای این منظور یک پوشش سیلوکسانی اصلاح شده با گروه‌های آلکیلی با به کارگیری فرآیند سل-ژل سنتز شد و سپس خواص اولیه پوشش فوق با یک نمونه ماده تجاری بر پایه رزین سیلوکسان مقایسه گردید. در عین حال پخت پوشش سنتزی با استفاده از نور فرابنفش انجام گرفت. به منظور جلوگیری از تأثیرات غیر قابل حذف سطح آجر همچون زبری و نیز عدم یکنواختی، سعی شد که دو خاصیت اصلی یعنی قابلیت آبگریزی و نیز مقاومت در برابر جو زدگی بر روی بستری که حداقل دخالت را در نتایج مربوط به خود پوشش دارد انجام شود. برای این منظور از بستر شیشه‌ای استفاده شد. در نهایت به دلیل خواص آبگریزی بالاتر ماده تجاری، تعدادی آزمایش تکمیلی دیگر برای ارزیابی صحیح‌تر از این ماده انجام گرفت. برای این منظور و برای همانندسازی مراحل تحقیقات با واقعیت، لایه نازک رزین بر روی نمونه‌های آجری مشابه با تزئینات آجرکاری موجود در معبد تاریخی چغازنبیل و با به کارگیری قلم مو اعمال شد و سپس برای بررسی کارایی پوشش اعمال شده، اثرات تخریبی که به صورت طبیعی ممکن است بر سطح بنا تأثیر بگذارند به طور مصنوعی اعمال شدند و در نهایت به ارزیابی دقیق این اثرات پرداخته شد. تحقیق حاضر نخستین تلاش برای بررسی کارایی چنین پوشش‌هایی برای محافظت از آثار تاریخی خشتی در ایران می‌باشد. در نهایت نیز پیشنهادهای جهت بهبود کارایی پوشش سیلوکسانی سنتز شده ارائه شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق از تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، متیل متاکریلات (MMA) و ۳-(متاکریلوکسی) پروپیل تری متوکسی سیلان (TMSM)، تهیه شده از شرکت Merck به عنوان مونومرها در سنتز رزین

رسوب فیزیکی فاز بخار<sup>۱</sup> یک لایه طلا بر روی سطوح نمونه‌ها نشانده شد. در عین حال برای به دست آوردن بزرگنمایی‌های بالاتر و وضوح بیشتر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی از حداکثر ولتاژ قابل انتخاب ۳۰ کیلو ولت استفاده شد. برای تعیین میزان نفوذ رزین نیز از تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی گرفته شده از برش عرضی (سطح مقطع) نمونه همراه با پوشش استفاده شد. برای این منظور، عمق نفوذ رزین در ۱۵ قسمت مختلف با به کارگیری نرم‌افزار اندازه‌گیری ریزساختار<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد و سپس میانگین مقادیر فوق به عنوان عمق نفوذ پوشش گزارش گردید.

## ۲- نتایج و بحث

### ۲-۱- مقایسه خواص پوشش‌های تجاری و سنتزی

**الف- مقایسه مقادیر مطلق خاصیت آبریزی و انرژی آزاد سطحی**  
اصلی‌ترین و مهمترین خاصیت پوشش‌های محافظ آثار تاریخی خاصیت آبریزی آن است. با افزایش خاصیت آبریزی یک پوشش، توانایی آن برای جلوگیری از نفوذ آب که یکی از مهمترین عوامل تخریب مخصوصاً در بناهای ساخته شده از خشت است افزایش می‌یابد. هر چند در ابتدا به نظر می‌رسد که خاصیت فوق تنها به وسیله نوع پوشش تعیین می‌شود اما در واقع نوع بستر (زیرآیند) نیز بر روی مقدار آن بسیار مؤثر است. وابستگی مقدار آبریزی به نوع زیرآیند در مواردی که ضخامت پوشش کم است به مراتب بیشتر خواهد بود [۸]. در این تحقیق برای حذف اثرات غیر قابل کنترل زیرآیند خشتی که مهمترین آنها عبارتند از زبری سطح، آلودگی‌های سطحی (که هرچند بعد از پاک‌سازی به دلیل زبری سطح همچنان امکان وجود آلودگی وجود دارد) و عدم یکنواختی شیمیایی در قسمت‌های مختلف سطح خشت، سعی شد که مقایسه بین خواص اولیه دو ماده تجاری و سنتزی بر روی زیرآیند شیشه‌ای که در آن اثرات فوق به حداقل می‌رسد انجام بگیرد. در واقع اثرات فوق در نقاط مختلف یک نمونه آجر، در نمونه‌های مختلف آجری و نیز در بخش‌های مختلف یک بنا متفاوت است و بنابراین حذف اثرات فوق برای مواردی که هدف مقایسه دو پوشش مختلف است و نیز برای افزایش تکرارپذیری نتایج، ضروری می‌باشد. در این حالت با حذف اثرات زیرآیند، مقادیر مطلق که در آنها تنها تفاوت در ترکیب شیمیایی پوشش‌ها مؤثر است اندازه‌گیری می‌گردند.

شکل ۲ ساختار شیمیایی پوشش سیلوکسانی سنتز شده را نشان می‌دهد. بر اساس شکل فوق، پوشش سنتز شده در واقع هیبریدی از اجزای آلی و معدنی می‌باشد. در حال حاضر بسیاری از پوشش‌های تجاری بر پایه سیلوکسان‌ها نیز در واقع پوشش‌های هیبریدی می‌باشند.

محیط و به طریق استاتیک با فرامید، دی یدو متان و آب اندازه‌گیری شدند و سپس مقدار میانگین تعیین گردید.

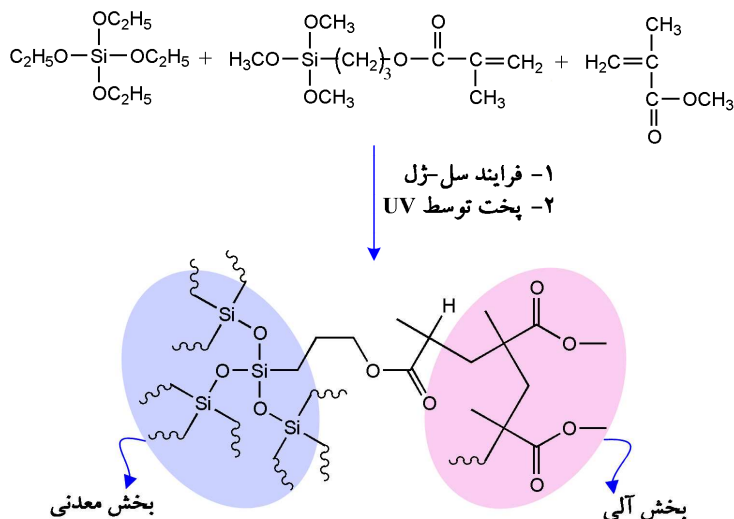
برای بررسی مقاومت پوشش تشکیل شده در برابر اثرات جو زدگی، نفوذ آب، اثر آب چگال شده و تغییرات ایجاد شده در رنگ پوشش ارزیابی شد. برای این منظور بسترهای پوشش داده شده در دستگاه آنالیز تسریع کننده جو زدگی (ساخت شرکت Q-panel مدل QUV/Spray) تحت تابش پرتو فرابنفش (مطابق با استاندارد ASTM G154) قرار گرفتند. قطعات پوشش شده روی دیواره محفظه در مکان‌های مخصوص قرار گرفتند به طوری که سمت پوشش داده شده نمونه‌ها در معرض بخار آب، رطوبت و تابش پرتو فرابنفش باشد. آزمایش فوق بصورت دوره‌های متناوب تکرار شد به طوری که ابتدا نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰°C و رطوبت ۱۰۰٪ قرار گرفتند و سپس به مدت ۴ ساعت دما به ۶۰°C افزایش یافته و نمونه‌ها تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفتند. در طول انجام آزمایش، دما و میزان میعان شدن بخار آب توسط دمای محفظه و دمای محیط کنترل شد. لامپ مورد استفاده در این آزمایش لامپ نوع B با طول موج ۳۱۳ nm و شدت ۰.۶۳ W/m<sup>2</sup> بود.

برای ارزیابی میزان نفوذپذیری پوشش پلیمری بر پایه سیلوکسان از آزمون نفوذپذیری گاز اکسیژن استفاده شد. برای این منظور از دستگاه اندازه‌گیری نفوذپذیری گاز ساخت شرکت Coesfeld مدل GDP-C استفاده گردید. برای انجام این آزمون چون امکان اندازه‌گیری روی سطح آجر پوشش داده شده وجود نداشت از فیلم‌های پلیمری پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات طبق روش فشارسنجی استفاده شد. علت انتخاب دو نوع فیلم پلیمری متفاوت، بررسی اثر قطبیت بر روی میزان نفوذپذیری گاز بود. طبق استاندارد ASTM D1434 فیلم‌های پلیمری با مساحت سطح ۷۸.۴ cm<sup>2</sup> و پوشش داده شده با رزین پایه سیلوکسانی و نیز فیلم‌های بدون پوشش به عنوان مرجع در دستگاه اندازه‌گیری نفوذپذیری گاز مورد ارزیابی قرار گرفتند.

برای ارزیابی میزان عبور نور از سطح پوشش، میزان عبور نور از چهار نقطه شیشه پوشش داده شده بعد از ۵۰۰ ساعت جو زدگی در طول موج ۲۵۴ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری انتقالی (UV Cecil 1021) اندازه‌گیری شد و سپس از نتایج فوق میانگین گرفته شد. در عین حال برای حذف تأثیر جذب شیشه، جذب مربوط به شیشه از جذب کلی حذف گردید.

برای بررسی ریخت شناسی نمونه‌های آجری پوشش داده شده، از سطح نمونه بدون پوشش و نیز سطح نمونه پوشش داده شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شدند. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی پویشی ساخت کمبریج مدل S360 استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی، توسط روش

1- Physical vapor deposition  
2- Microstructure measurement



شکل ۲: ساختار مواد اولیه و پوشش نهایی، تشکیل شده طی فرایندهای سل-ژل و پخت تحت پرتو فرابنفش.

پوشش و عرض از مبدا آن معرف ریشه دوم جزء غیرقطبی آن است. جدول ۱ مقادیر زاویه تماس اندازه‌گیری شده با آب را نشان می‌دهد. بر اساس جدول فوق مشخص می‌شود که هر دو پوشش سیلوکسانی باعث افزایش در مقدار زاویه تماس آب شده‌اند. در عین حال مقدار افزایش زاویه تماس آب برای ماده تجاری به مراتب بیشتر از ماده سنتزی است. جدول ۲ مقادیر انرژی سطحی کل و اجزای قطبی و غیرقطبی آن را نشان می‌دهد. بر اساس جدول فوق، مقدار جزء قطبی انرژی سطحی با به کارگیری ماده تجاری به عنوان پوشش به مقدار قابل توجهی کاهش بیشتری را در مقایسه با ماده سنتزی نشان می‌دهد که تأیید کننده کارایی بالاتر ماده تجاری در مقایسه با پوشش سنتزی است.

جدول ۱: میانگین زوایای تماس اندازه‌گیری شده با آب برای سطوح نمونه‌های شیشه‌ای.

| میانگین زاویه تماس با آب (درجه) | نوع نمونه                                   |
|---------------------------------|---|
| ۱۰±۱,۲                          | زیرآیند شیشه‌ای بدون پوشش (مرجع)            |
| ۵۹±۱,۳                          | زیرآیند شیشه‌ای پوشش داده شده با ماده سنتزی |
| ۹۸,۷±۰,۲                        | زیرآیند شیشه‌ای پوشش داده شده با ماده تجاری |

زاویه تماس و انرژی سطحی نمونه‌های شیشه‌ای پوشش داده شده با مواد سنتزی و تجاری در دمای اتاق با سه مایع مختلف اندازه‌گیری شد که میانگین ۳ تا ۵ اندازه‌گیری برای هر نمونه تعیین گردید. پس از مشخص شدن میانگین زاویه تماس، انرژی سطحی پوشش با استفاده از تئوری اونز-ونت<sup>۱</sup> محاسبه گردید [۲۴]. بر اساس تئوری فوق انرژی سطحی به دو جزء قطبی و غیرقطبی تقسیم می‌شود. رابطه ۱ شکل اصلی معادله فوق را نشان می‌دهد:

$$\frac{\sigma_L (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (1)$$

در معادله فوق،  $\sigma$  معرف انرژی سطحی،  $\theta$  زاویه تماس مایع با سطح جامد، زیروندهای L و S به ترتیب معرف مایع و بستر جامد و بالوندهای P و D به ترتیب معرف اجزای قطبی و غیرقطبی تشکیل دهنده انرژی سطحی می‌باشند. رابطه ۱ در واقع معادله یک خط است. در معادله فوق، عبارت  $\sigma_L (\cos\theta + 1) / 2\sqrt{\sigma_L^D}$  متغیر وابسته و عبارت  $\sqrt{\sigma_L^P} / \sqrt{\sigma_L^D}$  متغیر مستقل است؛ بنابراین  $\sqrt{\sigma_S^P}$  معرف شیب خط و  $\sqrt{\sigma_S^D}$  معرف عرض از مبدا خط فوق خواهد بود. در این تحقیق از سه مایع فرمامید، دی‌یدومتان و آب برای تعیین انرژی سطحی بستر جامد استفاده شد. مقادیر  $\sigma_L^D$  و  $\sigma_L^P$  برای مایعات فوق مشخص می‌باشد. بنابراین با اندازه‌گیری زاویه تماس برای مایعات فوق و رسم مقادیر متغیر وابسته بر حسب مقادیر متغیر مستقل، خطی حاصل خواهد شد که شیب آن معرف ریشه دوم جزء قطبی انرژی سطحی

1- Owens-wendt

**جدول ۲:** میانگین مقادیر انرژی سطحی و اجزای قطبی و غیرقطبی آن برای سطوح نمونه های شیشه‌ای، محاسبه شده با روش اونز - ونت ( $\text{mJ/m}^2$ ).

| نوع نمونه                                   | انرژی سطحی کل ( $\text{mJ/m}^2$ ) | جزء قطبی ( $\text{mJ/m}^2$ ) | جزء غیرقطبی ( $\text{mJ/m}^2$ ) |
|---|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| زیرآیند شیشه‌ای بدون پوشش (مرجع)            | $68,2 \pm 1,8$                    | $50,7 \pm 0,9$               | $17,5 \pm 0,9$                  |
| زیرآیند شیشه‌ای پوشش داده شده با ماده سنتزی | $46,8 \pm 2,5$                    | $26,3 \pm 1,3$               | $20,1 \pm 1,2$                  |
| زیرآیند شیشه‌ای پوشش داده شده با ماده تجاری | $22,14 \pm 0,95$                  | $1,24 \pm 0,3$               | $20,90 \pm 0,65$                |

اثر آزمون جو زدگی به شدت دچار تغییرات رنگ می‌شود. در این حالت آنچه اندازه‌گیری می‌شود در واقع مخلوطی از تغییرات رنگ مربوط به خود آجر و پوشش است. برای این منظور در مواردی که هدف از آزمون جو زدگی، بررسی تغییرات رنگ پوشش است بایستی از زیرآیندی استفاده نمود که حداقل تغییرات رنگ را در اثر پیرسازی داشته باشد. در این تحقیق از زیرآیند شیشه‌ای که تغییرات رنگ در اثر پیرسازی بسیار ناچیز است استفاده گردید. تغییرات رنگ نمونه‌های شیشه‌ای بعد از حدود ۵۰۰ ساعت آزمون جو زدگی طبق استاندارد ASTM E313 اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری تغییرات رنگ نمونه‌های پوشش داده شده مطابق با استاندارد فوق از رابطه زیر استفاده شد [۲۵]:

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

در معادله فوق  $\Delta a$ ،  $\Delta b$  و  $\Delta L$  به ترتیب مقادیر اختلافات بر روی محورهای مختصات هانتر a، b و L هستند که به صورت میانگین تغییرات اندازه‌گیری شده برای نمونه های پوشش داده شده قبل و بعد از آزمون پیری بیان می‌شوند [۲۵]. جدول ۳ مقادیر فوق را برای نمونه های شیشه ای پوشش داده شده با مواد سنتزی و تجاری نشان می‌دهد. همان طور که گفته شد مقادیر فوق مطلق و تنها مربوط به پوشش می‌باشند. واضح است که هر چه مقادیر فوق مخصوصاً  $\Delta E$  و  $\Delta b$  کمتر باشد تغییرات ایجاد شده در رنگ پوشش کمتر است و در نتیجه پوشش، مطلوب تر خواهد بود. بر اساس جدول فوق، مقدار  $\Delta E$  که معرف تغییرات رنگ در اثر جو زدگی می‌باشد برای ماده سنتزی به مراتب کمتر از ماده تجاری است. در عین حال مقدار  $\Delta b$  برای ماده تجاری کمتر از پوشش سنتزی است که نشان دهنده حداقل مقدار زردشدگی در ماده تجاری می‌باشد. از بین دو مقدار  $\Delta E$  و  $\Delta b$ ، شاید پارامتر دوم از اهمیت بیشتری برخوردار باشد، زیرا  $\Delta b$  مستقیماً با واکنش‌های تخریب کننده در اثر حضور مقادیر باقی‌مانده کاتالیزور (بنزوئیل پروکساید) و در نتیجه ایجاد رنگ زرد در داخل پوشش در ارتباط است. چنین واکنش‌های مخربی علاوه بر اینکه باعث تغییر در رنگ پوشش می‌شوند، مستقیماً بر روی خواص حفاظتی پوشش نیز تأثیر می‌گذارند [۸، ۱۶، ۲۱، ۲۵].

**جدول ۳:** میانگین مقادیر مطلق  $\Delta a$ ،  $\Delta b$ ،  $\Delta L$  و  $\Delta E$  تحت منبع نوری مربوط به پوشش‌های سنتزی و تجاری بعد از ۵۰۰ ساعت پیرسازی.

| نوع نمونه  | $\Delta a$     | $\Delta b$      | $\Delta L$     | $\Delta E$      |
|------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| ماده سنتزی | $0,2 \pm 0,1$  | $0,14 \pm 0,1$  | $0,72 \pm 0,3$ | $0,76 \pm 0,2$  |
| ماده تجاری | $0,21 \pm 0,1$ | $0,01 \pm 0,05$ | $1,92 \pm 0,2$ | $1,85 \pm 0,11$ |

برای بهبود کارایی پوشش سنتزی چندین راهکار را می‌توان پیشنهاد نمود. یکی از مهمترین آنها استفاده از ترکیبات فلئوردار در فرمول شیمیایی پوشش سنتزی می‌باشد. در واقع به دلیل کوچک بودن شعاع اتم فلئور و الکترونگاتیویته بالای آن، پیوندهای قوی کووالانسی مابین اتم فلئور و کربن ایجاد می‌شود و قطبش پیوندی به حداقل می‌رسد که در نهایت منجر به کاهش انرژی سطحی پوشش و در نتیجه افزایش خاصیت آبگریزی (افزایش زاویه تماس) می‌گردد. گروه‌های فلئوردار را می‌توان با کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با کومونومرهای فلئوردار همچون انواع فلئورو متاکریلات‌ها و یا از طریق مخلوط‌سازی فیزیکی با ترکیبات فلئوردار همچون پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) وارد پوشش سنتزی نمود. راهکار پیشنهادی دیگر برای بهبود خاصیت آبگریزی پوشش سنتزی، استفاده از نانوذرات پرکننده همچون نانوذرات سیلیکا برای افزایش میزان زبری سطح پوشش و در نتیجه افزایش زاویه تماس است. در این حالت شفافیت پوشش نیز به دلیل کوچک‌تر بودن ابعاد این نانوذرات از طول موج نور مرئی تغییر نخواهد کرد. هر یک از پیشنهادات فوق را می‌توان به صورت مستقل و یا توأم در تحقیقات بعدی مورد بررسی قرار داد.

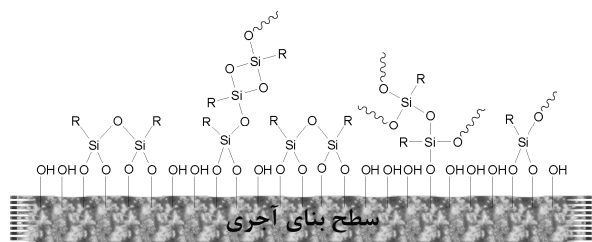
### ب- مقایسه تغییرات رنگ در اثر جو زدگی و پیرسازی

اگر بررسی تغییرات رنگ مربوط به پوشش‌های سیلوکسانی در اثر جو زدگی بر روی نمونه‌های آجری پوشش داده شده انجام بگیرند به هیچ عنوان نمی‌توان نتایج معتبری را حاصل نمود. زیرا سطح خود آجر در

مقایسه این عدد با مقدار زاویه تماس آب برای آجر پوشش داده نشده که حدود  $20^{\circ}$ - $15^{\circ}$  است، افزایش قابل ملاحظه در زاویه تماس در اثر اعمال پوشش محافظتی سیلوکسانی اثبات می‌شود. از طرفی کاهش انرژی سطحی کل پوشش و افزایش نسبت قسمت غیرقطبی به قطبی می‌تواند گواه دیگری برای آگریز شدن سطح باشد [۲۴]. افزایش زاویه تماس می‌تواند به علت حضور گروه‌های آلی موجود در زنجیر سیلوکسان باشد. در این حالت زنجیره‌ای از ترکیبات آلی با خواص غیر قطبی در فصل مشترک فیلم پوششی و هوا قرار گرفته و رفتار خیس شونده‌گی ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهند. افزایش زاویه تماس و کاهش انرژی سطحی پوشش اگرچه در ابتدا مطلوب و شرط لازم می‌باشد ولی شرط کافی نیست و لازم است تغییرات زاویه تماس پس از جو زدگی و پیری نیز مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج ارائه شده در جدول ۴ و ۵ نشان می‌دهد که در پوشش پایه سیلوکسانی بعد از ۵۰۰ ساعت جو زدگی تغییرات محسوسی اتفاق می‌افتد که به طور کلی سبب کاهش خواص آگریزی سطح نمونه و افزایش قابل ملاحظه قسمت غیر قطبی و انرژی سطحی کل پوشش می‌شود. با این حال هنوز هم پوشش خواص آگریزی خود را حفظ می‌کند.

#### ب- مقاومت در برابر جو زدگی

مشاهده چشمی نمونه‌های پوشش داده شده نشان داد که چسبندگی خوبی بین پوشش سیلوکسانی و زمینه نمونه‌های آجری حتی بعد از حدود ۵۰۰ ساعت آزمون جو زدگی وجود دارد، به طوری که هیچ قسمتی از پوشش جدا نشد و تاول زدگی مشاهده نگردید. در واقع خواص چسبندگی خوب پوشش پایه سیلوکسانی به زمینه به علت تشکیل پیوندهای شیمیایی Si-O-Si می‌باشد که بین گروه‌های سیلوکسان رزین و زمینه نمونه‌های آجری ایجاد می‌گردند [۸]. شکل ۳ ساختار شماتیک پوشش سیلوکسانی تشکیل شده را بر روی سطح یک بنای تاریخی آجری یا سنگی نشان می‌دهد. علت اصلی تمیز کردن سطوح نمونه‌های آجری قبل از اعمال پوشش نیز کمک به تشکیل بیشتر گروه‌های هیدروکسی در سطح زمینه و در نتیجه کمک به تشکیل بهتر پیوندهای شیمیایی بین پوشش و زمینه است [۲۱].



شکل ۳: تصویر شماتیک یک پوشش محافظتی نوعی بر پایه پلیمر سیلیکونی بر روی سطح یک بنای آجری.

راهکار اول را که در بخش الف برای افزایش خاصیت آگریزی پوشش سنتزی ارائه گردید می‌توان در اینجا نیز برای کاهش مقدار  $\Delta b$  پیشنهاد نمود. پوشش‌های فلئوئوردار در مقایسه با پوشش‌های فاقد گروه‌های فلئوئور می‌توانند دارای پایداری فتوشیمیایی به مراتب بالاتری باشند. در واقع یکی از نقش‌های گروه‌های فلئوئوردار در پوشش این است که باعث پایداری پوشش حفاظتی در برابر تخریب نوری می‌شوند و این به دلیل پایداری بالاتر پیوندهای C-F در مقایسه با پیوندهای C-C در مقابل اکسیداسیون نوری می‌باشد. می‌توان میزان کارایی چنین راهکاری را در پوشش‌های هیبریدی (همچون پوشش سنتز شده در این تحقیق) در مطالعات بعدی مورد ارزیابی قرار داد. با توجه به بخش‌های الف و ب می‌توان نتیجه گرفت که ماده تجاری پیشنهادی به مراتب دارای خواص مناسب‌تری برای محافظت از بناهای تاریخی است. بنابراین آزمایشات تکمیلی بر روی ماده تجاری به عنوان پوشش و با به کارگیری نمونه‌های واقعی آجر مشابه با آنچه در تزئینات آجرکاری معبد تاریخی جغازنبیل وجود دارد انجام گرفت.

#### ۲-۳- آزمایشات تکمیلی بر روی آجر

##### الف - رفتار آگریزی و تعیین انرژی آزاد سطحی

جدول ۴ و ۵ به ترتیب میانگین زوایای تماس اندازه‌گیری شده با مایعات مختلف و انرژی سطحی محاسبه شده برای نمونه‌های آجری پوشش داده شده با ماده تجاری را قبل و بعد از آزمون جو زدگی نشان می‌دهند. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، زاویه تماس با آب برای آجر پوشش داده شده با رزین محافظ حدود  $130^{\circ}$  است که با

جدول ۴: میانگین زوایای تماس اندازه‌گیری شده قبل و بعد از آزمون جو زدگی برای سطوح نمونه‌های آجری پوشش داده شده با ماده تجاری.

| نوع مایع    | قبل از آزمون جو زدگی (درجه) | بعد از آزمون جو زدگی (درجه) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| آب          | $133.6 \pm 0.2$             | $108.9 \pm 0.15$            |
| دی یدو متان | $97.7 \pm 0.1$              | $73.8 \pm 0.12$             |
| فرمامید     | $117.2 \pm 0.1$             | $85.8 \pm 0.15$             |

جدول ۵: میانگین انرژی سطحی و اجزای قطبی و غیرقطبی آن برای سطوح نمونه‌های آجری قبل و بعد از آزمون جو زدگی، محاسبه شده با روش اونز - ونت.

| نوع انرژی سطحی | قبل از آزمون جو زدگی ( $\text{mJ/m}^2$ ) | بعد از آزمون جو زدگی ( $\text{mJ/m}^2$ ) |
|----------------|--|--|
| انرژی سطحی کل  | $9.12 \pm 0.11$                          | $21.31 \pm 0.2$                          |
| جزء قطبی       | $0.18 \pm 0.03$                          | $0.21 \pm 0.01$                          |
| جزء غیرقطبی    | $8.93 \pm 0.13$                          | $21.1 \pm 0.09$                          |



## ج- نفوذپذیری اکسیژن

با توجه به اینکه اندازه‌گیری عبور گاز روی نمونه‌های آجری امکان‌پذیر نبود، از فیلم‌های پلی پروپیلن (به عنوان یک پلیمر غیرقطبی) و پلی اتیلن ترفتالات (به عنوان یک پلیمر قطبی) استفاده شد و میزان عبور گاز اکسیژن روی نمونه‌های پوشش داده شده در دمای محیط و رطوبت نسبی ۳۷٪ اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمون در جدول ۶ نشان داده شده‌اند. در جدول فوق نتایج به صورت دو عدد برای هر نمونه گزارش شده‌اند، که عبارتند از میزان عبور گاز اکسیژن (بر حسب  $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{dbar}$ ) که در مدت زمان مشخص (بر حسب ساعت) به یک عدد ثابت و یکنواخت می‌رسد.

**جدول ۶:** نتایج نفوذپذیری فیلم‌های پلی پروپیلن (PP) و پلی اتیلن ترفتالات (PET) با پوشش و بدون پوشش در مقابل نفوذ گاز اکسیژن (بر اساس استاندارد D1434).

| نوع نمونه                        | شرایط محیطی (دما و رطوبت)       | میزان عبور گاز اکسیژن ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{dbar}$ ) |
|----------------------------------|---------------------------------|---|
| PET مرجع                         | $25,3^{\circ}\text{C}$ و $35\%$ | ۳۶,۵ (بعد از ۱ ساعت)  |
| فیلم شفاف پایه سیلوکسانی روی PET | $26^{\circ}\text{C}$ و $34\%$   | ۳۴,۸ (بعد از ۲ ساعت)  |
| PP مرجع                          | $25,3^{\circ}\text{C}$ و $35\%$ | ۲۰۱ (بعد از ۳ ساعت)   |
| فیلم شفاف پایه سیلوکسانی روی PP  | $25,3^{\circ}\text{C}$ و $33\%$ | ۲۷۴ (بعد از ۳,۴ ساعت)   |

همان طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود با اعمال پوشش بر روی فیلم‌های پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالات تا حد کمی نفوذپذیری نسبت به گاز اکسیژن تغییر یافته است که این می‌تواند به دلیل حضور لایه محافظ سیلوکسان باشد. در واقع نفوذپذیری برای فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات پوشش داده شده کاهش و برای فیلم پلی‌پروپیلن پوشش داده شده افزایش یافته است. هرچند کاهش در میزان نفوذپذیری امری منطقی است، اما افزایش در نفوذپذیری ظاهراً امری غیرعادی می‌باشد. علت احتمالی افزایش در میزان نفوذپذیری فیلم پوشش داده شده پلی‌پروپیلن، بر همکنش سطح این فیلم غیرقطبی با حلال غیرقطبی موجود در پوشش است؛ در واقع با توجه به غیر قطبی بودن فیلم پلی‌پروپیلن، احتمالاً مقداری حل‌شدگی و تورم جزئی در سطح فیلم در اثر حضور حلال، ایجاد شده است. کاهش نفوذپذیری در لایه سیلوکسان پوشش داده شده بر روی فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات نشان‌دهنده این است که پوشش محافظ نسبت به زمینه

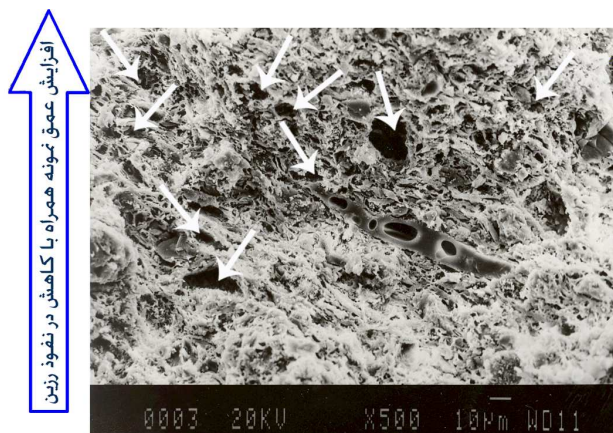
نمونه تخلخل کمتری دارد و متراکم‌تر می‌باشد [۸،۲۲،۲۶]. البته با توجه به اینکه سطح آجر دارای زبری بیشتر نسبت به سطح پلیمرهای مطالعه شده می‌باشد و سطح آن متخلخل‌تر است، لذا به نظر می‌رسد کاهش نفوذپذیری در آجر بایستی کمتر از پلیمر مورد بررسی باشد [۸،۲۷]. در عین حال با توجه به اینکه سطح نمونه‌های آجری همچون سطح فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات، قطبی است لذا احتمالاً رفتار پوشش سیلوکسان بر روی نمونه‌های آجری مشابهت بیشتری با فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات نسبت به فیلم پلی‌پروپیلن داشته باشد. در واقع یکی از عوامل مؤثر در مقدار نفوذپذیری گازی، میزان چسبندگی و نیز نفوذپذیری لایه پوشش بر روی سطح زیر آینه است. عامل اصلی که میزان چسبندگی به سطح را تعیین می‌کند میزان قطبیت سطح زیرآینه است، به طوری که با افزایش قطبیت میزان چسبندگی لایه پوشش و نیز نفوذ آن به داخل شیارها و ترک‌های زیرآینه بیشتر می‌گردد. هرچه فصل مشترک پوشش - زیرآینه قوی‌تر باشد میزان نفوذپذیری گازی کمتر خواهد بود. بنابراین احتمالاً چون سطح آجر و سطح پلی‌اتیلن ترفتالات هر دو قطبی هستند، لذا در هر دو چسبندگی و نفوذ رزین به داخل شیارها و ترک‌ها به صورت مطلوب انجام گرفته و با توجه به اهمیت دو عامل فوق در میزان نفوذپذیری گازی، رفتار آنها در این مورد باهم مشابه خواهد بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز کاهش در میزان تخلخل (و در نتیجه کاهش در نفوذپذیری) را در اثر اعمال پوشش بر روی نمونه‌های آجری تأیید می‌نمایند (شکل ۴).

## د- تغییرات شفافیت در برابر عبور نور

میزان عبور نور از شیشه‌های پوشش داده شده با رزین محافظ در طول موج ۲۵۴ نانومتر بعد از ۵۰۰ ساعت جو زدگی اندازه‌گیری شد. همان طور که در بخش تجربی نیز اشاره شد، برای حذف اثرات جذب نور در طول موج فوق در بستر شیشه، ابتدا عبور نور در شیشه بدون پوشش اندازه‌گیری شد و مقدار فوق به عنوان مبنا قرار داده شد و سپس شفافیت پوشش بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه شیشه پوشش داده شده با فیلم شفاف پایه سیلوکسانی قبل و بعد از آزمون جو زدگی به ترتیب دارای  $99,3 \pm 0,16$  و  $72,9 \pm 0,12$ ٪ عبور نور است. به عبارت دیگر پس از ۵۰۰ ساعت آزمون جو زدگی، پوشش محافظ شفافیت اولیه خود را تا حدی حفظ کرده است. علت کاهش در میزان شفافیت پوشش نیز احتمالاً انجام واکنش‌های مخربی است که در اثر حضور مقادیر باقی‌مانده کاتالیزور در داخل پوشش ایجاد می‌شوند و منجر به تغییر رنگ (عمدتاً زردشدگی) پوشش می‌گردند (بخش ب را ببینید).

## ه- ریخت‌شناسی نمونه‌های پوشش داده شده

برای تأیید کاهش میزان خلل و فرج موجود در سطح نمونه‌های آجری



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی سطح مقطع نمونه آجری پوشش داده شده.

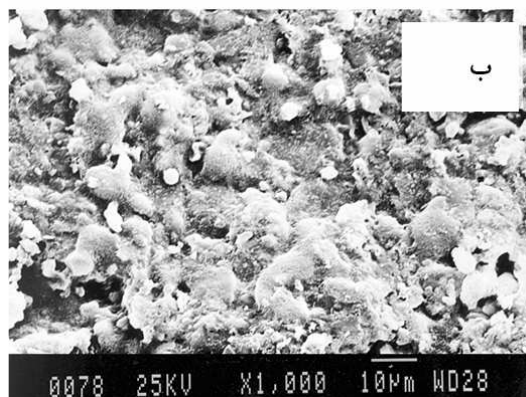
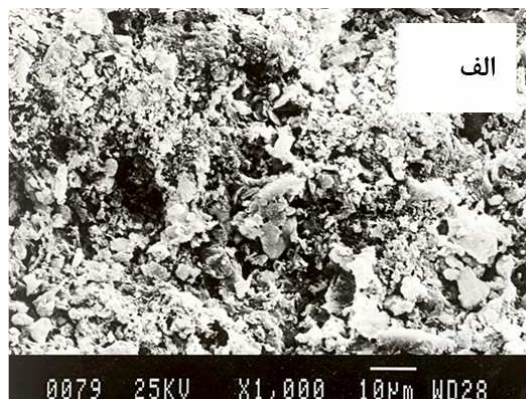
#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص اصلی ماده سنتزی و تجاری که هر دو بر پایه سیلوکسان بودند به عنوان پوشش حفاظتی با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان داد که هر چند تغییرات رنگ ماده سنتزی بعد از آزمون جو زدگی نسبت به ماده تجاری کمتر است، اما میزان زردشدگی آن بیشتر می باشد. در عین حال ماده تجاری نسبت به ماده سنتزی خواص آب گریزی بالاتری نشان داد. نتایج آزمایشات تکمیلی که بر روی نمونه واقعی آجر انجام گرفتند نشان داد که میانگین زاویه تماس با آب برای پوشش بر پایه سیلوکسان قبل و بعد از آزمون جو زدگی به ترتیب  $133.6^\circ$  و  $108.9^\circ$  می باشد. از نظر نفوذپذیری، پوشش روی نمونه پلیمر قطبی باعث کاهش نفوذپذیری گردید که احتمالاً در مورد نمونه های آجری نیز نفوذپذیری کاهش می یابد. البته مطالعه نفوذپذیری پوشش نیاز به تحقیق بیشتر و فراهم شدن امکانات برای بررسی بر روی آجر دارد. همچنین بررسی شفافیت نشان داد که پوشش بعد از آزمون جو زدگی همچنان شفافیت خود را تا حدودی حفظ می نماید. با توجه به این تحقیق می توان نتیجه گرفت که پوشش بر پایه سیلوکسان می تواند به عنوان پوشش حفاظتی آگریز برای سطح آجری بناهای ساخته شده از آجر مطرح باشد. در عین حال به دلیل وسعت زیاد چنین بناهایی و قیمت بالای پوشش های تجاری، بهینه کردن خواص پوشش سنتز شده در این تحقیق در داخل کشور از طریق راهکارهایی همچون استفاده از ترکیبات فلئوئوردار و یا نانوذرات پرکننده می تواند به عنوان یک پیشنهاد برای تحقیقات آتی مطرح باشد.

#### تشکر و قدردانی

از راهنمایی ها و حمایت های پژوهشگرده حفاظت و مرمت آثار تاریخی تشکر و قدردانی می شود.

در اثر اعمال پوشش پایه سیلوکسانی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی استفاده شد. شکل ۴ تصاویر فوق را برای نمونه های آجری، قبل و بعد از اعمال پوشش محافظ، نشان می دهد. همان طور که در تصاویر فوق مشاهده می شود، نمونه آجری فاقد پوشش محافظ دارای تعداد زیادی خلل و فرج با ابعاد بزرگ است. در حالی که میزان این خلل و فرج و نیز اندازه متوسط آنها در نمونه پوشش داده شده به شدت کاهش یافته است. شکل ۵ تصویر سطح مقطع نمونه آجری پوشش داده شده را نشان می دهد. بر اساس شکل فوق با افزایش عمق نمونه آجری، میزان نفوذ رزین به طور تدریجی کاهش یافته است. این تصویر تأیید کننده نفوذ تقریبی رزین به داخل نمونه آجری است. در عین حال بر اساس تصویر فوق با کاهش عمق نمونه آجری که با افزایش در نفوذ رزین همراه است، میزان خلل و فرج کاهش یافته است. برای اندازه گیری عمق مؤثر نفوذ رزین، حد نفوذ فیلم در ۱۵ قسمت مختلف با به کارگیری نرم افزار اندازه گیری ریزساختار تعیین و عمق نفوذ رزین به صورت میانگین اعداد فوق گزارش شد. بر این اساس میزان مؤثر نفوذ فیلم پلیمری در نمونه آجری حدود ۲۲ میکرومتر بود.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی سطح نمونه های آجری (الف) پوشش داده نشده (ب) پوشش داده شده.

## ۵- مراجع

1. D. Michoinova, New materials for the protection of cultural heritage, [http://www.arcchip.cz/w10/w10\\_michoinova.pdf](http://www.arcchip.cz/w10/w10_michoinova.pdf), accessed online Feb. 2007.
2. M. Zielecka, E. Bujnowska, Silicone-containing polymer matrices as protective coatings: properties and applications. *Prog. Org. Coat.* 55(2006), 160-167.
3. Sh. Zabihi, Pathology of brick-made decoration of chahar bagh school of Isfahan, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 1997.
4. Sh. Amin-Shirazi Nejad, Investigation of paraloid as adhesive and consolidant material at climatic conditions of Iran, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 1998.
5. M. khakban, The examination of renovation materials for application in historic work conservation in guilan region, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 1997.
6. M. Bater, A. Abed Esfehiani, H. Paidar, Structural studies of haft tappeh's cuneiform tablets. *Iran. J. Cryst. Mineral.* 13(2005), 155-166.
7. R. Vahidzadeh, The examination of glaze decorative production process related to architectural middle elam and analysis of its damages, MSc Thesis, Art University of Isfahan, Iran, 2005.
8. M. Sadat-Shojai, A. Ershad-langroudi, Polymeric coatings for protection of historic monuments: opportunities & challenges. *J. Appl. Polym. Sci.* 112(2009), 2535-2551.
9. H. Fadai, Pathology of the brick-Made dome of nezam-molk khage in Isfahan mosque and choghazanbil temple, MSc thesis, Art University of Isfahan, Iran, 2000.
10. L. Krage, Research and investigation of historic materials in Latvia, [http://www.arcchip.cz/w09/w09\\_krage.pdf](http://www.arcchip.cz/w09/w09_krage.pdf). accessed online Feb. 2009
11. A. Ershad-Langroudi, Polymeric materials in restoration and preservation of historical monument. in Proceedings of 9<sup>th</sup> international conference on the study and conversation of earthen architecture, Terra, Yazd, Iran, (2003), 357-362.
12. Ershad-Langroudi, Nanocomposite hybrid coatings for conservation of archeological objects. in Proceedings of the 6<sup>th</sup> iranian seminar on polymer science and technology, Tehran, Iran, (2003), 349.
13. A. Ershad-Langroudi, C. Mai, G. Vigier, R. Vassoille, Hydrophobic hybrid inorganic-organic thin film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 65(1997), 2387-2393.
14. R. Zandi-Zand, A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, Synthesis and characterization of nanocomposite hybrid coatings based on 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane and bisphenol A. *Iran. Polym. J.* 14(2005), 371-377.
15. N. Farhadyar, A. Rahimi, A. Ershad-Langroudi, Preparation and characterization of aromatic amine cured epoxy-silica hybrid inorganic-organic coating via in situ sol-gel process. *Iran. Polym. J.* 14(2005), 155-162.
16. O. Chiantore, M. Lazzari, Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer.* 42(2001), 17-27.
17. Y.-S. Li, P. B. Wright, R. Puritt, T. Tran, Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating. *Spectrochim Acta A.* 60(2004), 2759-2766.
18. V. C. Malshe, N. S. Sangaj, Fluorinated acrylic copolymers part I: study of clear coatings. *Prog. Org. Coat.* 53(2005), 207-211.
19. M. Mazzola, P. Frediani, S. Bracci, A. Salvini, New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments. *Eur. Polym. J.* 39(2003), 1995-2003.
20. T. Monde, H. Fukube, F. Nemoto, T. Yoko, T. Konakahara, Preparation and surface properties of silica-gel coating films containing branched-polyfluoroalkylsilane. *J. Non-Cryst. Solids.* 246(1999), 54-64.
21. C. A. Price, Stone conservation: An overview on current research, [http://www.getty.edu/conservation/publications/pdf\\_publications/stone\\_conservation.pdf](http://www.getty.edu/conservation/publications/pdf_publications/stone_conservation.pdf), accessed online March 2007.
22. K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, Functionalized coatings based on inorganic organic polymers (ORMOCER<sup>®</sup>s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surf. Coat. Tech.* 111(1999), 72-79.
23. H. Ni, A. D. Skaja, M. D. Soucek, Acid-catalyzed moisture-curing polyurea/polysiloxane ceramer coatings. *Prog. Org. Coat.* 40(2000), 175-184.
24. D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13(1969), 1741-1747.
25. G. Buxbaum, Industrial inorganic pigments, Wiley-VCH, 2000, 24-37.
26. K. H. Haas, H. Wolter, Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER<sup>®</sup>s). *Curr. Opin. Solid St. Matter. Sci.* 4(1999), 571-580.
27. Wacker Silicones, <http://www.wacker.com/>, accessed online Jan. 2008.