

การพัฒนาสารเคลือบกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษโดยใช้

อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและเอทิลเซลลูโลส

Development of Water-Resistant Coating for Paper Preservation Using

Calcium Carbonate Nanoparticles and Ethyl Cellulose

ชลิตา เมฆมุกดา¹

Chalita Mekmukda¹

Received: April 8, 2023

Revised: May 16, 2023

Accepted: May 18, 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้พัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษในรูปแบบจดหมายเหตุและหนังสือที่มีความสำคัญทางประวัติศาสตร์ โดยใช้วัสดุผสมเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปแบบคอลลอยด์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่า วิธีการที่พัฒนานี้ทำให้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตฝังตัวลงในเส้นใยของกระดาษอย่างสม่ำเสมอ โดยไม่ส่งผลต่อลักษณะภายนอกของกระดาษ จากการวัดมุมสัมผัสหยดน้ำบนกระดาษแสดงให้เห็นว่า สารเคลือบกระดาษนี้ทำให้กระดาษมีสมบัติการกันน้ำเพิ่มขึ้นมาก กระดาษกรองมีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นจาก 0 องศา เป็น 100 องศา และกระดาษจากหนังสือเก่ามีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นจาก 75 องศา เป็น 80 ถึง 100 องศา โดยสมบัติกันน้ำเกิดขึ้นจากฟิล์มเอทิลเซลลูโลสบนกระดาษมีความไม่ชอบน้ำจากหมู่เอทิลซึ่งมีขั้วต่ำ นอกจากนี้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตยังช่วยให้สมบัติการกันน้ำของกระดาษเพิ่มขึ้นจากความขรุขระบนพื้นผิว ปัจจัยสุดท้ายที่ทำให้สมบัติการกันน้ำเพิ่มสูงขึ้นอีกระดับคือการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกรดสเตียริกที่มีสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว จึงทำให้พื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต เกิดอันตรกิริยากับน้ำลดลง โดยสรุปแล้ววิธีการนี้เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษ

คำสำคัญ: อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต, เอทิลเซลลูโลส, กระดาษ, กันน้ำ

¹อาจารย์ กองวิชาเคมี ส่วนการศึกษา โรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า

Lecturer, Department of Chemistry, Academic Division, Chulachomklao Royal Military Academy

E-mail: mkchalita@gmail.com

Abstract

This research has developed a water-resistant coating material to preserve the condition of paper in the form of archives, documents, and books with historical importance. A mixture of ethyl cellulose and calcium carbonate (CaCO_3) nanoparticles in a colloid form was developed and used for paper coating. The analysis with an infrared spectrometer and a scanning electron microscope revealed that this developed method allowed CaCO_3 nanoparticles to be evenly embedded in the paper fibers without affecting the external appearance of paper. The results of measuring the contact angle of water droplets on paper showed that the coating material increased the water resistance of paper. After coating, the water contact angle of filter paper increased from 0 to 100° , while the water contact angle of paper from an old book increased from 75 to $80\text{--}100^\circ$. The factors that contributed to making paper more water-resistant were ethyl cellulose film coated on paper, which was hydrophobic due to the ethyl groups. Additionally, CaCO_3 nanoparticles could enhance the water-resistance of paper due to the increased roughness of the paper surface. Lastly, the water-resistance of paper could be further improved by modifying the surface of CaCO_3 nanoparticles with stearic acid, which had a hydrocarbon chain that reduced the interaction between water and the surface of nanoparticles coated on paper. In summary, this developed method was an effective and straightforward approach to coat and protect paper from water damage.

Keywords: Calcium Carbonate Nanoparticles, Ethyl Cellulose, Paper, Water Resistance

1. บทนำ

มนุษย์ได้คิดค้นวัสดุเพื่อนำมาทำเป็นกระดาษ ไม่ว่าจะเป็นวัสดุจากธรรมชาติหรือสารเคมี กระดาษมีประโยชน์มากมายและได้นำไปใช้ในด้านต่าง ๆ นั้นเป็นเพราะคุณสมบัติเฉพาะของกระดาษที่แตกต่างจากวัสดุอื่น เช่น กระดาษมีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับโลหะและแก้ว อีกทั้งยังมีความแข็งแรงสูงเมื่อเทียบกับน้ำหนัก จึงนำมาใช้เป็นวัสดุในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างอย่างแพร่หลาย เช่น วัสดุบรรจุภัณฑ์ และวัสดุในผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับสุขอนามัย นอกจากนี้กระดาษยังมีค่าความสว่าง และความทึบแสงสูง มนุษย์จึงนำมาใช้บันทึกข้อมูลในรูปแบบต่าง ๆ เช่น เอกสาร, จดหมายเหต และหนังสือ แต่เมื่อใช้เป็นระยะเวลานาน กระดาษจะมีการเสื่อมสลาย ซึ่งเกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย เช่น ความเป็นกรดในกระดาษ, ความร้อน และความชื้น สำหรับประเทศไทยที่มีสภาพอากาศแบบร้อนชื้นนั้น น้ำและความชื้นเป็นปัจจัยสำคัญในการเสื่อมสลายของกระดาษ โดยนอกจากจะเร่งให้กระดาษเสื่อมสภาพ โดยการกระตุ้นการทำงานของสารที่มีความเป็นกรดในกระดาษแล้ว ยังทำให้เกิดการก่อตัวของเชื้อราบนกระดาษอีกด้วย การเสื่อมสภาพของกระดาษนี้ทำให้ข้อมูลความรู้ต่าง ๆ เกิดการสูญหาย ซึ่งเอกสารที่มีความสำคัญทางประวัติศาสตร์จำนวนมากกำลังประสบปัญหานี้

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้พัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษโดยใช้วัสดุผสมเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตให้อยู่ในรูปแบบของคอลลอยด์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำไปเคลือบกระดาษโดยการจุ่มแช่และทิ้งให้แห้ง ศึกษาผลของการเคลือบต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของกระดาษด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตามลำดับ สุดท้ายศึกษาประสิทธิภาพการป้องกันน้ำของกระดาษด้วยการวัดมุมสัมผัสผิวน้ำ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาต่อเนื่องจากงานวิจัยศึกษาผลของสารเคลือบในการชะลอการเสื่อมสภาพของกระดาษด้วยกระบวนการเร่งอายุ [1] ซึ่งยังไม่มีการศึกษาการใช้งานสารเคลือบนี้ในการเพิ่มสมบัติกันน้ำให้กระดาษ ซึ่งจะนำไปสู่การใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้น นอกจากจะใช้ในการอนุรักษ์เอกสารและหนังสือเก่าแล้วยังนำไปเคลือบบรรจุภัณฑ์กระดาษทดแทนสารเคลือบจากพลาสติกได้อีกด้วย

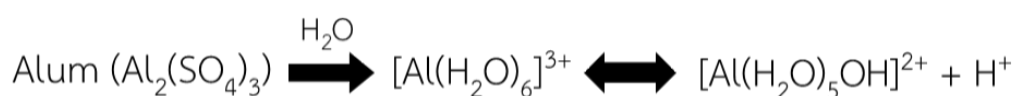
2. วัตถุประสงค์

2.1 พัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษโดยใช้วัสดุผสมเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการปรับปรุงพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำด้วยกรดสเตียริก

2.2 ศึกษาวิเคราะห์ผลของสารเคลือบต่อสมบัติและประสิทธิภาพการป้องกันน้ำของกระดาษ

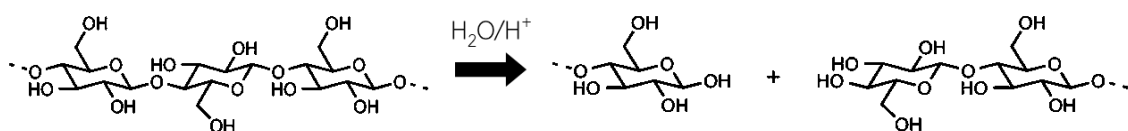
3. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเสื่อมสลายของกระดาษเกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย เช่น ความเป็นกรดในกระดาษ, ความร้อน, และความชื้น โดยความเป็นกรดในกระดาษเป็นสาเหตุหนึ่งของการเสื่อมสลาย โดยเฉพาะกระดาษที่ผลิตขึ้นก่อนปี ค.ศ.2000 ความเป็นกรดในกระดาษนี้เกิดขึ้นจากสารจำพวก Alum และ Rosin ที่ถูกใช้เป็น สารด้านการซึมน้ำ (Sizing Agent) ในการผลิตกระดาษ [2] สารประกอบของอะลูมิเนียม เช่น อะลูมิเนียมซัลเฟต ที่ใช้เป็น Sizing Agent สามารถเกิดการปลดปล่อยของอะลูมิเนียมไอออนในสถานะที่มีน้ำ โดยจับตัวกับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งแตกตัวและปลดปล่อยความเป็นกรดออกมา [3] ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 กลไกการปลดปล่อยความเป็นกรดของ Alum ภายใต้สภาวะที่มีน้ำ

ความเป็นกรดในกระดาษนี้ ทำให้เกิดกระบวนการ Depolymerisation ของเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเยื่อกระดาษ สายโซ่โมเลกุลที่ยาวของเซลลูโลสสามารถตัดให้สั้นลงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [4] โดยปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ในสภาวะที่มีน้ำหรือความชื้นโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งส่งผลให้กระดาษมีความแข็งแรงลดลง ฉีกขาดได้ง่าย และมีสีเหลืองมากขึ้น



รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากความเป็นกรดคือปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสลายของกระดาษ จึงได้พัฒนาวิธีการเพื่อขจัดความเป็นกรด (Deacidification) โดยอาศัยหลักการคือ การทำให้สารที่มีฤทธิ์เป็นกรดในกระดาษมีฤทธิ์เป็นกลาง (Neutralization) และอีกเป้าหมายที่สำคัญคือ การนำสารที่มีฤทธิ์เป็นด่างเกาะติดลงบนกระดาษ เพื่อให้สารซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรดเปลี่ยนเป็นมีฤทธิ์เป็นกลางได้ นอกจากนี้ยังมีอีกหลายวิธีที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ลดความเป็นกรดของกระดาษและชะลอการเสื่อมสลายของกระดาษ โดยแต่ละวิธีมีความแตกต่างกันที่ชนิดของสารมีฤทธิ์เป็นด่าง โดยเฉพาะการใช้วัสดุนาโนซึ่งมีขนาดเล็ก ที่สามารถแทรกซึมลงในเนื้อกระดาษเพื่อขจัดความเป็นกรดได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น อนุภาคนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สามารถยับยั้งการเสื่อมสลายของกระดาษได้ [5 - 7] จากการทดสอบด้วยการเร่งอายุ (Accelerated Aging Test) จากนั้นได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการใช้คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ในสารละลายประเภทเซลลูโลสที่ดัดแปลงขึ้น (Trimethylsilyl Cellulose) โดยใช้ตัวทำละลาย คือ เฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (HMDSO) ในการขจัดความเป็นกรดของกระดาษ และเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษในเวลาเดียวกัน งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์สามารถแทรกซึมเข้าไปชั้นในของกระดาษได้ [8, 9]

นอกจากความเป็นกรดในกระดาษแล้ว น้ำและความชื้นยังเป็นปัจจัยสำคัญทำให้เกิดการเสื่อมสลายของกระดาษ โดยนอกจากจะเร่งให้กระดาษเสื่อมสภาพโดยกระตุ้นการทำงานของสารที่มีความเป็นกรดในกระดาษแล้ว ยังทำให้เกิดการก่อตัวของเชื้อราบนกระดาษอีกด้วย จึงได้มีการพัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำสำหรับกระดาษ โดยการใช้อนุภาคนาโนทำให้เกิดความขรุขระบนพื้นผิวของกระดาษ ทำให้หยดน้ำไม่สามารถซึมลงไปบนกระดาษได้ หลักการนี้คือหลักการ Lotus Effect ที่น้ำสามารถกลิ้งบนใบบัวได้ โดยมีงานวิจัยที่ใช้น้ำยาเคลือบจากอนุภาคนาโนซิลิกาที่กระจายตัวในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ เคลือบลงบนผิวกระดาษ ทำให้กระดาษกันน้ำได้โดยมุมสัมผัสหยดน้ำบนกระดาษเพิ่มขึ้นจาก 0 องศา เป็น 150 องศา

งานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้พัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษโดยใช้วัสดุผสมเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปแบบของคอลลอยด์ โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งยังไม่มีเคยมีรายงานการใช้ส่วนผสมนี้สำหรับการพัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำสำหรับกระดาษ โดยเอทิลเซลลูโลสเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งมีสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เป็นหมู่เอทิล (-CH₂CH₃) ซึ่งมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) [10] นอกจากนี้ยังได้มีการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้กรดสเตียริกที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ [11] เพื่อเสริมสมบัติกันน้ำให้กระดาษมากยิ่งขึ้น

4. วิธีดำเนินการศึกษา

4.1 การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกรดสเตียริก

เตรียมสารละลายกรดสเตียริกอิ่มตัวปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยการเติมกรดสเตียริก (Reagent Grade 95% จาก Sigma Aldrich) ปริมาณ 12 กรัม ลงในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นกวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 30 นาที จนทำให้สารละลายใสของกรด สเตียริก อิ่มตัว ขั้นตอนต่อไปเติมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (ขนาด 50 นาโนเมตร, 98% จาก SSNANO) ปริมาณ 10 กรัม ลงในสารละลายกรดสเตียริกอิ่มตัว กวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำส่วนผสมไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge ที่ความเร็ว 10,000 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 10 นาที นำสารละลายส่วนบนออก และเก็บส่วนตะกอนไว้ จากนั้นเติมไอโซโพรพานอลลงในตะกอน เพื่อชะล้างกรดสเตียริกที่เป็นส่วนเกินจากการทำปฏิกิริยา และนำไปปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง ขั้นตอนสุดท้ายนำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนได้ผงอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยกรดสเตียริก

4.2 การเตรียมคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

เตรียมสารละลายเอทิลเซลลูโลสความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยการเติมเอทิลเซลลูโลส (48 - 49.5% (w/w) Ethoxyl Basis จาก Sigma Aldrich) ปริมาณ 4 กรัม ลงในตัวทำละลายเอทานอล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นกวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนได้สารละลายใสของเอทิลเซลลูโลส ขั้นตอนต่อไป เติมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ปริมาณต่าง ๆ (0.1, 0.5, 1 และ 2 กรัม) ลงในสารละลายเอทิลเซลลูโลส จากนั้นนำส่วนผสมไปทำการกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที จนได้คอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ (0.1, 0.5, 1 และ 2 กรัมโดยน้ำหนักต่อปริมาตร) ในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

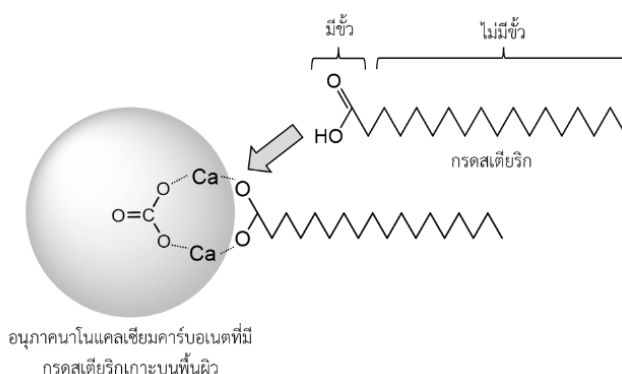
4.3 การเตรียมตัวอย่างกระดาษเคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

นำกระดาษที่ตัดเป็นชิ้นขนาดประมาณ 2x5 เซนติเมตร จุ่มแช่ในคอลลอยด์ที่เตรียมไว้ กวนสารละลายช้า ๆ ด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำกระดาษขึ้นมาตากให้แห้ง ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 15 นาที ในงานวิจัยนี้ทดลองโดยใช้ตัวอย่างกระดาษ 2 ชนิด คือกระดาษกรอง (เกรดห้องปฏิบัติการ) และกระดาษจากหนังสือเก่าที่มีอายุประมาณ 40 ปี (นับจากปีที่ตีพิมพ์) เป็นหนึ่งในตัวอย่างของเอกสารเก่าจากห้องสมุดโรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้าซึ่งเริ่มมีการเสื่อมสภาพในขั้นต้น (มีสีเหลืองอ่อนและมีความเปราะหักง่ายกว่ากระดาษกรอง)ฯ

4.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวอย่างกระดาษเคลือบ

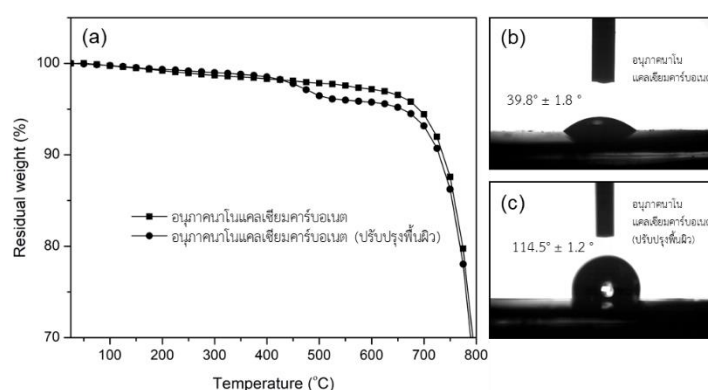
วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA1 Module, Mettler-Toledo, Switzerland) โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที ช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 800 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที

วิเคราะห์ลักษณะเชิงโมลกุลของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวอย่างกระดาษเคลือบด้วย



รูปที่ 4 ลักษณะการเกาะของกรดสเตียริกบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

การวิเคราะห์ลักษณะเชิงโมเลกุลสามารถบ่งบอกถึงการเกาะของกรดสเตียริกบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต แต่ไม่สามารถบ่งบอกปริมาณของกรดสเตียริกได้ ในขั้นถัดไปจึงได้นำตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer ผลการวิเคราะห์ (รูปที่ 5(a)) แสดงให้เห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 450 ถึง 600 องศาเซลเซียส อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับปรุงพื้นผิวนั้นมีการสลายตัวด้วยความร้อนมากกว่าอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์โดยมวลที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ระหว่างตัวอย่างสารทั้ง 2 ชนิดนั้น เท่ากับ 1.42 % ซึ่งเป็นปริมาณของกรดสเตียริกที่เกาะบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต [13] เนื่องจากกรดสเตียริกเป็นสารอินทรีย์ที่สลายตัวด้วยความร้อนได้ง่ายกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์



รูปที่ 5 การเปรียบเทียบอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในกรณีที่มีการปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวดัวยกรดสเตียริก โดย (a) การสลายตัวทางความร้อนของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในกรณีที่มีการปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวดัวยกรดสเตียริก (b) มุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และ (c) มุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการปรับปรุงพื้นผิว

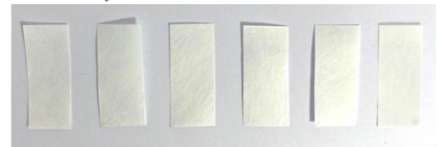
ผลจากการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยกรดสเตียริกมีสมบัติการกันน้ำสูงกว่าอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ได้ปรับปรุงสมบัติพื้นผิว โดยมีมุมสัมผัสของหยดน้ำเพิ่มขึ้นจาก 39.8° เป็น 114.5° หลังจากปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยกรดสเตียริก ดังแสดงในรูปที่ 5 (b)-(c) ทั้งนี้เนื่องจากกรดสเตียริกมีสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว (รูปที่ 4) จึงเกิดอันตรกิริยากับน้ำ (มีขั้ว) ลดลง [14]

5.2 สมบัติทางกายภาพ ลักษณะเชิงโมเลกุล และสมบัติการกันน้ำของกระดาษเคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

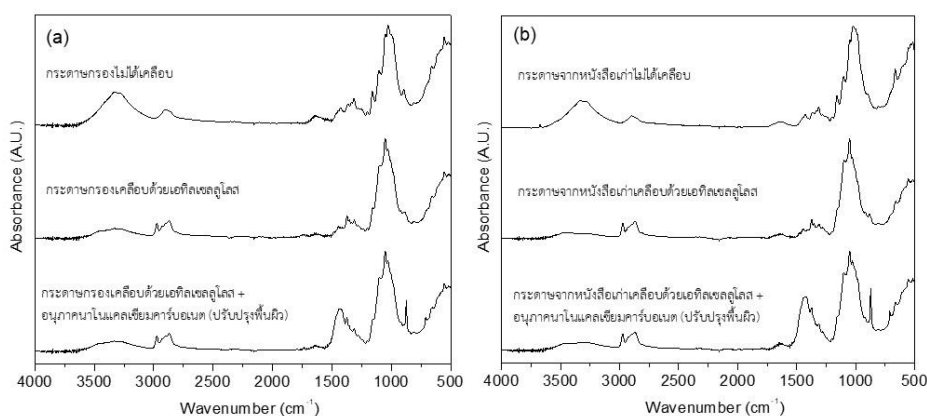
จากข้อมูลตาราง แสดงภาพถ่ายของกระดาษที่เคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ สังเกตได้ว่าสารเคลือบนี้ไม่ได้ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของกระดาษ โดยเฉพาะกระดาษจากหนังสือเก่านั้นยังคงสามารถมองเห็นตัวหนังสือได้ชัดเจนเท่ากับกระดาษที่ไม่ได้เคลือบ อย่างไรก็ตามกระดาษที่เคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้น 2% นั้นทำให้เกิดฟิล์มบางสีขาวขุ่นบนกระดาษ เนื่องจากเข้มข้นที่สูงมากเกินไปของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตอาจทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนบนเนื้อกระดาษ

รูปที่ 6 แสดงผลจากการวิเคราะห์ลักษณะเชิงโมเลกุลของกระดาษด้วยเครื่อง ATR FT-IR Spectrometer โดยอินฟราเรดสเปกตรัมของกระดาษที่ยังไม่ได้ผ่านการเคลือบ (ทั้งกระดาษกรองและกระดาษจากหนังสือเก่า) แสดงพีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1000 ถึง 1100 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ C-O-C และพีการดูดกลืนแบบช่วงกว้างที่ตำแหน่ง 3300 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ O-H พีการดูดกลืนเหล่านี้บ่งบอกลักษณะเชิงโมเลกุลของกระดาษที่มีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก [15] หลังจากนำกระดาษไปผ่านกระบวนการเคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (ความเข้มข้น 1%) ในสารละลายเอทิลเซลลูโลส อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงพีการดูดกลืนเพิ่มที่ตำแหน่ง 1400 และ 880 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบ Asymmetric Stretching และ Out-of-Plane Bending ของหมู่คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ตามลำดับ [12]

ตาราง แสดงภาพถ่ายของกระดาษที่เคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

	กระดาษกรอง	กระดาษจากหนังสือเก่า
	ปริมาณอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (%)	ปริมาณอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (%)
อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต	ไม่เคลือบ เคลือบเอทิลเซลลูโลสเท่านั้น 0.1 % 0.5 % 1 % 2 % 	ไม่เคลือบ เคลือบเอทิลเซลลูโลสเท่านั้น 0.1 % 0.5 % 1 % 2 % 
อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (ปรับปรุงพื้นผิว)	ไม่เคลือบ เคลือบเอทิลเซลลูโลสเท่านั้น 0.1 % 0.5 % 1 % 2 % 	ไม่เคลือบ เคลือบเอทิลเซลลูโลสเท่านั้น 0.1 % 0.5 % 1 % 2 % 

ผลการดักกลืนเหล่านี้ยืนยันการเคลือบลงบนกระดาษของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต สำหรับการบ่งบอกถึงการเคลือบลงบนกระดาษของเอทิลเซลลูโลสนั้น ทำการวิเคราะห์ได้ยากเนื่องจากเอทิลเซลลูโลสเป็นวัสดุที่คล้ายกับเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของกระดาษ อย่างไรก็ตาม อินฟราเรดสเปกตรัมของกระดาษที่ผ่านกระบวนการเคลือบแสดงผลการดักกลืนสูงขึ้นเล็กน้อยที่ตำแหน่ง 2900 cm^{-1} เนื่องมาจากการสั่นแบบ Stretching ของพันธะ C-H ซึ่งสอดคล้องกับอินฟราเรดสเปกตรัมของเอทิลเซลลูโลส [15] จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโมเลกุลนี้ สามารถสรุปได้ว่าอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและเอทิลเซลลูโลสได้ถูกเคลือบลงบนกระดาษ

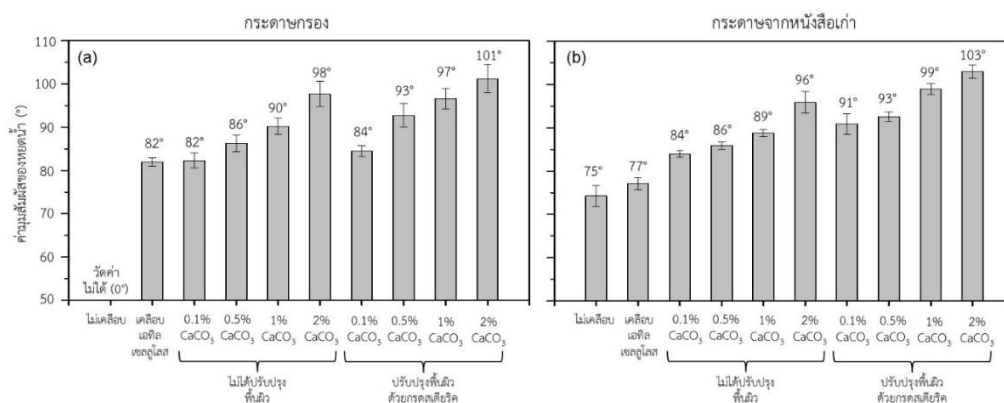


รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัมของกระดาษเคลือบด้วยอนุภาคนาโนแคลเซียมในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

(a) กระดาษกรอง และ (b) กระดาษจากหนังสือเก่า

ผลจากการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระดาษแสดงให้เห็นว่าการเคลือบด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลสทำให้กระดาษมีสมบัติการกันน้ำเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะกระดาษกรองที่ปกติแล้วไม่ได้มีสมบัติกันน้ำและมีมุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ 0° สามารถกันน้ำได้หลังจากเคลือบด้วยวัสดุดังกล่าวโดยมีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 80 ถึง 100° ดังแสดงใน รูปที่ 7 (a) โดยมีมุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวกระดาษเพิ่มสูงมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เคลือบ เช่นเดียวกับกระดาษจากหนังสือเก่าที่ปกติแล้วมีสมบัติกันน้ำน้อยและมีมุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ 75° สามารถกันน้ำได้หลังจากเคลือบด้วยวัสดุดังกล่าว โดยมีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 80 ถึง 100° ดังแสดงใน รูปที่ 7 (b) ในกรณีของกระดาษจากหนังสือเก่าที่ไม่ได้เคลือบนั้นมีสมบัติกันน้ำอยู่แล้วบางส่วนเนื่องจากการมีอยู่ของสารที่มีสมบัติกันน้ำ เช่น ลิกนินหรือสารตัวเติม (Sizing Agent) ที่ใช้ในการผลิตกระดาษ [8] สมบัติการกันน้ำจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเหล่านี้ที่มีในกระดาษซึ่งจะส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวกระดาษโดยรวมแล้วสมบัติการกันน้ำที่เพิ่มขึ้นของกระดาษทั้ง 2 ประเภทนี้ มาจากลักษณะเชิงโมเลกุลของเอทิลเซลลูโลสที่มีความไม่ชอบน้ำจากการที่หมู่ฟังก์ชัน $-\text{OH}$ ที่มีขั้วถูกเปลี่ยนเป็นหมู่เอทิล ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) ซึ่งมีขั้วต่ำ [10]

นอกจากนี้ การเติมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตยังช่วยให้สมบัติการกันน้ำของกระดาษเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากความขรุขระของพื้นผิวกระดาษที่เพิ่มมากขึ้น [14] และปัจจัยสุดท้ายที่ช่วยทำให้สมบัติการกันน้ำของกระดาษเพิ่มสูงขึ้นอีกระดับคือการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกรดสเตียริก กรดสเตียริกมีสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว จึงทำให้พื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดอันตรกิริยากับน้ำลดลง



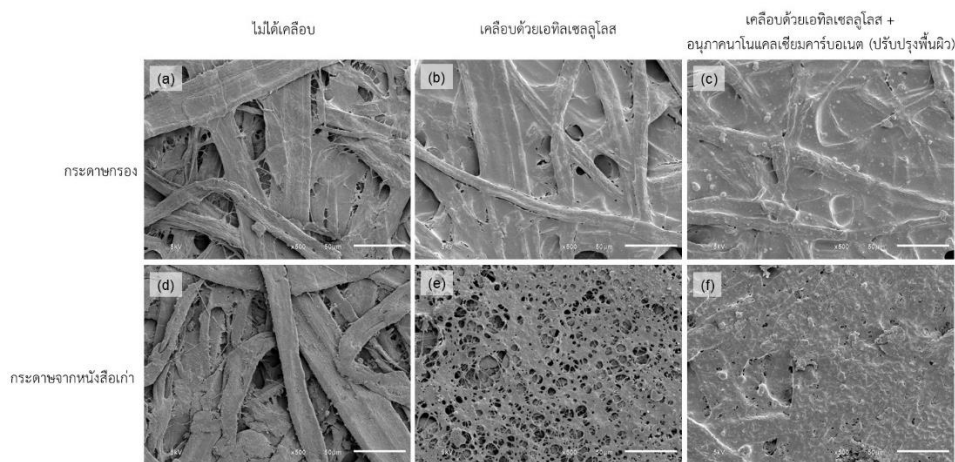
รูปที่ 7 ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวกระดาษเคลือบด้วยอนุภาคนาโนแคลเซียมในสารละลายเอทิลเซลลูโลส

(a) กระดาษกรอง และ (b) กระดาษจากหนังสือเก่า

รูปที่ 8 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงลักษณะที่เป็นเส้นใยระดับไมโครเมตรของพื้นผิวกระดาษทั้งสองประเภท หลังจากเคลือบกระดาษด้วยสารละลายเอทิลเซลลูโลส สามารถสังเกตเห็นฟิล์มเอทิลเซลลูโลสที่เคลือบปิดรูพรุนระหว่างเส้นใยกระดาษ โดยความสม่ำเสมอของการเคลือบเอทิลเซลลูโลสบนกระดาษกรองมีมากกว่ากระดาษจากหนังสือเก่า อาจเนื่องมาจากความขรุขระบนพื้นผิวของกระดาษกรองน้อยกว่า ความต่อเนื่องของฟิล์มเอทิลเซลลูโลสจึงมีมากกว่า หลังจากเคลือบกระดาษด้วยคอลลอยด์อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายเอทิลเซลลูโลส ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตบนพื้นผิวกระดาษ นอกจากนี้การใช้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ยังช่วยแก้ปัญหาความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มเอทิลเซลลูโลส เนื่องจากอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยเติมเต็มช่องว่างบนฟิล์ม และทำให้พื้นผิวกระดาษมีความขรุขระมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้สมบัติการกันน้ำสูงขึ้น สนับสนุนคำอธิบายในส่วนผลการวิเคราะห์สมบัติการกันน้ำด้วยการวัดมุมสัมผัสหยดน้ำ

จากผลการทดสอบสามารถสรุปได้ว่า ปริมาณการเคลือบที่เหมาะสมที่ทำให้กระดาษมีสมบัติกันน้ำได้ดี และยังมีสภาพที่ใกล้เคียงเดิมมากที่สุดคือ การใช้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้น 1% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (ในสารละลายเอทิลเซลลูโลสความเข้มข้น 4% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) เนื่องจากค่ามุมสัมผัส

หยดนํ้าบนพื้นผิวกระดาษมีค่าสูงที่สุดโดยไม่เกิดคราบสีขาวบนพื้นผิวกระดาษ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้คำนวณปริมาณของสารเคลือบบนพื้นผิวกระดาษโดยใช้ค่านํ้าหนักของกระดาษก่อนและหลังการเคลือบ เบื้องต้นสามารถคำนวณปริมาณการเคลือบของสารได้ประมาณ 5 กรัม/พื้นที่กระดาษ 1 ตารางเมตร และได้คำนวณต้นทุนของสารเคลือบโดยประมาณจากราคาของส่วนประกอบหลักของสารเคลือบที่อยู่บนพื้นผิวกระดาษ ได้แก่ เอทิลเซลลูโลส (ราคา 3 บาท/กรัม) และอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (ราคา 8 บาท/กรัม) พบว่าต้นทุนการเคลือบต่อกระดาษพื้นที่ 1 ตารางเมตร เท่ากับ 20 บาท (ด้วยปริมาณของเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตประมาณ 4 กรัม และ 1 กรัม ตามลำดับ) ต้นทุนนี้มาจากการคำนวณตามระดับการใช้งานในห้องปฏิบัติการซึ่งสามารถลดต่ำลงได้ หากมีการใช้งานปริมาณมากขึ้นในระดับอุตสาหกรรมหรือเชิงพาณิชย์



รูปที่ 8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ที่กำลังขยาย 500 เท่า) โดย (a) กระดาษกรองที่ไม่ได้เคลือบ (b) กระดาษกรองเคลือบด้วยสารละลายเอทิลเซลลูโลส (c) กระดาษกรองเคลือบด้วยสารละลายเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียม (d) กระดาษเก่าที่ไม่ได้เคลือบ (e) กระดาษเก่าเคลือบด้วยสารละลายเอทิลเซลลูโลส และ (f) กระดาษเก่าเคลือบด้วยสารละลายเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียม

6. สรุป

จากผลการวิจัยสรุปได้ว่าสามารถพัฒนาสารเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้วัสดุผสมเอทิลเซลลูโลสและอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปแบบคอลลอยด์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ พบว่าวิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ทำให้อนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตฝังตัวลงในเส้นใยของกระดาษอย่างสม่ำเสมอโดยไม่ส่งผลต่อลักษณะภายนอกของกระดาษ ผลจากการวัดมุมสัมผัสของหยดนํ้าบนกระดาษแสดงให้เห็นว่าสารเคลือบทำให้กระดาษมีสมบัติการกันน้ำเพิ่มมากขึ้น โดยกระดาษกรองที่ปกติแล้วไม่ได้มีสมบัติกันน้ำและมีมุมสัมผัสหยดนํ้าเท่ากับ 0° สามารถกันน้ำได้หลังจากเคลือบด้วยวัสดุดังกล่าวโดยมีมุมสัมผัสหยदनํ้าเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 80 ถึง 100° และกระดาษจากหนังสือเก่าที่ปกติแล้วมีสมบัติกันน้ำน้อยและมีมุมสัมผัสหยदनํ้าเท่ากับ 75° สามารถกันน้ำได้หลังจากเคลือบด้วยวัสดุ

ดังกล่าวโดยมีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 80 ถึง 100° โดยปัจจัยที่ช่วยเพิ่มสมบัติกันน้ำให้กระดาษคือฟิล์มเอทิลเซลลูโลสที่เคลือบบนกระดาษมีความไม่ชอบน้ำจากการที่หมู่ฟังก์ชัน -OH ที่มีขั้วถูกเปลี่ยนเป็นหมู่เอทิล ซึ่งมีขั้วต่ำ นอกจากนี้การเติมอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตยังช่วยทำให้สมบัติการกันน้ำของกระดาษเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากความขรุขระของพื้นผิวกระดาษที่เพิ่มมากขึ้น และปัจจัยสุดท้ายที่ช่วยทำให้สมบัติการกันน้ำของกระดาษเพิ่มสูงขึ้นอีกระดับคือ การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกรดสเตียริกที่มีสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว จึงทำให้พื้นผิวของอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดอันตรกิริยากับน้ำลดลง โดยสรุปแล้ววิธีการนี้เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเคลือบป้องกันน้ำเพื่อรักษาสภาพกระดาษ อย่างไรก็ตามมีข้อเสนอแนะในการใช้งานกับกระดาษเอกสารต่าง ๆ ควรจะต้องมีการทดสอบเบื้องต้นว่าตัวทำละลายเอทานอลไม่ส่งผลต่อการละลายของหมึกหรือสีบนเอกสารก่อนนำไปใช้งานจริง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณ ศ.ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และ ดร. ลัญจกร อมรกิจบำรุง ที่ให้คำปรึกษาตลอดการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนกำลังพลกองวิชาเคมี ส่วนการศึกษา โรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า ที่ให้ความช่วยเหลือ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- [1] ชลิตา เมฆมุกดา. การศึกษาวิเคราะห์ผลระยะยาวของวัสดุเคลือบอนุภาคนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและเซลลูโลสพอลิเมอร์ต่อสมบัติและการเสื่อมสภาพของกระดาษด้วยกระบวนการเร่งอายุ. วารสารวิชาการโรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า. 2565;20(1):22-30.
- [2] Baty JW, Maitland C, Minter W, Hubbe M, Jordan-Mowery S. Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: a review. *Bioresources*. 2010 Aug; 5(3):1955-2023.
- [3] Chamberlain D. Anion mediation of aluminium-catalysed degradation of paper. *Polym Degrad Stab*. 2007;92:1417-20.
- [4] Moiseev YV, Khalturinskii NA, Zaikov GE. The mechanism of the acid-catalysed hydrolysis of glucosides. *Carbohydr Res*. 1976 Oct;51(1):23-37.
- [5] Poggi G, Toccafondi N, Melita LN, Knowles JC, Bozec L, Giorgi R, Baglioni P. Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Appl Phys A Mater Sci Process*. 2014 Mar;114(3):685-93.
- [6] Giorgi R, Dei L, Ceccato M, Schettino C, Baglioni P. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification. *Langmuir*. 2002;18(21):8198-203.

-
- [7] Rodriguez-Navarro C, Suzuki A, Ruiz-Agudo E. Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation. *Langmuir*. 2013 Sep 10;29(36):11457-70.
- [8] Amornkitbamrung L, Marnul M, Thirvengadam P, Hribernik S, Kovalcik A, Kargl R, et al. Strengthening of paper by treatment with a suspension of alkaline nanoparticles stabilized by trimethylsilyl cellulose. *Nano-Struct Nano-Objects*. 2018 Oct;16:363-70.
- [9] 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;5:32950-61.
- [10] Shi J, Liu W, Jiang X, Liu W. Preparation of cellulose nanocrystal from tobacco-stem and its application in ethyl cellulose film as a reinforcing agent. *Cellulose*. 2020;27:1393-1406.
- [11] Cao Z, et al. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Appl Surf Sci*. 2016 Aug 15;378:320-9.
- [12] Nguyen DM, et al. Synergistic influences of stearic acid coating and recycled pet microfibers on the enhanced properties of composite materials. *Mater*. 2020 Mar 23; 13(6):1461.
- [13] Rahmani M, Ashenai Ghasemi F, Payganeh GH. Effect of surface modification of calcium carbonate nanoparticles on their dispersion in the polypropylene matrix using stearic acid. *Mech Ind*. 2014 Jan;15(1):63-7.
- [14] Costa V, Simões RMS. Hydrophobicity improvement of cellulose nanofibrils films by stearic acid and modified precipitated calcium carbonate coating. *J Mater Sci*. 2022 Jun; 57(11):11443–59.
- [15] Abdel-Halim ES. Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: preparation of hydroxyethyl cellulose. *Arab J Chem*. 2014 Jul;7(3):362-71.