

การศึกษาวิเคราะห์ผลระยะยาวของวัสดุเคลือบอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและ  
เซลลูโลสพอลิเมอร์ต่อสมบัติและการเสื่อมสภาพของกระดาษด้วยกระบวนการเร่งอายุ  
Study and Analysis on the Long-term Effects of  
Calcium Carbonate Nanoparticle and Cellulosic Polymer Coating on  
Properties and Degradation of Paper by Aging Test

พันตรีหญิง ชลิตา เมฆมุกดา  
Major Chalita Mekmukda

กองวิชาเคมี ส่วนการศึกษา โรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า นครนายก 26001 ประเทศไทย  
Department of Chemistry, Academic Division, Chulachomklao Royal Military Academy,  
Nakhon Nayok 26001, Thailand

Corresponding Author. E-mail : mkchalita@gmail.com

(Received: March 11, 2022, Revised: May 6, 2022, Accepted: May 27, 2022)

**บทคัดย่อ :** หนังสือและเอกสารที่มีความสำคัญทางประวัติศาสตร์มีอยู่จำนวนมากในประเทศไทย โดยเมื่อเวลาผ่านไป หนังสือและเอกสารต่าง ๆ เหล่านี้จะเสื่อมสภาพตามกาลเวลา การเสื่อมสภาพของกระดาษมีสาเหตุที่สำคัญคือ ความเป็นกรดในกระดาษ ซึ่งเกิดขึ้นจากสารบางชนิดที่ใช้ในการผลิตกระดาษ ความเป็นกรดนี้ทำให้เกิดการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของกระดาษ กระดาษจึงมีความแข็งแรงลดลง ฉีกขาดได้ง่าย และมีสีเหลืองมากขึ้น งานวิจัยนี้จึงพัฒนาวิธีการรักษาสภาพกระดาษโดยใช้คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อขจัดความเป็นกรดในกระดาษและใช้สารพอลิเมอร์ประเภทเซลลูโลสเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษ และได้ทดสอบผลระยะยาวของวัสดุเคลือบนี้ต่อสมบัติของกระดาษ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่าวิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ทำให้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตขนาด 100 นาโนเมตร ฝังตัวลงในเส้นใยของกระดาษอย่างสม่ำเสมอโดยไม่ส่งผลกระทบต่อลักษณะภายนอกของกระดาษ ความเป็นกรดของกระดาษ ได้ทำให้ลดลงจนเป็นกลางโดยค่า pH ของกระดาษเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 7 ซึ่งช่วยยับยั้งปฏิกิริยาการย่อยสลายของกระดาษ นอกจากนี้ ความแข็งแรงของกระดาษยังทำให้เพิ่มขึ้นจากการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ประเภทเซลลูโลส และสุดท้ายจากการทดสอบด้วยกระบวนการเร่งอายุ (aging test) แสดงให้เห็นว่ากระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยวัสดุดังกล่าวนี้ มีการเสื่อมสภาพน้อยกว่ากระดาษที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ วัสดุเคลือบนี้จึงมีศักยภาพในการนำไปใช้รักษาหนังสือและเอกสารสำคัญในอนาคต

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต การรักษาสภาพกระดาษ เซลลูโลส การเร่งอายุ

**Abstract :** Paper has been used as main writing and printing carrier for storing human history and knowledge. However, paper deteriorates overtime due to the generated acidity. Cellulose chains are depolymerized by acid-hydrolysis and the consequences are yellowing and massive loss of mechanical strength of paper. In this project, an organic solvent-based process using a cellulose derivative and alkaline nanoparticles for the simultaneous deacidification and strengthening of paper has been developed. Colloidal dispersion of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles (size ca. 100 nm) stabilized by ethyl cellulose in ethanol was employed to reduce acidity of paper. The treatment was performed by immersing the old acidic papers in the dispersion. Various techniques of analysis showed a good distribution of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles in paper fiber. The papers were successfully neutralized from pH of 5 to pH of 7, inhibiting the degradation of papers. Moreover, the mechanical properties of papers were improved due to the strengthening effects of ethyl cellulose coating. Lastly, aging test confirmed that the degradation of papers could be delayed by treatment with the developed process.

**Keywords:**  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles, Paper preservation, Cellulose, Aging test

## 1. บทนำ

แม้ว่าในปัจจุบัน เราจะศึกษาหาข้อมูลจากสื่ออิเล็กทรอนิกส์ที่มีอยู่อย่างมากมาย แต่ความสำคัญทางประวัติศาสตร์ของหนังสือ และตำราที่หายากนั้นยังคงคุณค่าให้กับคนรุ่นหลัง และมีความสำคัญทางประวัติศาสตร์ที่จำเป็นต้องเก็บรักษาไว้ในรูปแบบกายภาพซึ่งในปัจจุบันหนังสือและเอกสารหายากเหล่านี้กำลังประสบปัญหาการเสื่อมสภาพตามกาลเวลา

จากการศึกษาพบว่า การเสื่อมสภาพของกระดาษมีสาเหตุหลักจากความเป็นกรดในกระดาษ โดยเฉพาะในกรณีกระดาษที่ผลิตขึ้นก่อนปี ค.ศ. 2000 ที่มีความเป็นกรดในกระดาษมากเป็นพิเศษ เหตุเพราะมีสารจำพวกอะลูมิเนียมซัลเฟต (alum) และโรซินจากยางไม้ (rosin) ที่ถูกใช้เป็นส่วนเติมแต่งในการผลิตกระดาษ [1] นอกจากนี้ ความเป็นกรดในกระดาษยังเกิดขึ้นได้จากลิกนิน (lignin) ที่หลงเหลืออยู่ในกระดาษ ความเป็นกรดในกระดาษนี้ก่อให้เกิดการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสอันเป็นส่วนประกอบหลักของกระดาษ เมื่อปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นเนื้อกระดาษจึงมีความแข็งแรงลดลง ฉีกขาดได้ง่าย และมีสีเหลืองมากขึ้น [1-3]

ด้วยเหตุนี้จึงมีผู้พัฒนาวิธีการการรักษาสภาพกระดาษ ที่มีประสิทธิภาพและเห็นผลในเวลาอันรวดเร็ว โดยมีจุดประสงค์เพื่อรักษาคุณค่าของกระดาษที่อยู่ในหนังสือหรือตำรา อันเป็นมรดกให้กับคนรุ่นหลังสืบไป งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาวัสดุเคลือบเพื่อใช้ในการรักษาสภาพกระดาษโดยใช้หลักการลดความเป็นกรดด้วยอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและเพิ่มความแข็งแรงให้แก่เนื้อกระดาษด้วยเซลลูโลสพอลิเมอร์ และยังศึกษาผลระยะยาวของวัสดุเคลือบด้วยกระบวนการเร่งอายุเพื่อยืนยันประสิทธิภาพในการชะลอการเสื่อมสภาพของกระดาษเมื่อเวลาผ่านไป

## 2. วัตถุประสงค์

ศึกษาวิเคราะห์ผลของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและเซลลูโลสพอลิเมอร์ต่อการยับยั้งการเสื่อมสภาพของกระดาษด้วยกระบวนการเร่งอายุ

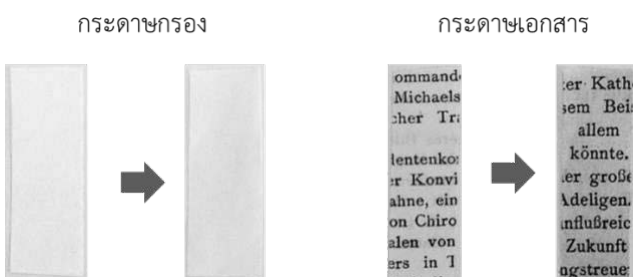
## 3. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากความเป็นกรดคือปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสลายของกระดาษ จึงได้มีการพัฒนาวิธีขจัดความเป็นกรด (deacidification) ในกระดาษ โดยอาศัยหลักการคือ การนำสารที่มีฤทธิ์เป็นด่างเกาะติดลงบนกระดาษเพื่อทำปฏิกิริยากับสารที่มีความเป็นกรดในกระดาษด้วยปฏิกิริยา neutralization ส่งผลให้กระดาษมีความเป็นกลางและเสื่อมสลายช้าลง ในการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ได้มีการพัฒนาวิธีการต่าง ๆ เพื่อลดความเป็นกรดและชะลอการเสื่อมสลายของกระดาษ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้วัสดุนาโนซึ่งมีขนาดเล็ก ที่สามารถแทรกซึมลงในเนื้อกระดาษ เพื่อขจัดความเป็นกรดในกระดาษได้อย่างมีประสิทธิภาพ รายงานการวิจัยแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์สามารถยับยั้งการเสื่อมสลายของกระดาษได้ [4-6] การทดลองเร่งอายุ (accelerated aging test) แสดงให้เห็นว่า กระดาษที่ไม่ได้รับการขจัดความเป็นกรดมีสีเข้มขึ้นมากกว่ากระดาษที่ผ่านการขจัดความเป็นกรดด้วยอนุภาคนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์

จากการศึกษาพบว่า การใช้คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ในสารละลายประเภทเซลลูโลสที่ดัดแปลงขึ้น (trimethylsilyl cellulose) โดยใช้ตัวทำละลาย คือ เฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (HMDSO) ในการขจัดความเป็นกรดของกระดาษและเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษในเวลาเดียวกัน งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ สามารถแทรกซึมเข้าไปชั้นในของกระดาษได้ และสามารถยับยั้งการเสื่อมสลายของกระดาษจากการทดลองเร่งอายุอีกด้วย [7-8]

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่ายังไม่เคยมีการใช้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวทำละลาย

อินทรีย์เพื่อลดความเป็นกรดในกระดาษมาก่อน นอกจากนี้ยังไม่เคยมีการใช้พอลิเมอร์ชนิดเอทิลเซลลูโลสในตัวทำละลายอินทรีย์ในการเพิ่มความแข็งแรงให้กับกระดาษ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาพัฒนาการใช้วัสดุดังกล่าวในการรักษาสภาพกระดาษ รวมถึงทดสอบผลระยะยาวของวัสดุเคลือบนี้ต่อสมบัติของกระดาษ เพื่อยืนยันประสิทธิภาพของกระบวนการเคลือบกระดาษ โดยใช้กระบวนการเร่งอายุจำลองการเสื่อมสภาพของกระดาษ ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมารายงานว่ากระบวนการเร่งอายุนี้สามารถทำได้โดยการนำกระดาษไปผ่านสภาวะที่ความชื้นสูงและอุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งเร่งการย่อยสลายของเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบของกระดาษ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส กระดาษที่ผ่านกระบวนการเร่งอายุนี้จะมีสีเหลืองมากขึ้นดังแสดงในภาพที่ 1 และมีความแข็งแรงเชิงกลลดลง [7]



ภาพที่ 1 รูปถ่ายตัวอย่างกระดาษที่ผ่านกระบวนการเร่งอายุและมีสีเหลืองมากขึ้น

#### 4. วิธีดำเนินการศึกษา

4.1 การเตรียมคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสและการนำไปใช้ในการเคลือบกระดาษ

เตรียมสารละลายโดยการเติมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (98% จาก SSNANO) ปริมาณ 3 กรัม ลงในสารละลายเอทิลเซลลูโลส (48-49.5% (w/w) ethoxyl basis จาก Sigma Aldrich) ความเข้มข้น 4% (w/v) ในตัวทำละลายเอทานอลปริมาตร 100 มิลลิลิตร

จากนั้นนำไปทำการกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำกระดาษที่ตัดเป็นชิ้นประมาณ 2x5 เซนติเมตร จุ่มในสารละลายที่เตรียมไว้ กวนสารละลายช้า ๆ ด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที นำกระดาษขึ้นมาจากสารละลายแล้วนำไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 10 ถึง 15 นาที

4.2 การใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ลักษณะเชิงโมเลกุลของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

นำกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสไปวิเคราะห์ลักษณะเชิงโมเลกุลด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Bruker Alpha) โดยใช้ช่วงการสแกน 400 ถึง 650  $\text{cm}^{-1}$  จำนวน 32 การสแกน ที่ความละเอียด 4  $\text{cm}^{-1}$

4.3 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

วิเคราะห์ความเป็นกรดของกระดาษโดยใช้วิธีมาตรฐาน TAPPI T509 om-88 เตรียมตัวอย่างโดยการนำกระดาษ (0.5 g) มาตัดเป็นชิ้นเล็กขนาดประมาณ 5x5  $\text{mm}^2$  จากนั้นนำไปใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นลงไป 35 มิลลิลิตรแล้วทำการหมუნปั่นด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายไปวัดค่า pH ด้วยเครื่อง pH มิเตอร์ที่ผ่านการ calibrate แล้ว ทำการทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ย

4.4 การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์โดยการนำกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต ในสารละลายเอทิลเซลลูโลสติดลง

บนแผ่นรองรับอะลูมิเนียมโดยใช้ carbon tape จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Carl Zeiss SUPRA 35 VP, 1 kV)

4.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของกระดาษโดยใช้วิธีมาตรฐาน ASTM D828 เตรียมตัวอย่างโดยการตัดกระดาษเป็นชิ้นขนาด 1x5 cm และนำไปวัดค่า tensile strength, tensile strain และ Young modulus ด้วยเครื่อง Shimadzu AGS-X electromechanical universal testing machine ทำการวัดอย่างน้อย 7 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ย

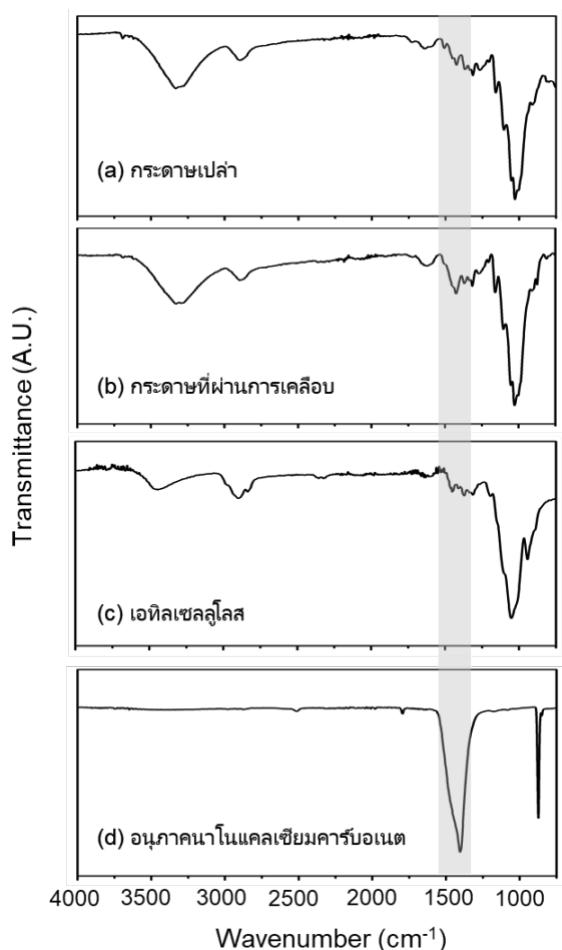
4.6 การจำลองการเสื่อมสภาพตามกาลเวลาของกระดาษด้วยกระบวนการเร่งอายุ

จำลองการเสื่อมสภาพตามกาลเวลาโดยการนำตัวอย่างกระดาษใส่ใน Desiccator ที่ภายในบรรจุสารละลายอิมิดาโซเดียมคลอไรด์ปริมาตร 200 มิลลิลิตร (เพื่อสร้างความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 75%) และนำ Desiccator ดังกล่าวเข้าเตาอบที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 2 สัปดาห์ วิธีการนี้เป็นวิธีการมาตรฐานที่นักวิจัยด้านการอนุรักษ์กระดาษใช้ในการจำลองการเสื่อมสภาพของกระดาษเมื่อเวลาผ่านไปเป็นระยะเวลานาน [1] จากนั้นจึงนำตัวอย่างกระดาษไปวิเคราะห์ทดสอบสมบัติต่าง ๆ

## 5. ผลการศึกษา

5.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโมเลกุลของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโมเลกุลของกระดาษที่ผ่านการเคลือบโดยใช้สารละลายของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการใช้เอทิลเซลลูโลสเป็นตัวรักษาความเสถียรในตัวทำละลายเอทานอล อินฟราเรดสเปกตรัมของกระดาษที่ยังไม่ได้ผ่านการเคลือบแสดงพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1000 ถึง 1100  $\text{cm}^{-1}$  เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน C-O-C และพีคการดูดกลืนแบบกว้างที่ตำแหน่ง 3300  $\text{cm}^{-1}$  เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน O-H พีคการดูดกลืนเหล่านี้แสดงถึงองค์ประกอบหลักที่เป็นสารอินทรีย์ของกระดาษ ซึ่งในที่นี้คือ เซลลูโลส [9] หลังจากนำกระดาษไปผ่านกระบวนการเคลือบ อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงพีคการดูดกลืนเพิ่มที่ตำแหน่ง 1400  $\text{cm}^{-1}$  (ภาพที่ 2) เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CO}_3^{2-}$  บ่งบอกถึงการเคลือบลงบนกระดาษของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต [10] สำหรับการบ่งบอกถึงการเคลือบลงบนกระดาษของเอทิลเซลลูโลสนั้น ทำการวิเคราะห์ได้ยากเนื่องจากเอทิลเซลลูโลส เป็นวัสดุที่คล้ายกับเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของกระดาษ อย่างไรก็ตาม อินฟราเรดสเปกตรัมของกระดาษที่ผ่านกระบวนการเคลือบแสดงพีคการดูดกลืนเล็กน้อยที่ตำแหน่ง 2900  $\text{cm}^{-1}$  เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน C-H ซึ่งสอดคล้องกับอินฟราเรดสเปกตรัมของเอทิลเซลลูโลส [9] อาจบ่งบอกถึงการเคลือบลงบนกระดาษของเอทิลเซลลูโลส จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโมเลกุลนี้ สามารถสรุปได้ว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตและเอทิลเซลลูโลสได้ถูกเคลือบลงบนกระดาษ

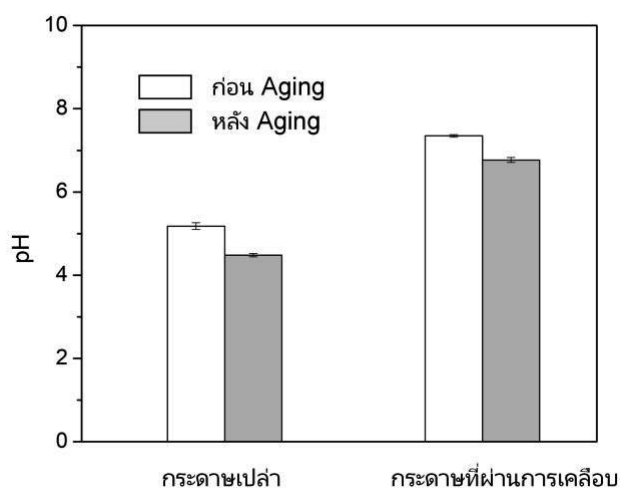


ภาพที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) กระจาดขี้เป่า (b) กระจาดที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส (c) ผงเอทิลเซลลูโลส และ (d) ผงอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต

5.2 ผลของกระบวนการเร่งอายุต่อความเป็นกรดของกระจาดที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

ค่าความเป็นกรดของกระจาดทั้งก่อนและหลังเคลือบอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตวิเคราะห์ได้โดยการวัดค่า pH ผลการวิเคราะห์ในภาพที่ 3 แสดงให้เห็นว่า กระจาดเก่าที่ยังไม่ได้ผ่านการเคลือบ

มีค่า pH เท่ากับ 5.18 ซึ่งแสดงถึงความเป็นกรดของกระจาด ความเป็นกรดนี้เป็นสาเหตุของการเสื่อมสลายของกระจาดเนื่องจากทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสย่อยสลายเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของกระจาด หลังจากผ่านกระบวนการเคลือบด้วยสารละลายของอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต (ความเข้มข้น 3% w/v) ที่มีการใช้เอทิลเซลลูโลสเป็นตัวรักษาความเสถียรในตัวทำละลายเอทานอล พบว่ากระจาดมีค่าความเป็นกรดลดลงโดยมีค่า pH เพิ่มขึ้นเป็น 7.35 ค่า pH ในช่วง 7-8 เป็นค่าที่กระจาดมีสถานะเหมาะสมที่มีความเป็นกลางหรือความเป็นด่างเล็กน้อย ซึ่งส่งผลให้การเสื่อมสลายของกระจาดได้รับการยับยั้ง [11]



ภาพที่ 3 แสดงค่า pH ของกระจาดขี้เป่าและกระจาดเคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส ทั้งก่อนและหลังกระบวนการเร่งอายุ

หลังจากผ่านกระบวนการเร่งอายุ ค่า pH ของกระจาดที่ไม่ได้เคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสลดลงจาก 5.18 เป็น 4.48 แสดงถึงความเป็นกรดที่มากขึ้นของกระจาด เช่นเดียวกับค่า pH ของกระจาดที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตใน

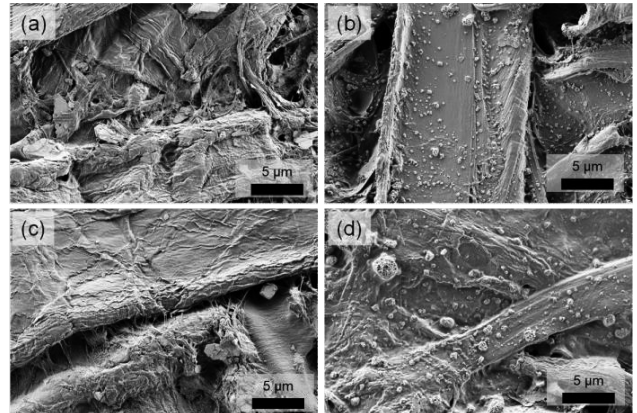
สารละลายเอทิลเซลลูโลสที่ลดลงจาก 7.35 เป็น 6.77 แสดงถึงความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่า pH ของกระดาษที่เคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของ แคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสยัง อยู่ในช่วงที่เป็นกลาง (ใกล้เคียง pH 7) หลังจากผ่าน กระบวนการเร่งอายุ แสดงให้เห็นถึงผลของการเคลือบใน การรักษาความเป็นกลางของกระดาษเมื่อเวลาผ่านไป

5.3 ผลของกระบวนการเร่งอายุต่อลักษณะทาง กายภาพของกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาค ระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลาย เอทิลเซลลูโลส

หลังจากนำสารละลายของอนุภาคระดับนาโนเมตร ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการใช้เอทิลเซลลูโลสเป็น ตัวรักษาความเสถียรในตัวทำละลายเอทานอลไปใช้ในการ เคลือบกระดาษเก่าที่มีความเป็นกรด ผลจากการ วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นถึงลักษณะที่เป็นเส้นใยระดับไมโครเมตรของ พื้นผิวกระดาษ หลังจากเคลือบกระดาษด้วยสารละลาย ดังกล่าว การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเมตรของ แคลเซียมคาร์บอเนตกระจายตัวได้อย่างสม่ำเสมอบน เส้นใยระดับไมโครเมตรของพื้นผิวกระดาษ ดังแสดงใน ภาพที่ 4 หลังจากผ่านกระบวนการเร่งอายุ พื้นผิวของ กระดาษทั้งที่เคลือบและไม่ได้เคลือบยังคงมีลักษณะ คงเดิมที่เป็นเส้นใยระดับไมโครเมตร โดยในกรณีของ กระดาษที่เคลือบยังคงแสดงการกระจายตัวของอนุภาค นาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตบนพื้นผิวหลังจากผ่าน กระบวนการเร่งอายุ

5.4 ผลของกระบวนการเร่งอายุต่อสมบัติเชิงกลของ กระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตร ของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

นอกจากการปรับสภาพของกระดาษให้มีความเป็น กลางแล้ว การเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษก็มีความสำคัญ เช่นเดียวกัน เนื่องจากกระดาษที่มีการเสื่อมสลายจาก



ภาพที่ 4 ลักษณะทางกายภาพของ (a) กระดาษเปล่า (b) กระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาค ระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต (c) กระดาษเปล่าที่ผ่านกระบวนการเร่งอายุ และ (d) กระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาค ระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตและ ผ่านกระบวนการเร่งอายุ

สภาวะที่เป็นกรดนั้นจะมีความแข็งแรงที่ลดลงและ ฉีกขาดได้ง่าย ในงานวิจัยนี้ เอทิลเซลลูโลสนอกจากทำ หน้าที่เป็นตัวป้องกันการจับตัวกันของอนุภาคระดับ นาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวทำละลาย เอทานอลแล้ว เอทิลเซลลูโลสยังสามารถทำหน้าที่เพิ่ม ความแข็งแรงให้กับกระดาษได้อีกด้วย เพราะเป็นพอลิเมอร์ มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีลักษณะเชิงโมเลกุลที่คล้ายกับ เซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของกระดาษ ลักษณะ ดังกล่าวทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างเอทิลเซลลูโลสและ เส้นใยกระดาษทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างเส้นใย ซึ่งนำไปสู่ความแข็งแรงและการต้านทานการฉีกขาดของ กระดาษที่เพิ่มมากขึ้น [7-8] จากการวิเคราะห์ค่าความ แข็งแรงของกระดาษที่เคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตร ของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส พบว่า tensile strength ของกระดาษมีค่าเพิ่มมากขึ้น 7% เมื่อเทียบกับกระดาษเปล่า โดยค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.68 เป็น 8.22 MPa ดังแสดงในตารางที่ 1 กระบวนการเคลือบนี้

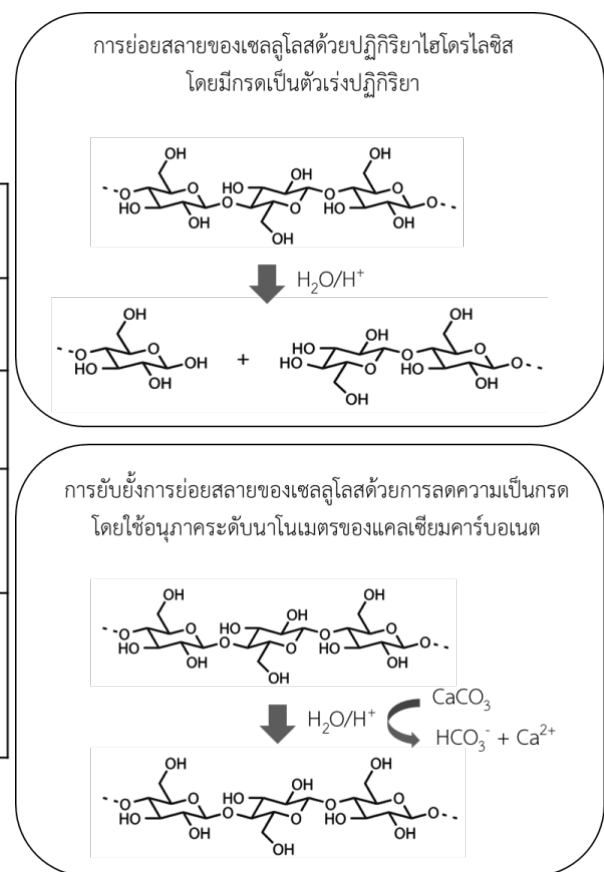
ไม่ได้ทำให้ค่า tensile strain ของกระดาษเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ทำให้ค่า young modulus ของกระดาษเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกับค่า tensile strength ผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่า นอกจากปรับสภาพกระดาษให้เป็นกลางแล้ว กระบวนการเคลือบนี้ยังช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับกระดาษได้อีกด้วย

**ตารางที่ 1** แสดงค่าความแข็งแรงของกระดาษเก่าทั้งที่เคลือบและไม่ได้เคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส ทั้งก่อนและหลังจากผ่านกระบวนการเร่งอายุ

ตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	Tensile strain (%)	Modulus of Young (MPa)
กระดาษเก่าที่ไม่ได้เคลือบ	7.68 ± 0.21	1.85 ± 0.09	691 ± 25
กระดาษเก่าที่ไม่ได้เคลือบ (หลัง aging)	5.85 ± 1.24 (-24%)	1.50 ± 0.52 (-19%)	589 ± 46 (-15%)
กระดาษเก่าที่เคลือบด้วย CaCO <sub>3</sub> -ethyl cellulose	8.22 ± 0.07	1.80 ± 0.25	748 ± 60
กระดาษเก่าที่เคลือบด้วย CaCO <sub>3</sub> -ethyl cellulose (หลัง aging)	7.91 ± 0.43 (-4%)	1.72 ± 0.24 (-4%)	756 ± 65 (+1%)

หลังจากผ่านกระบวนการเร่งอายุ กระดาษเก่าที่ไม่ได้เคลือบมีความแข็งแรงลดลง โดยค่า tensile strength tensile strain และ modulus of Young ลดลง 24%, 19% และ 15% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่าความแข็งแรงก่อนผ่านกระบวนการเร่งอายุ ในขณะที่ความแข็งแรงของกระดาษเก่าที่เคลือบด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยหลังจากผ่านกระบวนการเร่งอายุ โดยค่า tensile strength tensile strain และ

modulus of Young ลดลงเพียง 4%, 4% และเพิ่มขึ้น 1% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่าความแข็งแรงก่อนผ่านกระบวนการเร่งอายุ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นผลของการเคลือบกระดาษในการรักษาความแข็งแรงของกระดาษเมื่อเวลาผ่านไป เนื่องจากค่า pH ที่เพิ่มขึ้นของกระดาษช่วยยับยั้งการย่อยสลายของเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า pH ที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและกรด (H<sup>+</sup>) ดังแสดงในภาพที่ 5



**ภาพที่ 5** การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและการยับยั้งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมคาร์บอเนต



## 6. สรุปและอภิปรายผล

จากงานวิจัยสรุปได้ว่าสามารถพัฒนาวิธีการรักษาสภาพกระดาษโดยใช้คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อขจัดความเป็นกรดในกระดาษประกอบกับการใช้เอทิลเซลลูโลสในการเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่าวิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ทำให้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตฝังตัวลงในเส้นใยของกระดาษอย่างสม่ำเสมอโดยไม่ส่งผลกระทบต่อลักษณะภายนอกของกระดาษ ความเป็นกรดของกระดาษทำให้ลดลงจนเป็นกลางโดยค่า pH ของกระดาษเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 7 ซึ่งช่วยยับยั้งปฏิกิริยาการย่อยสลายของกระดาษ นอกจากนี้ความแข็งแรงของกระดาษยังเพิ่มขึ้น จากการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ประเภทเซลลูโลส และสุดท้ายกระบวนการเร่งอายุแสดงให้เห็นว่ากระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีการนี้มีประสิทธิภาพที่ดีและมีการเสื่อมสภาพน้อยกว่ากระดาษที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการเคลือบ

## 7. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนพัฒนาโรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า (กทพ.ร.ร.จปร.) ขอขอบคุณ ศ.ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และ ดร. ลัญจกร อมรกิจบำรุง ที่ให้คำปรึกษาตลอดการดำเนินงานวิจัย ตลอดจน กำลังพล กองวิชาเคมี ส่วนการศึกษาโรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า ที่ให้ความช่วยเหลือจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

## 8. บรรณานุกรม

- (1) Baty, J. W.; Maitland, C. L.; Minter, W.; Hubbe, M. A.; Jordan-Mowery, S. K., "Deacidification for the Conservation and Preservation of Paper-Based Works: A Review", *BioResources* 2010, 5, 1955-2023.
- (2) Chamberlain, D., "Anion Mediation of Aluminium-Catalysed Degradation of Paper", *Polym Degradation Stab* 2007, 92, 1417-1420.
- (3) Moiseev, Y. V.; Khalturinskii, N. A.; Zaikov, G. E., "The Mechanism of the Acid-Catalysed Hydrolysis of Glucosides", *Carbohydr. Res.* 1976, 51, 23-37.
- (4) Poggi, G.; Toccafondi, N.; Melita, L. N.; Knowles, J. C.; Bozec, L.; Giorgi, R.; Baglioni, P., "Calcium Hydroxide Nanoparticles for the Conservation of Cultural Heritage: New Formulations for the Deacidification of Cellulose-Based Artifacts", *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 2013, 1-9.
- (5) Giorgi, R.; Dei, L.; Ceccato, M.; Schettino, C.; Baglioni, P., "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification", *Langmuir* 2002, 18, 8198-8203.
- (6) Rodriguez-Navarro, C.; Suzuki, A.; Ruiz-Agudo, E., "Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation", *Langmuir* 2013, 29, 11457-11470.
- (7) Amornkitbamrung, L.; Mohan, T.; Hribernik, S.; Reichel, V.; Faivre, D.; Gregorova, A.; Engel, P.; Kargl, R.; Ribitsch, V., "Polysaccharide Stabilized Nanoparticles for Deacidification and Strengthening of Paper", *RSC Adv.* 2015, 5, 32950-32961.
- (8) Amornkitbamrung, L.; Marnul, M.; Thirvengadam, P.; Hribernik, S.; Kovalcik, A.; Kargl, R.; Stana-Kleinschek, K.; Mohan, T., "Strengthening of Paper by Treatment with a Suspension of Alkaline Nanoparticles Stabilized by Trimethylsilyl Cellulose", *Nano-Structures & Nano-Objects* 2018, 16, 363-370.
- (9) Abdel-Halim, E. S., "Chemical Modification of Cellulose Extracted from Sugarcane Bagasse: Preparation of Hydroxyethyl Cellulose", *Arabian Journal of Chemistry* 2013.
- (10) Rodriguez-Navarro, C.; Suzuki, A.; Ruiz-Agudo, E., "Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation", *Langmuir* 2013, 29, 11457-11470.
- (11) Poggi, G.; Giorgi, R.; Toccafondi, N.; Katur, V.; Baglioni, P., "Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper", *Langmuir* 2010, 26, 19084-1909.