

การพัฒนาคอมโพสิตฟิล์มไคโตซานตอกริ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน/
มอนต์มอริลโลไนต์/เมทิลีนบลูเพื่อใช้เป็นตัวตรวจจับออกซิเจนทางแสง

DEVELOPMENT OF MONTMORILLONITE/
METHYLENE BLUE/CHITOSAN GRAFTED β -CYCLODEXTRIN
COMPOSITE FILMS AS OPTICAL OXYGEN SENSOR



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2564

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ KMUTL-2021-SC-M-012-021 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF MONTMORILLONITE/
METHYLENE BLUE/CHITOSAN GRAFTED β -CYCLODEXTRIN
COMPOSITE FILMS AS OPTICAL OXYGEN SENSOR



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN POLYMER TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2021

KMITL-2021-SC-M-012-021

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2021

SCHOOL OF SCIENCE

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ภายใต้การเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาคอมโพสิตฟิล์มไคโตซานต่อกิ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน/ มอนต์มอริลโลไนต์/เมทิลีนบลูเพื่อใช้เป็นตัวตรวจจับออกซิเจนทาง แสง
ชื่อนักศึกษา	นางสาวธนัชชา จารุพัฒน์เดช
รหัสประจำตัว	61605064
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีพอลิเมอร์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2564
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานและไคโตซานต่อกิ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ขึ้นรูปฟิล์มผ่านกระบวนการหล่อจากสารละลาย ร่วมกับมอนต์มอริลโลไนต์ที่เป็นสารช่วยกระจายตัวและดูดซับความชื้น เมทิลีนบลูที่ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์และกลูโคสที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณกลูโคส ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มเกิดการเชื่อมโยงกันผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ด ฟิล์มที่เตรียมได้จึงมีค่าการละลายน้ำต่ำลง แต่ทำให้สีเริ่มต้นของฟิล์มมีสีเหลือง ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงเฉดสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนแตกต่างกัน การเติมมอนต์มอริลโลไนต์และการใช้ไคโตซานต่อกิ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ช่วยให้การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนชัดเจนขึ้น โดยจากการวัดสีของฟิล์มทุกสูตรพบว่าฟิล์มสูตร CDG1M มีการเปลี่ยนแปลงสีชัดเจนที่สุด ซึ่งจากการศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มสูตร CDG1M ภายใต้สภาวะความชื้นที่แตกต่างกันพบว่าที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% มีการเปลี่ยนแปลงสีเร็วที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มมีการตอบสนองต่อออกซิเจนช้าลงเมื่อถูกปิดด้วยแผ่นพอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลตที่มีค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนต่ำ และฟิล์มมีเสถียรภาพที่ดีเมื่อเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มสูตร CDG1M สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นออกซิเจนอินดิเคเตอร์ในบรรจุภัณฑ์ดัดแปลงบรรยากาศ (MAP) ของผลิตภัณฑ์อาหารที่ต้องการการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เนื้อสัตว์ที่ผ่านการปรุงและผลิตภัณฑ์อาหารสำเร็จรูปได้

คำสำคัญ : กลูโคส ไคโตซานต่อกิ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน มอนต์มอริลโลไนต์ เมทิลีนบลู

เอกสารนี้เป็นเอกสารอินดิเคเตอร์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Development of Montmorillonite/ Methylene blue/ Chitosan grafted β -cyclodextrin composite films as optical oxygen sensor
Student Name	Miss Thanatcha Jarupatnadech
Student ID	61605064
Degree	Master of Science (Polymer technology)
Department	Chemistry
Year	2021
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Pathavuth Monvisade

Abstract

This research studied on the preparation of oxygen indicator films based on chitosan and β -cyclodextrin grafted chitosan with montmorillonite as a dispersant and a moisture absorber, methylene blue as an indicator, and glucose as a reducing agent by solution casting method. The increase in glucose content decreased the water solubility of films due to crosslinking *via* Maillard reaction, but increased the yellow shades of activated film resulting in the difference in color recovery of the films when exposed to oxygen. The addition of montmorillonite and the grafting of β -cyclodextrin onto chitosan strengthened the color changes of the films. Among the color measurement of all films, CDG1M film showed the most noticeable color change, especially at 75% RH. In addition, the color recovery of the films could be delayed by covering them with PET sheet. The activated films showed good storage stability at low temperature. The results suggested that these films could be potentially used as oxygen indicator for modified atmosphere packaging (MAP) of food products requiring low temperature storage, such as cured meat and ready meal products.

Keywords : Glucose, Chitosan grafted with β -cyclodextrin, Montmorillonite, Methylene blue, Oxygen indicator

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความรู้และคำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างยิ่ง พร้อมทั้งให้ความช่วยเหลือตลอดการดำเนินงานวิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค อาจารย์คณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ และ ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน อาจารย์บัณฑิตประจำที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจทานและเสนอแนะความคิดเห็น รวมถึงปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่มอบเงินทุนสนับสนุนการศึกษา ทำให้มีโอกาสงานวิจัยนี้ไปเผยแพร่และได้รับประสบการณ์รวมถึงความรู้เพิ่มมากขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ห้องธุรการ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมี เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือฯ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกทั้งในด้านการใช้อุปกรณ์และสารเคมีในการทดลอง รวมไปถึงการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ในการวิเคราะห์และทดสอบงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณครอบครัวที่เป็นกำลังใจและแรงผลักดันที่สำคัญ ขอบพระคุณพี่ ๆ ปริญญา เอก เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในหน่วยวิจัยการสังเคราะห์พอลิเมอร์และวัสดุเฉพาะทางที่คอยให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และเป็นกำลังใจในการดำเนินงานวิจัย สุดท้ายนี้ประโยชน์และความรู้อันพึงมีจากงานวิจัยขอบอบแต่ครอบครัว ผู้มีพระคุณ และคณาจารย์ทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้ศึกษาขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

นางสาวธัญชา จารุพัฒน์เดช

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 วัสดุตรวจจับออกซิเจน (Oxygen sensor) หรืออินดิเคเตอร์ออกซิเจน (Oxygen indicator).....	4
2.1.1 การออกแบบตัวตรวจวัดทางแสง.....	5
2.1.2 อินดิเคเตอร์.....	6
2.1.2.1 เมทิลีนบลู.....	8
2.1.3 การยึดติดอินดิเคเตอร์กับวัสดุรองรับ.....	11
2.1.3.1 การยึดติดทางกายภาพ (Physical embedding).....	11
2.1.3.2 การดัดแปรพื้นผิวทางเคมี (Chemical surface modification).....	12
2.2 ไคตินและไคโตซาน (Chitin and chitosan).....	12
2.2.1 สมบัติของไคตินและไคโตซาน.....	14
2.3 ไซโคลเดกซ์ทริน (Cyclodextrin).....	15
2.3.1 กลไกการกักเก็บโมเลกุลของเกสด้วยไซโคลเดกซ์ทริน.....	17
2.3.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน.....	18
2.3.3 ไคโตซานต่อกิ่งด้วยไซโคลเดกซ์ทริน.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite).....	20
2.4.1 กลุ่มสเมคไทต์ หรือมอนต์มอริลโลไนต์.....	22
2.4.2 การดูดซับของมอนต์มอริลโลไนต์.....	23
2.4.3 การดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์.....	24
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 สารเคมี.....	29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.3 การเตรียมสารละลาย.....	31
3.3.1 การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1000 ppm.....	31
3.3.2 การเตรียมสารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 1% โดยมวลต่อปริมาตร.....	31
3.3.3 การเตรียมสารละลายอิมิตัวสำหรับใช้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์.....	31
3.4 การสังเคราะห์สารตั้งต้นสำหรับเตรียมฟิล์ม.....	31
3.4.1 การสังเคราะห์ Tosyl- β -cyclodextrin (TsCD).....	31
3.4.2 การสังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (CS-g-CD).....	32
3.5 การเตรียมฟิล์มไคโตซานและไคโตซานต่อกิ่งเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน.....	32
3.6 การเตรียมฟิล์มไคโตซานและไคโตซานต่อกิ่งเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ผสมมอนต์มอริลโลไนต์.....	32
3.7 การเตรียมฟิล์มเพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์และการทดสอบ.....	35
3.8 การตรวจวิเคราะห์และการทดสอบ.....	36
3.8.1 ความหนา (Thickness).....	36
3.8.2 สัณฐานวิทยา (Morphology).....	36
3.8.3 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR).....	36
3.8.4 การหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินบนสายโซ่ไคโตซาน.....	36
3.8.5 การทดสอบการละลายน้ำ.....	37
3.8.6 การวัดค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ ด้วยเทคนิค UV-visible Spectrophotometry.....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.8.7 การวัดเจตสีด้วยเครื่องวัดสี.....	38
3.8.8 การศึกษาความว่องไวต่อออกซิเจนของลิโคมที่ลีนบลู บนพื้นผิวของฟิล์มที่มีความชื้นต่างกัน.....	38
3.8.9 การทดสอบการห่อหุ้มฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ด้วย ฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลต.....	39
3.8.10 การทดสอบเสถียรภาพในการเก็บรักษาฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	40
4.1 การสังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน.....	40
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR.....	41
4.1.2 การหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินด้วยวิธี Phenol-sulfuric acid.....	42
4.2 การเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	43
4.2.1 ผลของปริมาณกลูโคส.....	45
4.2.2 ผลของมอนต์มอริลโลไนต์.....	50
4.2.3 ผลของการใช้ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน.....	55
4.3 การศึกษาผลของความชื้นที่มีต่อการตอบสนองของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	58
4.4 การศึกษาผลของการห่อหุ้มฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ ด้วยฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลต.....	59
4.5 เสถียรภาพของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	61
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	63
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	63
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	65
เอกสารอ้างอิง.....	66
ประวัติผู้เขียน.....	73

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทั่วไปของไฮโคลเดกซ์ทรินชนิดต่าง ๆ.....	17
3.1 อัตราส่วนองค์ประกอบของฟิล์ม.....	34
4.1 ค่าการละลายน้ำของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	48
4.2 ค่าการละลายน้ำของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จาก ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไฮโคลเดกซ์ทริน.....	56



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาระหว่างสีย้อมรีดอกซ์กับสารที่ให้ไฮโดรเจนอะตอม.....	6
2.2 การทำปฏิกิริยาของสีย้อมรีดอกซ์ต่าง ๆ กับสารให้ไฮโดรเจนอะตอม.....	7
2.3 ปฏิกริยาระหว่างสีย้อมรีดอกซ์กับสารกึ่งตัวนำและตัวให้อิเล็กตรอน.....	7
2.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู.....	8
2.5 กลูโคสในสารละลายเบสถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป Glucoside anion.....	9
2.6 การเปลี่ยนสีของสารละลายเมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) เป็นลิวโคเมทิลีนบลู (ไม่มีสี) โดยมี Glucoside anion เป็นตัวรีดิวซ์.....	10
2.7 การเปลี่ยนสีของลิวโคเมทิลีนบลู (ไม่มีสี) เป็นสารละลายเมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) โดยมีออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์.....	10
2.8 โครงสร้างการปิดวงของกลูโคสเป็น Gluconolactone.....	10
2.9 การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ออกซิเจน Ageless Eye®.....	11
2.10 แหล่งที่มาของไคติน ไคโตซาน.....	12
2.11 โครงสร้างไคตินและไคโตซาน.....	13
2.12 การโปรตอนเตหมู่อะมิโนอยู่ในรูปแอมโมเนียมไอออน ($-NH_3^+$).....	15
2.13 โครงสร้างของแอลฟาไซโคลเดกซ์ทริน เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และแกมมาไซโคลเดกซ์ทริน.....	16
2.14 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไซโคลเดกซ์ทรินกับ <i>p</i> -xylene.....	18
2.15 การสังเคราะห์ไทลูอินซัลโฟนิลไซโคลเดกซ์ทริน.....	19
2.16 การสังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน.....	20
2.17 หน่วยแผ่นซิลิการูปสี่เหลี่ยม (Silica tetrahedron).....	21
2.18 หน่วยแผ่นอะลูมินาแปดเหลี่ยม (Alumina octahedron).....	21
2.19 โครงสร้างของแร่ดินเหนียวแต่ละชนิด.....	21
2.20 โครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์.....	22
2.21 การดึงดูดไอออนที่มีประจุบวกของมอนต์มอริลโลไนต์.....	23
2.22 ดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออน.....	25
3.1 ขั้นตอนการถ่ายสารละลายไคโตซานลงในสารแขวนลอยมอนต์มอริลโลไนต์.....	33
3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม.....	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 การสังเคราะห์โทซิลไฮโคลเดกซ์ทรินและไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไฮโคลเดกซ์ทริน.....	40
4.2 FTIR ของ β -CD, TsCD, CS และ CS-g-CD.....	41
4.3 ปฏิกริยาของวิธี Phenol-sulfuric acid.....	42
4.4 กราฟมาตรฐานของน้ำตาลกลูโคส.....	43
4.5 สมการแสดงการเปลี่ยนสีของเมทิลีนบลูในฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์.....	43
4.6 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร และ (ข) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลีนบลูที่เวลาต่าง ๆ ของฟิล์มสูตร CDG1M.....	44
4.7 ค่า b ของฟิล์มเริ่มต้นที่นาที่ 0 (ก่อนสัมผัสกับออกซิเจน).....	45
4.8 FTIR ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีปริมาณกลูโคสต่างกัน.....	46
4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด.....	46
4.10 กลไกการเชื่อมโยงระหว่างกลูโคสกับโปรตีนผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ด.....	47
4.11 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานที่มีปริมาณ กลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	49
4.12 ค่า b ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานที่มีปริมาณ กลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	49
4.13 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นจากไคโตซาน ก่อนสัมผัสกับออกซิเจนและเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	50
4.14 สันฐานวิทยาของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CSG0.3 (ก-ข) ฟิล์มสูตร CSG0.3M (ค-ง) และการมีอยู่ของซิลิกอน (Si) ธาตุองค์ประกอบของแร่ดินมอนต์มอริล-ไลไนต์ (จ-ฉ) บริเวณ พื้นผิวและภาคตัดขวาง.....	51
4.15 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานผสม มอนต์มอริลไลไนต์ที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	52
4.16 ค่า b ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานผสมมอนต์มอริลไลไนต์ ที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	53
4.17 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นจากไคโตซานผสมมอนต์มอริลไลไนต์ก่อนสัมผัสกับ ออกซิเจนและเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	54
4.18 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25, CSG0.3M0.75, CSG5M0.25 และ CSG5M0.75 เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	55

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 (ก) ค่า b ของฟิล์มเริ่มต้นและ (ข) ค่า b ของฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25, CSG0.3M0.75, CSG5M0.25 และ CSG5M0.75.....	55
4.20 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	57
4.21 ค่า b ของฟิล์มสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	57
4.22 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M และเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ.....	58
4.23 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ความชื้นสัมพัทธ์แตกต่างกัน ณ เวลาต่าง ๆ.....	59
4.24 ค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 8%, 38%, 55% และ 75%.....	59
4.25 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยตรงเทียบกับหุ้มด้วยฟิล์ม PET.....	60
4.26 ค่า b ของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยตรงเทียบกับหุ้มด้วยฟิล์ม PET.....	60
4.27 ค่า ΔE ของฟิล์มเริ่มต้นสูตร CDG1M ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิตู้เย็น.....	61
4.28 ค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CDG1M ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิตู้เย็น.....	62

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	ความหมาย
CS	ไคโตซาน
CS-g-CD	ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน
β -CD	เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน
TsCD	โทซิลเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน
G	กลูโคส
MB	เมทิลีนบลู
MMT, M	มอนต์มอริลโลไนต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

แก๊สออกซิเจน (O_2) เป็นแก๊สที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของทั้งพืช สัตว์ และมนุษย์ โดยในบรรยากาศมีออกซิเจนอยู่ 21 เปอร์เซ็นต์ แต่เนื่องจากออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำมันในอาหารและตัวยาบางชนิดได้ ทำให้เกิดกลิ่นหืนส่งผลให้มีอายุการเก็บรักษาลดลง ดังนั้นจึงมีการคิดค้นพัฒนาอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจจับและวัดปริมาณแก๊สออกซิเจน (Oxygen sensor) โดยทั่วไปการตรวจจับจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีทั้งทางตรงและทางอ้อมทำให้สามารถวัดสัญญาณเป็นกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าได้ [1-2] แต่ในปัจจุบันมีการพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนทางแสง (Optical oxygen sensors) ซึ่งได้รับความนิยมมาก เนื่องจากสามารถตอบสนองต่อแก๊สออกซิเจนโดยแสดงการเปลี่ยนแปลงสีหรือการเรืองแสง (Luminescence) ที่สามารถมองเห็นได้ทันทีด้วยตาเปล่า ราคาไม่แพง มีอายุการใช้งานยาวนาน [3] การตอบสนองของตัวตรวจจับชนิดนี้อาจเกิดจากอันตรกิริยาของแก๊สออกซิเจนกับสารประกอบเชิงซ้อนบางชนิด การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือการกระตุ้นด้วยแสง [4] ตัวอย่างตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในเชิงพาณิชย์เช่น OxySense® [5], Tell-Tab™ และ O2xyDot® แต่ตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนที่รู้จักกันมากคือ Ageless Eye® ที่ผลิตโดยบริษัท มิทซูบิชิแก๊ส ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของเมทิลีนบลูกับกลูโคสในสภาวะเบส [6]

เมทิลีนบลู (Methylene blue) คือ สีย้อมอินดิเคเตอร์ประเภทรีดอกซ์ (Redox dye) เป็นหนึ่งในกลุ่มของสีย้อมไทอาซีน (Thiazine dye) ที่มีโครงสร้างเป็นเฮเทอโรไซคลิกอะโรมาติก เมทิลีนบลูสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้โดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ คือเมื่อเมทิลีนบลูถูกรีดิวซ์ (รวมถึงสภาวะไร้ออกซิเจน) เมทิลีนบลูจะอยู่ในรูปของลิวโค (Leuco form) ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี ในขณะที่ลิวโคเมทิลีนบลูสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นสีน้ำเงินได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวออกซิไดซ์ เช่น แก๊สออกซิเจน การเปลี่ยนสีของเมทิลีนบลูเนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์นี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนในบรรจุภัณฑ์อาหารเพื่อควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยสามารถบ่งบอกการรั่วหรือชำรุดของบรรจุภัณฑ์รวมถึงการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ในอาหารได้ [7] นอกจากนี้เมทิลีนบลูยังมีความเป็นพิษต่ำและยังถูกนำไปใช้ทางการแพทย์ในการรักษาโรคมะเร็ง โรคจิตเภท และการรักษามะเร็งด้วยแสงเลเซอร์ [8] ด้วยสมบัติที่น่าสนใจของเมทิลีนบลูทำให้มีการศึกษาและพัฒนาเมทิลีนบลูในรูปแบบต่าง ๆ เช่น สารละลาย หมึก และฟิล์ม เป็นต้น เพื่อใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจน โดยศึกษาการใช้ตัวรีดิวซ์ที่แตกต่างกันเช่น

แอสคอร์บิกแอซิด [9] สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก [10] โซเดียมไฮไดรด์ [11] กรดไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แอสคอร์บิก [12] มอนอแซ็กคาไรด์ในสภาวะเบส [13] ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) [14-15] อนุภาคซิลิกอน [16] และการใช้แสงเป็นตัวรีดิวซ์ (Photoreduction) [17-18]

การเตรียมตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนที่เป็นแผ่นฟิล์มมักใช้พอลิเมอร์เป็นวัสดุรองรับ (Substrate) ซึ่งส่วนใหญ่มักเตรียมจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ เช่น พอลิพรอพิลีน [19] พอลิเอทิลีน-ไกลคอลไดอะครีเลต [16] และพอลิอะครีเลต [17-18] อย่างไรก็ตามการใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์นั้นอาจก่อให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมทำให้พอลิเมอร์ชีวภาพได้รับความสนใจในการนำมาผลิตเป็นตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยที่เตรียมฟิล์มจากไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสและเมทิลีนบลู โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ เพื่อนำมาใช้ในบรรจุภัณฑ์อาหาร [20]

ไคโตซาน (Chitosan) เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งที่สกัดได้จากเปลือกกุ้งหรือกระดองปู โดยโครงสร้างของไคโตซานมีหมู่อะมิโนที่สามารถแสดงสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ รวมถึงการดูดซับสารที่มีประจุบวกเช่นสีย้อมเมทิลีนบลู ไคโตซานจึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทั้งในด้านบรรจุภัณฑ์อาหาร ด้านการแพทย์ และการบำบัดน้ำเสีย ไคโตซานมักนิยมดัดแปรโครงสร้างเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการให้ดียิ่งขึ้น ยกตัวอย่างเช่นการดัดแปรไคโตซานโดยการตอกกับด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (β -cyclodextrin) ทำให้เพิ่มความคงทนต่อแสง [21] ประสิทธิภาพในการดูดซับ [22] รวมไปถึงความเข้มข้นของสีย้อม [23] เนื่องจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเป็นโอลิโกแซ็กคาไรด์ประกอบด้วยกลูโคสที่ต่อกันเป็นวงจำนวน 7 หน่วย ทำให้มีช่องว่างภายในที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Inclusion complex) กับสารที่ไม่ชอบน้ำได้ (Hydrophobic compounds) [24]

มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เป็นแร่ดินธรรมชาติในกลุ่มสเมคไทต์ (Smectite) ประกอบด้วยแผ่นซิลิกาสองแผ่นและอะลูมินาหนึ่งแผ่นสอดอยู่ระหว่างแผ่นซิลิกาและเกาะยึดออกซิเจนร่วมกัน ทำให้แร่ชนิดนี้มีประจุลบ นิยมนำมาใช้ทำเป็นตัวดูดซับสารที่มีประจุบวก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีราคาถูก นอกจากนี้ยังมีการใช้มอนต์มอริลโลไนต์กับสีย้อมเพื่อเพิ่มความคงทนต่อการฟอกจางสี [25] จากที่กล่าวมาข้างต้น ไคโตซาน เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และมอนต์มอริลโลไนต์มีความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู จึงมีความน่าสนใจในการทำเป็นวัสดุรองรับเมทิลีนบลูเพื่อใช้ตรวจจับแก๊สออกซิเจน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมไคโตซานตอกกับด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเพื่อใช้เป็นวัสดุรองรับเมทิลีนบลูซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์สีประเภทรีดอกซ์ร่วมกับมอนต์มอริลโลไนต์ โดยเตรียมเป็นฟิล์มผ่านกระบวนการหล่อขึ้นรูปจากสารละลาย (Solution casting method) การเปลี่ยนสีของเมทิลีนบลูจะใช้กลูโคสเป็นตัวรีดิวซ์เพื่อเปลี่ยนเมทิลีนบลูให้อยู่ในรูปของลิควิเมทิลีนบลู ฟิล์มที่เตรียมได้นำไปตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดจากการตอบสนองต่อแก๊สออกซิเจนในอากาศด้วยเครื่องวัดสีและเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีองค์ประกอบจากธรรมชาติ ซึ่งได้แก่ ไคโตซาน ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และมอนต์มอริลโลไนต์ โดยมีเมทิลีนบลูและกลูโคสเป็นระบบรีดอกซ์
- 2) เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจนและเสถียรภาพของฟิล์มที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน
- 2) เตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซาน โดยศึกษาการปรับสัดส่วนของกลูโคส การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ และการใช้ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน
- 3) ศึกษาการตอบสนองของฟิล์มที่เตรียมได้เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีออกซิเจนและสภาวะไร้ออกซิเจน
- 4) ศึกษาการตอบสนองของฟิล์มที่เตรียมได้ต่อออกซิเจนเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความชื้นที่แตกต่างกัน
- 5) ศึกษาการตอบสนองของฟิล์มที่เตรียมได้ต่อออกซิเจนเมื่อห่อหุ้มฟิล์มด้วยพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต
- 6) ศึกษาเสถียรภาพในการเก็บรักษาฟิล์มที่เตรียมได้ภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเตรียมฟิล์มจากไคโตซานและไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินร่วมกับมอนต์มอริลโลไนต์ เป็นวัสดุรองรับเมทิลีนบลูและกลูโคส เพื่อใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุตรวจจับออกซิเจน (Oxygen sensor) หรืออินดิเคเตอร์ออกซิเจน (Oxygen indicator)

วัสดุตรวจจับหรือเซนเซอร์ คือ อุปกรณ์ขนาดเล็กที่ทำหน้าที่ในการตรวจวัดและตรวจจับการเปลี่ยนแปลง สมบัติ หรือลักษณะของเป้าหมายที่วิเคราะห์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการรับรู้ของมนุษย์ แล้วแสดงผลในลักษณะของสัญญาณที่สามารถตรวจสอบได้ ทั้งสัญญาณไฟฟ้า สัญญาณกลศาสตร์ และสัญญาณทางแสง อุปกรณ์เซนเซอร์สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามสมบัติที่ใช้ในการตรวจวัด ซึ่งประกอบไปด้วย

1. เซนเซอร์ทางกายภาพ (Physical sensor) คือ เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ เช่น เซนเซอร์ในการจับภาพ เซนเซอร์วัดอุณหภูมิและความชื้น

2. เซนเซอร์ทางเคมี (Chemical sensor) คือ เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดสารเคมีต่าง ๆ โดยสามารถตรวจจับแอนไอออน แคทไอออน หรือโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ โดยมีการแสดงผลเป็นสัญญาณที่อ่านได้ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ และสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทั้งแบบเชิงปริมาณ (Quantitative) และเชิงคุณภาพ (Qualitative) ตัวอย่างของเซนเซอร์ทางเคมี ได้แก่ เซนเซอร์ตรวจวัดสารเคมีปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม เซนเซอร์ตรวจวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เซนเซอร์ตรวจจับแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สมีเทน และเซนเซอร์ตรวจวัดปริมาณกลูโคส เป็นต้น

3. เซนเซอร์ทางชีวภาพ (Biosensor) คือ เซนเซอร์ที่อาศัยเทคนิคการนำสารชีวภาพ (Biological recognition material) มาเป็นตัวทำปฏิกิริยาจำเพาะกับสารเป้าหมาย เช่น เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดระดับน้ำตาลในเลือด [26]

วัสดุตรวจจับออกซิเจน (Oxygen sensor) เป็นหนึ่งในเซนเซอร์ทางเคมีที่ใช้ในการบ่งบอกถึงการมีอยู่ของแก๊สออกซิเจน นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของการบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากการสะสมของแก๊สออกซิเจนภายในบรรจุภัณฑ์เป็นจำนวนมากหรือระยะเวลานาน จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้อาหารเสื่อมคุณภาพ ทั้งการเปลี่ยนสี กลิ่น และรสชาติ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันในอาหาร ทำให้อาหารที่มีไขมันและน้ำมันสูงเกิดกลิ่นเหม็นหืน เกิดปฏิกิริยาสีน้ำตาล (Browning reaction) ทำให้อาหารเปลี่ยนสี รวมทั้งการเสื่อมเสียจากจุลินทรีย์ (Microbial spoilage) ที่ต้องการออกซิเจน เช่น รา (Mold) แบคทีเรียที่ต้องการออกซิเจน (Aerobic bacteria) [27] ดังนั้นวัสดุตรวจจับออกซิเจน จึงถูกออกแบบขึ้นมาเพื่อให้

สามารถตรวจสอบได้ว่าการรั่วไหลของแก๊สออกซิเจนเข้าไปภายในบรรจุภัณฑ์หรือไม่ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในปัจจุบันมีวิธีที่ใช้ในการตรวจวัดออกซิเจน 4 วิธี ดังนี้ [3]

1. การตรวจวัดทางเคมี (Chemical detection) ได้แก่ การไทเทรตด้วยวิธีของวินค์เลอร์ (Winkler titration) ซึ่งมีความแม่นยำ แต่ไม่สามารถใช้ตรวจวัดได้อย่างต่อเนื่อง
2. การตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical detection) ได้แก่ การตรวจวัดโดยอาศัยการนำไฟฟ้า (Conductometric) ศักย์ไฟฟ้า (Potentiometric) และกระแสไฟฟ้า (Amperometric) ตัวอย่างเช่น การใช้คลาร์กอิเล็กโทรด (Clark electrode) ในการวัดปริมาณออกซิเจน โดยสามารถใช้งานได้ทั้งในตัวอย่างที่มีสถานะเป็นก๊าซและของเหลว แต่มีข้อเสียคือเปลืองสารที่ใช้วิเคราะห์และถูกรบกวนได้ด้วยแก๊สคลอรีน (Cl_2) โอโซน (O_3) หรือไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)
3. การตรวจวัดทางความดัน (Pressure detection) ได้แก่ การใช้โพรมบแลมบ์ดาให้สัญญาณตอบรับในเครื่องฟอกไอเสียที่ได้รับการพัฒนาจากบริษัท บ็อบซ์ โดยเป็นการหาปริมาณความแตกต่างระหว่างออกซิเจนในไอเสียและออกซิเจนในอากาศ
4. การตรวจวัดทางแสง (Optical detection) เป็นการแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์ความยาวคลื่นที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนแสง การคายแสง หรือการสะท้อนแสงของรังสีกับตัวอย่าง

2.1.1 การออกแบบตัวตรวจวัดทางแสง [28]

วิธีตรวจวัดทางแสง สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1. วิธีตรวจวัดทางแสงโดยตรง คือ วิธีที่ใช้ตรวจวัดสมบัติทางแสงภายในสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยตรง
2. วิธีตรวจวัดทางแสงโดยผ่านอินดิเคเตอร์ คือ วิธีที่ใช้ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงทางแสงของอินดิเคเตอร์ เพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ต้องการจะวิเคราะห์ โดยเหมาะสมกับสารตัวอย่างที่ไม่สามารถตรวจวัดทางแสงโดยตรงได้ ซึ่งวิธีตรวจวัดทางแสงโดยผ่านอินดิเคเตอร์นั้น มักจะนิยมนำโมเลกุลของสีย้อมมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับการตรวจวัด โดยจำเป็นต้องมีวัสดุรองรับตัวอินดิเคเตอร์ไว้ ตัวอย่างเช่น ฟิล์ม เจล เส้นใยแก้ว หรืออนุภาคนาโน เป็นต้น ซึ่งโดยส่วนใหญ่นิยมใช้ฟิล์มพอลิเมอร์แบบบาง หรือเมมเบรนเป็นวัสดุรองรับอินดิเคเตอร์

2.1.2 อินดิเคเตอร์ [29]

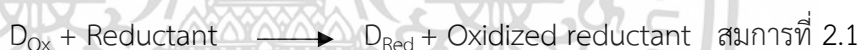
แบ่งออกได้ 2 ประเภท คือ

1. อินดิเคเตอร์สี (Chromogenic/Colorimetric indicators) คือ อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสี เมื่อมีการรวมตัวหรือยึดติดกับสารวิเคราะห์ได้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้นสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า หรือใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีร่วมด้วย เช่น อินดิเคเตอร์พีเอช (pH indicator) อินดิเคเตอร์รีดอกซ์ (Redox indicator) หรืออินดิเคเตอร์โลหะ (Metal indicator)

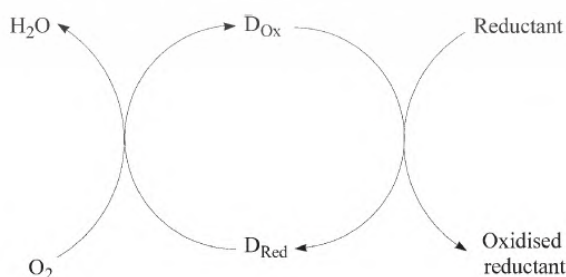
อินดิเคเตอร์รีดอกซ์ จัดเป็นอินดิเคเตอร์ทางสีชนิดหนึ่งที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ ตัวอย่างเช่น สารอินทรีย์จำพวกสีย้อมรีดอกซ์ โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสีย้อมรีดอกซ์กับสารชนิดต่าง ๆ ที่นำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจจับแก๊สออกซิเจน ดังนี้

1) สีย้อมรีดอกซ์ที่ทำปฏิกิริยากับสารที่ให้ไฮโดรเจนอะตอม [29]

สีย้อมรีดอกซ์ในรูปออกซิไดซ์ (D_{Ox}) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารให้ไฮโดรเจนอะตอม เช่น กลูโคสที่อยู่ในสารละลายเบส กรดแอสคอร์บิก เบนโซอิน แล้วเกิดการเปลี่ยนรูปสีย้อมรีดอกซ์ให้อยู่ในรูปรีดิวซ์ (D_{Red}) ในขณะที่สารให้ไฮโดรเจนอะตอมถูกออกซิไดซ์ ดังสมการที่ 2.1

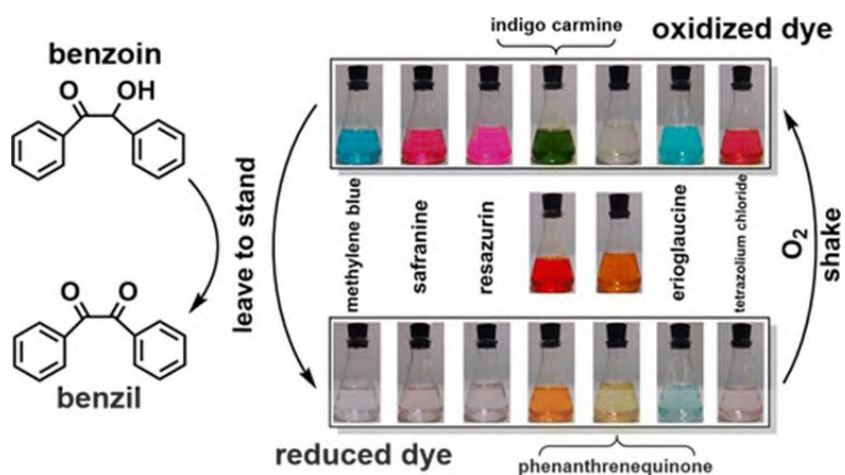


นอกจากนี้สภาวะของสีย้อมยังส่งผลต่อสีที่เกิดขึ้น หากสีย้อมอยู่ในสภาวะปราศจากออกซิเจน จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาฟอกสี ซึ่งทำให้สีย้อมรีดอกซ์ถูกรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปที่ไม่มีสี (D_{Red}) แต่ในทางตรงกันข้าม หากอยู่ในสภาวะที่มีออกซิเจนสีย้อมรีดอกซ์จะถูกออกซิไดซ์ให้กลับมามีสี (D_{Ox}) ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.1 โดยสีที่เปลี่ยนแปลงไปจากการทำปฏิกิริยาของสีย้อมรีดอกซ์ชนิดต่าง ๆ กับสารให้ไฮโดรเจนอะตอมแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาระหว่างสีย้อมรีดอกซ์กับสารที่ให้ไฮโดรเจนอะตอม [29]

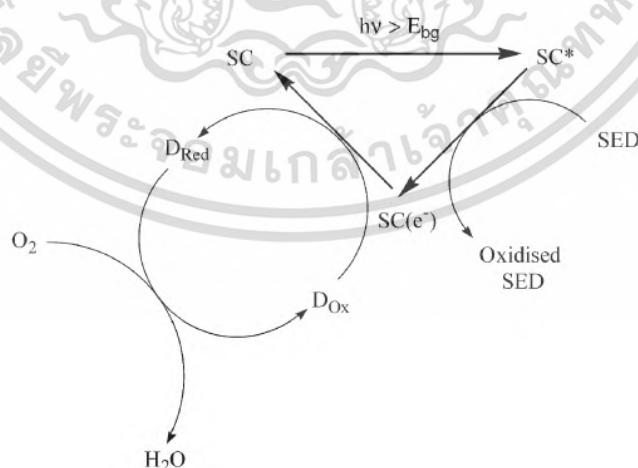
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 การทำปฏิกิริยาของสีย้อมรีดอกซ์ต่าง ๆ กับสารให้ไฮโดรเจนอะตอม [30]

2) สีย้อมรีดอกซ์ที่ทำปฏิกิริยากับสารกึ่งตัวนำและตัวให้อิเล็กตรอน

การบรรจุอนุภาคสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor : SC) ลงในฟิล์มพอลิเมอร์ แล้วกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole pairs) โดยโฮลที่เกิดขึ้นนี้สามารถถูกออกซิไดซ์ได้อย่างรวดเร็วและไม่สามารถผันกลับได้เมื่อได้รับอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอน (Sacrificial electron donor : SED) จึงส่งผลให้เกิดการสะสมของอิเล็กตรอนบนอนุภาคกึ่งตัวนำ ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะไปรีดิวซ์สีย้อมรีดอกซ์ที่อยู่ในรูปออกซิไดซ์ (D_{Ox}) ให้สีย้อมลงจนกระทั่งไม่มีสี อย่างไรก็ตามสีย้อมรีดอกซ์ในรูปไม่มีสี (D_{Red}) สามารถถูกออกซิไดซ์กลับมาเป็นสีย้อมรีดอกซ์ที่มีสีได้ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่างสีย้อมรีดอกซ์กับสารกึ่งตัวนำและตัวให้อิเล็กตรอน [29]

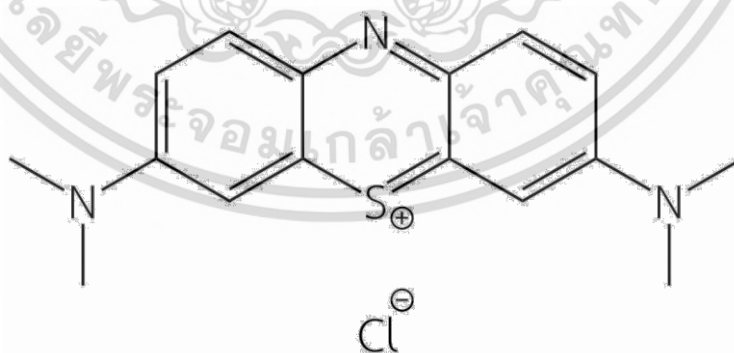
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. อินดิเคเตอร์ทางแสง (Luminescent indicators) คือ อินดิเคเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์ความเข้มข้นของสารผ่านการวัดค่าการคายแสงที่เปลี่ยนไปเมื่อเกิดเป็นสารประกอบกับสารที่นำมาวิเคราะห์ ตัวอย่างเช่น อินดิเคเตอร์เรืองแสง (Fluorescent indicators)

ซึ่งอินดิเคเตอร์ทั้งสองประเภทนี้มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันในด้านความไว (Sensitivity) ความสามารถในการละลาย และการรบกวนจากไอออนแข่งขัน (Competing ions) เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากความไวในการวิเคราะห์จะพบว่าอินดิเคเตอร์ทางแสง มีความไวที่สูงกว่า อีกทั้งยังมีขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Detection limit) ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร (ppb) แต่มีข้อจำกัด คือ ต้องใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ ซึ่งแตกต่างกับอินดิเคเตอร์สีที่สามารถตรวจวัดด้วยตาเปล่า จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้โดยตรง ดังนั้นการพัฒนาวิธีการตรวจวัดด้วยตาเปล่าที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์จึงได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากตรวจวัดได้ง่ายและรวดเร็ว มีขนาดเล็ก ไม่ต้องใช้เครื่องมือ ค่าใช้จ่ายในการตรวจวิเคราะห์ต่ำ และสามารถใช้ตรวจวัดได้อย่างต่อเนื่อง

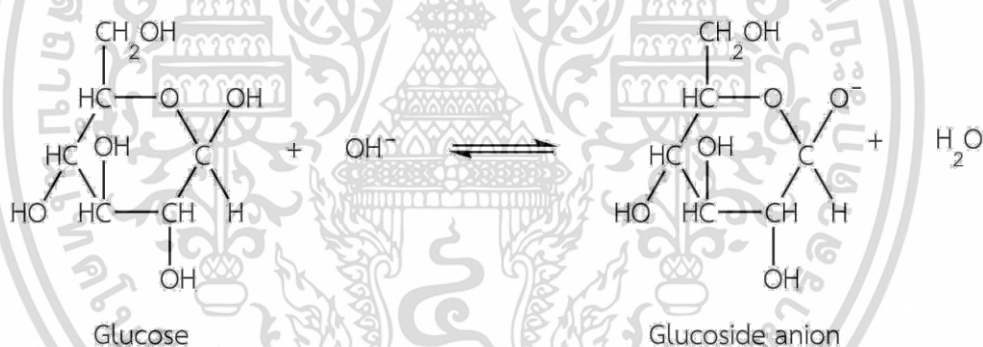
2.1.2.1 เมทิลีนบลู (Methylene blue)

เมทิลีนบลูจัดเป็นสีเบสิก (Basic dyes) ที่ละลายน้ำได้ มีโครงสร้างเป็นอะโรมาติกเฮเทอโรไซคลิกที่มีไอออนบวก จึงอาจเรียกสีประเภทนี้ว่า สีแคทไอออนิก (Cationic dyes) มีสูตรโมเลกุล คือ $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.4 โดยมีลักษณะเป็นผงสีขาวเข้ม เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงิน เมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์ที่มีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นสีย้อมในอุตสาหกรรม และยารักษาโรคในทางการแพทย์ [31-32]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู

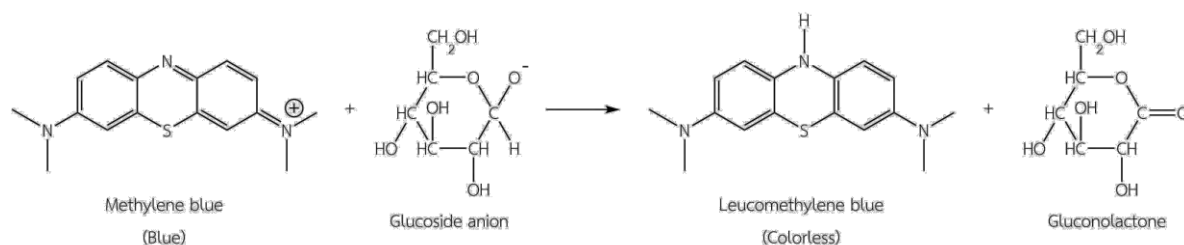
นอกจากนี้เมทิลีนบลูยังเป็นสีย้อมรีดอกซ์ (Redox dye) ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีได้ จึงมีการนำมาใช้ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือเป็นที่รู้จักกันในชื่อของการทดลองขวดสีน้ำเงิน (The blue bottle experiment) โดยเมทิลีนบลูจะมี 2 รูป คือ รูปรีดิวซ์ (Reduced form) หรือลิวโคเมทิลีนบลู (Leucomethylene blue : LMB) ซึ่งเป็นสารละลายที่ไม่มีสี และรูปออกซิไดซ์ (Oxidized form) เป็นสารละลายที่มีสีน้ำเงิน โดยในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา [33] ทำได้โดยการเตรียมสารละลายผสมระหว่างกลูโคส (Glucose) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และเมทิลีนบลู (MB) ซึ่งจะได้สารละลายที่มีสีน้ำเงิน แต่เมื่อตั้งทิ้งไว้สีน้ำเงินของสารละลายจะจางหายไป เนื่องจากกลูโคสซึ่งมีสูตรโมเลกุลทางเคมี คือ $C_6H_{12}O_6$ เป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Monosaccharide) มีคาร์บอน 6 อะตอม มีสมบัติเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ (Reducing sugar) ที่ภายในโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ (Aldehyde) หรือคีโตน (Ketone) อยู่ในโมเลกุล ซึ่งจะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายด้วยตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ดังนั้นเมื่อกกลูโคสละลายอยู่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Glucoside anion โดยปฏิกิริยานี้สามารถเปลี่ยนรูปกลับไปได้ ดังรูปที่ 2.5



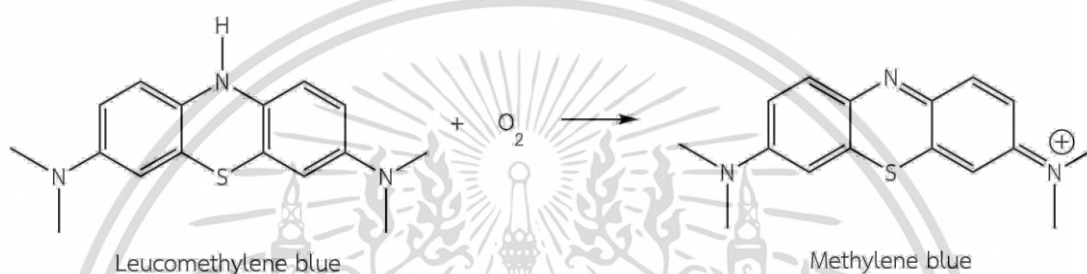
รูปที่ 2.5 กลูโคสในสารละลายเบสถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป Glucoside anion

จากนั้น Glucoside anion จะไปรีดิวซ์เมทิลีนบลู (MB) ที่อยู่ในรูปออกซิไดซ์ ซึ่งมีสีน้ำเงินให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปรีดิวซ์ นั่นคือลิวโคเมทิลีนบลู (LMB) ที่ไม่มีสีและเกิดสารผลิตภัณฑ์ Gluconolactone ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.6 และเมื่อเขย่าสารละลาย LMB ซึ่งไม่มีสี จะทำให้ออกซิเจน (O_2) ในอากาศสามารถออกซิไดซ์ LMB ให้เปลี่ยนกลับไปเป็นสารละลายที่อยู่ในรูปออกซิไดซ์ (MB) สารละลายจึงกลับมามีสีน้ำเงินอีกครั้ง ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.7 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดขึ้นซ้ำได้หลายครั้งจนกว่ากลูโคสที่มีในสารละลายจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป Gluconolactone ทั้งหมด ซึ่งจะทำให้สารละลายไม่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้อีก เนื่องจาก Gluconolactone เป็นสารที่

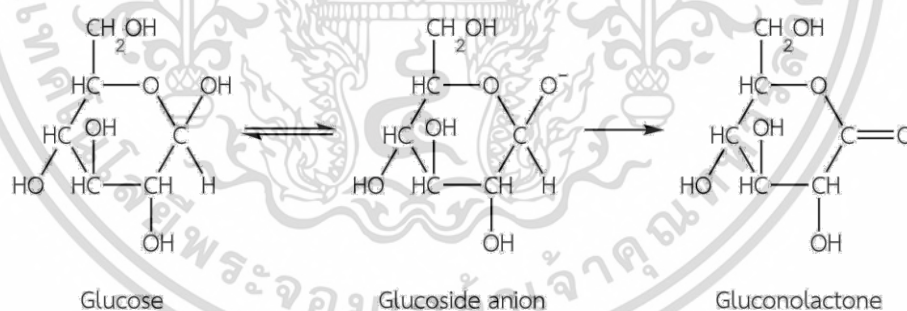
เอกสารนี้เสถียรและไม่สามารถเปลี่ยนเป็นรูปอื่นได้อีก ดังรูปที่ 2.8 นั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนสีของสารละลายเมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) เป็นลิวโคเมทิลีนบลู (ไม่มีสี) โดยมี Glucoside anion เป็นตัวรีดิวซ์



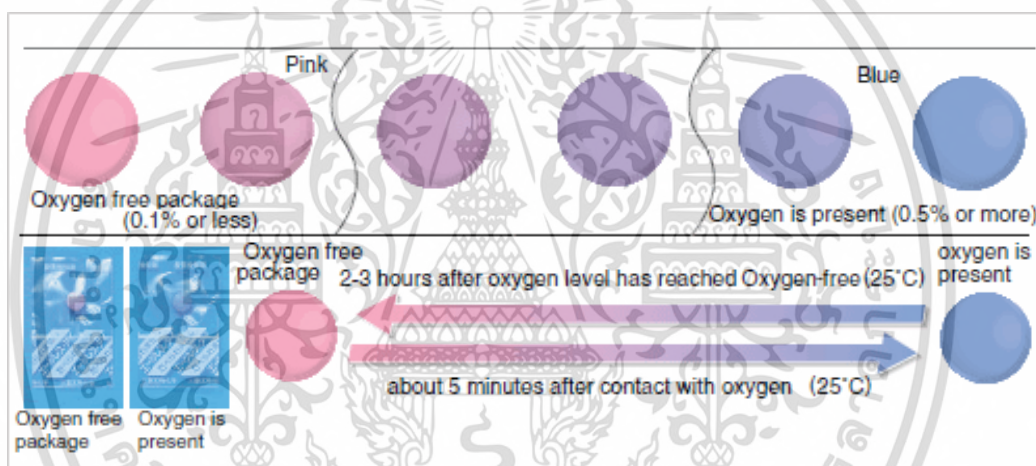
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนสีของลิวโคเมทิลีนบลู (ไม่มีสี) เป็นสารละลายเมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) โดยมี ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์



รูปที่ 2.8 โครงสร้างการปิดวงของกลูโคสเป็น Gluconolactone

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากหลักการเปลี่ยนสีของเมทิลีนบลูข้างต้น บริษัท มิทซูบิชิแก๊ส จึงได้ผลิตตัวตรวจจับออกซิเจนทางแสงที่มีชื่อทางการค้าว่า Ageless Eye® จากสีย้อมเมทิลีนบลูกับกลูโคสที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ โดยมีแมกนีเซียมหรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่สร้างสภาวะเบสให้กับระบบ นอกจากนี้ยังมีสีย้อมสีชมพูหรือแอซิด เรด 52 ซึ่งทำหน้าที่เป็นสีพื้นเพื่อแยกความแตกต่างของสีให้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ตัวตรวจจับที่ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ด ซึ่งนำไปบรรจุในซองพลาสติกใสที่ออกซิเจนสามารถซึมผ่านได้ โดยได้จดสิทธิบัตรในปี ค.ศ. 2004 การเปลี่ยนสีของ Ageless Eye® จะเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีชมพู ภายใน 2-3 ชั่วโมง เมื่อปริมาณของออกซิเจนน้อยกว่า 0.1% และเปลี่ยนกลับไปเป็นสีม่วงดั้งเดิมภายใน 5 นาที เมื่อสัมผัสกับบรรยากาศที่มีออกซิเจนมากกว่า 0.5% ดังรูปที่ 2.9 แต่ตัวตรวจจับชนิดนี้มีข้อสังเกตว่าควรหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอาหารโดยตรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอาหารที่มีความชื้นสูง เนื่องจากส่วนประกอบส่วนใหญ่ของ Ageless Eye® ละลายน้ำได้ดี [29]



รูปที่ 2.9 การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ออกซิเจน Ageless Eye® [3]

2.1.3 การยึดติดอินดิเคเตอร์กับวัสดุรองรับ [34]

การออกแบบตัวตรวจจับให้อยู่ในรูปแบบของแข็งเพื่อให้สะดวกต่อการใช้งานนั้นสามารถทำได้โดยการยึดติดอินดิเคเตอร์หรือโมเลกุลตรวจวัดลงบนพื้นผิวของวัสดุรองรับที่เป็นของแข็ง วิธีที่ใช้ในการยึดติดโมเลกุลตรวจวัด แบ่งออกเป็น 2 วิธีตามแรงที่ใช้ในการยึดติด ได้แก่

2.1.3.1 การยึดติดทางกายภาพ (Physical embedding)

การยึดติดทางกายภาพ คือ การสร้างชั้นเคลือบหรือการยึดติดอินดิเคเตอร์ไว้บนพื้นผิวของวัสดุรองรับ ซึ่งอินดิเคเตอร์และวัสดุรองรับที่ใช้นั้นไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีกัน เช่น กระบวนการโซลเจล (Sol-gel) กระบวนการจุ่ม-อัด-ผึ่ง (Pad-dry-cure process) ด้วยความร้อน หรือการใช้สารยึดติด (Binder) เป็นต้น โดยส่วนใหญ่นิยมใช้วิธีนี้ในกรณีที่วัสดุรองรับเป็นเส้นใย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

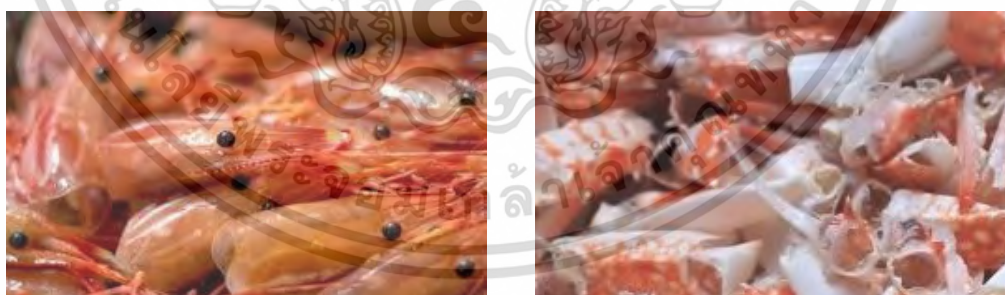
2.1.3.2 การดัดแปรพื้นผิวทางเคมี (Chemical surface modification)

การยึดติดอินดิเคเตอร์ผ่านการดัดแปรพื้นผิวทางเคมี คือ การใช้พันธะเคมีในการยึดติดระหว่างอินดิเคเตอร์กับวัสดุรองรับ ซึ่งอินดิเคเตอร์และวัสดุรองรับมีความจำเพาะของหมู่ฟังก์ชันในการสร้างพันธะซึ่งกันและกัน นอกจากนี้การยึดติดด้วยวิธีนี้มีข้อดี คือ มีความแข็งแรงสูงกว่าการยึดติดทางกายภาพ ทำให้อินดิเคเตอร์ไม่สามารถเคลื่อนตัวหรือหลุดออกจากวัสดุรองรับได้ ทำให้การตรวจวัดที่ได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าการยึดติดทางกายภาพ

ในการทำตัวตรวจจับของแข็งจำเป็นต้องมีวัสดุรองรับโมเลกุลของเซนเซอร์หรืออินดิเคเตอร์ เพื่อให้สามารถยึดติดและคงตัวอยู่ได้ ไม่กระจายตัวออกเป็นบริเวณที่กว้างเกินไปจนส่งผลต่อการแสดงสีที่เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นวัสดุรองรับจึงควรมีสมบัติในการคงรูปที่ดี ทนต่อน้ำและสารละลายได้ รวมถึงไม่ส่งผลหรือรบกวนการทำงานของเซนเซอร์ และตัววัสดุรองรับจำเป็นจะต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะที่แข็งแรงกับเซนเซอร์หรือสารเชื่อมขวางได้ หรือมีโครงสร้างที่เอื้อต่อการยึดเกาะของเซนเซอร์

2.2 ไคตินและไคโตซาน (Chitin and chitosan) [35]

ไคติน เป็นหนึ่งในอนุพันธ์ของกลูโคส ที่มีชื่อทางเคมีว่า Poly(2-acetamino-2-deoxy-D-Glucose) หรือ Poly(N-Acetyl Glucosamine) เป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติที่พบในโครงสร้างเปลือกนอกของสัตว์จำพวกกุ้ง ปู และแกนหมึก นอกจากนี้ยังพบในผนังเซลล์ของเห็ด รา ยีสต์ และสาหร่ายบางชนิด พบในสัตว์ที่มีกระดูกแข็งและ ขาเป็นปล้อง อาทิ กุ้ง กิ้งก่า และปู เป็นต้น



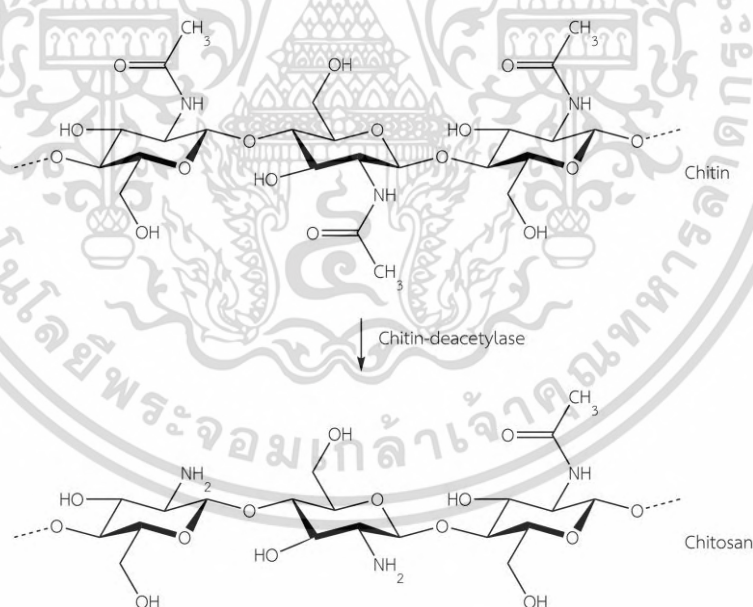
รูปที่ 2.10 แหล่งที่มาของไคติน ไคโตซาน [36-37]

ไคโตซาน หรือ Poly(2-amino-2-deoxy-(1,4)-β-D-glucopyranose) มีลักษณะเป็นแผ่นสีขาวหรือสีครีม ไม่มีกลิ่น บางครั้งอาจอยู่ในรูปผงหรือเส้นใย เป็นพอลิแซ็กคาไรด์จากธรรมชาติที่มีประจุบวก ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของไคตินที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาขจัดหมู่อะซิทิล (Deacetylation) ออก

จากไคติน โดยใช้ด่างเข้มข้นหรือเอนไซม์ ทำให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลง เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีไม่ว่องไวใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของไคตินเปลี่ยนจากหมู่อะซิตามิโดไปเป็นหมู่อะมิโนหรือหมู่เอมีนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 โดยระดับการกำจัดหมู่อะซิทิลเป็นตัวบ่งชี้ความเป็นไคตินหรือไคโตซาน โดยไคตินและไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer) ระหว่างสองมอนอเมอร์ของ *N*-acetyl-D-glucosamine และ D-glucosamine ถ้าสัดส่วนที่อยู่ร่วมกันของมอนอเมอร์ *N*-acetyl-D-glucosamine มากกว่า คือมีระดับของการกำจัดหมู่อะซิทิลต่ำ พอลิเมอร์นั้นจะแสดงสมบัติเด่นของไคติน ในขณะที่หากพอลิเมอร์นั้นมีสัดส่วนของมอนอเมอร์ D-glucosamine มากกว่าคือมีระดับของการกำจัดหมู่อะซิทิลสูง พอลิเมอร์นั้นจะแสดงสมบัติเด่นของไคโตซาน

ไคโตซานมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ มีความสามารถในการเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อ (Biocompatible) ย่อยสลายได้ง่าย (Biodegradable) ไม่มีความเป็นพิษ (Non-toxic properties) มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อราและแบคทีเรีย ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำไคโตซานมาใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ด้านการแพทย์ ใช้ทำผ้าก๊อต ใช้ทำเส้นไหมสำหรับเย็บแผล ใช้ทำผิวหนังเทียม ด้านการเกษตร ใช้ทำปุ๋ยชีวภาพ ด้านอุตสาหกรรม ใช้ทำเส้นใยเพื่อเสริมความแข็งแรง ด้านสิ่งแวดล้อม ใช้ในการดูดซับสี ย้อม ตักคราบไขมันและโลหะหนักจากโรงงานอุตสาหกรรม ด้านเครื่องสำอาง ใช้เป็นสารพื้นฐานในลิปสติก แชมพู เป็นต้น [37]



รูปที่ 2.11 โครงสร้างไคตินและไคโตซาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 สมบัติของไคตินและไคโตซาน [38]

1. ความสามารถในการละลาย (Solubility)

ไคตินไม่ละลายในน้ำ รวมทั้งกรดเจือจาง ต่างทั้งเจือจางและเข้มข้น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ แต่ไคตินสามารถละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น กรดซัลฟิวริกเข้มข้น กรดฟอสฟอริก (78–97%) กรดฟอร์มิก (Anhydrous formic acid) และ DMAc-LiCl (*N,N*-Dimethyl acetamide-Lithium chloride) ไคตินละลายในตัวทำละลายต่าง ๆ ได้ยาก เป็นผลมาจากสายโซ่โมเลกุลของไคตินที่อยู่กันอย่างหนาแน่น มีพันธะทางเคมีเกิดขึ้นทั้งพันธะภายในโมเลกุล และพันธะระหว่างโมเลกุล

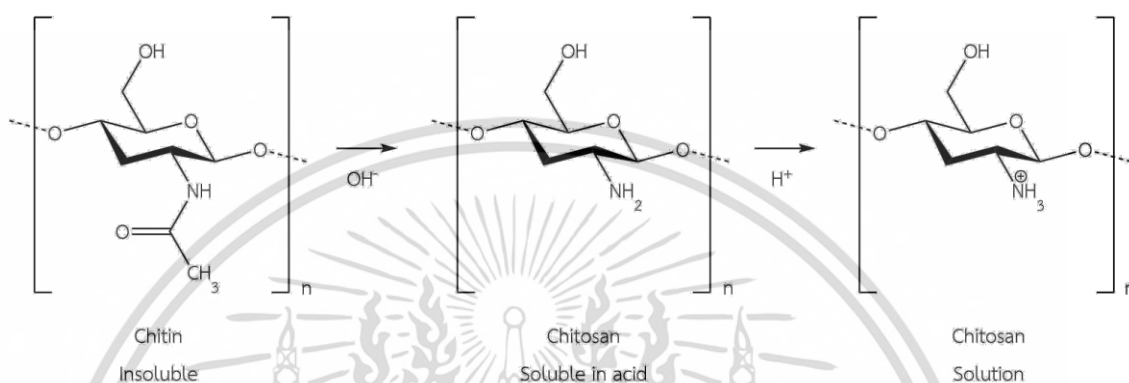
ไคโตซานไม่สามารถละลายได้ในน้ำ สารละลายต่างและตัวทำละลายอินทรีย์ เช่นเดียวกับไคติน แต่ไคโตซานสามารถละลายได้ในสารละลายกรดอินทรีย์ที่มีค่า pH ของสารละลายน้อยกว่า 6 โดยสารละลายกรดที่นิยมใช้ในการละลายไคโตซาน ได้แก่ กรดอะซิติก และกรดฟอร์มิก ส่วนกรดอินทรีย์บางชนิด เช่น กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก สามารถละลายไคโตซานได้เช่นกัน แต่ละลายได้ภายใต้การปั่นกววนและให้ความร้อน เนื่องจากสารละลายกรดเหล่านี้ทำให้หมู่เอมีโนอิสระเปลี่ยนรูปเป็นเอมีนที่มีประจุบวก ($-NH_3^+$) นอกจากนี้ไคโตซานไม่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นกลางหรือต่าง แต่ถ้านำไคโตซานมาบดแห้งกับกรดอินทรีย์ จะทำให้ได้ไคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้ (Water-soluble chitosan)

2. ความหนืด (Viscosity)

สารละลายไคโตซานเป็นสารละลายหนืดที่มีความเหนียวใส มีพฤติกรรมเป็นของไหลแบบนอนนิวโตเนียน (Non-Newtonian fluid) หมู่เอมีโนหรือหมู่เอมีนในสารละลายไคโตซานสามารถแตกตัวได้ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแตกตัว (pK_a) ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุของพอลิเมอร์ โดยค่าสัมประสิทธิ์การแตกตัวของไคโตซานอยู่ในช่วง 6.2-6.8 ความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ระดับการกำจัดหมู่อะซิติก น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน ความเข้มข้นของสารละลายไคโตซาน ความแรงของไอออน ความเป็นกรด-ด่างและอุณหภูมิ โดยทั่วไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะลดลง นอกจากนี้ค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงในสารละลายพอลิเมอร์จะให้ค่าความหนืดของสารละลายแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับชนิดของกรดที่ใช้ในการทำละลาย โดยหากใช้กรดอะซิติกเป็นตัวทำละลาย ค่าความหนืดของสารละลายไคโตซานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายลดลง ในขณะที่ความหนืดของไคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความหนืดของไคโตซานขึ้นกับความแรงของไอออน

3. ความสามารถในการดูดซับ

ไคโตซานเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ประจุบวก (Cationic polyelectrolyte) เนื่องจากหมู่อะมิโนในสารละลายกรดมีการรับโปรตอนอยู่ในรูปแอมโมเนียมไอออน (-NH_3^+) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 จึงทำให้ไคโตซานสามารถดูดซับโลหะ สารอินทรีย์ และสีย้อมได้หลายประเภท ได้แก่ สีสฟอรัส สีเดเร็กซ์ สีรีแอคทีฟ สีแอซิด [39]



รูปที่ 2.12 การโปรตอนหมู่อะมิโนอยู่ในรูปแอมโมเนียมไอออน (-NH_3^+) [39]

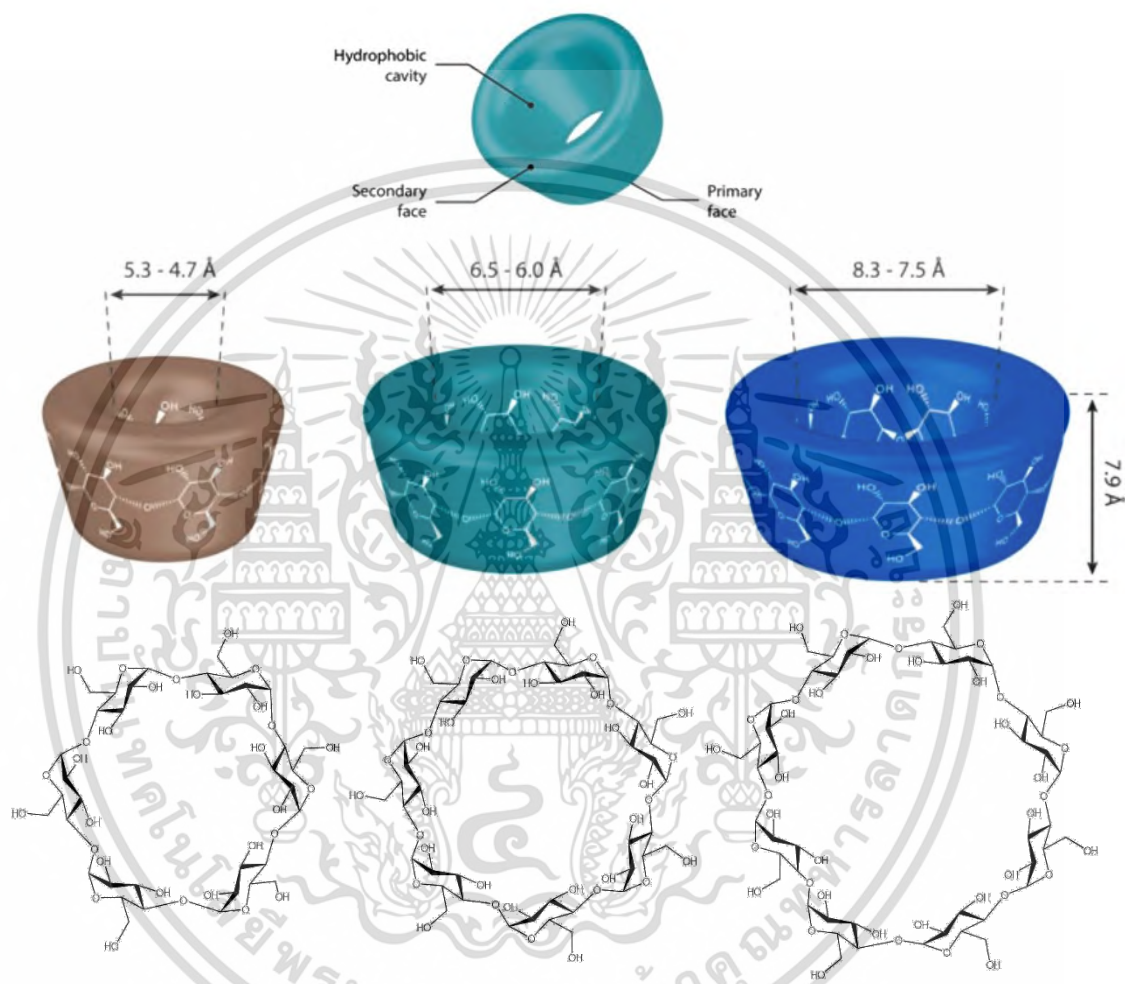
2.3 ไซโคลเดกซ์ทริน (Cyclodextrin)

ไซโคลเดกซ์ทรินมีสูตรโมเลกุลคือ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ เป็นโอลิโกแซ็กคาไรด์ที่สังเคราะห์ได้จากแป้งโดยการทำปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ซึ่งได้จากแบคทีเรียชนิดต่าง ๆ โดยทั่วไปไซโคลเดกซ์ทรินประกอบด้วยกลูโคสจำนวน 6, 7 หรือ 8 หน่วย มาเชื่อมต่อกันเป็นวงด้วยพันธะ α -(1,4)-glycosidic และมีชื่อเรียกว่าแอลฟาไซโคลเดกซ์ทริน (α -cyclodextrin) เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (β -cyclodextrin) และแกมมาไซโคลเดกซ์ทริน (γ -cyclodextrin) ตามลำดับ ซึ่งมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ดังตารางที่ 2.1

ไซโคลเดกซ์ทรินมีลักษณะเป็นโพรงอยู่ตรงกลาง ผิวด้านนอกของไซโคลเดกซ์ทรินมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลของกลูโคสที่ตำแหน่ง C-6 ตั้งอยู่ที่ปลายฐานด้านแคบและที่ตำแหน่ง C-2 และ C-3 ตั้งอยู่ที่ปลายของฐานด้านกว้าง ดังรูปที่ 2.13 ในขณะที่ภายในโพรงประกอบด้วยโปรตอน H3, H5 และอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจน มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ทำให้สารที่ไม่ชอบน้ำสามารถแทรกตัวอยู่ในโพรงภายในได้ และจากโครงสร้างดังกล่าวไซโคลเดกซ์ทรินจึงถูกนำมาใช้ในการห่อหุ้มหรือกักเก็บสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ไว้อยู่ในโมเลกุล [41] ปัจจุบันได้มีการนำเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินมาใช้ในการเก็บกักยาในอุตสาหกรรมยา สารก่อกลิ่นรสในอุตสาหกรรมอาหาร ข้อดีของสารประกอบเชิงซ้อนจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่นิยม

นำมาใช้ในหลายอุตสาหกรรม คือ สามารถช่วยเพิ่มการละลายของสารที่ต้องการเก็บกักได้ดีขึ้น ช่วย
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยากับเอนไซม์ ลดการเสื่อมสลายจากแสงและความร้อน ลดการระเหยและระเหิดของสารได้ นอกจากนี้สารประกอบที่เกิดขึ้นสามารถช่วยลดกลิ่นและรสที่ไม่ต้องการได้ ลดโอกาสในการสัมผัสกับความชื้นได้ รวมไปถึงความสามารถในการปลดปล่อยกลิ่นและรส นอกจากนี้ข้อดีของการใช้เบต้าไซโคลเดกซ์ทรินคือไม่มีความเป็นพิษ ไม่ถูกย่อยสลายได้ง่าย [40]



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของแอลฟาไซโคลเดกซ์ทริน เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และแกมมาไซโคลเดกซ์ทริน [41]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของไซโคลเดกซ์ทรินชนิดต่าง ๆ [40]

สมบัติ	α -cyclodextrin	β -cyclodextrin	γ -cyclodextrin
จำนวนหน่วยกลูโคสไพราโนส	6	7	8
น้ำหนักโมเลกุล	972	1134	1296
การละลายในน้ำ ณ. อุณหภูมิห้อง (กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร)	14.5	1.85	23.2
อุณหภูมิหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	255-260	255-265	240-245
เส้นผ่านศูนย์กลางโพรง (พิโกเมตร)	500	620	800
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก (พิโกเมตร)	1460	1540	1750
ปริมาณน้ำในผลึก (%โดยน้ำหนัก)	10.2	13-15	17
โมเลกุลน้ำในโพรง	6	11	17

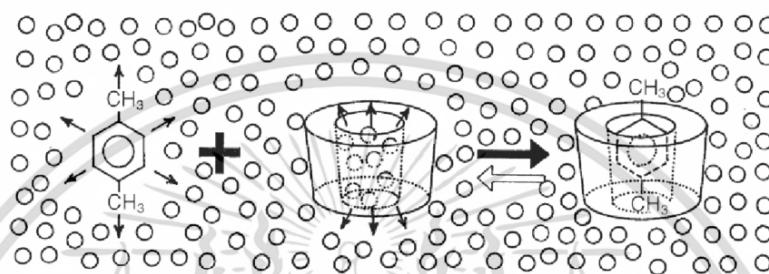
2.3.1 กลไกการกักเก็บโมเลกุลของเกสท์ด้วยไซโคลเดกซ์ทริน

กระบวนการกักเก็บสารด้วยไซโคลเดกซ์ทรินเป็นกระบวนการกักเก็บในระดับโมเลกุล โดยการจับกับโมเลกุลของเกสท์ไว้ในโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินแล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น เป็นสมบัติเด่นอย่างหนึ่งของไซโคลเดกซ์ทรินต่อกระบวนการกักเก็บสาร ซึ่งไซโคลเดกซ์ทรินสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้กับโมเลกุลของเกสท์หลายชนิด เช่น ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว กรดคาร์บอกซิลิก และอนุพันธ์ของเอมีน เป็นต้น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทำให้โมเลกุลของเกสท์เพิ่มความสามารถในการละลายและความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไซโคลเดกซ์ทรินกับโมเลกุลของเกสท์จะไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางปฏิกิริยาเคมีใด ๆ วิธีที่ใช้ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถทำได้โดยการตกตะกอน การทำเป็นสารละลายชั้น การผสมแห้ง ซึ่งวิธีการเหล่านี้มีความคล้ายคลึงกัน คือ การใช้น้ำเป็นสื่อกลางในการละลายไซโคลเดกซ์ทรินกับโมเลกุลของเกสท์เข้าด้วยกัน [42]

Astray G. และคณะ [43] อธิบายกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไซโคลเดกซ์ทรินกับโมเลกุลของเกสท์ดังแสดงในรูปที่ 2.14 เริ่มจากการละลายไซโคลเดกซ์ทรินในน้ำ ซึ่งภายในโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินจะมีน้ำปริมาณหนึ่ง โมเลกุลของน้ำนั้นไม่สามารถเกิดพันธะกับโครงสร้างภายในโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินได้ ดังนั้นเมื่อโมเลกุลของ *p*-xylene ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้อยกว่าน้ำถูกเติมเข้ามาในสารละลายของไซโคลเดกซ์ทริน โมเลกุลของน้ำจะถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของ *p*-xylene โดยแรงที่ใช้ในการผลักดันให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน คือ การปลดปล่อยโมเลกุลน้ำออกจากโพรงของไซโคลเดกซ์ทริน โดยพลังงานของระบบจะลดลงเมื่อโมเลกุลของน้ำถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของเกสต์ที่เหมาะสมซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วน้อยกว่าน้ำ แรงไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic interaction) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals forces) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวยัดให้โมเลกุลของไซโคลเดกซ์ทรินและโมเลกุลของเกสต์อยู่ด้วยกัน



รูปที่ 2.14 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไซโคลเดกซ์ทรินกับ *p*-xylene [43]

2.3.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน [44]

ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของไซโคลเดกซ์ทรินกับโมเลกุลของเกสต์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้

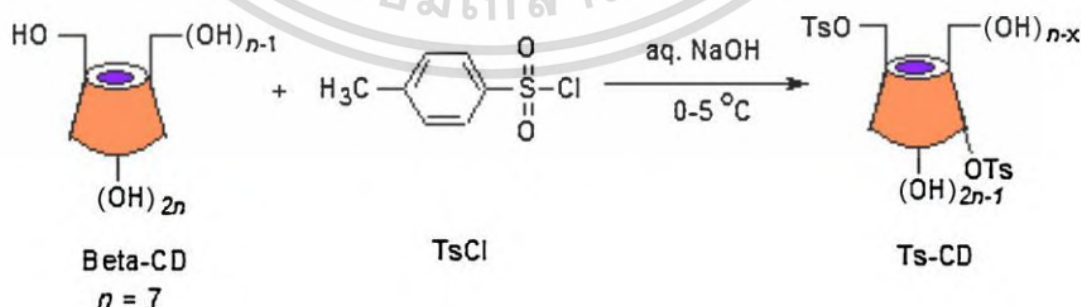
1. ขนาดโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินกับขนาดโมเลกุลของเกสต์ ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินกับขนาดโมเลกุลของเกสต์เป็นสมบัติหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยโครงสร้างของไซโคลเดกซ์ทรินจะมีขนาดของโพรงที่แตกต่างกันตามจำนวนหน่วยกลูโคไพราโนสที่มาเชื่อมต่อกัน ซึ่งการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไซโคลเดกซ์ทรินกับโมเลกุลของเกสต์ที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรง จะทำให้โมเลกุลของเกสต์เพียงบางส่วนถูกห่อหุ้มไว้ภายในโพรงของไซโคลเดกซ์ทรินและบางส่วนจะไปสัมผัสกับโมเลกุลของไซโคลเดกซ์ทรินอีกโมเลกุลหนึ่ง

2. ปฏิกิริยาอุณหพลศาสตร์ระหว่างส่วนประกอบต่าง ๆ ของระบบเป็นแรงผลักดันในการดึงโมเลกุลของเกสต์เข้าไปภายในโพรงของไซโคลเดกซ์ทริน โดยสมบัติทางเคมีเชิงฟิสิกส์ (Physical chemistry) ของโมเลกุลของเกสต์อิสระ และโมเลกุลของไซโคลเดกซ์ทรินอิสระ มีความแตกต่างกับโมเลกุลของเกสต์และโมเลกุลของไซโคลเดกซ์ทรินที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีเชิงฟิสิกส์ช่วยให้สามารถหาปริมาณสารสัมพันธ์และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาได้

2.3.3 ไคโตซานต่อกิ่งด้วยไซโคลเดกซ์ทริน (Cyclodextrin grafted with chitosan)

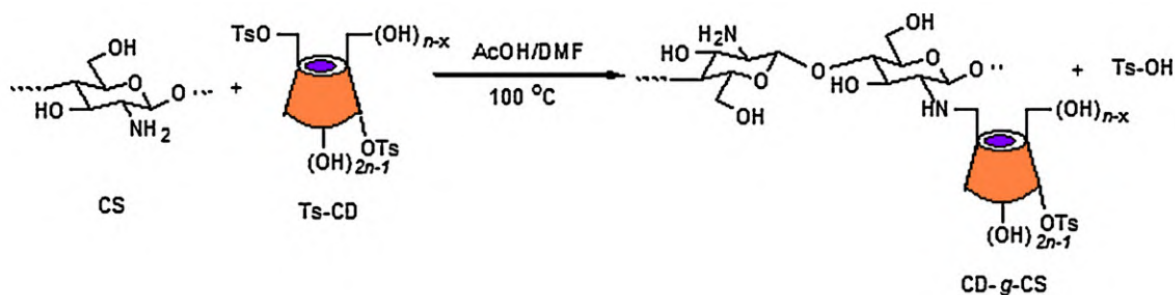
ไคโตซานต่อกิ่งด้วยไซโคลเดกซ์ทรินเป็นสารที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อให้มีความสามารถในการกักเก็บสาร ควบคุมการปลดปล่อยสาร รวมถึงความสามารถในการยึดเกาะเยื่อเมือก เข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี สลายตัวทางชีวภาพได้ และมีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลชีพ [42] โดยวิธีการต่อกิ่งไคโตซานด้วยไซโคลเดกซ์ทรินมีหลายวิธี อาทิเช่น การต่อกิ่งโดยใช้ 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) การต่อกิ่งโดยใช้ 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) การต่อกิ่งผ่านหมู่อีพอกซี (Epoxy-activated) การต่อกิ่งโดยผ่านการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution) การต่อกิ่งผ่านปฏิกิริยาซิมเพลส (Schiff base) การต่อกิ่งโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาระบบรีดอกซ์ (Redox initiator) และการต่อกิ่งผ่านหมู่โทซิล (Tosylate) [45] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุควบคุมการปลดปล่อยสารต่าง ๆ เช่น ยากลุ่มละลายน้ำยาก [46-47] และกัมมันตรังสีไอโอดีน [48]

Gonil P. และคณะ [49] สังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไคโตซานและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อหมู่โทซิล (Toluenesulfonyl cyclodextrin, TsCD) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยสามารถยืนยันโครงสร้างได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคโตซานและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อหมู่โทซิลแสดงดังรูปที่ 2.15 และ 2.16 ตามลำดับ ทั้งนี้หมู่โทซิลที่ต่อบนเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินถือเป็นหมู่หลุดออกที่ดี ซึ่งสามารถหลุดออกได้จากการทำปฏิกิริยาการเติมด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic addition reaction) นอกจากนี้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าหมู่โทซิลต่อที่หมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งที่ 6 และ 3 ของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน



รูปที่ 2.15 การสังเคราะห์โทลูอินซัลโฟนิลไซโคลเดกซ์ทริน [49]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 การสังเคราะห์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน [49]

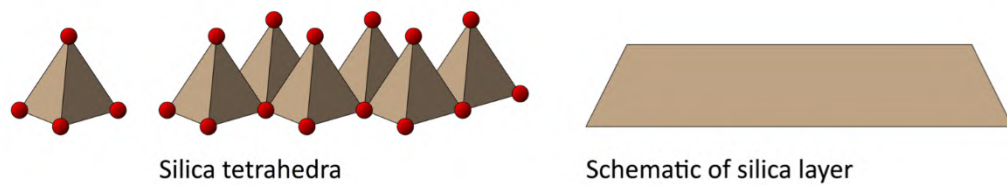
2.4 มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) [50-51]

แร่ดินเหนียว (Mineral clay) เป็นส่วนที่ได้จากการสลายตัวของแร่ธาตุ ซึ่งจะอยู่ในรูปของไอออน โดยไอออนเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยารวมตัวกันใหม่เป็นผลึกบาง ๆ มีขนาดเล็กมาก โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 2 ไมครอน โดยทั่วไปแร่ดินเหนียวแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

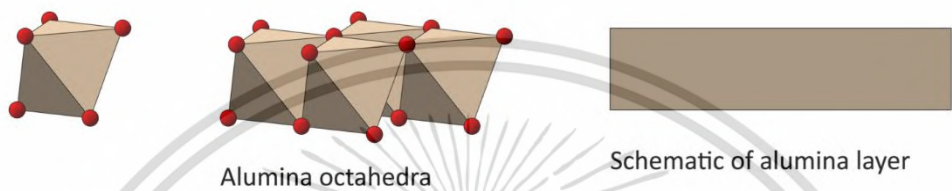
1. แร่ดินเหนียวซิลิเกต (Silicate clays) ได้แก่ แร่ดินที่มีอะลูมิเนียมและซิลิเกตเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ มีโครงสร้างเป็นแผ่นซ้อน ๆ กัน
2. แร่ดินเหนียวที่มีส่วนผสมของเหล็กและอะลูมิเนียม (Iron and Aluminum Clays) ได้แก่ แร่ดินที่มีเหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบ

แร่ดินเหนียวซิลิเกตเป็นสารประกอบจำพวกไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrous aluminum silicate) ซึ่งมีสมบัติไม่ละลายในกรด มีลักษณะซึมซับน้ำได้ดี ยึดหยุ่นเมื่อเปียก ยึดน้ำได้ดี และมีความแข็งแรงเมื่อแห้ง แร่ดินเหนียวส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบแผ่น (Sheet silicate) จัดอยู่ในพวก phyllosilicate ประกอบด้วยชั้น (layer) ของแร่ 2 ชนิด คือ แผ่นซิลิกา (Silica sheet) และแผ่นอะลูมินา (Alumina sheet)

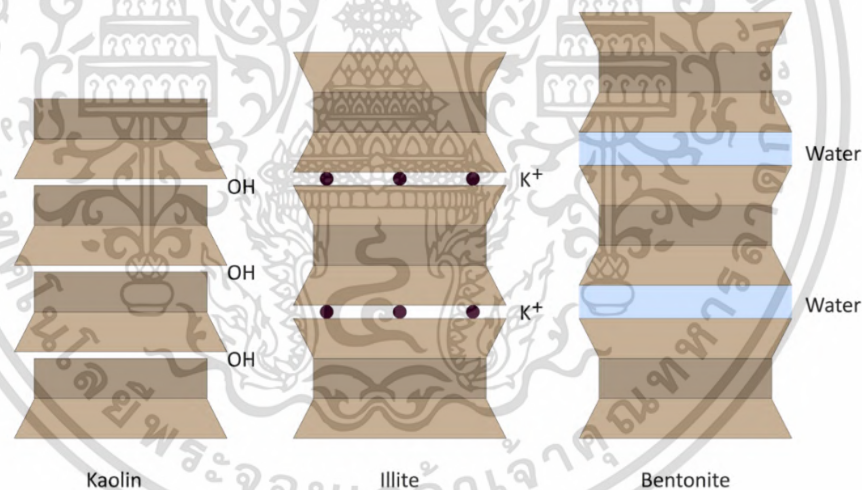
แผ่นซิลิกาเป็นรูปสี่เหลี่ยม (Tetrahedron) ประกอบด้วยอะตอมซิลิกอน 4 ด้าน มีอะตอมออกซิเจนอยู่ตรงกลางระหว่างอะตอมซิลิกอนและอะตอมซิลิกอนที่อยู่ข้างเคียงในระนาบเดียวกัน หน่วยของแผ่นซิลิกาแสดงในรูปที่ 2.17 โดยแผ่นซิลิกาแต่ละหน่วยจะรวมซ้อนกันเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal unit) และเป็นโครงผลึกของแร่ (Lattice of mineral) ส่วนแผ่นอะลูมินามีลักษณะเป็นแถวเรียงสองโดยมีอะตอมของอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางรูปแปดเหลี่ยม (Octahedron) ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจนไฮดรอกซิล (-OH) ในแนวตั้งในแถวสลับกันตามลำดับ หน่วยของแผ่นอะลูมินาแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.17 หน่วยแผ่นซิลิการูปสี่เหลี่ยม (Silica tetrahedron) [52]



รูปที่ 2.18 หน่วยแผ่นอะลูมินาแปดเหลี่ยม (Alumina octahedron) [52]



รูปที่ 2.19 โครงสร้างของแร่ดินเหนียวแต่ละชนิด [52]

แร่ดินเหนียวซิลิเกตสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มหลัก ซึ่งจะแยกตามลักษณะโครงสร้างการจัดตัว (Lattice structure) ของแร่ธาตุ ดังรูปที่ 2.19

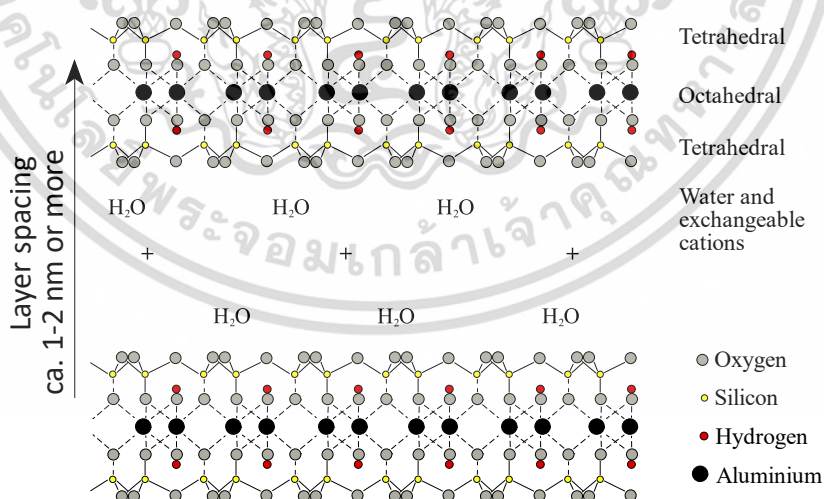
1. กลุ่มแร่ดินขาว (Kaolinite Group) เป็นดินเหนียวแบบ 1:1 คือ มีแผ่นอะลูมินาและแผ่นซิลิกาอย่างละแผ่นประกอบเป็น 1 หน่วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. กลุ่มสเมคไทต์ หรือมอนต์มอริลโลไนต์ (Smectite or Montmorillonite) เป็นดินเหนียวแบบ 2:1 คือแผ่นซิลิกา 2 แผ่น ประกบแผ่นอะลูมินา 1 แผ่น เป็น 1 หน่วย
3. กลุ่มอิลไลต์ หรือแร้ไมกา (Illite or Hydrous Mica) มีการจัดตัวแบบ 2:1 เช่นเดียวกับกลุ่มสเมคไทต์แต่ในโครงสร้างมีโพแทสเซียมอยู่ทำให้ขยายตัวได้น้อย

2.4.1. กลุ่มสเมคไทต์ หรือมอนต์มอริลโลไนต์

มอนต์มอริลโลไนต์มีสูตรเคมี คือ $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ประกอบไปด้วยแผ่นอะลูมินารูปแปดเหลี่ยมระหว่างแผ่นซิลิการูปสี่เหลี่ยม 2 แผ่นประกบกันแบบแซนวิช เกาะยึดอะตอมของออกซิเจนร่วมกัน ผลึกจะเชื่อมต่อกันเป็นชั้น ๆ และมักมีไอออนของโซเดียม แคลเซียมอยู่ด้วยในระหว่างชั้นโครงสร้าง ทำให้สามารถขยายตัวได้เนื่องจากไม่มีพันธะไฮโดรเจน ประจุบวกต่าง ๆ จึงสามารถเข้าแทรกในระหว่างชั้นโครงสร้างได้ง่าย อนุภาคชนิดนี้จึงมีความสามารถในการดูดซับสูง และเกิดการแตกสลายของผลึกได้ง่าย ขนาดของอนุภาคที่พบมีจึงมีขนาดเล็กอยู่ระหว่าง 0.01–0.1 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ 2.20 นอกจากนี้การจับตัวกันระหว่างแผ่นที่ค่อนข้างหลวมทำให้แร้ไม่อยู่ตัว (Unstable) โดยเฉพาะเมื่อเปียกจะสามารถดูดซับน้ำได้มาก หลังจากนั้นจะเกิดการบวมตัวและขยายตัว ในทางตรงกันข้ามเมื่อแห้งจะหดตัวมากจะเห็นรอยแตกแยกอย่างชัดเจน ช่องว่างระหว่างแผ่นที่ซ้อนทับกันมีความหนาแน่นน้อยที่สุดประมาณ 9.5 อังสตรอม [53] โดยช่องว่างอาจจะขยายเพิ่มขึ้นได้เป็นหนึ่งเท่า สองเท่าหรือหลาย ๆ เท่าของจำนวนชั้นของน้ำที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล



รูปที่ 2.20 โครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ [54]

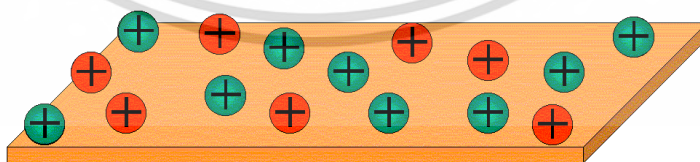
ชนิดของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ แบ่งออกตามองค์ประกอบที่มีธาตุโซเดียมและแคลเซียมอยู่ คือ

1. แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ประกอบด้วยแร่ดินโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Sodium-Montmorillonite) จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากเพราะผลึกของดินที่มีขนาดเล็กมาก
2. แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ประกอบด้วยแร่ดินแคลเซียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Calcium-Montmorillonite) หรือประเภทที่ไม่พองตัวมาก (Non swelling type) ซึ่งจะมีสมบัติในการดูดซับน้ำและพองขยายตัวได้น้อยกว่าชนิดแรก

เมื่อมีน้ำในโครงสร้างแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะเกิดการพองตัว เนื่องจากแรงดึงดูดของโมเลกุลของน้ำเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวก ซึ่งปริมาณการพองตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำว่ามากน้อยเพียงใดจึงจะสามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ ถ้าประจุที่แลกเปลี่ยนคือประจุโซเดียมและมีน้ำอยู่จำนวนมากจะสามารถพองตัวได้หลายเท่า แต่ถ้าดินนั้นเกิดแห้งตัวลงก็จะเกิดการแยกตัวได้ จากการศึกษาพบว่าระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบโดยระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดินจะมีค่าลดลงเมื่อมีความเป็นด่างมากขึ้น [55]

2.4.2 การดูดซับของมอนต์มอริลโลไนต์

ชั้นโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์มีประจุลบและสามารถดึงดูดไอออนที่มีประจุบวกได้ ดังรูปที่ 2.21 ซึ่งประจุลบของมอนต์มอริลโลไนต์เกิดจากการแทนที่ของประจุโดย Al^{3+} ถูกแทนที่ด้วยประจุ Mg^{2+} ในแผ่นอะลูมินาทำให้มอนต์มอริลโลไนต์แสดงประจุเป็นลบ เนื่องจาก Mg^{2+} มีวาเลนซ์ต่ำกว่า Al^{3+} ประจุลบจึงตกค้าง เมื่อการถูกแทนที่เกิดขึ้นมากประจุลบจึงสามารถยึดไอออนบวกได้ และ Al^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Si^{4+} ได้จึงทำให้ประจุโดยรวมเป็นลบเช่นกัน [51]



รูปที่ 2.21 การดึงดูดไอออนที่มีประจุบวกของมอนต์มอริลโลไนต์ [56]

2.4.3 การดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ [57]

มอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวก แต่เนื่องจากการยึดเกาะกันด้วยแรงทางไฟฟ้าในแต่ละชั้นผลึกของมอนต์มอริลโลไนต์ที่ซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบ ส่งผลให้พื้นที่ผิวของมอนต์มอริลโลไนต์ในการดูดซับจำกัด ดังนั้นเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับจึงจำเป็นต้องทำการดัดแปรเพื่อให้โครงสร้างของชั้นผลึกมอนต์มอริลโลไนต์แยกตัวห่างกันและยึดเกาะกันอย่างหลวม ๆ โดยวิธีที่ใช้ในการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์สามารถแบ่งออกเป็น 4 วิธีหลักดังนี้

1. การดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว

การดัดแปรโครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange) ระหว่างไอออนบวกของสารลดแรงตึงผิวและไอออนบวกของโลหะที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินกว้างขึ้น นอกจากนี้ยังเปลี่ยนความชอบน้ำของแร่ดินเป็นไม่ชอบน้ำหรือมีสมบัติชอบสารอินทรีย์ (Organophilicity) โดยแร่ดินที่ถูกดัดแปรโครงสร้างแล้วเรียกว่า ออร์กาโนฟิลลิกเคลย์ (Organophilic clay) หรือออร์กาโนเคลย์ (Organoclay) ซึ่งเป็นแร่ดินที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมประจุลบมากกว่ามอนต์มอริลโลไนต์ในธรรมชาติ แต่ประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมประจุบวกต่ำกว่ามอนต์มอริลโลไนต์ในธรรมชาติ

2. การดัดแปรด้วยไคโตซาน

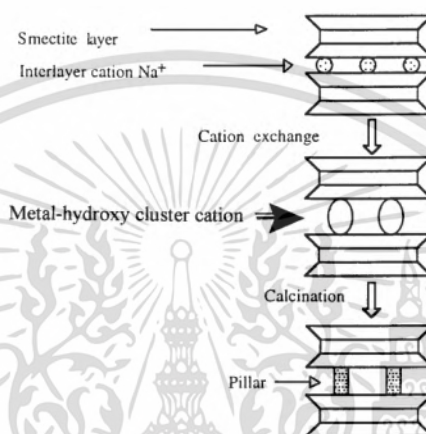
Monvisade P. และคณะ [58] ได้ศึกษาการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารละลายไคโตซาน โดยการถ่ายสารละลายไคโตซานผ่านปั๊มแบบดูดจ่ายของเหลวแบบปริตต่อพร้อมปั่นกวินที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบการแทรกตัวของไคโตซานเข้าไปในมอนต์มอริลโลไนต์โดยการแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออน (Na^+) ของแร่ดินกับแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ของไคโตซานส่งผลให้ขนาดของ d_{001} ขยายจาก 1.42 นาโนเมตรของมอนต์มอริลโลไนต์เป็น 2.21 นาโนเมตรของมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรด้วยไคโตซาน ซึ่งทำให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่เพิ่มขึ้นจึงเป็นผลมาจากไคโตซานไปแทรกตัวและค้ำยันอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ทำให้ช่องว่างภายในโครงสร้างมีขนาดใหญ่ขึ้นก่อให้เกิดการแทรกสอดของโมเลกุลสีย้อมและเกิดแรงกระทำระหว่างประจุกับสีย้อมได้

3. การดัดแปรด้วยการกระตุ้นด้วยกรด

ทำได้โดยการใช้กรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ซึ่งจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างไอออนอะลูมิเนียม แมกนีเซียม หรือเหล็กที่อยู่ในแผ่นอะลูมินาของแร่ดินกับโปรตอนของกรด โดยไอออนเหล่านี้มีขนาดใหญ่กว่าโปรตอน เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนจึงทำให้พื้นที่ผิวภายในโครงสร้างของแร่ดินเพิ่มมากขึ้น การดัดแปรด้วยวิธีนี้จะทำให้สามารถดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกได้สูงกว่าสีย้อมที่มีประจุลบ

4. การดัดแปรด้วยการสร้างเสาเข็มในโครงสร้าง

ทำได้โดยการนำมอนต์มอริลโลไนต์ไปดัดแปรด้วยสารไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออน (Metal hydroxyl-polycations) ซึ่งจะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างไอออนบวกของสารไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออนกับไอออนบวกของโลหะที่อยู่ในช่องว่างระหว่างแร่ดิน ทำให้แร่ดินมีช่องว่างที่กว้างขึ้นและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น ส่งผลให้ตัวดูดซับที่ได้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมที่มีประจุบวกและลบสูงขึ้น



รูปที่ 2.22 ดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยไฮดรอกซิลพอลิแคตไอออน [57]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Nan Young Jang และคณะ [59] เตรียมตัวตรวจจับออกซิเจนที่ใช้แรงดันเป็นตัวกระตุ้น โดยมีการผสมสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับกลูโคสอยู่ในช่องหนึ่ง และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอีกช่องหนึ่ง โดยสีของสารละลายจะยังไม่ถูกฟอกสีจนกระทั่งเกิดการแตกออกของสิ่งกีดขวางที่ใช้แยกสารละลายทั้งสองส่วน โดยเมื่อสารละลายทั้งสองส่วนผสมกัน สีของเมทิลีนบลูจะเปลี่ยนไปเป็นไม่มีสี และอยู่ในสภาพพร้อมใช้งาน โดยจะเปลี่ยนไปเป็นสีน้ำเงินอีกครั้งเมื่อสัมผัสกับออกซิเจน ตัวตรวจจับออกซิเจนนี้มีข้อดี คือ ใช้งานง่ายและไม่จำเป็นต้องใช้สภาวะปราศจากออกซิเจน นอกจากนี้ยังไม่ก่อให้เกิดการสลายตัวของสีย้อมและน้ำตาลในสารละลายเบสระหว่างการเตรียมและการจัดเก็บ ส่งผลให้จัดเก็บได้นาน โดยสามารถนำมาใช้เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวดักจับออกซิเจน (Oxygen scavengers/Oxygen absorbers) และการรื้อไหลในบรรจุภัณฑ์ดัดแปรบรรยากาศ (MAP)

Miaomiao Ye และคณะ [16] ศึกษาผลของการใช้อนุภาคซิลิกอนที่ผ่านการกัด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งนำมาใช้เป็นตัวรีดิวซ์สีย้อมเมทิลีนบลู เปรียบเทียบกับตัวรีดิวซ์อื่น ๆ เช่น Na_2SO_3 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์อื่นใด ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ NaBH_4 รวมถึงอนุภาคซิลิกอนที่ไม่ได้ปรับปรุง พบว่าอนุภาคซิลิกอนที่ปรับปรุงแล้วสามารถรีดิวซ์สีของรีดอกซ์ได้ภายใน 20 วินาทีและสามารถกลับมาเป็นสีน้ำเงินเหมือนเดิมได้เมื่อแยกอนุภาคซิลิกอนออก จึงมีการนำอนุภาคซิลิกอนที่ปรับปรุงแล้วมาใส่ลงในฟิล์มคอมโพสิตพอลิเอทิลีนไกลคอล-ไดอะครีเลต เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร ยา และอื่น ๆ ที่จำเป็นต้องมีสถานะในการบรรจุแบบสุญญากาศหรือปราศจากออกซิเจน โดยฟิล์มอินดิเคเตอร์ที่เตรียมได้มีความว่องไวต่อออกซิเจนและไม่เปลี่ยนสีเมื่ออยู่ในบรรยากาศอาร์กอน (Ar) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือไนโตรเจน (N_2) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสีของรีดอกซ์ชนิดอื่นด้วยได้แก่ เมทิลไวโอเลตเจน, โรดามีน บี และ แอซิด กรีน 25 ซึ่งพบว่าให้ผลการทดลองเหมือนกับสีของเมทิลินบลู

Yulia Galagan และคณะ [17] ศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทิลินบลูที่อยู่บนฟิล์มพอลิอะครีเลต โดยใช้ Benzil dimethyl ketal ที่ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบใช้แสง UV ในการพอลิเมอไรซ์พอลิอะครีเลตเป็นตัวรีดิวซ์สีของเมทิลินบลู โดยจากงานวิจัยพบว่าสีของฟิล์มที่ได้จะเริ่มเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีน้ำเงินผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศออกซิเจน โดยสีที่เกิดขึ้นบนฟิล์มจะมีความเข้มข้นที่ลดลง เมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจนนานขึ้น จึงเหมาะกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดออกซิเจนที่ขึ้นกับเวลา

Soo-Keun Lee และคณะ [20] ศึกษาผลของการใช้อุณหภูมิกอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารที่ไวต่อแสง (Photosensitizer) ในการกระตุ้นให้เกิดการรีดิวซ์เมทิลินบลูโดยใช้ไตรเอทาโนลามีน (TEOA) และใช้ไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (HEC) เป็นพอลิเมอร์รองรับอินดิเคเตอร์ จากนั้นนำไปฉายแสง UVA เพื่อกระตุ้นให้เกิดการรีดิวซ์เมทิลินบลูไปเป็นลิควิเดเมทิลินบลูและจะไม่เปลี่ยนสีกลับมาเป็นสีน้ำเงินจนกว่าจะสัมผัสกับออกซิเจน โดยอินดิเคเตอร์ออกซิเจนนี้สามารถใช้ซ้ำได้แต่ไม่สามารถเปลี่ยนสีกลับไปได้เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนแล้ว ยกเว้นแต่มีการนำมาฉายแสงอีกครั้ง นอกจากนี้ยังสามารถชะลอเวลาในการเปลี่ยนสีของฟิล์มได้ โดยการนำฟิล์ม PET มาห่อหุ้มฟิล์มอินดิเคเตอร์ ซึ่งจะทำให้อัตราการเปลี่ยนสีช้าลงโดยขึ้นกับความหนาของฟิล์ม PET

Zongpeng Gao และคณะ [60] เตรียมเจลโฟโตโครมิก (Flexible photochromic gel : FPGs) ที่มีความสามารถในการลบและเขียนทับได้ด้วยตัวเอง (Self erasing rewritable) เพื่อใช้เป็นอินดิเคเตอร์ออกซิเจน โดยการใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เชื่อมโยงด้วยสารละลายบอแรกซ์เป็นวัสดุรองรับเมทิลินบลู และอนุภาคนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ได้เจลที่แข็งแรงและยืดหยุ่นได้ เมื่อนำไปฉายแสงยูวีจะทำให้สีน้ำเงินของเมทิลินบลูเปลี่ยนไปเป็นไม่มีสีภายใน 8 วินาทีและกลับมาเป็นสีน้ำเงินอีกครั้งเมื่อสัมผัสกับอากาศภายใน 16 นาที โดยการเปลี่ยนสีสามารถทำซ้ำได้มากกว่า 50 ครั้ง นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนสีกลับมาเป็นสีน้ำเงินได้อย่างรวดเร็วภายในเวลา 140 วินาทีเมื่อฉายรังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นสั้น (NIR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Makoto Sumitani และคณะ [19] เตรียมฟิล์มอินดิเคเตอร์ออกซิเจนโดยใช้ซาโปไนต์ (Saponite) ที่ดัดแปรด้วยซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (CTAC) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก เพื่อใช้สำหรับการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูที่สามารถเปลี่ยนจากสีน้ำเงินไปเป็นไม่มีสีได้โดยการรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกหรือน้ำตาลรีดิวซ์ และสามารถเปลี่ยนสีกลับมาเป็นสีน้ำเงินได้เมื่อสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าร้อยละ 0.1 โดยปริมาตร นอกจากนี้อินดิเคเตอร์ที่มีซาโปไนต์เป็นองค์ประกอบยังมีความทนทานต่อแสงที่มองเห็นได้มากกว่าอินดิเคเตอร์ที่ประกอบไปด้วยเมทิลีนบลูเพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้มีความเสถียรในการเก็บที่มากกว่า

Hong-Liu jiang และคณะ [24] เตรียมพอลิเมอร์จาก Tetrafluoroterephthalonitrile (TFPN) เชื่อมโยงด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นรูพรุนและมีหมู่คาร์บอกซิลิกบนพื้นผิว (CT-β-CD) เพื่อใช้ในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู โดย CT-β-CD ใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูในน้ำได้ดี เนื่องจากมีอัตราการดูดซับที่รวดเร็ว สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีการดูดซับแบบจำเพาะกับสีย้อมที่มีประจุบวก ซึ่งเกิดขึ้นได้โดยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน รูพรุนภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์และแรงระหว่างประจุ

Pattarapond Gonil และคณะ [49] สังเคราะห์ควอเทอร์ไนซ์ไซโคลเดกซ์ทรินต่อกิ่งไควโตซาน (QCD-g-CSs) โดยนำไควโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไควโตซานและเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อหมู่โทซิล มาทำปฏิกิริยากับไกลซิดิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายน้ำของไซโคลเดกซ์ทรินต่อกิ่งไควโตซาน ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นโดยหมู่เอมิโนอิสระ (Free primary amino groups) ของไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อกิ่งไควโตซาน ทำปฏิกิริยากับหมู่เอพอกไซด์ (Epoxide group) ของไกลซิดิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ผ่านกระบวนการแทนที่นิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substitution pathway) ทำให้เกิดการแทนที่ของหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมบนไซโคลเดกซ์ทรินต่อกิ่งไควโตซาน โดย QCD-g-CSs ที่ได้จากการสังเคราะห์มีการละลายที่ดีขึ้น ในขณะที่ความเป็นผลึกและเสถียรภาพทางความร้อนลดลงเมื่อเทียบกับไควโตซาน นอกจากนี้ QCD-g-CSs ยังสามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ โดยผลการวิจัยพบว่าความสามารถในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ขึ้นกับอัตราส่วนการแทนที่ของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินบนไควโตซานต่อการแทนที่ของควอเทอร์ไนซ์ (DS/DQ) และประเภทของจุลินทรีย์

Wen-Ya Ding และคณะ [47] สังเคราะห์ไควโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (CS-g-CD) โดยการนำเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินไปทำปฏิกิริยากับพาราโทลูอินซัลโฟนิลคลอไรด์ แล้วจึงนำสารที่ได้ไปต่อกิ่งด้วยไควโตซาน โดยพบว่า CS-g-CD สามารถต้านเชื้อ *S. xylosus* และ *E. coli* ได้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มการดูดซึมยา Doxorubicin hydrochloride ใน *S. xylosus* อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเพิ่มปริมาณของ CS-g-CD อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายน้ำของตัวยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sulfadiazine, Sulfamonomethoxine และ Sulfamethoxazole ที่ออกฤทธิ์ยับยั้งการเจริญเติบโต และการขยายตัวของแบคทีเรีย

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนสีของเมทิลินบลูผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถเป็นอินดิเคเตอร์เพื่อใช้ในการตรวจจับแก๊สออกซิเจนได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมฟิล์มจากไคโตซานตอกึงด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินร่วมกับมอนต์มอริลโลไนต์เพื่อใช้เป็นวัสดุรองรับเมทิลินบลูและใช้กลูโคสเป็นตัวรีดิวซ์ ฟิล์มที่เตรียมได้จะนำไปตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดจากการตอบสนองต่อแก๊สออกซิเจนโดยใช้เครื่องวัดสี และเครื่องวัดการดูดกลืนแสง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- 1) ไคโตซาน (Chitosan, CS) เกรดวิเคราะห์, Eland International (Thailand)
($M_n = 83000$, $M_w = 270000$, $PDI = 3.30$)
- 2) เบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (β -Cyclodextrin, CD) เกรดวิเคราะห์, Wako chemical
- 3) พาราโทลูอินซัลโฟนิลคลอไรด์ ($C_7H_7ClO_2S$, TsCl) เกรดวิเคราะห์, Sigma-Aldrich
- 4) เมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) เกรดวิเคราะห์, Loba Chemie Pvt
- 5) กลูโคสโมโนไฮเดรต (Glucose monohydrate) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 6) กลีเซอรอล (Glycerol) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 7) มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) เกรดการค้า SAC P (200 mesh), Thai Nippon Chemistry Industry
- 8) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 9) กรดอะซิติก (Glacial acetic acid, CH_3COOH) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 10) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 11) อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile, CH_3CN) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 12) อะซิโตน (Acetone, CH_3COCH_3) เกรดการค้า, Zen point
- 13) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide, $(CH_3)_2NC(O)H$) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 14) แมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium chloride, $MgCl_2$) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 15) แมกนีเซียมไนเตรต (Magnesium nitrate, $Mg(NO_3)_2$) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 16) โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) เกรดวิเคราะห์, Carlo Erba Reagents
- 17) ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas, N_2) 99.5%
- 18) น้ำกลั่น (Distilled water)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) เครื่องแก้ว (Glassware)
- 2) จานเพาะเชื้อพลาสติก (Plastic petri dish)
- 3) แผ่นพลาสติก PET
- 4) เทปอลูมิเนียมฟอยล์
- 5) ถังไดอะไลซิส (Dialysis tubing) : MWCO 14000
- 6) ชุดกรองลดความดัน
- 7) กระดาษกรอง เบอร์ 42
- 8) ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ (Universal indicator), Merck
- 9) โถดูดความชื้น (Desiccator)
- 10) เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- 11) เครื่องวัดความชื้น (Hygrometer)
- 12) แท่งแม่เหล็กปั่นกวน (Magnetic bar)
- 13) เครื่องปั่นกวนพร้อมให้ความร้อน (Hotplate magnetic stirrer) : รุ่น HS-7, IKA และรุ่น MSH-20D, WiseStir
- 14) ปั๊มดูดจ่ายของเหลวแบบบริดท้อ (Peristaltic pump) : รุ่น YZ15, LEAD FLUID®
- 15) สายยางใสสำหรับปั๊มดูดจ่ายของเหลวแบบบริดท้อ
- 16) เครื่องอัลตราโซนิก : รุ่น S30tt, Elma Schmidbauer GmbH
- 17) ไมโครปิเปต (Micropipette) : รุ่น Proline, Sartorius และรุ่น MicroPette Plus Autoclavable, Scilogex
- 18) เครื่องชั่งความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Balance) : รุ่น MS-TS, Metler Toledo และรุ่น AX224, Sartorius
- 19) ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) : รุ่น PEACOCK® G-7C, OZAKI MFG. Co., Ltd.
- 20) โต้ะปรับระดับ
- 21) เครื่องแช่แข็ง (Freezer) : รุ่น LGT 4725, Liebherr
- 22) เครื่องทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze dryer) : รุ่น CoolSafe 110, Scientific promotion Co., Ltd.
- 23) ตู้อบ (Oven) : รุ่น UF110, Memmert
- 24) เครื่องวัดสี (Colorimeter) : รุ่น Hunter Lab MiniScan XE Plus, Hunter Associates Laboratory, Inc.
- 25) เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FTIR) : รุ่น IR Tracer-100, Shimadzu
- 26) เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) : รุ่น UV-2600, Shimadzu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการอ้างอิงเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

27) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) :
รุ่น QUANTA 250, FEI

3.3 การเตรียมสารละลาย

3.3.1 การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1000 ppm

ชั่งเมทิลีนบลู 0.1 กรัม ลงในปิกเกอร์ จากนั้นละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.3.2 การเตรียมสารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 1% โดยมวลต่อปริมาตร

ชั่งกรดอะซิติกเข้มข้น 1 กรัม ลงในปิกเกอร์ จากนั้นเติมน้ำกลั่นลงไป 100 มิลลิลิตร แล้วปั่นจนที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.3 การเตรียมสารละลายอิมิตัวสำหรับใช้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์

นำแมกนีเซียมคลอไรด์, แมกนีเซียมไนเทรต หรือโซเดียมคลอไรด์ มาละลายในน้ำกลั่น โดยใช้แท่งแก้วคน เติมสารแต่ละชนิดลงไปจนกระทั่งไม่ละลาย นำไปให้ความร้อน แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น จะได้สารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์อิมิตัว, แมกนีเซียมไนเทรตอิมิตัว และโซเดียมคลอไรด์อิมิตัว สำหรับการใช้เป็นสารควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 38 ± 2 , 55 ± 2 และ $75\pm 2\%$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการทดลอง

3.4 การสังเคราะห์สารตั้งต้นสำหรับเตรียมฟิล์ม

3.4.1 การสังเคราะห์ Tosyl- β -cyclodextrin (TsCD)

1. ละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน 20 กรัม ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวลต่อปริมาตร ปริมาตร 125 มิลลิลิตร
2. ละลายพาราโทลูอินซัลโฟนิลคลอไรด์ 4.2 กรัม ในอะซิโตนไตรล์ 10 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปหยดลงในสารละลายเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ละลาย
3. ปั่นจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส
4. เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา นำสารละลายที่ได้มาปรับ pH ด้วยกรดอะซิติกเข้มข้นจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7
5. นำสารละลายที่ได้มากรองลดความดัน ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนเพื่อกำจัดเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินและพาราโทลูอินซัลโฟนิลคลอไรด์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา
6. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน แล้วจึงนำสารที่สังเคราะห์ได้มาชั่งน้ำหนัก และคำนวณผลผลิตร้อยละ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ 7 ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ห้าต่อไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การสังเคราะห์ไคโตซานตอ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (CS- β -CD)

1. ชั่งไคโตซาน 3 กรัม ละลายในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตร ปริมาตร 300 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. ชั่ง Tosyl- β -cyclodextrin 7.75 กรัม ละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 150 มิลลิลิตร
3. เติมสารละลาย Tosyl- β -cyclodextrin ลงไปในสารละลายไคโตซานแล้วทำการรีฟลักซ์พร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. นำสารละลายไคโตซานตอ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ได้ มาทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีการไดอะไลซิส ด้วยถุงไดอะไลซิสในน้ำกลั่น โดยทำการเปลี่ยนน้ำทุก ๆ วัน เป็นเวลา 7 วัน
5. นำสารละลายที่ได้มาทำให้แห้งด้วยเครื่องทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง
6. ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR

3.5 การเตรียมฟิล์มไคโตซานและไคโตซานตอ้งเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

1. ละลายไคโตซาน 1 กรัมในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. เติมกลีเซอรอล 0.2 กรัม (ร้อยละ 20 โดยเทียบกับน้ำหนักไคโตซานในสารละลาย) และกลูโคส ดังตารางที่ 3.1 แล้วปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องจนเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เติมสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาตร 5 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนต่อจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
4. เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในจานเพาะเชื้อพลาสติก ตั้งทิ้งไว้ให้ไม่มีฟองอากาศ จากนั้นนำเข้าอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งฟิล์มแห้ง โดยเมื่อฟิล์มแห้งจะได้ความหนาของฟิล์มอยู่ที่ 40 ± 5 ไมโครเมตร
5. สำหรับการเตรียมฟิล์มไคโตซานตอ้งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินให้เปลี่ยนจากสารละลายไคโตซานเป็นสารละลายไคโตซานตอ้งเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

3.6 การเตรียมฟิล์มไคโตซานและไคโตซานตอ้งเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินผสมมอนต์-มอริลโลไนต์

1. ละลายไคโตซาน 2 กรัมในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลต่อปริมาตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. ชั่งมอนต์มอริลโลไนต์ 2.5 มิลลิกรัม จากนั้นนำมากระจายตัวในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร โดยปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารแขวนลอยที่ได้ไปโซนิเคชัน 30 นาที เพื่อให้มอนต์มอริลโลไนต์เกิดการกระจายตัวที่ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำสารละลายไคโตซานจากข้อ 1 มา 50 มิลลิลิตร แล้วถ่ายผ่านปั๊มดูดจ่ายของเหลวแบบรีดท่อ ลงในสารแขวนลอยมอนด์มอร์โลไนต์จากข้อ 2 ด้วยอัตราเร็วในการเติมเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที (รูปที่ 3.1) พร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายไคโตซานหมด จะได้สารละลายไคโตซานผสมมอนด์มอร์โลไนต์

4. จากนั้นเติมกลีเซอรอล 0.2 กรัม สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาณ 5 มิลลิลิตร และกลูโคส ดังตารางที่ 3.1 แล้วปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องจนเป็นเนื้อเดียวกัน

5. เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในจานเพาะเชื้อพลาสติก ตั้งทิ้งไว้ให้ไม่มีฟองอากาศ จากนั้นนำเข้าอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งฟิล์มแห้ง โดยเมื่อฟิล์มแห้งจะวัดความหนาของฟิล์มอยู่ที่ 40 ± 5 ไมโครเมตร

6. สำหรับการเตรียมฟิล์มไคโตซานตอ้งกึ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินผสมมอนด์มอร์โลไนต์ให้เปลี่ยนจากสารละลายไคโตซานเป็นสารละลายไคโตซานตอ้งกึ่งเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการถ่ายสารละลายไคโตซานลงในสารแขวนลอยมอนด์มอร์โลไนต์

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนองค์ประกอบของฟิล์ม

ลำดับ	สูตร	1% CS (g)	1% CD (g)	Glucose (g)	Montmorillonite (mg)
1	CSG0.1	100	-	0.1	-
2	CSG0.3	100	-	0.3	-
3	CSG0.5	100	-	0.5	-
4	CSG1	100	-	1.0	-
5	CSG2.5	100	-	2.5	-
6	CSG5	100	-	5.0	-
7	CSG10	100	-	10.0	-
8	CSG15	100	-	15.0	-
9	CSG20	100	-	20.0	-
10	CSG25	100	-	25.0	-
11	CSG0.3M	100	-	0.3	2.5
12	CSG0.3M0.75	100	-	0.3	7.5
13	CSG0.5M	100	-	0.5	2.5
14	CSG1M	100	-	1.0	2.5
15	CSG2.5M	100	-	2.5	2.5
16	CSG5M	100	-	5.0	2.5
17	CSG5M0.75	100	-	5.0	7.5
18	CDG1	-	100	1.0	-
19	CDG1M	-	100	1.0	2.5
20	CDG5	-	100	5.0	-

หมายเหตุ : CS = ไคโตซาน

CD = ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

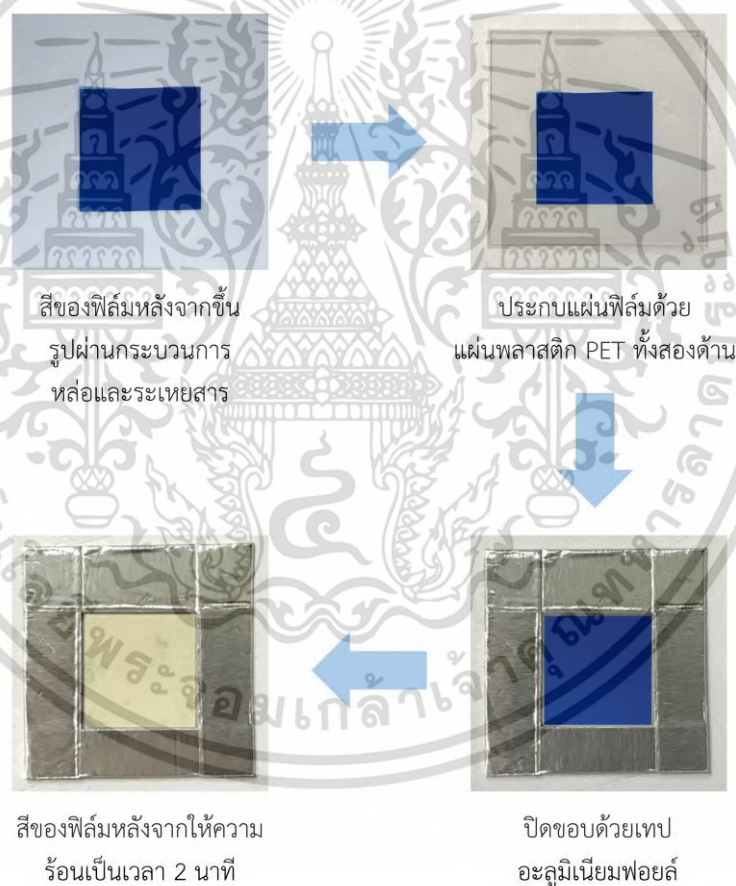
G = กลูโคส

M = มอนต์มอริลโลไนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 การเตรียมฟิล์มเพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์และการทดสอบ

1. นำฟิล์มอินดิเคเตอร์ออกซิเจนมาตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร
2. นำฟิล์มที่ตัดแล้วมาวางลงบนแผ่น PET จากนั้นนำไปเก็บไว้ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100% เป็นเวลา 15 นาที
3. นำแผ่นฟิล์ม PET มาประกบด้านบนฟิล์ม จากนั้นรีดไล่อากาศที่อยู่ภายในออกด้วยยางปาด แล้วนำเทปอะลูมิเนียมฟอยล์มาปิดรอยประกบระหว่างแผ่น PET สองแผ่น ทั้งสี่ด้าน
4. จากนั้นนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 60-70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นสีของเมทิลีนบลูในฟิล์มจะค่อย ๆ เปลี่ยนสีไปเป็นไม่มีสี (ดังรูปที่ 3.2)
5. นำฟิล์มที่ได้ไปเก็บภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบต่อไป



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การตรวจวิเคราะห์และการทดสอบ

3.8.1 ความหนา (Thickness)

วัดความหนาของฟิล์มด้วยไมโครมิเตอร์วัด 10 ตำแหน่ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

3.8.2 สัณฐานวิทยา (Morphology)

ศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มและการกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์ โดยการเตรียมฟิล์มขนาด 1 x 1 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้มาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.8.3 พูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)

นำโคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่เตรียมได้และฟิล์มโคโตซานที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณกลูโคสวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR โหมด ATR ที่ช่วง 400-4,000 cm^{-1} และมีค่า resolution เท่ากับ 4.0 cm^{-1}

3.8.4 การหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินบนสายโซ่โคโตซาน

1. นำโคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน 25 มิลลิกรัม มาละลายในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร
2. นำไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
3. นำสารที่ได้ไปเจือจางด้วยกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ จนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร
4. ปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 1 มิลลิลิตร ใส่ในหลอดทดลอง แล้วเติมฟีนอล 5% ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตรลงไป ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเขย่าแล้วตั้งทิ้งไว้ เป็นเวลา 30 นาที
5. นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร แล้วนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปพลอตในกราฟมาตรฐานของสารละลายน้ำตาลกลูโคส
6. คำนวณปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน ดังสมการที่ 3.1

$$\beta\text{-CD } (\mu\text{mol/g}) = \frac{C \times 50 \times 1000}{180 \times 7 \times W} \quad (3.1)$$

โดย C คือความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส (ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

W คือน้ำหนักของไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (มิลลิกรัม)

7. ทำซ้ำ 2 ซ้ำ

3.8.5 การทดสอบการละลายน้ำ

1. นำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์มาตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร แล้วนำมาอบจนน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก
2. นำฟิล์มที่ชั่งน้ำหนักแล้วมาแช่ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำฟิล์มไปอบจนแห้งแล้วนำมาชั่งน้ำหนัก
4. คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การละลายน้ำของฟิล์มจากสมการที่ 3.2

$$WS(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักของฟิล์มเริ่มต้น

M_2 = น้ำหนักของฟิล์มที่อบหลังแช่

5. ทำซ้ำสูตรละ 3 ชิ้นงาน
6. นำค่าการละลายน้ำที่ได้มาวิเคราะห์ข้อมูลความแปรปรวนทางเดียว (One-way ANOVA) และเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างกลุ่มของค่าเฉลี่ยด้วยวิธี Tukey ผ่านโปรแกรม Minitab 18

3.8.6 การวัดค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ด้วยเทคนิค UV-visible Spectrophotometry

ตัดฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีความหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 2×3 ตารางเซนติเมตร จากนั้นเตรียมฟิล์มตามข้อที่ 3.7 จะได้ฟิล์มที่ไม่มีสี แล้วจึงนำฟิล์มที่เตรียมได้มาวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ที่เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer

3.8.7 การวัดเฉดสีด้วยเครื่องวัดสี

นำฟิล์มมาวัดเฉดสีด้วยเครื่องวัดสีตามมาตรฐาน ASTM D-1925 โดยแสดงผลเป็นค่า L , a และ b ซึ่งการวัดเฉดสีตามมาตรฐาน ASTM D-1925 มีหลักการดังนี้

L บ่งบอกถึงค่าความสว่าง (Lightness)

$L = 0$ บ่งบอกถึงสีดำ

$L = 100$ บ่งบอกถึงสีขาว

a บ่งบอกถึงเฉดสีของสีแดงหรือสีเขียว (Red-Green)

a เป็นลบ (-) บ่งบอกถึงการมีทิศทางไปทางสีเขียว

a เป็นบวก (+) บ่งบอกถึงการมีทิศทางไปทางสีแดง

b บ่งบอกถึงเฉดสีของสีเหลืองหรือสีน้ำเงิน (Yellow-Blue)

b เป็นลบ (-) บ่งบอกถึงการมีทิศทางไปทางสีน้ำเงิน

b เป็นบวก (+) บ่งบอกถึงการมีทิศทางไปทางสีเหลือง

โดยค่า L , a , b ที่ได้จากการวัดสี สามารถนำมาคำนวณหาความแตกต่างของสี (ΔE) ได้

ดังสมการที่ 3.3

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.3)$$

3.8.8 การศึกษาความว่องไวต่อออกซิเจนของลิโคมพอลิเมอร์บนพื้นผิวของฟิล์มที่มี

ความชื้นต่างกัน

นำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์มาศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยนำฟิล์มรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร ที่มีความหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร จากข้อ 3.7 มาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ให้สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศที่ความชื้นสัมพัทธ์ $8 \pm 2\%$ แล้วทำการวัดเฉดสีของฟิล์มด้วยเครื่องวัดสีที่นานที่ 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 1440, 2880 และ 4320 แล้วคำนวณหาความแตกต่างระหว่างสีฟิล์มเริ่มต้นกับสีฟิล์มที่เวลาต่าง ๆ (ΔE) ทำการทดลองซ้ำโดยปรับเปลี่ยนค่าความชื้นสัมพัทธ์เป็น 38 ± 2 , 55 ± 2 และ $75 \pm 2\%$ ตามลำดับ

3.8.9 การทดสอบการห่อหุ้มฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ด้วยฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอเรพทา- เลต

นำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากข้อ 3.7 มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อห่อหุ้มฟิล์มด้วยแผ่นพลาสติก PET ทั้งสองด้าน โดยนำมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องให้สัมผัสกับอากาศ ฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่อยู่ภายในจะสัมผัสกับอากาศก็ต่อเมื่อมีการซึมผ่านของอากาศผ่านแผ่น PET ที่ห่อหุ้มฟิล์มเอาไว้ จากนั้นทำการวัดเฉดสีของฟิล์มด้วยเครื่องวัดสีเป็นเวลา 14 วัน แล้วคำนวณหาค่าความแตกต่างระหว่างสีฟิล์มเริ่มต้นกับสีฟิล์มที่เวลาต่าง ๆ (ΔE)

3.8.10 การทดสอบเสถียรภาพในการเก็บรักษาฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

ศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มเริ่มต้น โดยการนำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากข้อ 3.7 มาเก็บในถุงสุญญากาศที่มีสารดูดซับออกซิเจน แล้วนำไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง (26 ± 1 °C) และในตู้เย็น (6 ± 1 °C) จากนั้นทำการวัดเฉดสีของฟิล์มในวันที่ 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21 และ 28 แล้วคำนวณหาค่าความแตกต่างระหว่างสีฟิล์มเริ่มต้นกับสีฟิล์มที่เวลาต่าง ๆ (ΔE)

ศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มภายหลังจากการขึ้นรูป โดยนำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์หลังอบขึ้นรูปมาตัดให้มีขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิในตู้เย็น (6 ± 1 °C) แล้วนำมาวัดเฉดสีของในวันที่ 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21 และ 28 แล้วคำนวณหาค่าความแตกต่างระหว่างสีฟิล์มเริ่มต้นกับสีฟิล์มที่เวลาต่าง ๆ (ΔE)

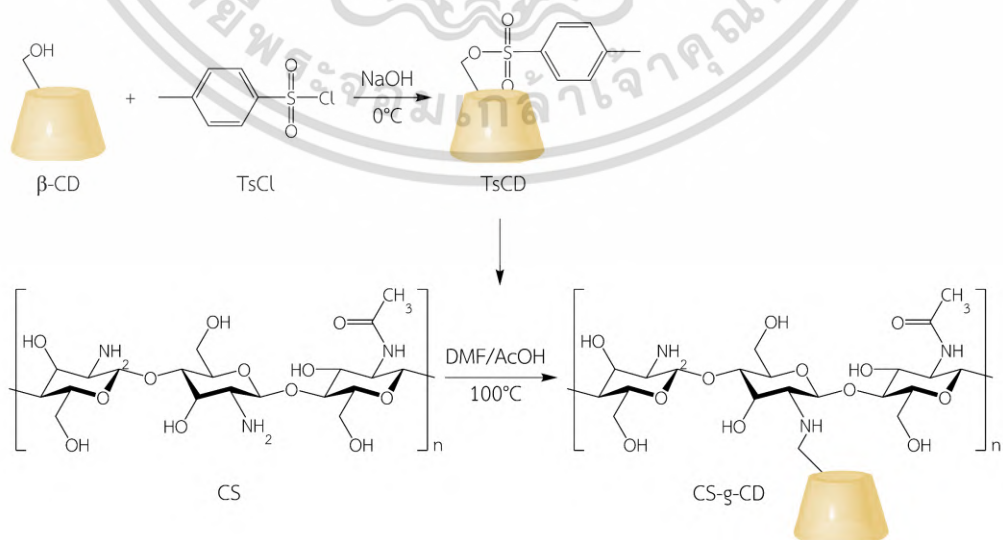
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานและไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน โดยมีเมทิลีนบลูเป็นอินดิเคเตอร์และกลูโคสเป็นตัวรีดิวซ์เมทิลีนบลู ขึ้นรูปฟิล์มผ่านกระบวนการหล่อและระเหยสาร ศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์ม โดยมีประเด็นที่นำมาศึกษาคือปริมาณกลูโคสที่ต่างกัน การเติมแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ และการใช้ไคโตซานหรือไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน นอกจากนี้ยังมีการทดสอบการตอบสนองต่อออกซิเจนในสถานะความชื้นที่ต่าง ๆ และการทดสอบการชะลอการตอบสนองต่อออกซิเจน อีกทั้งยังทดสอบเสถียรภาพในการเก็บรักษาของฟิล์มดังกล่าววิเคราะห์และทดสอบต่อไป

4.1 การสังเคราะห์ไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

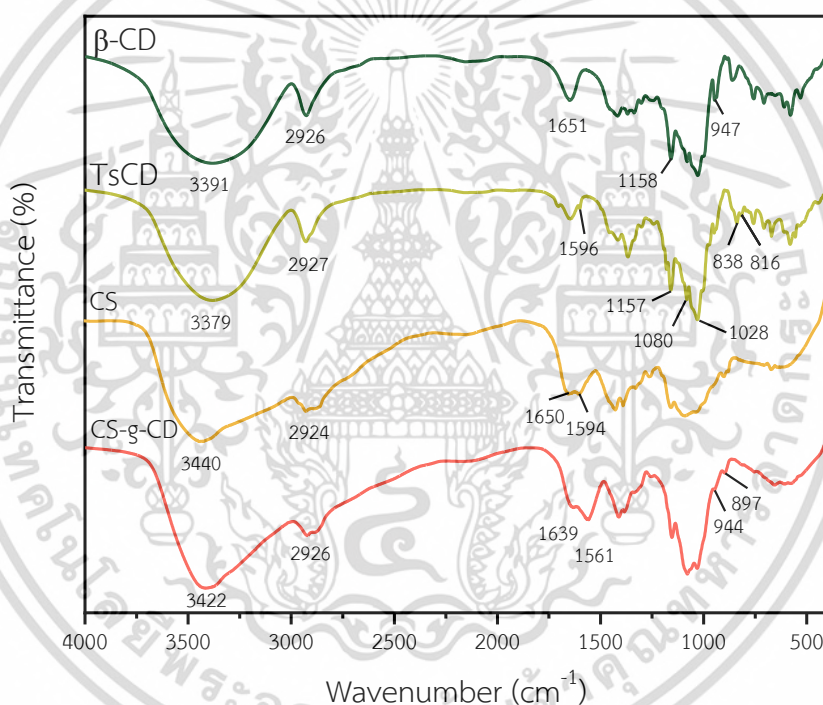
เนื่องจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงต้องเพิ่มความว่องไวโดยการต่อหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต่อบีตาไซโคลเดกซ์ทรินเข้ากับโทซิลคลอไรด์ (*p*-Toluenesulfonyl chloride: TsCl) ผ่านปฏิกิริยาการเติมด้วยนิวคลีโอไฟล์ในสถานะเบส ได้เป็นโทซิลไซโคลเดกซ์ทริน (Tosyl cyclodextrin: TsCD) แล้วจึงนำ TsCD ไปทำปฏิกิริยากับไคโตซานเพื่อให้ได้ไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (CS-g-CD) ดังรูปที่ 4.1 โดยโครงสร้างของ TsCD และ CS-g-CD สามารถตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ได้จากเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารร่างงานวิจัยที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้
รูปที่ 4.1 การสังเคราะห์โทซิลไซโคลเดกซ์ทรินและไคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของ TsCD และ CS-g-CD ที่เตรียมได้เทียบกับสเปกตรัมของ β -CD และ CS ด้วยเทคนิค FTIR ดังรูปที่ 4.2 พบว่าสเปกตรัมของ TsCD แสดงให้เห็นพีกช่วงกว้างที่ตำแหน่งประมาณ 3379 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และพีกที่ตำแหน่ง 1157 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} และ 1028 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของ C-O-C โดยการสั่นของพีกดังกล่าวเหล่านี้พบในสเปกตรัมของ β -CD เช่นกัน นอกจากนี้สเปกตรัมของ TsCD ยังแสดงให้เห็นพีกที่ตำแหน่ง 1596 cm^{-1} , 838 cm^{-1} และ 816 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบ stretching และ bending ของ C=C ในอะโรมาติกของหมู่โทซิล โดยพีกที่ตำแหน่งนี้เป็นการยืนยันว่าสามารถเตรียม TsCD ได้สำเร็จ



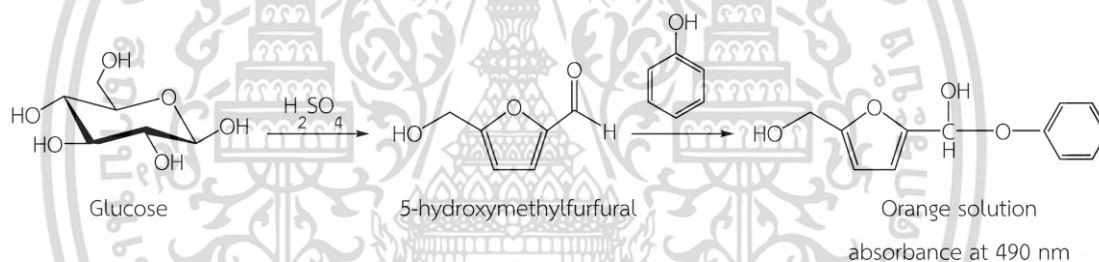
รูปที่ 4.2 FTIR ของ β -CD, TsCD, CS และ CS-g-CD

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของ CS-g-CD กับ CS ดังรูปที่ 4.2 พบว่า CS-g-CD มีพีกช่วงกว้างที่ตำแหน่งประมาณ $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของ N-H และ O-H และพีกที่ตำแหน่ง 1639 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของ C=O และการสั่นแบบ bending ของ N-H ที่ตำแหน่ง 1561 cm^{-1} โดยพบพีกเหล่านี้ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันในสเปกตรัมของ CS เช่นเดียวกัน [49] นอกจากนี้สเปกตรัมของ CS-g-CD ยังพบพีกที่ตำแหน่ง 944 cm^{-1} และ 897 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นที่ตำแหน่ง α -pyranyl ของ β -CD และ β -pyranyl ของ CS อีกทั้งยังไม่พบการมีอยู่ของพีกที่ตำแหน่ง 838 cm^{-1} และ 816 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของ C=C ในอะโรมาติกของหมู่โทซิล อย่างไรก็ตามมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

bending ของ C=C ในอะโรมาติกของหมู่โทซิล บนสเปกตรัมของ CS-g-CD ซึ่งเป็นการยืนยันว่าหมู่โทซิล ได้หลุดออกจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินและไคโตซาน แสดงให้เห็นถึงการเตรียมไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินได้สำเร็จ

4.1.2 การหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินด้วยวิธี Phenol-sulfuric acid

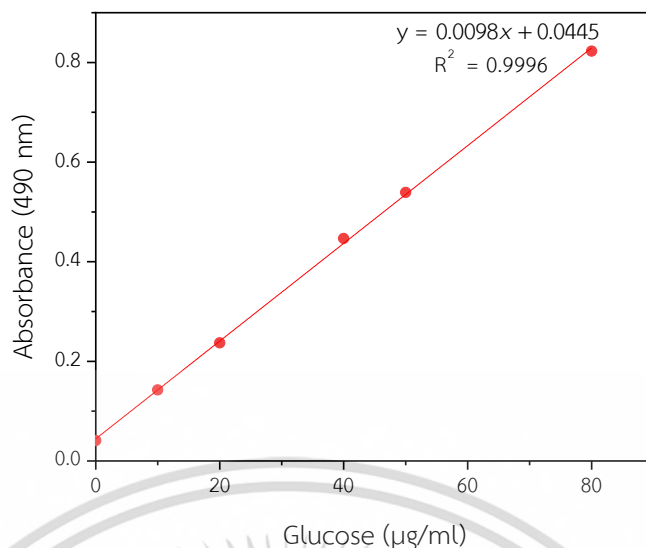
วิธี Phenol-sulfuric acid ตามวิธีของ Dubois [61] เป็นการหาปริมาณน้ำตาลที่ได้รับนิยมน เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและรวดเร็ว อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์น้ำตาลที่เป็นมอนอแซ็กคาไรด์ ไดแซ็กคาไรด์ โอลิโกแซ็กคาไรด์และพอลิแซ็กคาไรด์ได้ โดยมีกรดซัลฟิวริกเข้มข้นทำหน้าที่เปลี่ยนน้ำตาลให้กลายเป็น 5-hydroxymethylfurfural เพื่อให้สามารถทำปฏิกิริยากับฟีนอลแล้วได้เป็นสารละลายสีส้มเหลือง (รูปที่ 4.3) จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงแล้วจึงนำไปคำนวณปริมาณน้ำตาลทั้งหมดโดยการเทียบกับกราฟมาตรฐานของสารละลายน้ำตาลมาตรฐาน ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้เป็นน้ำตาลกลูโคส



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาของวิธี Phenol-sulfuric acid [62]

โดยวิธี Phenol-sulfuric acid ยังสามารถใช้หาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อกิ่งบนสายไซโตซานได้ด้วย เนื่องจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินคือพอลิแซ็กคาไรด์ที่ประกอบไปด้วยกลูโคส 7 โมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นวงแหวน ดังนั้นจึงต้องนำมาทำการรีฟลักซ์ในกรดซัลฟิวริกก่อน เพื่อเปิดวงและเปลี่ยนโมเลกุลของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินให้กลายเป็นกลูโคส จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปเจือจางเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นและฟีนอล แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ซึ่งพบว่ามีความเท่ากับ 0.23343 และ 0.24201 เมื่อนำไปเทียบกับกราฟมาตรฐานของน้ำตาลกลูโคสที่มีความเข้มข้น 0-80 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร (รูปที่ 4.4) ที่ผ่านปฏิกิริยาด้วยวิธีเดียวกัน พบว่ามีปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเฉลี่ยเท่ากับ 30.4 ± 0.8 ไมโครโมลต่อกรัม ซึ่งการหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินด้วยวิธีนี้เป็นการวิเคราะห์ทั้งปริมาณและคุณภาพ โดยจะไม่ถูกรบกวนด้วยไคโตซาน กรดซัลฟิวริก และฟีนอล เนื่องจากสารดังกล่าวจะไม่ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร หลังจากผ่านปฏิกิริยาข้างต้น

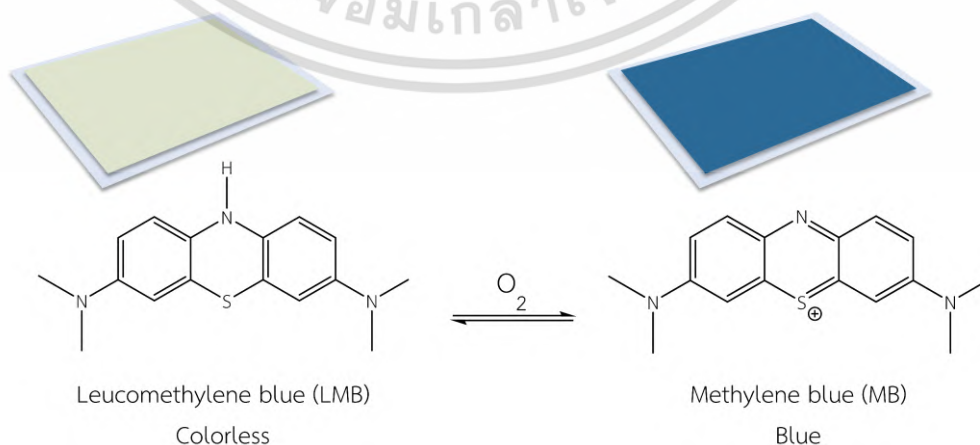
เอกสารนี้[47]เอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 กราฟมาตรฐานของน้ำตาลกลูโคส

4.2 การเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

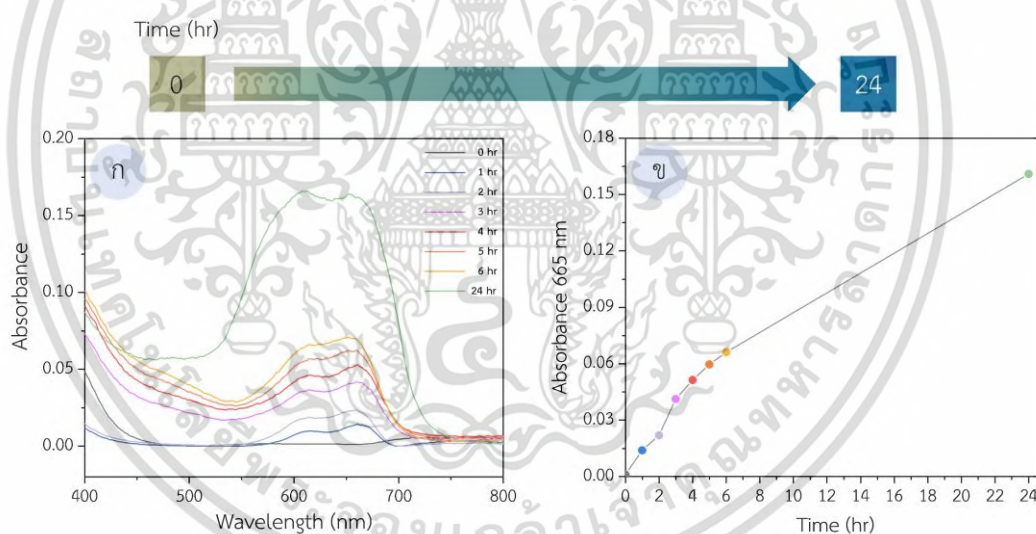
ฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซาน ไคโตซานผสมมอนิเตอร์ไลต์ ไคโตซานตอกด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน และไคโตซานตอกด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินผสมมอนิเตอร์ไลต์ สามารถเตรียมได้โดยผ่านกระบวนการหล่อขึ้นรูปจากสารละลาย โดยมีกลูโคสทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์เมทิลินบลู (สีน้ำเงิน) ให้เปลี่ยนรูปเป็นลิวโคเมทิลินบลู (ไม่มีสี) ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน ดังรูปที่ 4.5 ซึ่งการเตรียมฟิล์มให้อยู่ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน สามารถทำได้โดยการประกบปิดฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ด้วยแผ่นพลาสติก PET ทั้งสองด้าน จากนั้นนำไปให้ความร้อนเป็นเวลา 2 นาที จะได้ฟิล์มเริ่มต้นที่ไม่มีสี โดยฟิล์มเริ่มต้นจะสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นสีน้ำเงินได้เมื่อสัมผัสกับออกซิเจน เนื่องจากลิวโคเมทิลินบลูภายในฟิล์มจะถูกออกซิเจนออกซิไดซ์กลับไปเป็นเมทิลินบลู



รูปที่ 4.5 สมการแสดงการเปลี่ยนสีของเมทิลินบลูในฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่หรือใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดโดยไม่ได้รับอนุญาตจากมหาวิทยาลัยฯ

ลิโคมเทิลินบลูที่เปลี่ยนไปเป็นเมทิลินบลูสามารถพิสูจน์ได้ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยใช้เครื่อง UV-vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400–800 นาโนเมตร เนื่องจากเมทิลินบลูมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ที่ 610 และ 665 นาโนเมตร โดยจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M (รูปที่ 4.6 ก) ฟิล์มเริ่มต้น (ชั่วโมงที่ 0) ไม่พบการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นดังกล่าว แต่เมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจนไปแล้ว 1 ชั่วโมง พบว่ามีการดูดกลืนแสงที่ 610 และ 665 นาโนเมตร สอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลินบลู ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนจากลิโคมเทิลินบลูไปเป็นเมทิลินบลู โดยเมื่อฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สัมผัสกับออกซิเจนในเวลาที่นานขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งนี้จะเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งไม่เพิ่มขึ้นอีก จึงสันนิษฐานได้ว่าลิโคมเทิลินบลูในฟิล์มได้ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นเมทิลินบลูหมดแล้ว [17] นอกจากนี้รูปที่ 4.6 (ข) ยังแสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลินบลูที่ 665 นาโนเมตรอย่างรวดเร็วภายในเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของลิโคมเทิลินบลูในฟิล์มขึ้นกับเวลาที่ฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจน

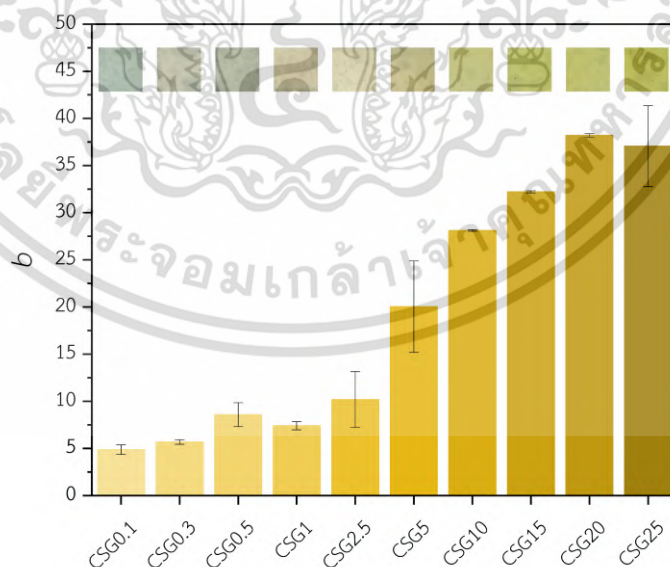


รูปที่ 4.6 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลินบลูในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร และ (ข) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลินบลูที่เวลาต่าง ๆ ของฟิล์มสูตร CDG1M

นอกจากนี้ฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตรต่าง ๆ ที่เตรียมได้จะมีสีของฟิล์มเริ่มต้นก่อนสัมผัสกับออกซิเจนและการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่แตกต่างกัน เนื่องจากปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้

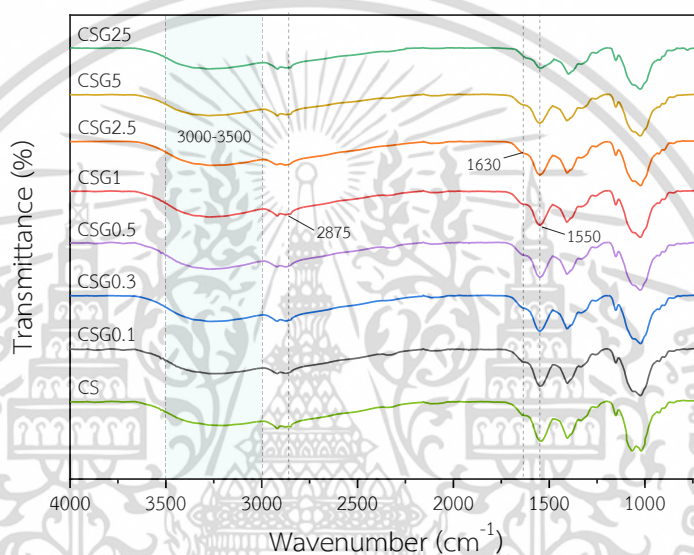
4.2.1 ผลของปริมาณกลูโคส

ปริมาณกลูโคสที่ต่างกันส่งผลต่อสีของฟิล์มเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.7 โดยสีเริ่มต้นของฟิล์มสูตร CSG0.1 มีสีฟ้าอ่อน เนื่องจากเป็นสูตรที่มีปริมาณของกลูโคสน้อยกว่าปริมาณของเมทิลีนบลู ส่งผลให้ไม่สามารถรีดิวซ์สีของเมทิลีนบลูที่อยู่ในฟิล์มได้หมด จึงยังคงเห็นสีฟ้าอยู่ในขณะที่ฟิล์มสูตร CSG0.3 เป็นสูตรที่มีปริมาณของกลูโคสเท่ากับปริมาณของเมทิลีนบลู และฟิล์มสูตร CSG0.5, CSG1 และ CSG2.5 ที่มีปริมาณกลูโคสมากกว่าปริมาณของเมทิลีนบลู จึงส่งผลให้สีของฟิล์มเริ่มต้นที่นาที่ที่ 0 ของฟิล์มทั้ง 4 สูตรนี้ไม่มีสีฟ้าเหลืออยู่ เนื่องจากมีปริมาณกลูโคสมากเพียงพอที่จะรีดิวซ์เมทิลีนบลูให้อยู่ในรูปลิควิโคเมทิลีนบลูที่ไม่มีสี ส่วนฟิล์มสูตรที่มีปริมาณกลูโคสมากกว่าเมทิลีนบลูมาก ได้แก่ CSG5, CSG10, CSG15, CSG20 และ CSG25 สีของฟิล์มเริ่มต้นจะมีสีเหลืองเนื่องจากกลูโคสที่มากเกินไปจะเกิดการเชื่อมโยงกับโคโตซานผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ด ทำให้เกิดสีเหลืองขึ้น [63] โดยสีของฟิล์มเริ่มต้นที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าจะสอดคล้องกันกับค่า L , a , b ที่ได้จากการวัดสีด้วยเครื่องวัดสี โดยที่ค่า L บ่งบอกถึงความสว่าง มีค่าตั้งแต่ 0 (สีดำ) ถึง 100 (สีขาว) ค่า a ที่เป็นบวกบ่งบอกถึงสีแดงและที่เป็นลบบ่งบอกถึงสีเขียว ส่วนค่า b ที่เป็นบวกบ่งบอกถึงสีเหลืองและที่เป็นลบบ่งบอกถึงสีน้ำเงิน ดังนั้นจึงเลือกพิจารณาเฉพาะค่า b เนื่องจากเป็นค่ามีการเปลี่ยนแปลงในช่วงของสีเหลืองและสีน้ำเงิน โดยสีของฟิล์มเริ่มต้นที่มีสีเหลืองมากขึ้น จากการเพิ่มปริมาณกลูโคส จะส่งผลให้ค่า b ของฟิล์มเริ่มต้นที่นาที่ที่ 0 มีค่าเป็นบวกมากขึ้น

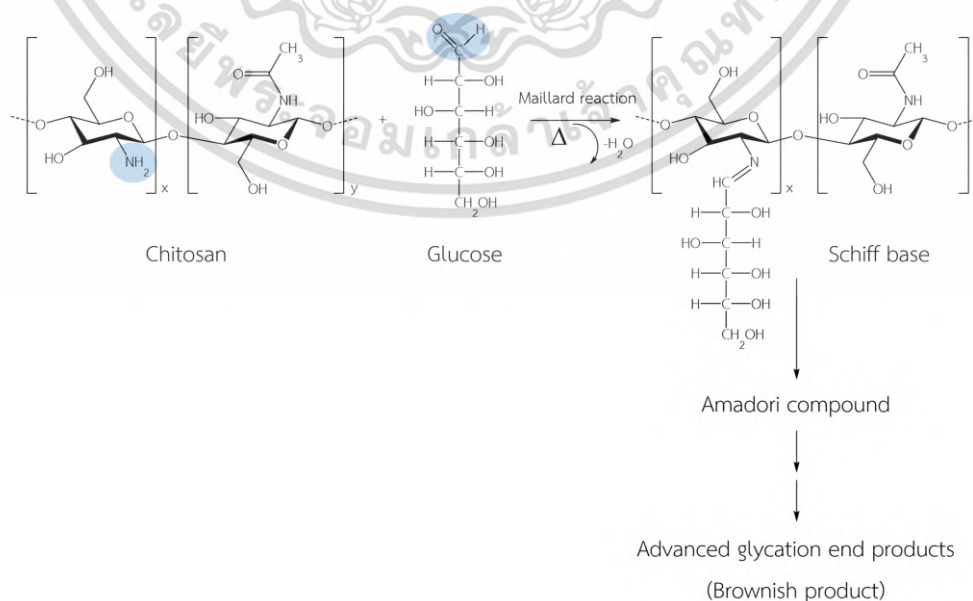


รูปที่ 4.7 ค่า b ของฟิล์มเริ่มต้นที่นาที่ที่ 0 (ก่อนสัมผัสกับออกซิเจน)

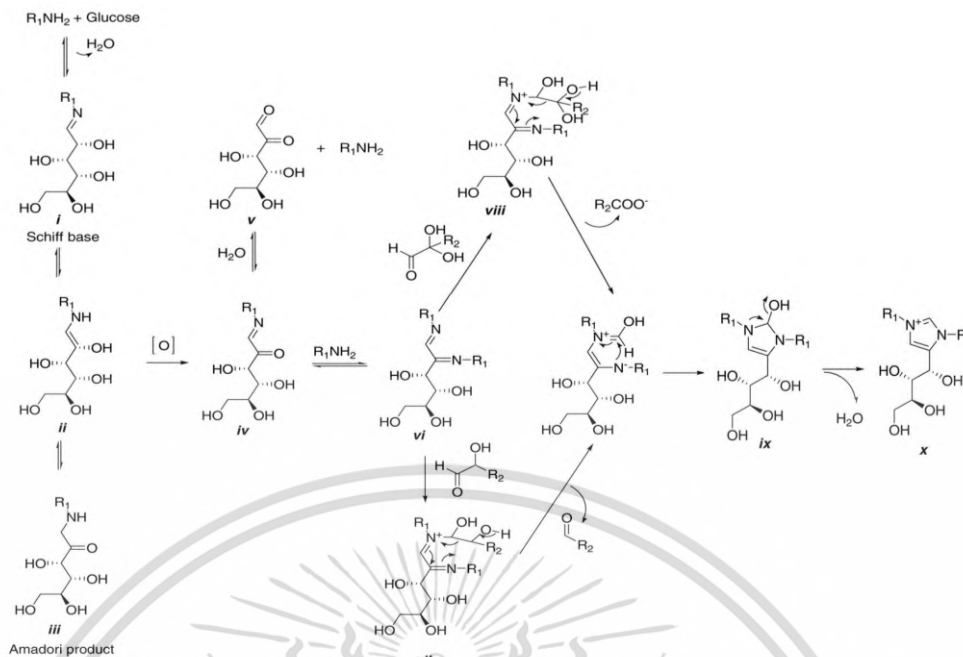
การเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดสามารถสังเกตได้จาก FTIR สเปกตรา ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงสเปกตราของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน โดยพิกที่ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบ stretching ของ C=O (amide I) และที่ตำแหน่ง 1550 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบ bending ของ N-H (amide II) ฟิล์มสูตรที่มีปริมาณของกลูโคสมากขึ้น จะแสดง intensity ที่ลดลงของพิกที่ตำแหน่ง 1550 cm^{-1} เนื่องจากปฏิกิริยาเมลลาร์ดคือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่แอลดีไฮด์ของกลูโคสและหมู่อะมิโนของไคโตซาน ดังรูปที่ 4.9 ดังนั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นจึงส่งผลให้ปริมาณหมู่อะมิโนลดลง intensity ของการสั่นที่พิกดังกล่าวจึงลดลงด้วย



รูปที่ 4.8 FTIR ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีปริมาณกลูโคสต่างกัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด [64] ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 กลไกการเชื่อมโยงระหว่างกลูโคสกับโปรตีนผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ด [65]

โดยกลไกการเชื่อมโยงระหว่างกลูโคสกับโคโตซานผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ด อ้างอิงจากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นการเชื่อมโยงระหว่างกลูโคสกับโปรตีน โดยกลูโคสจะทำปฏิกิริยากับโปรตีนเกิดเป็น Schiff base (i) แล้วเปลี่ยนรูปไปเป็น enol-enamine (ii) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นเอง (Autoxidation) ได้เป็น 2-oxoaldehyde schiff base (iv) ซึ่งเป็นตัวกลาง (Intermediate) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับโปรตีนตัวใหม่ และได้เป็น α -diimine intermediate (vi) โดยสารตัวกลางในขั้นที่ (vi) จะสามารถทำปฏิกิริยากับ 2-hydroxylaldehyde หรือ 2-oxoaldehyde ที่เหลืออยู่แล้วได้เป็นสารในขั้นที่ (vii) และ (viii) ซึ่งภายหลังจากการขจัดหมู่แอลดีไฮด์และหมู่คาร์บอกซิลิกออก จะก่อให้เกิดสารในขั้นที่ (ix) ที่สามารถขจัดน้ำแล้วเกิดเป็นการเชื่อมโยงโปรตีน (x) ขึ้น [65]

จากการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดระหว่างโคโตซานและกลูโคสที่ส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงฟิล์มโคโตซานนั้น พบว่าปริมาณกลูโคสที่แตกต่างกันส่งผลต่อความหนาแน่นในการเชื่อมโยง ซึ่งสังเกตได้จากค่าการละลายน้ำของฟิล์ม ดังตารางที่ 4.1 โดยฟิล์มสูตร CSG0.1 มีค่าการละลายน้ำเท่ากับ $39.2 \pm 0.9\%$ แสดงให้เห็นถึงการละลายน้ำที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับฟิล์มโคโตซาน (CS) ที่มีค่าการละลายน้ำเท่ากับ $77.7 \pm 1.8\%$ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มสูตรอื่น ๆ (CSG0.3-CSG25) ที่มีปริมาณของกลูโคสเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นค่าการละลายน้ำของฟิล์มที่มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากกลูโคสที่เป็นตัวรีดิวซ์ สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงฟิล์มโคโตซานผ่านปฏิกิริยาเมลลาร์ดได้ จึงส่งผลให้ฟิล์มโคโตซานที่เชื่อมโยงด้วยกลูโคสมีการละลายน้ำลดลงแม้อยู่ในสถานะที่เป็นกรด โดยค่าการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายน้ำที่ลดลงสอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้นที่มีการลดลงของหมู่เอมีโนในฟิล์มไคโตซาน อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ด

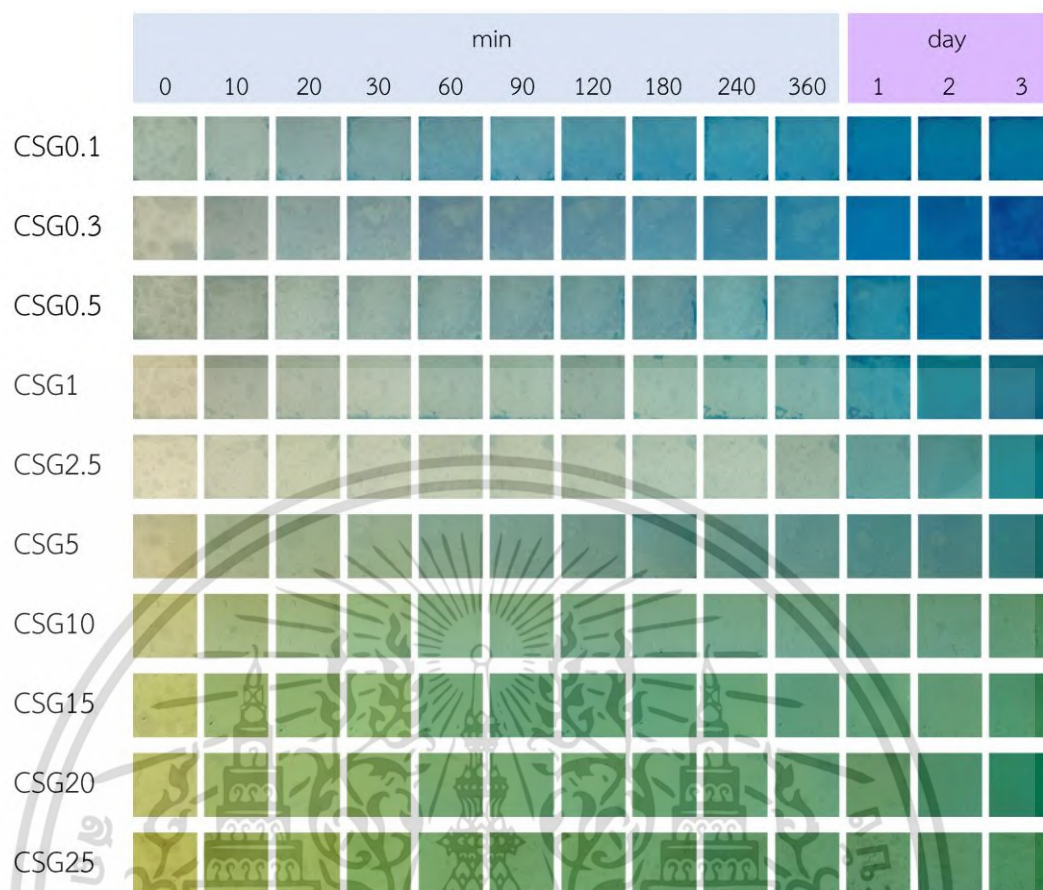
ตารางที่ 4.1 ค่าการละลายน้ำของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

สูตรฟิล์ม	Water solubility (%)
CS	77.7±1.8 ^a
CSG0.1	39.2±0.9 ^c
CSG0.3	36.7±0.4 ^{cd}
CSG0.5	35.2±0.9 ^{cd}
CSG1	34.4±1.8 ^{cd}
CSG2.5	32.9±0.2 ^{de}
CSG5	27.3±0.6 ^{ef}
CSG25	25.7±2.1 ^f

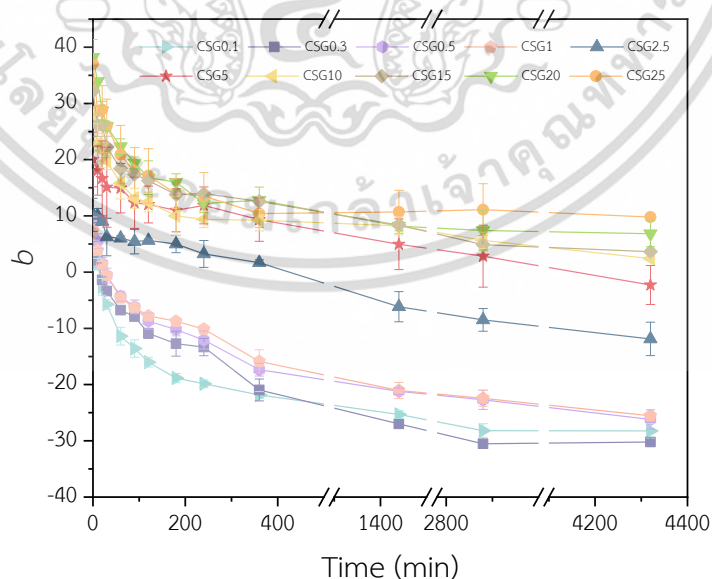
หมายเหตุ : a,b,c,d,e,f ตัวอักษรที่แตกต่างกันแสดงถึงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณกลูโคสยังส่งผลให้อัตราเร็วในการรีดิวซ์เมทิลีนบลูไปเป็น ลิวโคเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น แต่จะส่งผลให้อัตราเร็วในการออกซิไดซ์กลับมาเป็นเมทิลีนบลูช้าลง ดังจะเห็น ได้จากการทดสอบการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่มีปริมาณกลูโคส แตกต่างกัน ซึ่งพบว่าฟิล์มทุกสูตรจะมีสีน้ำเงินเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกับออกซิเจน ดังแสดงในรูป ที่ 4.11 โดยเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ฟิล์มสูตร CSG0.1-CSG2.5 จะแสดงให้เห็นการเปลี่ยนสีไปเป็น สีเฉดน้ำเงิน ซึ่งเกิดจากลิวโคเมทิลีนบลูในฟิล์มถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนในอากาศแล้วเปลี่ยน โครงสร้างไปเป็นเมทิลีนบลู ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากไม่มีสีเป็นสีน้ำเงิน ส่วนฟิล์มสูตร CSG5-CSG25 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนสีไปเป็นสีเขียว เนื่องจากเป็นฟิล์มสูตรที่มีปริมาณกลูโคสมาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดที่มากกว่าสูตรอื่น สีของฟิล์มเริ่มต้นจึงมีสีเหลืองและเมื่อผสมกับ สีน้ำเงินที่เพิ่มขึ้นของเมทิลีนบลู จึงทำให้สังเกตเห็นเป็นสีเขียว นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม ยังสามารถสังเกตได้จากค่า b ซึ่งได้จากการวัดสีของฟิล์ม โดยค่า b ที่เป็นลบบ่งบอกถึงสีน้ำเงิน และ จากรูปที่ 4.12 พบว่าฟิล์มสูตร CSG0.1 มีการลดลงของค่า b จาก 4.9 ± 0.5 เป็น -25.3 ± 0.7 เมื่อ สัมผัสกับออกซิเจนเป็นเวลา 1 วัน ส่วนฟิล์มสูตร CSG25 มีค่า b ลดลงจาก 37.0 ± 4.3 เป็น 10.7 ± 3.8 โดยค่า b ของฟิล์มทุกสูตรมีแนวโน้มลดลงเหมือนกันเมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจน และจะมีค่าลดลง เรื่อย ๆ จนกระทั่งคงที่ โดยใช้เวลาประมาณ 1 วัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าลิวโคเมทิลีนบลูในฟิล์มทั้งหมด ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนเปลี่ยนเป็นเมทิลีนบลู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

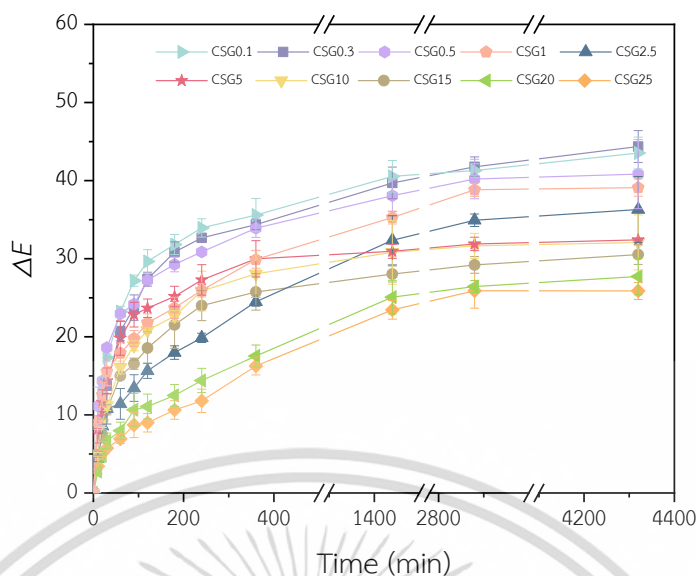


รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.12 ค่า b ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นจากโคโตะซานก่อนสัมผัสกับออกซิเจนและเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

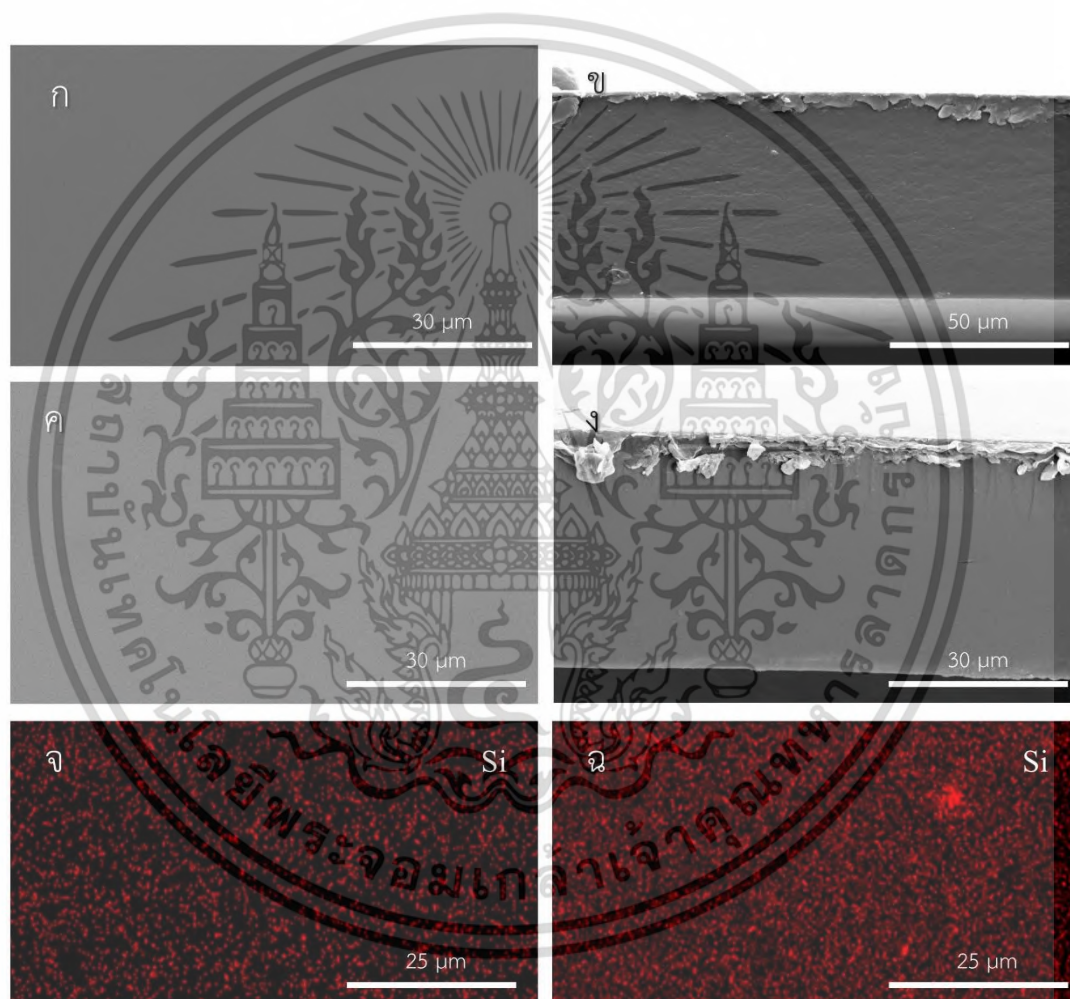
นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มยังสามารถวัดได้ด้วยค่า ΔE ที่บ่งบอกถึงความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นก่อนสัมผัสกับออกซิเจนและสีของฟิล์มเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ โดยค่า ΔE ที่มากกว่า 5 แสดงถึงความแตกต่างของสีฟิล์มที่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า [66] ดังจะเห็นได้จากฟิล์มสูตร CSG0.1, CSG0.3 และ CSG0.5 (รูปที่ 4.13) ที่มีการเปลี่ยนแปลงของค่า ΔE ในช่วง 6 ชั่วโมงแรกเท่ากับ 35.5 ± 2.1 , 34.3 ± 0.6 และ 33.9 ± 1.2 ตามลำดับ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าสูตรอื่น ๆ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสีจากไม่มีสีไปเป็นสีน้ำเงิน เกิดการเปลี่ยนแปลงของช่วงสีที่ชัดเจนกว่าการเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองไปเป็นสีเขียว ซึ่งเห็นได้ชัดในฟิล์มสูตร CSG20 และ CSG25 โดยมีการเปลี่ยนแปลงของค่า ΔE ในช่วง 6 ชั่วโมงแรกเท่ากับ 17.5 ± 1.4 และ 16.3 ± 1.1 ซึ่งน้อยกว่าฟิล์มสูตรอื่น ๆ

4.2.2 ผลของมอนต์มอริลโลไนต์

มอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินในกลุ่มสเม็คไทต์ที่มีอะลูมินาซิลิกาเป็นองค์ประกอบ โดยมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันเป็นชั้น ๆ มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถดูดความชื้นหรือน้ำได้ [67] และมีการวิจัยพบว่ามอนต์มอริลโลไนต์สามารถดูดซับเมทิลีนบลูได้ดี [68] ดังนั้นการเติมมอนต์มอริลโลไนต์จึงส่งผลให้ฟิล์มโคโตะซานมีความชอบน้ำมากยิ่งขึ้นและช่วยในการกระจายตัวของเมทิลีนบลูในฟิล์ม โดยสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์ในฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สามารถ

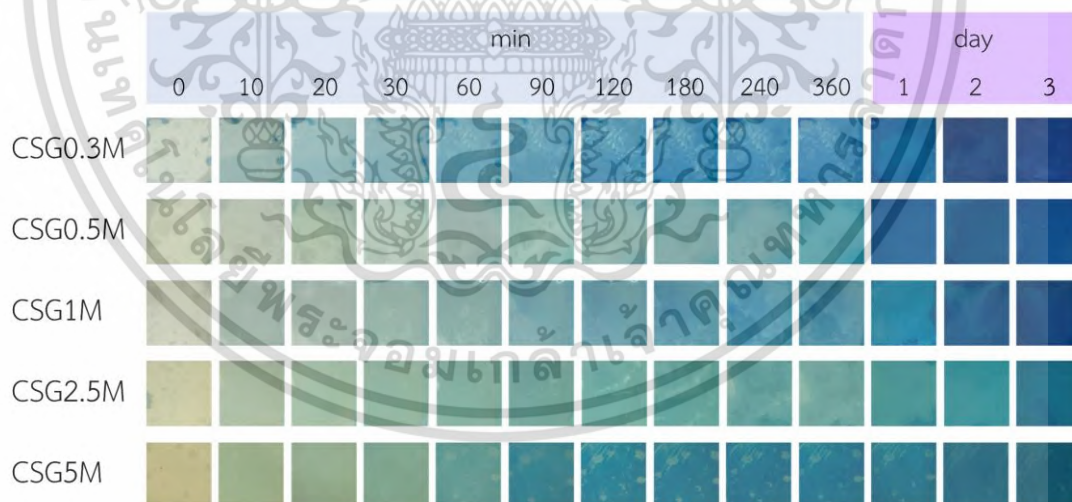
ตรวจสอบได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยพบว่าฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไคโตซานผสมมอนต์มอริลโลไนต์สูตร CSG0.3M มีลักษณะผิวเรียบสม่ำเสมอและไม่มีรูพรุนทั้งบริเวณพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม ดังรูปที่ 4.14 (ค-ง) ซึ่งมีลักษณะที่เหมือนกันกับฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานสูตร CSG0.3 ดังรูปที่ 4.14 (ก-ข) โดยจากรูปสัณฐานวิทยาของฟิล์มทั้งสองสูตรแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่ใส่เข้าไปในฟิล์ม นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบของมอนต์มอริลโลไนต์ (ซิลิกอน) ด้วยเทคนิค EDS พบว่ามีการกระจายตัวของซิลิกอนอย่างสม่ำเสมอทั้งบริเวณพื้นผิวและภาคตัดขวาง ซึ่งจะสังเกตเห็นได้จากจุดสีแดงที่กระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน ดังรูปที่ 4.14 (จ-ฉ)

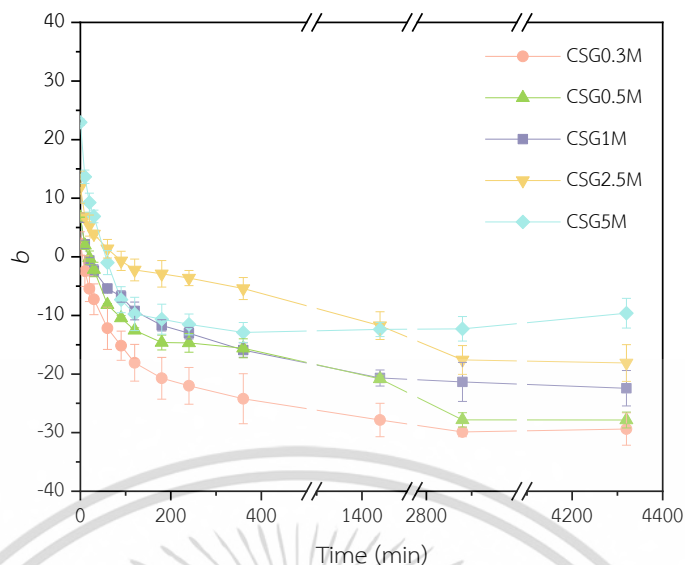


รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CSG0.3 (ก-ข) ฟิล์มสูตร CSG0.3M (ค-ง) และการมีอยู่ของซิลิกอน (Si) ธาตุองค์ประกอบของแร่ดินมอนต์มอริล-โลไนต์ (จ-ฉ) บริเวณพื้นผิวและภาคตัดขวาง

จากผลการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนของฟิล์มที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกันข้างต้น จึงเลือกฟิล์มบางสูตรที่มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจน ซึ่งได้แก่ฟิล์มสูตร CSG0.3, CSG0.5, CSG1, CSG2.5 และ CSG5 มาศึกษาผลการตอบสนองต่อออกซิเจนเมื่อเติมมอนต์มอริลโลไนต์ โดยจากรูปที่ 4.15 พบว่าฟิล์มสูตรที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนขึ้น ซึ่งสอดคล้องกันกับค่า b จากการวัดสีของฟิล์มในรูปที่ 4.16 ที่แสดงให้เห็นเส้นกราฟของฟิล์มเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนมีความชันมากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่า b ของฟิล์มที่สัมผัสกับออกซิเจนมาแล้วเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มสูตร CSG0.3 และ CSG0.3M มีค่า b เฉลี่ยเท่ากับ -6.8 ± 0.5 และ -12.2 ± 3.6 ฟิล์มสูตร CSG5 และ CSG5M มีค่า b เฉลี่ยเท่ากับ 14.9 ± 4.4 และ -1.0 ± 2.1 นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มสูตร CSG0.5M, CSG1M และ CSG2.5M กับฟิล์มสูตร CSG0.5, CSG1 และ CSG2.5 ก็พบว่าให้ผลเช่นเดียวกันกับฟิล์มสองสูตรข้างต้น กล่าวคือมีค่า b ที่เป็นลบมากกว่าฟิล์มสูตรที่ไม่ได้เติมมอนต์มอริลโลไนต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มสูตรที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนและเร็วกว่าฟิล์มสูตรที่ไม่ได้เติมมอนต์มอริลโลไนต์ โดย Mills และคณะ [69] ระบุไว้ว่าความชื้นเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันเปลี่ยนลิโคเมทิลินบลูไปเป็นเมทิลินบลูได้เร็วขึ้น โดยมอนต์มอริลโลไนต์มีความสามารถในการดูดความชื้นจึงส่งผลให้สีของฟิล์มสูตรที่มีมอนต์มอริลโลไนต์เปลี่ยนกลับมาเป็นสีน้ำเงินได้เร็วขึ้น

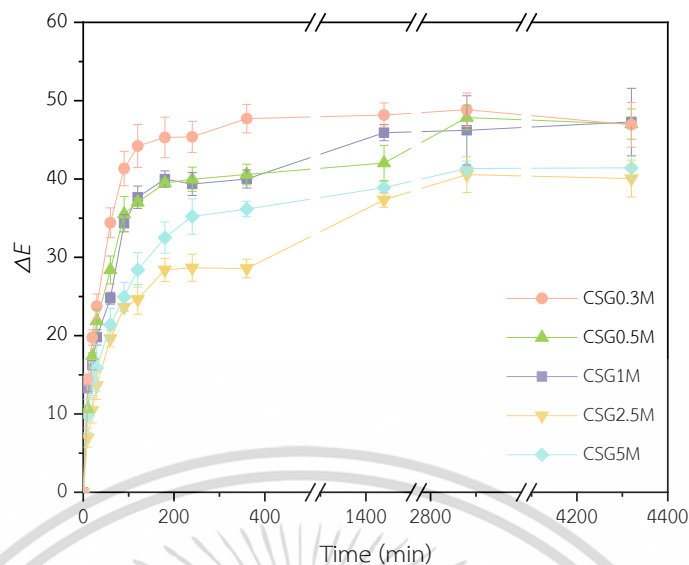


รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากโคโตซานผสมมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ



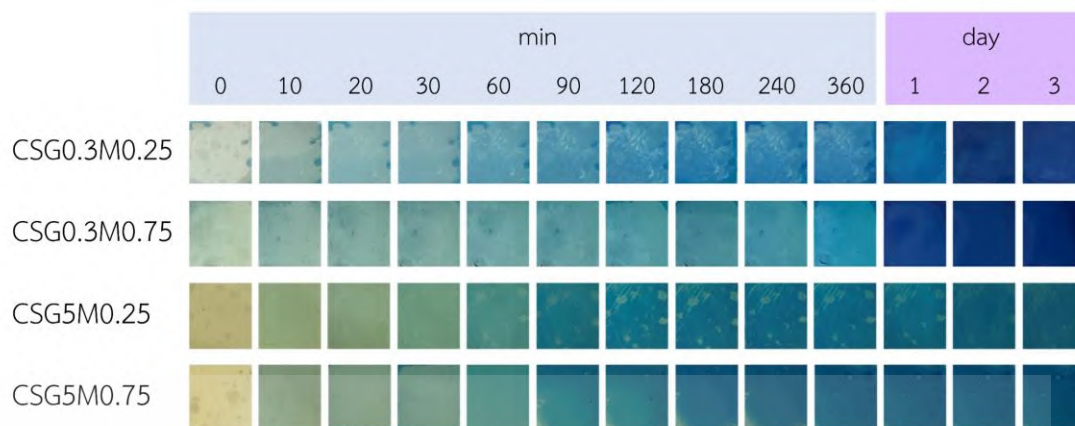
รูปที่ 4.16 ค่า b ของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานผสมมอนตม์อริลโลไนต์ที่มีปริมาณกลูโคสแตกต่างกัน เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

นอกจากนี้ค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CSG0.3M, CSG0.5M, CSG1M, CSG2.5M และ CSG5M ในรูปที่ 4.17 ที่แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของสีฟิล์มเริ่มต้นและสีฟิล์มเมื่อสัมผัสออกซิเจน โดยค่า ΔE ที่มากบ่งบอกถึงฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ซึ่งพบว่าฟิล์มสูตร CSG0.3M มีเส้นกราฟที่มีความชันมากที่สุด อย่างไรก็ตามพบว่าฟิล์มเริ่มต้นมีการเปลี่ยนแปลงของเมทิลีนบลูเป็นลิวโคเมทิลีนบลูที่ไม่สมบูรณ์ซึ่งเห็นได้จากบริเวณขอบของฟิล์มเริ่มต้นยังคงมีสีฟ้าอยู่ ดังรูปที่ 4.15 ส่วนฟิล์มสูตร CSG2.5M และ CSG5M มีสีฟิล์มเริ่มต้นที่ค่อนข้างเหลือง และมีการเปลี่ยนแปลงของค่า ΔE ที่น้อยกว่าฟิล์มสูตร CSG0.5M และ CSG1M ที่มีความชันในช่วงแรก รองลงมาจากสูตร CSG0.3M และเริ่มเข้าสู่สมดุลตั้งแต่ 6 ชั่วโมง โดยมีค่า ΔE เท่ากับ 40.6 ± 1.3 และ 40.0 ± 1.2 ซึ่งฟิล์มสูตร CSG1M มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนกว่าจึงถูกนำไปศึกษาผลของการใช้ไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในหัวข้อถัดไป

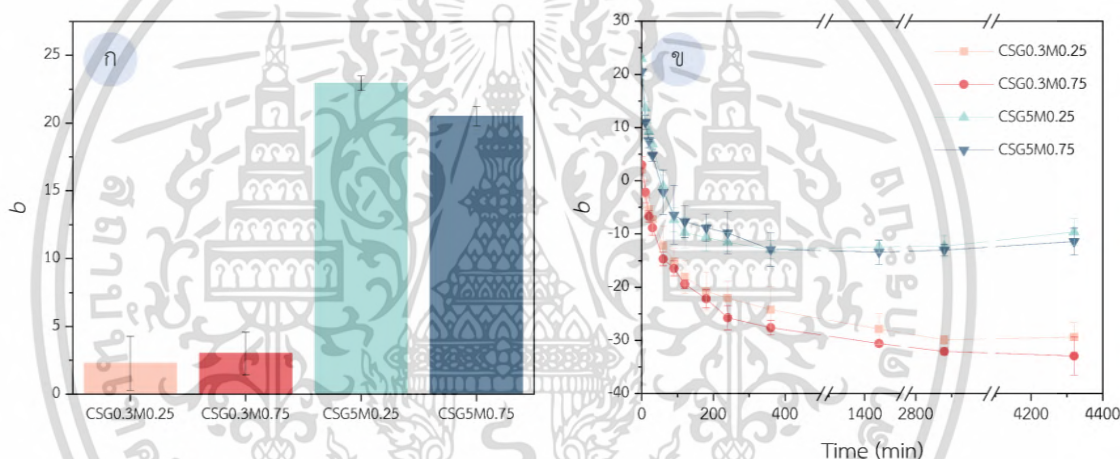


รูปที่ 4.17 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นจากโคโตนผสมมอนต์มอริลโลไนต์ก่อนสัมผัสกับออกซิเจนและเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

นอกจากนี้ยังทำการเพิ่มปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์จาก 0.25% เป็น 0.75% เพื่อศึกษาผลของปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์ที่เพิ่มขึ้น โดยเลือกเฉพาะฟิล์มสูตร CSG0.3 และ CSG5 ซึ่งเป็นสูตรที่มีกลุโคสน้อยและมากที่สุดที่มีการเปลี่ยนสีชัดเจนมาทดสอบ พบว่าฟิล์มสูตร CSG0.3M0.75 ยังคงมีสีฟิล์มเริ่มต้นเป็นสีฟ้าอยู่ เนื่องจากมอนต์มอริลโลไนต์มีประจุลบสามารถยึดจับกับเมทิลีนบลูที่มีประจุบวกได้ ดังนั้นการใส่มอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มมากขึ้น ในสูตรที่มีปริมาณกลุโคสน้อย อาจส่งผลให้กลุโคสไม่สามารถรีดิวซ์เมทิลีนบลูได้หมด นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25 และ CSG0.3M0.75 มีการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ไม่แตกต่างกันมาก เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ดังรูปที่ 4.18 และเมื่อพิจารณาค่า b ที่ได้จากการวัดสี ดังรูป 4.19 (ข) ก็พบว่าฟิล์มทั้งสองสูตรมีค่า b ที่ใกล้เคียงกัน โดยฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25 มีค่า b เฉลี่ยที่ 1 ชั่วโมงเท่ากับ -12.2 ± 3.6 และฟิล์มสูตร CSG0.3M0.75 มีค่า b เฉลี่ยเท่ากับ -14.7 ± 1.3 ส่วนฟิล์มสูตร CSG5M0.25 และ CSG5M0.75 ที่มีปริมาณกลุโคสมาก ก็มีค่า b เฉลี่ยที่ 1 ชั่วโมงใกล้เคียงกันเช่นเดียวกัน โดยมีค่าเท่ากับ -1.0 ± 2.1 และ -2.1 ± 4.2 ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่าการเติมมอนต์มอริลโลไนต์ 0.25% เพียงพอสำหรับการนำมาใช้เตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์



รูปที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25, CSG0.3M0.75, CSG5M0.25 และ CSG5M0.75 เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.19 (ก) ค่า b ของฟิล์มเริ่มต้นและ (ข) ค่า b ของฟิล์มสูตร CSG0.3M0.25, CSG0.3M0.75, CSG5M0.25 และ CSG5M0.75

4.2.3 ผลของการใช้โคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

จากผลของปริมาณกลูโคสและการเติมมอนต์มอริลโลไนต์จึงเลือกฟิล์มที่มีการเปลี่ยนสีที่ชัดเจนมาเพียงสูตรเดียวคือสูตร CSG1 เพื่อมาศึกษาผลของการใช้โคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน โดยตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มสูตร CDG1 มีค่าการละลายน้ำเท่ากับ $39.4 \pm 2.8\%$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์มสูตร CSG1 ($34.4 \pm 1.8\%$) เล็กน้อย เนื่องจากโคโตซานตอกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ตำแหน่งของหมู่อะมิโนในโคโตซาน ส่งผลให้หมู่อะมิโนที่สามารถเกิดการเชื่อมโยงกับกลูโคสลดลง อีกทั้งความสามารถในการละลายน้ำของ CD ($79.6 \pm 0.9\%$) ที่สูงกว่า CS ($77.7 \pm 1.8\%$) เล็กน้อย จึงทำให้ฟิล์มสูตร CDG1 ละลายน้ำได้มากกว่าฟิล์มสูตร CSG1 เมื่อเพิ่มปริมาณกลูโคสเป็น

5% ในฟิล์มสูตร CDG5 ส่งผลให้ฟิล์มมีค่าการละลายน้ำที่ลดลง ซึ่งให้ผลคล้ายกับการเพิ่มปริมาณเอกสารนี้เป็นเอกสารที่งานวิจัยสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลูโคสในฟิล์มไคโตซาน แต่ค่าการละลายน้ำของฟิล์มสูตร CDG5 ที่ลดลงนั้นไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับฟิล์มสูตร CDG1 และมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มจากไคโตซานสูตร CSG0.1-CSG1 (ตารางที่ 4.1) นอกจากนี้เมื่อพัฒนาฟิล์มสูตร CDG1 โดยการเติมมอนต์มอริลโลไนต์ พบว่าค่าการละลายน้ำของฟิล์มสูตรที่มีการเติมมอนต์มอริลโลไนต์ (CDG1M) มีค่าเท่ากับ $49.2 \pm 2.9\%$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์มสูตร CDG1 (ไม่มีมอนต์มอริลโลไนต์) เนื่องจากมอนต์มอริลโลไนต์มีความชอบน้ำ ส่งผลให้ฟิล์มที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์เกิดการบวมตัวและละลายออกได้ง่ายจึงมีค่าการละลายน้ำที่สูงกว่าสูตรที่ไม่ได้เติมมอนต์มอริลโลไนต์

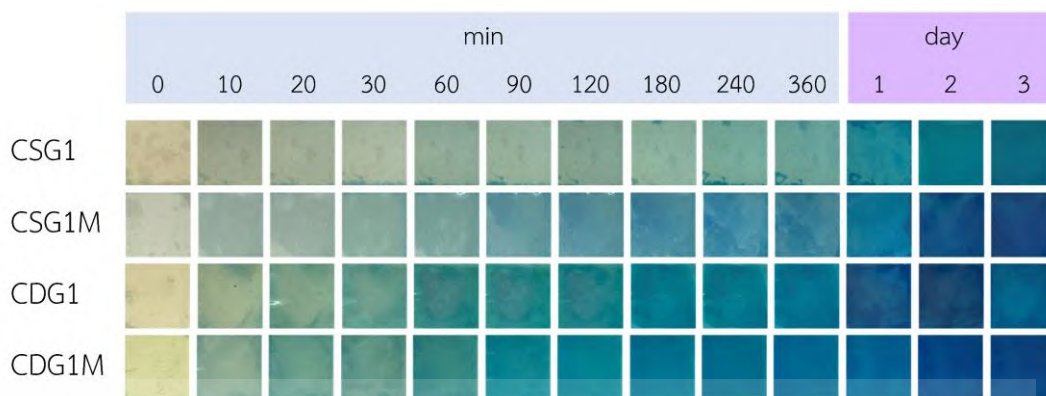
ตารางที่ 4.2 ค่าการละลายน้ำของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์จากไคโตซานต่อกึ่งด้วยเบต้าไซโคล-เดกซ์ทริน

สูตรฟิล์ม	Water solubility (%)
CD	79.6 ± 0.9^a
CDG1	39.4 ± 2.8^c
CDG5	36.2 ± 3.7^{cd}
CDG1M	49.2 ± 2.9^b

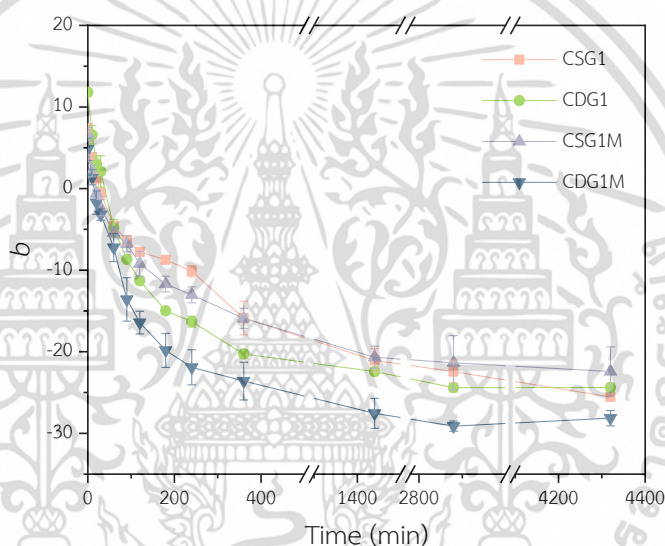
หมายเหตุ : ^{a,b,c,d} ตัวอักษรที่ต่างกันแสดงถึงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

จากการทดสอบการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มสูตร CDG1 และ CDG1M เทียบกับฟิล์มสูตร CSG1 และ CSG1M ดังรูปที่ 4.20 พบว่าฟิล์มสูตร CDG1 เมื่อสัมผัสด้วยตาเปล่ามีการเปลี่ยนแปลงของสีหลังจากสัมผัสกับออกซิเจนไปเป็นสีน้ำเงินที่เข้มกว่าฟิล์มสูตร CSG1 นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มสูตร CDG1M (สูตรที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์เหมือนกันกับฟิล์มสูตร CSG1M) ก็พบว่ามีการเปลี่ยนไปเป็นสีน้ำเงินที่เข้มกว่าฟิล์มสูตร CSG1M เช่นเดียวกัน เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินในฟิล์มสูตร CDG1 และ CDG1M จะเพิ่มความชอบน้ำให้กับฟิล์ม ส่งผลให้เกิดการออกซิไดซ์เปลี่ยนลิควิโคเมทิลีนบลูมาเป็นเมทิลีนบลูได้เร็วขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบค่า b ที่ได้จากการวัดสีของฟิล์มทั้ง 4 สูตรพบว่าค่า b มีค่าลดลงเมื่อสัมผัสกับออกซิเจน ดังรูปที่ 4.21 โดยฟิล์มสูตร CDG1 มีค่า b ที่ 6 ชั่วโมงเท่ากับ -20.3 ± 0.5 ซึ่งมีค่าติดลบมากกว่าฟิล์มสูตร CSG1 ที่มีค่า b เท่ากับ -15.8 ± 2.0 และฟิล์มสูตร CDG1M มีค่า b ที่ติดลบมากกว่าฟิล์มสูตร CDG1 (-20.3 ± 0.5) โดยมีค่า b เท่ากับ -23.6 ± 2.3 ดังนั้นฟิล์มสูตร CDG1M ที่ใช้ไคโตซานต่อกึ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินและมีการเติมมอนต์มอริลโลไนต์ จะมีค่า b ที่ติดลบมากกว่าสูตรอื่น จึงทำให้สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเป็นเฉดสีน้ำเงินได้ชัดเจนกว่าสูตรที่ใช้ไคโตซานหรือเติมมอนต์มอริลโลไนต์เพียงอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



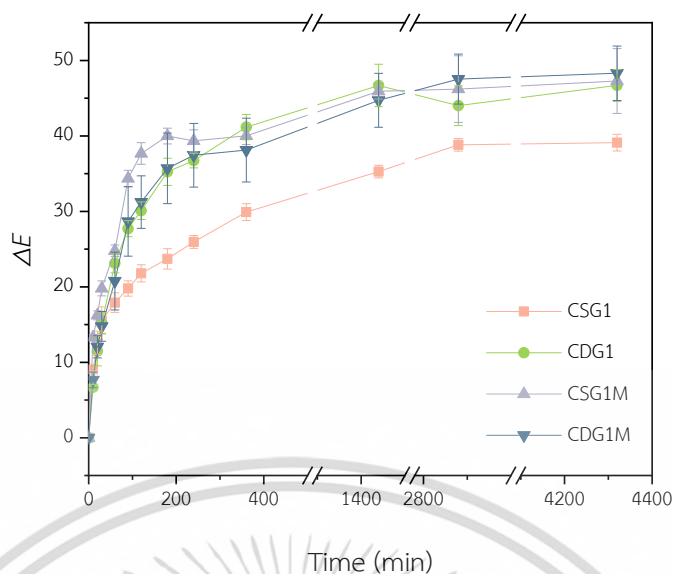
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.21 ค่า b ของฟิล์มสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

ส่วนค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M ในรูปที่ 4.22 แสดงให้เห็นค่า ΔE ที่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปของฟิล์มสูตร CSG1 บ่งบอกถึงสีของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจนนานขึ้น ในขณะที่ฟิล์มสูตร CSG1M, CDG1 และ CDG1M มีค่า ΔE ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเริ่มคงที่เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนไปแล้ว 1 วัน โดยเป็นการบ่งบอกว่าฟิล์มทั้ง 3 สูตรนี้มีการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว ซึ่งสอดคล้องกันกับการลดลงของค่า b ในรูปที่ 4.21 ดังนั้นการใช้โคโตนตอกึงด้วยเบต้าไฮโคลเดกซ์ทรินและการเติมมอนตมอริลโลไนต์ลงในฟิล์มจึงช่วยให้ฟิล์มที่สัมผัสกับออกซิเจนกลับมามีสีน้ำเงินเร็วขึ้น จึงได้ทำการเลือกฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M ในการศึกษาต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



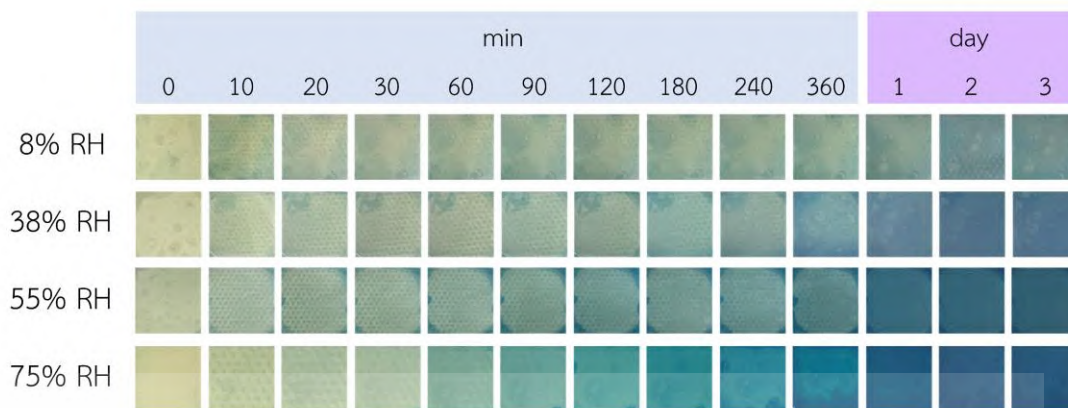
รูปที่ 4.22 ค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นสูตร CSG1, CSG1M, CDG1 และ CDG1M และเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ

4.3 การศึกษาผลของความชื้นที่มีต่อการตอบสนองของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

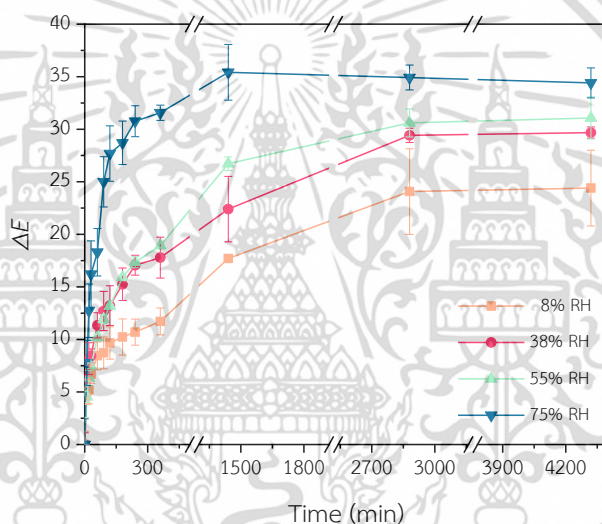
จากการศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M ภายใต้สภาวะความชื้นต่าง ๆ ทำให้ทราบว่าฟิล์มสูตร CDG1M มีการเปลี่ยนแปลงสีภายใต้สภาวะความชื้นต่าง ๆ ที่แตกต่างกัน (รูปที่ 4.23) กล่าวคือที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่ำ เช่น 8% มีการเพิ่มขึ้นของสีฟ้าอ่อน ๆ แม้ฟิล์มจะสัมผัสกับออกซิเจนไปแล้ว 1 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังมีการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มไปเป็นสีน้ำเงินอ่อนเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนไปแล้ว 3 วัน ส่วนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 38% พบว่าช่วงแรกของการเปลี่ยนสีของฟิล์มคล้ายกับที่ความชื้นสัมพัทธ์ 8% แต่เมื่อเวลาในการสัมผัสกับออกซิเจนผ่านไป 6 ชั่วโมง สีของฟิล์มที่ความชื้นสัมพัทธ์ 38% เข้มขึ้น โดยที่ความชื้นสัมพัทธ์ 55% ให้ผลการตอบสนองต่อออกซิเจนที่คล้ายกันกับที่ความชื้นสัมพัทธ์ 38% อย่างไรก็ตามที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% พบว่าฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนเมื่อเวลาในการสัมผัสกับออกซิเจนผ่านไป 1 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากความชื้นส่งผลให้ฟิล์มไคโตซานมีอัตราการแพร่ผ่านของแก๊สออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้น [70] นอกจากนี้ยังมีการวิจัยที่กล่าวว่าน้ำเป็นตัวแปรสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิโกลิโนบลู [71] ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีไปเป็นสีน้ำเงินของเมทิลินบลูเร็วขึ้น โดยมีการวัดค่าความแตกต่างระหว่างสีของฟิล์มเริ่มต้นกับสีของฟิล์มที่เวลาต่าง ๆ (รูปที่ 4.24) และพบว่าเมื่อฟิล์มสัมผัสกับออกซิเจนภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ 8% มีการเพิ่มขึ้นของค่า ΔE เพียงเล็กน้อยหรือเท่ากับ 11.7 ± 1.2 แม้เวลาจะสัมผัสกับออกซิเจนมาแล้ว 6 ชั่วโมง ส่วนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 38%, 55% และ 75% มีค่า ΔE ที่ 6 ชั่วโมง

เท่ากับ 17.8 ± 2.0 , 18.9 ± 0.2 และ 31.5 ± 0.7 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ความชื้นสัมพัทธ์แตกต่างกัน ณ เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.24 ค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 8%, 38%, 55% และ 75%

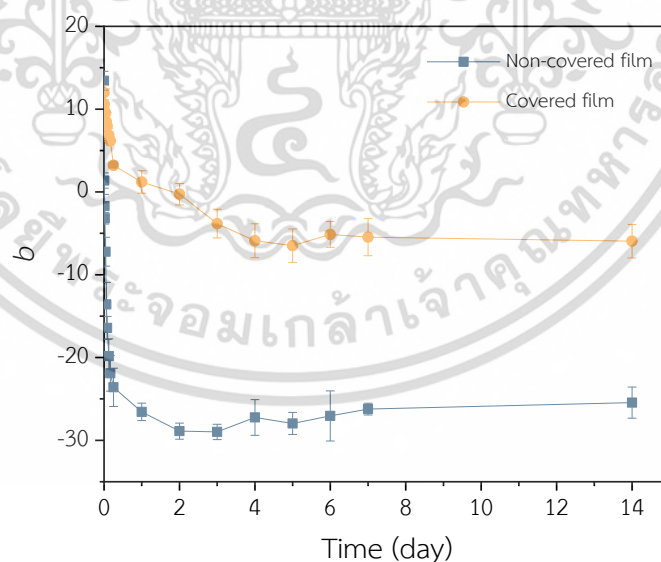
4.4 การศึกษาผลของการห่อหุ้มฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ด้วยฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต

ออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่ใช้เมทิลินบลูถูกพัฒนาให้อยู่รูปแบบต่าง ๆ เช่น หมึก และฟิล์ม เพื่อให้สามารถใช้ร่วมกับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ได้ แต่ฟิล์มบรรจุภัณฑ์โดยส่วนใหญ่จะมีค่าการซึมผ่านของออกซิเจนที่ต่ำ ส่งผลต่อเวลาในการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M ที่ประกบปิดด้วยแผ่นฟิล์ม PET ทั้งสองด้าน โดยผลการเปลี่ยนแปลงสีแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.25 พบว่าฟิล์มที่ปิดด้วย PET จะเปลี่ยนสีกลับมาเป็นสีน้ำเงินได้ช้ากว่าฟิล์มที่สัมผัสกับอากาศโดยตรง โดยค่า b ของฟิล์มที่ปิดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PET หลังสัมผัสกับอากาศเป็นเวลา 1 วัน (รูปที่ 4.26) จะมีค่าเท่ากับ 1.2 ± 1.3 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มที่สัมผัสกับอากาศโดยตรง หลังจากผ่านไป 10 นาที (1.4 ± 0.9) นอกจากนี้แม้ฟิล์มจะสัมผัสกับอากาศเป็นเวลา 14 วัน ค่า b ของฟิล์มที่ปิด PET จะมีค่าเท่ากับ -5.9 ± 2.0 ซึ่งใกล้เคียงกับฟิล์มที่สัมผัสอากาศโดยตรงเป็นเวลา 60 นาที (-7.2 ± 1.7) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากแผ่นพลาสติก PET มีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของออกซิเจนและความชื้น โดยมีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนที่เข้าหรือประมาณ $0.42\text{--}0.17 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ส่งผลให้ฟิล์มเปลี่ยนกลับมาเป็นสีน้ำเงินได้ช้าลง โดยแผ่น PET มักขึ้นรูปหลายชั้นร่วมกับฟิล์มพอลิเมอร์อื่น ๆ เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ที่ป้องกันการซึมผ่านของออกซิเจน เพิ่มความสามารถในการพิมพ์ ทำให้ง่ายต่อการฉีกและปรับปรุงความสามารถในการซีล ดังนั้นสีของฟิล์มจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินก็ต่อเมื่อบรรจุภัณฑ์ที่มีฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์มีการรั่วไหลของอากาศภายนอกเข้าไป



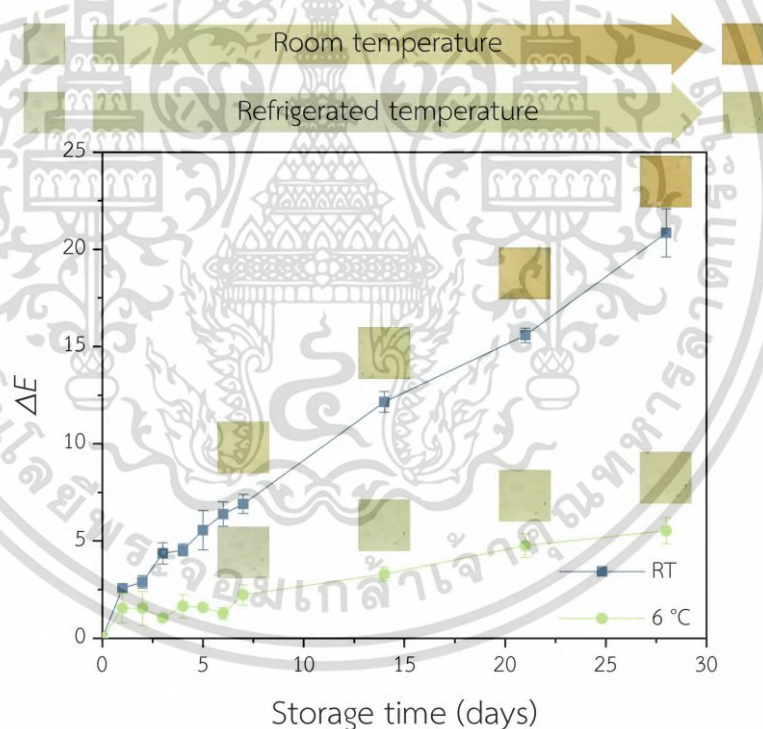
รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศโดยตรงเทียบกับหุ้มด้วยฟิล์ม PET



รูปที่ 4.26 ค่า b ของฟิล์มสูตร CDG1M เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศโดยตรงเทียบกับหุ้มด้วยฟิล์ม PET

4.5 เสถียรภาพของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

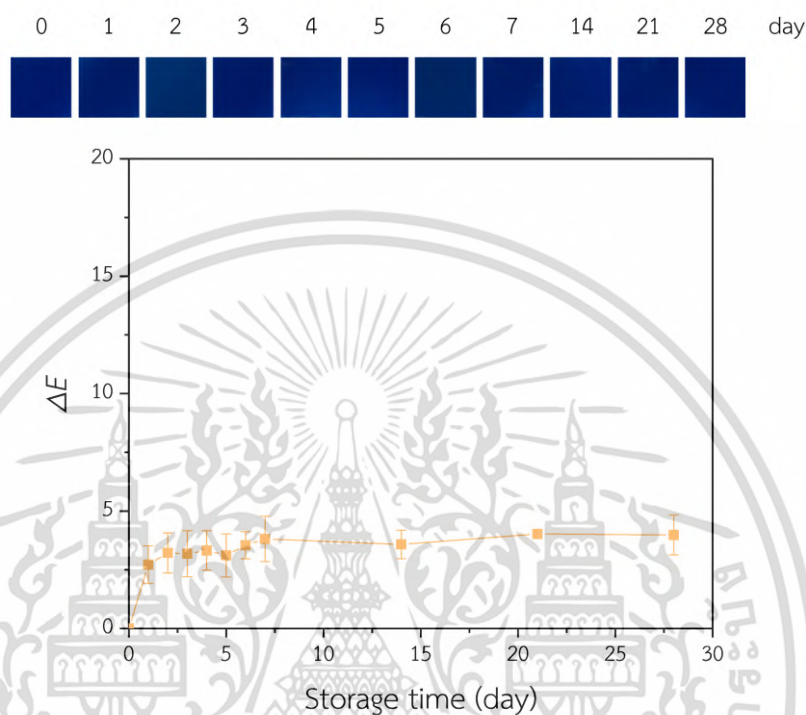
เสถียรภาพของฟิล์มเริ่มต้นภายใต้สภาวะการเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้อง (26 ± 1 °C) และอุณหภูมิตู้เย็น (6 ± 1 °C) ดังรูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นสีของฟิล์มเริ่มต้นและค่า ΔE โดยค่า ΔE ของฟิล์มที่เก็บรักษาที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่า 5 ภายในเวลา 5 วัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสีของฟิล์มเริ่มต้นมีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดด้วยตาเปล่า ส่วนที่อุณหภูมิตู้เย็นค่า ΔE ของฟิล์มเริ่มต้นจะมีค่าต่ำกว่า 5 ถึงแม้ว่าจะมีระยะเวลาในการเก็บมาแล้ว 21 วัน โดยพบว่าฟิล์มมีการเปลี่ยนสีเป็นเฉดสีเหลืองซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเมลลาร์ดโดยอัตราในการเกิดปฏิกิริยารับกับอุณหภูมิและระยะเวลาในการเก็บรักษา การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มเริ่มต้นไปเป็นสีเหลืองนี้เป็นสิ่งที่ไม่พึงประสงค์ ดังนั้นฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์นี้จึงเหมาะสำหรับการใช้ในบรรจุภัณฑ์ดัดแปลงบรรยากาศ (Modified atmosphere packaging : MAP) ของผลิตภัณฑ์อาหารที่ต้องเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เนื้อสัตว์ที่ผ่านการปรุงและผลิตภัณฑ์อาหารสำเร็จรูป



รูปที่ 4.27 ค่า ΔE ของฟิล์มเริ่มต้นสูตร CDG1M ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิตู้เย็น

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M ภายหลังจากการขึ้นรูปเป็นฟิล์ม โดยนำฟิล์มมาเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ (6 ± 1 °C) เป็นเวลา 28 วัน เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม ซึ่งจากรูปที่ 4.28 พบว่าฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงของค่า ΔE ที่น้อยกว่า 5 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตลอดระยะเวลาในการเก็บรักษา 28 วัน ซึ่งหมายความว่าฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงสีที่น้อยมาก โดยไม่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า แสดงถึงอายุการจัดเก็บของฟิล์มที่ยังไม่เปลี่ยนให้อยู่ในรูปไม่มีสีเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 28 วัน ภายใต้สภาวะการจัดเก็บที่เหมาะสม



รูปที่ 4.28 ค่า ΔE ของฟิล์มสูตร CDG1M ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิตู้เย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ผ่านกระบวนการหล่อขึ้นรูปจากสารละลาย โดยใช้ฐานฟิล์มจากพอลิเมอร์ธรรมชาติ ซึ่งได้แก่ ไคโตซาน และไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน โดยมีมอนต์มอริลโลไนต์เป็นสารช่วยกระจายตัวและช่วยดูดซับความชื้น ผสมร่วมกับเมทิลีนบลู ซึ่งทำหน้าที่เป็นออกซิเจนอินดิเคเตอร์และกลูโคสทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์เมทิลีนบลูให้เปลี่ยนรูปเป็นลิวโคเมทิลีนบลู (ไม่มีสี) ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน โดยลิวโคเมทิลีนบลูในฟิล์มจะเปลี่ยนกลับมาเป็นเมทิลีนบลู (สีน้ำเงิน) อีกครั้งก็ต่อเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โครงสร้างทางเคมีของไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่สังเคราะห์ได้ตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR และหาปริมาณของเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อกิ่งบนไคโตซานด้วยวิธี Phenol-sulfuric acid โดยฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลิวโคเมทิลีนบลูเป็นเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดที่ส่งผลต่อการเชื่อมโยงฟิล์มด้วยเทคนิค FTIR และทดสอบการละลายน้ำ ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยเทคนิค SEM ศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจนภายใต้สภาวะความชื้นที่แตกต่างกันและการห่อหุ้มด้วยฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต รวมไปถึงการศึกษาเสถียรภาพในการเก็บรักษาโดยการวัดสี ซึ่งมีผลการทดสอบดังต่อไปนี้

- การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของไคโตซานต่อกิ่งด้วยเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีพีคที่ตำแหน่ง 944 cm^{-1} และ 897 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นที่ตำแหน่ง α -pyranyl ของ β -CD และ β -pyranyl ของ CS และไม่พบพีคที่ตำแหน่ง 838 cm^{-1} และ 816 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบ bending ของ C=C ในอะโรมาติกของหมู่อะมิโน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสามารถต่อกิ่งเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินได้สำเร็จ และไม่พบหมู่อะมิโนตกค้าง นอกจากนี้ยังหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ต่อกิ่งด้วยวิธี Phenol-sulfuric acid พบว่ามีเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินเท่ากับ 30.4 ± 0.8 ไมโครโมลต่อกรัม โดยวิธี Phenol-sulfuric acid นี้เป็นการหาปริมาณเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินที่ไม่ถูกรบกวนด้วยไคโตซาน และยังเป็นวิธีการหาปริมาณและคุณภาพ

- การตรวจสอบการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์

การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สามารถตรวจสอบได้ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตรซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของเมทิลินบลู และการวัดค่าสี โดยฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์แต่ละสูตรมีการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่แตกต่างกันขึ้นกับปริมาณกลูโคส การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ และองค์ประกอบของเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน

จากการปรับเปลี่ยนปริมาณกลูโคสซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าฟิล์มไคโตซานสูตร CSG0.1-2.5 มีการเปลี่ยนแปลงสีเป็นเฉดสีน้ำเงินเมื่อสัมผัสกับออกซิเจน ส่วนฟิล์มสูตร CSG5-25 (5-25%) ที่มีปริมาณกลูโคสมากกว่า มีการเปลี่ยนแปลงสีเป็นสีเขียว เนื่องจากปริมาณกลูโคสที่มากส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดมากขึ้น จึงทำให้ฟิล์มเริ่มต้นมีสีเหลือง อีกทั้งยังทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันของฟิล์ม ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มมีค่าการละลายน้ำแม้อยู่ในสภาวะกรดลดลง โดยการเกิดปฏิกิริยาเมลลาร์ดสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งพบว่า intensity ของพีคที่ตำแหน่ง 1550 cm^{-1} ของหมู่อะมิโนลดลง เนื่องจากหมู่อะมิโนเกิดการเชื่อมโยงกับหมู่ไฮดรอกซิลของกลูโคส

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มสูตร CSG0.3 และ CSG0.3M พบว่าฟิล์มทั้งสองสูตรมีผิวเรียบ ไม่มีรูพรุน แสดงถึงความเข้ากันได้ขององค์ประกอบต่าง ๆ และฟิล์มสูตร CSG0.3M มีการกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์อย่างสม่ำเสมอ โดยฟิล์มสูตรที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์มีการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ชัดเจนกว่าฟิล์มสูตรที่ไม่มีมอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากความสามารถในการดูดความชื้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ส่งผลให้การซึมผ่านออกซิเจนของฟิล์มไคโตซานเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์จึงมีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มสูตร CDG1 กับ CSG1 พบว่าฟิล์มสูตร CDG1 มีการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ชัดเจนกว่าฟิล์มสูตร CSG1 เนื่องจากเบต้าไซโคลเดกซ์ทรินมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมากจึงทำให้ฟิล์มมีความชอบน้ำมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการออกซิไดซ์เปลี่ยนลิควิโคเมทิลินบลูมาเป็นเมทิลินบลูได้เร็วขึ้น โดยฟิล์มสูตร CDG1M ที่มีทั้งมอนต์มอริลโลไนต์และเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนชัดเจนที่สุด

- การตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มภายใต้ความชื้นที่แตกต่างกัน

จากการทดสอบการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มสูตร CDG1M ภายใต้สภาวะความชื้นที่แตกต่างกันพบว่าฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงสีและค่า ΔE อย่างรวดเร็วเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% และมีการเปลี่ยนแปลงที่ลดลงเมื่อความชื้นสัมพัทธ์ลดลงเป็น 55%, 32% และ 8% ตามลำดับ เนื่องจากความชื้นที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนของฟิล์มไคโตซานเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีน้ำเงินของเมทิลีนบลูเร็วขึ้น

- การตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มที่ห่อหุ้มด้วยแผ่นพลาสติกพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต

จากการตอบสนองต่อออกซิเจนของฟิล์มสูตร CDG1M ที่ถูกปิดด้วยแผ่นพลาสติก PET ทั้งสองด้าน พบว่าฟิล์มมีการตอบสนองต่อออกซิเจนที่ช้าลงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มสูตรเดียวกันที่ไม่ได้ปิด PET เนื่องจาก PET มีการซึมผ่านของออกซิเจนที่ต่ำ ส่งผลให้มีปริมาณออกซิเจนที่สามารถเข้าไปออกซิไดซ์ลิควิโดเมทิลีนบลูน้อย ดังนั้นจึงมีการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มที่ช้าลง

- เสถียรภาพของฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

จากการทดสอบจัดเก็บฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์สูตร CDG1M เป็นระยะเวลา 28 วัน ภายใต้อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิตู้เย็น พบว่าฟิล์มที่เก็บที่อุณหภูมิตู้เย็นมีการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มที่ไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โดยมีค่า ΔE ที่น้อยกว่า 5 เมื่อมีการเก็บฟิล์มผ่านไป 21 วัน ส่วนฟิล์มที่เก็บที่อุณหภูมิห้องแม้จะมีระยะเวลาในการเก็บเพียง 5 วัน กลับแสดงให้เห็นสีเหลืองที่ไม่พึงประสงค์ (ค่า ΔE มากกว่า 5) นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ยังไม่เปลี่ยนให้อยู่ในรูปที่ไม่มีสีมีการเปลี่ยนแปลงของค่า ΔE ที่น้อยกว่า 5 เช่นกันเมื่อเก็บในอุณหภูมิต่ำ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์มีเสถียรภาพที่ดีเมื่อเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เลือกใช้ตัวรีดิวซ์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับไคโตซาน เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดสีไม่พึงประสงค์
2. นำฟิล์มออกซิเจนอินดิเคเตอร์ที่เตรียมได้ไปทดสอบการใช้งานในบรรจุภัณฑ์จริง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Allen, J.R. 2003. "pH Electrodes, Ion-Selective Electrodes, and Oxygen Sensors: Electrochemical Sensors Used in the Medical Field." *Laboratory Medicine*. 34(7): 544-547.
- [2] Wilhelm, S. and Wolfbeis, O.S. 2011. "Irreversible sensing of oxygen ingress." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 153(1): 199-204.
- [3] Wang, X.D. and Wolfbeis, O.S. 2014. "Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications." *Chemical Society Reviews*. 43(10): 3666-3761.
- [4] Kadokawa, J.-i. Izawa, H. Ohta, T. Wakizono, S. and Yamamoto, K. 2011. "Photo-Induced Reduction Reaction of Methylene Blue in an Ionic Liquid." *International Journal of Organic Chemistry*. 01(4): 158-161.
- [5] Dutra Resem Brizio, A.P. 2016. "Use of Indicators in Intelligent Food Packaging." *Reference Module in Food Science*.
- [6] Company, I.A.M. and Division, O.A. 2019. Oxygen Indicator. [Online]. Available: <https://www.mgc.co.jp/eng/products/sc/ageless-eye.html>.
- [7] Huang, S. Li, H. Wang, Y. Liu, X. Li, H. Zhan, Z. Jia, L. and Chen, L. 2018. "Monitoring of Oxygen Using Colorimetric Indicator Based on Graphene/TiO₂ Composite with First-order Kinetics of Methylene Blue for Modified Atmosphere Packaging." *Packaging Technology and Science*. 31(9): 575-584.
- [8] Cavallo, J.A. Strumia, M.C. and Gomez, C.G. 2014. "Preparation of a milk spoilage indicator adsorbed to a modified polypropylene film as an attempt to build a smart packaging." *Journal of Food Engineering*. 136: 48-55.
- [9] Whiteley, H.R. and Ordal, E.J. 1955. "The reduction of methylene blue by hydrogenase." *Journal of bacteriology*. 70(5): 608-613.
- [10] Ohno, T. and Lichtin, N.N. 1980. "Electron transfer in the quenching of triplet methylene blue by complexes of iron(II)." *Journal of the American Chemical Society*. 102(14): 4636-4643.
- [11] Abramson, H.A. and Taylor, I.R. 1936. "The Reduction of Some Adsorbed Oxidation-Reduction Indicators." *The Journal of Physical Chemistry*. 40(4): 519-521.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Mowry, S. and Ogren, P.J. 1999. "Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid." *Journal of Chemical Education*. 76(7): 970.
- [13] Dutton, F.B. 1960. "Methylene blue - Reduction and oxidation." *Journal of Chemical Education*. 37(12): 799.
- [14] Wang, W. Ye, M. He, L. and Yin, Y. 2014. "Nanocrystalline TiO(2)-catalyzed photoreversible color switching." *Nano Letters*. 14(3): 1681-1686.
- [15] Mills, A. and Hazafy, D. 2008. "A solvent-based intelligence ink for oxygen." *Analyst*. 133(2): 213-8.
- [16] Ye, M. Qian, C. Sun, W. He, L. Jia, J. Dong, Y. and Zhou, W. 2016. "Dye colour switching by hydride-terminated silicon particles and its application as an oxygen indicator." *Journal of Materials Chemistry C*. 4(20): 4577-4583.
- [17] Galagan, Y. Hsu, S.-H. and Su, W.-F. 2010. "Monitoring time and temperature by methylene blue containing polyacrylate film." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 144(1): 49-55.
- [18] Galagan, Y. and Su, W.-F. 2008. "Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 195(2-3): 378-383.
- [19] Sumitani, M. Takagi, S. Tanamura, Y. and Inoue, H. 2004. "Oxygen Indicator Composed of an Organic/Inorganic Hybrid Compound of Methylene Blue, Reductant, Surfactant and Saponite." *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*. 20(8): 1153-1157.
- [20] Lee, S.-K. Sheridan, M. and Mills, A. 2005. "Novel UV-Activated Colorimetric Oxygen Indicator." *Chemistry of Materials*. 17(10): 2744-2751.
- [21] Matsuzawa, Y. Tamura, S.-i. Matsuzawa, N. and Ata, M. 1994. "Light stability of a β -cyclodextrin inclusion complex of a cyanine dye." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 90(23): 3517-3520.
- [22] Martel, B. Devassine, M. grégorio, C. Weltrowski, M. Bourdonneau, M. and Morcellet, M. 2001. "Preparation and sorption properties of a β -cyclodextrin-linked chitosan derivative." *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*. 39(1): 169-176.
- [23] Bezerra, F.M. Lis, M.J. Firmino, H.B. Dias da Silva, J.G. Curto Valle, R.d.C.S. Borges Valle, J.A. Scacchetti, F.A.P. and Tessaro, A.L. 2020. "The Role of β -Cyclodextrin in the Textile Industry—Review." *Molecules*. 25(16): 3624.

- [24] Jiang, H.-L. Lin, J.-C. Hai, W. Tan, H.-W. Luo, Y.-W. Xie, X.-L. Cao, Y. and He, F.-A. 2019. "A novel crosslinked β -cyclodextrin-based polymer for removing methylene blue from water with high efficiency." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 560(59-68).
- [25] Raha, S. Ivanov, I. Quazi, N.H. and Bhattacharya, S.N. 2009. "Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix." *Applied Clay Science*. 42(3): 661-666.
- [26] ภาณิศา หาญพัฒน์นันท์. 2015. การประยุกต์ใช้เซนเซอร์สำหรับอุปกรณ์ในการตรวจวิเคราะห์ทดสอบ. [Online]. Available: <http://horizon.sti.or.th/node/53>.
- [27] Unit, P.I.I. 2019. วัตถุอันตรายออกซิเจน. [Online]. Available: https://packaging.oie.go.th/new/check_session.php?cate=3&filename=9740853621.pdf
- [28] Lobnik, A. Turel, M. and Korent, P. 2012. **Optical Chemical Sensors: Design and Applications.**
- [29] Mills, A. 2005. "Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food." *Chemical Society Reviews*. 34(12): 1003-1011.
- [30] Rajchakit, U. and Limpanuparb, T. 2016. "Rapid Blue Bottle Experiment: Autoxidation of Benzoin Catalyzed by Redox Indicators." *Journal of Chemical Education*. 93(8): 1490-1494.
- [31] พัฒนศักดิ์ แดงบุตรดี, ขนิษฐา แก้วอิน, รวิรินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิทย์ ปิยะมั่งคณา. 2557. "การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้เกล็ดแบบตรึงในคอลัมน์." *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*. 24(2): 398-408.
- [32] ชำนาญ ราษฎร์. 2544. "การศึกษาสมบัติทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์." *วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์*.
- [33] สุขใจ สิงสาร. 2557. "การสกัดและวิเคราะห์ปริมาณเบต้าแคโรทีนด้วยเทคนิคทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีร่วมกับโปรแกรมวิเคราะห์ภาพและการศึกษาอันดับปฏิกิริยา blue bottle." *วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร*.
- [34] ปาณิสรา มลิณทานุช. 2559. "การพัฒนาตัวตรวจวัดคอปเปอร์ไอออนจากอนุพันธ์โรดามีนและพอลิเมอร์ชีวภาพ." *วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุและสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์*.

- [35] กันตวัฒน์ หมดสุเรน. 2555. "การเตรียมและการทดสอบของฟิล์มนาโนคอมพอสิตชีวภาพจากไคโตซานและไฮดรอกซีอะพาไทต์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [36] Consumer Goods Intelligence Pte Ltd. 2019. Seafood By-Products could generate US\$5 billion more for the Industry. [Online]. Available: <https://www.asiafoodbeverages.com/Data-bank/5689>.
- [37] Spring new. 2018. สุดยอดไอเดีย! คุณลุงอนุรักษ์พลังงาน นำเปลือกปูมาทำเป็นก๊าซหุงต้ม. [Online]. Available: <https://www.springnews.co.th/thailand/343388>.
- [38] สมปรารถนา วินิจัย, สัมฤทธิ์ กาญจนจิตร และอารียา บุตรฤทธิ์. 2556. "ประสิทธิภาพในการกำจัดน้ำมันและไขมันของน้ำเสียจากโรงอาหารโดยใช้ไคโตซานจากเปลือกกุ้ง." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรธรรมชาติ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร.
- [39] วิศรุต ม่วงรักษ์. 2560. "การจัดสีย้อมในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมกระดาษให้เจ้้าโดยการดูดซับบนคอมพอสิตแร่ดิน-ไคโตซาน." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [40] ศรัณญา พันปี. 2553. "การกักเก็บน้ำมันตะไคร้ด้วยไซโคลเด็กซ์ทรินโดยวิธีการอบแห้งแบบพ่นฝอย." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [41] Crini, G. Fourmentin, S. Fenyvesi, É. Torri, G. Fourmentin, M. and Morin-Crini, N. 2018. **Fundamentals and Applications of Cyclodextrins**. Cham: Springer International Publishing.
- [42] ลักษณะ ใจสัตย์. 2559. "การขยายขนาดการสังเคราะห์ควอเทอร์ไนซ์ไซโคลเด็กซ์ทรินเชื่อมไคโตซาน." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [43] Astray, G. Gonzalez-Barreiro, C. Mejuto, J. Rial-Otero, R. and Simal-Gandara, J. 2009. "A review on the use of cyclodextrins in foods." *Food Hydrocolloids*. 23(7): 1631–1640.
- [44] Martin del Valle, E. 2004. "Cyclodextrins and their uses: A review." *Process Biochemistry*. 39(9): 1033-1046.
- [45] Prabakaran, M. and Mano, J.F. 2006. "Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices." *Carbohydrate Polymers*. 63(2): 153-166.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [46] Prabakaran, M. and Jayakumar, R. 2009. "Chitosan-graft-beta-cyclodextrin scaffolds with controlled drug release capability for tissue engineering applications." *International Journal of Biological Macromolecules*. 44(4): 320-325.
- [47] Ding, W.-Y. Zheng, S.-D. Qin, Y. Yu, F. Bai, J.-W. Cui, W.-Q. Yu, T. Chen, X.-R. Bello-Onaghise, G.s. and Li, Y.-H. 2019. "Chitosan Grafted With β -Cyclodextrin: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity, and Role as Absorbent and Solubilizer." *Frontiers in Chemistry*. 6(657): 1-14.
- [48] Chen, S. and Wang, Y. 2001. "Study on β -cyclodextrin grafting with chitosan and slow release of its inclusion complex with radioactive iodine." *Journal of Applied Polymer Science*. 82(10): 2414-2421.
- [49] Gonil, P. Sajomsang, W. Ruktanonchai, U.R. Pimpha, N. Sramala, I. Nuchuchua, O. Saesoo, S. Chaleawler-umpon, S. and Puttipipatkachorn, S. 2011. "Novel quaternized chitosan containing β -cyclodextrin moiety: Synthesis, characterization and antimicrobial activity." *Carbohydrate Polymers*. 83(2): 905-913.
- [50] ปณิดา การสมรรถน. 2551. "การใช้วัสดุเชิงประกอบไคโตซานและมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรเป็นตัวดูดซับสีย้อมรีแอกทีฟ." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [51] ปิยะมากรณ์, จารุงศ์. 2545. "การดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [52] Bloomfield, L. 2016. *Ceramics Monthly*. [Online]. Available: https://linda.bloomfield.co.uk/wp-content/uploads/2016/06/Bloomfield_June16.pdf.
- [53] Wibulswas, R. 1999. "Removal of Organic Compounds from Water using Modified Montmorillonite." Ph.D. Thesis of Imperial College of Science Technology & Medicine, University of London.
- [54] Trepte, A. 2007. Montmorillonite. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Montmorillonite-en.svg>.
- [55] FELBECK, G.T.J. 1974. "Humic Substances in the Environment." *Soil Science*. 117(2): 130.
- [56] Powers, J. 1999. Modification of montmorillonite clay. [Online]. Available: <https://www.pslc.ws/macrog/mpm/composit/nano/modify1.htm>.

- [57] จักรกฤษณ์ อัมพูช. 2555. "การดัดแปรแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เพื่อการกำจัดสีขุ่นจากน้ำเสีย." วารสารวิชาการวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี. 5(1): 56-66.
- [58] Monvisade, P. and Siriphannon, P. 2009. "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption." *Applied Clay Science*. 42(3-4): 427-431.
- [59] Jang, N.Y. and Won, K. 2014. "New pressure-activated compartmented oxygen indicator for intelligent food packaging." *International Journal of Food Science & Technology*. 49(2): 650-654.
- [60] Gao, Z. Liu, L. Tian, Z. Feng, Z. Jiang, B. and Wang, W. 2018. "Fast-Response Flexible Photochromic Gels for Self-Erasing Rewritable Media and Colorimetric Oxygen Indicator Applications." *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10(39): 33423-33433.
- [61] DuBois, M. Gilles, K.A. Hamilton, J.K. Rebers, P.A. and Smith, F. 1956. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances." *Analytical Chemistry*. 28(3): 350-356.
- [62] Panagiotopoulos, C. and Sempéré, R. 2005. "Analytical methods for the determination of sugars in marine samples: A historical perspective and future directions." *Limnology and Oceanography: Methods*. 3(10): 419-454.
- [63] Kosaraju, S.L. Weerakkody, R. and Augustin, M.A. 2010. "Chitosan-Glucose Conjugates: Influence of Extent of Maillard Reaction on Antioxidant Properties." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58(23): 12449-12455.
- [64] Gullón, B. Montenegro, M.I. Ruiz-Matute, A.I. Cardelle-Cobas, A. Corzo, N. and Pintado, M.E. 2016. "Synthesis, optimization and structural characterization of a chitosan-glucose derivative obtained by the Maillard reaction." *Carbohydrate Polymers*. 137: 382-389.
- [65] Nemet, I. Strauch, C.M. and Monnier, V.M. 2011. "Favored and disfavored pathways of protein crosslinking by glucose: glucose lysine dimer (GLUCOLD) and crossline versus glucosepane." *Amino Acids*. 40(1): 167-181.
- [66] Liang, T. Sun, G. Cao, L. Li, J. and Wang, L. 2019. "A pH and NH₃ sensing intelligent film based on *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and red cabbage

anthocyanins anchored by carboxymethyl cellulose sodium added as a host complex." *Food Hydrocolloids*. 87: 858-868.

- [67] Hatch, C.D. Wiese, J.S. Crane, C.C. Harris, K.J. Kloss, H.G. and Baltrusaitis, J. 2012. "Water Adsorption on Clay Minerals As a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models." *Langmuir*. 28(3): 1790-1803.
- [68] Brindley, G.W. and Thompson, T.D. 1970. "Methylene Blue Absorption by Montmorillonites. Determinations of Surface Areas and Exchange Capacities with Different Initial Cation Saturations (Clay-Organic Studies XIX)." *Israel Journal of Chemistry*. 8(3): 409-415.
- [69] Mills, A. Hazafy, D. and Lawrie, K. 2011. "Novel photocatalyst-based colourimetric indicator for oxygen." *Catalysis Today*. 161(1): 59-63.
- [70] Despond, S. Espuche, E. and Domard, A. 2001. "Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 39(24): 3114-3127.
- [71] Mills, A. and Lawrie, K. 2011. "Novel photocatalyst-based colourimetric indicator for oxygen: Use of a platinum catalyst for controlling response times." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 157(2): 600-605.

ต้นฉบับไม่มีหน้าภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวธนัชชา จารุพัฒน์เดช
วัน เดือน ปีเกิด	22 สิงหาคม พ.ศ. 2538
ที่อยู่ปัจจุบัน	99/470 ชลลดา สุวรรณภูมิ ตำบล ศีระจรเข้ น้อย อำเภอ บางเสาธง จังหวัด สมุทรปราการ 10570
ประวัติการศึกษา	ปี 2560 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรมเกรดเฉลี่ย 3.42 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนอุดหนุนการศึกษา
ผลงานทางวิชาการ	1. กรรณวี ศรีสุมา, ธนัชชา จารุพัฒน์เดช และรวิษฎา ศรีทอง. 2560. “การศึกษาสมบัติเชิงกลของไฮโดรเจลจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์/เจลาติน/ มอนต์มอริลโลไนต์.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ ทหารลาดกระบัง. 2. Thanatcha Jarupatnadech, Jongjit Chalitangkoon and Pathavuth Monvisade. “The effect of glucose on chitosan/methylene blue oxygen indicator films.” The proceeding of The International Polymer Conference of Thailand (PCT-11), During July 1 st -2 nd , 2021 Online conference.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้