سنتز تابشی نانوکامپوزیت هیدروژل مغناطیسی حاوی نانوذرات اکسیدآهن و ارزیابی عملکرد آن در پاک‌سازی تابلو نقاشی

INC29-1150

زهرا رفیعی سرمزده*[۱]، نسرین شیخ[۲]

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۵۱۱۱۳-۱۴۳۹۹، تهران - ایران
۲. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۵۱۱۱۳-۱۴۳۹۹، تهران - ایران

چکیده:

تابلوهای نقاشی قدیمی بخشی از میراث فرهنگی هر کشوری می‌باشند و حفاظت و نگهداری از آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از مهمترین مراحل حفظ و نگهداری این آثار، تمیزکاری مؤثر و ایمن آن‌هاست. هیدروژل‌های پلیمری مواد جدیدی هستند که می‌تواند برای استخراج آلاینده‌های سطح این آثار استفاده شوند. در این مقاله هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل، حاوی شبکه‌های نیم‌درهم‌رونده پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات/پلی وینیل پیرولیدون به روش تابشی در نسبت وزنی مونومر به پلیمر ۵۰:۵۰، محتوای آب ۶۰٪ وزنی و دز ۲۰ کیلوگری تحت تابش گاما در غیاب و حضور نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) سنتز شد. با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی UV-Vis و FTIR ساختار نانوذرات سنتز شده تائید گشت. محتوای ژل هیدروژل به‌عنوان یک خاصیت فیزیکی شیمیایی برای هیدروژل‌های تهیه‌شده اندازه‌گیری شد. ساختار ژل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) و خواص مغناطیسی با استفاده از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ارزیابی و درنهایت نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ وزنی از نانوذرات به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گشت. برای نشان دادن کارایی و تطبیق‌پذیری هیدروژل مغناطیسی سنتز شده در سیستم-های تمیزکننده آثار هنری، یک مطالعه موردی با استفاده از تابلو نقاشی آلوده‌شده نیز ارائه و نتایج مناسبی به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: هیدروژل، نانوکامپوزیت، اکسید آهن، تابلو نقاشی، پاک‌سازی

Irradiation synthesis of magnetic hydrogel nanocomposite containing iron oxide nanoparticles and evaluation of its performance in cleaning painting

Zahra Rafiei-Sarmazdeh[1*], Nasrin Sheikh[2]

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear and Technology Research Institute, P.O.BOX: 14399-51113, Tehran, Iran.
2. Radiation application Research School, Nuclear and Technology Research Institute, P.O.BOX: 14399-51113, Tehran, Iran.

Abstract:

The ancient paintings are a part of the cultural heritage of any country and their protection and maintenance is very important. Cleaning and preservation are key steps in preserving and preparing these artworks for public display. Polymer hydrogels are new materials that can be used to removal of hazardous pollutants from the surface of these artworks. In this article, hydrogel and hydrogel nanocomposite containing polyhydroxy ethyl methacrylate/polyvinyl pyrrolidone semi-interpenetrating networks by gamma irradiation in the ratio of monomer to polymer 50:50, water content 60 wt.% and a dose of 20 kGy of gamma irradiation were synthesized in the absence and presence of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4). The structure of nanoparticles was confirmed by UV-Vis and FTIR spectroscopy. The gel content was measured as a physicochemical property for the hydrogels. The structure of the gel was evaluated using field emission scanning electron microscope (FESEM) and the magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometer (VSM), and finally the nanocomposite containing 3 wt.% by weight of nanoparticles was selected as the optimum amount. To demonstrate both the efficiency and versatility of the synthesized magnetic hydrogel in artwork cleaning systems, a representative case study is also presented using a contaminated painting and suitable results were obtained.

Keywords: Hydrogel, Nanocomposite, Iron oxide, Painting, Cleaning.

۱. مقدمه

آثار تاریخی پشتوانه هر قوم و ملت را تشکیل داده و سندی از هویت تاریخی آن‌ها هستند و بدین‌جهت حفاظت از این آثار امری مهم و ضروری است. امروزه به‌کارگیری فناوری‌های نوین در روند بهینه‌سازی مواد مورداستفاده و شیوه‌های مرمتی، نویدبخش روش‌های درمانی و حفاظتی کارآمدتر هستند و در این میان فناوری نانو نیز عرصه تحقیقاتی جدیدی را به روی پژوهشگران گشوده است. در سال‌های اخیر فرمولاسیون‌های جدیدی برای تمیزکاری آثار تاریخی ازجمله نقاشی‌ها ارائه شده است که می‌تواند جایگزین روش‌های سنتی تمیزکاری شود.

عموماً، هدف تمیزکاری نقاشی‌های تاریخی حذف لایه‌های سطحی آلودگی است که بقاء آن‌ها ممکن است متعاقباً باعث تخریب این آثار شود. این لایه‌ها می‌توانند آب‌دوست یا آب‌گریز باشند. حذف لایه‌های آب‌دوست آسان‌تر و با حلال آب امکان‌پذیر است، ولی زدودن لایه‌های آب‌گریز با حلال‌های آلی قابل انجام است. اغلب حلال‌های آلی سمی هستند و اجازه تمیزکاری کنترل‌شده را نمی‌دهند، زیرا به‌سرعت درون لایه‌های زیرین اثر نفوذ و پخش کرده و در درازمدت باعث تخریب اثر می‌گردند. از دهه‌های گذشته روش‌های متعددی برای محصورسازی حلال با هدف کنترل بیش‌تر بر فرایند تمیزکاری (هم‌چون ترکیب حلال آلی و وکس) پیشنهاد شده است. استفاده از این سیستم‌ها باعث محدودیت‌هایی هم‌چون باقی ماندن مقدار زیادی از ماده پاک‌کننده بر سطح اثر می‌شود. در ادامه سیستم‌های ژل/حلال معرفی شدند که مخلوط حلال آلی و ماده‌ای با وزن مولکولی زیاد بود. در این ساختارها پیوندهای بین‌مولکولی ضعیفی بین دو جزء، تشکیل‌شده که باعث افزایش ویسکوزیته حلال و کاهش نفوذ مویینگی حلال به درون آثار هنری می‌شود. مهم‌ترین ایراد در مورداستفاده از سیستم ژل/حلال مربوط به باقیمانده‌هایی است که ممکن است بعد از تمیزکاری روی آثار هنری بمانند و لازم است از یک روش تمیزکاری مجدد (مانند مخلوط حلال آلی) استفاده شود که خود مشکل‌ساز است [۱].

از سال ۱۹۸۰ میلادی تکنولوژی ژل به‌طور رضایت بخشی برای تمیزکاری آثار هنری به کار گرفته شد. ژل‌های پلیمری با قابلیت بارگیری حلال، به دلیل استفاده از اجزاء تشکیل‌دهنده مختلف بسیار متنوع هستند و می‌توانند با خواص شیمیایی-مکانیکی متفاوتی تهیه شوند. امروزه خواص مکانیکی چشم‌گیر، قابلیت شکل‌پذیری و تورم درمحیط مایع بدون حل شدن ژل، باعث انتخاب ژل‌ها به‌خصوص ژل‌های شیمیایی برای عملیات تمیزکاری آثار هنری شده است [۴-۲].

در این پژوهش طراحی نانوکامپوزیت هیدروژل شیمیایی بر پایه شبکه نیم-درهم رونده پلی‌هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات و پلی‌وینیل پیرولیدون حاوی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) به روش پرتویی انجام شد تا ویژگی‌های مناسبی برای عملیات تمیزکاری تابلوهای نقاشی تاریخی داشته باشد و هم‌چنین امکان بارگیری آب یا سایر سیستم‌های شوینده هم‌چون میکروامولسیون‌ها را دارا باشد. استفاده از روش پرتویی در سنتز هیدروژل‌ها نسبت به روش شیمیایی-حرارتی مزایایی ازجمله عدم به‌کارگیری شروع‌کننده، قابلیت انجام در دمای محیط و دستیابی به محصول خالص دارد [۵].

از آن‌جائی‌که همواره یکی از مشکلات استفاده از ژل‌های تمیزکننده، باقی ماندن مقداری ژل به‌صورت ناخواسته بر سطح آثار هنری است که در درازمدت می‌تواند اثرات تخریبی داشته باشد، لذا از نانوذرات مغناطیسی در ساختار این هیدروژل استفاده‌شده تا به دلیل خاصیت مغناطیسی، بتوان آن را پس از تمیزکاری با استفاده از آهنربای خارجی برداشته و هیچ‌گونه موادی بر سطح باقی نماند. در تحقیق حاضر برای اولین بار به‌طور هم‌زمان واکنش تشکیل ژل بر پایه سیستم نیم در هم رونده و تثبیت نانوذرات در درون آن، به‌وسیله پرتو گاما انجام‌شده تا در تمیزکاری تابلوهای نقاشی رنگ-روغن قدیمی به کار گرفته شود.

۲. روش کار

۲,۱. مواد و تجهیزات

کلریدهای آهن چهار آبه و شش آبه، پاراتولوئن‌سولفونیک‌اسید، حلال اتانول، هیدروکلریک اسید (۳۷٪) و سدیم هیدروکسید (۹۷٪) از شرکت مرک تهیه شدند. مونومر هیدروکسی اتیل متاکریلات (۹۷٪) و متیلن بیس اکریل آمید

به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده[1] هر دو از محصولات شرکت مرک و پلی وینیل پیرولیدون با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ از شرکت آلدریچ تهیه شدند.

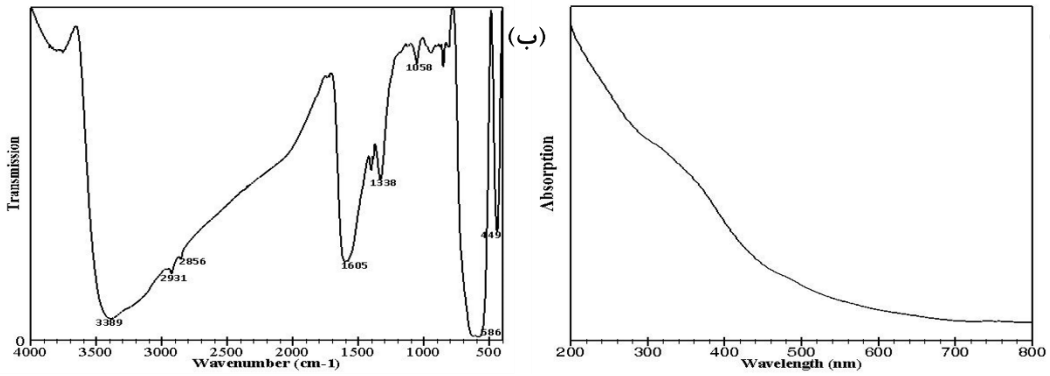
طیف UV-Vis و طیف FTIR به ترتیب با استفاده از طیف‌سنج شرکت Beckman Coulter و دستگاه Bruker مدل Tensor27 در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ ثبت شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FE-SEM TESCAN MIRA3 ساخت جمهوری چک برای ثبت تصاویر استفاده شد. از دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان مدل LBKFB برای تست مغناطیس‌سنج استفاده شد.

۲,۲. سنتز هیدروژل/نانوکامپوزیت هیدروژل مغناطیسی

از بین روش‌های موجود برای سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با در نظر گرفتن امکانات، مواد موجود، شرایط به‌کاررفته و کیفیت و اندازه ذرات گزارش شده در مقالات از روش گزارش شده در مرجع [۶] استفاده شد. برای سنتز هیدروژل، بسته به ابعاد ظرف مدنظر، مقدار وزنی برابری از مونومر هیدروکسی اتیل متاکریلات و پلی وینیل پیرولیدون (نسبت ۵۰:۵۰) با آب دیونیزه (۶۰٪ وزنی) مخلوط و با همزن مغناطیسی یکدست شد. سپس متیلن بیس اکریل‌آمید (۰/۵٪ وزنی مونومر) به محلول اضافه و هم زدن به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت. محلول به‌دست‌آمده به ظرف موردنظر انتقال و گاززدایی با آرگون برای حذف اکسیژن به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. بعد از بستن کامل درب، ظرف حاوی محلول گاززدایی شده با استفاده از پرتو گاما در دز ۲۰ کیلوگری، در گاماسل ۲۲۰ با نرخ دز ۱/۲۴ گری بر ثانیه، تحت تابش‌دهی قرار گرفت و هیدروژل شاهد سنتز شد. بعد از پرتودهی و جدا کردن نمونه از ظرف، به‌منظور جداسازی مونومر واکنش نکرده از هیدروژل تشکیل‌شده، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفته و سپس در آون خلأ خشک می‌شود. برای سنتز نانوکامپوزیت هیدروژل، مقادیر مختلف از نانوذرات آهن به سایر اجزاء اضافه و با استفاده از همزن مکانیکی (به دلیل مغناطیسی بودن نانوذرات) اختلاط انجام می‌شود. سایر مراحل سنتز مشابه هیدروژل شاهد است. بدین ترتیب نمونه‌هایی با ۱، ۳، ۵ درصد وزنی نانوذرات نسبت به وزن کل فرمول تهیه شد.

۳. بحث و نتایج

نتایج طیف‌سنجی UV-Vis و طیف FTIR نانوذرات تائید کننده تشکیل نانوذرات است که در شکل (۱) نشان داده شده است. نانوذرات Fe_3O_4 هیچ مشخصه قابل‌اندازه‌گیری را در ناحیه فرابنفش و مرئی نشان نمی‌دهند و جذب نانوذرات به‌طور پیوسته از ۲۰۰ به ۸۰۰ نانومتر کاهش یافته است (شکل ۱الف) [۷-۸]. طیف FTIR نانوذرات سنتز شده (شکل ۱ب) نیز مطابق با گزارش‌ها سایر محققین بوده و نشان‌دهنده ساختار نانوذرات آهن است (پیک موجود در cm^{-1} ۳۳۸۹ به خاطر ارتعاش کششی O-H، پیک جذب موجود در cm^{-1} ۱۶۰۵، پیک‌های جذب cm^{-1} ۵۸۶ و ۴۴۹ مربوط به باند ارتعاشی Fe-O) [۹-۱۰].



شکل ۱. طیف UV-Vis نانوذرات سنتز شده و (ب) طیف FTIR نانوذرات اکسید آهن سنتز شده

درصد ژل هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل از رابطه (۱) زیر محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است.

[1] Crosslinking Agent

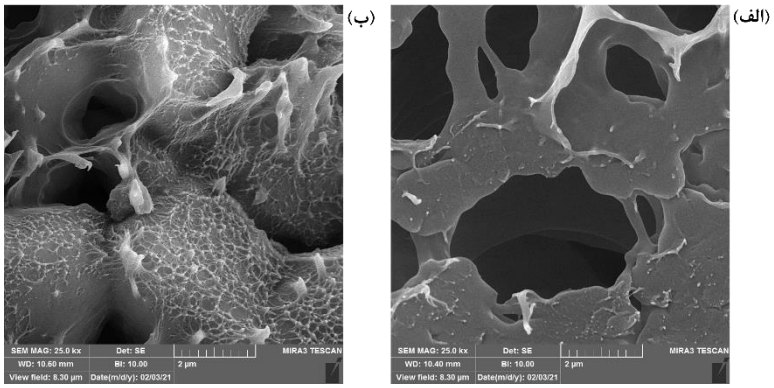
$$\text{Gel content (\%)} = \frac{\text{Dry gel (g)}}{\text{Total weigth of initial solution (g)}} \times 100$$ معادله (۱)

جدول ۱. محتوای ژل هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل سنتز شده، در پرتودهی ۲۰ کیلوگری

محتوای ژل (٪)	محتوای نانوذره مغناطیس (٪)	محتوای آب (٪)	نسبت وزنی مونومر:پلیمر
۷۳	۰	۶۰	۵۰:۵۰
۷۲/۴۲	۱	۶۰	۵۰:۵۰
۷۸/۹۱	۳	۶۰	۵۰:۵۰
۸۳/۶۵	۵	۶۰	۵۰:۵۰

با افزایش درصد نانوذره از ۱ تا ۵، افزایشی در درصد ژل مشاهده می‌شود. این پدیده به علت آن است که نانوذرات می‌توانند به‌عنوان نوعی شبکه‌ای کننده داخلی عمل کرده و نقاط شبکه‌ای شده زیادی را تشکیل دهند [۱۱]. افزایش محتوای ژل باعث افزایش و بهبود خواص مکانیکی ساختار هیدروژل می‌گردد.

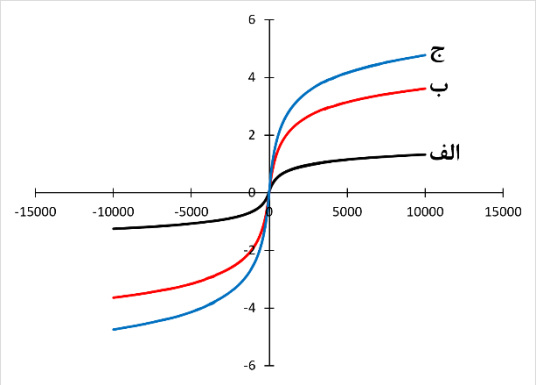
تصویر FESEM از هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی نانوذرات مغناطیسی که توسط روش خشک‌کردن انجمادی[۲] خشک شده‌اند، در شکل ۲ نشان داده شده است. یک ساختار اسفنج مانند برای هر دو نمونه هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل مشاهده می‌گردد و ماهیت حفره‌های به‌هم‌پیوسته به‌طور کامل در تصاویر به‌دست‌آمده مشخص است. بررسی تصویر نشان می‌دهد نمونه‌های هیدروژل سنتز شده می‌تواند به‌عنوان ظرفی برای نگهداری آب و یا سایر حلال‌های پاک‌سازی به کار گرفته شود [۱۲].



شکل ۲. تصویر FESEM از هیدروژل (الف) و (ب) نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی نانوذرات اکسید آهن

خصوصیات مغناطیسی یک ماده نانوکامپوزیتی از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا درنهایت مقدار مغناطیسی شدن، ماهیت کاربردهایی را که می‌توان از مواد کامپوزیت در آن‌ها استفاده کرد، تعیین می‌کند. برای کشف ماهیت رفتار مغناطیسی، خواص مغناطیسی نانوذرات و نانوهیدروژل‌های مغناطیسی با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج اندازه‌گیری شد. بررسی شکل ۳ نشان می‌دهد که مغناطیسی شدن با افزایش میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد و در میدان‌های مغناطیسی بالاتر نمونه‌ها اشباع می‌شود. بر اساس آنالیز انجام‌شده مغناطیسی شدن اشباع برای نانوذره اکسید آهن ۳۴/۲۰ emu/g است.

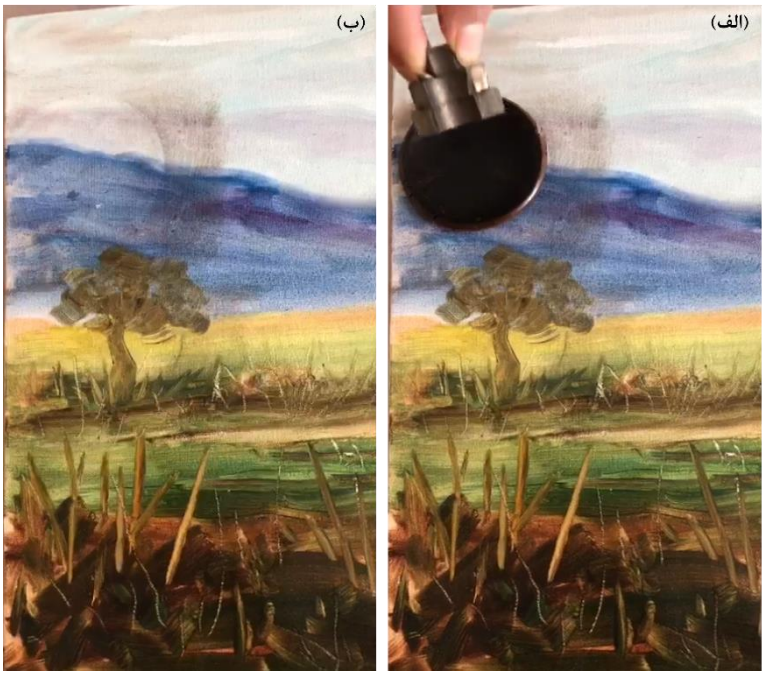
[2] Freeze-Drying



شکل ۳. منحنی تغییرات مغناطیسی شدن در برابر میدان مغناطیسی اعمالی برای نانوکامپوزیت‌های هیدروژل حاوی (الف) ۱، (ب) ۳ و (ج) ۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن

مقدار مغناطیسی شدن اشباع نانوکامپوزیت‌ها بسیار کم‌تر از نانوذرات است که به دلیل وجود محتوای پایین نانوذرات مغناطیسی در هیدروژل قابل‌انتظار است. بررسی نمودار نشان می‌دهد که مقدار مغناطیسی شدن اشباع، با رسیدن به محتوای ۳٪ وزنی از نانوذرات کند شده است. بنابراین انتخاب نمونه نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی ۳٪ وزنی اکسید آهن، به‌عنوان نمونه بهینه تائید می‌شود، زیرا خواص مغناطیسی مناسبی نیز در کاربرد تمیزکاری آثار میراث فرهنگی (برداشتن آسان و سریع نانوژل پس از عملیات تمیزکاری توسط آهنربا) ارائه می‌نماید.

به‌منظور بررسی کارایی نانوکامپوزیت هیدروژل بهینه برای تمیزکاری تابلوهای نقاشی از یک مدل تابلو نقاشی آزمایشی استفاده و آلوده سازی ساختگی آن مدنظر قرار گرفت. در این مرحله، مخلوط آلاینده ساختگی مطابق پروتکل منتشرشده [۱۳] تهیه و استفاده شد. مخلوط آلاینده سپس با استفاده از یک اسفنج نرم روی بخشی از تابلو نقاشی به‌صورت لایه سطحی کشیده شد. قطعه‌ای از نانوکامپوزیت هیدروژل که با حلال آب اشباع و به جذب آب تعادلی رسیده بود، روی بخش آلوده‌شده تابلو به مدت ۲ ساعت قرار گرفت و سپس با آهنربا برداشته شد. چنانچه در شکل زیر مشاهده می‌شود، تمیزکاری به‌خوبی انجام‌شده است (شکل ۴).



شکل ۴. تابلو نقاشی آلوده (الف) حین و (ب) بعد از تمیزکاری با نانوکامپوزیت هیدروژل

عملکرد بدین‌صورت است که قطرات آب از تخلخل‌های هیدروژل خارج‌شده و به سطح ژل که در تماس با اثر بوده می‌رسد و در آن‌جا مواد آلاینده از سطح جدا شده و ذرات آلاینده به همراه قطرات به داخل حفرات کشیده و به ساختار ژل انتقال می‌یابد.

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله، سنتز، مشخصه‌یابی و کاربرد نوعی نانوکامپوزیت هیدروژل مغناطیسی برای پاک‌سازی تابلوهای نقاشی شرح داده شده است. هیدروژل (نمونه شاهد) و نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی نانوذرات مغناطیسی آهن سنتز شده به روش تابشی در دز ۲۰ کیلوگری نسبت وزنی مونومر به پلیمر (۵۰:۵۰)، محتوای آب ۶۰٪ وزنی، توسط تابش گاما سنتز شدند. با توجه به درصد ژل و خواص مغناطیسی بهینه، نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی ۳٪ نانوذرات اکسید آهن به‌عنوان هیدروژل بهینه انتخاب شد. در این پژوهش، نمونه هیدروژل به‌عنوان یک ظرف فعال برای حفظ و حمل آب جهت تمیزکاری مدل تابلو نقاشی به کار گرفته شد و مشخص گردید ژل می‌تواند آب را در ساختار خود نگه داشته و به‌صورت تدریجی رها سازد. لذا دارای خواص نگهداری و رهایش آب برای تمیزکاری کنترل‌شده و کارا تابلوهای نقاشی است. پس از عملیات پاک‌سازی، ژل به‌راحتی و بدون تماس دست با سطح اثر توسط آهنربا برداشته می‌شود.

۶. مراجع

1. J. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, and P. Baglioni, "Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts," Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, vol. 29, 01/18 2013.
2. M. Bonini, S. Lenz, E. Falletta, F. Ridi, E. Carretti, E. Fratini, et al., "Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges: A New Smart Nanocomposite Material," Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, vol. 24 ,pp. 12644-50, 11/01 2008.
3. M. Bonini, S. Lenz, R. Giorgi, and P. Baglioni, "Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art," Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, vol. 23, pp. 8681-5, 09/01 2007.
4. P. Baglioni, L. Dei, E. Carretti, and R. Giorgi, "Gels for the Conservation of Cultural Heritage," Langmuir, vol. 25, pp. 8373-8374, 2009/08/04 2009.
5. E. M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review," Journal of Advanced Research, vol. 6, pp. 105-121, 2015/03/01/ 2015.
6. S. A. McCarthy ,G.-L. Davies, and Y. K. Gun'ko, "Preparation of multifunctional nanoparticles and their assemblies," Nature Protocols, vol. 7, p. 1677, 2012.
7. N. Basavegowda, K. B. Somai Magar, K. Mishra, and Y. R. Lee, "Green fabrication of ferromagnetic Fe3O4 nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives," New Journal of Chemistry, vol. 38, pp. 5415-5420, 2014.
8. I. P. Sari and Y. Yulizar, "Green synthesis of (Fe3O4) nanoparticles using Graptophyllum pictum leaf aqueous extract," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 191, p. 012014, 2017/04 2017.
9. J. Safari and Z. Zarnegar, "A highly efficient magnetic solid acid catalyst for synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles under ultrasound irradiation," Ultrasonics sonochemistry, vol. 20, pp. 740-746, 2013/03// 2013.
10. S. H. Chaki, T. J. Malek, M. D. Chaudhary, J. P. Tailor, and M. P. Deshpande, " Fe3O4 nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization," Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, vol. 6, p. 035009, 2015/05/15 2015.
11. H. Zhang, X. Pang, and Y. Qi, "pH-Sensitive graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite semi-IPN hydrogel with improved mechanical strength," RSC Advances, vol. 5, pp. 89083-89091, 2015.
12. J. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, and P. Baglioni, "Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of

Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts," Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, vol. 29, 01/18 2013.
13. R. Wolbers, Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods: Archetype Publications, 2000.