دراسة تجريبية لتقييم فاعلية السليولوز والنانو سليولوز فى تقوية المخطوطات الرقية

آية صابر ماهر محمود (*)

الملخص:

تزخر المكتبات والمحفوظات والمتاحف بالعديد من المخطوطات والوثائق الرقية فى حالات مختلفة من الحفظ والتى تعتبر شاهد ثمين على تاريخنا، وترجع أهميتها لما تتمتع به من قيم تاريخية وأثرية بالإضافة إلى قيمتها الفنية. ترجع عملية تلف وضعف الرق إلى عدة عوامل منها الداخلية من حيث طبيعته غير المتجانسة وتركيبه المعقد ومنها الخارجية مثل تأثير ظروف بيئة الحفظ وبصفة خاصة التردد بين درجة الحرارة والرطوبة النسبية والتى تؤدى إلى تشقق وتفتت المخطوط الرقى فى أغلب الحالات، بالإضافة إلى ذلك الملوثات في الغلاف الجوي كل هذه العوامل منفردة أو مجتمعة تسبب أنواع مختلفة من تدهور الرق بمرور الوقت. كما تعتبر الأكسدة والتحلل المائى هي الآليات الرئيسية لهذا التدهور. تعتبر عملية تقوية المخطوطات الرقية من العمليات الهامة لمعالجة مظاهر التلف الناجمة عن الظروف السابق ذكرها والتى تهدف إلى زيادة المقاومة الكيميائية والفيزيائية للأثر وتحسين خواصه. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم مادة السليولوز والنانو سليولوز فى تقوية المخطوطات الر قية، حيث قد قام الباحثون بإعداد ثلاث تركيزات مختلفة (1.5 % ، ١ % ، ٠.٥ %). وتم تقوية الرق المتقادم حرارياً بالتركيزات المختلفة بطريقة الفرشاة والغمر ثم تم تعريض العينات المقواة للتقادم الحرارى عند ٩٠ ° لمدة ١٤٤ ساعة. وقد تم تقييم العينات المقواة قبل وبعد التقادم باستخدام الطرق المختلفة مثل الميكروسوكوب الإلكترونى النافذ، قياس التغير اللونى، قياس الخواص

(*) هذا البحث جزء من رسالة الماجستير الخاصة بالباحثة بعنوان: "علاج وصيانة الوثائق الرقية دراسة تجريبية لتقييم كفاءة بعض المواد والطرق الحديثة تطبيقا على نموذج مختار". بإشراف أ.د. جمعة محمد عبدالمقصود- كلية الآثار - جامعة القاهرة & أ.د. عبده عبد اللاه عمران الدربى - كلية الآثار- جامعة جنوب الوادي &أ.د. أحمد محمد يوسف – أستاذ تكنولوجيا التعبئة والنانو بالمركز القومي للبحوث & د/ حمدي أحمد عمر الإبياري- - كلية الآثار- جامعة جنوب الوادي.

الميكانيكية (الشد والاستطالة) التحليل بطيف الأشعة تحت الحمراء. ومن خلال تقنيات التقييم أتضح أن مادة النانو سليولوز بتركيز ٠.٥% قد أعطت أفضل النتائج من حيث مقاومتها الجيدة للتقادم الحرارى بالإضافة إلى ذلك أتضح أن طريقة التقوية باستخدام الفرشاة هى الطريقة الأفضل للتطبيق.

الكلمات المفتاحية: الرق التاريخي، التقادم الحرارى، السليولوز، نانو سليولوز، الميكروسكوب الإلكترونى النافذ، الخواص الميكانيكية، التغير اللونى، طيف الأشعة تحت الحمراء .

١-المقدمة :

الرق من اكثر المواد التي استخدمت منذ القدم كحامل للكتابة أو الرسم لكثير من الأعمال التاريخية، ويوجد الكثير من مجموعات الرق في مؤسسات حفظ التراث الثقافي (Možir et.al, 2012) ولذلك تتمتع المخطوطات الرقية باهمية كبيرة لكونه مصدر هام للمعلومات التاريخية لاحتوائه على العديد من المعلومات سواء من النص المكتوب عليه أو من بنية وتركيب المادة في حد ذاتها (Ciglanská et al., 2013) . الرق مادة معقدة للغاية ليس فقط بسبب طرق الانتاج المختلفة أو بسبب اختلاف استخدامها في الماضي، ولكن أيضا بسبب تركيبها غير المتجانس (Mozir et al., 2011) ، وهو مادة ذات أصل عضوي عبارة عن جلد خام معالج بالجير مأخوذ من جلود الحيوانات (Vest, 2002)استخدمت لقرون عديدة كأعمال فنية ووثائق تاريخية (Hajii, Assouik and Carvalho, 2016).

ظروف البيئة المحيطة هى السبب الرئيسى فى تلف المخطوطات ومنها الحرارة والتردد فى الرطوبة النسبية والضوء والملوثات الجوية والتى بدورها تؤدى إلى انكماش وتصلب الرق بالاضافة إلى ضعف الخواص الميكيانيكية للرق واحداث تغير لونى لبعض أجزاء المخطوط (Abdel-maksoud, 2011).

تعتبر عملية التقوية من المعالجات الضرورية الواجب القيام بها للحفاظ على الأثر، وتهدف إلى زيادة المقاومة الكيميائية والفيزيائية للأثر وتحسين خواصه، وخصوصا بعد الاصابة البيولوجية، وذلك بواسطة الرش Spraying، أو بالفرشاة Brushing، أو بالغمر Immersion وقد استخدم(Pataki-Hundt et al.,2016) غراء السمك فى تقوية الرق وما عليها من طبقات التذهيب بتركيز ١-١.٥% ووجد ان هذه اللاصق البروتينى يوفر خواص جيدة بعد الجفاف حيث يتحول الى طبقة رابطة داخل مسام الرق بسبب مساميته المنخفضة مما يعطى ارتباط قوى بين طبقة اللون وطبقة المخطوط ووجد ان تطبيقه بواسطة الفرشاة يعطى نتائج جيدة، وقام (رضا فرج،٢٠٠٧) بدراسة لبعض مواد التقوية المستخدمة في تقوية الرق وخاصة البارالويد B72 ، والبولي ايثيلين جليكول وبولي فينيل اسيتات وقد أثبتت الدراسة ان

البارالويد B72 الذائب في الأسيتون 2%) هو أفضل مواد التقوية للمخطوطات الرقية، كما قام Grossman, 2002 بتقوية الاحبار فى مخطوطات رقية فى Book of Esther ترجع للقرن الخامس عشر باستخدام parchment Size باذابة parchment size بمحلول ١ جزء ماء إلى ١.٥ أجزاء الأيزوبروبانول ويخفف المحلول حسب اللزوجة المطلوبة، وبصفة عامة لا يفضل استخدام لواصق مائية مع الرق نتيجة للطبيعة الهيجروسكوبية للرق حيث تسبب فى حدوث تمدد وانكماش لابعاد المخطوط نتيجة التفاعل مع الماء مسببة تغير فى أبعاد المخطوط الرقى (Fitzgerold ,2018).

السليلوز مادة ذات أصل نباتى وهو المكون الأساسى للخلايا النباتية، وهو من أكثر البوليمرات وفرة فى الطبيعة، كما أنه أمن تماما لا يمثل خطرا على البيئة ولا على الانسان، تركيبه الكيميائى $(C_6H_{10}O_5)_n$ ويتكون السليلوز من ٤٤.٤ %، كربون ٦.٢% هيدروجين، ٤٩.٤ % أوكسجين (Roberts and Etherington, 1982). يرجع اختيار استخدام السليلوز في العديد من المركبات إلى قوته العالية، ومعامل المرونة المرتفع؛ ويرجع ذلك إلى الطبيعة الكرستالية لجزيئات السليلوز والتي بدورها نتيجة للروابط الهيدروجينية الموسعة على طول السلاسل الجزيئية (Panthapulakkal and Sain,2012). ويتم إنتاج السليلوز بشكل أساسي من الخشب والنباتات، ، كما يتوافر السليلوز ايضا في البقايا الزراعية مثل(المخلفات والمنتجات الثانوية التي يتم الحصول عليها بتكلفة منخفضة من مجموعة كبيرة ومتنوعة من الطبيعة والمواد المتجددة كما يحضر صناعيا من الطحالب والبكتيريا(Rebouillat and pla, 2013).

النانو سيلولوز هو مادة العصر الجديد المستمدة من الكتلة الحيوية biomassالسليلوزية وقد ظهرت بقوة لما لها من خواص ميكانيكية عالية ولها مساحة سطحية كبيرة، ومعامل مرونة عالي، وتكون في صورة شكلين من الأشكال الهيكلية أما Nano fibrillated cellulose (NFC) و(Nano crystalline cellulose(NCC (Bharimalla et al.,2015)

وهى عبارة عن ألياف ذات طول وعرض في نطاق الميكروميتر والنانوميتر، وبالتالي فإنها تتشابك وتتهيكل بسهولة وبسرعة عند اختراقها للمواد

(Sales, 2014)، يتميزبانه يعطى ثبات أفضل ضد عوامل التجوية، مقاوم أكثر للتحلل البيولوجي، يعطى نتائج أفضل للخواص الميكانيكية والبصرية، كما أنه أقل كثافة (Sales, 2014).

استخدم (Kolman , 2018) جزيئات النانو سليلوز مضافا اليها النانو سليكات لتقوية حامل اللوحات ووجد انها اعطت نتائج جيدة جدا لتعويض الفقد فى الخواص الميكانيكية، كما استخدم (Nechyporchuk et al.,2018) جزيئات النانو سليلوز فى تقوية حامل اللوحات الملونة ووجد ان جزيئات النانو سليلوز اعطت نتائج جيدة فى العواص الميكيانيكية اكثر من الراتنجات التقليدية، ووجد ان له العديد من المزايا عدم تغيير لون القماش وقلة التشريبمكانية إزالته إذا لزم الأمر في مرحلة لاحقة، وقد استخدم أيضا (Völkel et al.,2017) جزيئات النانو سليلوز فى علاج المخطوطات الورقية فى تقوية الشروخ وملئ الفجوات الصغيرة مكن تطبيقها بالفرشاة او فى صورة شرائح، واثبت انه يمكن علاج التلف الميكانيكي وتوحيد المناطق الورقية الضعيفة من خلال تطبيق محلول النانو سيليوز بدون استخدام مادة لاصقة إضافية وهو نهج مبتكر لتقوية الورق يقلل من الآثار الجانبية الناجمة عن الإضافات.

تهدف هذه الدراسة إلى:

١. دراسة تقييم فعالية مادة السليولوز والنانو سليولوز في تقوية التراث الثقافي الرقى.

٢. دراسة اهم طرق التطبيق لمواد التقوية من أجل اختيار أفضلها لتقوية المخطوطات الرقية

٢- المواد وطرق العمل :

٢-١- إعداد عينات الرق الحديث: تم إعداد عينات حديثة طبقا للمراجع المتخصصة فى هذا الصدد

(Reed,1972& Derrick,١٩٩١) بحيث تكون بمقاس ٥&١٠ سم.

٢-٢- التقادم الحرارى: تمعمل تقادم حرارى للعينات في فرن حرارى Dring Oven Horno Seco (DHG-9123A) موجود بكلية العلوم جامعة جنوب الوادى عند درجة حرارة ٩٠ °م لمدة ١٢ يوم، حيث وجد من خلال الفحوص والتحاليل ان العينات الرقية المتقادمة عند هذه الدرجة هى أكثر العينات مشابه

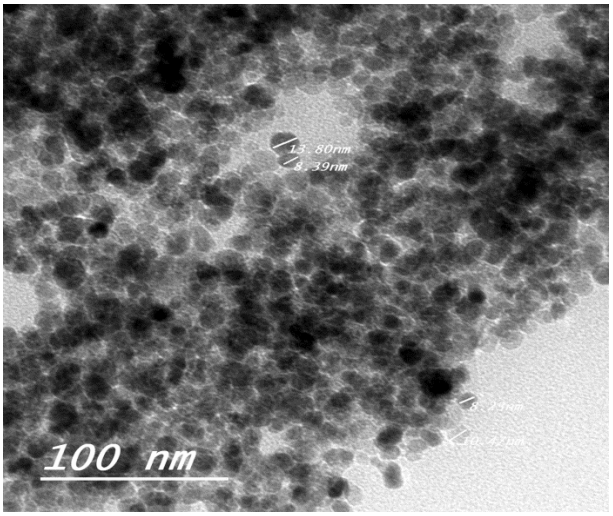
للعينات الأثرية وذلك طبقا لما ذكره كلا من (Cucos, Budrugeac, & Miu, 2014)، (Gatta, & Usacheva, 2012) ; Sebestyén Badea, Della et al., 2015)، مع اجراء تحديثات بسيطة فى زمن التعريض .

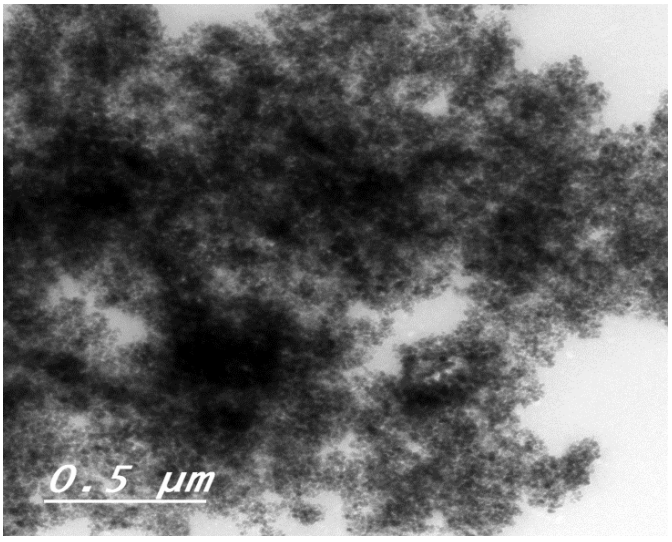
٢-٣- مواد التقوية المستخدمة: تم تحضير ثلاثة تركيزات مختلفة ٠.٥%، ١%، 1.5% من السليلوز والنانو سليلوز، السليلوز$n(C_6H_{10}O_5)$ من إنتاج شركة سيجما ألدريش، أما بالنسبة للنانو سليلوز $n(C_6H_{10}O_5)$ فقد تم تحضيره معملياً كما يلى:

- حيث تم تحضير ٦٥٪ بالوزن من H_2SO4 قبل إضافة ٥٪ من ألياف السليولوز إلى المحلول، وتم ضبط الوقت ودرجة الحرارة عند ٤٥ درجة مئوية لمدة ٤٥ دقيقة ثم تم غسل عينة السليلوز المُحللة خمس مرات بواسطة الطرد المركزي (١٠،٠٠٠ دورة في الدقيقة، ١٠ دقائق، و١٠ درجة مئوية) لإزالة حمض الكبريتيك الزائد.
- بعد ذلك تم غسل المعلق مقابل ماء مقطر حتى يتم تحقيق رقم هيدروجيني ثابت ثم تم تخزين التعليق CNC الناتج في ٤ ± ^oC حتى استخدامها بشكل أكبر (Panthapulakkal and Sain, 2012).

٢-٤ فحص النانو سليلوز بواسطة الميكروسكوب الألكترونى النافذ:

تم فحص مادة النانو سليلوز للتأكد من وصولها للحالة النانوية فى معامل المركز القومى للبحوث والجهاز من نوع Jaol موديل Gim 1010 .





شكل (١) يوضح فحص جزيئات النانو سليلوز بالميكروسكوب الألكرونى النافذ

٢-٥- طريقة تطبيق مواد التقوية: قد تم تقييم طريقتين للتطبيق وهما بالفرشاة او بالغمر في محلول التقوية حتى تمام التشبع تم السماح للعينات بعد عملية التقوية بالجفاف فى الهواء بشكل طبيعي.

٢-٦- قياس الخواص الميكانيكية: حيث تم تقطيع العينات بمساحات0!سم × 3سم، وقد أجريت القياسات طبقا للمواصفات الأمريكية1995: D 5035

ASTM بالمركز القومي للقياس والمعايرة والجهاز من نوع Olsen Tiniu.H5kt.USA

ظروف تشغيل الجهاز :

Load Range:200 N & Extension Range :10 mm& Gauge Length :100 mm & Speed: 100 mm/min & Preload 0.1 N .

٢-٦- قياس التغير اللوني:

تم قياس التغير اللوني للعينات المتقادمة قبل وبعد المعالجة بمواد التقوية بمعامل المركز القومي للقياس والمعايرة والجهاز المستخدم Optimatch 3100®، من إنتاج شركة SDL باستخدام نظام CIE Lab وهو مقياس عالمي لقياس التغير اللوني لعينات مختلفة، حيث تم قياس الاختلاف اللونى الكلى(ΔE) طبقاً للمعادلة الآتية $(\Delta E)=\sqrt{(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2}$

٢-٧- التحليل بطيف بالأشعة تحت الحمراء FTIR: تم تحليل الطبقة السطحية لعينة رق حديث (عينة قياسية) لم تخضع لعمليات التقادم وعينات متقادمة لمتابعة التغيرات في المجموعات الفعالة والمسببة لتلف وتدهور الرق وتم عمل بودر من بضع ميليجرامات من عينة الرق ووضعه داخل الجهاز، وكان نطاق القياس بين 400 و 4000 سم ¹، وأجريت التحليل في المعهد القومي للقياس والمعايرة – معمل كيمياء النسيج باستخدام جهاز

Infrared specrum origin Jasco,FT/IR-6100 type, Ligh source standard detector, TGS, start 399.193 cm-1, End 4000.6 cm-¹

٣-النتائج والمناقشة:

٣-١:قياس الخواص الميكانيكيةMechanical Properties :

نتائج قوة التحمل maximum load والاستطالة deflection of maximum load ومعامل يونغ Young's modulus لعينات رقية مقواه مقارنة بعينة قياسية

جرت الدراسة والاختبارات من خلال دراسة مدى التغير في قوة التحمل شد والاستطالة ومعامل يونغ للعينات التجريبية نتيجة تأثير تقويتها بمادة السليلوز والنانو سليلوز عليها.

قوة التحمل maximum load: هى القوة العمودية التى يتحملها جسم عند تأثره بجسم أخر يقع فوقه.

الانفعالdeflection of maximum load : هو مقدار الاستطالة أو الانكماش الناتج عن تأثير الاجهاد اى التغير فى الطول بالنسبة للطول الأصلى .

معامل يونغ للمرونة أو معامل المرونة الطولى: هو أحد أهم معاملات المرونة (والتى تعبر عن قدرة المادة على الرجوع لشكلها الاصلى عند زوال القوة المؤثرة عليه)، وهو يمثل عن نسبة الإجهاد (شد أو ضغط) إلى الانفعال، ويعبر معامل يونغ عن مدى مرونة المادة ويوضح كيفية تصرف المادة تحت تأثير القوى.

٣-١-١:نتائج التقوية بالسليلوزCellulose :

جدول رقم (1) يوضح نتائج قوة التحمل والاستطالة ومعامل ينج لعينات رقية معالجة بمادة السليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم بطريقة الفرشاة

sample	cellulose 0.5%			Cellulose 1 %			cellulose 1.5%		
	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus
control	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21
Aged untreated	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58
By brush	190.73	4.22	732.27	197.20	6.39	807.21	209.38	7.26	1251.93
aged	117.08	2.25	424.63	146.19	6.06	581.06	176.64	6.53	830.57

جدول رقم (٢) يوضح نتائج قوة التحمل والاستطالة ومعامل ينج لعينات رقية معالجة بمادة السليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم بطريقة الغمر

sample	cellulose 0.5%			Cellulose 1 %			cellulose 1.5%		
	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus
control	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21
Aged untreated	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58
soaking	204.43	7.18	655.70	237.32	12.53	684.73	250.26	13.00	856.84
aged	178.19	5.33	560.55	208.95	6.77	629.95	189.54	8.75	655.70

- من خلال الجدول السابق نلاحظ تحسن في الخواص قوة التحمل والاستطالة ، كما نجد زيادة معامل مرونة العينة.
- نجد انه يحدث تحسن في الخواص الميكانيكية بزيادة التركيز ، ونلاحظ تحسن الخواص الميكانيكية حتى بعد عمليات التقادم.

- نجد ان التقوية ببوليمر السليلوز بطريقة الغمر تركيز 1.5% هو أفضل تركيز من حيث تحسين الخواص الميكانيكية حيث ارتفع قوة التحمل إلى 250.26 مقارنة بالعينة القياسية 145.32 .
- كما نجد ان أقل النتائج تحسنا للتقوية بالسليلوز هي طريقة الفرشاة تركيز0.5 % حيث ارتفعت الخواص الميكانيكية بمعدل طفيف حيث وصل قوة التحمل إلى 190.73.

٣-٣-٢: نتائج التقوية بالنانو سليلوز Nano cellulose :

جدول رقم (٣) يوضح نتائج قوة التحمل والاستطالة ومعامل ينج لمادة لعينات رقية معالجة بمادة النانو سليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم بطريقة الفرشاة

sample	Nano Cellulose 0.5%			Nano Cellulose 1%			Nano Cellulose 1.5%		
	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus
control	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21
Aged untreated	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58
By brush	199.39	9.87	577.22	226.13	4.49	804.40	240.86	5.84	1649.84
aged	149.71	4.12	791.78	162.70	2.93	591.92	186.51	3.74	1086.05

جدول رقم (٤) يوضح نتائج قوة التحمل والاستطالة ومعامل ينج لمادة لعينات رقية معالجة بمادة النانو سليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم بطريقة الغمر

sample	Nano Cellulose 0.5%			Nano Cellulose 1%			Nano Cellulose 1.5%		
	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus	Load (kgf)	Ext (mm)	Young's modulus
control	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21	145.32	3.77	411.21
Aged untreated	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58	104.46	1.50	203.58
soaking	262.05	9.65	836.05	325.02	12.23	1162.93	353.03	14.33	1959.82
aged	191.09	2.58	778.20	267.82	4.65	1068.19	223.54	8.26	1168.09

- من خلال الجدول السابق نستنتج أن مادة النانو سليلوز مادة مرنة جدا مما يزيد من تحمل ومرونة وقوة العينة حيث نلاحظ من النتائج أن اسلوب الغمر اعطى نتائج أفضل حيث تتغلل المادة أكثر من أسلوب الفرشاة مما أعطى للعينة تحمل أكثر وتمدد أكثر.
- كما نلاحظ ازدياد معامل المرونة في أسلوب الغمر عن الفرشاة مما يدل على نجاح هذه المادة في تحسين النتائج بشكل كبير.
- نجد انه كلما زاد تركيز المادة زاد التحسن في الخواص الميكانيكية حيث نجد أن أفضل تحسن في تركيز 1.5% طريقة الغمر حيث وصل قوة التحمل إلى 353.03 مقارنة بالعينة القياسية 145.32.
- كما تأثر الخواص الميكانيكية بعد عمليات التقادم بشكل كبير حيث وصل قوة التحمل إلى 223.54 وكانت العينة المتقادمة بعد العلاج 104.46 مما يدل على نجاح هذه المادة بشكل كبير ونجاح أسلوب التطبيق.
- قد احتل تركيز ١% طريقة الغمر المرتبة الثانية في تحسين الخواص الميكانيكية حيث قوة التحمل 325.02.
- - نجد أن أقل نتائج التقوية بمادة النانو سليلوز فعالية هي طريقة الفرشاة تركيز ٠.٥% سواء قبل أو بعد التقادم حيث سجلت العينة بعد التقادم قوة تحمل 199.39 وهى قيمة منخفضة جدا بالنسبة لباقي النتائج ولكنها مرتفعة أيضا عن العينة المتقادمة.

٣-٢: قياس التغير اللوني

وفيما يلي عرض لنتائج قياس التغير اللوني للعينات المختبرة:

٣-٢-١:السليلوزCellulose :

جدول رقم (3) يوضح القيم اللونية لعينات رقية معالجة بمادة السليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم

Sample	Cellulose						
	2nd concentration 1%						
	L	a	b	Δl	Δa	Δb	ΔE
controlled	79.94	0.68	9.52	0.0	0.0	0.0	0.0
Aged untreated	59.65	6.95	23.00	20.29	6.27	13.48	25.15
brushed	73.71	3.35	18.43	6.23	2.67	8.91	11.20
aged	67.58	4.36	20.45	12.62	3.68	10.93	17.09
soaking	72.32	3.59	18.08	7.62	2.91	8.56	11.82
aged	66.83	4.65	20.79	13.11	3.97	11.27	17.73

Sample	Cellulose						
	3 rd concentration 1.5%						
	L	a	b	Δl	Δa	Δb	ΔE
controlled	79.94	0.68	9.52	0.0	0.0	0.0	0.0
Aged untreated	59.65	6.95	23.00	20.29	6.27	13.48	25.15
brushed	73.26	3.48	18.46	6.68	2.8	8.94	11.51
aged	66.44	4.85	20.91	13.5	4.17	11.39	18.15
soaking	71.31	3.63	19.10	8.63	2.95	9.58	13.32
aged	64.32	5.38	21.70	15.62	4.7	12.18	20.36

النصاعة اللونية للعينات المعالجة بمادة السليلوز بتركيزاته المختلفة قبل وبعد التقادم :

اتضح من خلال اجراء المعايرة اللونية للعينات المعالجة بالنسبة للتركيز الأول للعينة المعالجة بمادة السليلوز بطريقة الفرشاة حدث نقص في قيمة النصاعة اللونية L بمقدار (5.9%) وبعد التقادم بلغت النسبة المئوية النقص (5.9%) ووصل مقدار النقص في طريقة الغمر إلى (6%) وبعد التقادم أصبحت (6.09 %)، أما التركيز الثاني بطريقة الفرشاة فأصبحت النسبة المئوية للنقص في قيمة L (7.8) وبعد التقادم بلغت نسبة الفقد (15.5%) وبالنسبة لطريقة الغمر فكان مقدار النقص في النسبة المئوية (٩.٥%) وبعد التقادم أصبحت (16.4%)، وبالنسبة للتركيز الثالث بطريقة الفرشاة حدث فقد في النسبة المئوية بمقدار (8.4 %) وأما عن طريقة الغمر فكان مقدار النقص في النسبة المئوية 10.8%.

٣-2 -2: النانو سليلوز Nano cellulose :

جدول رقم (٤) يوضح القيم اللونية لعينات رقية معالجة بمادة النانو سليلوز بتركيزاته المختلفة مقارنة بالعينة القياسية قبل وبعد التقادم.

Sample	Nano Cellulose						
	1st concentration 0.5%						
	L	a	b	ΔI	Δa	Δb	ΔE
controlled	79.94	0.68	9.52	0.0	0.0	0.0	0.0
Aged untreated	59.65	6.95	23.00	20.29	6.27	13.48	25.15
brush	79.26	1.09	10.90	.68	.41	1.38	1.60
aged	74.30	3.29	17.83	5.65	2.61	8.31	10.38
soaking	79.16	1.21	10.92	0.78	0.53	1.4	1.69
aged	74.59	3.00	17.30	5.35	2.32	7.78	9.72

Sample	Nano Cellulose						
	2nd concentration 1%						
	L	a	B	ΔI	Δa	Δb	ΔE
controlled	79.94	0.68	9.52	0.0	0.0	0.0	0.0
Aged untreated	59.65	6.95	23.00	20.29	6.27	13.48	25.15
brushed	75.89	2.21	16.15	4.05	1.53	6.63	7.9
aged	71.21	3.65	19.16	8.73	2.97	9.64	13.34
soaking	74.88	2.84	17.12	5.06	2.16	7.6	9.38
aged	70.35	3.89	19.73	9.59	3.21	10.21	14.37

Sample	Nano Cellulose						
	3rd concentration 1.5%						
	L	a	B	ΔI	Δa	Δb	ΔE
controlled	79.94	0.68	9.52	0.0	0.0	0.0	0.0
Aged untreated	59.65	6.95	23.00	20.29	6.27	13.48	25.15
brushed	74.59	3.00	17.30	5.35	2.32	7.78	9.72
aged	66.72	4.80	20.85	13.22	4.12	11.33	17.89
soaking	73.26	3.48	18.46	6.68	2.8	8.94	11.51
aged	67.47	4.41	20.60	12.47	3.73	11.08	17.09

النصاعة اللونية للعينات المعالجة بمادة النانو سليلوز بتركيزاته المختلفة قبل وبعد التقادم :

اتضح من خلال اجراء المعايرة اللونية للعينات المعالجة بمادة النانو سليلوز انه بالنسبة للتركيز الأول حدث نقص في قيمة النصاعة اللونية L للعينة المعالجة بمادة النانو سليلوز بطريقة الفرشاة بمقدار (٠.9 %) وبعد التقادم بلغت قيمة النقص (7.1%) ووصل مقدار النقص في طريقة الغمر إلى (1%) وبعد التقادم أصبحت (6.7%)، وأما عن التركيز الثاني بطريقة الفرشاة فكان الفقد في النسبة المئوية في قيمة L (5.1%) وبعد التقادم (10.9%) وكان مقدار النقص في النسبة المئوية في طريقة الغمر (6.3%) وبعد التقادم أصبحت (12%)، وبالنسبة للتركيز الثالث بطريقة الفرشاة حدث فقد في النسبة المئوية بمقدار (6.7%) وأما عن طريقة الغمر فكان مقدار النقص في النسبة المئوية (8.4%).

ثانيا: قيمة اللون الأحمر-الأخضر (a–Value) :

نلاحظ أن قيم a موجبة مما يدل على تواجد اللون الأحمر حيث سجلت العينة القياسية غير المعالجة قيمة موجبة بلغت 0.68، ونتيجة لعمليات المعالجة زادت هذه القيمة بنسب مختلفة تبعا لاختلاف مادة المعالجة حيث كانت أقل قيمة للعينات المعالجة للون الأحمر لمادة النانو سليلوز تركيز0.5 % طريقة الفرشاة حيث سجلت 1.09، وقد تم تسجيل أعلى قيمة للون الأحمر لمادة السليلوز تركيز 1.5% طريقة الغمر 3.63.

ثالثا: قيمة اللون الأصفر-الأزرق (b–Value) :

نلاحظ أن جميع قيمb موجبة مما يدل على تواجد اللون الأصفر بالعينات المعالجة حيث سجلت العينة القياسية غير المعالجة قيمة موجبة بلغت 9.52، وقد زادت هذه القيمة بنسب مختلفة نتيجة لعمليات المعالجة، ولوحظ أن أقل قيمة للعينات المعالجة للون الأحمر لمادة النانو سليلوز تركيز0.5% طريقة الفرشاة حيث سجلت 10.90، وقد تم تسجيل أعلى قيمة للون الأحمر لمادة السليلوز تركيز1.5% طريقة الغمر ١٩.١٠.

التغير فى اللوني الكلى (ΔE) :

يتبين من قياس قيم التغير اللوني الكلى للعينات المعالجة أن قيم جميع العينات بعد المعالجة أفضل من القيم قبل المعالجة وأن العينات التي أجرى لها معالجة تزداد قيم التغير اللوني مقارنة بالعينة القياسية، كما لوحظ من خلال النتائج أن أقل قيمة للتغير اللوني لمادة النانو سليلوز تركيز 0.5% بطريقة الفرشاة وبلغت 1.08 وبالتالي نلاحظ من الجدول رقم (٤) نجاح مادة النانو سليلوز تركيز 0.5% بطريقة الفرشاة في تحقيق أفضل تحسين في قيمة التغير اللوني حيث كانت قيمة ΔE من 1.60، كما أعطى التقوية بالغمر نتائج جيدة أيضا ووصل قيمة التغير اللوني إلى 1.69.

٣-٣:رصد التغير الناتج عن معالجة الرق من خلال التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء:

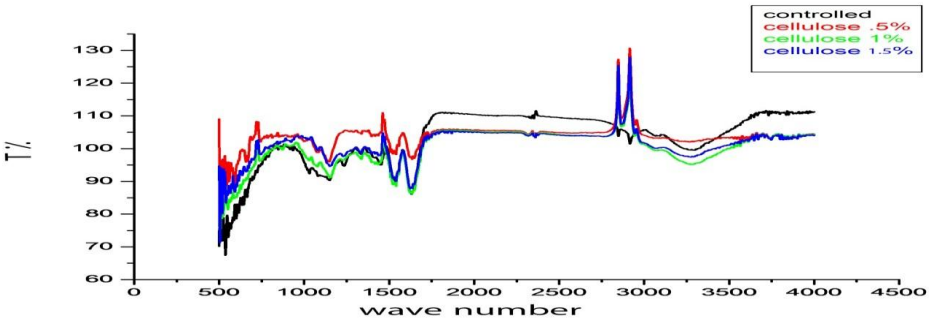
يتميز البروتين بوجود شرائط الامتصاص الخاصة بمجموعات الأميد عند أطوال موجية محددة، وأي تغير في تلك الأطوال الموجية يشير إلى حدوث تلف معين، ونلاحظ من خلال الاشكال (١٦&١٧&١٨&١٩&٢٠&٢١) حدوث ترحيل في أشرطة الامتصاص الخاصة بالمجموعات amide III & & amide I amide II.

٣-٣-1:العينات المعالجة بمادة السليلوز:

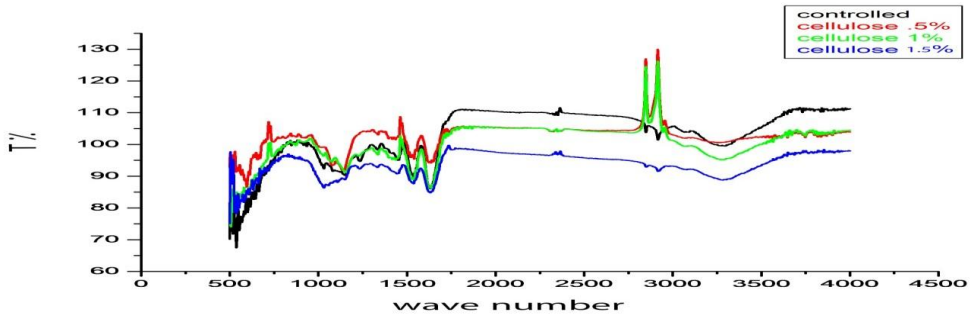
- **تركيز٠.٥%بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$ 1635.34 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$cm 1540.42 مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.**
- **تركيز٠.٥ % بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$ 1635.34 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة**

القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1540.81 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.

- تركيز١%بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجى$^{-1}$ 1635.34 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1538.45 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز١% بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$ 1533.89 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1539.47 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز1.5% بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجى$^{-1}$ 1623.77 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق 1536.8 مقارنة بطول موجى $^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز1.5% بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجى$^{-1}$ 1632.45 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1537.95 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.



شكل (٢) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة معالجة بمادة السليلوز بطريقة الفرشاة بتركيزات 0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية قياسية غير معالجة



شكل (٣) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة معالجة بمادة السليلوز بطريقة الغمر بتركيزات0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية قياسية غير معالجة

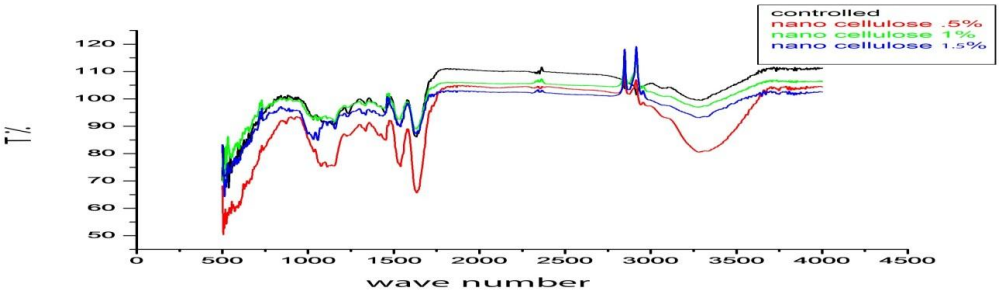
٣-3-1:العينات المعالجة بمادة النانو سليلوز :

- **تركيز0.5% بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي^{1}- 1634.38 cm مقارنة بطول موجى^{1}- 1632.45cmعند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات**

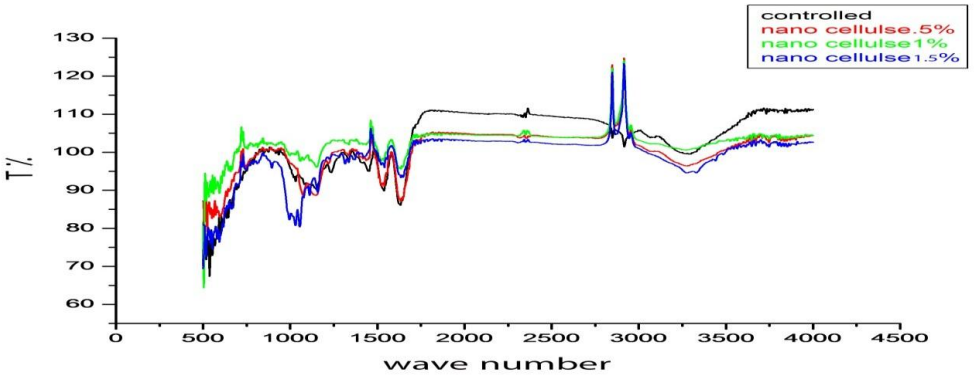
amide II عند نطاق cm^{-1} 1539.88 مقارنة بطول موجى1541.36عند العينة القياسية.

- تركيز0.5% بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجى$^{-1}$ 1635.34 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق$^{-1}$ 1538.65 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز1%بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$ 1633.41cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1533.02 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36cm عند العينة القياسية.
- تركيز1%بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$ 1633.88 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$ 1533.52 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز 1.5% بطريقة الفرشاة والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجى$^{-1}$ 1634.38 cm مقارنة بطول موجى $^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق $^{-1}$cm- 1535.65 مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.
- تركيز1.5% بطريقة الغمر والتي لم تخضع للتقادم ظهر شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide I عند الطول الموجي$^{-1}$

1635.34 cm مقارنة بطول موجى$^{-1}$ 1632.45 cm عند العينة القياسية، كما حدث ترحيل في شريط الامتصاص الخاص بمجموعات amide II عند نطاق cm^{1} 1533.21 مقارنة بطول موجى $^{-1}$ 1541.36 cm عند العينة القياسية.



شكل (٤) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة معالجة بمادة النانو سليلوز بطريقة الفرشاة بتركيزات 0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية قياسية غير معالجة

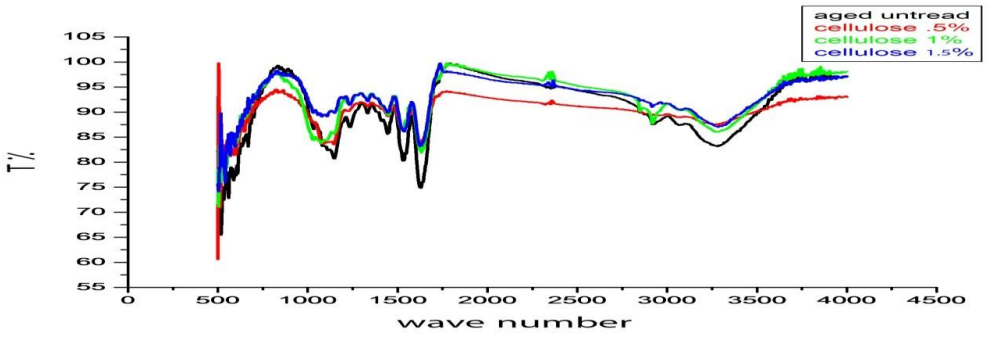


شكل (٥) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة معالجة بمادة النانو سليلوز بطريقة الغمر بتركيزات 0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية قياسية غير معالجة

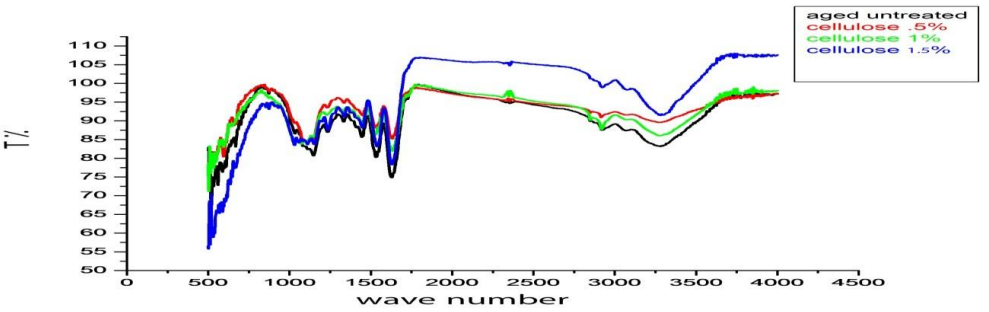
أما بعد التقادم الحرارى للعينات المعالجة كانت النتائج على النحو التالي:

- بالنسبة للسليلوز :

- تركيز0.5% طريقة الفرشاة بلغ الطول الموجي ل amide I 1633.41و amide II 1536.99، أما طريقة الغمر فقيمة الطول الموجي ل amide I 1632.45 و amide II 1537.95.
- أما بالنسبة لتركيز 1%، 1.5% طريقة الفرشاة فبلغ الطول الموجي ل amide I 1632.45.١٦٣٢.٤ وبلغ amide II لتركيز 1% قيمة 1530.24، ولتركيز 1.5% قيمة 1537.95.
- وبالنسبة لتركيز1.5% طريقة الغمر فأصبح الطول الموجي ل amide I 1627.63وamide II 1536.99.



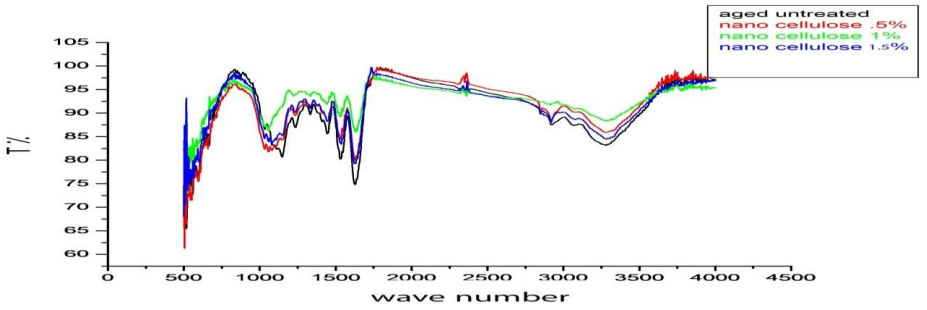
شكل (٦) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة متقادمة معالجة بمادة السليلوز بطريقة الفرشاة بتركيزات 0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية متقادمة غير معالجة



شكل (٧) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة متقادمة معالجة بمادة السليلوز بطريقة الغمر بتركيزات 0.5% ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية متقادمة غير معالجة

- **النانو سليلوز :**

- **بلغ الطول الموجي لـamide I عند تركيز0.5% لكل من طريقتي الفرشاة والغمر1632.45 و amide II 1530.24.**
- **أما بالنسبة لتركيز 1% طريقة الفرشاة فبلغ الطول الموجي ل amide I 1631.48 وبلغ amide II 1530.24، أما بالنسبة لطريقة الغمر فبلغ amide I طول موجى 1632.45 وبلغ amide II 1536.99.**
- **وبالنسبة لتركيز 1.5% طريقة الفرشاة والغمر فأصبح الطول الموجي ل amide I 1627.63وأصبح amide II 1537.95**



شكل (٨) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة متقادمة معالجة بمادة النانو سليلوز بطريقة الفرشاة بتركيزات 0.5 % ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية متقادمة غير معالجة

شكل (٩) يوضح نتائج التحليل باستخدام FTIR لعينة متقادمة معالجة بمادة النانو سليلوز بطريقة الغمر بتركيزات 0.5 % ، 1%، 1.5% مقارنة بعينة رقية متقادمة غير معالجة

درس (Hajii et al.,2018) Moroccan historical Jewish parchment وتم التعرف على المكونات العضوية وغير العضوية التى اضيفت اثناء عملية الصناعة كما تم تقييم حالة الكولاجين وما وصل إليه من تلف واستخدم العديد من تقنيات التحاليل المختلفة ومنها ATR–FTIR والتى افادت فى تحديد طريقة العلاج المناسبة، استخدم (Cortea,2017)العديد من تقنيات التحليل مثل FTIR والتى تقيم حالة التلف التى وصل اليها الرق والتى تفيدنا فى التعرف على تلف الكولاجين، وفى دراسة Edwards et al.,2001 استخدم Ftir للتعرف على حالة تلف الكولاجين التغيرات الكيميائية التى سببها التلف، كما استخدم Derrick,١٩٩١ FT–IR لفحص رقوق البحر الميت للتعرف على حالة تلف العينة وللتعرف على المواد الغير بروتينية التي أضيفت أثناء معالجته.

الأستنتاجات:

١- أثبتت النتائج أن افضل المواد في تقوية الرق هي مادة النانو سليلوز بتركيز ٠.٥% وان التقوية بطريقة الفرشاة هي أفضل من طريقة الغمر.

٢- من خلال دراسة قياس قيمة النصاعة اللونية لعينة رقية تبين أنها تميل إلى البياض حيث وصلت قيمتها إلى 79.94 في العينة القياسية قبل التقادم، ولكن بعد تقادم العينة بالحرارة وصلت القيمة إلى 59.65 مما يدل على تحولها للون الداكن وفقدها لنصاعتها، وقد اختلف هذا الفقد باختلاف مادة المعالجة حيث سجلت العينة المعالجة بالنانو سليلوز تركيز ٠.٥% قيمة 79.26 وهو أقل فقد في قيمة L، كما سجلت السليلوز تركيز 1.5% بطريقة الغمر أقل قيمة وهى 71.31.

٣- من خلال ملاحظة نتائج التغير اللوني وجد أن تركيز ٠.٥% فى مادتى السليلوز والنانو سليلوز افضل من التركيزات الأخرى لما تسببه من زيادة معدل التغير اللوني

٤- أكدت النتائج أن كل المواد المستخدمة في العلاج تسبب تغير لونى بعد العلاج مقارنة بالعينة القياسية وأيضا بعد التقادم ولكن بصورة أكبر مقارنة بالعينة قبل التقادم.

٥- بالنسبة لمادة النانو سليلوز أثبتت نتائج الخواص الميكانيكية أن مادة النانو سليلوز تركيز 1.5% هى اعلى معدل لتحسين الخواص الميكانيكية اما بالنسبة للتغير اللوني فان اقل معدل للتغير هو تركيز ٠.٥% لذلك تم اختيار تركيز ٠.٥% للتقوية .

٦- من خلال تقييم الطريقة الأمثل لتقوية الرق وجد أن طريقة الفرشاة أفضل من طريقة الغمر لما تسببه من زيادة معدل التغير اللوني لكل من مادتى السليلوز والنانو سليلوز.

قائمة المراجع:

المراجع العربية:

- رضا فرج (٢٠٠٧)، دراسة تجريبية وتطبيقية على بعض المواد المستخدمة فى معالجة المخطوطات الرقية، رسالة ماجستير، قسم ترميم الاثار، كلية الاثار، جامعة القاهرة، ص ٩٠- ١١٨.

المراجع الاجنبية:

- **Abdel-Maksoud , G.(2011), Analytical techniques used for the evaluation of a 19th century quranic manuscript conditions,PP. 1616-1629.**
- **Ciglanská. M., Jančovičová, V., Havlínová, B., Machatová, Z. and Brezová, V.(2013), The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks, Journal of Cultural Heritage, http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2013.09.004, PP. 373-381.**
- **Derrick, M.(1991), Evaluation of the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples Using FT-IR Spectroscopy, The book and group annual, the American institute for conservation, VOL. 10, http://cool.conservation-us.org.**
- **Fitzgerald, S.(2017), Aless Invasive treatment solution for abound seventeenth Century parchment volume, Journal of the Institute of Conservation science, ISSN 1945-5323, 41,2, PP.169-178.**
- **Grossman, A.(2002), 14/15th Century Parchment Scroll Preservation, Continuity and Innovation,**

Conference of the Austrian State Archive, 20 th to 22 th November, Vienna, PP. 81 – 92.

- **Hajii,L., Assouik, J. and Carvalho, M.(2016), Examination of deterioration in ancient Maroccan Historical parchment By multi-analytical methods: Study of materials in Favor of conservation, The third International Symposium on (Analytical Chemistry for sustainable development At Marrakech- Morocco, PP. 36-48.**
- **Kolman,K., Nechyporchuk , O., Persson', M., Holmberg, K. and Bordes, R.(2018), Combined Nanocellulose/Nanosilica Approach for Multiscale Consolidation of Painting Canvases, *ACS Appl. Nano Mater.*, ,Vol 1, NO 5, PP. 2036–2040.**
- **Ku cerova, I.(2012), Methods to measure the penetration of consolidate solutions into 'dry' wood, Journal of Cultural Heritage ,Vol. 13, No. 3, PP. 191-192.**
- **Možir, A., Gonzalez, L., Cigic, K., Wess, T., Rabin,I.,Hahn,Q. and Strilic, M.(2012), A study of degradation of historic parchment using small-angle X-ray scattering, synchrotron-IR and multivariate data analysis, Anal Bio anal Chem, Vol. 402, No4, PP.1559 -1566.**
- **Možir, A., Strilic, M., Trafela ,T., Cigic ,I., Kolar,J., Deselnicu ,V. and Bruin, G. (2011), On oxidative degradation of parchment and its non-**

destructive characterisation and dating ,Journal of Applied Physics A, Vol 104, Issue 1, PP. 211–217 .

- **Nechyporchuk , O., Kolman, K., Bridarolli, A., Odlyha, M., Bozec, L., Oriola, M., Campo-Francés, G., Persson,M. and Holmberg,K.(2018), On The potential of Using Nanocellulose for Consolidation Of Painting Canvases, Carbohydrate Polymers 194, PP.161–169.**
- **Panthapulakkal, S. and Sain, M.(2012), Preparation and characterization of cellulose nanofibril film from wood fiber and their thermoplastic polycarbonate composite, International Journal of Polymer Science, Article ID 381342, PP. 1-6 .**
- **Pataki-hunti,A., Schultz,J., Dvalishvili,T., Krekel, Ch. and Kudava, B.(2016), The Mokvi Gospel Consolidation of Miniatures on Gold Journal of paper conservation,vol 17,Issue 3-4, PP. 112-129.**
- **Rebouillat, S. and Pla, F.(2013), State of the Art Manufacturing and Engineering of Nano cellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications, Journal of Biomaterials and Nano biotechnology, Vol. 4, PP. 165-188, http://dx.doi.org/10.4236/jbnb.2013.42022.**
- **Roberts,M. and Etherington, D.(1982),Bookbinding and conservation of books. A dictionary of descriptive terminology , library of Congress ,Washington ,ISBN -0-8444-0366-0, P 50 .**

- **Sales,C. Nypelö ,T. Rodriguez-Abreu ,C., Carrillo ,C. and Rojas,O.(2014), Nano cellulose properties and application in colloids and interfaces, Current Opinion in Colloid& interface Science, Vol.19, PP. 483-496.**
- **Sebestyén, Z., Czégény, Z., Badea, E., Carsote, C., Şendrea, C., Barta-Rajnai, E., Bozi, J., Miu, L. and Jakab, E.(2015), Thermal Characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.115, PP.419–427, www.elsevier.com/locate/jaap.**
- **Vest. M.(2002), A Critical Evaluation of Laser Cleaning of Parchment Documents , Conservation Journal, No 40, , pp 16 – 17.**
- **Völkel. L., Ahn, K., Hähner, U., Gindl-Altmutter, W. and Potthast, A.(2017), Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation, *Heritage Science*, Vol 5, No 23 ,PP. 5-23 .**
- **Badea, E., Della Gatta, G., & Usacheva, T. (2012). Effects of temperature and relative humidity on fibrillar collagen in parchment: a micro differential scanning calorimetry (micro DSC) study. Polymer Degradation and Stability, 97(3), 346-353.**
- **Cucos, A., Budrugeac, P., & Miu, L. (2014). DMA and DSC studies of accelerated aged parchment and**

vegetable-tanned leather samples. Thermochimica Acta, 583, 86-93.

- **Sebestyén, Z., Czégény, Z., Badea, E., Carsote, C., Şendrea, C., Barta-Rajnai, E., . . . Jakab, E. (2015). Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 115, 419-427.**