

การพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่าพีเอชจากไคโตซานต่อกิ่ง
ด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกเพื่อติดตามการเน่าเสียของอาหาร

DEVELOPMENT OF pH-RESPONSIVE WATER-BASED SCREEN-
PRINTING INK FROM CHITOSAN GRAFTED WITH PHENOL RED AND
ROSOLIC ACID FOR FOOD SPOILAGE MONITORING



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2567

KMITL-2024-SC-M-012-010

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF pH-RESPONSIVE WATER-BASED SCREEN-
PRINTING INK FROM CHITOSAN GRAFTED WITH PHENOL RED AND
ROSOLIC ACID FOR FOOD SPOILAGE MONITORING



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

2024

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KMITL-2024-SC-M-012-010



COPYRIGHT 2024

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาหมักพืชมัสกรินฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่าพีเอชจากโคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกเพื่อติดตามการเน่าเสียของอาหาร
ชื่อนักศึกษา	นายอานัฐ ทรนต์
รหัสประจำตัว	64605126
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีประยุกต์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2567
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวบ่งชี้ที่ตอบสนองต่อค่า pH สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะจากอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกโดยใช้เป็นสารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH ในหมักพืชมัสกรินฐานน้ำ อนุพันธ์ของโคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาแมนนิคโดยใช้โคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ปานกลาง และต่ำซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR, FT-IR และ UV-Vis ยืนยันการดัดแปรโมเลกุลของสีย้อมเข้ากับโครงสร้างของโคโตซานได้สำเร็จ จากผลทดสอบสมบัติอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมพบว่ามีความเป็นผลึกและเสถียรภาพความร้อนลดลง มีความสามารถในการละลายที่เปลี่ยนไปจากโคโตซานก่อนการดัดแปร และมีความปลอดภัยในการใช้งานเนื่องจากไม่เป็นพิษต่อเซลล์ จากนั้นนำอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมผสมลงในฐานหมักพืชมัสกรินฐานน้ำและพืชมัสกรินพอลิพรอพิลีนสปันบอนด์กับผ้าฝ้ายเพื่อเตรียมวัสดุตัวบ่งชี้และนำมาทดสอบความสามารถในการเป็นตัวบ่งชี้ในบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะพบว่าตัวบ่งชี้ชนิด LCPR3-CT มีการตอบสนองที่ดีต่อสารละลายบัฟเฟอร์และไอระเหยของแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นต่ำ (15-250 μM) มีความสามารถในการตอบสนองแบบผันกลับ มีเสถียรภาพในการจัดเก็บ สามารถต้านทานการชะหลุดออกของสีย้อมในสารละลายอาหารจำลองชนิดต่าง ๆ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาวได้

คำสำคัญ : โคโตซาน ฉลากอัจฉริยะ สีย้อมกรดโรโซลิก สีย้อมฟีนอลเรด หมักพืชมัสกริน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Development of pH-responsive water-based screen-printing ink from chitosan grafted with phenol red and rosolic acid for food spoilage monitoring
Student Name	Arnat Ronte
Student ID	64605126
Degree	Master of Science (Applied Chemistry)
Department	Chemistry
Year	2024
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Pathavuth Monvisade

Abstract

This study presents the development of a pH-responsive indicator label for intelligent packaging through the utilization of chitosan grafted with dyes, namely phenol red and rosolic acid, as pH-responsive colorants in a water-based screen-printing ink. Chitosan-grafted dyes were synthesized *via* Mannich reaction using chitosan of varying molecular weights—high, medium, and low (obtained *via* Oxidative hydrolysis). Successful grafting was confirmed by NMR, FT-IR, and UV-Vis analyses. The chitosan grafted dyes exhibited reduced crystallinity and thermal stability, alongside a noticeable shift in water solubility. Importantly, these derivatives were confirmed to be non-cytotoxic. To create intelligent labels, the chitosan grafted dyes were blended with water-based ink and printed on polypropylene spunbond and cotton substrate. In potential intelligent packaging tests, LCPR3-CT demonstrated exceptional sensitivity to pH buffer and ammonia vapor, even at low concentrations (15-250 μ M). Additionally, the label showed excellent reversibility, storage stability, and leaching resistance to food simulant solutions, and effectively monitored shrimp spoilage.

Keywords : Chitosan, Intelligent label, Rosolic acid dye, Phenol red dye, Screen-printing ink

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ภัทรารุช มนต์วิเศษ อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้โอกาส ความรู้ ข้อแนะนำ และชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัยเสมอมา ตลอดจนตรวจสอบปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ของบทความทางวิชาการและเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค และ ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์ อาจารย์คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจทานเพื่อแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ดร.จงจิต ชลิตางกูร ที่ให้คำปรึกษาในการออกแบบการวิจัยและทดลองการปรับปรุงแก้ไขบทความทางวิชาการและเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสมบูรณ์

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินรายได้คณะ) ทุนผู้ช่วยวิจัยและผู้ช่วยสอน (ระดับปริญญาโท แผน ก 1) ตลอดระยะเวลา 2 ปี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการเคมีและเจ้าหน้าที่ธุรการภาควิชาเคมีที่คอยช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการจัดเตรียมสารเคมี รวมถึงเครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัว ที่คอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอน เป็นแรงผลักดันในการใช้ชีวิต ตลอดจนคอยสนับสนุนการเรียนและการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

อาณัฐ หรันเต้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ญ
คำย่อ/สัญลักษณ์	ท
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 บรรพบุรุษที่อัจฉริยะ	4
2.1.1. ตัวบ่งชี้ข้อมูล	4
2.1.2. ตัวบ่งชี้อัจฉริยะ	6
2.1.3. เซ็นเซอร์	9
2.2 สารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH	10
2.2.1. สารให้สีจากธรรมชาติ	10
2.2.2. สารให้สีสังเคราะห์	13
2.3 เทคนิคการพิมพ์สกรีนและหมึกพิมพ์สกรีน	17
2.3.1. ประเภทของหมึกพิมพ์สกรีน	17
2.3.2. กระบวนการแห้งตัวของหมึกพิมพ์สกรีน	19
2.4 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	20
2.5 พอลิไวนิลอะซิเตต	21
2.6 ไคโตซาน	22
2.6.1. ค่าองศาการเกิดดีอะเซทิเลชัน	23
2.6.2. สมบัติของไคโตซาน	23
2.6.3. การใช้ประโยชน์ของไคโตซาน	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.4 การปรับปรุงสมบัติการละลายของโคโตซาน	25
2.6.4.1 การทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่	25
2.6.4.2 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชัน	27
2.7 ปฏิกิริยาแมนนิก	27
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	33
3.1 สารเคมี	33
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	34
3.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์โคโตซาน	36
3.3.1 การสังเคราะห์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ	36
3.3.2 การสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งสีย้อมผ่านปฏิกิริยาแมนนิก	37
3.4. การตรวจวิเคราะห์และศึกษาสมบัติของอนุพันธ์โคโตซาน	38
3.4.1 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR	38
3.4.2 การตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR	40
3.4.3 การวัดค่าดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy	40
3.4.4 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD	40
3.4.5 การทดสอบความเป็นพิษของสารต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells, ATCC® CRL-2522™ ด้วยเทคนิค MTT assay (มาตรฐาน ISO 10993-5)	40
3.4.6 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA	41
3.4.7 การทดสอบความสามารถในการละลายด้วยเทคนิค Turbidity assay	41
3.5 การเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH	41
3.5.1 การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	41
3.5.2 การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปรับปรุงด้วยกรดโอเลอิก	41
3.5.3 การเตรียมฐานหมึกพิมพ์สกรีน	41
3.5.4 การเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำตอบสนองค่า pH	42
3.6 การทดสอบสมบัติของหมึกพิมพ์และชิ้นงานสกรีน	42
3.6.1 การวัดค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีน	42
3.6.2 การสกรีนลงบนวัสดุ	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวด้วย SEM	43
3.6.4 การวิเคราะห์การตอบสนองเชิงสีด้วยสารละลายบัพเฟอร์	43
3.6.5 การทดสอบความทนทานต่อการหลุดออกของสีย้อมในตัวทำละลาย	45
3.6.6 การทดสอบเสถียรภาพการจัดเก็บ	45
3.6.7 การทดสอบพฤติกรรมตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนีย	46
3.6.8 การทดสอบความสามารถในการฟื้นกลับ	47
3.7 การประยุกต์ใช้ตัวบ่งชี้ในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาว	47
3.7.1 การทดสอบการตอบสนองต่อการเน่าเสียของกุ้งขาว	47
3.7.2 การวัดค่า pH	47
3.7.3 การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดโดยวิธีเจลดาร์ห์	47
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	49
4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis	49
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค ^1H NMR	49
4.1.2 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค GPC	50
4.1.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค FT-IR	51
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค XRD	52
4.1.5 ผลการทดสอบการละลายน้ำของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค Turbidity assay	52
4.1.6 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค TGA	54
4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม	54
4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค ^1H NMR	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค FT-IR	62
4.2.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy	64
4.2.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค XRD	66
4.2.5 ผลการทดสอบการละลายน้ำของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค Turbidity assay	68
4.2.6 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค TGA	70
4.2.7 ผลการทดสอบความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast, ATCC® CRL-2522™ ของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค MTT assay	72
4.3 ผลการเตรียมหมักพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH	73
4.4 ผลการทดสอบสมบัติของในการเป็นตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ	78
4.4.1 ผลการทดสอบเสถียรภาพเชิงสี	78
4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์	80
4.4.3 ผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนีย	84
4.4.4 ผลการทดสอบความคงทนต่อการแพรร่อกของสีย้อม	88
4.5 การประยุกต์ใช้ตัวบ่งชี้ในการเป็นฉลากบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาว	89
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	93
5.1 สรุปผลการวิจัย	93
5.2 ข้อเสนอแนะ	94
เอกสารอ้างอิง	96
ภาคผนวก ก. รายงานผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เตรียมจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis	106
ภาคผนวก ข. ดัชนีบ่งชี้ความสดตาม GB 5009.228–2016	108

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ค. สารละลายอาหารจำลองสำหรับการทดสอบการแพร่ของสารและองค์ประกอบของบรรจุภัณฑ์	109
ประวัติผู้เขียน	110



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ผลกระทบและหลักการทำงานตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิ	7
2.2 หลักการทำงานของตัวบ่งชี้ตามประเภทสารเมทาบอลิต์	9
2.3 การประยุกต์ใช้สารให้สีจากธรรมชาติในบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ	11
2.4 การประยุกต์ใช้สารให้สีสังเคราะห์ในบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ	13
2.5 สมบัติของฟีนอลเรด	15
2.6 สมบัติของกรดโรโซลิก	17
2.7 สมบัติพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	21
2.8 การประยุกต์ใช้โคโตซาน	24
3.1 อัตราส่วนของสารในการสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม	37
3.2 ปริมาณสารละลายในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0	45
4.1 ค่า %DS ของอนุพันธ์ของโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิก	57
4.2 อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสูงสุด (T_{max}) ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม	71
4.3 ค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีนที่ผสมสูตรโดยใช้สารละลายอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกเป็นสารให้สี	74
4.4 รูปการตอบสนองเชิงสีเบื้องต้นของชิ้นงานต่อสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0	81

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ตัวบ่งชี้ข้อมูลแบบป้ายบาร์โค้ด	5
2.2 ระบบตัวบ่งชี้ข้อมูลแบบป้ายอัจฉริยะ RFID	6
2.3 ป้ายอัจฉริยะ RFID	6
2.4 ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิของ Fresh-Check จาก Lifeline technology	7
2.5 การทำงานของตัวบ่งชี้ความสุกของ Ripeness	8
2.6 ตัวบ่งชี้ความสดของ FQSI (ก) และ SensorQ™ (ข)	9
2.7 โครงสร้างทางเคมีของฟีนอลเรด	15
2.8 โครงสร้างทางเคมีของกรดโรโซลิก	16
2.9 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลแอลกอฮอล์จากกระบวนการ Alkaline alcoholysis ของพอลิไวนิลอะซิเตต	20
2.10 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลอะซิเตต	22
2.11 ปฏิกริยา Deacetylation ของไคโตซาน	22
2.12 กระบวนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันไคโตซานด้วยวิธีต่าง ๆ	26
2.13 ปฏิกริยาการตัดสายโซ่ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	26
2.14 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอทิลอะคริลไคโตซานด้วยปฏิกริยาการเติมแบบไมเคิล	27
2.15 สมการปฏิกริยาแมนนิค	28
2.16 กลไกการเกิดปฏิกริยาแมนนิค	28
3.1 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของไคโตซาน	38
3.2 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของไคโตซานต่อกิ่งด้วยฟีนอลเรด	39
3.3 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของไคโตซานต่อกิ่งด้วยกรดโรโซลิก	39
3.4 วิธีการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน	43
4.1 ¹ H NMR spectram ของไคโตซานชนิด HC และ LC ในตัวทำละลาย D ₂ O/CF ₃ COOH	50
4.2 FT-IR spectra ของไคโตซานชนิด HC และ LC	51
4.3 XRD pattern ของไคโตซานชนิด HC และ LC	52
4.4 %T ของสารละลายไคโตซานชนิด HC และ LC ที่ค่า pH ระหว่าง 2.0-12.0	53
4.5 TGA (ก) และ DTG (ข) thermogram ของไคโตซานชนิด HC และ LC	54
4.6 กลไกการเกิดปฏิกริยาแมนนิคของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม	55

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรต (ก) และกรดโรโซลิก (ข) ที่ไม่สามารถละลายในกรดอะซิติกได้อย่างสมบูรณ์	56
4.8 ^1H NMR spectra ของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรตในตัวทำละลาย $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$	58
4.9 ^1H NMR spectra ของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมกรดโรโซลิกในตัวทำละลาย $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$	59
4.10 ^1H NMR (ก) และ $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC spectrum (ข) ของ LCPR3 ในตัวทำละลาย	61
4.11 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC spectrum ของ LCPR3 ในตัวทำละลาย $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ ที่อุณหภูมิ $70\text{ }^\circ\text{C}$	62
4.12 FT-IR spectram ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรตและสี่อ้อมฟินอลเรต	63
4.13 FT-IR spectram ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมกรดโรโซลิกและสี่อ้อมกรดโรโซลิก	64
4.14 UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรตที่ความเข้มข้น $0.01\% \text{ w/v}$ ในตัวทำละลายกรดอะซิติก	65
4.15 UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมกรดโรโซลิกที่ความเข้มข้น $0.05\% \text{ w/v}$ ในตัวทำละลายกรดอะซิติก	65
4.16 XRD pattern ของโคโตซานชนิด HC และอนุพันธ์โคโตซานชนิด HC ต่อกึ่งด้วยสี่อ้อม	66
4.17 XRD pattern ของโคโตซานชนิด MC และอนุพันธ์โคโตซานชนิด MC ต่อกึ่งด้วยสี่อ้อม	67
4.18 XRD pattern ของโคโตซานชนิด LC และอนุพันธ์โคโตซานชนิด LC ต่อกึ่งด้วยสี่อ้อม	67
4.19 %T ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรต (ก) และกรดโรโซลิก (ข) ที่ค่า pH ระหว่าง 2.0-12.0	69
4.20 โครงสร้างทางเคมีและสภาพการละลายของอนุพันธ์โคโตซาน LCPR3 และ LCRA2 ที่ค่า pH ต่าง ๆ	70
4.21 TGA (เส้นทึบ) และ DTG (เส้นประ) thermogram ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมฟินอลเรต (ก-ค) และสี่อ้อมกรดโรโซลิก (ง-ฉ)	72
4.22 ผลการทดสอบความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells ด้วยเทคนิค MTT assay ของโคโตซาน และอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสี่อ้อมชนิด	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 ตัวอย่างหมึกพิมพ์สกรีนที่ผสมสูตรโดยใช้สารละลายอนุพันธ์โคโตนชนิด LCPR3 (ก) และ LCRA2 (ข) เป็นสารให้สี	74
4.24 ภาพ Digital microscope แสดงพื้นผิวพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ (ก), LCPR3-PP (ข), LCRA2-PP (ค), CT (ง) LCPR3-CT (จ) และ LCRA2-CT (ฉ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า	75
4.25 ภาพ SEM แสดงแสดงพื้นผิวของพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ (ก-ค) และชิ้นงาน LCPR3-PP (ง-จ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า (แถวบน) 1000 เท่า (แถวกลาง) และ 2500 เท่า	76
4.26 ภาพ SEM แสดงแสดงพื้นผิวของผ้าฝ้าย (ก-ค) และชิ้นงาน LCPR3-CT (ง-จ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า (แถวบน) 1000 เท่า (แถวกลาง) และ 2500 เท่า (แถวล่าง)	77
4.27 ค่า ΔE ของ LCPR3-CT (ก), LCPR3-PP (ข), LCRA2-CT (ค) และ LCRA2-PP (ง) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 และ 25 °C ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% เป็นเวลา 30 วัน	79
4.28 กระบวนการสลายตัวจากสารออกซิแดนซ์ของสีย้อมกรดโรโซลิก	79
4.29 UV-Vis spectra ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT จากการทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0	82
4.30 กลไกการเกิด Resonance transformation ของสีย้อมฟีนอลเรด	82
4.31 Sigmoidal curve ของ LCPR3-CT ที่ pH 4.0-12.0	83
4.32 ค่า L, a และ b (ก) และค่า ΔE (ข) ของ LCPR3-CT หลังจากแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 และกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า b (ค) และค่า ΔE (ง) กับค่า pH ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 6.0-9.0	84
4.33 สีของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0-5000 μM (ก) ค่า b (ข) และ ΔE (ค) และกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นของค่า b (ง) และ ΔE (จ) กับความเข้มข้นของไอระเหยของแอมโมเนีย	86
4.34 สีของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 1 mM ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 33, 53, 75 และ 98%	87
4.35 ความสามารถในการผันกลับของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียและกรดอะซิติกจำนวน 15 รอบ	87
4.36 UV-Vis spectra ของสารละลายจำลองอาหารที่แช่ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT (ก) และตัวบ่งชี้ที่พิมพ์จากหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมจากการผสมฐานหมึกพิมพ์กับสารละลายโคโตนและสีย้อมฟีนอลเรดที่ไม่ผ่านการดัดแปร (ข)	88

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.37 การทดสอบการใช้ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงความสดของกุ้งขาว ที่สภาวะการเก็บรักษาที่ 25, 4 และ -20 °C	89
4.38 ค่า TVB-N และ pH ของกุ้งขาวที่สภาวะการเก็บรักษาที่ 25, 4 และ -20 °C	90
4.39 ค่า ΔE และ b กับเวลาในการทดสอบ (ก) และความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า TVB-N และ ΔE (ง) ของ LCPR3-CT ที่อุณหภูมิ 4 °C เป็นเวลา 5 วัน	90
4.40 ค่า ΔE และ b กับเวลาในการทดสอบ (ก) และความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า TVB-N และ ΔE (ง) ของ LCPR3-CT ที่อุณหภูมิ 4 °C เป็นเวลา 5 วัน	91



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
HC	โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง
MC	โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลาง
LC	โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
HCPR	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูงต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด
HCRA	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูงต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิก
MCPR	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด
MCRA	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิก
LCPR	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด
LCRA	อนุพันธ์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิก
DD	Degree of deacetylation
DS	Degree of substitution
PP	พอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์
CT	ผ้าฝ้าย
¹ H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
HSQC NMR	Heteronuclear single quantum coherence nuclear magnetic resonance
HMBC NMR	Heteronuclear multiple bond correlation nuclear magnetic resonance
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
XRD	X-ray diffractometer
TGA	Thermogravimetric analysis
DTG	Differential thermogravimetry
%T	Transmittance percentage
SEM	Scanning electron microscopy
GPC	Gel permeation chromatography
TVB-N	Total volatile basic nitrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ (Intelligent packaging) เป็นบรรจุภัณฑ์ที่สามารถบ่งบอกสภาพของอาหารที่บรรจุหีบห่อ หรือสภาพแวดล้อมภายในบรรจุภัณฑ์ เช่น อุณหภูมิ ค่า pH ปริมาณความชื้น องค์ประกอบของไอระเหย และการเน่าเสียของอาหาร เพื่อให้ข้อมูลเกี่ยวกับคุณภาพทางเคมี ชีวเคมี ภายนอก และจุลชีววิทยาแก่ผู้บริโภค [1] ข้อดีของระบบบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะคือผู้บริโภคสามารถตรวจสอบคุณภาพอาหารโดยไม่ทำลายบรรจุภัณฑ์ บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะส่วนใหญ่ประกอบด้วย เซ็นเซอร์ (Sensors) ตัวบ่งชี้ (Indicators) หรือตัวส่งข้อมูล (Data carriers) เพื่อติดตามคุณภาพอาหาร ตัวบ่งชี้ที่ใช้วิธีการเปลี่ยนสีได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากง่ายต่อการประดิษฐ์ ราคาถูก และสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า [2] ในปัจจุบันมีการนำตัวบ่งชี้มาใช้เพื่อบอกความสดใหม่ของเนื้อสัตว์เป็นจำนวนมากโดยอาศัยการทำปฏิกิริยากับไอระเหยที่สร้างขึ้นระหว่างการเน่าเสียของเนื้อสัตว์ ตัวบ่งชี้สามารถเตรียมได้หลากหลายรูปแบบ เช่น ฟิล์ม [3] ไฮโดรเจล [4] และหมึกพิมพ์ [5-6] ที่สามารถพิมพ์บนบรรจุภัณฑ์เพื่อให้ผู้บริโภคตรวจสอบคุณภาพของผลิตภัณฑ์อาหารได้สะดวก

ระบบการพิมพ์สกรีนเป็นระบบที่นิยมใช้สำหรับการออกแบบวัสดุเซ็นเซอร์และตัวบ่งชี้ [7-9] โดยมีข้อดีคือสามารถสร้างลวดลายที่มีความคมชัดลงบนวัสดุ สามารถพิมพ์รูปแบบซ้ำ ๆ ได้อย่างรวดเร็วและมีต้นทุนการผลิตต่ำ ส่วนประกอบหลักสำหรับหมึกพิมพ์สกรีนประกอบด้วยเรซิน หรือพอลิเมอร์ ตัวทำละลาย และสารให้สีซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการสร้างสมบัติการตอบสนองต่อไอระเหยจากการเน่าเสียของอาหารให้กับหมึกพิมพ์สกรีน โดยงานวิจัยที่เกี่ยวกับการสร้างตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะในปัจจุบันนิยมใช้สารให้สีจากธรรมชาติ เช่น แอนโทไซยานิน [10-12] เคอร์คูมิน [13-15] และอะลิซาริน [16-17] เป็นต้น อย่างไรก็ตามสารให้สีจากธรรมชาติมีข้อจำกัดคือมีเสถียรภาพทางแสง ความร้อนและออกซิเจนที่ต่ำ รวมถึงความทนทานต่อสารเคมีที่ด้อยกว่าสารให้สีหรือสีย้อมสังเคราะห์ [18-19] นอกจากนี้สีย้อมสังเคราะห์ยังมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ทำให้เหมาะกับการให้ข้อมูลเชิงคุณภาพสำหรับการใช้งานจริง ในปัจจุบันการผสมสารให้สีกับฐานหมึกพิมพ์โดยตรงเป็นวิธีที่พบได้ทั่วไป แต่อาจทำให้เกิดการปนเปื้อนในอาหารเนื่องจากการหลุดออกของสารให้สีเหล่านี้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องป้องกันการรั่วซึมของสารให้สีออกจากตัวบ่งชี้อัจฉริยะเพื่อความปลอดภัยทางอาหารแก่ผู้บริโภค [20]

ในปัจจุบันมีงานวิจัย [21] ศึกษาการนำสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโวลิก ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงสีตามค่า pH ที่สอดคล้องกับช่วงการเน่าเสียของอาหารจำพวกเนื้อสัตว์ต่อเข้ากับโครงสร้างโมเลกุลของโคโตซานผ่านปฏิกิริยาแมนนิค (Mannich reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปยังระบบอื่นโดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมู่เอมีนของโคโตซาน พอร์มัลดีไฮด์ และหมู่ฟีนอลของสีย้อมบนตำแหน่งออร์โธ (Ortho position) ได้เป็นโคโตซานดัดแปรที่สามารถเปลี่ยนสีได้ตามการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ซึ่งถือเป็นข้อดีเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ใช้วิธีการผสมโดยตรง ทำให้สามารถแก้ปัญหาเรื่องการหลุดออกของโมเลกุลสีย้อมอิสระได้ จึงมีความน่าสนใจในการนำโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมมาใช้เป็นสารให้สีสำหรับตัวบ่งชี้อัจฉริยะเพื่อตรวจสอบติดตามการเน่าเสียของอาหาร อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของวิธีข้างต้นคือพบการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่เมื่อเพิ่มพอร์มัลดีไฮด์ ทำให้การต่อสีย้อมบนโคโตซานทำได้จำกัดซึ่งอาจเป็นเพราะน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานที่สูงทำให้เกิดการเชื่อมขวางเพียงเล็กน้อยส่งผลเสียต่อความสามารถในการละลายและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่งสีย้อมบนโคโตซาน ดังนั้นการใช้โคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง คาดว่าจะสามารถลดผลกระทบดังกล่าวได้ โดยโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถสังเคราะห์ได้โดยผ่านปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันทางชีวเคมีโดยเอนไซม์ [22-23] ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid hydrolysis) [24] หรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารออกซิแดนต์ (Oxidative hydrolysis) เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) โดยวิธีหลังเป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเพราะง่ายต่อการจัดการ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [25]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการพัฒนาอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรซาลิกเพื่อใช้เป็นสารให้สีในหมึกพิมพ์สกรีนเพื่อสร้างสมบัติการตอบสนองต่อค่า pH และใช้เป็นตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ โดยอนุพันธ์ของโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมจะสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาแมนิกโดยใช้โคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างและพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ศึกษาสมบัติความร้อน สมบัติการละลายน้ำ และความเป็นพิษต่อเซลล์ จากนั้นนำอนุพันธ์ที่ได้มาเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนโดยผสมเข้ากับฐานหมึกพิมพ์สกรีนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ดัดแปรด้วยกรดโอเลอิกผสมกับพอลิไวนิลอะซิเตต จากนั้นนำหมึกพิมพ์มาสกรีนบนพอลิพรอพิลีนสปันบอนด์ (Polypropylene spunbond, PP) และผ้าฝ้าย (Cotton, CT) แล้วนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ในการเป็นตัวบ่งชี้ในบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ การตอบสนองต่อค่า pH ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ และไอระเหยของแก๊สแอมโมเนีย รวมไปถึงการนำไปทดสอบการเน่าเสียของเนื้อกุ้งขาว

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรซาลิกด้วยปฏิกิริยาแมนิกและใช้เป็นสารให้สีในหมึกพิมพ์สกรีน
- 2) เพื่อศึกษาการตอบสนองของตัวบ่งชี้ต่อค่า pH และการตรวจจิบระดับการเน่าเสียของอาหาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) สังเคราะห์โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy และ NMR spectroscopy วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography วิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy ความสามารถในการละลายน้ำด้วยเทคนิค Turbidity assay และสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis

2) สังเคราะห์อนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิคผ่านปฏิกิริยาเมานิก โดยใช้โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง (470 kDa) ปานกลางเท่ากับ (50-190 kDa) และโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากการสังเคราะห์ในข้อ 1 จากนั้นพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันและเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy เทคนิค 1D และ 2D NMR spectroscopy วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy วิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy และทดสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ความเป็นพิษต่อเซลล์ด้วยเทคนิค MTT assay ความสามารถในการละลายน้ำด้วยเทคนิค Turbidity assay และสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis

3) เตรียมหมักพิมพ์สกรีนที่ตอบสนองต่อค่า pH โดยใช้อนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมเป็นสารให้สี จากนั้นนำมาสกรีนบน Substrate ได้แก่ พอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์และผ้าฝ้าย ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของชิ้นงานสกรีนด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy จากนั้นทำการทดสอบความทนทานต่อการชะหลุดออกของสีย้อมในสารละลายอาหารจำลองชนิดต่าง ๆ ทดสอบเสถียรภาพทางการจัดเก็บ ทดสอบพฤติกรรมการตอบสนองของชิ้นงานในสภาวะสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สแอมโมเนีย และความสามารถในตรวจจับระดับการเน่าเสียของกุ้งขาว

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) สามารถเตรียมสารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH จากอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยฟีนอลเรดและกรดโรโซลิค

2) สามารถเตรียมฉลากตัวบ่งชี้ที่ตอบสนองต่อค่า pH สำหรับใช้ในการติดตามการเน่าเสียของอาหาร

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ [26-28]

บรรจุภัณฑ์เป็นองค์ประกอบสำคัญในอุตสาหกรรมอาหาร มีหน้าที่พื้นฐานในการรักษาคุณภาพผลิตภัณฑ์อาหารในบรรจุภัณฑ์ให้ปลอดภัยจากสภาพแวดล้อมภายนอก รวมถึงอำนวยความสะดวกในการขนส่งและการจัดเก็บ นอกจากนี้บรรจุภัณฑ์อาหารยังเป็นเครื่องมือในการให้ข้อมูลรายละเอียดต่าง ๆ เช่น ข้อมูลทางโภชนาการ วิธีการเก็บรักษา วันผลิต และวันหมดอายุของอาหารในบรรจุภัณฑ์ ในปัจจุบันบรรจุภัณฑ์มีอิทธิพลต่อการตัดสินใจในการบริโภคมากขึ้น ผู้ผลิตจึงมีแนวคิดในการออกแบบบรรจุภัณฑ์ในรูปแบบใหม่ ๆ ที่ตอบโจทย์ เพื่ออำนวยความสะดวกและความพึงพอใจแก่ผู้บริโภค

บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ (Intelligent packaging) เป็นแนวคิดที่ต้องการพัฒนาบรรจุภัณฑ์ขึ้นเพื่อสามารถควบคุมและติดตามคุณภาพของผลิตภัณฑ์อาหารในเชิงลึก โดยอาศัยความรู้ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะสามารถทำหน้าที่ต่าง ๆ เช่น การตรวจจับการติดตามและการสื่อสารแก่ผู้บริโภคเพื่ออำนวยความสะดวกในการตัดสินใจ รวมถึงเพิ่มความปลอดภัย การรักษาคุณภาพ และการแจ้งเตือนปัญหาที่อาจเกิดขึ้นกับอาหารภายในบรรจุภัณฑ์ ซึ่งถือเป็นประโยชน์อย่างมากต่อผู้บริโภคโดยเฉพาะในแง่ความปลอดภัยทางอาหาร

โดยทั่วไปเทคโนโลยีที่นิยมใช้ในบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะสามารถแบ่งออกได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ ตัวบ่งชี้ข้อมูล ฉลากบ่งชี้อัจฉริยะ และเซ็นเซอร์

2.1.1. ตัวบ่งชี้ข้อมูล

ตัวบ่งชี้ข้อมูล (Data carriers) เป็นตัวช่วยให้ข้อมูลระหว่างห่วงโซ่อุปทาน หน้าที่ของตัวบ่งชี้ข้อมูลไม่ใช่การตรวจสอบในเชิงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ แต่เป็นการรับประกันความสามารถในการตรวจสอบย้อนกลับ (Traceability) ทำให้สามารถติดตามประวัติของผลิตภัณฑ์ได้ด้วยข้อมูลที่บันทึกไว้ เช่น ผู้ผลิต ผู้จัดหาสินค้า และผู้จำหน่าย ในทุกกระบวนการตั้งแต่การจัดหาวัตถุดิบและส่วนประกอบ ไปจนถึงการผลิต การกระจายสินค้าและการจัดจำหน่าย เพื่อป้องกันการโจรกรรมหรือการปลอมแปลงข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสินค้า โดยตัวบ่งชี้ข้อมูลที่ใช้อย่างที่คุ้นเคยคือ ป้ายบาร์โค้ด (Barcode labels) และป้ายอิเล็กทรอนิกส์อาร์เอฟไอดี (Radio frequency identification, RFID tag)

1) ป้ายบาร์โค้ด เป็นเทคโนโลยีที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากฉลากบาร์โค้ดมีราคาถูก ใช้งานง่าย และนิยมใช้อย่างแพร่หลายในแง่การอำนวยความสะดวกในการควบคุมสินค้าคงคลังและการชำระเงิน โดยทั่วไปป้ายบาร์โค้ดสามารถแบ่งออกเป็นบาร์โค้ดหนึ่งมิติและสองมิติ โดย

บาร์โค้ดหนึ่งมิติเป็นรูปแบบของช่องว่างแบบขนานและแถบแสดงดังรูปที่ 2.1 (ก) ซึ่งความแตกต่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

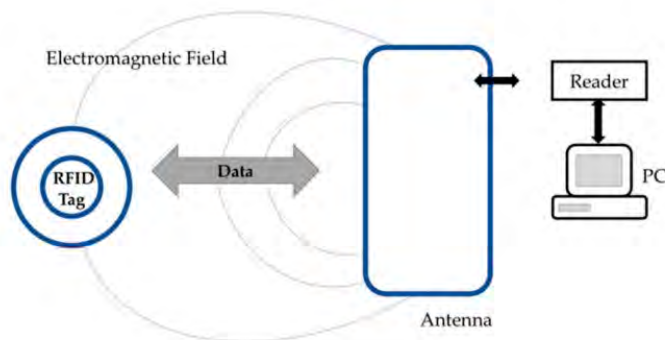
ของการจัดเรียงของบาร์และช่องว่างส่งผลต่อผลลัพธ์ในการเข้ารหัสข้อมูล ส่วนบาร์โค้ดสองมิติหรือ QR Code (Quick Response) มีลักษณะของการรวมกันระหว่างจุดและช่องว่างที่จัดเรียงในอาร์เรย์หรือเมทริกซ์ แสดงดังรูปที่ 2.1 (ข) ส่งผลให้บาร์โค้ดสองมิติมีความจุหน่วยความจำมากขึ้นทำให้สามารถให้ข้อมูลได้หลากหลายมากกว่า เช่น วันที่บรรจุภัณฑ์ รหัสชุดงาน (Batch number) น้ำหนักบรรจุภัณฑ์และข้อมูลโภชนาการหรือคำแนะนำ เป็นต้น ทำให้สามารถอำนวยความสะดวกสบายทั้งสำหรับผู้ค้าปลีกและผู้บริโภคได้มากขึ้น



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างข้อมูลแบบป้ายบาร์โค้ด [26]

2) ป้ายอิเล็กทรอนิกส์อาร์เอฟไอดี เป็นป้ายอัจฉริยะที่สามารถอ่านได้ผ่านคลื่นวิทยุจากระยะห่าง ติดตามและบันทึกข้อมูลที่ติดอยู่กับป้ายซึ่งติดอยู่กับผลิตภัณฑ์ สามารถให้ข้อมูลผู้ผลิต สถานที่ผลิต วิธีการผลิต วันที่ผลิต ตำแหน่งของวัตถุดิบ ๆ โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยการสัมผัสหรือเห็นวัตถุดิบ ๆ ป้าย RFID มีข้อได้เปรียบเหนือกว่าระบบบาร์โค้ดหลายอย่าง เช่น ความละเอียด เพราะสามารถบรรจุข้อมูลได้มากกว่าจึงทำให้สามารถแยกความแตกต่างของสินค้าแต่ละชิ้นได้ ความเร็วในการอ่านข้อมูลจากแถบป้าย RFID รวดเร็วกว่าการอ่านข้อมูลจากแถบบาร์โค้ด สามารถอ่านข้อมูลได้พร้อมกันหลายแถบ RFID สามารถส่งข้อมูลไปยังเครื่องรับได้โดยไม่ต้องนำไปจ่อในมุมที่เหมาะสมเหมือนการใช้เครื่องอ่านบาร์โค้ด (Non-line of sight) สามารถเขียนทับข้อมูลได้จึงทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งจะลดต้นทุนของการผลิตป้ายสินค้า สามารถขจัดปัญหาที่เกิดขึ้นจากการอ่านข้อมูลซ้ำที่อาจเกิดขึ้นจากระบบบาร์โค้ดความเสียหายของป้ายชื่อ (Tag) น้อยกว่าเนื่องจากไม่จำเป็นต้องติดไว้ภายนอกบรรจุภัณฑ์ ระบบความปลอดภัยสูงกว่าทำให้ปลอมแปลงและลอกเลียนแบบได้ยาก นอกจากนี้ยังทนทานต่อความเปียกชื้น แสงสั่นสะเทือน และการกระทบกระแทก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ระบบตัวบ่งชี้ข้อมูลแบบป้ายอัจฉริยะ RFID [26]



รูปที่ 2.3 ป้ายอัจฉริยะ RFID [29]

2.1.2 ตัวบ่งชี้อัจฉริยะ

ตัวบ่งชี้อัจฉริยะ (Intelligent indicators) เป็นระบบที่สามารถบอกคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้จากการบ่งชี้ว่ามีสารเคมีใดอยู่ในบรรจุภัณฑ์หรือไม่ โดยอาศัยหลักการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีในตัวบ่งชี้กับสารต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น และแสดงข้อมูลในรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเห็นได้โดยตรง เช่น การเปลี่ยนแปลงความเข้มของสีหรือเฉดของสี เป็นต้น ตัวอย่างของตัวบ่งชี้ในฉลากอัจฉริยะที่นิยมในท้องตลาด ได้แก่

1) ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิ (Time-temperature indicator, TTIs) โดยหน้าที่ของตัวบ่งชี้ชนิดนี้คือ ให้ข้อมูลประวัติเวลาและอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ โดยอาศัยการเปลี่ยนสีเมื่อสภาวะในการเก็บผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิสูงหรือต่ำกว่าอุณหภูมิอ้างอิง ทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงที่มีผลต่อคุณภาพอาหารซึ่งทำให้คุณภาพอาหารไม่สามารถกลับมาเหมือนเดิมได้อีก เช่น สี กลิ่น ของอาหาร เป็นต้น มีการนำตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิ มาใช้กับอาหารประเภทเสื่อมเน่าง่าย (Perishable foods) เช่น ปลาแช่เย็น ผลิตภัณฑ์จากนม เนื้อสด เนื้อสัตว์ปีก เนื้อแช่แข็ง ผักและผลไม้แช่แข็ง เป็นต้น ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิในท้องตลาดมีอยู่หลายประเภทซึ่งใช้เทคโนโลยีที่แตกต่างกันออกไป บางชนิดใช้

กลูโคสออกซิเดสที่เรียกว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) ซึ่งสามารถเปลี่ยนสีเมื่ออุณหภูมิและเวลามาถึงจุดที่ตั้งค่าไว้ บางชนิดใช้หลักการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ของมอนอเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสี เช่น ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิของ Fresh-Check จาก Lifeline technologies แสดงดังรูปที่ 2.4 หากจุดกึ่งกลางของตัวบ่งชี้ไม่มีสีแดงแสดงว่าอาหารยังคงความสดใหม่ หากสีของจุดกึ่งกลางเปลี่ยนไปตรงกับสีของวงรอบนอกแสดงว่าควรบริโภคผลิตภัณฑ์โดยเร็ว และหากจุดกึ่งกลางของตัวบ่งชี้เปลี่ยนเป็นสีที่บแสดงว่าผลิตภัณฑ์ไม่สดใหม่แล้ว เป็นต้น ตัวอย่างเพิ่มเติมของผลิตภัณฑ์ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิ รวมถึงหลักการทำงานแสดงไว้ดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.4 ตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิของ Fresh-Check จาก Lifeline technology [26]

ตารางที่ 2.1 ผลิตภัณฑ์และหลักการทำงานตัวบ่งชี้เวลา-อุณหภูมิ [26]

ชื่อผลิตภัณฑ์	หลักการทำงาน	ช่วงสีที่เกิดการเปลี่ยนแปลง
CheckPoint®	การเปลี่ยนแปลงโดยใช้เอนไซม์	เขียว-เหลือง-แดง
Fresh-Check®	องค์ประกอบทางพอลิเมอร์	ไม่มีสี-น้ำเงิน
On Vu™	ปฏิกิริยาเคมีเชิงแสง	น้ำเงินเข้ม-ไม่มีสี
3M™ MonitorMark™	การถ่ายโอนมวลสาร	ไม่มีสี-น้ำเงิน
Keep-it®	ปฏิกิริยาเคมี	การเคลื่อนของแถบสี

2) ตัวบ่งชี้ความสุก (Ripeness indicator) ใช้เพื่อบ่งบอกระดับของความสุกในผักและผลไม้เพื่อลดปัญหาการเน่าเสียจากรอยชำซึ่งอาจเกิดจากการเลือกซื้อของผู้บริโภค โดยระดับความสุกของผักและผลไม้จะเป็นตัวบอกระดับความหวาน ความกรอบ และรสชาติที่ผู้บริโภคต้องการรับประทาน ดังนั้นการใช้ตัวบ่งชี้ความสุกจะอำนวยความสะดวกให้กับผู้บริโภคในการเลือกซื้อและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บริโภคผักและผลไม้ในช่วงเวลาเหมาะสมกับความต้องการในการบริโภค หลักการทำงานของตัวบ่งชี้ความสุกคือจะตรวจจับกลิ่นของผลไม้สุก ยิ่งถ้าสุกมากก็จะมีกลิ่นหอมออกมามากยิ่งขึ้น ทำให้ฉลากเปลี่ยนสีไปตามระดับการสุก โดยตัวอย่างของตัวบ่งชี้ความสุกแสดงดังรูปที่ 2.5



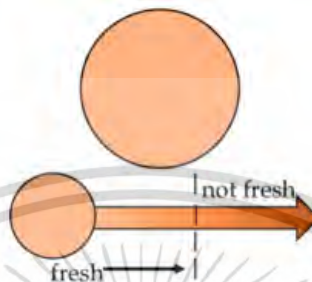
รูปที่ 2.5 การทำงานของตัวบ่งชี้ความสุกของ Ripeness [30]

3) ตัวบ่งชี้ความสด (Freshness indicators) ใช้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จากปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีในตัวบ่งชี้กับสารจากกระบวนการเมทาบอลิซึม (Metabolism) ของจุลินทรีย์หรือสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่มีผลทำให้อาหารมีคุณภาพด้อยลง โดยสารที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเมทาบอลิซึม ได้แก่ กรดอินทรีย์ เอทานอล สารประกอบไนโตรเจนระเหยง่าย สารประกอบเอมีนชีวภาพ คาร์บอนไดออกไซด์ และกลูโคส เป็นต้น ตัวอย่างตัวบ่งชี้ความสดที่ใช้หลักการดังกล่าวในการเปลี่ยนแปลงสี เช่น ฉลากบ่งชี้อัจฉริยะจาก FQSI (Food Quality Sensor International INC., Lexington, MA, USA) ซึ่งสามารถตรวจจับการเน่าเสียของอาหารจากผลิตภัณฑ์ได้โดยใช้การทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีนชีวภาพ เช่น สารประกอบเอมีนเดเมทิลามีน (Dimethylamine) และไตรเมทิลามีน (Trimethylamine) เป็นต้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบสี แสดงดังรูปที่ 2.6 (ก) และสติ๊กเกอร์ตัวบ่งชี้ความสดของ SensorQ™ ซึ่งใช้การบ่งชี้ระดับวิกฤตในการบริโภคจากการเจริญเติบโตของแบคทีเรียด้วยการเปลี่ยนสี (สีส้มเป็นสีน้ำตาล) แสดงดังรูปที่ 2.6 (ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.6 ตัวบ่งชี้ความสดของ FQSI (ก) และ SensorQ™ (ข) [26, 31]

ตารางที่ 2.2 หลักการทำงานของตัวบ่งชี้ตามประเภทสารเมทาบอลไลต์ [26]

ชนิดของสารเมทาบอลไลต์	ประเภทของอาหาร	หลักการทำงาน
กลูโคส/กรดแลคติก	อาหารหมักดอง/เนื้อ	การเปลี่ยนแปลงสีตามค่า pH
ออกซิเจน	ผัก/ผลไม้	การเปลี่ยนแปลงสีด้วยปฏิกิริยาเคมีเชิงแสง
สารประกอบเอมีนชีวภาพ	ปลา/เนื้อ	การเปลี่ยนแปลงสีตามค่า pH

2.1.3 เซ็นเซอร์

เซ็นเซอร์ (Sensor) หมายถึงอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจจับหรือหาปริมาณพลังงานหรือสสารที่ให้สัญญาณ โดยเซ็นเซอร์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยสององค์ประกอบ เป็น ส่วนที่เรียกว่าตัวรับสัญญาณ (Receptor) ซึ่งสามารถตรวจจับองค์ประกอบหรือความเข้มข้นของสารเคมีบางชนิดหรือวิเคราะห์ทางกายภาพ และทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ทำหน้าที่แปลงสัญญาณที่วัดได้ให้เป็นสัญญาณวิเคราะห์ที่เป็นไฟฟ้า เคมี แสง หรือความร้อน เป็นต้น โดยในปัจจุบันมีอุปกรณ์เซ็นเซอร์หลายประเภทที่สามารถตรวจสอบพารามิเตอร์ต่าง ๆ เช่น แก๊สเซ็นเซอร์ ซึ่งสามารถติดตามระยะของการเน่าเสียได้จากความเข้มข้นของแก๊สบางชนิดที่เกิดขึ้นภายในบรรจุภัณฑ์ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH [1, 32-34]

ในฉลากบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะสารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH เป็นส่วนสำคัญในการทำหน้าที่เปลี่ยนสีของวัสดุตัวบ่งชี้ความสดให้สอดคล้องกับสารสำคัญซึ่งอาจมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบสซึ่งปลดปล่อยจากอาหารขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพสุ่บรรยากาศภายในของบรรจุภัณฑ์ซึ่งจะสอดคล้องกับระดับของคุณภาพอาหารที่เปลี่ยนแปลงไป ในองค์ประกอบของตัวบ่งชี้อัจฉริยะนั้นสารให้สีนั้นประสมรวมไปกับสารที่มีความสามารถในการขึ้นรูปเช่น พอลิเมอร์ หรือวัสดุชนิดอื่นที่สามารถเป็น Substrate ได้ เช่น กระดาษ เส้นใย และกระดาษ เป็นต้น ซึ่งสามารถแบ่งได้หลายวิธี เช่น การผสมสารให้สีลงวัสดุขึ้นรูปโดยตรงซึ่งอาศัยพอลิเมอร์เป็นตัวกักเก็บโมเลกุลสีย้อมไว้ (Dye trapped in polymer-based support) การตรึงโมเลกุลของสารให้สีกับวัสดุด้วยแรงทางประจุ (Ionic immobilization) และการตัดแปรรวมโมเลกุลของสารให้สีเข้ากับวัสดุด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent grafting) เป็นต้น

ในการเลือกชนิดของสารให้สีไปใช้งานจริงนั้นต้องพิจารณาถึงความสัมพันธ์ในการตอบสนองด้วยการเปลี่ยนแปลงสีที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารสำคัญที่ปลดปล่อยออกมาระหว่างการเน่าเสียของอาหาร มีความเชื่อถือได้ และมีความสามารถในการทำซ้ำได้ โดยสารให้สีที่ตอบสนองต่อค่า pH สามารถแบ่งตามแหล่งที่มาได้สองประเภทได้แก่ สารให้สีที่มาจากธรรมชาติ (Natural colorant) และสารให้สีสังเคราะห์ (Synthetic colorant)

2.2.1 สารให้สีจากธรรมชาติ

สารให้สีจากธรรมชาติสามารถเตรียมจากพืชหรือสัตว์ ส่วนใหญ่เป็นสารในกลุ่มของสารประกอบฟีนอล (Phenolic compounds) ในปัจจุบันสีย้อมธรรมชาติเป็นอีกทางเลือกที่นิยมนำมาใช้ในงานวิจัยในด้านการแพทย์และเภสัชกรรม อาหาร และการพัฒนาบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ เนื่องจากสารให้สีจากธรรมชาติมีจุดเด่นในด้านของความเป็นพิษต่ำหรืออาจไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ทำให้มีความปลอดภัยต่อการใช้ในมนุษย์ นอกจากนี้ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ เป็นวัสดุที่สามารถหมุนเวียนได้และลดการสร้างมลภาวะ ในการเตรียมสารให้สีจากธรรมชาติโดยทั่วไปนิยมใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์สำหรับการสกัดสารให้สีที่มีขั้วต่ำและไม่ละลายน้ำ และใช้ตัวทำละลายน้ำหรือน้ำผสมกับแอลกอฮอล์เล็กน้อยสำหรับการสกัดสารให้สีที่สามารถละลายน้ำได้

ในส่วนของการพัฒนาตัวบ่งชี้ของบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะสารให้สีจากธรรมชาติที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายได้แก่กลุ่มของ แอนโทไซยานิน เบตาเลน เคอร์คูมิน และคลอโรฟิลล์ เป็นต้น โดยกลุ่มของแอนโทไซยานินเป็นที่นิยมใช้กันแพร่หลายที่สุดเนื่องจากสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงเฉดสีที่หลากหลายที่สุดในแต่ละช่วงค่า pH เมื่อเทียบกับกลุ่มของสารให้สีจากธรรมชาติด้วยกัน สามารถหาได้ง่าย ส่วนใหญ่เป็นใบ ดอก และผล ที่มีสีน้ำเงิน แดง และม่วง มีความสามารถละลายได้ในน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ได้หลากหลายชนิด โดยตัวอย่างของตัวบ่งชี้อัจฉริยะที่พัฒนามาจากสารให้สีจากธรรมชาติแสดงดังตารางที่ 2.3

อย่างไรก็ดีในการนำสารให้สีธรรมชาติมาประยุกต์ใช้จริงยังมีข้อจำกัดในแง่รูปแบบต่าง ๆ ได้แก่

1) เสถียรภาพของสีต่อสภาวะแวดล้อม เช่น แสง ความร้อน ความชื้น และสารเคมี ส่งผลให้โมเลกุลของสารให้สีจากธรรมชาติเกิดการเสถียรภาพได้ง่าย ทำให้สีของตัวบ่งชี้จางหายไปซึ่งส่งผลถึงความแม่นยำและความน่าเชื่อถือในการเป็นตัวบ่งชี้ความสดได้

2) กระบวนการได้มาของสีย้อมธรรมชาติในแต่ละครั้งไม่มีความเสถียรแม้จะสกัดมาจากวัสดุชนิดเดิม เนื่องจากฤดูกาล ลมฟ้าอากาศ ความสดหรือความแห้ง ระยะเวลาในการเก็บเกี่ยว จะส่งผลต่อปริมาณน้ำและแร่ธาตุในวัตถุดิบ ทำให้สีที่ได้มาแต่ละครั้งอาจไม่เท่ากัน

3) กระบวนการสกัดสารให้สีจากธรรมชาติ เป็นกระบวนการที่ซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูงกว่าการใช้สีย้อมสังเคราะห์

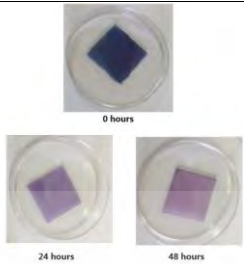
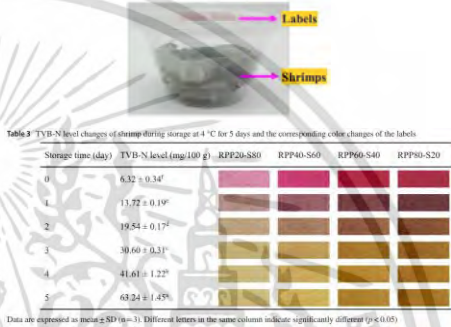
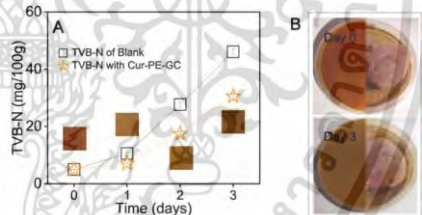
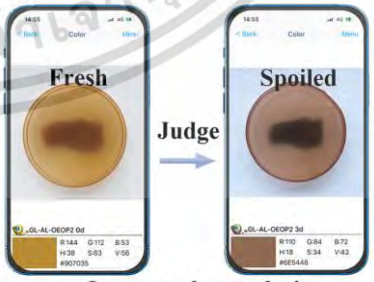
4) สารสีธรรมชาติบางชนิดมีความไวในการเปลี่ยนแปลงเฉดสีที่ไม่ชัดเจนในช่วง pH ที่จำเป็นต่อการใช้งาน

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้สารให้สีจากธรรมชาติในบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ

สารให้สี	แหล่งที่มา	ชนิดของอาหาร	การประยุกต์ใช้ในบรรจุภัณฑ์	อ้างอิง
	กลีบกุหลาบ	กุ้งขาว		[35]
แอนโทไซยานิน	เมล็ดกาแฟ	นมสดและกุ้งขาว		[36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

สารให้สี	แหล่งที่มา	ชนิดของอาหาร	การประยุกต์ใช้ในบรรจุภัณฑ์	อ้างอิง																																										
แอนโทไซยานิน	แครอทดำ	นมสด	 <p>Fig. 5. Color performance of label after dipping in milk in different time intervals (0 (fresh milk), 24 h (medium fresh milk), and 48 h (spoiled milk).)</p>	[12]																																										
เบตาเลน	เปลือกแก้วมังกร	กุ้ง	 <p>Table 3 TVB-N level changes of shrimp during storage at 4 °C for 5 days and the corresponding color changes of the labels</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Storage time (day)</th> <th>TVB-N level (mg/100 g)</th> <th>RPP20-S80</th> <th>RPP40-S60</th> <th>RPP60-S40</th> <th>RPP80-S20</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>6.32 ± 0.34^a</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>11.72 ± 0.19^b</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>19.54 ± 0.17^c</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>30.60 ± 0.31^d</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>41.61 ± 1.22^e</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>63.24 ± 1.45^f</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Data are expressed as mean ± SD (n=3). Different letters on the same column indicate significantly different (p<0.05).</p>	Storage time (day)	TVB-N level (mg/100 g)	RPP20-S80	RPP40-S60	RPP60-S40	RPP80-S20	0	6.32 ± 0.34 ^a					1	11.72 ± 0.19 ^b					2	19.54 ± 0.17 ^c					3	30.60 ± 0.31 ^d					4	41.61 ± 1.22 ^e					5	63.24 ± 1.45 ^f					[37]
Storage time (day)	TVB-N level (mg/100 g)	RPP20-S80	RPP40-S60	RPP60-S40	RPP80-S20																																									
0	6.32 ± 0.34 ^a																																													
1	11.72 ± 0.19 ^b																																													
2	19.54 ± 0.17 ^c																																													
3	30.60 ± 0.31 ^d																																													
4	41.61 ± 1.22 ^e																																													
5	63.24 ± 1.45 ^f																																													
เคอร์คูมิน	ขมิ้นชัน	เนื้อหมู		[38]																																										
อะลิซาริน	รากต้นรุตเปี้ย	เนื้อวัว	 <p>Images color analysis</p>	[17]																																										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 สารให้สีสังเคราะห์

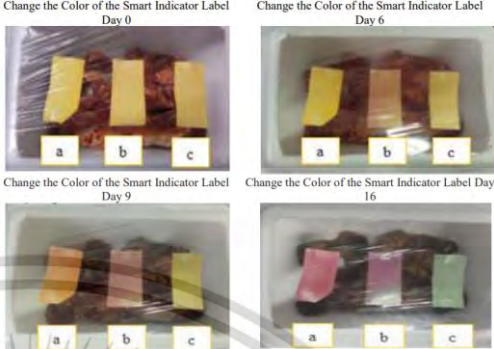

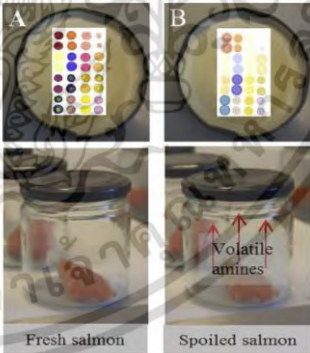

สารให้สีสังเคราะห์หรือสีย้อมสังเคราะห์เป็นสารประกอบที่เตรียมผ่านกระบวนการทางเคมี และใช้ในการให้สีสันทันแก่วัตถุต่าง ๆ โดยทั่วไปเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนและสะท้อนคลื่นออกมาในช่วงที่สามารถมองเห็นได้ ในปัจจุบันมีรายงานการนำสีย้อมสังเคราะห์ที่สามารถตอบสนองต่อค่า pH ได้มาใช้เตรียมเป็นตัวบ่งชี้สำหรับติดตามคุณภาพของอาหาร เช่น โบโรโมครีซอล เพอร์เฟิล โบโรโมครีซอลกรีน เมทิลออเรนจ์ โบโรโมไทมอลบลู ฟีนอลเรด และกรดโรโซลิก เป็นต้น โดยสีย้อมในกลุ่มนี้จะมีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสีได้รวดเร็วในช่วงค่า pH ประมาณ 5.0-7.0 ซึ่งเป็นช่วงที่สามารถเตือนผู้บริโภคถึงการเสื่อมสภาพของอาหารภายในบรรจุภัณฑ์ได้อย่างเนิ่น ๆ และนอกจากนี้สีย้อมในกลุ่มนี้ยังมีข้อดีในเรื่องของความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสีที่มีความแม่นยำสูง ทำให้สามารถควบคุมตัวบ่งชี้ที่เตรียมได้ง่าย สีสมีความสดและมีเฉดที่หลากหลาย ราคาถูก และมีเสถียรภาพต่อสภาพแวดล้อมที่ดีกว่าสารให้สีจากธรรมชาติ โดยตัวบ่งชี้ความสดที่เตรียมจากสารให้สีสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การประยุกต์ใช้สารให้สีสังเคราะห์ในบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ

สารให้สี	ชนิดของอาหาร	การประยุกต์ใช้ในบรรจุภัณฑ์	อ้างอิง
โบโรโมไทมอลบลู	เนื้อไก่และหมู		[20]
โบโรโมไทมอลบลู โบโรโมครีซอลเพอร์เฟิล และเมทิลเรด	เนื้อหมู		[39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

สารให้สี	ชนิดของอาหาร	การประยุกต์ใช้ในบรรจุภัณฑ์	อ้างอิง
ฟีนอลเรดและโบรโมไทมอลบลู	เนื้อวัว	 <p>Change the Color of the Smart Indicator Label Day 0 Change the Color of the Smart Indicator Label Day 6</p> <p>Change the Color of the Smart Indicator Label Day 9 Change the Color of the Smart Indicator Label Day 16</p> <p>Figure 1. Change the Color of the Smart Indicator Label During Storage; (a) Phenol Red (PR), (b) Phenol Red (PR) + Bromothymol Blue (BTB) (1:1), and (c) Bromothymol Blue (BTB)</p>	[40]
เมทิลออกเรนจ์ เมทิลเรดและโบรโมครีซอลกรีน	ปลาสด	 <p>Figure 7. Smart Packaging Design of Catlin Fillet Quality Deterioration</p> <p>Figure 8. Smart Packaging Label Design</p>	[41]
กรดโรซาลิก เมทิลเรด โบรโมครีซอลกรีน โบรโมฟีนอลบลู คริสตัลไวโอเล็ตแลคโตน และสารให้สีอื่น ๆ	ปลาแชลมน	 <p>Fresh salmon Spoiled salmon</p>	[42]
เมทิลเรด	เนื้อไก่	 <p>Figure 14. Application of methyl red/cellulose membrane as a visual sticker sensor for chik freshness (left: at 2h, and right: after 10h at room temperature).</p>	[43]

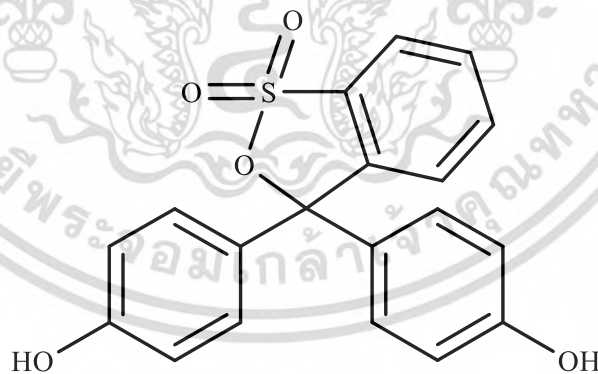
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม้ว่าสารให้สีสังเคราะห์จะสามารถเอาชนะข้อด้อยในหลากหลายแง่มุมของสารให้สีจากธรรมชาติรวมถึงตอบโจทย์ในการเป็นสารให้สีในตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์ได้อย่างดี อย่างไรก็ตามสีย้อมสังเคราะห์ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความปลอดภัยต่อสุขภาพของผู้บริโภคในระยะยาวหากเกิดการหลุดออกจากวัสดุตัวบ่งชี้ ดังนั้นด้วยวิธีการผสมหรือวิธีการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมโดยตรงด้วยพอลิเมอร์หรือวัสดุอื่น ๆ นั้นอาจไม่เพียงพอในการตรึงโมเลกุลสีย้อมให้อยู่กับวัสดุ แม้ว่าในการใช้งานจริงซึ่งตัวบ่งชี้อาจไม่ได้สัมผัสกับอาหารโดยตรงก็ตาม ดังนั้นการหาวิธีในการตรึงโมเลกุลของสีย้อมให้อยู่กับวัสดุนั้นเป็นประการสำคัญที่ทำนายสำหรับการพัฒนาตัวบ่งชี้โดยใช้สารให้สีสังเคราะห์

สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยเลือกใช้สารให้สีจากกลุ่มของสีย้อมสังเคราะห์มาพัฒนาฉลากบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์ ได้แก่ สีย้อมฟีนอลเรดและครโตโรโซลิก

2.2.2.1 ฟีนอลเรด [44-45]

ฟีนอลเรด (Phenol red) หรือฟีนอลซัลโฟฟทาเลอิน (Phenolsulfonphthalein) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล คือ $C_{19}H_{14}O_5S$ โดยโครงสร้างทางเคมีของฟีนอลเรดแสดงดังรูปที่ 2.7 ฟีนอลเรดมีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสีตามค่า pH นิยมใช้เป็นตัวบ่งชี้ค่า pH ทั่วไปในห้องปฏิบัติการเคมี การศึกษาทางชีววิทยาที่เกี่ยวข้องกับการเพาะเลี้ยงเซลล์ นอกจากนี้ฟีนอลเรดยังมีบทบาทในการใช้ตรวจสอบค่า pH ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น การตรวจสอบค่า pH ของระบบน้ำในอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ การตรวจสอบค่า pH ของอ่างย้อมในอุตสาหกรรมสิ่งทอ และการประเมินค่า pH ของดินเพื่อปรับปรุงให้เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของพืชสวน เป็นต้น



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของฟีนอลเรด [45]

ตารางที่ 2.5 สมบัติของฟีนอลเรด [45]

ชื่อ IUPAC	3,3-Bis(p-Hydroxyphenyl)-2,1-3h-Benzoxathiole
น้ำหนักโมเลกุล	354.38 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	ผงผลึกสีแดง-น้ำตาล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และห้ามการนำออกนอกสถานที่โดยไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษา

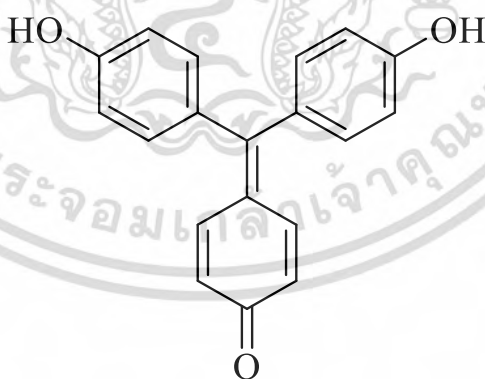
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 (ต่อ)

ความหนาแน่น	1.5 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	300 °C
จุดเดือด	562.8 °C
ความสามารถในการละลาย	ละลายได้ดีในเอทานอล (2.9 g/L) และสามารถละลายได้ในน้ำ (0.77 g/L)
pKa	7.9 (25 °C)
ช่วง pH ของการเปลี่ยนสี	ต่ำกว่า 6.8 (เหลือง) – มากกว่า 8.2 (แดง)
สภาพการจัดเก็บ	เก็บที่อุณหภูมิห้อง
ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนรังสี UV-Visible สูงสุด (λ_{max})	557, 558, 360, 423 และ 433 nm

2.2.2.2 กรดโรโซลิก [44, 46]

กรดโรโซลิก (Rosolic acid) หรือที่นิยมเรียกกันว่า สีย้อมออริน (Aurin) หรือ คอรัลลิน (Corallin) เป็นสารประกอบอินทรีย์ มีสูตรโมเลกุลคือ C₁₉H₁₄O₃ สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีตามค่า pH ได้ โดยเมื่ออยู่ในสภาวะกรดค่า pH ต่ำกว่า 5.0 ได้สารละลายสีเหลือง และเมื่อค่า pH มากกว่า 6.8 ได้สารละลายสีแดงคาร์มีน (Carmine red solution) จึงใช้เป็นตัวบ่งชี้ค่า pH ได้



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของกรดโรโซลิก [46]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.6 สมบัติของกรดโรโซลิค [46]

ชื่อ IUPAC	4 - [Bis (4-hydroxyphenyl) methylene]-2,5-cyclohexadienone
น้ำหนักโมเลกุล	290.32 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	ผลึกของแข็งสีเหลือง-แดง
ความหนาแน่น	1.2497 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	309 °C
จุดเดือด	372.4 °C
ความสามารถในการละลาย	ไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถละลายได้ดีในเอทานอลและสารละลายเบส
pKa	6.98 (25 °C)
ช่วง pH ของการเปลี่ยนสี	5.0 (เหลือง) – 6.8 (แดง)
สิ่งที่ต้องหลีกเลี่ยง	สารออกซิไดซ์
ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนรังสี UV-Visible สูงสุด (λ_{max})	534.6, 479.5 และ 482 nm

2.3 เทคนิคการพิมพ์สกรีนและหมึกพิมพ์สกรีน [47-48]

การพิมพ์สกรีนเป็นระบบการพิมพ์ที่ใช้หลักการปาดสีหรือหมึกพิมพ์ผ่านผ้าสกรีนที่ขึงตึงบนกรอบสกรีนที่ทำขึ้น โดยปิดและเปิดบริเวณรูผ้าสกรีนให้มีลายภาพตามความต้องการ การพิมพ์ภาพในระบบนี้สามารถพิมพ์ลงบนวัสดุได้หลายชนิด เช่น ผ้า กระดาษ พลาสติก กระจก กระจก เบื้อง เซรามิก และโลหะ เป็นต้น ปัจจุบันระบบการพิมพ์สกรีนเข้ามามีบทบาทต่ออุตสาหกรรมการพิมพ์ และวงการศึกษามากขึ้น เช่น ใช้พิมพ์สินค้าให้สวยงามน่าใช้ งานสื่อโฆษณาประชาสัมพันธ์ ตลอดจนสอนการเรียนการสอน รวมถึงการพิมพ์วัสดุประเภทเซ็นเซอร์สำหรับงานวิจัย

2.3.1 ประเภทของหมึกพิมพ์สกรีน

หมึกสำหรับการพิมพ์สกรีนนั้นสามารถแบ่งชนิดของหมึกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำ หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำมัน และหมึกพิมพ์สกรีนยูวี

2.3.1.1 หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำ

หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำเป็นหมึกที่มีน้ำเป็นส่วนผสมในการทำละลายและเป็นตัวกลางให้กับองค์ประกอบของหมึกพิมพ์สกรีนกระจายตัวอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลว โดยทั่วไปหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำเหมาะสมกับการพิมพ์สกรีนบนวัสดุประเภทผ้า กระดาษ และพลาสติกพอลิไวนิลเอทิลีนเป็นเอกสารที่ส่งวนเวียนสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์อื่นใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลอไรด์ แม้ว่าสมบัติทางด้านความสามารถในการยึดเกาะไม่โดดเด่นนักสำหรับในวัสดุบางประเภท เมื่อเปรียบเทียบกับหมึกพิมพ์สกรีนชนิดอื่น ๆ แต่มีข้อดีคือหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำสามารถล้างตัวหมึกออกได้ด้วยน้ำสะอาดจึงง่ายในการผสมสูตรและการล้างแม่พิมพ์หลังเสร็จการใช้งาน รวมถึงมีจุดเด่นในด้านความปลอดภัยเพราะไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยทั่วไปหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำประกอบไปด้วยน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลาย เรซินหรือสารยึดติดที่เป็นเนื้อหลักของหมึกพิมพ์และสารให้สี ในส่วนของสารเติมแต่งอื่น ๆ ก็เป็นส่วนสำคัญในการปรับสมบัติให้หมึกพิมพ์สกรีนเป็นไปในทิศทางที่ต้องการ สารเติมแต่งที่ใช้ในการผสมสูตรหมึกพิมพ์สกรีนได้แก่

1) สารเพิ่มความหนืด (Thickener) หรือ สารข้น มีหน้าที่ในการเพิ่มความหนืดให้เนื้อหมึกพิมพ์สกรีน เป็นตัวพาเนื้อหมึกพิมพ์สกรีนจากแม่พิมพ์สกรีนลงไปในวัสดุประเภทต่าง ๆ โดยสารเพิ่มความหนืดสามารถแบ่งประเภทตามแหล่งที่มาได้ 2 ประเภท ได้แก่ สารปรับความหนืดที่มาจากธรรมชาติ เช่น กัมอาระบิก (Arabic gum) กัมทรากาแคนท์ (Tragacanth gum) กัมจากถั่วโลคัส (Locus bean gum) และโซเดียมอัลจีเนต (Sodium alginate) เป็นต้น และสารเพิ่มความหนืดที่มาจากสารสังเคราะห์และกึ่งสังเคราะห์ ได้แก่ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethyl cellulose) ไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (Hydroxyethyl cellulose) แป้งคาร์บอกซีเมทิล (Carboxymethyl starch) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) และพอลิไวนิลอะซิเตต (Polyvinyl acetate) เป็นต้น สำหรับการเลือกใช้สารเพิ่มความหนืดสำหรับผสมสูตรหมึกพิมพ์สกรีนจะต้องพิจารณาเงื่อนไขดังต่อไปนี้

- สารเพิ่มความหนืดต้องเข้ากับทุกองค์ประกอบของหมึกพิมพ์สกรีนได้ดี
- ไม่มีฟองอากาศเพราะจะทำให้เกิดรูพรุนในงานพิมพ์สกรีน
- มีความยืดหยุ่นเพื่อให้เหมาะสำหรับความแข็งของยางปาดหรือมีดปาดของเครื่องพิมพ์
- มีสมบัติเกาะติดและมีการแห้งตัวที่พอเหมาะ

2) สารเชื่อมขวาง (Crosslinking agent) มีหน้าที่ในการสร้างความแข็งแรงให้แก่ชั้นฟิล์มบางของหมึกพิมพ์บนชิ้นงานสกรีนด้วยพันธะเคมี ส่งผลให้ชิ้นงานมีความทนทานต่อแรงขัด การชะล้าง หรือสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ โดยสารเชื่อมขวางที่นิยมนำมาใช้ในหมึกพิมพ์สกรีน เช่น กลุ่มน้ำมันชักแห้ง (Drying oils) เช่น น้ำมันทัง (Tung oils) และน้ำมันลินสีด (Linseed oils) เป็นต้น หรือกลุ่มของเรซินสังเคราะห์ เช่น เรซินยูรีเทนที่กระจายตัวในฐานน้ำ (Polyurethane dispersion) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ของส่วนผสมในหมึกพิมพ์สกรีนได้

3) สารลดฟอง เช่น น้ำมันละหุ่ง (Castor oil) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized soybean oil) และน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil)

4) สารกันบูด เช่น โซเดียมเบนโซเอต (Sodium benzoate)

5) สารเติมแต่งที่ช่วยให้สีย้อมละลายดีขึ้น เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)

กรดอะซิติก (Acetic acid) และยูเรีย (Urea)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 6) สารทำให้เปียก เช่น กลีเซอริน (Glycerin)
- 7) สารปรับหมึก ทำให้มีเนื้อสีมากขึ้น เช่น ดินที่ใช้ทำเครื่องปั้นดินเผา (China clay)
- 8) สารปรับค่า pH ให้เป็นกรด เช่น กรดซิตริก (Citric acid)
- 9) สารปรับค่า pH ให้เป็นเบส เช่น โซเดียมไบคาร์บอเนต (Sodium bicarbonate)

2.3.1.2 หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำมัน

หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำมัน (Solvent-base ink) คือหมึกที่ใช้ไขมันเป็นองค์ประกอบสำคัญซึ่งจะทำหน้าที่ตั้งแต่ เป็นส่วนผสมของหมึก ตลอดจนการเซ็ดล้างทำความสะอาดผ้าสกรีนและสิ่งที่เป็นหมึกสกรีนล้วนต้องใช้น้ำมันทั้งสิ้น ไม่สามารถล้างทำความสะอาดออกได้ด้วยน้ำ สมบัติโดยทั่วไปของหมึกพิมพ์สกรีนชนิดนี้คือ เนื้อหมึกพิมพ์สามารถแห้งตัวได้จากการระเหยของตัวทำละลาย เนื้อหมึกพิมพ์มีกลิ่นเหม็นจากตัวทำละลายอินทรีย์ โดยหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำมันแบ่งออกเป็น 2 ประเภทได้แก่ หมึกพิมพ์ดรูไลท์ (Dulite Ink) เป็นหมึกพิมพ์แห้งช้า ใช้สำหรับงานพิมพ์วัสดุอย่างเช่น โลหะ ไม้ กระจก กระจก และพลาสติกบางประเภท เหมาะกับงานพิมพ์ที่ต้องการให้หมึกพิมพ์หนูน และหมึกพิมพ์พีวีซี (PVC Ink) เป็นหมึกพิมพ์ที่แห้งเร็ว เนื้อสีพิมพ์มีทั้งแบบโปร่งแสงและทึบแสง เหมาะสำหรับการพิมพ์บนกระดาษ พลาสติกเนื้ออะคริลิก สติกเกอร์ และฉลากผลิตภัณฑ์บนขวดพลาสติก เป็นต้น

2.3.1.3 หมึกพิมพ์สกรีนยูวี

หมึกพิมพ์สกรีนยูวี (UV screen ink) เป็นหมึกพิมพ์ที่เกิดจากการอาศัยความรู้ทางด้านเคมีพอลิเมอร์และเคมีเชิงแสงผนวกเข้าด้วยกัน ซึ่งหมึกพิมพ์ชนิดนี้ต้องอาศัยการแห้งตัวโดยการใช้รังสียูวีที่มีช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 200-400 nm ฉายลงบนชั้นฟิล์มของหมึกพิมพ์สกรีนหลังจากการพิมพ์สกรีนบนวัสดุ ทำให้หมึกพิมพ์เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน เปลี่ยนสภาพจากสถานะของเหลวไปเป็นของแข็ง ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนิยมเรียกกันในงานพิมพ์สกรีนว่าการเคียว (Curing) ให้หมึกแห้งตัว โดยหมึกพิมพ์สกรีนยูวีมีข้อดีคือ ประหยัดเวลาเนื่องจากการแห้งตัวของหมึกใช้เวลาแห้งตัวเพียง 2 -3 วินาที ประหยัดพลังงาน ลดข้อจำกัดสำหรับการแห้งตัวของวัสดุที่ยึดหดตัวหรือมีความนิ่มเมื่อโดนความร้อนสูง เช่น พลาสติก เป็นต้น

2.3.2. กระบวนการแห้งตัวของหมึกพิมพ์สกรีน

กระบวนการแห้งตัว (Drying process) ของหมึกพิมพ์สกรีนสามารถแบ่งออกเป็น 4 รูปแบบ

- 1) กระบวนการแห้งโดยการทำปฏิกิริยากับอากาศ (Oxidation polymerization drying) คือการที่อากาศเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทำให้ผิวของหมึกแห้งตัว วิธีการนี้จะเห็นได้จากหมึกพิมพ์ประเภทแห้งช้าหรือหมึกพิมพ์โลหะซึ่งจะใช้เวลาแห้งตัวประมาณ 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

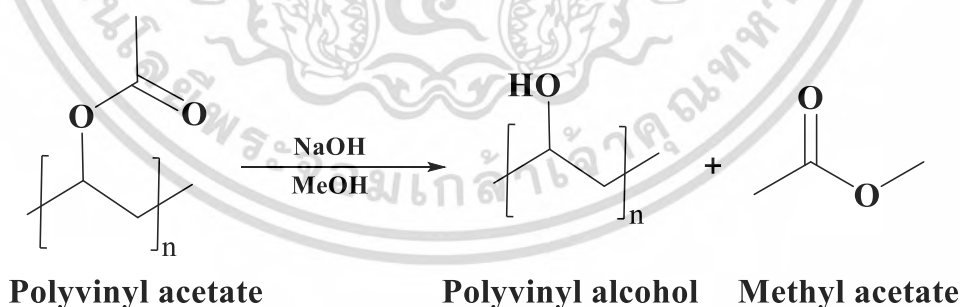
2) กระบวนการแห้งโดยการระเหย (Evaporative drying) คือ การระเหยของน้ำหรือน้ำมันซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ผสมอยู่ในหมึกพิมพ์สกรีน โดยอาศัยการให้ความร้อน ถ้าใช้ความร้อนสูงในการทำแห้งก็จะทำให้แห้งตัวได้เร็วขึ้น แต่ต้องระวังไม่ให้ความร้อนทำลายสิ่งพิมพ์ให้เสียไป กระบวนการทำแห้งด้วยวิธีนี้จึงขึ้นอยู่กับความสามารถในการระเหยของตัวกลางหรือตัวทำละลายที่ผสมอยู่ในหมึกพิมพ์สกรีน

3) การแห้งโดยสารเคมี (Drying by chemical process) คือ การเกิดปฏิกิริยาของสาร 2 ชนิด (Two pot or two pack ink) ทำให้หมึกพิมพ์เกิดการเชื่อมโยงทางเคมี (Crosslink) เป็นการกระตุ้นให้แห้งเร็วขึ้น

4) กระบวนการทำแห้งโดยคลื่นแสง (UV drying) คือการอาศัยรังสียูวีกระตุ้นให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยมีสารไวแสงเป็นตัวริเริ่มกระบวนการทำให้มอนอเมอร์ในหมึกพิมพ์สกรีนเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ ทำให้หมึกพิมพ์สกรีนแห้งตัว

2.4 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ [49-50]

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี นิยมใช้ในอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่ละลายน้ำหรือมีตัวทำละลายเป็นน้ำ โดยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเตรียมได้จากพอลิไวนิลอะซิเตตโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ซึ่งกระบวนการไฮโดรไลซิสในอุตสาหกรรมทั่วไปจะนิยมใช้วิธี Alkaline alcoholysis โดยหมู่อะซิเตตของพอลิไวนิลอะซิเตตจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลของเมทานอลโดยอาศัยเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลแอลกอฮอล์จากกระบวนการ Alkaline alcoholysis ของพอลิไวนิลอะซิเตต [50]

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลและความต้านทานต่อสารเคมีดีเยี่ยม จึงเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์สำคัญที่ใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมการผลิตสิ่งทอ อุตสาหกรรมกาวและสารเคลือบซึ่งอาจทำการดัดแปรด้วยสารเคมีชนิดอื่น ๆ เพื่อแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้

ทนน้ำได้มากขึ้น เช่น ใช้การเชื่อมโยงกับฟอร์มัลดีไฮด์ กรดบอริก หรือดัดแปรโครงสร้างเข้ากับสารที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ เช่น กรดไขมันหรือกลุ่มของสารเชื่อมประสานไซเลน เป็นต้น การใช้เป็นสารรักษาเสถียรภาพของอนุภาคพอลิเมอร์ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน การผลิตเส้นใยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และพอลิไวนิลบิวทิล การใช้ในกระบวนการผลิตกระดาษ การใช้ในการแพทย์และเภสัชกรรม รวมถึงในอุตสาหกรรมอาหาร

สมบัติทางการภาพของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ ค่าเปอร์เซ็นต์องศาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization) ซึ่งบ่งชี้ถึงน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ และค่าเปอร์เซ็นต์องศาการไฮโดรไลซิส (Degree of hydrolysis) ซึ่งบ่งชี้ถึงอัตราส่วนของหมู่แอลกอฮอล์ที่ชอบน้ำกับกลุ่มอะซิเตตที่ชอบน้ำมัน โดยในตารางที่ 2.7 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลและองศาการเกิดไฮโดรไลซิสต่อสมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ตารางที่ 2.7 สมบัติพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ [49]

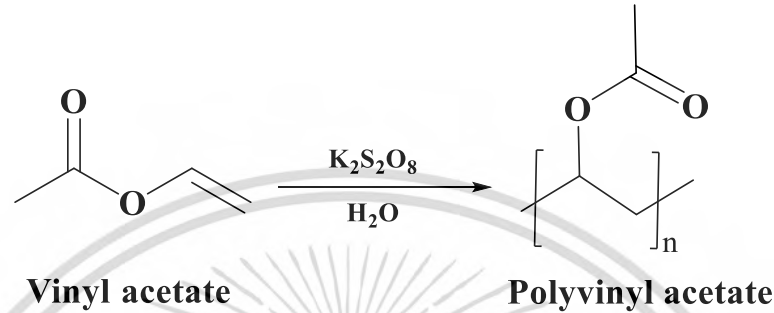
	เพิ่ม	ลด
น้ำหนักโมเลกุล	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มความหนืด - เพิ่มความสามารถในกากระจาย - เพิ่มความแข็งแรงดึง - เพิ่มความทนทานต่อน้ำ - เพิ่มความสามารถในการยึดติด - เพิ่มความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ 	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มความยืดหยุ่น - เพิ่มความว่องไวต่อความชื้น - เพิ่มความสามารถในการละลาย
องศาการไฮโดรไลซิส	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มความทนทานต่อน้ำ - เพิ่มความแข็งแรงดึง - เพิ่มความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ 	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มความยืดหยุ่น - เพิ่มความว่องไวต่อความชื้น - เพิ่มความสามารถในการยึดติด - เพิ่มความสามารถในการกระจาย

2.5 พอลิไวนิลอะซิเตต [51]

พอลิไวนิลอะซิเตตหรือพอลิเอทิลเอทานอเอต (Poly(ethyl ethanoate)) เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของไวนิลอะซิเตต โดยทั่วไปพอลิไวนิลอะซิเตตจะเตรียมในรูปของอิมัลชันที่มีน้ำเป็นตัวกลาง และใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate) เนื่องจากปฏิกิริยามีการคายความร้อนอย่างรุนแรง ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาควรป้อนมอนอเมอร์อย่างช้า ๆ หรือโดยการเติมสารหน่วงปฏิกิริยาลงไป ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลอะซิเตตแสดงดังรูปที่ 2.16 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวที่มีสีขาวขุ่น มีความข้นและหนืด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นต้นการคำนวณว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

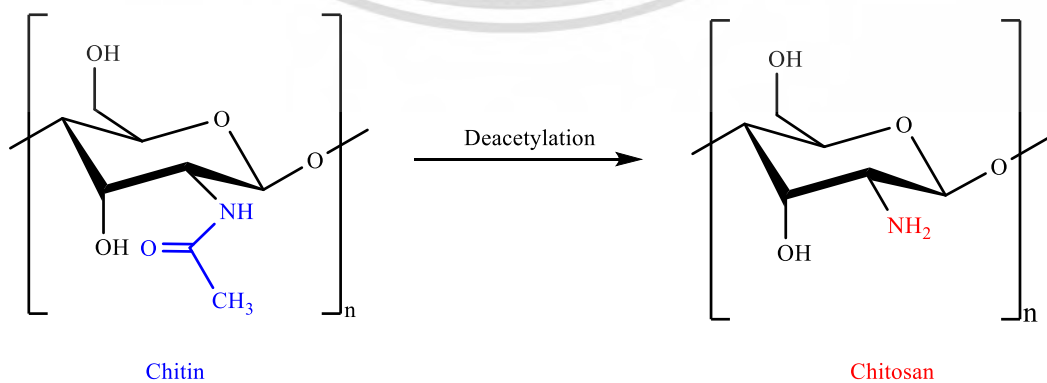
โดยทั่วไปพอลิไวนิลอะซิเตตจะนิยมนำไปใช้เป็น กาวไม้ กาวเอนกประสงค์สำหรับงานฝีมือ ใช้เป็นสาร
 ชั้นเพิ่มการยึดติดในงานเคลือบ ใช้เป็นสีน้ำพลาสติก ใช้เติมลงในซีเมนต์/คอนกรีต และนอกจากนี้ยัง
 สามารถนำไปใช้เตรียมเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ นอกจากนี้พอลิไวนิลอะซิเตต
 ยังสามารถปรับปรุงสมบัติการต้านทานน้ำได้เนื่องจากพอลิไวนิลอะซิเตตเป็นอิมัลชันที่ไม่ใช่สารละลาย
 น้ำที่แท้จริง เมื่อแห้งจะสามารถสร้างชั้นฟิล์มที่ไม่ชอบน้ำได้



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิไวนิลอะซิเตต

2.6 ไคโตซาน [52-58]

ไคโตซานจัดเป็นอนุพันธ์ของไคตินซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่จัดอยู่ในกลุ่มพอลิแซ็กคาไรด์
 ไคตินประกอบจากหน่วยซ้ำของ N-acetylglucosamine เชื่อมโยงกันด้วยพันธะ β -D-(1,4)
 glycosidic โดยทั่วไปไคตินประกอบด้วยหมู่ที่มี Acetylated amino ประมาณ 84 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่
 เหลือจะเป็นหน่วยที่กำจัดหมู่ Acetyl ออกไป สำหรับไคโตซานสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการ
 กำจัดหมู่อะเซทิลของหน่วย N-acetylglucosamine ออกตั้งแต่ 50 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปด้วยสารละลาย
 เบสเข้มข้น ทำให้โครงสร้างของไคตินเปลี่ยนไป โดยเปลี่ยนจากหมู่อะเซทาไมด์ (-NHCOCH₃) เป็นหมู่
 เอมีน (-NH₂) ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการ “Deacetylation” คือ การเปลี่ยนหน่วย
 N-acetylglucosamine ไปเป็น D-glucosamine แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยา Deacetylation ของไคโตซาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไคตินมีข้อจำกัดในด้านการละลาย กล่าวคือ สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์เข้มข้นแต่ไม่ละลายในกรดเจือจาง เบส แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอื่น ๆ มีความว่องไวต่ำ ทำให้มีความยากและไม่นิยมสำหรับการใช้งาน แต่เมื่อทำปฏิกิริยา Deacetylation ได้เป็นไคโตซานพบว่ามีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) สามารถนำไปผ่านกระบวนการดัดแปรทางเคมี (Chemical modification) ได้ดีกว่าไคตินเนื่องจากมีส่วนของโมเลกุลที่ว่องไวและพร้อมทำปฏิกิริยาจากหมู่เอมีนในโมเลกุล และสามารถจับโปรตอนจากสารละลายได้มากขึ้น และจากสมบัติของเอมีนที่สามารถฟอร์มประจุบวกกับโปรตอนจากกรดทำให้ไคโตซานมีสมบัติการละลายน้ำในสภาวะกรด

2.6.1 ค่าองศาการเกิดดีอะเซทิลเลชัน

ค่าองศาการเกิดดีอะเซทิลเลชัน (Degree of deacetylation, %DD) สามารถนิยามได้จากสัดส่วนจำนวนของ D-glucosamine ในพอลิเมอร์ร่วมของไคติน-ไคโตซาน ซึ่งแสดงถึงปริมาณการเกิดดีอะเซทิลเลชันภายในโครงสร้าง ถ้าค่าองศาการเกิดดีอะเซทิลเลชันต่ำพอลิเมอร์จะแสดงสมบัติหลักไปทางไคติน หากค่าองศาการเกิดดีอะเซทิลเลชันสูงพอลิเมอร์จะแสดงสมบัติหลักเด่นไปทางไคโตซาน จึงทำให้ค่าองศาของการเกิดดีอะเซทิลเลชันเป็นปัจจัยที่สำคัญในการประเมินการใช้งานในด้านต่าง ๆ

2.6.2 สมบัติของไคโตซาน

2.6.2.1 สมบัติด้านการมีประจุ

ในโครงสร้างของไคโตซานมีหมู่เอมีนซึ่งเป็นหมู่ที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน จึงสามารถดูดซับไอออนของโลหะหนักในกระบวนการกำจัดน้ำเสียได้ เช่น ทองแดง เหล็ก แคลเซียม โปรท ตะกั่ว นิเกิล และโครเมียม เป็นต้น

2.6.2.2 สมบัติด้านการละลาย

ไคโตซานไม่ละลายน้ำ เบส และตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถละลายในกรดอินทรีย์เกือบทุกชนิดที่มีค่า pH ต่ำกว่า 6.0 เช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก และสามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์ เช่น กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดฟอสฟอริก เป็นต้น และอาศัยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงปานกลางและมีการปั่นกวนร่วมด้วย หมู่เอมีนของไคโตซานจะแตกตัวโดยมีค่าสัมประสิทธิ์การแตกตัว pK_a ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุของพอลิเมอร์โดย pK_a ของไคโตซานมีค่าอยู่ในช่วง 6.2 ถึง 6.8 สารละลายไคโตซานที่ได้จะมีความใส เหนียวหนืด และมีพฤติกรรมการไหลแบบนอนนิวทอเนียน

2.6.2.3 ความหนืด

ค่าความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ค่าองศาการเกิดดีอะเซทิลเลชัน น้ำหนักโมเลกุล ความแรงของ ไอออน สภาพความเป็นกรด-เบส กล่าวคือชนิดของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้เห็นใบเซอร์เวอชันนี้ห้ามทำซ้ำไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรดที่ใช้ทำลายและการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายพอลิเมอร์และอนุหภูมิ จะให้ค่าความหนืดของสารละลายไคโตซานที่แตกต่างกัน

2.6.2.4 สมบัติทางความร้อน

ไคโตซานมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เป็นระเบียบ โดยระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์จะยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนอย่างหนาแน่น เมื่อให้ความร้อนพบว่าไคโตซานไม่หลอมเหลว แต่จะไหม้และสลายไปในที่สุด

2.6.3 การใช้ประโยชน์ของไคโตซาน

ไคโตซานเป็นวัสดุชีวภาพ (Biomaterial) ที่มีความเข้ากันทางชีวภาพ (Biocompatibility) และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable) ทำให้สามารถใช้ไคโตซานได้อย่างปลอดภัย และไม่เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ไคโตซานยังมีความสามารถในการขึ้นรูปเป็นฟิล์ม ไฮโดรเจล เส้นใย และคอลลอยด์ เป็นต้น ทำให้สามารถประยุกต์ใช้ไคโตซานในลักษณะต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย โดยการประยุกต์ใช้ไคโตซานได้แสดงดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 การประยุกต์ใช้ไคโตซาน [54]

ด้านการเกษตร	<ul style="list-style-type: none"> - กระตุ้นการเจริญเติบโตของพืช - ควบคุมเวลาการปล่อยปุ๋ยและธาตุที่เป็นสารอาหารของพืชเข้าสู่ดิน - การเคลือบเมล็ดพันธ์
การบำบัดน้ำเสีย	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นสารตกตะกอนเพื่อทำให้น้ำใสขึ้น - การกำจัดไอออนโลหะ
อาหาร	<ul style="list-style-type: none"> - จับไขมัน (ลดคอเลสเตอรอล) - สารกันบูด - สารเพิ่มความข้นและความคงตัวสำหรับซอสและเครื่องปรุงรส - ป้องกันเชื้อราและอแบคทีเรีย
เครื่องสำอาง	<ul style="list-style-type: none"> - ช่วยคงความชุ่มชื้นของผิว - รักษาผิว - ปรับปรุงความอ่อนนุ่มของเส้นผม - ลดไฟฟ้าสถิตในเส้นผม
ชีวเภสัชกรรม	<ul style="list-style-type: none"> - ห้ามเลือด - ต้านแบคทีเรีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้เผยแพร่เห็นไปใช้ประโยชน์ใด ๆ ก็ตาม
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.4 การปรับปรุงสมบัติการละลายของไคโตซาน

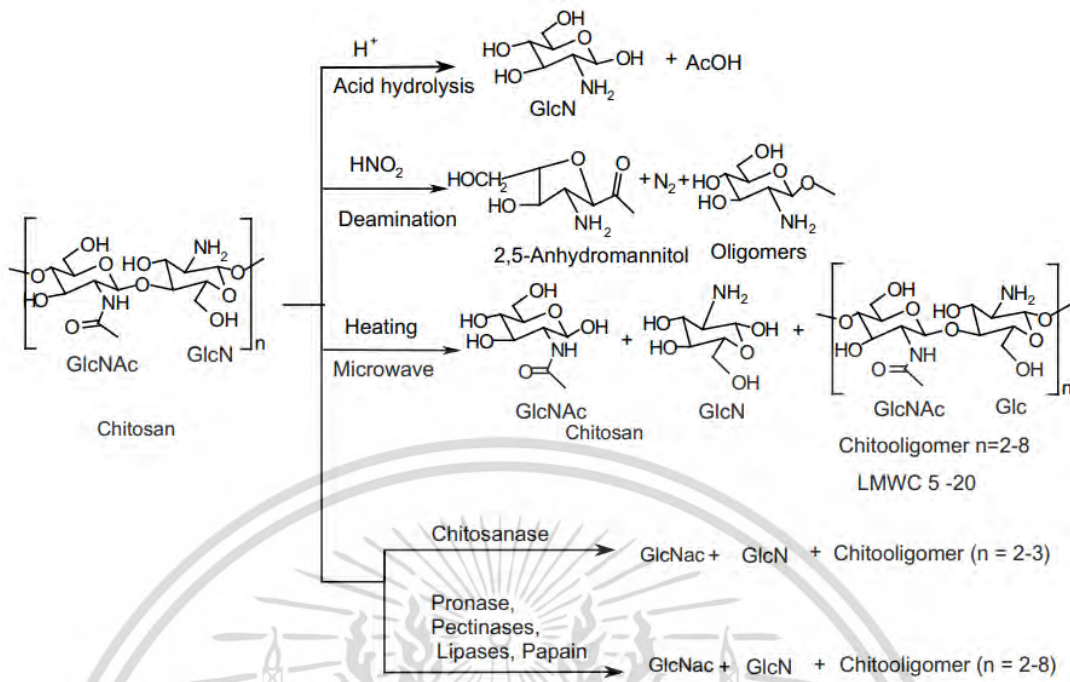
ไคโตซานเกรดทั่วไปมักพบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานทั้งในแง่ของความสามารถในการละลายและสารละลายไคโตซานที่ได้มีค่าความหนืดสูง ทำให้ยากต่อการใช้งานในรูปแบบของสารละลาย การปรับปรุงความสามารถการละลายของไคโตซานสามารถทำได้ด้วยการดัดแปรทางเคมี (Chemical modification) ซึ่งนอกจากเป็นการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพแล้วยังสามารถเพิ่มสมบัติทางชีวภาพของไคโตซานอีกด้วย ซึ่งวิธีการดัดแปรไคโตซานนั้นมี 2 วิธีคือ

2.6.4.1 การทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่

การทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่ เป็นผลผลิตจากกระบวนการดีโพลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของไคโตซานให้สั้นลง เพื่อให้ได้ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low molecular weight chitosan) ส่งผลให้ไคโตซานมีความสามารถในการละลายดีขึ้น และสารละลายของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีความหนืดลดลง ทำให้ง่ายต่อการใช้งาน นอกจากนี้ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำยังมีสมบัติทางชีวภาพที่พิเศษกว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูงคือความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยเฉพาะในช่วงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่าง 1-10 kDa ทำให้ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำเหมาะสมต่อการใช้งานโดยเฉพาะทางการแพทย์และการถนอมอาหาร โดยกระบวนการ Depolymerization ของไคโตซานสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น

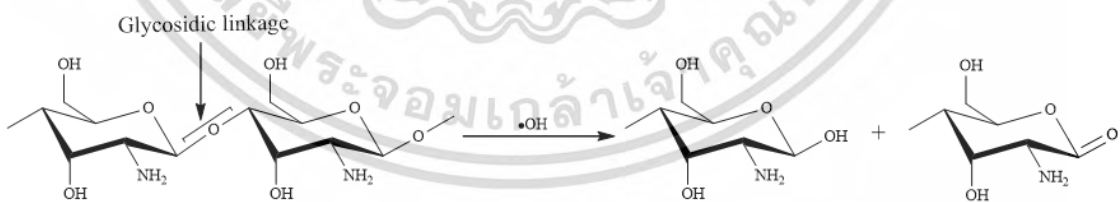
- การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับกรด (Acid hydrolysis) เช่น กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น
- การเสื่อมสลายโดยสารออกซิแดนต์ (Oxidative hydrolysis) เช่น กรดไนตริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น
- การเสื่อมสลายโดยใช้เอนไซม์ (Enzyme degradation) เช่น เพกทีเนส (Pectinase) เซลลูเลส (Cellulase) เฮมิเซลลูเลส (Hemicellulose) และไลเปส (Lipase) เป็นต้น
- การเสื่อมสลายทางกล (Mechanical degradation)

แต่ละวิธีนอกจากจะส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่ลดลงแล้วยังส่งผลให้หมู่อะเซทิลในโครงสร้างของไคโตซานลดลงอีกด้วย



รูปที่ 2.12 กระบวนการตีพอลิเมอร์ไคโตซานด้วยวิธีต่าง ๆ [58]

สำหรับกระบวนการตัดสายโซ่ไคโตซานให้ได้ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ วิธีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเพราะง่ายต่อการจัดการ หาง่าย และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดผ่าน Hydroxyl radical ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรง โดยตัดสายโซ่ของไคโตซานที่ตำแหน่ง β -D-(1,4) glycosidic linkages แสดงดังรูปที่ 2.13

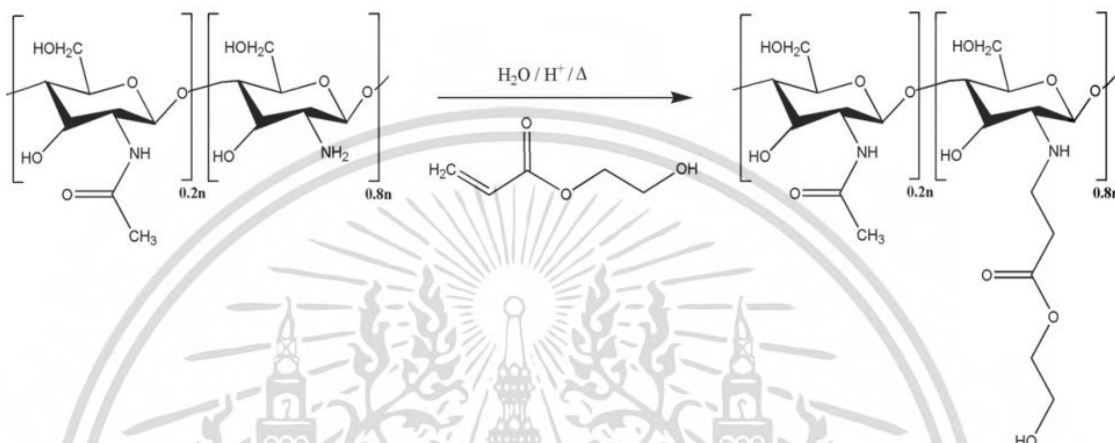


รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.4.2 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน

วิธีนี้เป็นการใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำทำปฏิกิริยากับโคโตซานเพื่อเพิ่มหมู่ชอบน้ำบนโครงสร้าง ทำให้ความสามารถในการละลายน้ำดีขึ้น เช่น การทำปฏิกิริยาการเติมแบบไมเคิล (Michael addition) กับมอนอเมอร์ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (Hydroxyethyl acrylate) ที่มีหมู่ชอบน้ำ ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.14 ผลิตรัณฑ์ที่ได้คือ ไฮดรอกซีเอทิลอะคริลโคโตซาน



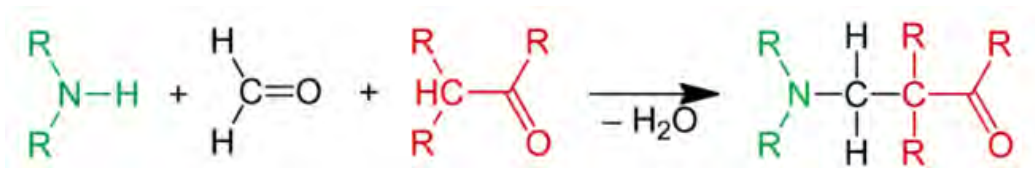
รูปที่ 2.14 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอทิลอะคริลโคโตซานด้วยปฏิกิริยาการเติมแบบไมเคิล [52]

2.7 ปฏิกิริยาแมนนิค [59-60]

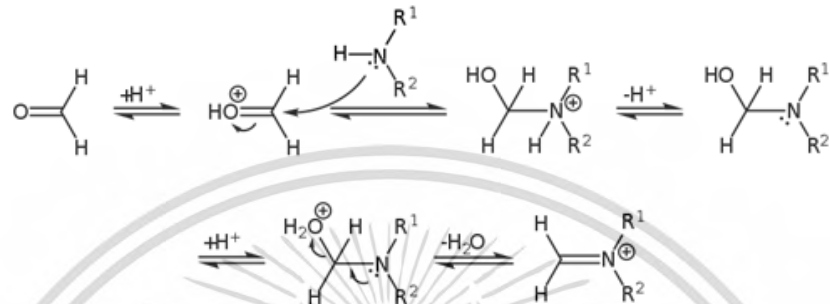
ปฏิกิริยาแมนนิค (Mannich reaction) เป็นปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) ของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น อัลกอฮอล์ คีโตน รวมถึงพวกสารประกอบอะโรมาติกกับหมู่เอมีนทุติยภูมิหรือเอมีนปฐมภูมิ (Secondary or Primary amine) และสารประกอบอัลดีไฮด์โดยเฉพาะฟอร์มัลดีไฮด์แสดงดังรูปที่ 2.15 โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยามีสองขั้นตอน

ขั้นตอนแรก เกิดปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic addition) ระหว่างหมู่เอมีนกับฟอร์มัลดีไฮด์เกิดเป็นอิมิเนียมไอออน (Iminium ion) แสดงดังรูปที่ 2.16 (ก)

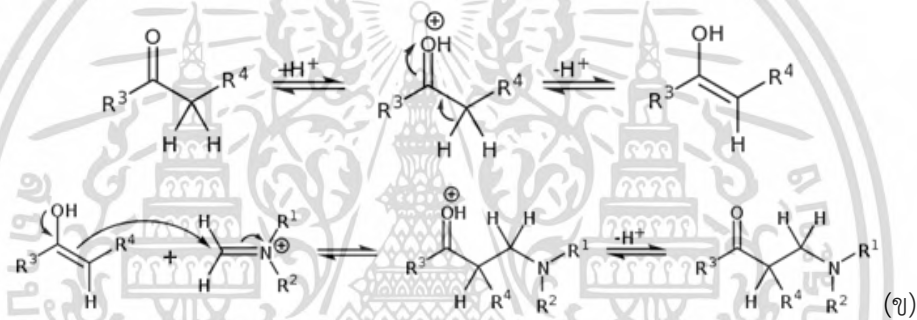
ขั้นตอนที่สอง สารประกอบคาร์บอนิลเกิดการ Tautomerization ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็น Enol form จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อกับอิมิเนียมไอออนได้เป็นสารประกอบเบต้าอะมิโนคาร์บอนิล (β -Amino carbonyl compounds) หรือ Mannich base ดังรูปที่ 2.16 (ข)



รูปที่ 2.15 สมการปฏิกิริยาแมนนิค [59]



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแมนนิค [59]

ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่นำปฏิกิริยาแมนนิคมาใช้ประโยชน์สำหรับการดัดแปรโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอมีน เช่น ไคโตซาน ร่วมกับนิวคลีโอไฟล์ชนิดอื่น ๆ เช่น สารประกอบฟีนอลที่มีหมู่ออร์โทไฮดรอกซี (Free ortho) ในโครงสร้าง เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เช่น งานวิจัยที่นำสารคีเลต (8-hydroxyquinoline) มายึดกับโครงสร้างของไคโตซานเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการจับโลหะหนัก และการต่อโมเลกุลของสีย้อม เช่น ฟีนอล์ฟทาซีน ฟีนอลเรด และกรดโรซอลิก เข้ากับโครงสร้างของไคโตซานเพื่อทำเป็นสีย้อมพอลิเมอร์ (Polymeric dyes) ที่สามารถตอบสนองต่อค่า pH ได้ [20, 61]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chalitangkoon and Monvisade (2019) [61] ศึกษาการสังเคราะห์โคโตซานตอกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอล์ฟทาลินผ่านปฏิกิริยาแมนนิค (Mannich reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างฟอร์มัลดีไฮด์ที่ทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน ของโคโตซาน และตำแหน่งออร์โทอิสรของหมู่ฟีนอล ของฟีนอล์ฟทาลิน โดยมีการปรับอัตราส่วนโมลระหว่างฟอร์มัลดีไฮด์กับฟีนอล์ฟทาลินต่อโคโตซานที่แตกต่างกันไป โดยอัตราส่วนระหว่างโคโตซานต่อฟอร์มัลดีไฮด์ต่อฟีนอล์ฟทาลิน 1 : 2 : 1 เป็นอัตราส่วนซึ่งให้ค่าองค์การแทนที่สูงที่สุด โคโตซานตอกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอล์ฟทาลินที่ได้สามารถตอบสนองต่อค่า pH โดยเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพูในสถานะเบส การเชื่อมต่อดัวยพันธะโคเวเลนต์ผ่าน Methylene bridge นี้พบว่าทำให้สีย้อมไม่เกิดการเลือนหายไปเมื่อเวลาผ่านไปหลายสัปดาห์ และสามารถยับยั้งการหลุดร่วงของสีย้อมซึ่งส่งผลต่อสุขภาพได้ในระยะยาว

Chalitangkoon and Monvisade (2021) [20] ศึกษาการสังเคราะห์โคโตซานตอกิ่งด้วยฟีนอลเรด และกรดโรโซลิก ที่ตำแหน่งออร์โทอิสรบนโครงสร้างของสีย้อมผ่านปฏิกิริยาแมนนิคเพื่อเตรียมสีย้อมพอลิเมอร์ โดยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกมีช่วงการเปลี่ยนแปลงเฉดสีที่ pH 6.8-8.4 และ 6.6-8.0 ตามลำดับ จากนั้นนำมาผสมกับโคโตซานเพื่อขึ้นรูปฟิล์มที่สามารถตอบสนองต่อค่า pH พบว่าฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงสีในช่วงของค่า pH 4-10 มีความสามารถในการผันกลับของสีที่ค่า pH ต่างกัน และยังสามารถต้านทานการชะล้างของตัวทำละลายซึ่งอาจทำให้เกิดการหลุดร่วงของสีย้อมอิสระออกจากฟิล์มได้ ดังนั้นจึงสามารถนำสีย้อมพอลิเมอร์ดังกล่าวมาประยุกต์ใช้ในด้านของอาหารและชีวการแพทย์ได้

Tian และคณะ (2004) [57] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาและกลไกการตัดสายโซ่ของโคโตซานที่มีองค์การกำจัดหมู่อะเซทิลที่แตกต่างกันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น อุณหภูมิ และเวลาต่างกัน โดยความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ศึกษาได้แก่ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 M อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 25, 40, 50 และ 70 °C และที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง พบว่ากระบวนการตัดสายโซ่ของโคโตซานด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกของพันธะของ β -D-(1,4) glycosidic ในสายโซ่ของโคโตซาน สามารถยืนยันได้จากผลของ FT-IR และ ^1H NMR และพบว่าค่าองค์การกำจัดหมู่อะเซทิลของโคโตซานเริ่มต้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และการใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่เกิดไวขึ้น จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงอย่างรวดเร็ว

Tian และคณะ (2015) [55] ศึกษาการสังเคราะห์โคโตซานโอลิโกเมอร์ (Chitosan oligomer, COS) ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อเตรียมโคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้ จากนั้นนำโคโตซานมาวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและพิสจูมเอกลักษณะทางโครงสร้าง จากการทดลองพบว่า ความหนืดของสารละลายในปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรก และลดลงอย่างช้า ๆ ในเวลาถัดมาและจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลโคโตซานโอลิโกเมอร์ที่เตรียมได้มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงตามระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาตัดสายโซ่ โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5.52-1.72 kDa ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลอยู่ที่ 1.4-1.5 จากนั้นศึกษาความสามารถในการละลายของโคโตซานโอลิโกเมอร์พบว่าโคโตซานโอลิโกเมอร์สามารถละลายได้ในช่วงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำกว่า 3.82 kDa นอกจากนี้ได้ศึกษาความเป็นผลึกและเสถียรภาพทางความร้อน พบว่าโคโตซานโอลิโกเมอร์มีแนวโน้มของความเป็นผลึกและเสถียรภาพทางความร้อนลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานโอลิโกเมอร์ต่ำลง ซึ่งเป็นผลมาจากของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสายโซ่โคโตซานโอลิโกเมอร์ที่ลดลง

Merz และคณะ (2020) [62] ศึกษาการเตรียมฟิล์มตัวบ่งชี้ที่ตอบสนองต่อค่า pH จากโคโตซาน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และผสมสารให้สีจากธรรมชาติเป็นแอนโทไซยานินที่สกัดได้จากลูกหว่า (*Syzygium cumini*) โดยนำมาเตรียมฟิล์มผ่านกระบวนการหล่อขึ้นรูปด้วยการระเหยตัวทำละลาย จากผล SEM พบว่าฟิล์มที่ได้สามารถเข้ากันได้ดี ปริมาณของแอนโทไซยานินไม่ส่งผลต่อสัญญาณวิทยาและความหนาของฟิล์ม แต่เมื่อปริมาณแอนโทไซยานินสูงขึ้นทำให้ฟิล์มสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงของสีได้ชัดเจนขึ้นจากการทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 1.0-13.0 เมื่อนำฟิล์มไปทดสอบความสามารถในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาวที่เก็บรักษาที่อุณหภูมิ -20, 4 และ 20 °C พบว่าฟิล์มที่ใช้ทดสอบกุ้งขาวที่ -20 °C ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีตลอดการทดสอบ ส่วนฟิล์มที่ใช้ทดสอบกุ้งขาวที่ 20 และ 4 °C พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีจากสีแดงที่สภาวะเริ่มต้นเป็นสีน้ำเงินเมื่อเวลาผ่านไป 20 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มดังกล่าวสามารถติดตามคุณภาพของกุ้งขาวได้ เมื่อทดสอบเสถียรภาพการจืดเก็บของฟิล์มดังกล่าวภายใต้แสงจากหลอดลมทั่วๆไปพบว่าฟิล์มมีเสถียรภาพของสีที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญภายใน 14 วันแรก ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวด้วยแสง (Photodegradation) ของแอนโทไซยานินในฟิล์ม

Wang และคณะ (2020) [9] ศึกษาการเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำจากโคโตซานและปรับปรุงสมบัติการไหลด้วยไคตินนาโนไฟเบอร์ที่ปรับปรุงด้วยปฏิกิริยา TEMPO-oxidation และมีแอนโทไซยานินเป็นสารให้สีจากธรรมชาติสำหรับเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนที่ใช้ในการตรวจสอบความสดของอาหาร โดยแอนโทไซยานินจะเชื่อมโยงกับไคตินนาโนไฟเบอร์ด้วยพันธะไฮโดรเจน สมบัติการไหลของหมึกพิมพ์สกรีนที่ได้มีพฤติกรรมการไหลที่เหมาะสมและง่ายต่อการพิมพ์สกรีน ทำให้หมึกพิมพ์สามารถไหลผ่านตาข่ายของบล็อกสกรีนไปสู่ Substrate ได้ดีขึ้น การตอบสนองต่อค่า pH ของแอนโทไซยานินในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 3.0 - 10.0 พบว่า ที่ค่า pH เป็นกรด สารละลายจะเป็นสีแดงและเปลี่ยนเป็นสารละลายสีม่วงเมื่อค่า pH เป็นกลาง และเป็นสีน้ำเงินเมื่อค่า pH เป็นเบส เมื่อนำหมึกพิมพ์สกรีนลงบนกระดาษกรองเพื่อเตรียมชิ้นงานในรูปแบบฉลากอัจฉริยะและนำมาทดสอบการเน่าเสียของเนื้อปลาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง pH เริ่มต้นเป็น 6.5 และค่าปริมาณไอระเหยไนโตรเจนทั้งหมด (TVB-N) เป็น 6.7 mg/100 g สีฉลากเป็นสีแดง ที่เวลา 12 ชั่วโมง ค่า pH ของเนื้อปลาเพิ่มขึ้นเป็น 6.9 และค่า TVB-N เป็น 17.2 mg/100 g ฉลากมีสีแดงลดลงจากเริ่มต้น และเมื่อครบ 24 ชั่วโมง ค่า pH เป็น 8.3 และค่า TVBN เป็น 34.93 mg/100 g สีฉลากเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน

ซึ่งเป็นช่วงที่ปลาเกิดการเน่าเสียอย่างสมบูรณ์ แสดงให้เห็นถึงความสามารถของหมึกพิมพ์ดังกล่าวในการตรวจสอบคุณภาพของอาหาร

Xu และคณะ (2021) [63] ศึกษาการเตรียมหมึกพิมพ์ในระบบ Ink jet printing ที่สามารถพิมพ์ฉลากอัจฉริยะที่ตอบสนองต่อค่า pH ในรูปแบบของ QR-Code โดยใช้แอนโทไซยานินและเคอร์คูมินเป็นสารให้สีที่สกัดจากธรรมชาติที่อัตราส่วนต่าง ๆ ร่วมกับกลีเซอรินและเอทานอล พบว่าหมึกพิมพ์ที่ได้มีพฤติกรรมการไหลแบบนิวทอนเนียน สามารถพิมพ์ลวดลาย QR-Code ผ่านการควบคุมด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์และฉลาก QR-Code สามารถตอบสนองต่อไธระเหยของแอมโมเนียต่างความเข้มข้นได้อย่างแตกต่างกันทั้งในแง่ของเฉดสีและความไวในการตอบสนอง นอกจากนี้การใช้อัตราส่วนของหมึกพิมพ์ที่แตกต่างกันทำให้สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบคุณภาพอาหารได้อย่างหลากหลาย

Yu และคณะ (2022) [64] ศึกษาการเตรียมตัวบ่งชี้ความสดในบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะหมึกพิมพ์สกรีนที่สามารถติดตามการเน่าเสียของปลาเฉา (Grass Carp) ซึ่งเตรียมจากไฮดรอกซีเมทิลเซลลูโลสและแอนโทไซยานินที่สกัดจากกะหล่ำปลีสีม่วง จากนั้นนำมาพิมพ์สกรีนลงบนกระดาษ พบว่าหมึกพิมพ์ที่เตรียมได้มีสมบัติการไหลที่เหมาะสมกับการพิมพ์สกรีน สามารถพิมพ์ลงบนกระดาษด้วยลวดลายที่สวยงาม เมื่อนำชิ้นงานสกรีนมาทดสอบการตอบสนองต่อไธระเหยของแอมโมเนียพบว่าชิ้นงานสามารถตอบสนองต่อไธระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 50-200 ppm โดยค่อย ๆ เปลี่ยนจากม่วงเป็นเขียวเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนีย เมื่อนำมาทดสอบเสถียรภาพในการจัดเก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ 0-95% พบว่าเมื่อความชื้นสัมพัทธ์สูงขึ้นชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะมีเสถียรภาพเชิงสีที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ จากนั้นนำชิ้นงานไปติดตามการเน่าเสียของปลาเฉาโดยทดสอบที่อุณหภูมิ 25 และ 4 °C พบว่าชิ้นงานสามารถติดตามการเน่าเสียของปลาเฉาได้โดยเปลี่ยนสีจากม่วงเป็นน้ำเงินเมื่อปลาเฉาเกิดการเสียสภาพในชั่วโมงที่ 20 และวันที่ 4 ของการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 และ 4 °C ตามลำดับ

Fang และคณะ (2022) [65] ศึกษาการเตรียมตัวบ่งชี้ความสดในบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะที่สามารถประเมินความสดของเนื้อปลาได้อย่างแม่นยำและมีความปลอดภัยทางชีวภาพจากสีย้อมธรรมชาติที่สามารถตอบสนองต่อค่า pH ได้จากธรรมชาติโดยการใช้แอนโทไซยานินจากกะหล่ำปลีแดงคาร์บอกซีเมทิลไคโตซาน (Carboxymethyl chitosan, COS) และออกซิไดซ์โซเดียมอัลจิเนต (Oxidized sodium alginate, OSA) เป็นเมทริกซ์ (Metrix) หรือเนื้อสำหรับหมึกพิมพ์สกรีน และใช้ซิลิกาโซล (Silica sol) เป็นสารเพิ่มความหนืดแก่หมึกพิมพ์สกรีน โดยพิมพ์สกรีนลงบนกระดาษแข็งไอวอรี (Ivory board, IB) และกระดาษกรอง (Filter paper, FP) เพื่อเตรียมเป็นฉลากอัจฉริยะชนิดต่าง ๆ โดยการปรับปริมาณโดยน้ำหนักของแอนโทไซยานินและชนิดของวัสดุที่พิมพ์สกรีน ได้แก่ COS-10%, FP-COS-15%, FP-COS-20%, IB-COS- 10%, IB-COS-15% และ IB-COS-20% ผลการทดสอบพบว่าแอนโทไซยานินมีความเสถียรเพิ่มขึ้นจากแรงระหว่างโมเลกุลและพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างเมทริกซ์โซลเจล และการใช้ซิลิกาโซลยังช่วยเพิ่มความไม่ชอบน้ำให้แก่ฉลากอัจฉริยะ

เพื่อความคงทนต่อการสัมผัสกับสภาวะการใช้งานที่มีความชื้นสูงมากยิ่งขึ้น ผลการทดสอบการเน่าเสียของเนื้อปลาเฉาที่บรรจุในบรรจุภัณฑ์ที่เตรียมขึ้นแสดงให้เห็นว่าบรรจุภัณฑ์ที่เตรียมขึ้นสามารถใช้งานได้จริง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอบสนองต่อค่า pH พบว่าฉลากเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีน้ำเงินและเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียและไตรเมทิลลามีน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงสีของฉลากกับค่า TVB-N เพื่อใช้ในการตรวจสอบความสดของปลา และได้ทดสอบการระบุระดับความสดของปลาว่าอยู่ในช่วงที่มีความสดมาก สดน้อยลง หรือเกิดเน่าเสียด้วยสมาร์ทโฟน พบว่ามีความแม่นยำในการติดตามระดับการเน่าโดยรวมอยู่ที่ 92.6%

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนที่ตอบสนองต่อค่า pH จากวิธีการผสมโดยตรงกับสีย้อมที่มาจากธรรมชาติ ซึ่งวิธีการดังกล่าวมีจุดด้อยทั้งในด้านเสถียรภาพของสีย้อมจากธรรมชาติที่ต่ำและสีย้อมสามารถหลุดออกจากชิ้นงานได้โดยง่าย ในงานวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาสารให้สีสำหรับหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่มีเสถียรภาพสูงและสามารถแก้ปัญหาการแพร่ออกของสีย้อมได้โดยใช้โคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง ปานกลาง และต่ำซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis โดยนำมาดัดแปรกับสีย้อมฟีนอลเรดและกรโตโรโซลิกด้วยปฏิกิริยาแมนนิค จากนั้นนำไปผสมร่วมกับหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำและสกรีนหมึกพิมพ์ลงบนวัสดุ ได้แก่ พอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์และผ้าฝ้ายเพื่อขึ้นรูปตัวบ่งชี้ที่ตอบสนองต่อค่า pH จากนั้นนำมาทดสอบความทนทานต่อการหลุดออกของสีย้อมในตัวทำละลาย เสถียรภาพเชิงสี พฤติกรรมการตอบสนองของชิ้นงานเมื่ออยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ค่า pH ต่าง ๆ และความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สแอมโมเนีย รวมถึงประยุกต์ใช้ในการตรวจจกระดับความเน่าเสียของกุ้งขาว

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- 1) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เกรด JP-27 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.Ltd. (ความหนืด 48-56 mPa.s ไฮโดรไลซิส 87-85% mol)
- 2) พอลิไวนิลอะซิเตต เกรด LA-22S TOA Chemical Industries Limited Co., Ltd.
- 3) กรดโอเลอิก (Oleic acid) เกรดการค้า รวมเคมี 1986 จำกัด
- 4) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (*p*-Toluenesulfonic acid, *p*-TSA) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagents Co., Ltd.
- 5) น้ำมันลินสีด (Linseed oil) เกรดการค้า รวมเคมี 1986 จำกัด
- 6) น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกไซด์ (Epoxidized soybean oil) เกรดการค้า รวมเคมี 1986 จำกัด
- 7) กรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid, CF_3COOH) เกรดวิเคราะห์ เอส.พี.เอส. แล็บ จำกัด
- 8) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง (High molecular weight chitosan, HC) เกรดวิเคราะห์ Eland International Thailand Co., Ltd. (MW 470 kDa ค่าระดับการกำจัดหมู่อะเซทิล 92%)
- 9) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลาง (Medium molecular weight chitosan, MC) เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Co., Ltd. (MW 50-190 kDa ค่าระดับการกำจัดหมู่อะเซทิล 87%)
- 10) ฟีนอลเรด (Phenol red, PR) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 11) กรดโรโซลิก (Rosolic acid, RA) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 12) ฟอर्मัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 13) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 14) ไดเมทิลฟอร์มามายด์ (Dimethylformamide, DMF) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 15) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 16) โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium hydrogen phthalate, KHP) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 17) โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 18) โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl)) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 19) โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO_3) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 20) โซเดียมเททระบอเรตเดคาไฮเดรต (Sodium tetraborate decahydrate (Borax), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 21) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 22) ดิวเทอเรียมออกไซด์ (Deuterium Oxide, D_2O) เกรดวิเคราะห์ Cambridge Isotope Laboratories Co., Ltd.
- 23) ไดโพแทสเซียมฟอสเฟต (Dipotassium phosphate, K_2HPO_4) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 24) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide, DMSO) เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Co., Ltd.
- 25) อาหารชนิดดีเอ็มอีเอ็ม (Dulbecco's modified eagle medium, DMEM) เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Co., Ltd.
- 26) ซีรัมลูกวัว (Fetal bovine serum, FBS) เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Co., Ltd.
- 27) เมทิลไทอะโซลไดฟีนิลเททระโซเลียมโบรไมด์ (Methylthiazolyl diphenyl tetrazolium bromide, MTT) เกรดวิเคราะห์ Sigma-Aldrich Co., Ltd.
- 28) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS) เกรดวิเคราะห์ Sigma Aldrich Co., Ltd.
- 29) โพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 30) แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide, MgO) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 31) กรดบอริก (Boric Acid, H_3BO_3) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.
- 32) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH_4OH) เกรดวิเคราะห์ Carlo Erba Reagent Co., Ltd.

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) บริภัณฑ์เครื่องแก้ว
- 2) เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง รุ่น AND FY-2000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น MS-TS Metler Toledo Co., Ltd.
- 4) เครื่องปั่นกวนสาร รุ่น RW20 Digital IKA Co., Ltd.
- 5) ใบพัดปั่นกวนสาร IKA Co., Ltd.
- 6) Hot plate และ Magnetic stirrer IKA Co., Ltd.
- 7) บล็อกสกรีน
- 8) ยางปาด
- 9) เครื่องเป่าลมร้อน รุ่น Compact care 1100 W Philips (Thailand) Ltd.
- 10) กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1
- 11) พอลิพรอพิลีนสปันบอนด์ หนา 50 แกรม
- 12) ผ้าฟ้าย หนา 200 แกรม
- 13) Spatula
- 14) ที่คีบ (Forceps)
- 15) Stand และ Clamp
- 16) จานเพาะเชื้อพลาสติก (Plastic petri dish)
- 17) ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ (Universal indicator) Merck Co., Ltd.
- 18) ไมโครปิเปต (Micropipette) Merck Co., Ltd.
- 19) ไมโครมิเตอร์ (Micrometer)
- 20) ตู้อบ (Oven) รุ่น UF 110 Memmert
- 21) เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance spectrometer ความถี่ 500 MHz รุ่น JNM-ECZ-500R/S1 JEOL Co., Ltd.
- 22) เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance spectrometer ความถี่ 400 MHz Bruker Avance 400 dir Bruker Co., Ltd.
- 23) เครื่อง pH-meter รุ่น pH700 Eutech instrument Co., Ltd.
- 24) เครื่องวัดความหนืด (Brookfield Viscometer) รุ่น RVT Brookfield Engineering Laboratories Co., Ltd.
- 25) เครื่องวัดสีตามมาตรฐาน ASTM D-1925 รุ่น Hunter Lab MiniScan XE Pluse Hunter Associates Laboratory Co., Ltd.
- 26) เครื่อง UV-Vis spectrophotometer รุ่น BlueStar B spectrophotometer Lab Tech Co., Ltd.
- 27) เครื่อง Kjeldhal Distillation รุ่น Unit K-350 BUCHI Co., Ltd.
- 28) เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น Spectrum GX Perkin Elmer Co., Ltd.
- 29) เครื่อง X-Ray Diffractometer Smartlab SE RIGAKU Co., Ltd.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ประกอบการเรียนการสอน เมื่อผู้เห็นได้เห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

30) เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น TGA/DSC 3+ STARe System Mettler-Toledo Co., Ltd.

31) เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น EmCrafts CUBE II, EMCrafts Co., Ltd.

32) เครื่อง Freeze dryers รุ่น Scanvac CoolSafe 110-4 Pro LaboGene Co., Ltd.

33) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น Universal 320 Hettich Co., Ltd.

34) กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Digital Microscope) รุ่น Dino Lite Pro2 ANMO Electronics Co., Ltd

35) เครื่อง Gel Permeation Chromatograph (GPC) รุ่น Nexera Series Shimadzu Co., Ltd

3.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์ไคโตซาน

3.3.1 การสังเคราะห์ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low molecular weight chitosan, LC) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ของไคโตซานชนิด HC โดยมีขั้นตอนดังนี้

1) ละลายไคโตซานชนิด HC ในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 2% w/v โดยใช้อัตราส่วนไคโตซาน 1 g ต่อสารละลายกรดอะซิติก 40 mL

2) เติมสารละลาย 30% v/v ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาตร 10 mL ลงในสารละลายในข้อ 1 จากนั้นปั่นกวนสารละลายผสมและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3) หลังจากครบเวลาที่กำหนด ปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่าอยู่ในช่วง 7.0-7.5 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10% w/v และนำมาตกตะกอนในเอทานอล ปริมาตร 250 mL

4) กรองสารละลายด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศและล้างด้วยเอทานอล จากนั้นละลายตะกอนในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 1% w/v จำนวน 25 mL

5) ปรับค่า pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.4% w/v ให้มีค่า pH ประมาณ 7.0-7.5 และตกตะกอนในเอทานอล ปริมาตร 250 mL

6) กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศและล้างตะกอนด้วยเอทานอล จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกระจายตัวในน้ำกลั่นโดยการปั่นกวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7) นำตะกอนที่กระจายตัวในน้ำกลั่นมาผ่านกระบวนการไดอะไลซิสในน้ำกลั่นเป็นเวลา 3 วัน หลังจากนั้นนำสารที่ได้มาทำให้แห้งด้วยกระบวนการแช่เยือกแข็งเป็นเวลา 72 ชั่วโมง

8) วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC โดยเตรียมสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.5 M กรองสารละลายด้วยเมมเบรน Nylon 6,6 ขนาดรูพรุน 0.45 μ M ฉีดวิเคราะห์ด้วยอัตราการฉีด 1 mL/min ปริมาณการฉีด 20 μ M ที่อุณหภูมิ 30 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยใช้ Pullulan (MW 180-805000) เป็นสารมาตรฐานทำการวิเคราะห์ Column set : TSKgel R Guard Column, TSKgel G5000PWXL, TSKgelG4000PWXL, TSKgel G3000PWXL, TSKgel.

3.3.2 การสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งสี่ข้อมผ่านปฏิกิริยาแมนนิค

- 1) เตรียมสารละลายโคโตซานเข้มข้น 1% w/v โดยชั่งโคโตซาน 1 g ละลายในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 1% w/v ปริมาตร 100 mL
- 2) เตรียมสารละลายสี่ข้อมโดยชั่งสี่ข้อมตามน้ำหนักในตารางที่ 3.1 ละลายในตัวทำละลาย DMF ปริมาตร 50 mL จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้เติมลงในสารละลายข้อ 1
- 3) ชั่งฟอร์มัลดีไฮด์ตามน้ำหนักในตารางที่ 3.1 เติลงในสารละลายข้างต้น พร้อมปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) ปรับค่า pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 M ปริมาตร 50 mL เพื่อหยุดปฏิกิริยาและนำมาตกตะกอนในเอทานอลจำนวน 250 mL
- 5) กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศและล้างด้วยเอทานอล จากนั้นนำไปละลายในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 1% w/v จากนั้นปรับ pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 M และตกตะกอนในเอทานอล 250 mL
- 6) ล้างตะกอนด้วยเอทานอลโดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอนจนชั้นของสารละลายใส จากนั้นนำมากรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศและอบตะกอนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของสารในการสังเคราะห์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสี่ข้อม

โคโตซานต่อกิ่งด้วยสี่ข้อม	ชนิดของโคโตซาน	อัตราส่วนโมลโคโตซานต่อฟอร์มัลดีไฮด์และต่อสี่ข้อม	ฟอร์มัลดีไฮด์ (g)	ฟินอลเรด (g)	กรดโรซอลิก (g)
HCPR1	HC	1 : 0.1 : 0.5	0.046	1.011	-
HCRA1		1 : 0.1 : 0.5	0.046	-	0.828
MCPR1	MC	1 : 0.1 : 0.5	0.044	0.956	-
MCPR2		1 : 1 : 1	0.44	1.912	
MCPR3		1 : 2 : 1	0.88	1.912	
MCRA1		1 : 0.1 : 0.5	0.044	-	0.783
LCPR1	LC	1 : 0.1 : 0.5	0.047	1.037	-
LCPR2		1 : 1 : 1	0.476	2.074	-
LCPR3		1 : 2 : 1	0.952	2.074	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

โคโตซานต่อ กิงด้วยสี ย้อม	ชนิดของ โคโตซาน	อัตราส่วนโมล โคโตซานต่อฟอร์- มัลดีไฮด์และต่อสีย้อม	ฟอร์มัลดีไฮด์ (g)	ฟินอลเรด (g)	กรดโรซาลิก (g)
LCRA1	LC	1 : 0.1 : 0.5	0.047	-	0.849
LCRA2		1 : 1 : 1	0.476	-	1.699

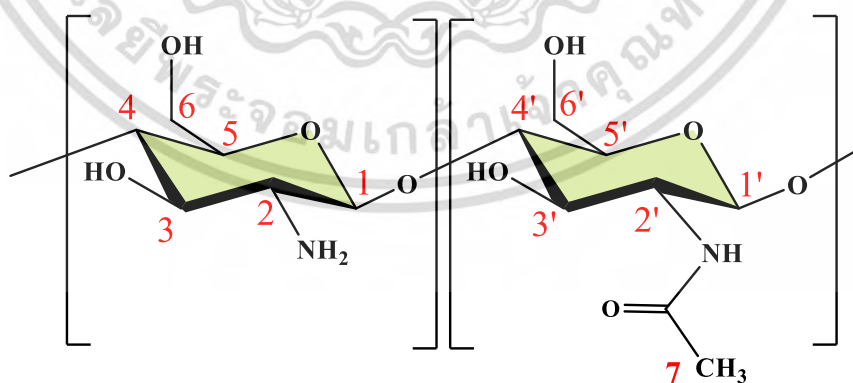
3.4. กาดตรวจวิเคราะห์และศึกษาสมบัติของอนุพันธ์โคโตซาน

3.4.1 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR

ละลายตัวอย่างโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานที่ต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยตัวทำละลายผสมระหว่าง D₂O และ Trifluoroacetic acid ด้วยความเข้มข้น 10 mg/mL แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบอะเซทิล (%DD) ได้ดังสมการที่ 3.1 และเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบแทนที่ (%DS) ได้ดังสมการที่ 3.2

$$\%DD = \left[1 - \left(\frac{H_7}{\frac{3}{H_{2-6,2'-6'}}}} \right) \right] \times 100 \quad (3.1)$$

โดยที่ H_7 คือ Integral area ของโปรตอนในคาร์บอนตำแหน่งที่ 7, $H_{2-6,2'-6'}$ คือผลรวมของ Integral area ของโปรตอนในคาร์บอนตำแหน่งที่ 2-6

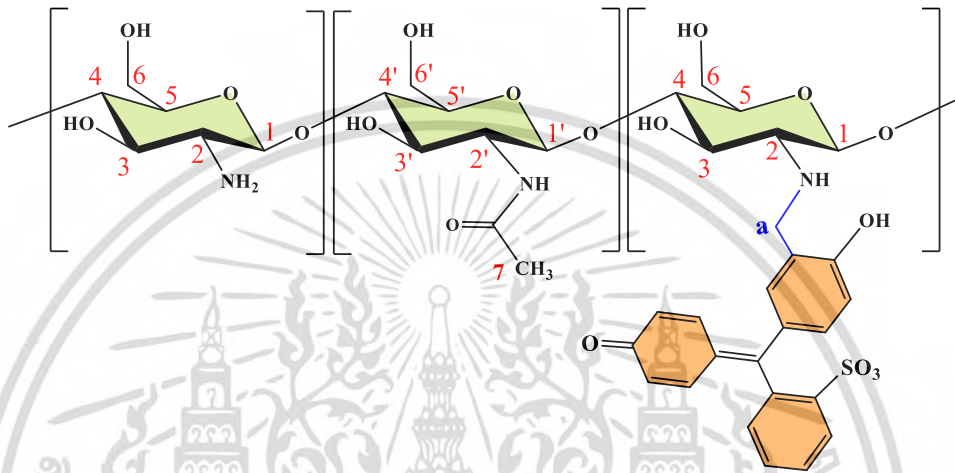


รูปที่ 3.1 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของโคโตซาน

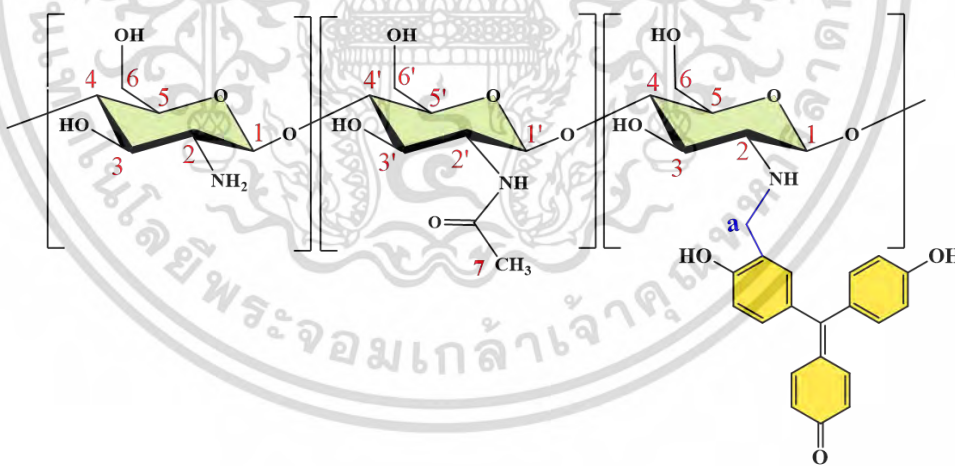
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\%DS = (1 - DD) \times \frac{3}{11} \times \frac{H_{Ar}}{H_7} \times 100 \quad (3.2)$$

โดยที่ H_{Ar} คือ Integral area ของโปรตรอนตำแหน่งหมู่อะโรมาติกที่ δ_H เท่ากับ 6.5-8.1 ppm สำหรับโคโตซานที่ต่อกิ่งด้วยฟีนอลเรด และ δ_H เท่ากับ 6.6-7.6 ppm สำหรับโคโตซานที่ต่อกิ่งด้วยกรดโรโซลิก และ H_7 คือ Integral area ของโปรตรอนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 7



รูปที่ 3.2 ตำแหน่งโปรตรอนในโครงสร้างของโคโตซานต่อกิ่งด้วยฟีนอลเรด



รูปที่ 3.3 ตำแหน่งโปรตรอนในโครงสร้างของโคโตซานต่อกิ่งด้วยกรดโรโซลิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

1) เตรียมตัวอย่างโดยบดตัวอย่าง 0.5-1.0 mg โดยประมาณร่วมกับ KBr ประมาณ 100 mg ให้ละเอียดในโกรงบดสารให้สารตัวอย่างมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

2) ใส่ตัวอย่างที่บดแล้วลงในแม่พิมพ์ และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก จะได้ตัวอย่างเป็นแผ่นวงกลมใส นำตัวอย่างเข้าเครื่อง FT-IR วัดอินฟราเรดสเปกตรัมในช่วงความถี่ 4000-400 cm^{-1}

3.4.3 การวัดค่าดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

ละลายตัวอย่างอนุพันธ์โคโคซานในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 1% w/v ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.01-0.05% w/v นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โคโคซานด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-700 nm

3.4.4 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

เตรียมตัวอย่างโคโคซานให้อยู่ในรูปของผงละเอียดจากนั้นทำการวิเคราะห์ที่มุม 2θ ตั้งแต่ 5° ถึง 40° โดยให้ความละเอียดในการเปลี่ยนค่าของมุม 2θ ที่ทำในแต่ละครั้งเป็น 0.04°

3.4.5 การทดสอบความเป็นพิษของสารต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells, ATCC® CRL-2522™ ด้วยเทคนิค MTT assay (มาตรฐาน ISO 10993-5)

1) เตรียมสารแขวนลอยของอนุพันธ์โคโคซานใน DMEM ที่ความเข้มข้น 5 mg/mL จากนั้นกรองตัวอย่างด้วย Syringe filter ขนาด $0.22 \mu\text{m}$ ก่อนทำการทดสอบ

2) ปลูกเซลล์ไลน์ จำนวน 1×10^5 cell/mL ลงในจานเพาะเลี้ยงชนิด 96 หลุม (96-well plate) ปริมาตร $100 \mu\text{L}/\text{well}$ บ่มเซลล์ในตู้บ่มที่อุณหภูมิ 37°C ความชื้นสัมพัทธ์ 95% เป็นเวลา 24 ± 2 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด ดูดอาหารออกจากแต่ละหลุม จากนั้นเติมสารตัวอย่างลงไปและบ่มเซลล์เป็นเวลา 24 ± 2 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด เติม MTT เพื่อย้อมสีเซลล์ที่มีชีวิตและบ่มในตู้บ่มจนครบ 2 ชั่วโมง จากนั้นดูดสารละลาย MTTทิ้ง และเติมสารที่ละลายผลึก Formazan โดยใช้ DMSO และค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องไมโครโตเตอร์เพลตรีเดอร์ ที่ความยาวคลื่นของแผ่นกรองแสงเท่ากับ 570 nm จากนั้นคำนวณค่า %Cell viability ดังสมการที่ 3.3

$$\% \text{Cell viability} = 100 \times (OD_{570e} / OD_{570b}) \quad (3.3)$$

โดยที่ OD_{570e} คือ ค่าการดูดกลืนแสงของเซลล์ในหลุมที่ทดสอบ และ OD_{570b} คือการดูดกลืนแสงของเซลล์ในหลุมของชุดควบคุม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกณฑ์การตัดสิน (Rejection Criteria) คือ หากค่า %Cell viability < 70% แสดงว่าตัวอย่างมีโอกาสเป็นพิษต่อเซลล์

3.4.6 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

ชั่งตัวอย่างประมาณ 5 mg ลงบน Pan และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยเลือกใช้ช่วงอุณหภูมิทดสอบที่ 30-800 °C โดยให้ Heating rate ที่ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

3.4.7 การทดสอบความสามารถในการละลายด้วยเทคนิค Turbidity assay

ละลายตัวอย่างอนุพันธ์โคโคซาน 25 mg ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 25 mL จากนั้นปรับค่า pH ของสารละลายให้อยู่ในช่วง 2.0-12.0 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พร้อมทั้งปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสาร และนำมาวัดค่า % Transmittance (%T) ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

3.5 การเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH

3.5.1 การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

เตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% wt โดยละลาย PVA จำนวน 100 g ในน้ำกลั่น 900 g ปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนสารละลายที่ความเร็วรอบ 640 rpm พร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 30 นาที และพักไว้ให้สารละลายใส

3.5.2 การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปรับปรุงด้วยกรดโอเลอิก

- 1) ผสมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 10% wt จำนวน 250 g กับกรดโอเลอิก จำนวน 12.5 g ด้วยเครื่องปั่นกวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 640 rpm
- 2) เติมตัวเร่งปฏิกิริยา *p*-TSA จำนวน 1.5 g ลงในของผสมข้างต้น
- 3) ปั่นกวนของผสมพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 90 นาที

3.5.3 การเตรียมฐานหมึกพิมพ์สกรีน

- 1) ชั่งสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปรับปรุงด้วยกรดโอเลอิกจำนวน 40 กรัม และพอลิไวนิลอะซิเตทมาผสมกันในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 4 ต่อ 6 ตามลำดับ และปั่นด้วยเครื่องปั่นกวนที่ความเร็ว 1500 rpm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) เติมน้ำมันลินสีดและน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซิไธซ์จำนวน 5 g และ 1.4 g ตามลำดับ ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 45 นาที

3) เมื่อครบกำหนด ตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อให้ปริมาณของฟองอากาศในเนื้อฐานหมึกพิมพ์ลดลงเป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน

3.5.4 การเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำตอบสนองค่า pH

1) เตรียมสารให้สีจากอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมที่ความเข้มข้น 1% w/v ในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้น 1% w/v

2) ผสมสารให้สีกับฐานหมึกพิมพ์สกรีนในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 2 ต่อ 5 ด้วยเครื่องปั่นกวนด้วยความเร็ว 1000 rpm เป็นเวลา 30 นาที

3) เมื่อครบกำหนด ตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อให้ปริมาณของฟองอากาศในเนื้อหมึกพิมพ์สกรีนลดลงเป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน

3.6 การทดสอบสมบัติของหมึกพิมพ์และชิ้นงานสกรีน

3.6.1 การวัดค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีน

1) นำหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้ปริมาณ 130 g เทลงในบีกเกอร์ทรงสูงปริมาตร 150 mL ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 5.50 cm

2) ติดตั้งโรเตอร์หมายเลข RV 7 โดยหมุนสกรูต่อเชื่อมเข้ากับเครื่องวัดความหนืดจุ่มลงในหมึกพิมพ์สกรีน จากนั้นปรับส่วนที่ทำหน้าที่วัดในแนวแกน Y จนถึงตำแหน่งที่กำหนดไว้

3) ตั้งค่าความเร็วของมอเตอร์ที่ 100 rpm วัดความหนืดหลังจากมอเตอร์หมุนเป็นเวลา 2 นาที อ่านค่าและจดบันทึกโดยอ่านถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 1 คำนวณค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีนในหน่วยเซนติพอยส์ (Centipoise, cP)

3.6.2 การสกรีนลงบนวัสดุ

1) นำวัสดุที่ต้องการพิมพ์สกรีน ได้แก่ พอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์และผ้าฝ้าย วางบนโต๊ะ

2) นำบล็อกสกรีนที่มีลายสกรีนวางทับกับวัสดุที่จะพิมพ์สกรีน

3) เทหมึกพิมพ์สกรีนลงบนตำแหน่งพิมพ์

4) ปาดหมึกพิมพ์ด้วยยางปาดแบบหัวตัววีจากบนลงล่าง โดยกดยางปาดด้วยแรงสม่ำเสมอ

5) ปาด 2 รอบ เพื่อให้หมึกพิมพ์สกรีนลงวัสดุพิมพ์ได้ทั่วถึง

6) นำแผ่นที่สกรีนแล้วมาเป่าให้แห้งด้วยเครื่องเป่าลมร้อน แล้วนำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นเก็บตัวอย่างในเดซิเคเตอร์เป็นเวลา 1 สัปดาห์ก่อนการใช้งาน โดยชิ้นงานตัวบ่งชี้จะใช้สัญลักษณ์ตามชนิดของสารให้สีและ Substrate เช่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LCPR3-PP หมายถึงตัวบ่งชี้ที่พิมพ์โดยหมึกพิมพ์สกรีนที่ใช้อนุพันธ์โคโตะซานชนิด LCPR3 เป็นสารให้สี และสกรีนลงบนแผ่นพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ (PP) เป็นต้น



รูปที่ 3.4 วิธีการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการพิมพ์สกรีน

3.6.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

สัณฐานวิทยาของพื้นผิวตัวอย่างชิ้นงานพิมพ์สกรีนถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM โดยฉาบเคลือบทองบนผิวเพื่อให้นำไฟฟ้าก่อนการวิเคราะห์

3.6.4 การวิเคราะห์การตอบสนองเชิงสีด้วยสารละลายบัฟเฟอร์

1) เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 ด้วยการผสมสารละลายปริมาตรดังที่ระบุไว้ในตารางที่ 3.2 และปรับปริมาตรรวมเป็น 200 mL ด้วยน้ำกลั่น วิธีการเตรียมสารละลายมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1.1) เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 และ 0.2 M โดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 และ 8 g ตามลำดับใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL จากนั้นคนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.2) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 M โดยชั่งโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 1.36 และ 68.04 g ตามลำดับใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL คนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 และ 500 mL ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3) การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 M โดยชั่งกรดไฮโดรคลอริก 3.65 g ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL คนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.4) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทเข้มข้น 0.1 M โดยชั่งโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท 20.47 g ใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL จากนั้นคนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.5) เตรียมสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเข้มข้น 0.05 M โดยชั่งโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต 4.2 g ใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL คนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.6) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.2 M โดยชั่งสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 14.9 g ใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL คนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.7) เตรียมสารละลายบอแรกซ์เข้มข้น 0.025 M โดยชั่งบอแรกซ์ 9.53 g ใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 100 mL คนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1000 mL

1.8) เตรียมสารละลายไดโพแทสเซียมฟอสเฟตเข้มข้น 0.1 M โดยชั่งไดโพแทสเซียมฟอสเฟตจำนวน 87.09 g ใส่ในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 300 mL จนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายเป็น 500 mL

2) เตรียมชิ้นงานสกรีนเป็นรูปสี่เหลี่ยมให้มีขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ สำหรับวัดเฉดสีด้วยเครื่องวัดสี

3) แช่ตัวอย่างลงในสารละลายบัฟเฟอร์ปริมาตร 10 mL ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

4) นำตัวอย่างขึ้นจากสารละลายบัฟเฟอร์แล้วซับให้แห้งด้วยกระดาษทิชชู

5) นำตัวอย่างวางบนแผ่นสีขาว ทำการบันทึกรูปและวัดสีของตัวอย่างด้วยเครื่องวัดสี โดยทำการบันทึกค่าสี L , a และ b ซึ่งหลักการมีดังนี้

ค่า L บ่งบอกถึงค่าความสว่าง (Lightness)

โดย L มีค่าเป็น 0 = สีดำ

L มีค่าเป็น 100 = สีขาว

ค่า a บ่งบอกถึงเฉดสีแดงหรือสีเขียว (Red-Green)

โดย a มีค่าเป็นลบ แสดงถึงมีค่าสีไปในทิศทางของสีเขียว

a มีค่าเป็นบวก แสดงถึงมีค่าสีไปในทิศทางของสีแดง

ค่า b บ่งบอกถึงเฉดสีเหลืองหรือน้ำเงิน (Yellow-Blue)

โดย b มีค่าเป็นลบ แสดงถึงมีค่าสีไปในทิศทางของสีน้ำเงิน

b มีค่าเป็นบวก แสดงถึงมีค่าสีไปในทิศทางของสีเหลือง

เอกสารนี้เป็นเอกสารทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

คำนวณค่าความแตกต่างของสีโดยรวม (ΔE) ดังสมการที่ 3.4 โดยเทียบกับชิ้นงานในวันแรก

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.4)$$

จากนั้นนำตัวอย่างไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200-700 nm

ตารางที่ 3.2 ปริมาตรสารละลายในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0

pH	ปริมาตร (mL)							
	0.1 M KHP	0.1 M HCl	0.1 M NaOH	0.2 M NaOH	0.1 M KH ₂ PO ₄	0.025 M Borax	0.05 M NaHCO ₃	0.2 M KCl
4.0	100	0.2	-	-	-	-	-	-
5.0	100	-	39.5	-	-	-	-	-
6.0	-	-	10	-	100	-	-	-
7.0	-	-	55	-	100	-	-	-
8.0	-	-	104.5	-	110	-	-	-
9.0	-	14	-	-	-	100	-	-
10.0	-	-	34.2	-	-	100	-	-
11.0	-	-	81	-	-	-	180	-
12.0	-	-	-	10	-	-	-	160

3.6.5 การทดสอบความทนทานต่อการหลุดออกของสีย้อมในตัวทำละลาย

เตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2 x 2 cm² แซนสารละลายจำลองอาหาร (Food simulant solutions) ได้แก่ น้ำกลั่น เอทานอลความเข้มข้น 10, 50 และ 95% v/v และน้ำเกลือฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (Phosphate Buffered Saline, PBS) ปริมาตร 10 mL เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเก็บตัวทำละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 200-700 nm

3.6.6 การทดสอบเสถียรภาพการจัดเก็บ

เตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 2 x 2 cm² จากนั้นเก็บตัวอย่างชิ้นงานที่ 4 และ 25 °C ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% เป็นเวลา 30 วัน จากนั้นวัดค่าสีของชิ้นงานด้วยเครื่องวัดเฉดสีทุก 5 วัน และคำนวณค่า ΔE ดังสมการที่ 3.4 โดยเทียบกับชิ้นงานในวันแรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6.7 การทดสอบพฤติกรรมการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนีย

การทดสอบเพื่อศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ได้แก่ การศึกษาผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียและผลของค่าความชื้นสัมพัทธ์ต่อพฤติกรรมการตอบสนองของชิ้นงาน

โดยการทดสอบพฤติกรรมการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สามารถดำเนินการได้ดังนี้

1) เตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ติดตั้งที่ฝาด้านในของ Chamber พลาสติกใสขนาด $9.00 \times 12.80 \times 9.75 \text{ cm}^3$

2) ฉีดสารละลายแอมโมเนียเข้าสู่ Chamber กำหนดความเข้มข้นของไอระเหยแอมโมเนียระหว่าง $0-5000 \text{ } \mu\text{M}$ โดยปริมาตรสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้คำนวณได้ดังสมการที่ 3.5

$$C = \frac{\rho_s \times V_s \times W}{M \times V} \quad (3.5)$$

โดยที่ C = ความเข้มข้นของแอมโมเนียใน Chamber (M)

ρ_s = ความหนาแน่นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (g/mL)

V_s = ปริมาตรของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (mL)

W = สัดส่วนของมวล (Mass fraction)

M = น้ำหนักโมเลกุลของแอมโมเนีย (g/mol)

V = ปริมาตรของ Chamber (L)

3) บันทึกรูปและวัดค่าสีของชิ้นงานเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล

การทดสอบพฤติกรรมการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ต่าง ๆ สามารถดำเนินการได้ดังนี้

1) เตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ จากนั้นควบคุมสภาวะของชิ้นงานโดยนำมาเก็บไว้ในกล่องที่มีความชื้นสัมพัทธ์เป็น 33, 53, 75 และ 98% เป็นเวลา 48 ชั่วโมงก่อนการทดลอง

2) ติดตั้งชิ้นงานที่ฝาด้านในของ Chamber พลาสติกใสขนาด $9.00 \times 12.80 \times 9.75 \text{ cm}^3$ ซึ่งมีการควบคุมความชื้นสัมพัทธ์เช่นเดียวกัน

3) เมื่อความชื้นสัมพัทธ์ของเข้าสู่สมดุล ทำการฉีดสารละลายแอมโมเนียเข้าสู่ Chamber โดยกำหนดความเข้มข้นของแอมโมเนียเท่ากับ 1 mM

4) บันทึกรูปและวัดค่าสีของชิ้นงานเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6.8 การทดสอบความสามารถในการฟื้นกลับ

ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 30% v/v ปริมาตร 1 mL ลงในขวด vial ขนาด 10 mL และนำชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ปิดที่ด้านบนปากขวด vial บันทึกค่าสีของชิ้นงานด้วยเครื่องวัดเฉดสีหลังจากทดสอบเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการทดสอบเช่นเดียวกันโดยเปลี่ยนจากสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นกรดอะซิติกความเข้มข้น 99.8% v/v ทำการทดสอบซ้ำทั้งหมด 15 รอบ วัดค่าสีของชิ้นงานด้วยเครื่องวัดเฉดสีและคำนวณค่า ΔE ดังสมการที่ 3.4 โดยเทียบกับชิ้นงานเริ่มต้น

3.7 การประยุกต์ใช้ตัวบ่งชี้ในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาว

3.7.1 การทดสอบการตอบสนองต่อการเน่าเสียของกุ้งขาว

1) เตรียมชิ้นงานรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ติดตั้งบนฝาจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 90 mm

2) เตรียมตัวอย่างกุ้งขาวสำหรับการทดสอบ โดยบรรจุกุ้งขาวจำนวน 2 ตัว (ประมาณ 25 g) ลงในภาชนะทดสอบและห่อภาชนะทดสอบให้มิดชิดด้วยฟิล์มห่ออาหาร

3) ทดสอบการตอบสนองต่อการเน่าเสียของกุ้งขาวที่อุณหภูมิห้อง ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และอุณหภูมิภายในตู้เย็น ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 75% และที่ช่องแช่แข็งภายในตู้เย็น ($-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) บันทึกกรุปพร้อมวัดค่าเฉดสีชิ้นงานทุก 2 ชั่วโมงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับการทดสอบที่อุณหภูมิ $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และทุก 1 วัน เป็นเวลา 5 วัน สำหรับการทดสอบที่อุณหภูมิ 4 และ $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

4) ทดสอบ 3 ซ้ำโดยควบคุมให้น้ำหนักของตัวอย่างให้ใกล้เคียงกัน

3.7.2 การวัดค่า pH

1) นำเฉพาะส่วนเนื้อของกุ้งขาวตัวอย่างมาบดด้วยเครื่องปั่นบดอาหาร

2) ชั่งตัวอย่างเนื้อบดประมาณ 10 g นำมากระจายตัวในน้ำกลั่นเย็นที่ผ่านการต้มสุกปริมาตร 100 mL พร้อมปั่นจนเป็นเวลา 30 นาที

3) กรองด้วยกระดาษกรอง และนำสารละลายมาวัดค่า pH

3.7.3 การวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดโดยวิธีเจลดาล์

วิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (Total volatile basic nitrogen, (TVB-N)) ตามมาตรฐาน Chinese Standard (GB 5009.228–2016) โดยวิธีเจลดาล์ (Kjeldahl) โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) เตรียมกุ้งขาวไว้สำหรับการวิเคราะห์ค่า TVB-N โดยควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ เช่นเดียวกับการทดสอบในข้อ 3.7.1

2) นำเฉพาะส่วนเนื้อของกุ้งขาวที่ต้องการทดสอบ ณ เวลาต่าง ๆ มาบดด้วยเครื่องปั่นบดอาหาร จากนั้นชั่งตัวอย่างประมาณ 10 g (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) นำมากระจายตัวในน้ำกลั่น ปริมาตร 100 mL พร้อมปั่นจนเป็นเวลา 30 นาที

3) นำสารผสมที่ได้มาปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 3000 rpm เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำมากรองผ่านกระดาษกรอง

4) เติมชั้นของเหลวที่ได้ในข้อ 3 ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดกลั่นของ Distillation unit ของเครื่องเจลดาร์ จากนั้นเติมสารแขวนลอย MgO เข้มข้น 1% w/v จำนวน 10 mL สำหรับทางขาออกของเครื่องเจลดาร์จะดักแอมโมเนียไฮดรอกไซด์จากกระบวนการกลั่นด้วยไอน้ำโดยใช้กรดบอริกความเข้มข้น 2% w/v ปริมาตร 20 mL จากนั้นทำการกลั่นด้วยไอน้ำเป็นเวลา 5 นาที (โดยในการทดสอบที่เป็น Blank ให้ใช้น้ำกลั่นปริมาตร 10 mL แทนของเหลวที่ได้ในข้อ 3)

5) ไทเทรตหาปริมาณบอเรตไอออนที่เกิดขึ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 M โดยใช้อินดิเคเตอร์เมทิลเรดและโบรโมครีซอลกรีน ที่อัตราส่วนเท่ากับ 1:5

6) คำนวณหาปริมาณไนโตรเจนทั้ง (TVB-N) ดังสมการที่ 3.6 โดยเมื่อ TVB-N มีค่ามากกว่า 20 mg/ 100g ของตัวอย่างหมายถึง ตัวอย่างเนื้อสัตว์เริ่มเกิดกระบวนการเน่าเสีย

$$TVB - N = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14}{(m \times 10) / 100} \quad (3.6)$$

โดยที่ V_1 = ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (0.01 M) ที่ใช้ในการไทเทรตสำหรับตัวอย่าง (mL)

V_2 = ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (0.01 M) ที่ใช้ในการไทเทรตสำหรับ Blank (mL)

c = ความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไฮโดรคลอริก (M)

m = น้ำหนักของตัวอย่าง (g)

บทที่ 4

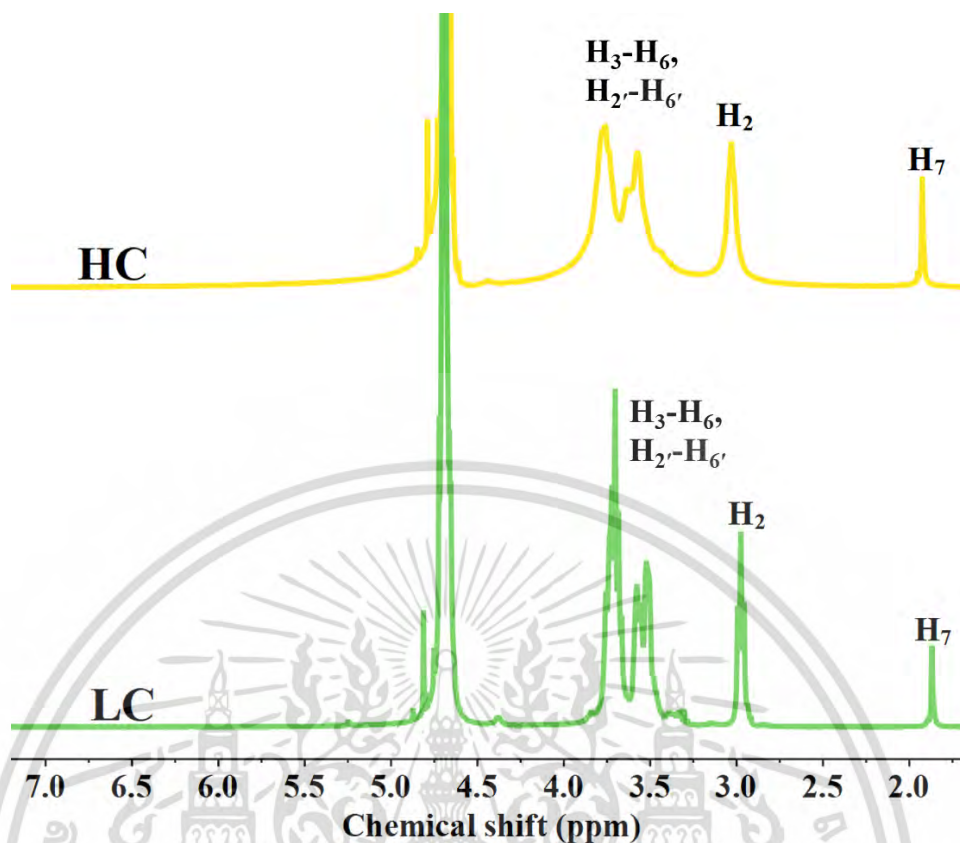
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ทำการพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH โดยใช้อนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกเป็นสารให้สีที่สร้างสมบัติในการตอบสนองต่อค่า pH ให้กับหมึกพิมพ์สกรีนเพื่อนำไปใช้เป็นตัวบ่งชี้ความสดของกุ้งขาว โดยผลของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วนได้แก่ การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติของไคโตซานชนิด LC ที่ได้จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกด้วยปฏิกิริยาแมนนิค การเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนและชิ้นงานสกรีน การประเมินสมบัติของชิ้นงานสกรีนในการเป็นตัวบ่งชี้ และการนำชิ้นงานไปใช้ในการเป็นตัวบ่งชี้ความสดของกุ้งขาว

4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค ^1H NMR

จากรูปที่ 4.1 แสดง ^1H NMR spectrum ของไคโตซานชนิด HC และ LC พบว่า ^1H NMR spectrum ของไคโตซานชนิด HC ปรากฏพีคที่ δ_{H} เท่ากับ 1.90-2.00 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตรอนของคาร์บอนตำแหน่งที่ 7 จากหมู่อะเซทิลของไคติน พีคในช่วงค่า δ_{H} เท่ากับ 2.90-3.25 ppm เป็นสัญญาณของโปรตรอนของคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของไคโตซาน ส่วนพีคในช่วงค่า δ_{H} เท่ากับ 3.30-4.10 ppm เป็นสัญญาณของโปรตรอนของคาร์บอนตำแหน่งที่ 3-6 ของไคโตซานและ 2-6 ของไคติน [67-68] ในส่วน ^1H NMR spectrum ของไคโตซานชนิด LC ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis พบว่าปรากฏสัญญาณพีคเอกลักษณ์เช่นเดียวกับไคโตซาน HC ผลลัพธ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมไคโตซานผ่านปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่ทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างของวงแหวนไพแรนโนส (Pyranose ring) ซึ่งเป็น Repeating unit ในโครงสร้างหลักของไคโตซาน

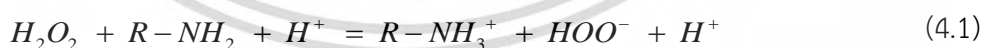


รูปที่ 4.1 ^1H NMR spectrum ของไคโตซานชนิด HC และ LC ในตัวทำละลาย $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$

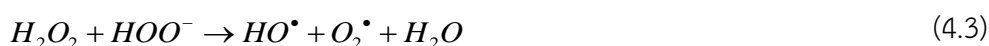
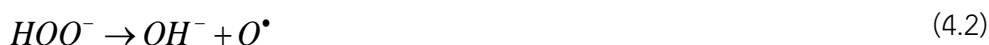
4.1.2 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค GPC

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าไคโตซานชนิด LC ที่เตรียมได้ มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ที่ 9.96 ± 0.20 kDa ซึ่งต่ำกว่าไคโตซานชนิด HC เดิม สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ของไคโตซานสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 4.1-4.5 [66]

สมการที่ 4.1 แสดงปฏิกิริยาโดยรวมของไคโตซานและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

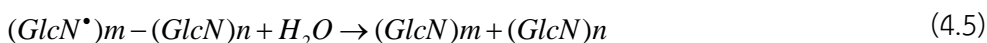
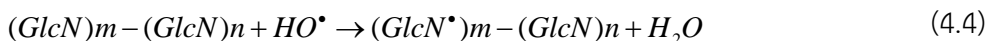


สมการที่ 4.2-4.3 ไฮโดรเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (Hydroperoxide anion) ที่มีความเสถียรต่ำเกิดการสลายตัวสร้างอนุมูลอิสระ



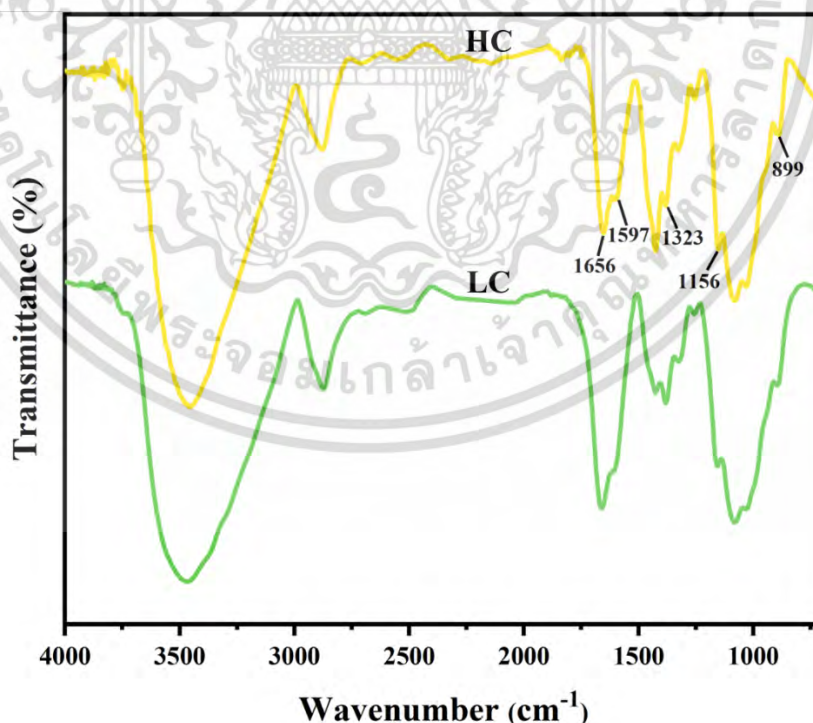
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ 4.4-4.5 ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) ทำหน้าที่เป็นสารที่มีฤทธิ์ในการออกซิไดซ์ที่แรงเกิดปฏิกิริยา Hydrogen abstraction กับโคโตซาน จากนั้นเกิดการตัดสายโซ่ของโคโตซานผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งส่งผลให้โคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง



4.1.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค FT-IR

จากรูปที่ 4.2 แสดง FT-IR spectra ของโคโตซานชนิด HC และ LC พบว่าโคโตซานชนิด HC แสดงพีคช่วงการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นเป็น $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ (O-H stretching และ N-H stretching), $2920-2918 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2$ stretching), $2872-2873 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$ stretching), $1660-1656 \text{ cm}^{-1}$ (C=O stretching of amide I), $1597-1595 \text{ cm}^{-1}$ (N-H bending of the primary amine), 1323 cm^{-1} (C-N stretching of amide III), และ 1156 cm^{-1} กับ 899 cm^{-1} (Glycosidic bonding) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์ของโคโตซาน ในส่วน FT-IR spectrum ของโคโตซานชนิด LC พบว่าปรากฏพีคเอกลักษณ์เช่นเดียวกันกับโคโตซานชนิด HC ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าโคโตซานชนิด LC ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ยังคงไว้ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์ของโคโตซานดั้งเดิม [69]

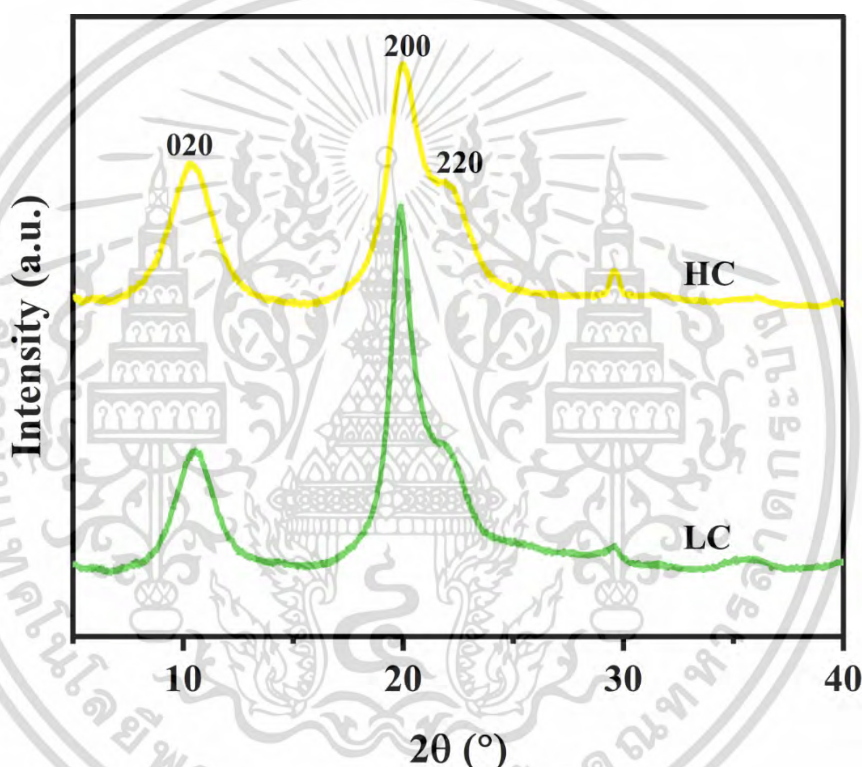


รูปที่ 4.2 FT-IR spectra ของโคโตซานชนิด HC และ LC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 4.3 แสดง XRD pattern ของไคโตซานชนิด HC และ LC พบว่าไคโตซานชนิด HC แสดง 2θ ที่ 10.5° , 19.9° และ 22.7° ซึ่งสอดคล้องกับเอกลักษณ์ของไคโตซานที่ระนาบ 020 200 และ 220 ตามลำดับ [70] สำหรับไคโตซานชนิด LC พบว่าพิกเอกลักษณ์ที่ระนาบ 200 มี Intensity สูงกว่าไคโตซานชนิด HC ซึ่งหมายความว่าไคโตซานชนิด LC มีความเป็นผลึกสูงกว่าไคโตซานชนิด HC ดังกล่าวเป็นผลจากขั้นตอนในการเกิดการ Depolymerization จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ของไคโตซานในช่วงแรกจะเกิดในเฟสของอสัณฐาน (Amorphous) เป็นอันดับแรก และอีกประการหนึ่งคือเกิดการเกิดตกผลึกใหม่ (Recrystallization) ของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [71]



รูปที่ 4.3 XRD pattern ของไคโตซานชนิด HC และ LC

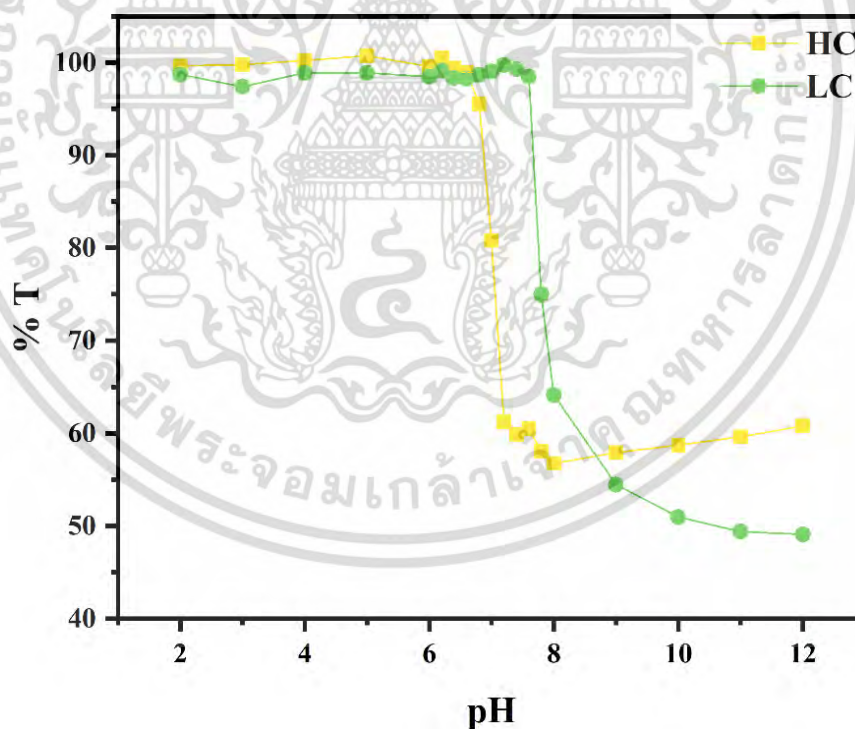
4.1.5 ผลการทดสอบการละลายน้ำของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค

Turbidity assay

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบความสามารถในการละลายน้ำของของไคโตซานชนิด HC และ LC ที่ pH 2.0-12.0 พบว่าที่ค่า pH ในช่วงกรด (2.0-6.6) ค่า %T ของสารละลายไคโตซานทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียง 100 % หมายความว่าสารละลายไคโตซานยังอยู่ในสภาพที่ละลายได้อย่างสมบูรณ์ซึ่งที่สภาวะดังกล่าวเกิดจากการที่โปรตอนอิสระในระบบสามารถเกิด Protonation กับหมู่เอมีน ($-NH_2$) ของไคโตซานและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออน ($-NH_3^+$) ส่งผลให้เกิดแรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึกทางประจุระหว่างโมเลกุลของโคโตซาน ทำให้โคโตซานสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อค่า pH ของระบบเพิ่มขึ้นเป็น 6.8 พบว่า สารละลายโคโตซานชนิด HC เริ่มขุ่นขึ้น %T ของสารละลายโคโตซานชนิด HC มีค่าลดลง ซึ่งเกิดจากการตกตะกอนของโคโตซานอันเป็นผลมาจากการ Deprotonation ของเบสในระบบกับโปรตรอนของหมู่แอมโมเนียม ซึ่งจะทำให้หมู่แอมโมเนียมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของหมู่เอมีน เป็นผลให้ความสามารถในการละลายของโคโตซานลดลง ในส่วนของโคโตซานชนิด LC พบว่า ค่า pH ที่เริ่มตกตะกอนมีค่าสูงกว่าโคโตซานชนิด HC โดยมีค่า pH เท่ากับ 7.6 ปรากฏการณ์ข้างต้นเป็นผลมาจากน้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานที่ต่ำกว่า โดยในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงของโคโตซานจากสารละลายไปสู่ตะกอนด้วยการเพิ่มขึ้นของค่า pH แรงผลักที่ลดลงระหว่างประจุบวกของหมู่แอมโมเนียมที่ลดลงจะส่งผลให้โมเลกุลโคโตซานเกิดการรวมตัวกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular interactions) ของแต่ละสายโซ่โคโตซาน เช่น พันธะไฮโดรเจน และอันตรกิริยาระหว่างส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic interactions) ทำให้เกิดการรวมตัวและตกตะกอนให้เห็นตามมา หากโคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลง ผลของการรวมตัวจากแรงระหว่างโมเลกุลจะลดลงเช่นกัน จึงต้องใช้ pH ที่สูงขึ้นเพื่อทำลายผลของแรงผลักทางประจุจากหมู่แอมโมเนียมเพื่อการตกตะกอน [72]



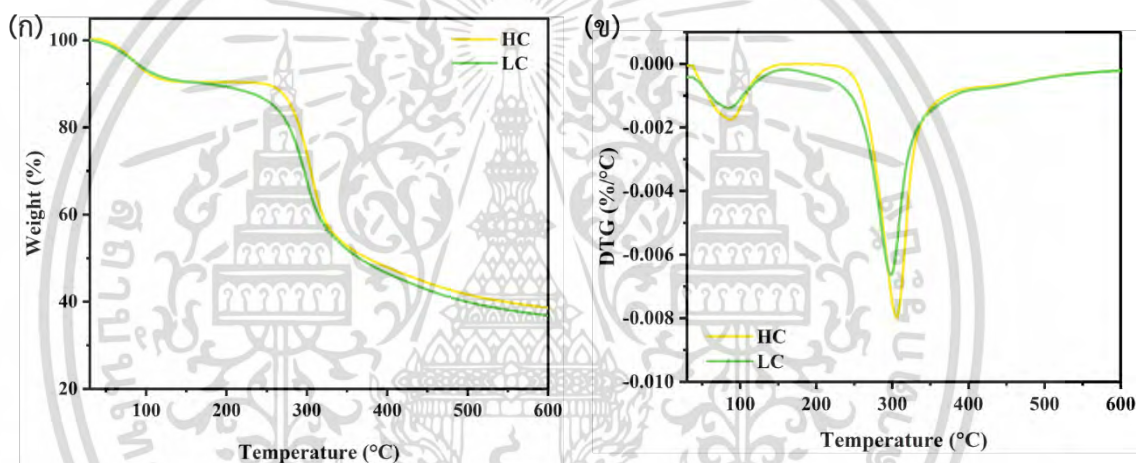
รูปที่ 4.4 %T ของสารละลายโคโตซานชนิด HC และ LC ที่ค่า pH ระหว่าง 2.0-12.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.6 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยเทคนิค

TGA

จากรูปที่ 4.5 แสดง TGA และ DTG thermogram ของไคโตซานชนิด HC และ LC พบว่าปรากฏช่วงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก 2 ช่วง โดยช่วงแรกที่ช่วงอุณหภูมิ 40-150 °C เกิดจากการสูญเสียของโมเลกุลน้ำในโครงสร้างไคโตซาน [73] และช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200-400 °C ซึ่งเกิดจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของสายโซ่ไคโตซาน [74] โดยค่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสูงสุด (T_{max}) ของไคโตซานชนิด LC มีค่าต่ำกว่าไคโตซานชนิด HC เล็กน้อยจาก 305.83 เป็น 298.16 °C แสดงว่าเสถียรภาพทางความร้อนของไคโตซานชนิด LC ต่ำกว่าไคโตซานชนิด HC เป็นเพราะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลไคโตซานที่ลดลงจากการที่ไคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง [55]

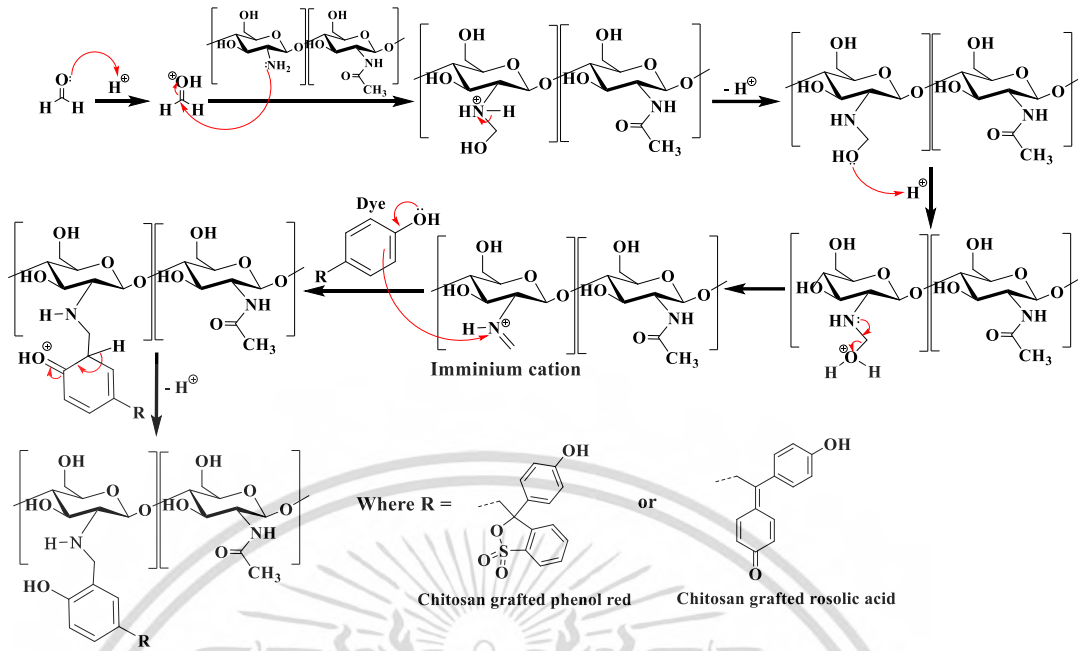


รูปที่ 4.5 TGA (ก) และ DTG (ข) thermogram ของไคโตซานชนิด HC และ LC

4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาสารให้สีจากอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรซาลิก ซึ่งตัดแปรผ่านปฏิกิริยาแมนนิคโดยมีฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงระหว่างหมู่เอมีนของไคโตซานกับตำแหน่งออร์โทอิสระบนวงฟีนอลของสีย้อม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.6 ในขั้นแรกของปฏิกิริยาโมเลกุลของฟอร์มัลดีไฮด์จะเกิด Protonation และเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนของไคโตซานพร้อมกับ Deprotonation ที่โปรตอนของหมู่เอมีน จากนั้นจะเกิด Dehydration เพื่อสร้างอิมิเนียมไอออน (iminium ion) และจะเกิดปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ในการเข้าไปที่หมู่ออร์โทบนวงฟีนอลของสีย้อม จากนั้นจะเกิด Aromatization ทำให้วงฟีนอลกลับสู่สภาพที่เป็นอะโรมาติกเช่นเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแมนนิกของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของสีย้อมทั้งสองชนิดจะพบว่าโมเลกุลของสีย้อมทั้งสองชนิดมีตำแหน่งออร์โทอิสระที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถึง 4 ตำแหน่ง จึงสามารถเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ของไคโตซานจนเป็นผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เกิดการเจลระหว่างการทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้ต้องควบคุมการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ในปริมาณที่ต่ำเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเรื่องการละลาย ซึ่งกลายเป็นข้อจำกัดในแง่ของปริมาณการตัดแปรสีย้อมเข้ากับโครงสร้างของไคโตซาน เพื่อลดผลกระทบจากปัญหาดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงได้ใช้ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลปานกลางและต่ำเปรียบเทียบกับไคโตซานเกรดทั่วไปซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูง และนอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณสีย้อมและฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมในอัตราส่วนโมลที่ต่างกันไปดังที่ได้แสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยนำผลิตภัณฑ์มาละลายในกรดอะซิติกความเข้มข้น 1% w/v และนำมาตกตะกอนซ้ำเพื่อกำจัดสีย้อมอิสระที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ โดยในขั้นตอนดังกล่าวพบว่าอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟินอลเรดของทั้งไคโตซานชนิด MC และ LC ที่ใช้อัตราส่วนโมลของไคโตซานต่อฟอร์มัลดีไฮด์และต่อฟินอลเรดในการทำปฏิกิริยาเป็น 1:0.1:0.5, 1:1:1 และ 1:2:1 สามารถละลายในกรดอะซิติกได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์โดยทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเป็น 1:3:1 พบว่าอนุพันธ์ดังกล่าวไม่สามารถละลายในกรดอะซิติกได้อย่างสมบูรณ์ (แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยกรดโรโซลิก พบว่าอนุพันธ์ที่ใช้โคโตซานชนิด MC ที่อัตราส่วนโมลของโคโตซานต่อฟอร์มัลดีไฮด์และกรดโรโซลิกเป็น 1:0.1:0.5 และอนุพันธ์ที่ใช้โคโตซานชนิด LC ที่อัตราส่วนเป็น 1:0.1:0.5 และ 1:1:1 สามารถละลายในกรดอะซิติกได้สมบูรณ์ แต่เมื่อใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาของโคโตซานชนิด MC เป็น 1:1:1 และโคโตซานชนิด LC ตั้งแต่ 1:2:1 ขึ้นไป พบว่าอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกไม่สามารถละลายกรดอะซิติกได้อย่างสมบูรณ์ (แสดงดังรูปที่ 4.7 (ข)) ปรากฏการณ์ข้างต้นเป็นผลมาจากปริมาณการใช้ฟอร์มัลดีไฮด์ที่สูงเกินไป ส่งผลให้อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของอนุพันธ์ในปริมาณมากทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายได้



รูปที่ 4.7 อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด (ก) และกรดโรโซลิก (ข) ที่ไม่สามารถละลายในกรดอะซิติกได้อย่างสมบูรณ์

เมื่อทำการตกตะกอนสารละลายโคโตซานที่สามารถละลายได้สมบูรณ์เพื่อกำจัดสีย้อมอิสระจนไม่ปรากฏการเจือของสีลงไปในสารที่ใช้ชำระล้างแล้ว จึงทำการอบแห้งและนำมาไปวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ในลำดับถัดไป

4.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค

^1H NMR

จากรูปที่ 4.8-4.9 แสดง ^1H NMR spectra ของอนุพันธ์ของโคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิก พบว่าอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมทุกชนิดปรากฏพีคที่ δ_{H} เท่ากับ 1.90-2.00 ppm, 2.90-3.25 ppm และ 3.3-4.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตรอนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 7, 2 และ 3-6 กับ 2'-6' ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของโคโตซานที่พบเช่นเดียวกันกับโคโตซานก่อนการตัดแปรด้วยปฏิกิริยาแมนนิค นอกจากนี้ยังพบสัญญาณใหม่ในช่วงค่า δ_{H} เท่ากับ 6.5-7.8 ppm และ 6.3-7.7 ppm ซึ่งสอดคล้องกับสัญญาณโปรตรอนของวงอะโรมาติกของสีย้อม

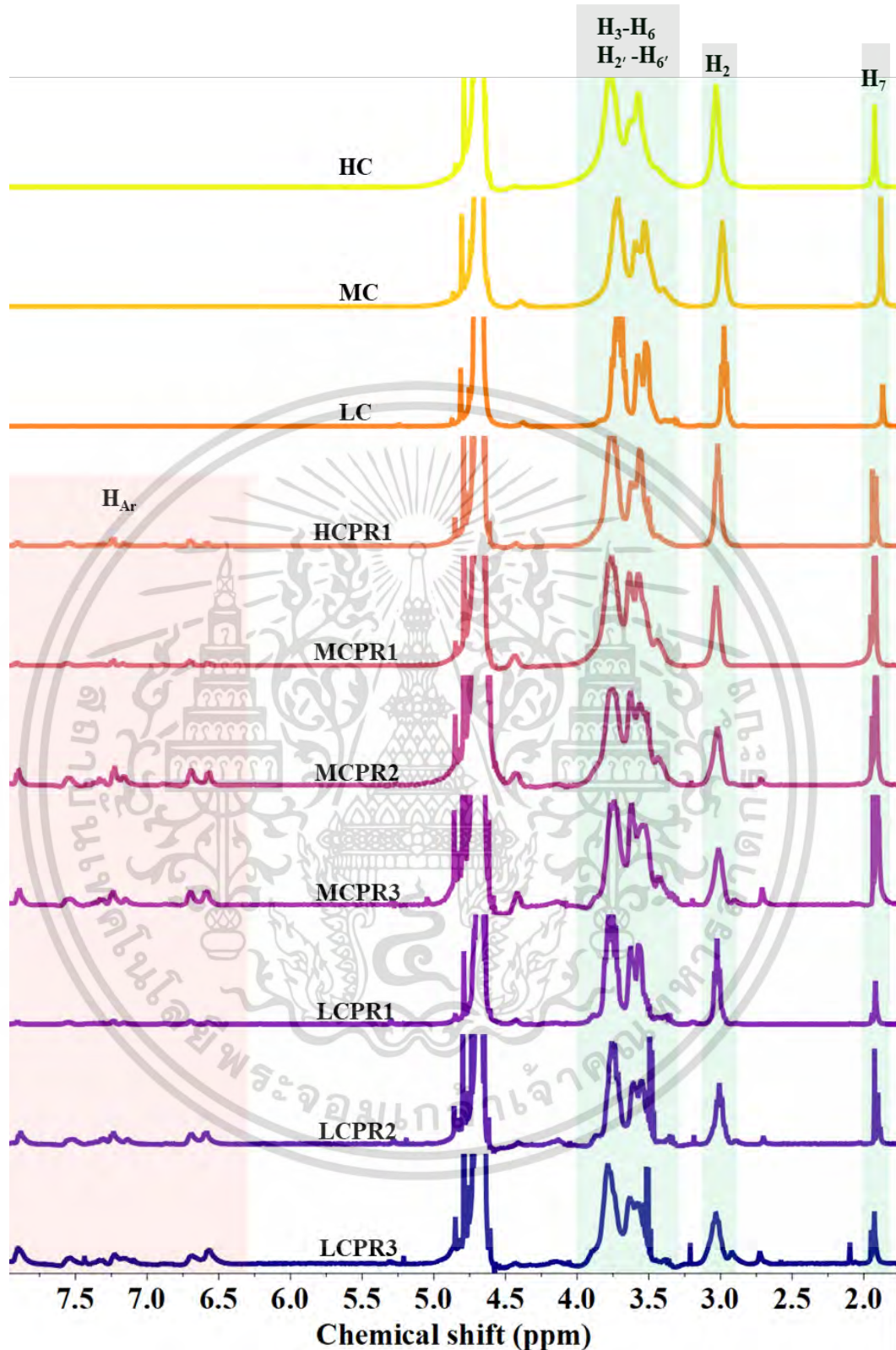
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พีนอลเรตและกรดโรโซลิก ตามลำดับ ในส่วนของผลการคำนวณค่า %DS จากเทคนิค ^1H NMR แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่า %DS มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์และสีย้อมที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 ค่า %DS ของอนุพันธ์ของโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมพีนอลเรตและกรดโรโซลิก

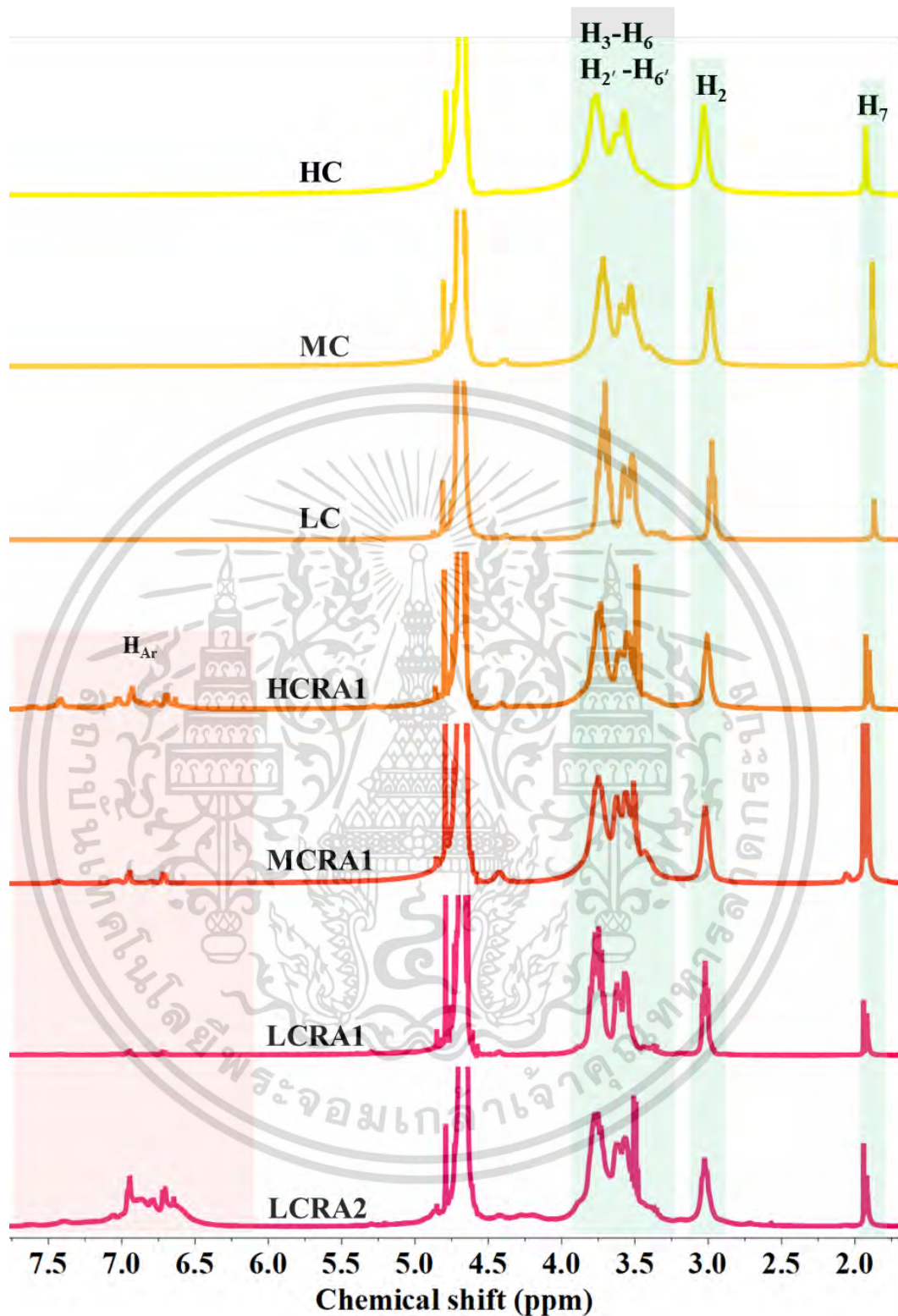
อนุพันธ์ของโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม	อัตราส่วนโมลโคโตซานต่อฟอร์มัลดีไฮด์และต่อสีย้อม	%DS
HCPR1	1 : 0.1 : 0.5	2.83
MCPR1	1 : 0.1 : 0.5	1.16
MCPR2	1 : 1 : 1	6.38
MCPR3	1 : 2 : 1	11.07
LCPR1	1 : 0.1 : 0.5	2.20
LCPR2	1 : 1 : 1	10.60
LCPR3	1 : 2 : 1	18.18
HCRA1	1 : 0.1 : 0.5	4.45
MCRA1	1 : 0.1 : 0.5	0.52
LCRA1	1 : 0.1 : 0.5	0.78
LCRA2	1 : 1 : 1	14.08

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 ^1H NMR spectra ของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดในตัวทำละลายผสมระหว่าง $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

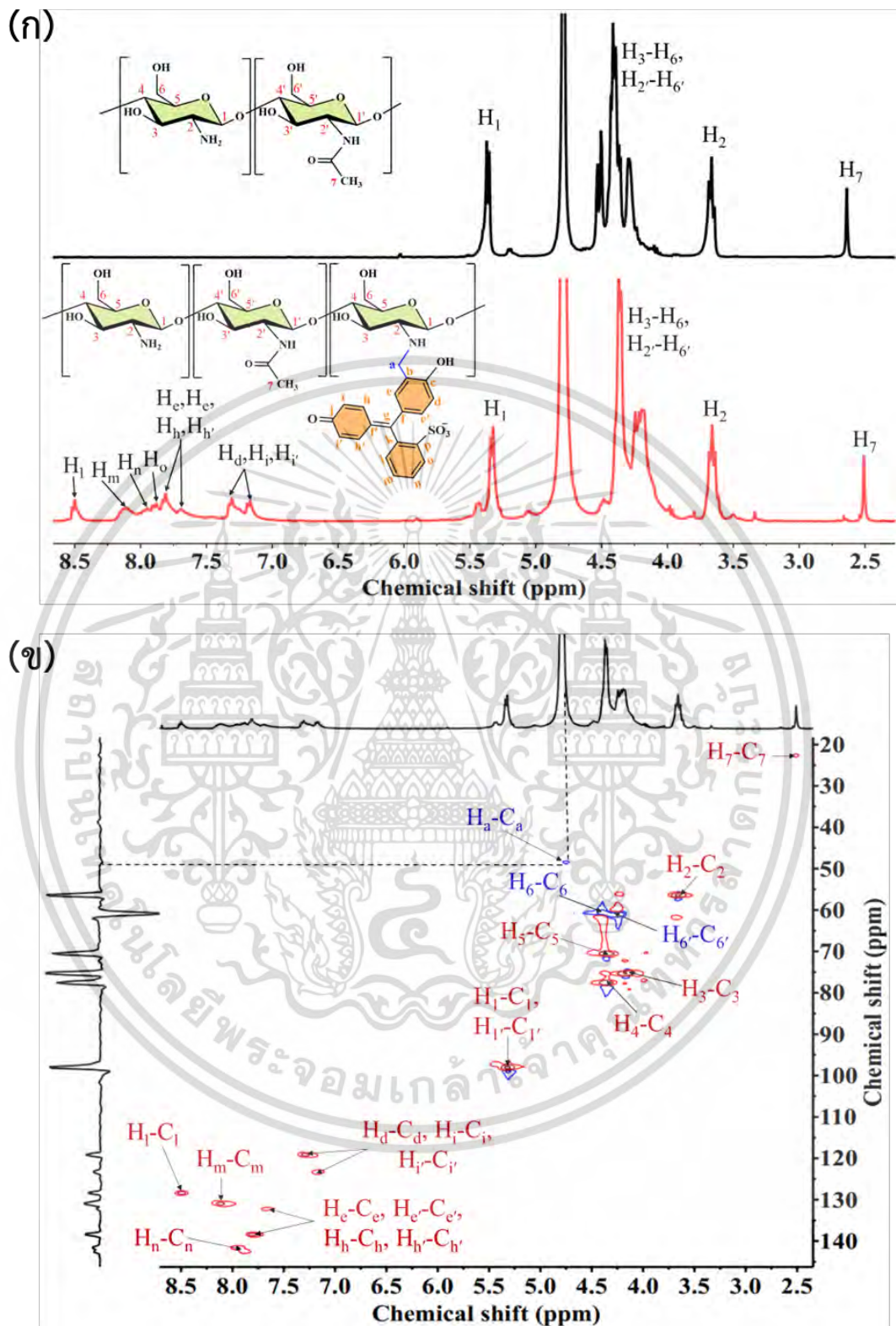


รูปที่ 4.9 ^1H NMR spectra ของอนุพันธ์โคโคซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกในตัวทำละลายผสมระหว่าง $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

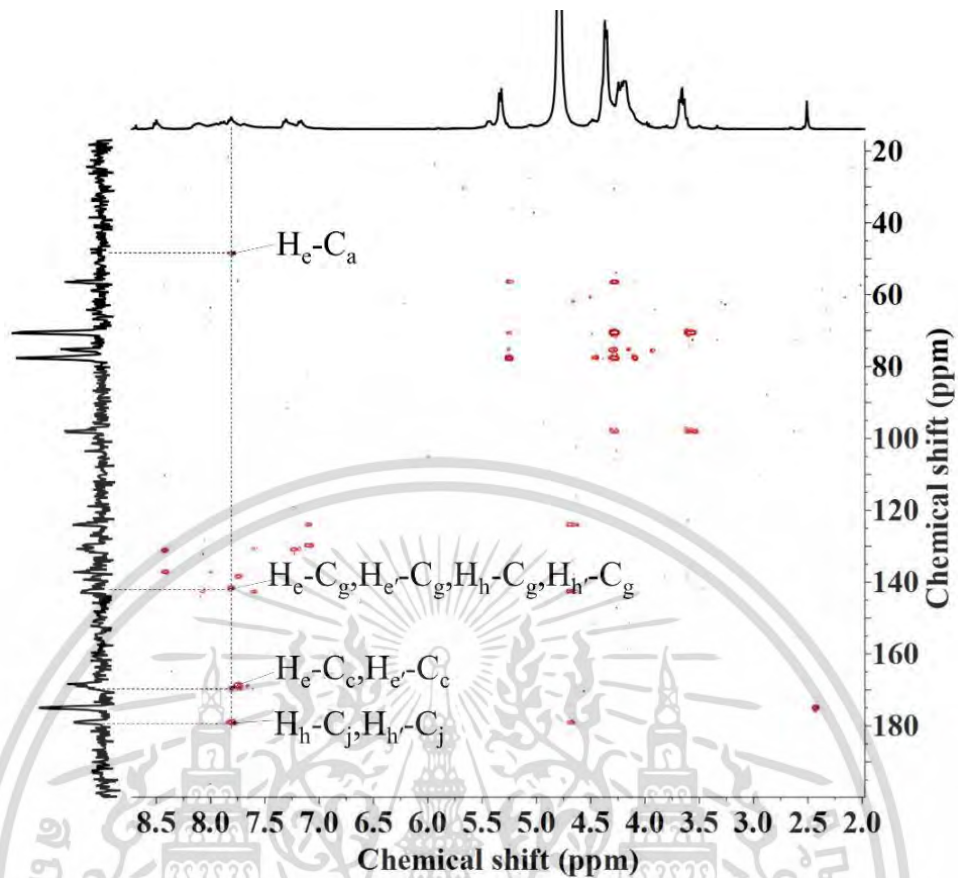
อย่างไรก็ตามด้วยเทคนิค ^1H NMR เพียงอย่างเดียว ไม่สามารถพิสูจน์การมีอยู่ของ Methylene bridge ที่เกิดขึ้นใหม่จากการตัดแปรร่วมด้วยปฏิกิริยาแมนนิคได้ ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมด้วยเทคนิค 2D NMR ได้แก่ ^1H - ^{13}C HSQC และ ^1H - ^{13}C HMBC NMR และเพื่อเป็นการเพิ่มโอกาสในการตรวจวัดสัญญาณดังกล่าว ผู้วิจัยได้เลือกใช้อุณหภูมิโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมชนิด LCPR3 ซึ่งเป็นตัวอย่างของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมที่มีค่า %DS สูงสุดมาทดสอบ

จากรูปที่ 4.10 แสดง ^1H NMR และ ^1H - ^{13}C HSQC spectrum ของ LC และ LCPR3 ที่อุณหภูมิ 70 °C พบว่า ^1H NMR ของ LC ปรากฏสัญญาณควบคู่ใหม่นอกเหนือจากสัญญาณเอกลักษณ์เดิมโคโตซานที่ $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ เท่ากับ 4.75-48.51 ppm ซึ่งคาดว่าเป็นตำแหน่ง Methylene bridge ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแมนนิค ในส่วนของ ^1H - ^{13}C HMBC spectrum ของ LCPR3 แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าปรากฏความสัมพันธ์ในช่วงไกลระหว่างโปรตรอนของคาร์บอนตำแหน่งเมตา (Meta) บนวงอะโรมาติกของสีย้อมฟีนอลเรดที่ค่า δ_{H} เท่ากับ 7.81 ppm กับอะตอมของคาร์บอนของตำแหน่ง C_9 ที่ δ_{C} เท่ากับ 48.51 ppm ซึ่งเป็นอะตอมคาร์บอนของ Methylene bridge และอะตอมของคาร์บอนบนวงอะโรมาติกของฟีนอลเรดที่ตำแหน่ง C_9 ที่ δ_{C} เท่ากับ 142.06 ppm และ C_1 ที่ δ_{C} เท่ากับ 169.62 ppm ซึ่งชี้ให้เห็นว่าหมู่เอมีนโคโตซานได้ต่อเข้ากับตำแหน่งออร์โทบนวงอะโรมาติกของสีย้อมผ่าน Methylene bridge ด้วยปฏิกิริยาแมนนิคได้สำเร็จ



รูปที่ 4.10 ^1H NMR (ก) และ ^1H - ^{13}C HSQC spectra (ข) ของ LCPR3 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ ที่อุณหภูมิ 70°C โดยพีคสีแดงหมายถึง CH หรือ CH_3 ส่วนพีคสีน้ำเงินหมายถึง CH_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



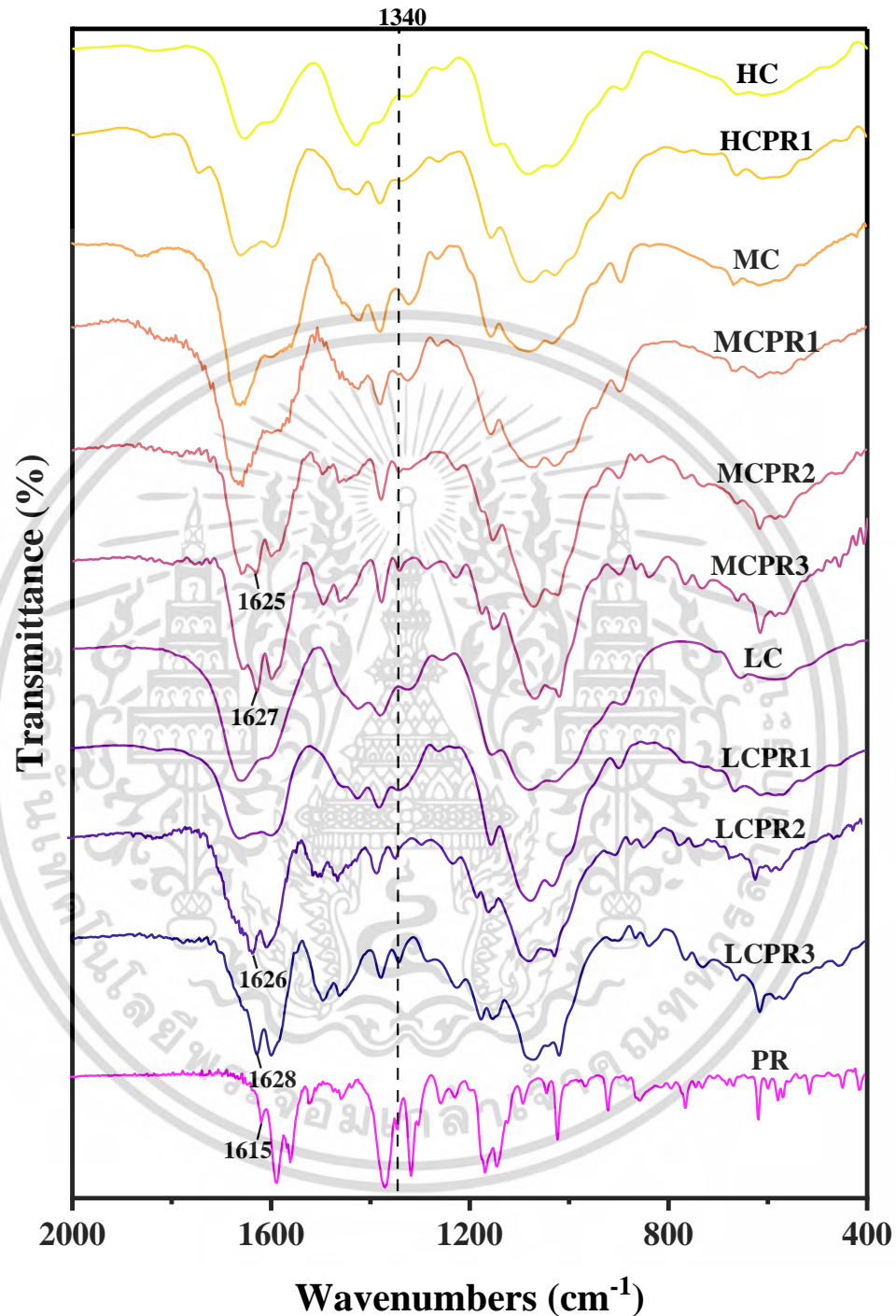
รูปที่ 4.11 ^1H - ^{13}C HMBC spectrum ของ LCPR3 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ ที่อุณหภูมิ 70°C

4.2.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค FT-IR

จากรูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดง FT-IR spectra ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิก พบว่าอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยฟีนอลเรดชนิด HCPR1, MCPR1, LCPR1 และอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยกรดโรโซลิกชนิด HCRA1, MCRA1, LCRA1 ไม่ปรากฏพิกัดอื่นนอกจากพิกัดเอกลักษณ์เช่นเดียวกับใน Spectrum ของโคโตซานก่อนตัดแปรรูปและไม่ปรากฏพิกัดเอกลักษณ์ของสีย้อม เนื่องจากอนุพันธ์ดังกล่าวมีปริมาณของสีย้อมในโครงสร้างที่ต่ำตามที่ได้วิเคราะห์ไว้ด้วยเทคนิค ^1H NMR ในข้างต้น ในส่วนของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดชนิด MCPR2, MCPR3, LCPR2 และ LCPR3 พบว่าปรากฏพิกัดใหม่สองตำแหน่ง ได้แก่ ที่ $1340\text{-}1343\text{ cm}^{-1}$ (S=O asymmetric stretching of sulfonate groups) และ $1625\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$ (C=C stretching of aromatic ring of phenol red) ซึ่งเกิดการเคลื่อนจากตำแหน่งของสีย้อมฟีนอลเรดเดิมที่ 1615 cm^{-1} ในส่วนของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกชนิด LCRA2 ปรากฏพิกัดใหม่ที่ตำแหน่ง 1571 cm^{-1} (C=C stretching of aromatic ring of rosolic acid) ซึ่งเกิดการเคลื่อนจาก

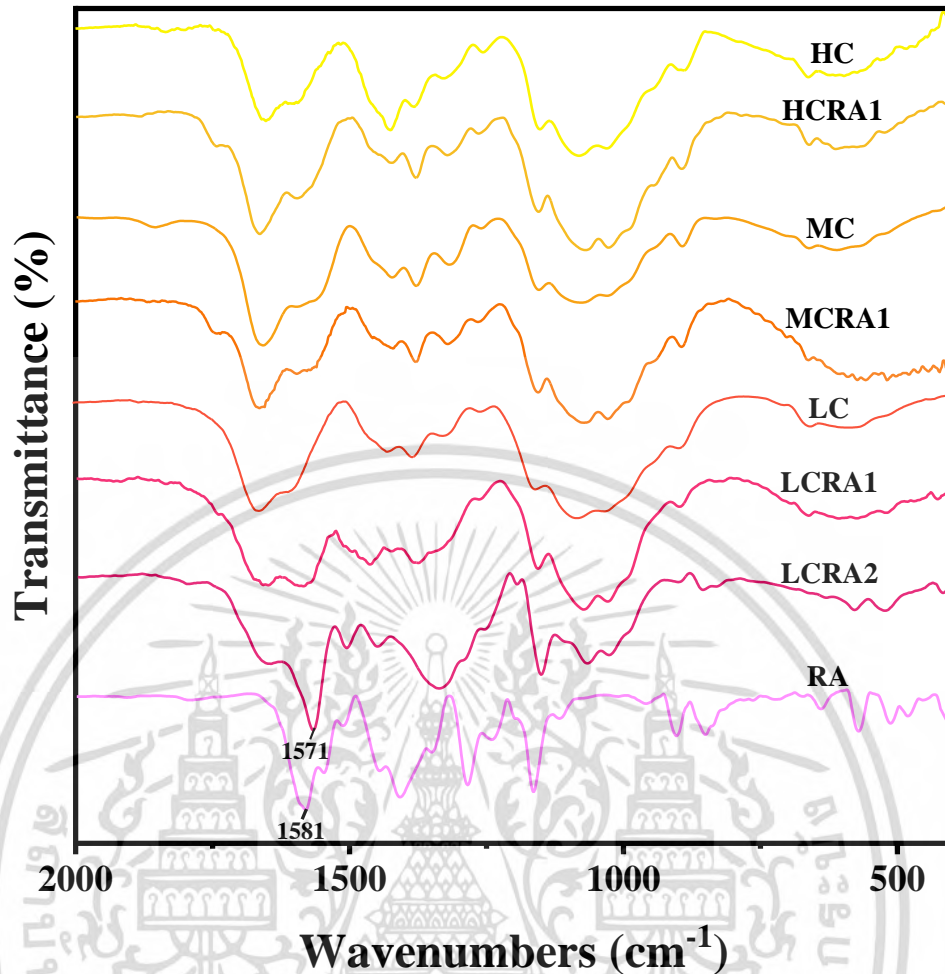
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งของสีย้อมกรดโรโซลิกเดิมที่ 1581 cm^{-1} ซึ่งคาดว่าปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสีย้อมจากการดัดแปรเข้ากับไคโตซานด้วยปฏิกิริยาแมนนิก



รูปที่ 4.12 FT-IR spectra ของไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและสีย้อมฟีนอลเรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

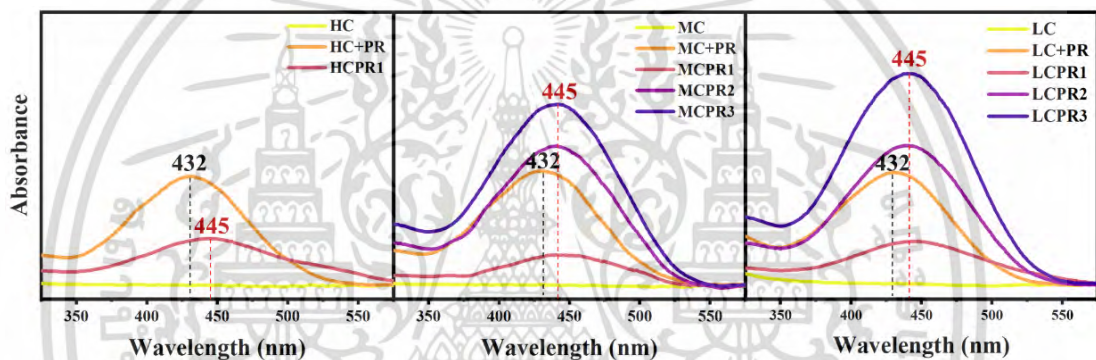


รูปที่ 4.13 FT-IR spectra ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกและสีย้อมกรดโรโซลิก

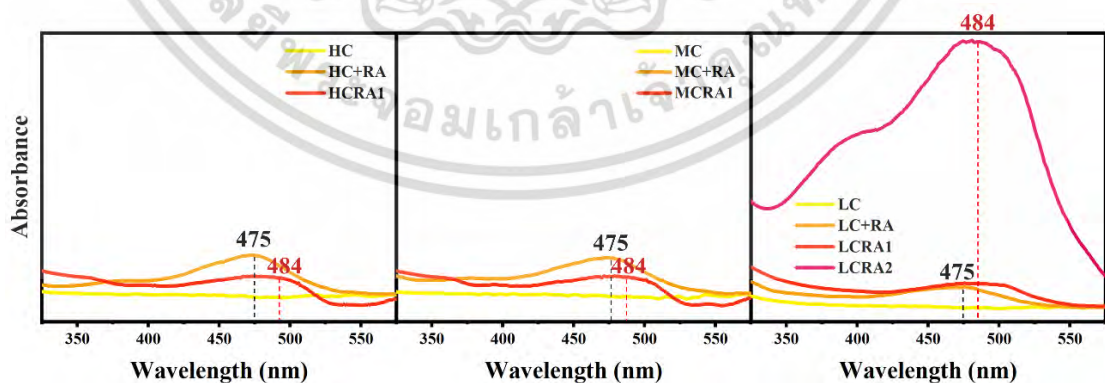
4.2.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy

จากรูปที่ 4.14 และ 4.15 แสดง UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและสีย้อมกรดโรโซลิก พบว่าสารละลายโคโตซานที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรด้วยสีย้อมจะไม่ปรากฏพีคใด ๆ ใน UV-Vis spectra สำหรับอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิก พบว่าปรากฏพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 445 nm และ 484 nm ตามลำดับ หากเทียบกับ UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานที่ผสมกับสารละลายสีย้อมโดยตรง พบว่าจะปรากฏพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 432 nm และ 475 nm สำหรับสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกตามลำดับ ผลลัพธ์ดังกล่าวสอดคล้องกับค่าความยาวคลื่นที่เป็นเอกลักษณ์เดิมของสีย้อม ปรากฏการณ์ดังกล่าวที่ค่าพีคการดูดกลืนของอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมทั้งสองชนิดเกิดการเคลื่อนไปสู่ค่าความยาวคลื่นที่สูงขึ้น (Bathochromic shift) สามารถอธิบายได้จากการมีหมู่เมทิลีนที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดขึ้นระหว่างเอมีนของโคโตซานซึ่งสามารถเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (Electron donating group) กับระบบคอนจูเกตของโครโมฟอร์ (Chromophore) ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบเพิ่มขึ้นและส่งผลให้ช่องว่างพลังงานระหว่างชั้น HOMO และ LUMO ลดลง กล่าวคือโครโมฟอร์ต้องการพลังงานน้อยลงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (Electronic transition) ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการดูดกลืนที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น [75] นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นได้ถึงระดับของการดูดกลืนของแสงที่แตกต่างกันของอนุพันธ์ของโคโตซานต่อกันด้วยสีย้อมแต่ละชนิดโดยเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นเดียวกัน ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณสีย้อมในอนุพันธ์ที่ต่างกันโดยอนุพันธ์โคโตซานต่อกันด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกที่มีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงสูงที่สุดคือ LCPR3 และ LCRA2 ตามลำดับ โดยผลดังกล่าวสอดคล้องกับค่า %DS ที่คำนวณจาก $^1\text{H NMR}$ ที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.2.1



รูปที่ 4.14 UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกันด้วยสีย้อมฟีนอลเรดที่ความเข้มข้น 0.01% w/v ในตัวทำละลายกรดอะซิติก

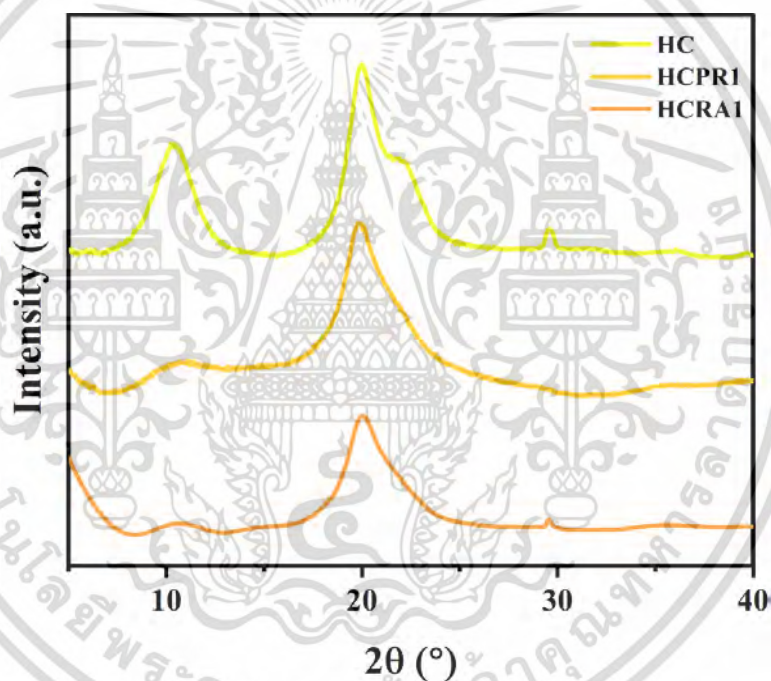


รูปที่ 4.15 UV-Vis spectra ของสารละลายโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกันด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกที่ความเข้มข้น 0.05% w/v ในตัวทำละลายกรดอะซิติก

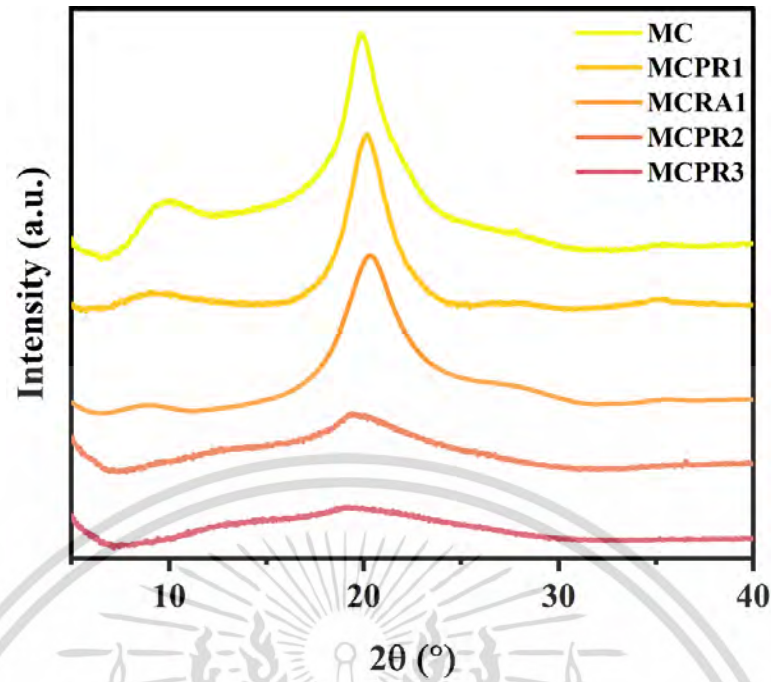
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค XRD

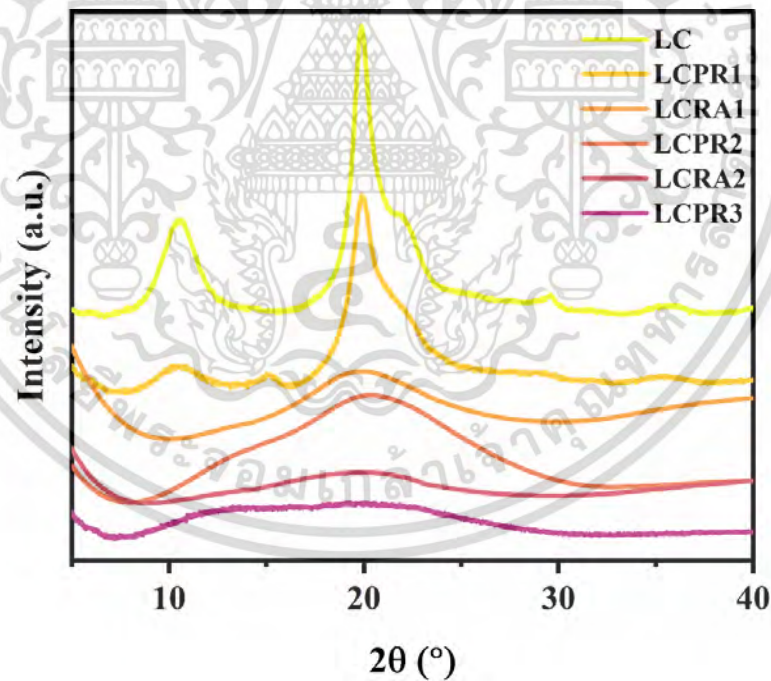
จากรูปที่ 4.16-4.18 แสดง XRD patterns ของไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานชนิด HC, MC และ LC ที่ต่อกิ่งด้วยสีย้อม โดยไคโตซานก่อนการดัดแปรด้วยปฏิกิริยาแมนนิกแสดงพีคเอกลักษณ์ที่ 2θ เท่ากับ 10.5° , 19.9° และ 22.7° ซึ่งสอดคล้องกับพีคเอกลักษณ์ของไคโตซานที่ระนาบ 020, 200 และ 220 ตามลำดับ ในส่วนของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม พบว่าพีคเอกลักษณ์ของไคโตซานในอนุพันธ์ดังกล่าวทุกพีคมี Intensity ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดัดแปร เป็นผลมาจากการเชื่อมขวางด้วย Methylene bridge และโมเลกุลของสีย้อมซึ่งเป็นวงอะโรมาติกที่มีขนาดใหญ่ที่มีอยู่ในโครงสร้างของอนุพันธ์มากขึ้น ซึ่งจะขัดขวางการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ของอนุพันธ์ไคโตซานเป็นผลให้อนุพันธ์ไคโตซานมีความเป็นผลึกลดลง [76-77]



รูปที่ 4.16 XRD patterns ของไคโตซานชนิด HC และอนุพันธ์ไคโตซานชนิด HC ต่อกิ่งด้วยสีย้อม



รูปที่ 4.17 XRD patterns ของโคโตนานชนิด MC และอนุพันธ์โคโตนานชนิด MC ต่อกิ่งด้วยสีย้อม



รูปที่ 4.18 XRD patterns ของโคโตนานชนิด LC และอนุพันธ์โคโตนานชนิด LC ต่อกิ่งด้วยสีย้อม

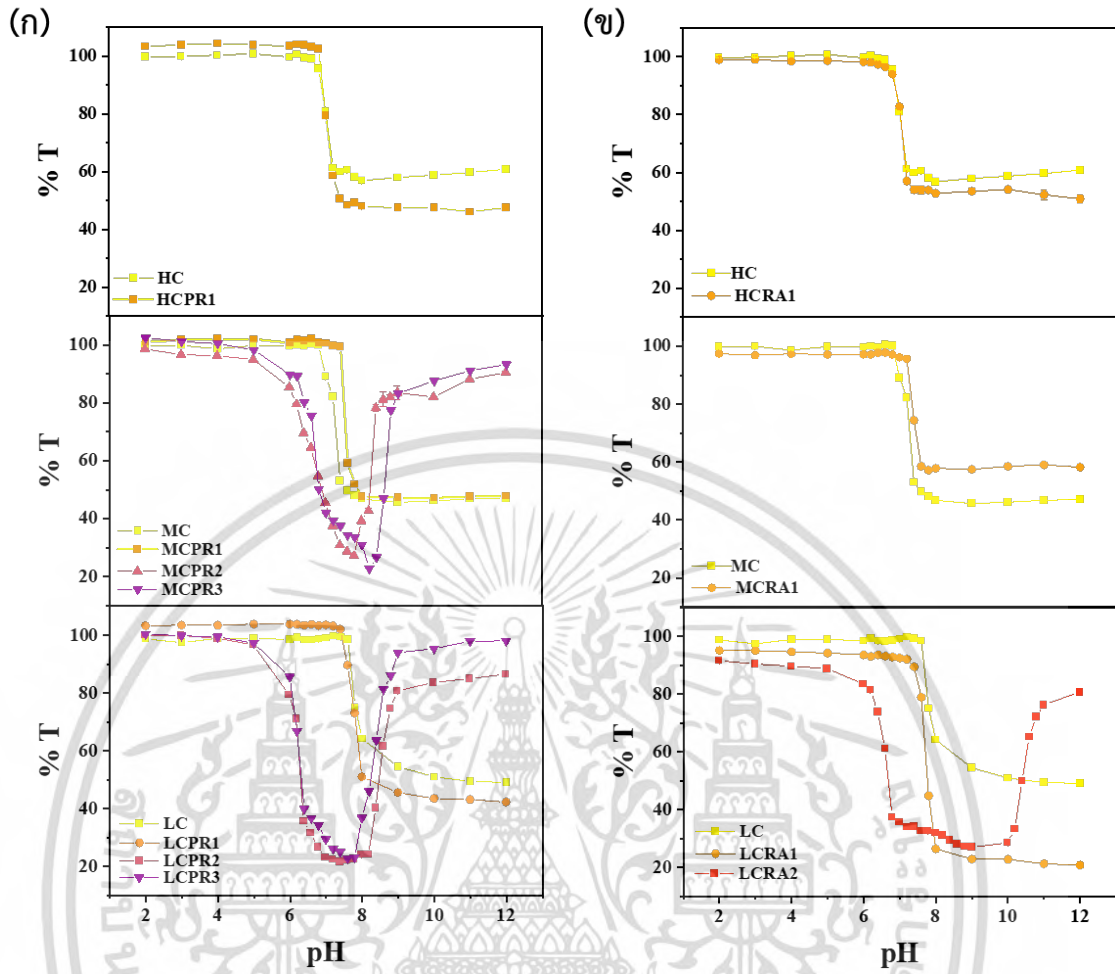
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 ผลการทดสอบการละลายน้ำของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค

Turbidity assay

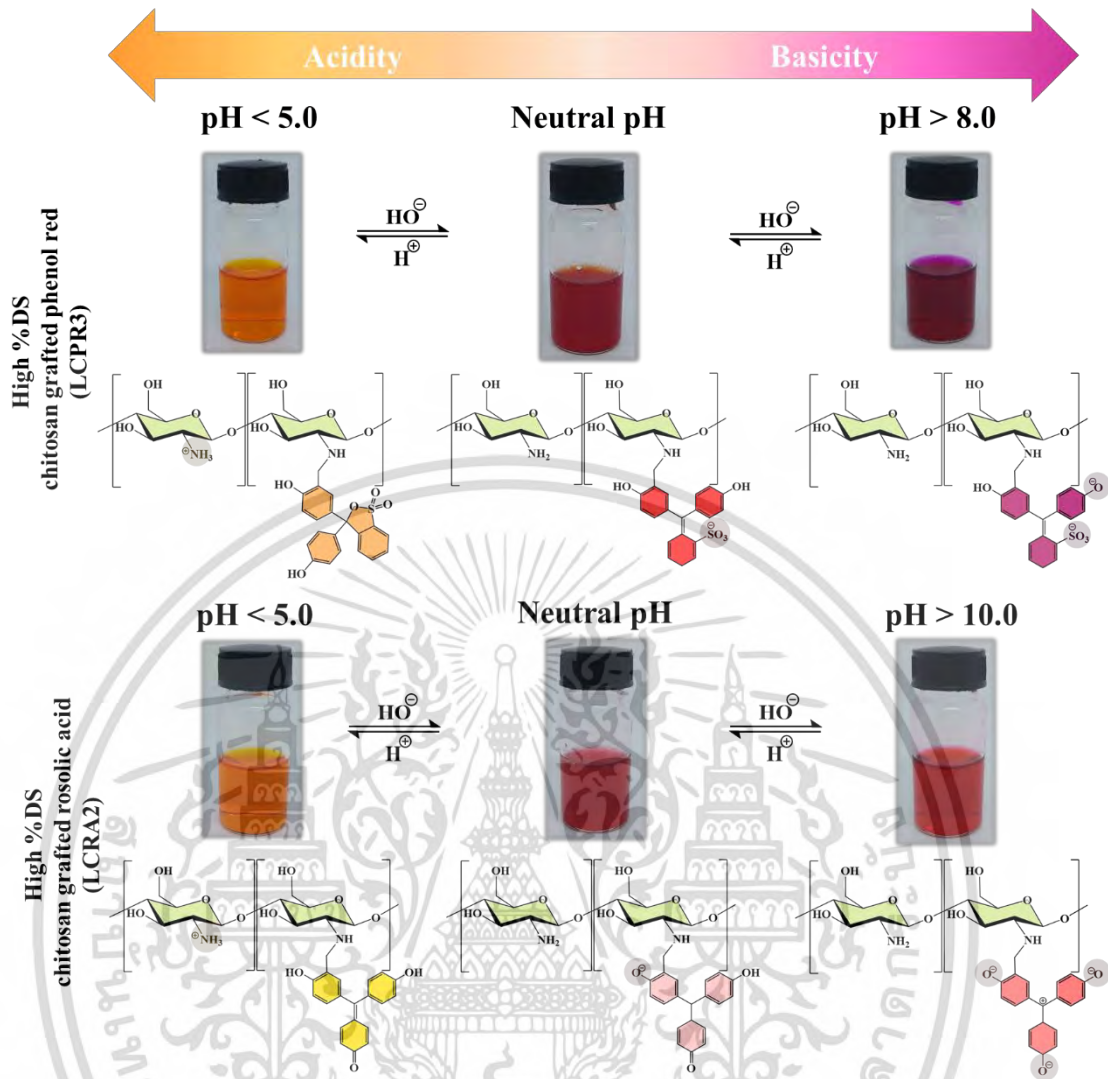
รูปที่ 4.19 แสดงผลการทดสอบความสามารถในการละลายน้ำของไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด (ก) และกรดโรโซลิก (ข) ในช่วง pH 2.0-12.0 พบว่าสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานชนิด HCPR1, HCRA1, MCPR1, MCRA1, LCPR1 และ LCRA1 ที่ค่า pH ของสารละลายอยู่ในช่วงกรด (pH < 6.6) %T มีค่าใกล้เคียง 100 % เป็นผลจาก Protonation ที่หมู่เอมีน ($-NH_2$) ของอนุพันธ์ไคโตซาน ส่งผลให้หมู่เอมีนเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออน ($-NH_3^+$) ทำให้เกิดแรงผลักทางประจุระหว่างโมเลกุลทำให้อนุพันธ์ไคโตซานสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อค่า pH ของระบบเพิ่มขึ้น พบว่าค่า %T ของสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานทุกชนิดมีค่าลดลง ซึ่งเกิดจาก Deprotonation ของเบสในระบบกับโปรตรอนของหมู่แอมโมเนียมจะทำให้หมู่แอมโมเนียมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของหมู่เอมีน โดยค่า pH ที่ทำให้เกิดการลงของ %T ของสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานกลุ่มดังกล่าวลดลงนั้นมีค่าใกล้เคียงกับของไคโตซานก่อนการตัดแปรด้วยปฏิกิริยาแมนนิค ในส่วนของไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดชนิด MCPR2, MCPR3, LCPR2 และ LCPR3 และไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกชนิด LCRA2 พบว่าความสามารถในการละลายต่างออกไปจากไคโตซานก่อนตัดแปรด้วยปฏิกิริยาแมนนิค โดยในช่วง pH ระหว่าง 2.0-5.0 ค่า %T ของสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานทุกชนิดมีค่าสูงกว่า 80% แต่เมื่อค่า pH มีค่ามากกว่า 5.0 ค่า %T ของสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานในกลุ่มนี้มีค่าลดลง แสดงว่าอนุพันธ์กลุ่มดังกล่าวเกิดการตกตะกอนที่ค่า pH ต่ำกว่าไคโตซานก่อนการตัดแปร ผลที่เกิดขึ้นคาดว่าเกิดจากปริมาณการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น และเมื่อ pH ในระบบมีค่ามากกว่า 9.0 ค่า %T ของสารละลายอนุพันธ์ชนิด MCPR2, MCPR3 และ LCPR2 มีค่าสูงกว่า 74% และของสารละลายอนุพันธ์ LCPR3 มีค่าสูงกว่า 85% สำหรับสารละลายของอนุพันธ์ LCRA2 จะเห็นการเพิ่มขึ้นของ %T อีกครั้งเมื่อ pH มีค่ามากกว่า 10.0

ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้จาก Resonance transformation ของฟีนอลเรด ส่วนใหญ่บนอนุพันธ์เปลี่ยนเป็นรูปของ PR^{2-} เมื่อค่า pH สูงกว่า 8.00 [78] และเช่นเดียวกันสำหรับโครงสร้างของกรดโรโซลิกส่วนใหญ่บนอนุพันธ์ไปอยู่ในรูปของ RA^{2-} เมื่อค่า pH สูงกว่า 10.0 [79] ซึ่งอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมที่มีปริมาณหมู่สีย้อมในโครงสร้างสูง เมื่อสีย้อมเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปสู่รูปที่เป็น Dianion ในปริมาณที่มากพอ แรงผลักทางประจุที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้อนุพันธ์ดังกล่าวสามารถกลับสู่สภาพของการละลายได้อีกครั้ง โดยโครงสร้างทางเคมีและผลของสภาพการละลายของอนุพันธ์ไคโตซานตัวอย่าง (LCPR3 และ LCRA2) แสดงดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.19 %T ของสารละลายไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด (ก) และกรดโรโซลิก (ข) ที่ค่า pH ระหว่าง 2.0-12.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 โครงสร้างทางเคมีและสภาพการละลายของอนุพันธ์ไคโตซาน LCPR3 และ LCRA2 ที่ค่า pH ต่าง ๆ

4.2.6 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ้งด้วยสี้อมด้วยเทคนิค TGA

รูปที่ 4.21 แสดง TGA และ DTG thermogram ของไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ้งด้วยสี้อม พบว่าอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ้งด้วยสี้อมปรากฏช่วงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักอยู่ 2-3 ช่วง โดยช่วงแรกที่อุณหภูมิ 40-150 °C เกิดจากการสูญเสียของโมเลกุลน้ำในโครงสร้างของไคโตซาน [73] และช่วงที่ 2-3 ที่อุณหภูมิระหว่าง 170-600 °C จากการสลายตัวของสายโซ่อนุพันธ์ไคโตซาน เมื่อเปรียบเทียบระหว่างค่า T_{max} ของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ้งด้วยสี้อมกับไคโตซานก่อนตัดแปรรูป (แสดงดังตารางที่ 4.2) พบว่าไคโตซานต่อกิ้งด้วยสี้อมทุกชนิดจะแสดงค่า T_{max} ที่อุณหภูมิต่ำลงจากไคโตซานก่อนการตัดแปรรูปด้วยปฏิกิริยาแมนนิค ซึ่งให้เห็นว่าเสถียรภาพทางความร้อนของอนุพันธ์

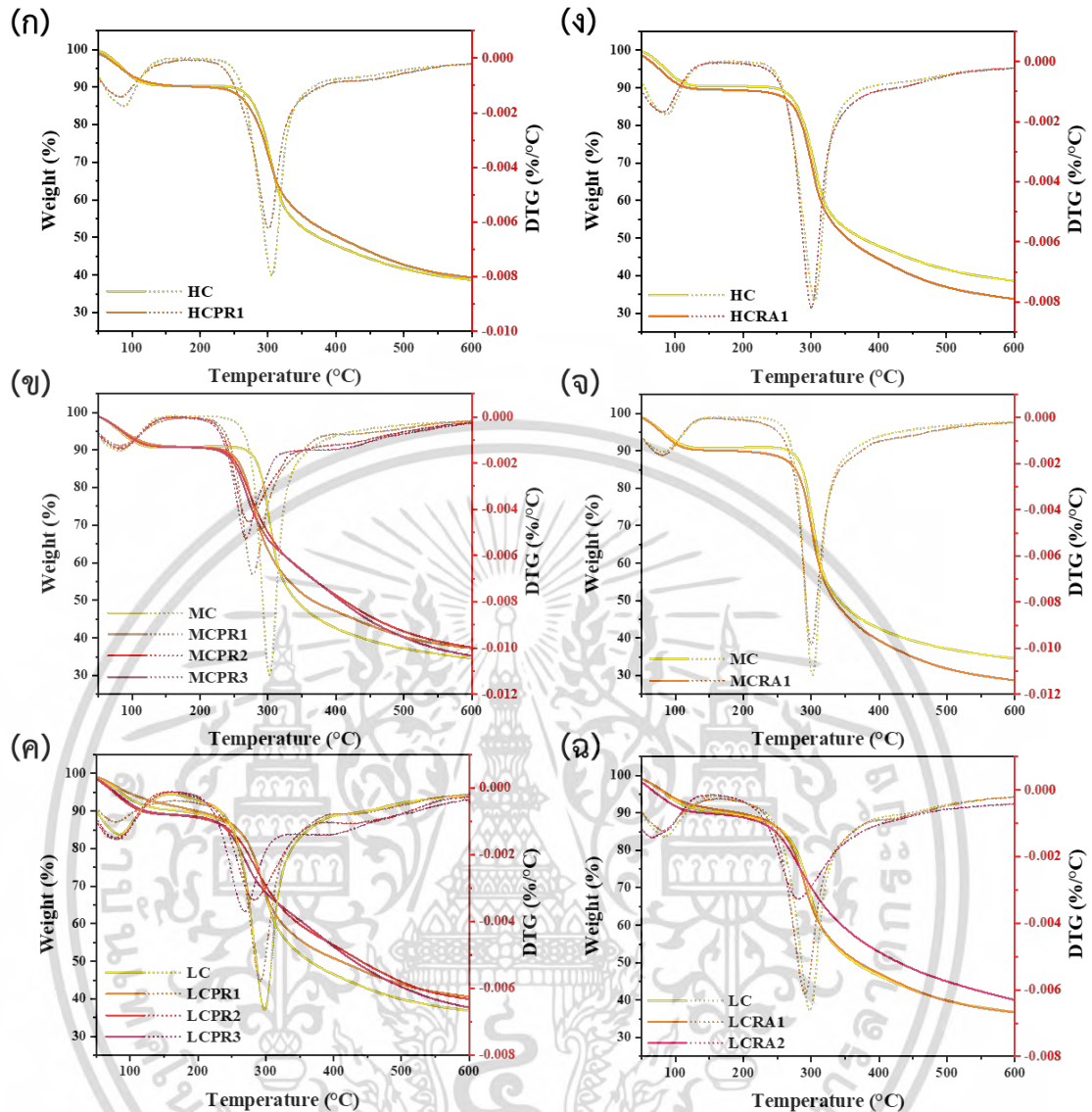
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โคโตซานตอกิ่งด้วยสีย้อมที่ต่ำกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับในกลุ่มของอนุพันธ์ของโคโตซานตอกิ่งด้วยสีย้อม พบว่าค่าอุณหภูมิ T_{max} ของอนุพันธ์โคโตซานมีแนวโน้มที่ต่ำลงเมื่อปริมาณการตัดแปรด้วยฟอร์มาลดีไฮด์และสีย้อมเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มขึ้นของหมู่สีย้อมในโครงสร้างของอนุพันธ์โคโตซาน ส่งผลให้ความสามารถการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ลดลง เป็นผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของอนุพันธ์โคโตซานที่มีปริมาณหมู่สีย้อมมากมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำลง

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสูงสุด (T_{max}) ของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานตอกิ่งด้วยสีย้อม

โคโตซานและอนุพันธ์โคโตซาน	T_{max} at 1 st stage (°C)	T_{max} at 2 nd or 2 nd -3 rd stage (°C)
HC	87.3	305.8
MC	81.3	302.2
LC	84.	298.2
HCPR1	82.7	300.7
HCRA1	80.7	301.2
MCPR1	82.2	278.0
MCPR2	82.7	271.7
MCPR3	80.8	267.8
MCRA1	80.8	300.3
LCPR1	79.3	292.0
LCPR2	80.2	282.5
LCPR3	79.2	268.8
LCRA 1	80.8	291.0
LCRA2	66.5	278.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

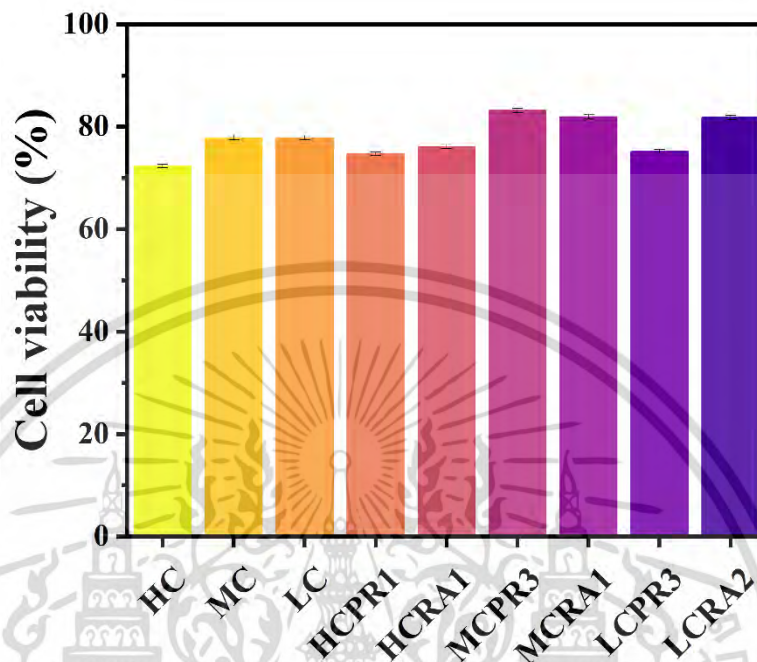


รูปที่ 4.21 TGA (เส้นทึบ) และ DTG (เส้นประ) thermogram ของไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด (ก-ค) และสีย้อมกรดโรโซลิค (ง-ฉ)

4.2.7 ผลการทดสอบความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells, ATCC® CRL-2522™ ของอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค MTT assay

รูปที่ 4.22 แสดงผลการทดสอบความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells ด้วยเทคนิค MTT assay ของไคโตซานชนิด HC MC และ LC และตัวอย่างอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมชนิด HCPR1, HCRA1, MCPR3, MCRA1, LCPR3 และ LCRA2 พบว่าไคโตซานและอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมข้างต้นทุกชนิดมีค่า %Cell viability สูงกว่า 70% ซึ่งถือว่าไม่มีความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ตามมาตรฐาน ISO 10993-5 จึงสามารถกล่าวได้ว่าอนุพันธ์ไคโตซานต่อกิ่ง

ด้วยสีย้อมทั้งสองชนิดมีศักยภาพที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารให้สีที่ปลอดภัยสำหรับเป็นตัวบ่งชี้ของบรรจุภัณฑ์อาหารได้



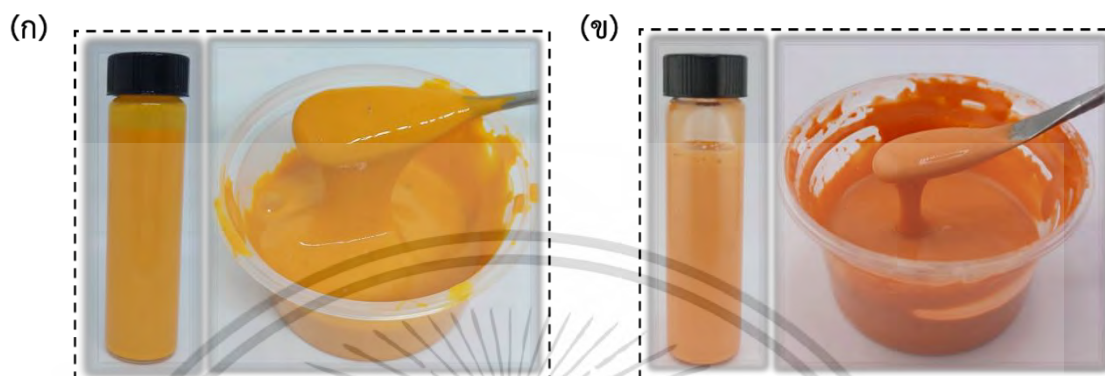
รูปที่ 4.22 ผลการทดสอบความเป็นพิษต่อเซลล์ไลน์ Human Skin Fibroblast Cells ด้วยเทคนิค MTT assay ของโคโตซาน และอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมชนิด

4.3 ผลการเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH

ในการเตรียมหมึกพิมพ์สกรีนสมบัติสำคัญที่ต้องคำนึงถึงเพื่อให้ได้งานสกรีนที่มีคุณภาพ มีความสะดวกและเหมาะสมสำหรับการปฏิบัติงาน คือ ความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีน ซึ่งค่าความหนืดที่เหมาะสมกับงานพิมพ์สกรีนอยู่ในช่วง 1,000-10,000 cP เพื่อให้เนื้อหมึกสามารถคงตัวบนผ้าสกรีนได้ในระดับหนึ่งและไม่ไหลเร็วเกินไป [80] นอกจากนี้ในการผสมสูตรจะต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ของแต่ละองค์ประกอบ ไม่ว่าจะเป็นส่วนของฐานหมึกพิมพ์ที่เป็นพอลิเมอร์หรือเรซินตัวทำละลาย สารให้สี และสารตัวเติมอื่น ๆ [81] ในงานวิจัยนี้ใช้หมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่พัฒนามาจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ดัดแปรด้วยกรดโอเลอิกและพอลิไวนิลอะซิเตต [82] มาผสมกับสารละลายอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม โดยค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีนที่ตอบสนองต่อค่า pH ที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้มีค่าความหนืดลดลงจากฐานหมึกพิมพ์ แต่ยังคงอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับใช้ในงานพิมพ์สกรีน เนื้อหมึกที่ได้ไม่เหลวจนเกินไปและสามารถคงตัวบนผ้าสกรีนได้ดี นอกจากนี้สารละลายอนุพันธ์โคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อมที่เป็นสารให้สีสามารถผสมเข้ากับฐานของหมึกพิมพ์ได้อย่างดีโดยไม่เกิดการตกตะกอนหรือแยกตัวของสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุพันธ์โคโตซานออกจากฐานหมึก (แสดงดังรูปที่ 4.23) เนื่องจากฐานหมึกพิมพ์ที่เลือกใช้ตัวทำละลายที่มีขี้และค่า pH ประมาณ 4.5 ซึ่งเหมาะสมและเอื้ออำนวยให้อนุพันธ์โคโตซานยังคงอยู่ในรูปของการละลายได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่เกิดการแยกตัวกับฐานหมึกพิมพ์



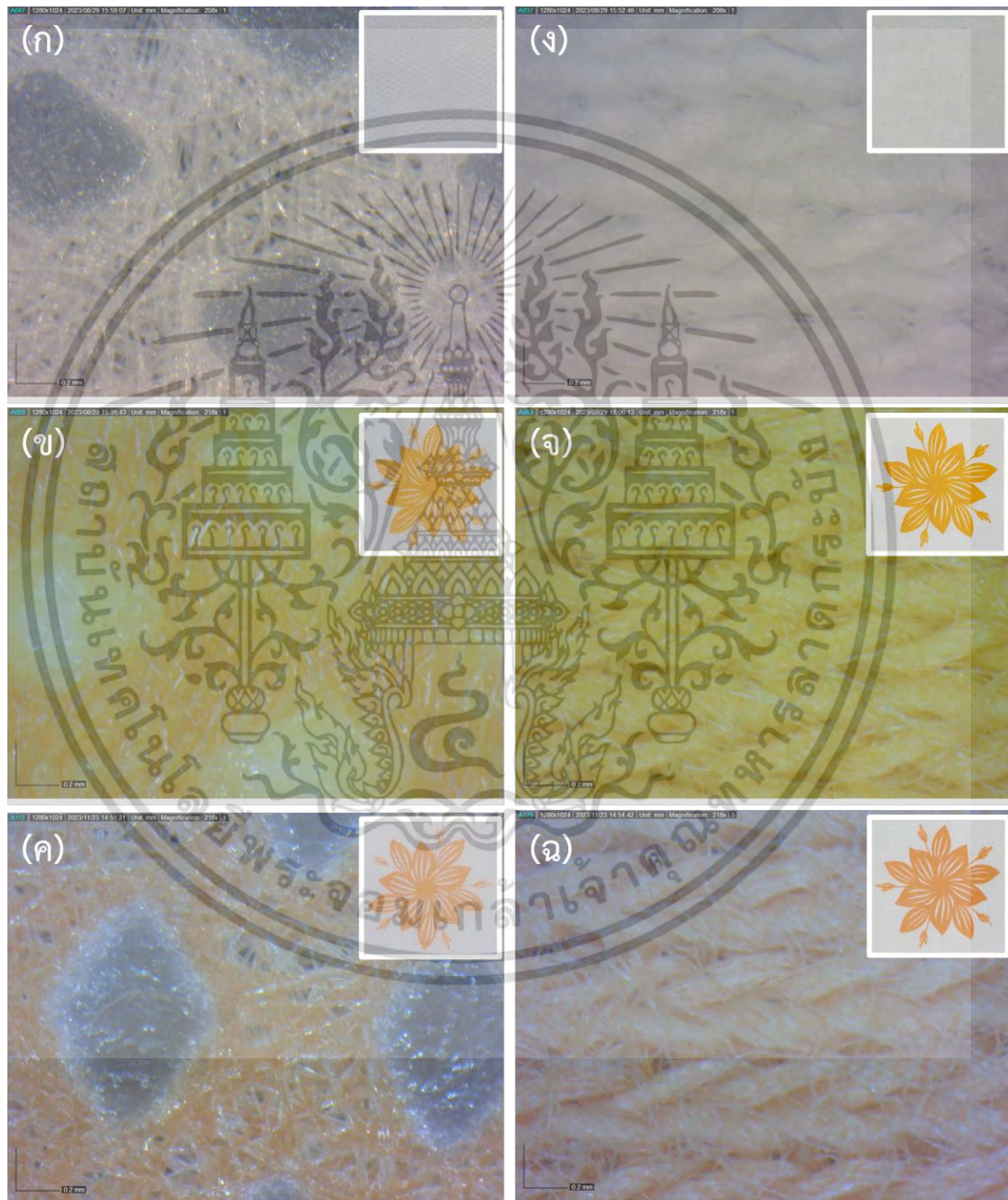
รูปที่ 4.23 ตัวอย่างหมึกพิมพ์สกรีนที่ผสมสูตรโดยใช้สารละลายอนุพันธ์โคโตซานชนิด LCPR3 (ก) และ LCRA2 (ข) เป็นสารให้สี

ตารางที่ 4.3 ค่าความหนืดของหมึกพิมพ์สกรีนที่ผสมสูตรโดยใช้สารละลายอนุพันธ์โคโตซาต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกเป็นสารให้สี

อนุพันธ์ของโคโตซาน ต่อกึ่งด้วยสีย้อมที่ใช้ ในหมึกพิมพ์สกรีน	ค่าความหนืด (cP)	อนุพันธ์ของโคโตซาน ต่อกึ่งด้วยสีย้อมที่ใช้ ในหมึกพิมพ์สกรีน	ค่าความหนืด (cP)
ฐานหมึกพิมพ์	16,800	LCPR2	2,466
HCPR1	4,266	LCPR3	2,933
MCPR1	3,266	HCRA1	6,266
MCPR2	6,466	MCRA1	4,333
MCPR3	6,800	LCRA1	2,533
LCPR1	2,333	LCRA2	3,133

รูปที่ 4.24 แสดงตัวอย่างของหมึกพิมพ์สกรีนที่ผสมสารละลายอนุพันธ์โคโตซานชนิด LCPR3 และ LCRA2 ที่สกรีนลงบน Substrate พอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ (PP) และผ้าฝ้าย (CT) พบว่าเส้นใยของ Substrate ทั้งสองชนิดที่พิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์ทั้งสองชนิดสามารถพิมพ์ติดสีของหมึกพิมพ์สกรีนได้ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างความเข้มของสีชิ้นงานที่พิมพ์ลงบนพื้นผิวทั้งสองชนิด พบว่าชิ้นงานที่พิมพ์ลงบนพื้นผิวของผ้ามีความเข้มมากกว่าชิ้นงานที่พิมพ์ลงบนผิวพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ เนื่องจากผ้าฝ้ายไม่ว่องไวใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

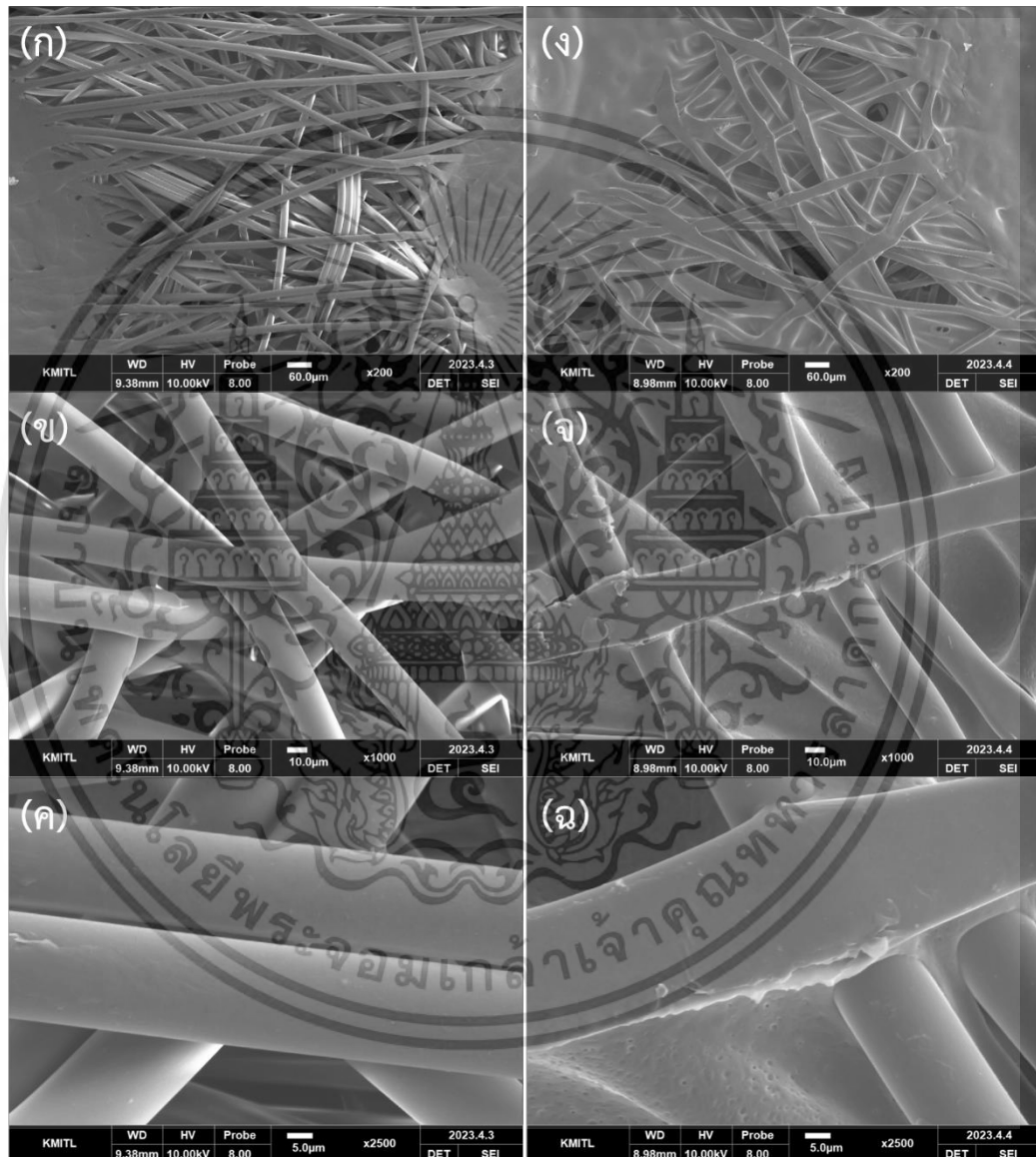
มีความถี่ของเส้นใยที่มากจึงสามารถรองรับหมึกที่พิมพ์ลงได้ในปริมาณที่สูง และเมื่อพิจารณาพื้นผิวของพอลิพรอพิลีนสับบอนด์ พบว่ามีผิวที่เป็นหลุมไม่เรียบเสมอกัน ซึ่งจะเป็นจุดที่หมึกไม่สามารถพิมพ์ลงบริเวณดังกล่าวได้ และนอกจากนี้พื้นผิวของผ้าฝ้ายมีความสามารถในการดูดซับหมึกได้ดีกว่าเป็นผลมาจากจากแรงดึงดูดของโมเลกุลที่มีขั้ว (Hydrophilic interaction) ระหว่างเส้นใยของผ้าฝ้ายกับองค์ประกอบของหมึกพิมพ์



รูปที่ 4.24 ภาพ Digital microscope แสดงพื้นผิวพอลิพรอพิลีนสับบอนด์ (ก), LCPR3-PP (ข), LCRA2-PP (ค), CT (ง) LCPR3-CT (จ) และ LCRA2-CT (ฉ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า

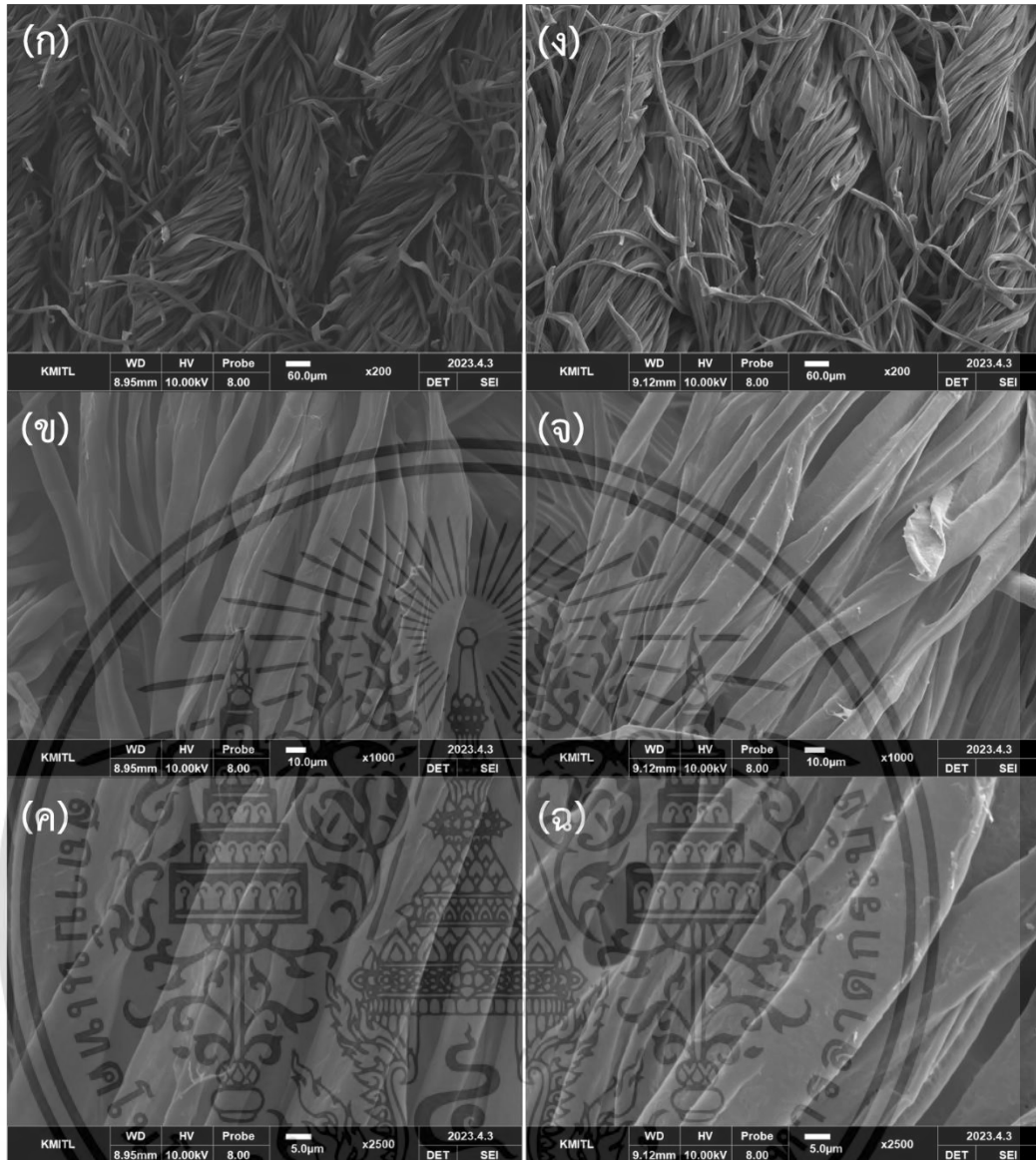
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM (รูปที่ 4.25-4.26) พบว่า ตัวอย่างของชิ้นงานสกรีน LCPR3-PP และ LCPR3-CT มีผิวที่ขรุขระขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผิวของ Substrate ก่อนการพิมพ์ และเส้นใยของ Substrate ที่พิมพ์สกรีนนั้นมีความหนาขึ้นจากการเคลือบของเนื้อหมึกพิมพ์ทั้งบนเส้นใยของ Substrate จากผลการทดลองในข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่าหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้สามารถพิมพ์ลงบน Substrate ทั้งสองชนิดได้สำเร็จ



รูปที่ 4.25 ภาพ SEM แสดงแสดงพื้นผิวของพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ (ก-ค) และ และชิ้นงาน LCPR3-PP (ง-จ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า (แถวบน) 1000 เท่า (แถวกลาง) และ 2500 เท่า (แถวล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 ภาพ SEM แสดงแสดงพื้นผิวของผ้าฝ้าย (ก-ค) และ เส้นใยงาน LCPR3-CT (ง-จ) ที่กำลังขยาย 200 เท่า (แถวบน) 1000 เท่า (แถวกลาง) และ 2500 เท่า (แถวล่าง)

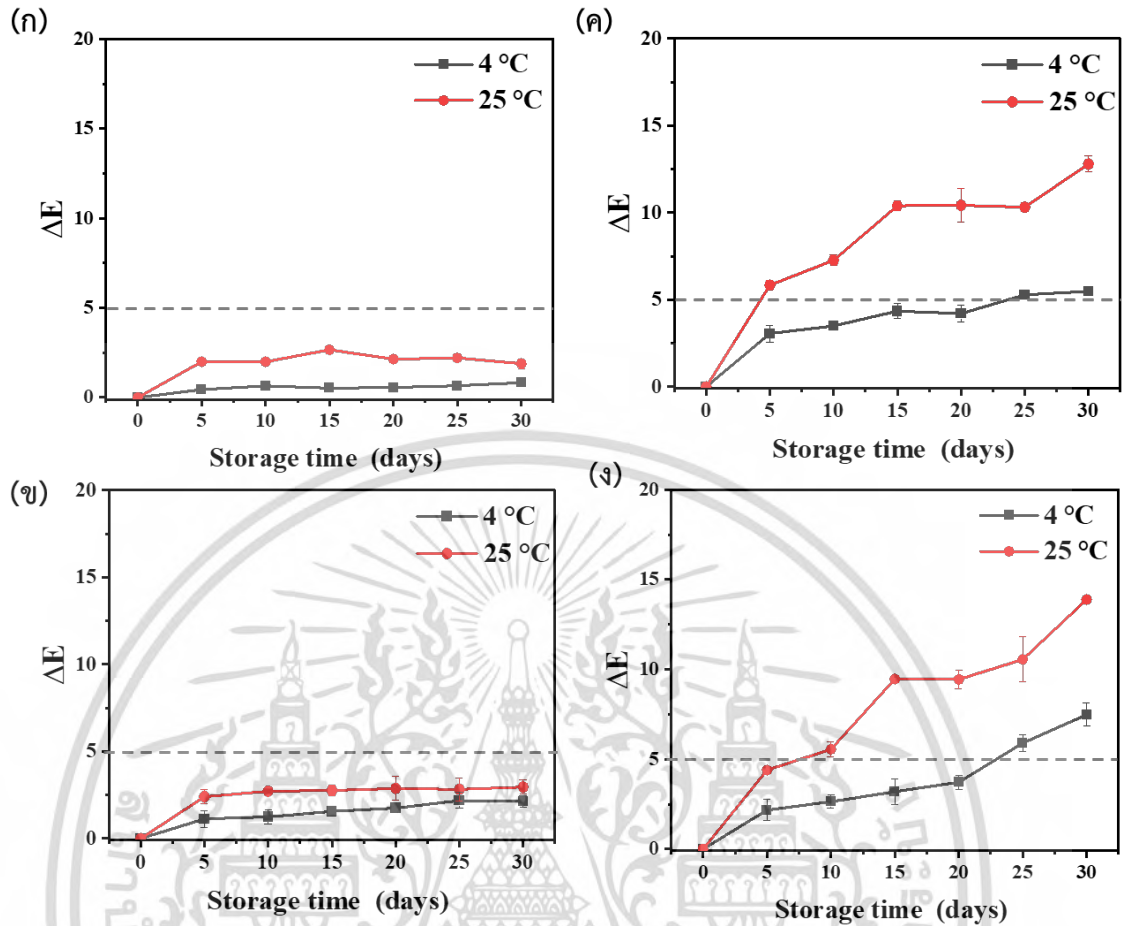
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลการทดสอบสมบัติของการเป็นตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ

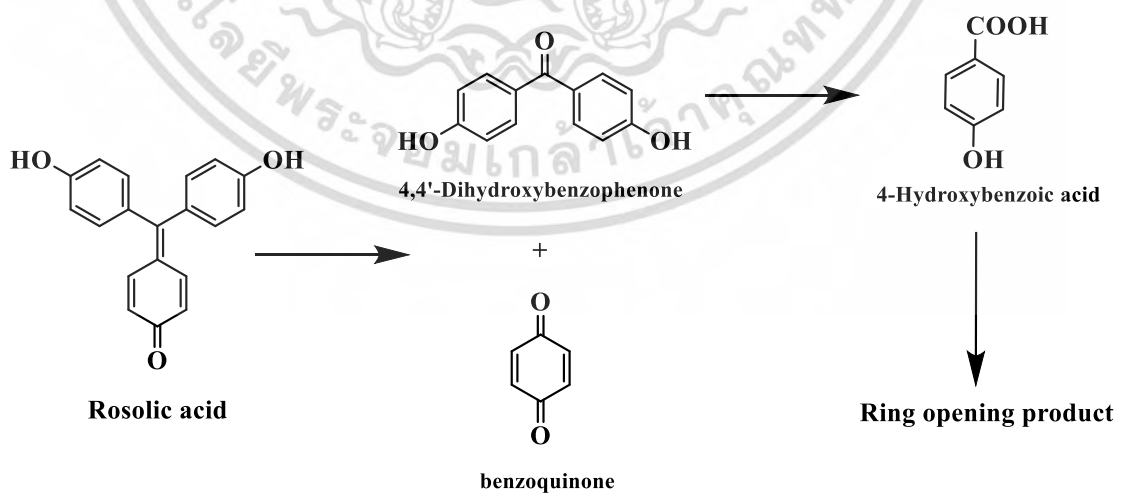
4.4.1 ผลการทดสอบเสถียรภาพเชิงสี

รูปที่ 4.27 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพเชิงสีของตัวบ่งชี้จากตัวอย่างหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมจากอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรด ได้แก่ LCPR3-CT และ LCRPR3-PP และอนุพันธ์ไคโตซานที่ต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิก ได้แก่ LCRA2-CT และ LCRA2-PP โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 4 และ 25 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 75% เป็นเวลา 30 วัน พบว่า ΔE ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT และ LCRPR3-PP ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 °C มีค่าต่ำกว่า 2.30 ในขณะที่ฉลากที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่า ΔE ประมาณ 3.00 และการเปลี่ยนแปลงค่า ΔE ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ตลอดระยะเวลาการจกเก็บมีค่าต่ำกว่า 5.00 สามารถสรุปได้ว่า ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT มีเสถียรภาพการจกเก็บในระยะเวลา 30 ได้อย่างดีเยี่ยม

ในส่วนของตัวบ่งชี้ LCRA2-CT และ LCRA2-PP พบว่าค่า ΔE ของชิ้นงานที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่า ΔE มากกว่า 5.00 ภายในระยะเวลา 5 และ 10 วันของการจกเก็บตามลำดับ ในขณะที่ตัวบ่งชี้ทั้งสองชนิดที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 °C มีเสถียรภาพที่ดีกว่าซึ่งมีค่า ΔE ต่ำกว่า 5.00 จนกระทั่งวันที่ 25 ของการจกเก็บ ผลการทดสอบดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า LCRA2-CT มีระยะเวลาของเสถียรภาพในสภาวะการทดสอบต่ำกว่า 30 วัน ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากโมเลกุลของกรดโรโซลิกสามารถเสื่อมสลายได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [83] โดยกลไกการสลายตัวแสดงดังรูปที่ 4.28 ในกระบวนการการสลายตัว สารออกซิแดนซ์จะเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับโครงสร้างของกรดโรโซลิกที่ตำแหน่ง Exocyclic double bond เป็นตำแหน่งแรกและเกิดการสลายตัวต่อเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของสารประกอบฟีนอล (Phenolic compound) และกรดอินทรีย์ในลำดับถัดไป โครงงานวิจัยของปริยาภรณ์ ดอกตาลยงค์ และคณะ [84] ได้ใช้ตัวบ่งชี้ความสดที่มีไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกในการติดตามการเน่าเสียของเนื้อปลานิล พบว่าสีของตัวบ่งชี้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะการทดสอบกับตัวอย่างอาหารจริงภายใน 48 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเป็นผลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันในเนื้อสัตว์ (Lipid oxidation) ทำให้เกิดอนุมูลอิสระที่สามารถเป็นตัวออกซิแดนซ์ได้ จึงสามารถสรุปได้ว่าอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกไม่เหมาะสมกับการใช้งานในรูปแบบของตัวบ่งชี้ความสดในบรรจุภัณฑ์อาหารสด



รูปที่ 4.27 ค่า ΔE ของ LCPR3-CT (ก), LCPR3-PP (ข), LCRA2-CT (ค) และ LCRA2-PP (ง) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 4 และ 25 °C ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 75% เป็นเวลา 30 วัน



รูปที่ 4.28 กระบวนการสลายตัวจากสารออกซิแดนซ์ของสีย้อมกรดโรซอลิก [72]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้













































































































































4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

ผลประเมินการตอบสนองเบื้องต้นของชิ้นงานพิมพ์สกรีนจากหมึกพิมพ์สกรีนที่ใช้อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดเป็นสารให้สีในสถานะสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าชิ้นงานมีสีส้มเหลืองเมื่อทดสอบที่สภาวะกรด (pH 4.0-5.0) เปลี่ยนเป็นสีแดงที่สภาวะกลาง และเป็นสีม่วงที่สภาวะเบส (pH > 8.0) สำหรับการประเมินเบื้องต้นในด้านของความชัดเจนในการเปลี่ยนแปลงสีระหว่างชิ้นงานที่ใช้ Substrate เป็นพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์และผ้าฝ้าย พบว่าชิ้นงานที่พิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์สกรีนชนิดเดียวกันลงบนผ้าฝ้ายสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงสีได้ชัดเจนกว่าชิ้นงานที่พิมพ์ลงบนพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ เนื่องจากผ้าฝ้ายสามารถซับหมึกพิมพ์ได้ในปริมาณที่มากกว่า เนื่องจากผ้าฝ้ายมีเส้นใยที่หนาแน่นมากกว่าพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์ และอีกปัจจัยคือความมีขี้วหมึกพิมพ์สกรีนหมึกพิมพ์ฐานน้ำจัดเป็นประเภทหมึกพิมพ์ที่มีขี้ว ทำให้ผ้าฝ้ายสามารถซับหมึกพิมพ์ลงบนพื้นผิวได้ในปริมาณที่สูง ส่งผลให้แสดงการเปลี่ยนแปลงของสีออกมาได้อย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาช่วงชนิดของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมที่ทำหน้าที่เป็นสารให้สี พบว่า LCPR3 เป็นอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดที่มีปริมาณสีย้อมในโครงสร้างสูงสุด สามารถแสดงสีในช่วงที่ใช้งานสำหรับการตรวจสอบคุณภาพอาหาร (pH 6.0-8.0) ได้ชัดเจนที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานในสภาวะเริ่มต้น ดังนั้นจึงได้เลือกตัวบ่งชี้ชนิด LCPR3-CT เป็นตัวแทนการทดสอบสมบัติของการเปลี่ยนแปลงสีในเชิงลึก รวมถึงสมบัติอื่น ๆ เป็นขั้นถัดไป

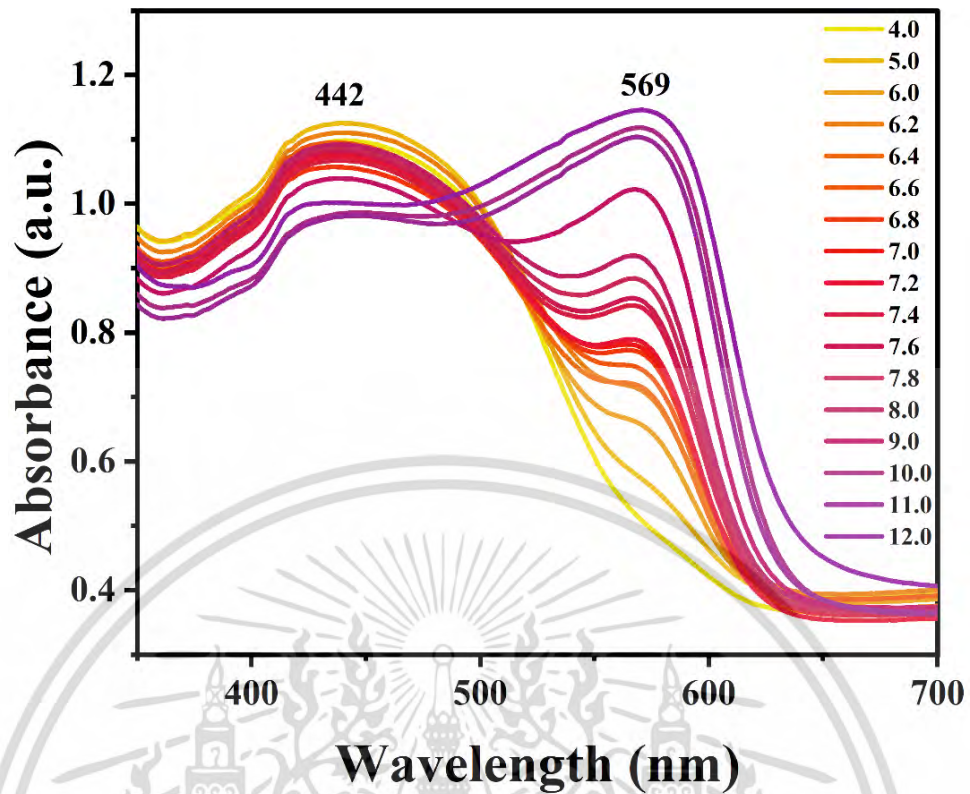
รูปที่ 4.29 แสดง UV-Vis spectra ของ ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ที่ทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 พบว่าที่สภาวะกรด (pH 4.0) ปรากฏพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 442 nm เมื่อค่า pH สูงขึ้น พีคที่ความยาวคลื่น 442 nm มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงและปรากฏพีคการดูดกลืนใหม่ที่ความยาวคลื่น 569 nm เมื่อค่า pH ≥ 5.0 และเมื่อค่า pH >10.0 พบพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 569 nm เพียงแค่ตำแหน่งเดียวเท่านั้น ผลการทดสอบอธิบายได้จากการเกิด Resonance transformation ของโมเลกุลสีย้อมฟีนอลเรดที่ค่า pH แตกต่างกันไป (รูปที่ 4.30) [85-86] ซึ่งการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของโมเลกุลสีย้อมและปริมาณของการมีอยู่ของโมเลกุลสีย้อมแต่ละรูปแบบนั้นสอดคล้องโดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงสีของ LCPR3-CT

รูปที่ 4.31 เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 569 nm มาพลอตกราฟแบบซิกมอยด์ (Sigmoidal curve) พบว่า LCPR3-CT แสดงช่วงการตอบสนองที่ดีในช่วง pH 6.0-9.0 และสามารถหาค่า pKa ได้เท่ากับ 7.43

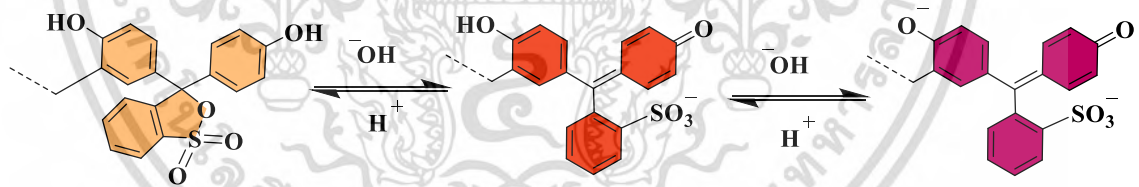
ตารางที่ 4.4 รูปการตอบสนองเชิงสีเบื้องต้นของชิ้นงานต่อสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0

ตัวบ่งชี้	เริ่มต้น	pH								
		4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
HCPR1-PP										
MCPR1-PP										
MCPR2-PP										
MCPR3-PP										
LCPR1-PP										
LCPR2-PP										
LCPR3-PP										
HCPR1-CT										
MCPR1-CT										
MCPR2-CT										
MCPR3-CT										
LCPR1-CT										
LCPR2-CT										
LCPR3-CT										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

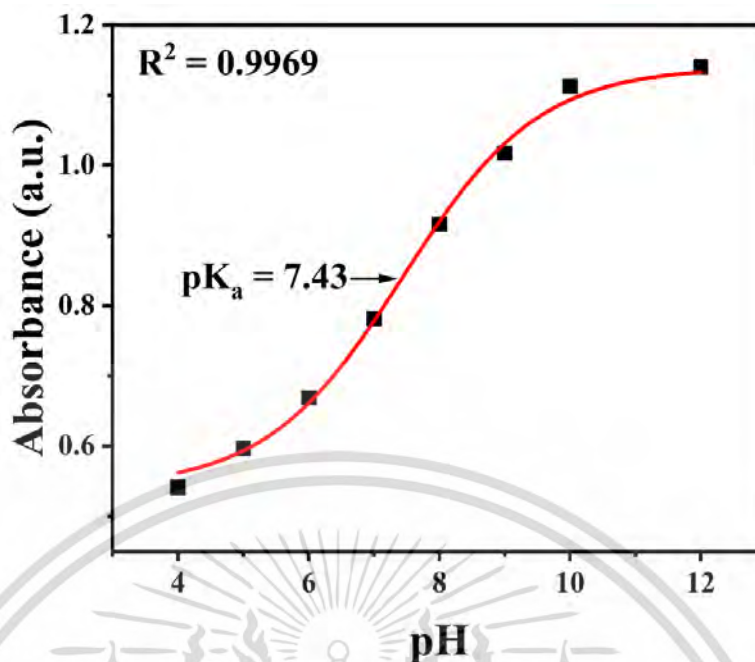


รูปที่ 4.29 UV-Vis spectra ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT จากการทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0



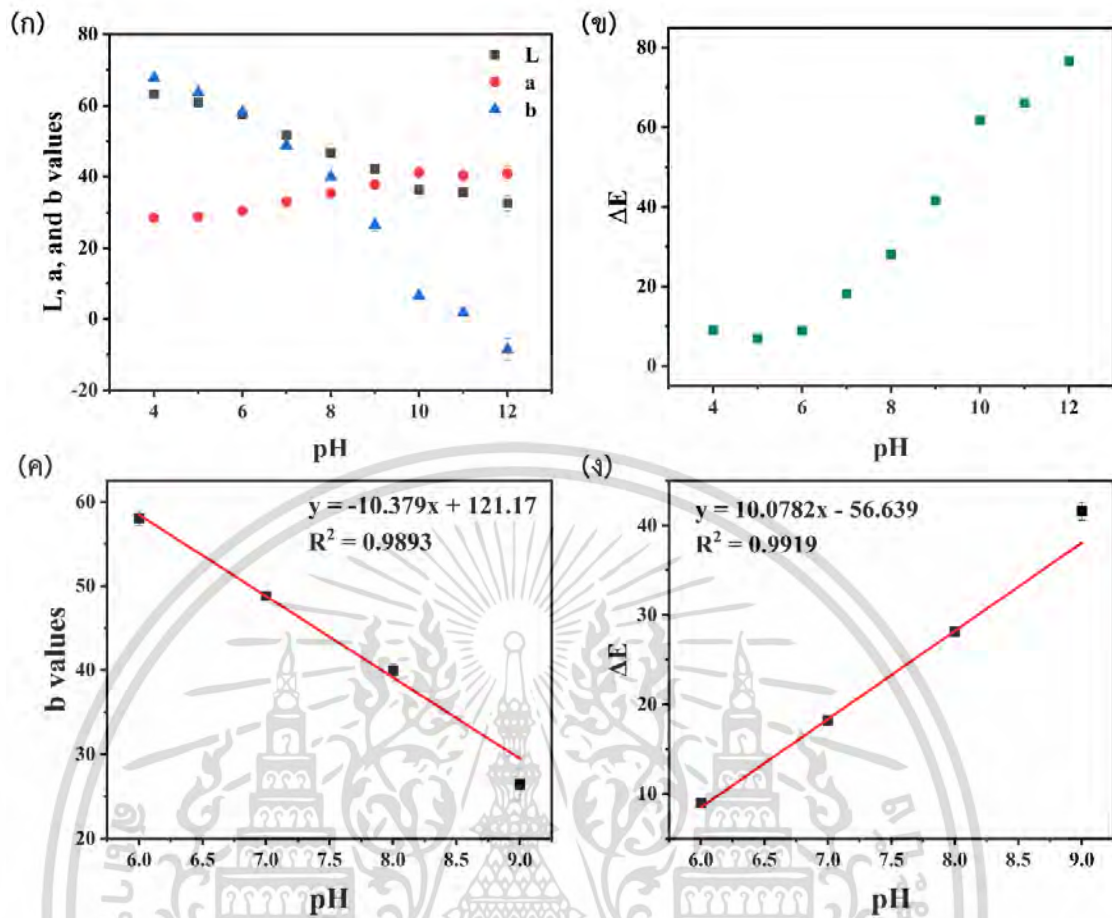
รูปที่ 4.30 กลไกการเกิด Resonance transformation ของสีย้อมฟีนอลเรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.31 Sigmoidal curve ของ LCPR3-CT ที่ pH 4.0-12.0

รูปที่ 4.32 แสดงกราฟค่าพารามิเตอร์สีของ LCPR3-CT ที่ทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 พบว่าในช่วง pH 4.0-8.0 ฉลากแสดงการเปลี่ยนสีจากสีส้มเป็นสีแดง ค่า a เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 28.40 เป็น 35.30 และค่า b ลดลงจาก 67.72 เป็น 39.95 เมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 9.0 เป็น 12.0 ขึ้นงานจะเปลี่ยนสีจากสีแดงเป็นสีม่วงพร้อมกับการลดลงของค่า b จาก 26.44 เป็น -8.55 ซึ่งบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฉดสีไปเป็นโทนน้ำเงินมากขึ้น ส่งผลให้สีที่แสดงออกมาโดยรวมเป็นสีม่วง เมื่อพิจารณาถึงค่า ΔE ของ LCPR3-CT ที่ทดสอบทั้งหมด (รูปที่ 4.32 (ข)) พบว่าทุกช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของขึ้นงานสามารถให้ค่า ΔE ที่มากกว่า 5.00 ซึ่งเป็นค่าเกณฑ์ที่บ่งชี้ได้ว่าดวงตาของมนุษย์สามารถแยกแยะความแตกต่างของสีได้ [87] นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของค่า b และ ΔE แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี ในช่วงค่า pH 6.0-9.0 (รูปที่ 4.32 (ค-ง)) สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเชิงคุณภาพของอาหารสด



รูปที่ 4.32 ค่า L, a และ b (ก) และค่า ΔE (ข) ของ LCPR3-CT หลังจากแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 และกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า b (ค) และค่า ΔE (ง) กับค่า pH ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 6.0-9.0

4.4.3 ผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนีย

ในการเสื่อมสภาพของอาหารจำพวกโปรตีนจากกระบวนการทางชีวภาพของจุลินทรีย์จะเกิดไอระเหยในกลุ่มของไนโตรเจนซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบส (TVB-N) เช่น แอมโมเนีย ไตรเมทิลเอมีน ไดเมทิลเอมีน และอะนิลีน เป็นต้น ดังนั้นจึงทำการประเมินความสามารถในการตอบสนองของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ต่อไอระเหย TVB-N ในงานวิจัยนี้เลือกใช้แอมโมเนียในการประเมินความสามารถในการตอบสนองของตัวบ่งชี้ดังกล่าว โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของไอระเหยของแอมโมเนียและความชื้นที่ส่งผลต่อการตอบสนองของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ต่อไอระเหยของแอมโมเนีย รวมถึงความสามารถในการตอบสนองแบบผันกลับของตัวบ่งชี้

รูปที่ 4.33 แสดงผลการตอบสนองของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0-5000 μM พบว่า สีของ LCPR3-CT จะค่อย ๆ เปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีแดงและเป็นสีม่วงตามความเข้มข้นของแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงสีของ LCPR3-CT เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถอธิบายได้จากการลดลงของค่า b (รูปที่ 4.32 (ข)) เมื่อทำการพิจารณาค่า ΔE พบว่าสามารถแยกแยะความแตกต่างของสีได้ด้วยตาเปล่า (พิจารณาจากค่า ΔE ที่มากกว่า 5.00) เมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงกว่า 15 μM นอกจากนี้ยังพบความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดีระหว่างค่า b และ ΔE กับความเข้มข้นของแอมโมเนียในช่วง 10–150 μM และช่วง 5–50 μM ตามลำดับ ซึ่งให้ค่า R^2 สูงกว่า 0.97

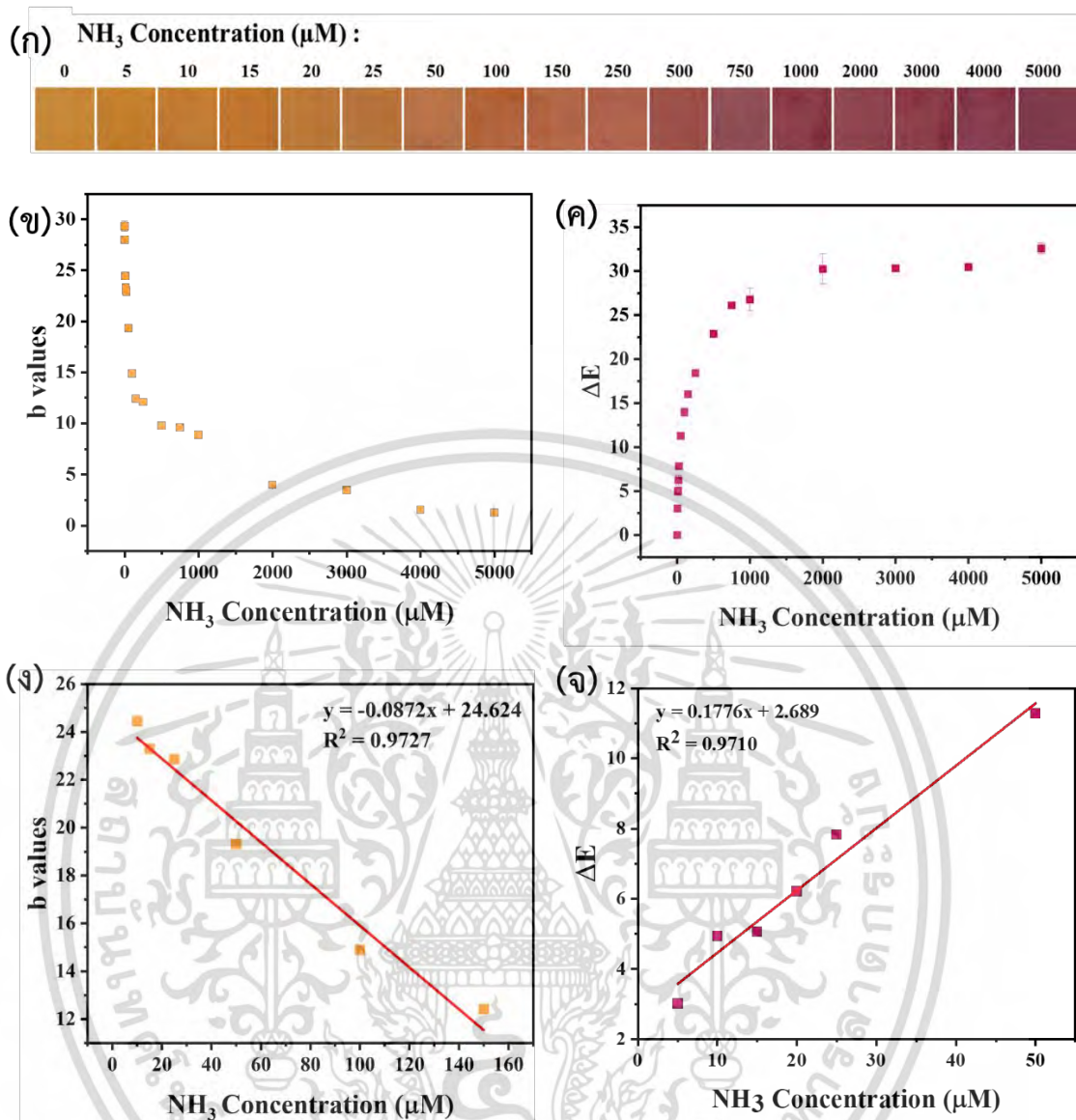
กลไกของการตอบสนองของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ต่อไอระเหยของแอมโมเนียสามารถอธิบายได้จากสมการที่ 4.6 [88]



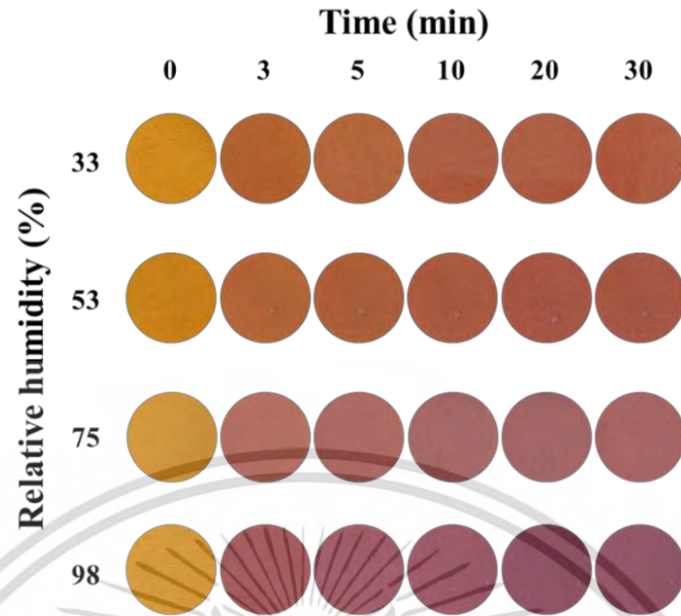
แอมโมเนียสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำในบรรยากาศและเกิดเป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และเบสซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ LCPR3-CT

ผลของความชื้นที่มีต่อพฤติกรรมตอบสนองต่อไอระเหยแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 1 mM ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT แสดงดังรูปที่ 4.34 พบว่าตัวบ่งชี้สามารถเกิดการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียด้วยการเปลี่ยนแปลงสีได้รวดเร็วขึ้นเมื่อความชื้นของตัวบ่งชี้สูงขึ้น เพราะเมื่อตัวบ่งชี้อยู่ในระบบที่มีความชื้นสูง โมเลกุลของน้ำจะแพร่เข้าไปสู่พื้นผิวของชิ้นงานได้มากและเมื่อนำชิ้นงานดังกล่าวไปสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียในระบบ โมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชิ้นงานจะช่วยเร่งการเกิดเบสได้ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสีของชิ้นงานจึงเกิดขึ้นได้รวดเร็ว

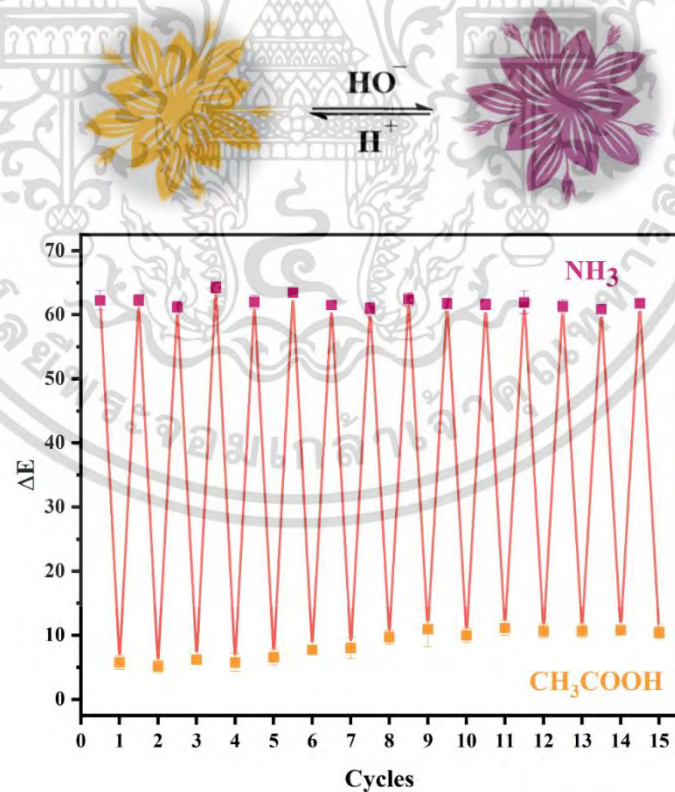
ผลการทดสอบความสามารถในการฟื้นกลับของ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียและกรดอะซิติก จำนวน 15 รอบ แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่า ค่า ΔE ของ LCPR3-CT ในแต่ละรอบของการทดสอบมีค่าใกล้เคียงกัน สามารถสรุปได้ว่า LCPR3-CT มีความสามารถในการเป็นตัวบ่งชี้ที่น่ากลับมาใช้ใหม่ได้



รูปที่ 4.33 สีของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0-5000 μM (ก) ค่า b (ข) และ ΔE (ค) และกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นของค่า b (ง) และ ΔE (จ) กับความเข้มข้นของไอระเหยของแอมโมเนีย



รูปที่ 4.34 สีของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอรระเหยของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 1 mM ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 33, 53, 75 และ 98%



รูปที่ 4.35 ความสามารถในการผันกลับของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT เมื่อสัมผัสกับไอรระเหยของแอมโมเนีย

และกรดอะซิติก จำนวน 15 รอบ

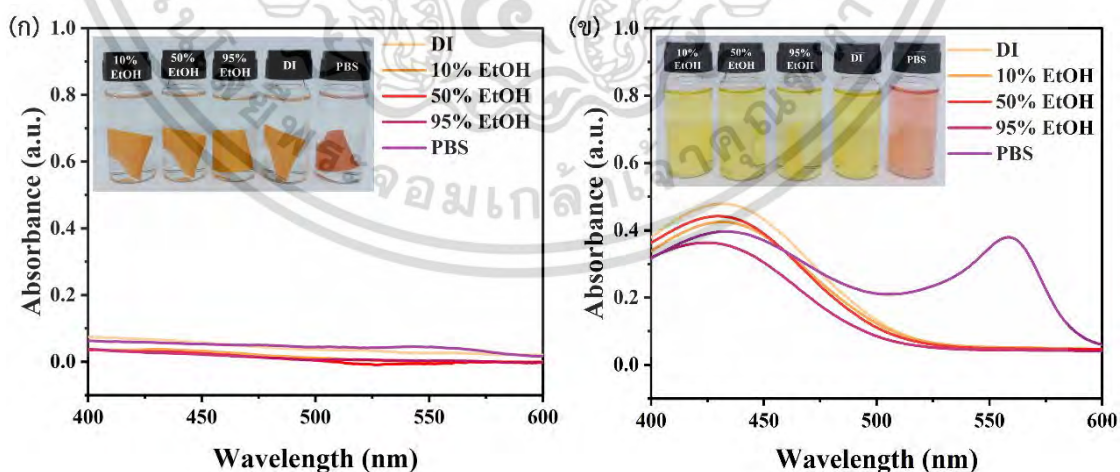
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.4 ผลการทดสอบความคงทนต่อการแพรร่อกของสีข้อม

ความสามารถในการคงทนต่อการชะหลุดออกของสารให้สีบนวัสดุตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะเป็นปัจจัยหลักที่ต้องให้ความสำคัญในการพัฒนาตัวบ่งชี้เพื่อรับรองความปลอดภัยจากการปนเปื้อนของสีข้อมเข้าสู่อาหาร ผลการทดสอบด้วยสารละลายอาหารจำลองชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำกลั่น ตัวทำละลายผสมเอทานอลกับน้ำกลั่นที่ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลเป็น 10, 50 และ 95 %v/v และสารละลายบัฟเฟอร์ PBS (pH 7.4) แสดงดังรูปที่ 4.36 (ก) พบว่า ไม่ปรากฏการดูดกลืนคลื่นแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของสีข้อมฟีนอลเรดในสารละลายอาหารจำลอง แสดงว่าไม่เกิดการหลุดออกของสีข้อมฟีนอลเรดจากตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ผลการทดสอบสามารถอธิบายได้โดยการใช้สารให้สีเป็นสีข้อมฟีนอลเรดที่ต่อเข้ากับโครงสร้างของโคโตซานด้วยพันธะโคเวเลนต์สามารถยึดตรึงโมเลกุลสีข้อมที่มีขนาดเล็กไว้กับสายโซ่โคโตซานได้ และอีกส่วนหนึ่งคือผลของน้ำมันลินสีดที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศและเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางซึ่งช่วยในการกักเก็บโมเลกุลของโคโตซานต่อกับสีข้อมทำให้ชิ้นงานสกรีนมีความทนทานต่อการชะล้าง

สำหรับการทดลองเปรียบเทียบชิ้นงานฉลากบ่งชี้อัจฉริยะที่พิมพ์ขึ้นจากหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมโดยผสมฐานหมึกพิมพ์กับสารละลายโคโตซานและสีข้อมฟีนอลเรดด้วยปริมาณที่เท่ากัน ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.36 (ข) พบว่าปรากฏพีคการดูดกลืนที่เป็นเอกลักษณ์ของสีข้อมฟีนอลเรดในสารละลายอาหารจำลองในทุก ๆ ชนิด เนื่องจากสีข้อมฟีนอลเรดมีโมเลกุลขนาดเล็กจึงง่ายต่อการแพรร่อก แม้ชิ้นงานจะมีการเชื่อมโยงของน้ำมันลินสีดในฐานหมึกพิมพ์แล้วก็ตาม

จากผลการทดสอบสามารถสรุปได้ว่าวิธีการเตรียมสารให้สีโดยการต่อโมเลกุลของสีข้อมผ่านพันธะโคเวเลนต์เข้ากับโคโตซาน สามารถป้องกันไม่ให้โมเลกุลของสีข้อมอิสระหลุดออกจากตัวบ่งชี้ได้

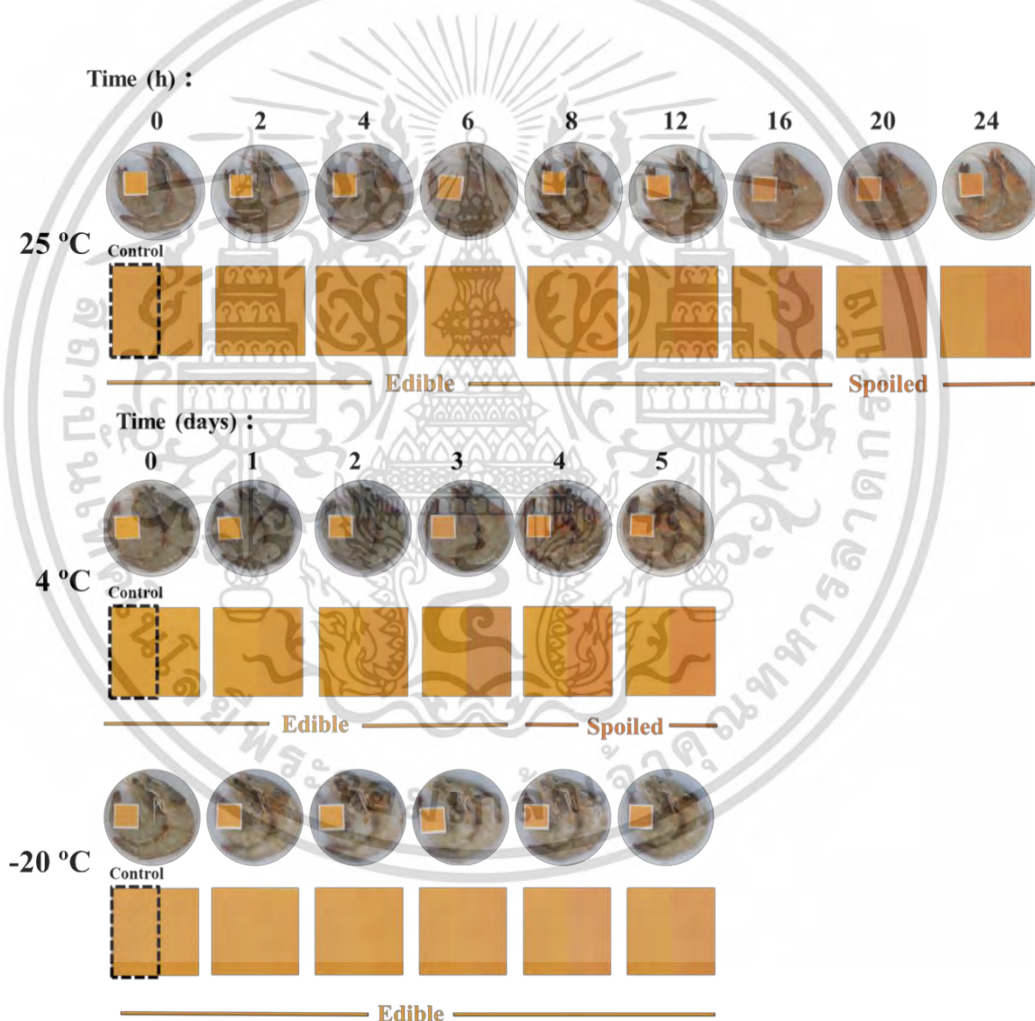


รูปที่ 4.36 UV-Vis spectra ของสารละลายจำลองอาหารที่แช่ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT (ก) และตัวบ่งชี้ที่พิมพ์จากหมึกพิมพ์สกรีนที่เตรียมจากการผสมฐานหมึกพิมพ์กับสารละลายโคโตซานและสีข้อมฟีนอลเรด (ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

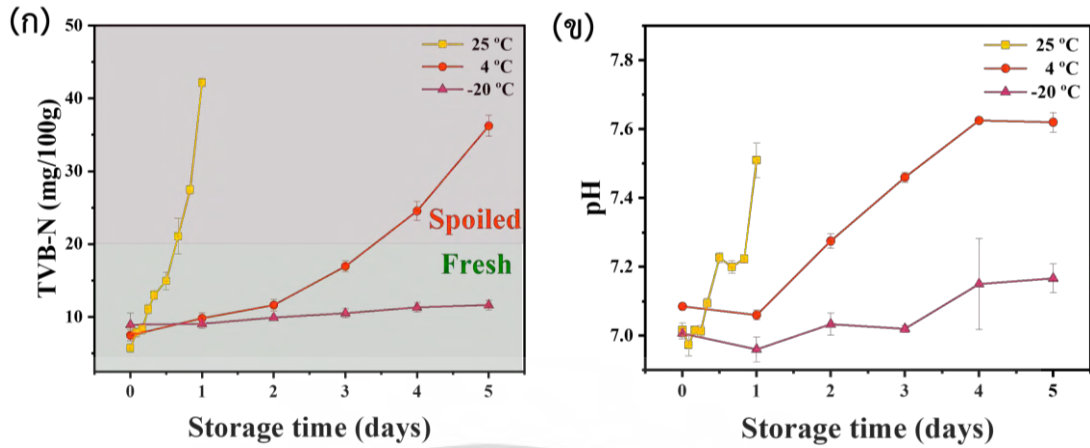
4.5 การประยุกต์ใช้ตัวบ่งชี้ในการเป็นฉลากบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะในการติดตามการเน่าเสียของกุ้งขาว

งานวิจัยนี้เลือกกุ้งขาวเป็นตัวอย่างในการทดสอบการประเมินความสามารถของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ในการเป็นตัวบ่งชี้ของฉลากบนบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิที่ 25, 4 และ -20 °C ใช้การวิเคราะห์ ปริมาณ TVB-N ตามมาตรฐาน Chinese standard (GB 5009.228–2016) ด้วยวิธีเจลดาทเพื่อเป็นเกณฑ์สำหรับการติดตามกระบวนการเน่าเสีย โดยเมื่อค่า TVB-N สูงกว่า 20 mg/100 g ของตัวอย่าง หมายถึงกุ้งขาวเริ่มเน่าเสียและไม่เหมาะสมสำหรับการบริโภค ในการทดสอบการใช้ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงความสดของกุ้งขาว ค่า TVB-N และค่า pH ทดสอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.37-4.38



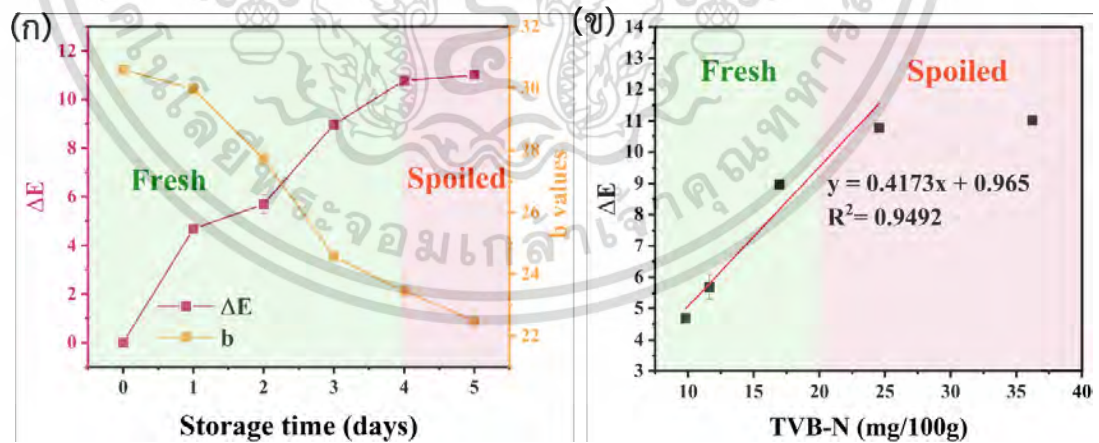
รูปที่ 4.37 การทดสอบการใช้ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงความสดของกุ้งขาว ที่สภาวะการเก็บรักษาที่ 25, 4 และ -20 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.38 ค่า TVB-N และ pH ของกุ้งขาวที่สภาวะการเก็บรักษาที่ 25, 4 และ -20 °C

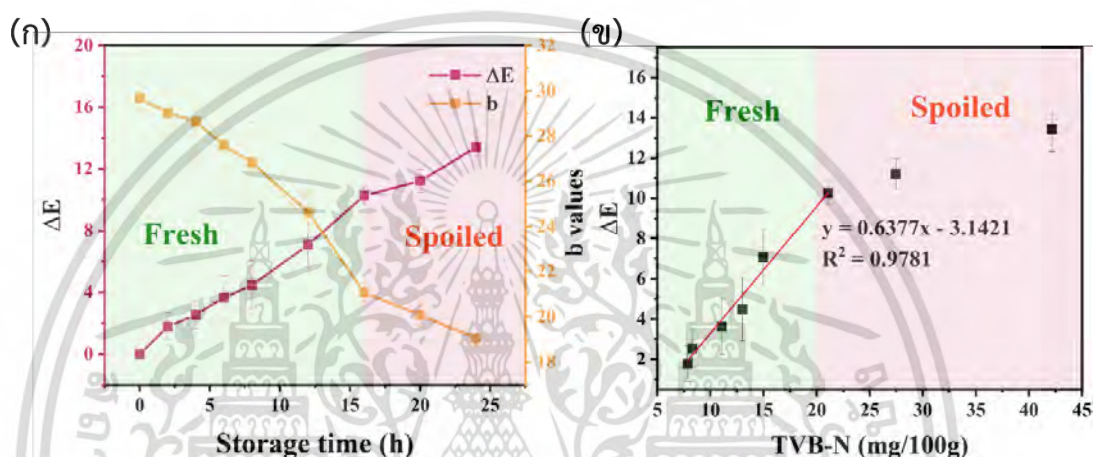
ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของ LCPR3-CT และค่า TVB-N และ pH ของกุ้งขาวที่ 4 °C พบว่าค่าเริ่มต้นของ TVB-N ของกุ้งที่เก็บไว้คือ 9.81 mg/100 g และมีค่า pH เท่ากับ 7.08 สีของฉลากไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ (ΔE น้อยกว่า 5.00) ในช่วงวันแรกของการทดสอบเมื่อทดสอบเป็นเวลา 4 วัน พบว่าค่า TVB-N เพิ่มขึ้นเป็น 24.54 mg/100g พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของค่า pH เป็น 7.62 เมื่อพิจารณาค่า TVB-N พบว่ากุ้งขาวเริ่มเกิดการเน่าเสียที่เวลานี้ โดยสีของฉลากเปลี่ยนจากสีส้มเหลืองเป็นสีน้ำตาล พร้อมกับการเปลี่ยนแปลงของค่า b เป็น 23.40 ส่วนค่า ΔE มีค่าเท่ากับ 10.77 (แสดงดังรูปที่ 4.39)



รูปที่ 4.39 ค่า ΔE และ b กับเวลาในการทดสอบ (ก) และความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า TVB-N และ ΔE (ข) ของ LCPR3-CT ที่อุณหภูมิ 4 °C เป็นเวลา 5 วัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของ LCPR3-CT และค่า TVB-N และ pH ของกุ้งขาวที่ 25 °C พบว่าค่าเริ่มต้นของ TVB-N ของกุ้งคือ 5.70 mg/100 g และมีค่า pH เท่ากับ 7.01 เมื่อทดสอบเป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าสีของฉลากไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ (ΔE น้อยกว่า 5.00) เมื่อทดสอบเป็นเวลา 16 ชั่วโมง พบว่า ค่า TVB-N เพิ่มขึ้นเป็น 21.09 mg/100g พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของค่า pH เป็น 7.20 เมื่อพิจารณาค่า TVB-N พบว่ากุ้งขาวเริ่มเกิดการเน่าเสียที่เวลานี้ โดยสีของฉลากเปลี่ยนจากสีส้มเหลืองเป็นสีน้ำตาล พร้อมกับการลดลงของค่า b จาก 29.67 เป็น 21.02 ส่วนค่า ΔE มีค่าเท่ากับ 10.25 (แสดงดังรูปที่ 4.40)



รูปที่ 4.40 ค่า ΔE และ b กับเวลาในการทดสอบ (ก) และความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า TVB-N และ ΔE (ข) ของ LCPR3-CT ที่อุณหภูมิ 25 °C เป็นเวลา 5 วัน

ในส่วนของการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของ LCPR3-CT และค่า TVB-N และ pH ของกุ้งขาวที่ -20 °C พบว่าสีของฉลากไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงตลอดระยะเวลาในการเก็บรักษา ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของ TVB-N และค่า pH ที่มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจากค่าเริ่มต้นที่ 8.94 mg/100 g และ 7.00 เป็น 11.64 mg/100 g และ 7.16 ตามลำดับ (แสดงดังรูปที่ 4.38)

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Pearson Correlation, R) ระหว่างค่า ΔE ของตัวบ่งชี้ LCPR3-CT และค่า TVB-N ของการทดสอบที่ 25 และ 4 °C พบว่าค่า R มีค่าเท่ากับ 0.9889 และ 0.9742 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์เชิงบวกที่แข็งแกร่ง (Strong positive correlation) ระหว่างตัวแปรดังกล่าว เนื่องจากมีค่า R มีค่าเข้าใกล้ 1 จึงกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของสีซึ่งแสดงออกมาในรูปของ ΔE มีความสัมพันธ์แบบแปรผันตรงกับค่า TVB-N อย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ค่า ΔE และค่า TVB-N ยังแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงที่ดีโดยให้ค่า R^2 เท่ากับ 0.9781 และ 0.9492 สำหรับการทดสอบที่ 25 และ 4 °C ตามลำดับ

จากผลการทดสอบข้างต้นสามารถอธิบายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงสีของตัวบ่งชี้มีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของค่า TVB-N ซึ่งเป็นผลมาจากการปลดปล่อยสารประกอบไนโตรเจนระเหยซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบสจากกระบวนการเสียดสภาพของโปรตีนภายใต้การย่อยสลายของจุลินทรีย์และเอนไซม์ [89] ส่งผลโดยตรงกับค่า pH ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งตัวบ่งชี้จะทำหน้าที่ตรวจจับและแสดงการเปลี่ยนสีซึ่งสอดคล้องกับระดับการเน่าเสียที่เกิดขึ้นจากผลิตภัณฑ์ ผลลัพธ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าตัวบ่งชี้ LCPR3-CT มีประสิทธิภาพสำหรับการติดตามความสดของกุ้งขาว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่สามารถตอบสนองต่อค่า pH โดยใช้สารให้สีเป็นอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกซึ่งสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาแมนนิก โดยศึกษาผลของชนิดโคโตซาน ได้แก่ โคโตซานชนิด HC, MC และ LC ที่เตรียมจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis รวมถึงผลของปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์และสีย้อมที่ใช้เตรียมอนุพันธ์โคโตซาน ต่อกึ่งด้วยสีย้อม จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างของโคโตซานและอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมด้วยเทคนิค NMR, FT-IR, UV-Vis และ XRD รวมถึงทดสอบความสามารถในการละลายที่ pH ต่าง ๆ สมบัติทางความร้อน และความเป็นพิษต่อเซลล์ จากนั้นนำอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมมาใช้เป็นสารให้สีในหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำและนำมาสกรีนบน Substrate ชนิดพอลิพรอพิลีน สปันบอนด์และผ้าฝ้าย ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานสกรีนด้วย Digital Microscope และ SEM จากนั้นทำการประเมินสมบัติในการเป็นตัวบ่งชี้อัจฉริยะ และนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวบ่งชี้ความสดของกุ้งขาว โดยรายละเอียดผลการทดสอบสามารถสรุปได้ดังนี้

การสังเคราะห์ การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

โคโตซานชนิด LC สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis ของโคโตซานชนิด HC ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 9.96 ± 0.20 kDa ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค ^1H NMR และ FT-IR ยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์ของโคโตซาน การวิเคราะห์ความเป็นผลึกพบว่าโคโตซานชนิด LC มีความเป็นผลึกสูงขึ้นจากโคโตซานชนิด HC สำหรับสมบัติการละลายพบว่าโคโตซานชนิด LC มีช่วงความสามารถในการละลายที่เปลี่ยนไปจากโคโตซานชนิด HC โดยสามารถละลายได้ในช่วง pH กรดจนถึง 7.4 โดยไม่ตกตะกอน และในส่วนของสมบัติทางความร้อน พบว่าโคโตซานชนิด LC มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ลดลงจากโคโตซาน HC

การสังเคราะห์ การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อม

อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดและกรดโรโซลิกสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาแมนนิกได้สำเร็จโดยสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค NMR, FTIR และ UV-Vis โดยโคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลมีค่า %DS ในช่วง 1.16-18.18 ซึ่ง LCPR3 เป็นอนุพันธ์ที่สามารถสังเคราะห์ให้ มีค่า %DS สูงที่สุด และค่า %DS ของโคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิก มีค่าในช่วง 0.52-14.08 ซึ่ง LCRA2 เป็นอนุพันธ์ที่สามารถสังเคราะห์ให้มีค่า %DS สูงที่สุด อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมทั้งสองชนิดในปริมาณที่มากจะมีความเป็นผลึกและสมบัติทางความร้อนที่ลดลง ในทางกลับกัน ความสามารถในการละลายในช่วงเบสของอนุพันธ์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการดัดแปร และนอกจากนี้

ยังพบว่าอนุพันธ์โคโตซานที่เตรียมได้ไม่เป็นพิษต่อเซลล์ Human Skin Fibroblast

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมหมักพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH

หมักพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่า pH ที่เตรียมได้มีความหนืดในช่วง 2333-6800 cP โดยสารให้สีจากอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมสามารถผสมกับฐานหมักพิมพ์ได้อย่างดีและสามารถพิมพ์สกรีนติดลงบน Substrate ชนิดพอลิพรอพิลีนสปีนบอนด์และผ้าฝ้ายได้

การประเมินสมบัติในการเป็นตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ

การประเมินเสถียรภาพของการจัดเก็บพบว่าตัวบ่งชี้ที่เตรียมจากอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดมีเสถียรภาพในการจัดเก็บที่ติดต่อกัน 30 วันของการทดสอบ ในส่วนของตัวบ่งชี้ที่เตรียมจากอนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกพบว่ามีความเสถียรภาพทางการจัดเก็บต่ำกว่า 30 วัน ซึ่งไม่เหมาะกับการใช้งานเป็นตัวบ่งชี้ความสดของอาหาร

การตอบสนองต่อค่า pH โดยการทดสอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.0-12.0 พบว่าตัวบ่งชี้ LCPR3-CT แสดงการเปลี่ยนแปลงของสีได้ชัดเจนที่สุด โดยเปลี่ยนจากสีส้มเหลืองที่สภาวะกรด เป็นสีแดงที่สภาวะกลางและสีม่วงที่สภาวะเบส

สำหรับการตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียพบว่าตัวบ่งชี้ LCPR3-CT สามารถตอบสนองต่อไอระเหยของแอมโมเนียได้แม้ในช่วงของความเข้มข้นต่ำ (15-150 μM) และนอกจากนี้ยังสามารถเกิดการตอบสนองแบบผันกลับระหว่างไอระเหยของแอมโมเนียกับไอระเหยของกรดอะซิติกได้ถึง 15 รอบ

นอกจากนี้ตัวบ่งชี้ LCPR3-CT มีความคงทนต่อการแพร่ออกของสีย้อมสู่สารละลายจำลองอาหารได้เป็นอย่างดีโดยไม่เกิดการหลุดของสีย้อม ซึ่งเป็นการยืนยันว่าวิธีการใช้อนุพันธ์โคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมผ่านปฏิกิริยาแมนนิกมีประสิทธิภาพในการป้องกันปัญหาการหลุดออกของสีย้อมเมื่อเทียบกับวิธีผสมสีย้อมโดยตรง

การประยุกต์ใช้เป็นตัวบ่งชี้สำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะในการติดตามความสดของกุ้งขาว

จากการทดสอบการประยุกต์ LCPR3-CT ในการเป็นตัวบ่งชี้ความสดของกุ้งขาว พบว่าตัวบ่งชี้ LCPR3-CT สามารถเปลี่ยนสีจากสีส้มเหลืองที่สภาวะเริ่มต้นไปเป็นสีน้ำตาลโดยให้ค่า ΔE มากกว่า 10.00 เมื่อกุ้งขาวเริ่มเกิดการเน่าเสีย สามารถสรุปได้ว่าตัวบ่งชี้ LCPR3-CT มีความสามารถในการเป็นตัวบ่งชี้ความสดของกุ้งขาวได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ใช้ฐานหมักพิมพ์ที่มีค่า pH ในช่วงกลาง เพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงการที่ใช้ติดตามคุณภาพอาหาร อย่างไรก็ตามก็ต้องคำนึงถึงความสามารถในการผสมของสารให้สีและฐานหมักพิมพ์สกรีนด้วย

2. ทดลองใช้สารด้านการออกซิแดนทีในสูตรหมักพิมพ์สกรีนที่มีอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมกรดโรโซลิกเพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของหมักพิมพ์สกรีนและการจัดเก็บตัวบ่งชี้ และใช้ชิ้นงานดังกล่าวควบคู่กันกับอนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมฟีนอลเรดเพื่อการบ่งชี้ที่แม่นยำขึ้น
3. ประยุกต์ใช้อนุพันธ์ไคโตซานต่อกึ่งด้วยสีย้อมในการเตรียมหมักพิมพ์ประเภทอื่น ๆ เช่น การพิมพ์ระบบอิงค์เจ็ท เป็นต้น
4. ประยุกต์ใช้ชิ้นงานกับเทคโนโลยีอื่น ๆ เช่น การใช้แอปพลิเคชันบนโทรศัพท์มือถือถือในการเป็นเครื่องมือวิเคราะห์และสื่อสารระหว่างบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะและผู้บริโภคได้ดียิ่งขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Priyadarshi, R. Ezati, P. and Rhim, J.-W. 2021. “Recent Advances in Intelligent Food Packaging Applications Using Natural Food Colorants.” *ACS Food Science & Technology*. 1(2) : 124–138.
- [2] Zhai, X. Li, Z. Zhang, J. Shi, J. Zou, X. Huang, X. Zhang, D. Sun, Y. Yang, Z. Holmes, M. Gong, Y. and Povey, M. 2018. “Natural Biomaterial-Based Edible and pH-Sensitive Films Combined with Electrochemical Writing for Intelligent Food Packaging.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 66 : 12836-12846.
- [3] Ma, Q. Liang, T. Cao, L. and Wang, L. 2018. “Intelligent poly(vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations.” *International Journal of Biological Macromolecules*. 108 : 576-584.
- [4] Zhai, X. Zou, X. Shi, J. Huang, X. Sun, Z. Li, Z. Sun, Y. Li, Y. Xi, W. Holmes, M. Gong, Y. Povey, M. and Xiao, J. 2019. “Amine-responsive bilayer films with improved illumination stability and electrochemical writing property for visual monitoring of meat spoilage.” *Sensors and Actuators B: Chemical*. 127130.
- [5] Ding, F. Hu, B. Lan, S. and Wang, H. 2020. “Flexographic and screen printing of carboxymethyl chitosan based edible inks for food packaging applications.” *Food Packaging and Shelf Life*. 26 : 100559.
- [6] Wang, H. Li, B. Ding, F. and Ma, T. 2020. “Improvement of properties of smart ink via chitin nanofiber and application as freshness indicator.” *Progress in Organic Coatings*. 149 : 105921.
- [7] Bounegru, A.V. and Apetrei, C. 2020. “Carbonaceous nanomaterials employed in the development of electrochemical sensors based on screen-printing technique—A review.” *Catalysts*. 10(6) : 680.
- [8] Jarujamrus, P. Meelapsom, R. Naksen, P. Ditcharoen, N. Anutrasakda, W. Siripinyanond, A. Amatatongchai, M. and Supasorn, S. 2019. “Screen-printed microfluidic paper-based analytical device (μ PAD) as a barcode sensor for magnesium detection using rubber latex waste as a novel hydrophobic reagent.” *Analytica Chimica Acta*. 1082 : 66-77.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] Wang, H. Li, B. Ding, F. and Ma, T. 2020. "Improvement of properties of smart ink via chitin nanofiber and application as freshness indicator." *Progress in Organic Coatings*. 149 : 105921.
- [10] Ghorbani, M. Divsalar, E. Molaei, R. Ezati, P. Moradi, M. Tajik, H. and Abbaszadeh, M. 2021. "A halochromic indicator based on polylactic acid and anthocyanins for visual freshness monitoring of minced meat, chicken fillet, shrimp, and fish roe." *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 74 : 102864.
- [11] Tang, Q. Hu, J. Li, S. Lin, S. Tu, Y. Gui, X. and Dong, Y. 2023. "Preparation of an aramid nanofiber-reinforced colorimetric hydrogel employing natural anthocyanin as an indicator for shrimp and fish spoilage monitoring." *European Polymer Journal*. 187 : 111889.
- [12] Goodarzi, M. M. Moradi, M. Tajik, H. Forough, M. Ezati, P. and Kuswandi, B. 2020. "Development of an easy-to-use colorimetric pH label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment." *International Journal of Biological Macromolecules*. 153 : 240-247.
- [13] Cvek, M. Paul, U. C. Zia, J. Mancini, G. Sedlarik, V. and Athanassiou, A. 2022. "Biodegradable films of PLA/PPC and curcumin as packaging materials and smart indicators of food spoilage." *ACS Applied Materials & Interfaces*. 14(12) : 14654-14667.
- [14] Chen, J., Zheng, Y., Kong, Q., Sun, Z., and Liu, X. 2023. "A Wechat miniprogram ('Fresh color') based on smart phone to indicate the freshness of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) and oysters on site by detection of the color changes of curcumin films." *Food Control*. 145 : 109520.
- [15] Lin, W. Zhang, Y. Huang, J., and Li, Z. 2023. "pH-responsive double-layer film based on chitosan/curcumin- β -cyclodextrin complex/cinnamaldehyde and zein/alizarin for pork freshness monitoring and maintaining." *Food Research International*. 173 : 113460.
- [16] Li, R. Zhuang, D. Feng, H. Wang, S. and Zhu, J. 2023. "Novel "all-in-one" multifunctional gelatin-based film for beef freshness maintaining and monitoring." *Food Chemistry*. 418 : 136003.

- [17] Wang, J. Sun, X. Zhang, H. Dong, M. Li, L. Zhangsun, H. and Wang, L. 2022. “Dual-functional intelligent gelatin based packaging film for maintaining and monitoring the shrimp freshness.” *Food Hydrocolloids*. 124 : 107258.
- [18] Li, R. Zhuang, D. Feng, H. Wang, S. and Zhu, J. 2023. “Novel “all-in-one” multifunctional gelatin-based film for beef freshness maintaining and monitoring.” *Food Chemistry*. 418 : 136003.
- [19] Wang, J. Sun, X. Zhang, H. Dong, M. Li, L. Zhangsun, H. and Wang, L. 2022. “Dual-functional intelligent gelatin based packaging film for maintaining and monitoring the shrimp freshness.” *Food Hydrocolloids*. 124 : 107258.
- [20] Cao, L. Sun, G. Zhang, C. Liu, W. Li, J. and Wang, L. 2019. “An intelligent film based on cassia gum containing bromothymol blue-anchored cellulose fibers for real-time detection of meat freshness.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 67(7) : 2066-2074.
- [21] Chalitangkoon, J. and Monvisade, P. 2021. “Synthesis of chitosan-based polymeric dyes as colorimetric pH-sensing materials: Potential for food and biomedical applications.” *Carbohydrate Polymers*. 260 : 117836.
- [22] Vishukumar, A. and Tharanathan, R. 2004. “A comparative study on depolymerization of chitosan by proteolytic enzymes.” *Carbohydrate Polymers*. 58(3) : 275–283.
- [23] Qin, C. Li, H. Xiao, Q. Liu, Y. Zhu, J. and Du, Y. 2006. “Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity.” *Carbohydrate Polymers*. 63(3) : 367-374.
- [24] No, H.K. Nah, J.W. and Meyers, S.P. 2003. “Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan.” *Journal of Applied Polymer Science*. 87(12) : 1890–1894.
- [25] No, H.K. Nah, J.W. and Meyers, S.P. 2003. “Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan.” *Journal of Applied Polymer Science*. 87(12) : 1890–1894.
- [26] Müller, P. and Schmid, M. 2019. “Intelligent Packaging in the Food Sector: A Brief Overview. *Foods*. 8(1) : 16.
- [27] Kalpana, S. Priyadarshini, S.R. Maria Leena, M. Moses, J. A. and Anandharamakrishnan, C. 2019. “Intelligent Packaging: Trends and Applications in Food Systems.” *Trends in Food Science & Technology*. 93 : 145-157.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใจไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [28] ปิยวรรณ ปนิทานเต. 2553. "ฉลากอัจฉริยะ บอกรัฐานะผลิตภัณฑ์." *เทคโนโลยีวัสดุ*. 59 : 37-43
- [29] Smart-TEC. 2021. **RFID / NFC Labels**. [Online]. Available : <https://www.smarttec.com/en/products/rfid-nfc-labels>
- [30] Ripsense. 2004. **The next revolution in fresh produce marketing**. [Online]. Available : <http://www.ripesense.com>
- [31] Taoukis, P. and Tsironi, T. 2016. **The stability and shelf life of food**. 2nd ed. Sawston : Woodhead Publishing.
- [32] Ma, Q., Lu, X., Wang, W., Hubbe, M. A., Liu, Y., Mu, J., Wang, J., Sun, J and Rojas, O. J. 2021. "Recent developments in colorimetric and optical indicators stimulated by volatile base nitrogen to monitor seafood freshness." *Food Packaging and Shelf Life*. 28 : 100634.
- [33] Mohammadian, E., Alizadeh-Sani, M. and Jafari, S. M. 2020. "Smart monitoring of gas/temperature changes within food packaging based on natural colorants." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 19(6) : 2885-2931.
- [34] Balbinot-Alfaro, E., Craveiro, D. V., Lima, K. O., Costa, H. L. G., Lopes, D. R. and Prentice, C. 2019. "Intelligent packaging with pH indicator potential." *Food Engineering Reviews*. 11 : 235-244.
- [35] Kang, S., Wang, H., Xia, L., Chen, M., Li, L., Cheng, J., Li, X and Jiang, S. 2020. "Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring." *Carbohydrate Polymers*. 229 : 115402.
- [36] Liu, J., Wang, H., Guo, M., Li, L., Chen, M., Jiang, S., Li, X and Jiang, S. 2019. "Extract from *Lycium ruthenicum* Murr. Incorporating **K**-carrageenan colorimetric film with a wide pH-sensing range for food freshness monitoring." *Food Hydrocolloids*. 94 : 1-10.
- [37] Wang, Z., Li, C., Yun, D., Khan, M. I., Tang, C. and Liu, J. 2023. "Development of shrimp freshness monitoring labels based on betacyanins-rich red pitaya peel and cassava starch." *Journal of Food Measurement and Characterization*. 17(2) : 1714-1727.
- [38] Liu, J., Li, K., Chen, Y., Ding, H., Wu, H., Gao, Y., Huang, S., Wu, H., Kong, D., Yang, Z. and Hu, Y. 2022. "Active and smart biomass film containing cinnamon oil

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- and curcumin for meat preservation and freshness indicator.” *Food Hydrocolloids*. 133 : 107979.
- [39] Chen, H. Z., Zhang, M., Bhandari, B. and Yang, C. H. 2019. “Development of a novel colorimetric food package label for monitoring lean pork freshness.” *Lwt*. 99 : 43-49
- [40] Hidayat, S. H., Dirpan, A., Adiansyah, Djalal, M., Rahman, A. N. F. and Ainani, A. F. 2019. “Sensitivity determination of indicator paper as smart packaging elements in monitoring meat freshness in cold temperature.” 012076. In **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. : IOP Publishing.
- [41] Ningtyas, R., Jayarachman, M. N. and Imam, S. 2023. “The Use of Colour Indicator as a Smart Packaging for Monitoring Spoilage Fillet Catin Fish (Pangasius Sp.) In Room Temperature.” 012048. In **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. : IOP Publishing.
- [42] Morsy, M. K., Zór, K., Kostesha, N., Alstrøm, T. S., Heiskanen, A., El-Tanahi, H., Sharoba, A., Papkovsky, D., Larsen, J., Khalaf, H., Jakobsen, M. H. and Emnéus, J. 2016. “Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring.” *Food control*. 60: 346-352.
- [43] Kuswandi, B., Jayus, Oktaviana, R., Abdullah, A. and Heng, L. Y. 2014. “A novel on-package sticker sensor based on methyl red for real-time monitoring of broiler chicken cut freshness.” *Packaging technology and science*. 27(1) : 69-81.
- [44] Sabnis, R. W. 2007. **Handbook of acid-base indicators**. London. 1st ed. New York : CRC Press.
- [45] Merck. 2020. **Phenol red indicator ACS**. [Online]. Available : https://www.merckmillipore.com/TH/en/product/msds/MDA_CHEM-107241
- [46] Wikipedia. 2 0 2 2. **Aurin**. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Aurin>.
- [47] วิเชียร จิระกรานนท์ และณรงค์เขยาว์ จิระกรานนท์. 2546. **การพิมพ์สกรีน Screen printing techniques**. พิมพ์ครั้งที่ 4 กรุงเทพฯ : อูษาการพิมพ์
- [48] กรมอุตุนิยมวิทยา. 2529. **การพิมพ์ซิลสกรีน**. กรุงเทพฯ : อีระการพิมพ์
- [49] Thong, C. C., Teo, D. C. L., & Ng, C. K. (2016). Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering

- properties and microstructure behavior. *Construction and Building Materials*, 107, 172-180.
- [50] Farris, S. and Piergiovanni, L. 2012. “Emerging coating technologies for food and beverage packaging materials.” 274-302. In **Emerging food packaging technologies**. : Woodhead Publishing.
- [51] Kaboorani, A. and Riedl, B. 2015. “Mechanical performance of polyvinyl acetate (PVA)-based biocomposites”. 347-364. In **Biocomposites**. : Woodhead Publishing.
- [52] ภัทธารุธ มนต์วิเศษ. 2562. “เอกสารการสอนวิชาพอลิเมอร์ชีวภาพ.” กรุงเทพฯ : สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [53] Jin, T. Liu, T. Lam, E. and Moores, A. 2021. “Chitin and chitosan on the nanoscale.” *Nanoscale Horizons*. 6(7) : 505-542.
- [54] Rinaudo, M. 2006. “Chitin and chitosan: Properties and applications.” *Progress in Polymer Science*. 31(7) : 603-632.
- [55] Tian, M. Tan, H. Li, H. and You, C. 2015. “Molecular weight dependence of structure and properties of chitosan oligomers.” *RSC Advances*. 5(85) : 69445-69452.
- [56] Kumar, A. V. and Tharanathan, R. N. 2004. “A comparative study on depolymerization of chitosan by proteolytic enzymes.” *Carbohydrate Polymers*. 58(3) : 275-283.
- [57] Tian, F. Liu, Y. Hu, K. and Zhao, B. 2004. “Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide.” *Carbohydrate Polymers*. 57(1) : 31-37.
- [58] Mourya, V.K. and Inamdar, N.N. 2008. “Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore.” *Reactive & Functional Polymers*. 68 : 1013-1051
- [59] Organic Reactions Wiki. 2020. **Mannich Reaction**. [Online]. Available : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Reactions/Organic_Reactions/Mannich_Reaction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Reactions/Organic_Reactions/Mannich_Reaction)
- [60] Mamedbeyli, E.G. Dzhafarov, I.A. Ragimova, S.K. and Gadzhieva G.E. 2015. “Mannich reaction in synthesis of biologically active substances.” *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 17 : 131-157

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [61] Chalitangkoon, J and Monvisade, P. 2019. “Dual pH/thermal-dependent coloring polymeric dye through Mannich reaction of chitosan: Synthesis and characterization.” *Carbohydrate Polymers*. 223 : 11504
- [62] Merz, B., Capello, C., Leandro, G. C., Moritz, D. E., Monteiro, A. R. and Valencia, G. A. 2020. “A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness.” *International Journal of Biological Macromolecules*. 153 : 625-632.
- [63] Xu, Y. Liu, Z. Liu, R. Luo, M. Wang, Q. Cao, L. and Ye, S. 2021. “Inkjet-printed pH-sensitive QR code labels for real-time food freshness monitoring.” *Journal of Materials Science*. 56(33) : 18453-18462.
- [64] Sun, Y., Wen, J., Chen, Z., Qiu, S., Wang, Y., Yin, E., Li, H. and Liu, X. 2021. “Non-destructive and rapid method for monitoring fish freshness of grass carp based on printable colorimetric paper sensor in modified atmosphere packaging.” *Food Analytical Methods*. 1-11.
- [65] Fang, S. Guan, Z., Su C., Zhang, W. Zhu, J. Zheng, Y. Li, H. Zhao, P. and Liu, X. 2022. “Accurate fish-freshness prediction label based on red cabbage anthocyanins.” *Food Control*. 138 : 109018.
- [66] Tian, F., Liu, Y., Hu, K. and Zhao, B. 2003. “The depolymerization mechanism of chitosan by hydrogen peroxide.” *Journal of Materials Science*. 38 : 4709-4712.
- [66] Tian, F., Liu, Y., Hu, K. and Zhao, B. 2003. “The depolymerization mechanism of chitosan by hydrogen peroxide.” *Journal of Materials Science*. 38 : 4709-4712.
- [67] Liu, J. Pu, H. Liu, S. Kan, J. and Jin, C. 2017. “Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review.” *Carbohydrate Polymers*. 174 : 999-1017.
- [68] Dong, P. Shi, Q. Peng, R. Yuan, Y. and Xie, X. 2023. “N, N-dimethyl chitosan oligosaccharide (DMCOS) promotes antifungal activity by causing mitochondrial damage.” *Carbohydrate Polymers*. 303 : 120459.
- [69] Woranuch, S. and Yoksan, R. 2013. “Preparation, characterization and antioxidant property of water-soluble ferulic acid grafted chitosan.” *Carbohydrate Polymers*. 96(2) : 495-502.

- [70] Baklagina, Y.G., Klechkovskaya, V.V., Kononova, S.V., Petrova, V.A., Poshina, D.N., Orekhov, A.S. and Skorik, Y.A. 2018. "Polymorphic modifications of chitosan." *Crystallography Reports*. 63 : 303-313.
- [71] Qin, C., Du, Y., Zong, L., Zeng, F., Liu, Y. and Zhou, B. 2003. "Effect of hemicellulase on the molecular weight and structure of chitosan." *Polymer Degradation and Stability*. 80(3) : 435-441.
- [72] Kubota, N. Tatsumoto, N. Sano, T. and Toya, K. 2000. "A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents." *Carbohydrate Research*. 324(4) : 268-274.
- [73] Zeng, L. Qin, C. Wang, L. and Li, W. 2011. "Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan." *Carbohydrate Polymers*. 83(4) : 1553-1557.
- [74] Rahman, N.A. Abu Hanifah, S. Mobarak, N.N. Su'ait, M.S. Ahmad, A. Shyuan, L.K. and Khoon, L.T. 2019. "Synthesis and characterizations of o-nitrochitosan based biopolymer electrolyte for electrochemical devices." *PLOS One*. 14(2) : 0212066.
- [75] Hsieh, C.P. Lu, H.P. Chiu, C.L. Lee, C.W. Chuang, S.H. Mai, C.L. Yen, W.N. Hsu, S.J. Diau, E.W.G. and Yeh, C.Y. 2010. "Synthesis and characterization of porphyrin sensitizers with various electron-donating substituents for highly efficient dye-sensitized solar cells." *Journal of Materials Chemistry*. 20(6) : 1127-1134.
- [76] Wang, Y. Xie, M. Ma, G. Fang, Y. Yang, W. Ma, N. Fang, D. Hu, Q. and Pei, F. 2019. "The antioxidant and antimicrobial activities of different phenolic acids grafted onto chitosan." *Carbohydrate Polymers*. 225 : 115238.
- [77] Yong, H. Liu, Y. Yun, D. Zong, S. Jin, C. and Liu, J. 2021. "Chitosan films functionalized with different hydroxycinnamic acids: Preparation, characterization and application for pork preservation." *Foods*. 10(3) : 536.
- [78] Thomas, O. and Brogat, M. 2022. **Organic constituents. In UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils.** Elsevier.
- [79] Shokrollahi, A. Gohari, M. and Ebrahimi, F. 2018. "Determination of Acidity Constants of p-Rosolic acid and Bromoxyleneol Blue by Solution Spectrometric Method." *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 5(1) : 67-79.
- [80] Zeng, M. and Zhang, Y. 2019. "Colloidal nanoparticle inks for printing functional devices: Emerging trends and future prospects." *Journal of Materials Chemistry A*. 7(41) : 23301-23336.

- [81] Cai, S. Song, G. Zhang, G. Wang, L. Jian, T. Xu, J. Su, F. and Tian, Y. 2022. “A multicolor fluorescent sensor array based on curcumin and its analogs as a shrimp freshness indicator.” *Sensors and Actuators B: Chemical*. 367 : 132153.
- [82] กิตติศักดิ์ พูลเพิ่ม, อโนมา เมฆรังสิมันต์ และ อาณัฐ หรันเต. 2564. “การพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่าพีเอชจากโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [83] Amata, A.M. Arquesa, A. Mirandab, M.A. Seguía, S. and Verchera, R.F. 2007. “Degradation of rosolic acid by advanced oxidation processes: ozonation vs. solar photocatalysis.” *Desalination*. 212 : 114–122.
- [84] ปรียาภรณ์ ดอกตาลยงค์, สุธีมนต์ มนศิลป์, สหสวรรค์ ตินนาวร. 2564. “การพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่าพีเอชจากโคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำต่อกิ่งด้วยกรดโรโซลิกเพื่อตรวจจัดการเน่าเสียของเนื้อสัตว์.” โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [85] Sundararishnan, A. Acero, E.H. Coburn, J. Chwalek, K. Partlow, B. and Kaplan, D.L. 2016. “Phenol red-silk tyrosine cross-linked hydrogels.” *Acta Biomaterialia*. 42 : 102-113.
- [86] Liu, L. Li, X. Nagao, M. Elias, A.L. Narain, R. and Chung, H.J. 2017. “A pH-Indicating colorimetric tough hydrogel patch towards applications in a substrate for smart wound dressings.” *Polymers*. 9(11) : 558.
- [87] Jiang, G. Hou, X. Zeng, X. Zhang, C. Wu, H. Shen, G. Li, S. Luo, Q. Li, M. Liu, X. and Chen, A. 2020. “Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness.” *International Journal of Biological Macromolecules*. 143 : 359-372.
- [88] Jiang, G. Hou, X. Zeng, X. Zhang, C. Wu, H. Shen, G. Li, S. Luo, Q. Li, M. Liu, X. and Chen, A. 2020. “Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness.” *International Journal of Biological Macromolecules*. 143 : 359-372.
- [89] Bahmani, Z.A. Rezai, M. Hosseini, S.V. Regenstein, J.M. Böhme, K. Alishahi, A. and Yadollahi, F. 2011. “Chilled storage of golden gray mullet (*Liza aurata*).” *Lwt*. 44(9) : 1894-1900.

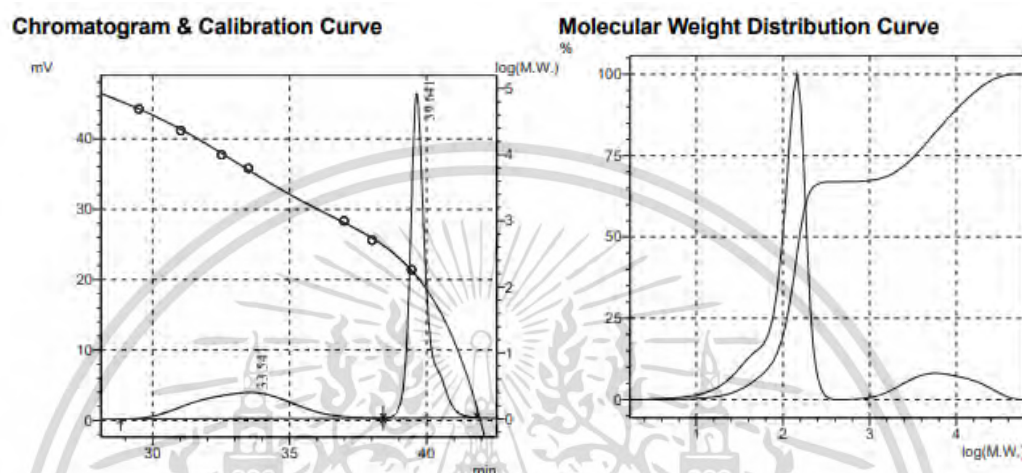


ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

รายงานผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโคโตซานน้ำหนัก
โมเลกุลต่ำที่เตรียมจากปฏิกิริยา Oxidative hydrolysis



รูปที่ ก1 Chromatogram & Calibration Curve GPC Calculation Results and Molecular Weight Distribution Curve

ตารางที่ ก1 Peak#:1 (Detector A Channel 1) [Peak Information]

	Time (min)	Volume (mL)	Molecular Weight	Height
Start	28.667	28.667	67993	70
Top	33.552	33.552	5664	3786
End	38.417	38.417	422	146

Area : 934876 Area%: 33.0456

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight (Mn) : 4663

Weight Average Molecular Weight (Mw) : 9892

Z Average Molecular Weight (Mz) : 18090

Z+1 Average Molecular Weight (Mz1) : 26160

Mw/Mn : 2.12124

Mv/Mn : 0.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mz/M : 1.82867

ตารางที่ ก2 Peak#:2 (Detector A Channel 1) [Peak Information]

	Time (min)	Volume (mL)	Molecular Weight	Height
Start	38.417	38.417	422	146
Top	39.642	39.642	143	45765
End	41.833	41.833	1	221

Area : 1894675 Area%: 66.3962

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight (Mn) : 91

Weight Average Molecular Weight (Mw) : 130

Z Average Molecular Weight (Mz) : 151

Z+1 Average Molecular Weight (Mz1) : 166

Mw/Mn : 1.42304

Mv/Mn 0.0 : 0.0

Mz/M 1.82867: 1.16259

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

ดัชนีบ่งชี้ความสดตาม GB 5009.228-2016

ดัชนีบ่งชี้ความสดตามมาตรฐาน National Food Safety Standard Fresh, Frozen Aquatic Products of Animal Origin : GB 5009.228-2016 แสดงดังตารางที่ ข1

ตารางที่ ข1 ค่า TVB-N ที่บ่งชี้ถึงความสดของอาหารสด

ประเภทของอาหารสด	TVB-N (mg/100g)
ปลาและกุ้งทะเล	≤30
ปูทะเล	≤25
ปลาและกุ้งน้ำจืด	≤20
หอยแช่แข็ง	≤15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.

สารละลายอาหารจำลองสำหรับการทดสอบการแพร่ออกของ สารและองค์ประกอบของบรรจุภัณฑ์

สารละลายอาหารจำลองสำหรับการทดสอบการแพร่ออกของสารและองค์ประกอบของบรรจุภัณฑ์ตาม EU Commission Regulation No. 10/2011 แสดงดังตารางที่ ค1

ตารางที่ ค1 Food simulants used for migration testing

Simulants	Contact foods
A-10% aq. Ethanol/distilled Water	Aqueous foods (pH > 4.5)
B-3% aq. Acetic acid	Acidic food (pH < 4.5)
C-50% aq. Ethanol	Diary food products
D-95% aq. Ethanol	High fat content foods

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายอาณัฐ หรณ์เต้
วัน เดือน ปีเกิด	5 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2542
ที่อยู่ปัจจุบัน	8 รามคำแหง 68 แยก 1-3 หัวหมาก บางกะปิ กรุงเทพมหานคร 10240
ประวัติการศึกษา	ปี 2563 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรดเฉลี่ย 3.23 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินรายได้คณะ) ทุนผู้ช่วย วิจัยและผู้ช่วยสอน (ระดับปริญญาโท แผนก ก 1) คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1. Ronte, A. Chalitangkoon, J. Foster, E. J. and Monvisade, P. 2024. “Development of a pH-responsive intelligent label using low molecular weight chitosan grafted with phenol red for food packaging applications.” <i>International Journal of Biological Macromolecules</i> . 266 : 131212. 2. Ronte, A. Chalitangkoon, J. and Monvisade, P. 2024. “Colorimetric Screen-Printed Label Using Low Molecular Weight Chitosan Grafted with Rosolic Acid for pH and Ammonia Gas Sensing. <i>Biointerface Research in Applied Chemistry</i> . (Accepted) 3. Chalitangkoon, J. Ronte, A. and Monvisade, P. 2023. “Carboxyethylation of chitosan-based polymeric dyes for potential pH-sensing applications.” <i>Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers</i> . 149 : 105001. 4. ภัทธารุช มนต์วิเศษ, อาณัฐ หรณ์เต้ และ จงจิต ชลิตางค์กุล. สารให้สี ไคโตซานน้ำหนักรวมต่ำดัดแปรด้วยสีย้อมฟีนอลเรดที่ตอบสนองต่อค่า กรดเบสสำหรับเป็นวัสดุบ่งชี้คุณภาพบนบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ และกรรมวิธี ผลิต. ประเทศไทย. เลขคำขอที่ 2303003006. 16 ตุลาคม 2566. 5. Ronte, A., Chalitangkoon, J., Phoonperm, K., Meakrangsimum, A. and Monvisade, P. 2022. “pH-Responsive Waterborne Inks Based on Poly(Vinyl Acetate), Fatty Acid-Modified Poly(Vinyl Alcohol), and Dye-Grafted Chitosan for Food Freshness Detection.” In The Pure and Applied Chemistry International Conference .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. Ronte, A., Chalitangkoon, J., Foster, E. J. and Monvisade, P. 2023. “Facile Fabrication of pH-Responsive Screen-Printed Label from Phenol Red-Grafted Chitosan for Intelligent Food Packaging Applications.” In **The International Polymer. Conference of Thailand (PCT-13)**.

7. กิตติศักดิ์ พูลเพิ่ม, โอนมา เมฆรังสีมันต์ และ อาณัฐ ทรนเต้. 2564. “การพัฒนาหมึกพิมพ์สกรีนฐานน้ำที่ตอบสนองต่อค่าพีเอชจากโคโตซานต่อกิ่งด้วยสีย้อม.” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

8. Innovation presentation in topic “หมึกพิมพ์สกรีนสำหรับฉลากบรรจุภัณฑ์อาหารอัจฉริยะ”. 2566. Presented at Food Pack Asia 2023, Bangkok International Trade & Exhibition Centre: BITEC, Bangkok, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้