

การพัฒนาฟิล์มตัวชี้วัดฐานสีย้อมอะลิซารินเรดสำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ สุรัชย์ ชันแก้ว^{1*}, ดลพร ไกรตรวจพล¹, อาภาศิริ เห่งโจ๊ก¹

¹ สาขาวิชาเทคโนโลยีการพิมพ์ดิจิทัลและบรรจุภัณฑ์ คณะเทคโนโลยีสารสนเทศ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

Email : surachai@rmutt.ac.th^{1*}

Received: July 1, 2019

Revised: Aug 3, 2019

Accepted: Aug 22, 2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยเรื่องนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาฟิล์มตัวชี้วัดฐานสีย้อมอะลิซารินเรดในรูปของฟิล์มตัวชี้วัดการเน่าเสีย (ARF-1) และฟิล์มตัวชี้วัดการรั่วซึมของบรรจุภัณฑ์ (ARF-2) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีในสถานะที่เกี่ยวข้อง ซึ่งพบว่า ARF-1 มีอัตราการเปลี่ยนแปลงสีเริ่มต้นต่ำ และมีอัตราการเปลี่ยนแปลงสีเริ่มต้นเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อม AR ในขณะนั้น ARF-2 สามารถเปลี่ยนแปลงสีได้ทันทีเมื่อได้รับรังสียูวีที่ 2.5 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยเปลี่ยนจากสีแดงส้มไปเป็นสีส้มเหลือง (สภาวะปลดออกซิเจน) ซึ่งแปรผันตรงกับปริมาณสีย้อมและสารให้อิเล็กตรอน ทั้งนี้ ARF-2 ถูกทดสอบโดยกระตุ้นให้อยู่ในรูปรีดิวส์ก่อนด้วยรังสียูวีและทดสอบโดยเปิดให้รับแก๊สออกซิเจน (20.9%) ซึ่งพบว่า ARF-2 ที่ความเข้มข้นสีย้อม/สารกึ่งตัวนำ/สารให้อิเล็กตรอน/สารสร้างฟิล์ม เท่ากับ 5/15/100/100 ส่วนต่อสารยึดหนึ่งร้อยละสามารถผันสีกลับภายใน 30 วินาที จากผล

คำสำคัญ : ฟิล์มตัวชี้วัด, สีย้อมรีดอกซ์, อะลิซารินเรด, บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ

Development of Alizarin Red-based Indicator Films for Intelligent Packaging

Surachai Khankaew^{1*}, Dolaporn Kritruatphol¹, Arphasiri Ngaojok¹

¹Department of Digital Printing and Packaging Technology, Faculty of Mass Communication
Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)
Email : surachai@rmutt.ac.th^{1*}

Received: July 1, 2019

Revised: Aug 3, 2019

Accepted: Aug 22, 2019

Abstract

This research aimed to develop the Alizarin Red dye (AR) based indicator films for intelligent packaging. The indicator films were studied by applying to food spoilage indicator film (FSI or ARF-1) and oxygen indicator film (OI or ARF-2). The results revealed that the initial transition rate of ARF-1 color augmented when increasing the concentration of AR dye. Whilst the ARF-2 was consisted of AR/TiO₂/glycerol/MC in pp/hr, the color continuously changed when they were exposed to the UV light of 2.5 mW/cm² (under an oxygen-free condition) by changing from red-orange to yellow that depended on the AR concentration and an electron donor. The results of ARF-2 with 20.9% of the O₂ in ambient air portrayed that the activated ARF-2 at the concentration of 1/15/100/100 pp/hr immediately changed the color to the original color within 30 seconds.

Keywords : Indicator Film, Redox Dye, Alizarin Red, Intelligent Packaging

บทนำ

บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ (Intelligent Packaging) หมายถึง รูปแบบของการบรรจุและวัสดุบรรจุภัณฑ์ ซึ่งทำหน้าที่เพื่อตอบสนองและเอื้อประโยชน์ต่อการบริโภคโดยอาศัยการเปิดเผยข้อมูล การแสดง การเปลี่ยนแปลง และสื่อสารข้อมูลรูปแบบต่าง ๆ นั้นออกมา (Suppakul, 2012; Restuccia et al., 2010) เช่น ตัวชี้วัดเวลาและอุณหภูมิ (Time-temperature Indicators, TTI) ตัวชี้วัดการสุกของผักผลไม้ (Ripeness Indicator) ตัวชี้วัดแก๊ส หรือการรั่วซึมของแก๊ส (Gas or Leakage Indicator) และตัวชี้วัดความพร้อมเสิร์ฟ (Ready-to-serve Indicator, RSI) เป็นต้น (Stauffer, 2005; Yam et al., 2005)

ในปัจจุบันบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะถือเป็นนวัตกรรมทางการบรรจุที่ผู้ผลิตให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เพื่อใช้เป็นเครื่องมือหนึ่งในการสร้างความน่าเชื่อถือ และความมั่นใจให้กับผู้บริโภคซึ่งต้องการผลิตภัณฑ์อาหารที่มีความสด ใหม่ และปลอดภัย นอกจากนี้บรรจุภัณฑ์อัจฉริยะยังมีส่วนช่วยลดปัญหาในกระบวนการกระจายสินค้า และการขนส่งที่มีความซับซ้อนได้เป็นอย่างดี (Restuccia et al. 2010)

จากข้างต้นจะเห็นว่า เทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะนั้นมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลแก่ผู้บริโภคได้เป็นอย่างดี ตัวอย่างในบรรจุภัณฑ์อาหารที่เสื่อมสภาพด้วยแก๊สออกซิเจน เช่น การเหี่ยวเหินของถั่ว หรือการเน่าเสียของไส้กรอกที่ปกติแล้วจะบรรจุในวัสดุบรรจุภัณฑ์ชนิดที่มีความสามารถในการสกัดกั้นแก๊สออกซิเจนได้ดี แต่หากบรรจุภัณฑ์นั้นไม่สมบูรณ์จากการชำรุดในกระบวนการบรรจุและปิดผนึก หรือรั่วรั่วแม้เพียงระดับไมโครเมตร จุลินทรีย์ก็สามารถเจริญเติบโตในอาหารได้ (Mills, 2005) และบางครั้งผู้บริโภคไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของอาหารได้ ในกรณีดังกล่าว ความสมบูรณ์ของบรรจุภัณฑ์

และผลิตภัณฑ์สามารถประเมินได้ด้วยตัวชี้วัดแก๊สออกซิเจน

ในงานวิจัยเรื่องนี้ได้สนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานสีย้อมสังเคราะห์อลิซารินเรด (Alizarin Red) ซึ่งมีสมบัติเป็นทั้งสีย้อม pH หรือสีย้อมที่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปได้เมื่อได้รับไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium Ion, H_3O^+) จากสภาวะที่มีความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน ในขณะเดียวกันสีย้อมอะลิซารินเรดยังมีคุณสมบัติเป็นสีย้อมรีดอกซ์ (Redox) ที่สามารถลดรูปและคืนรูปได้ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน/ออกซิเดชัน (Oxidation / Reduction Reaction) โดยการส่งถ่ายอิเล็กตรอนผ่านสารอื่น ๆ งานวิจัยเรื่องนี้ จึงสนใจพัฒนาการใช้งานสีย้อมอะลิซารินเรดในรูปแบบของฟิล์มตัวชี้วัดการเน่าเสียและตัวชี้วัดการรั่วซึมสำหรับบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ และเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ด้านเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะในอนาคตต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อพัฒนาฟิล์มตัวชี้วัดฐานสีย้อมอะลิซารินเรด
2. เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของสีย้อมอะลิซารินเรดในสภาวะที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน
3. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานฟิล์มตัวชี้วัดสำหรับการบรรจุภัณฑ์อัจฉริยะ

ระเบียบวิธีวิจัย

1.1 วัสดุและสารเคมี

สีย้อมอะลิซารินเรด (Alizarin Red, AR, $C_{14}H_7NaO_7S$, CAS No.: 130-22-3) ใช้เป็นสีย้อม กลีเซอรอล (Glycerol, G, $C_3H_8O_3$, CAS No.: 56-81-5) ใช้เป็นสารให้อิเล็กตรอน และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) Oxide, TiO_2 (anatase), CAS No.: 13463-67-7) ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งทั้งหมดจัดซื้อจาก Sigma-Aldrich Inc. ประเทศสิงคโปร์ ในขณะที่เมทิลเซลลูโลส

(Methyl Cellulose, MC, Metho-cel®, Dow Chemical, ประเทศสหรัฐอเมริกา) ถูกใช้เป็นวัสดุฐานสำหรับสร้างฟิล์ม (Film Former) และน้ำกลั่น (Distilled Water, DW) ใช้เป็นตัวทำละลาย

1.2 การเตรียมสารละลายสีย้อม AR

เตรียมสีย้อม AR ที่ความเข้มข้นอิ่มตัวในน้ำ หรือ 20 mg ต่อน้ำไร่ประจุ 1 ml (Green, 1991) โดยใช้ขวดปรับปริมาตร จากนั้นกวนผสมด้วยเครื่องกวนสารระบบแม่เหล็กไฟฟ้า (IKA, C-MAG HS7, Germany) ในอุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมง

1.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย AR

สารละลาย AR อิ่มตัว ถูกนำมาเจือจางกับน้ำกลั่นในอัตราส่วน 1:10 ส่วน ในหลอดทดลอง จากนั้นทำการหยดสารละลายต่าง 0.1 M NaOH และสารละลายกรด 0.1 M HCl โดยเพิ่มปริมาตรแบบต่อเนื่อง ครั้งละ 20 μ l จนกว่าจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงของสี (จำนวน 3 ขั้ว) ประเมินโดยการวัดค่าสี ค่าการดูดกลืนแสง และค่า pH ของสารละลายตัวอย่างที่ได้

1.4 การเตรียมฟิล์มตัวชี้วัดฐานสีย้อม AR (AR-based Indicator Film หรือ ARF)

1.4.1 ฟิล์มชนิดที่ 1 (ARF-1) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานแบบตัวชี้วัดการเน่าเสียของอาหาร (Food Spoilage Indicator, FSI) ซึ่งเตรียมโดยผสมสารละลายสีย้อม AR อิ่มตัว ต่อสารละลาย 10 % wt. MC โดยกำหนดค่าความเข้มข้นของสีย้อม AR ที่แตกต่างกัน 5 ระดับ คือ 0.4, 1.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 wt.% ของ ปริมาตร MC ทำการผสมให้เข้ากันโดยการกวนด้วยเครื่องกวนสารระบบแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นเวลาอย่างน้อย 15 นาที หรือจนกว่าสารเนื้อผสมจะเข้ากันโดยสมบูรณ์ จากนั้นทำการเทสารละลายปริมาตร 10 g ลงในจานเพาะเชื้อ (Petri Dish) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 mm และปล่อยให้แห้งในสภาวะห้องทดลอง

ที่มีด (60 %RH, 25 °C) เป็นเวลา 10-18 ชั่วโมง เมื่อแห้งให้ลอกฟิล์ม ARF-1 ขั้ว ๆ ตัดเป็นชิ้นสี่เหลี่ยมขนาด 10 × 10 mm เก็บในถุงพลาสติกที่กันแสง ความชื้น ความร้อน และอากาศจนกว่าจะใช้ทำการทดลอง

1.4.2 ฟิล์มชนิดที่ 2 (ARF-2) เตรียมเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในลักษณะของฟิล์มตัวชี้วัดแก๊สออกซิเจนที่กระตุ้นได้ด้วยแสง (UV-activated Oxygen Indicator) หรือตัวชี้วัดการรั่วซึม (Leak Indicator) สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร โดยผสมสารกึ่งตัวนำ (TiO₂) สารให้อิเล็กตรอน (G) และสีย้อม (AR) ตามลำดับ และใช้น้ำไร่ประจุเป็นตัวทำละลาย โดยอัตราส่วนของผสมดังกล่าว แสดงในหน่วยส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนของสารยึด (Part Per Hundred Resin, pphr) ดังตารางที่ 1 ต่อไปนี้

ตารางที่ 1 อัตราส่วนของตัวชี้วัด ARF-2 ในหน่วย pphr

AR	TiO ₂	G	MC
0.5, 1.0	5, 15, 25	100	100

เตรียมโดยการผสมส่วนประกอบทั้งหมดตามอัตราส่วนแล้วเติมน้ำไร่ประจุปริมาตร 8 g ของผสมดังกล่าวถูกกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที และลดขนาดของสารกึ่งตัวนำต่อด้วยการแช่ในอ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath, GT SONIC-500W, China) เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำมาเติมด้วยสารละลาย 10 wt.% MC ปริมาตร 8 g และกวนผสมต่ออีก 20 นาที ก่อนจะนำสารละลายของผสมมาเทลงในจานเพาะเชื้อปริมาตร 8 g และปล่อยให้แห้ง ลอกฟิล์ม และเก็บรักษาในสภาวะเดียวกับฟิล์มในข้อ 1.4.1 (ARF-1) จนกว่าจะใช้ทำการทดลอง

1.5 การศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้งานฟิล์มตัวชี้วัด

1.5.1 फिल्म ARF-1 แต่ละสูตรถูกนำมาทดสอบอย่างง่ายในลักษณะของตัวชี้วัดการนำเสียสำหรับอาหารกลุ่มที่ปลดปล่อยแก๊สที่ให้อุณหภูมิเชิงกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งเป็นสารเมแทบอลิต์ (Metabolite) ในกระบวนการเสื่อมสภาพของอาหารกลุ่มคาร์โบไฮเดรต และแก๊สที่ให้อุณหภูมิเชิงด่าง เช่น แอมโมเนีย (NH_3) ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออาหารกลุ่มเนื้อสัตว์น้ำเริ่มเน่าเสีย Rukchon et al. (2014) โดยในการทดลองนี้ จะใช้สารละลาย 0.1 M HCl และ 0.1 M NH_3 ปริมาณ 10 g บรรจุในภาชนะปิดสนิท จากนั้นปิดฟิล์ม ARF-1 ขนาด 1.0×2.5 cm บนกระจกสไลด์ขนาด 2.54×7.62 cm และจุ่มลงในสารละลายกรดและด่าง โดยให้ฟิล์ม ARF-1 อยู่เหนือสารละลาย ทำการบันทึกผลค่าสี L^* , a^* , และ b^* ทั้งก่อนและหลังจากวางตัวอย่างเป็นระยะ อย่างต่อเนื่อง คำนวณค่าความแตกต่างสี และพิจารณาจนกว่าฟิล์มจะไม่มีเปลี่ยนแปลงค่าสี

1.5.2 फिल्म ARF-2 เพื่อศึกษาตัวชี้วัดเกี่ยวกับรังสียูวี เตรียมโดยการเคลือบฟิล์มตัวชี้วัดด้วยเทปกาวชนิดใส (3M Scotch® Tear tape, รุ่น 8626) ลงบนกระจกสไลด์ เพื่อเตรียมสภาวะปลอดแก๊สออกซิเจนและป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ระหว่างการทดลอง จากนั้น นำตัวอย่างไปทดสอบโดยการฉายรังสียูวี (Black-ray®, 352 nm, XX-15BLB, Sylvania Lynx light source) ที่ความเข้มแสง 2.5 mW/cm^2 และวัดค่าสี L^* , a^* , และ b^* ของฟิล์ม ก่อน-หลังการฉายรังสียูวีอย่างต่อเนื่องจนกว่าค่าความแตกต่างสีจะไม่มีเปลี่ยนแปลง ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนรูปของสีย้อม AR เป็นรูป Oxidized อย่างสมบูรณ์แล้ว

1.6 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มตัวชี้วัด

1.6.1 ความหนาของฟิล์ม (Film Thickness) ตรวจสอบด้วยเครื่องวัดค่าความหนาระบบดิจิทัล

(Digital Thickness Gate Micrometer, US-22 B, Teclock, IDM Instruments, Japan) โดยวัดบนฟิล์มหลังจากลอกออกจากงานเพาะเชื้อ จำนวน 8 ตำแหน่ง โดยประยุกต์ตามมาตรฐาน ASTM D8136-17 และอภิปรายผลค่าเฉลี่ย

1.6.2 การศึกษาสภาพผิวของฟิล์มตัวชี้วัด ฟิล์มตัวชี้วัดถูกตรวจสอบสภาพผิวด้วยเครื่องกราฟภาพอิเล็กตรอนกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Micro-scope, FESEM, JEOL, JSM 7800F, Japan) เพื่อเปรียบเทียบสภาพผิวของฟิล์มแต่ละชนิด

1.6.3 การวัดค่าสี (Color) L^* , a^* , และ b^* ตรวจสอบด้วยเครื่องวัดค่าสี (Spectrophotometer, SpectroDens, Techkon®, Königstein, Germany) โดยค่าสี L^* หมายถึงค่าความสว่างสี (Lightness) ค่า a^* หมายถึงความเป็นสีแดงและสีเขียว และค่า b^* หมายถึงความเป็นสีเหลืองและสีน้ำเงิน และการคำนวณค่าความแตกต่างสีของฟิล์ม (ΔE , หรือ Total Color Difference, TCD) สามารถคำนวณได้ดังสมการต่อไปนี้ (Francis, 1983)

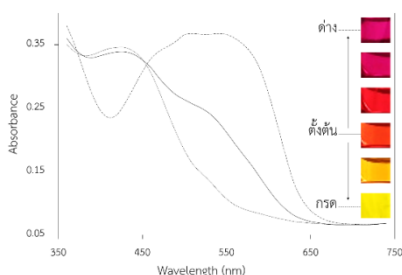
$$TCD = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

1.6.4 การวัดค่าการดูดกลืนแสง (Light Absorbance, Abs) เพื่อพิจารณาความโปร่งแสงของสารละลายสีย้อม AR และการเปลี่ยนแปลงสีในสภาวะกรด-ด่าง ซึ่งตรวจสอบด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (Visible-spectrophotometer, CM7300A, Konica Minolta, Japan) โดยกำหนดช่วงความยาวคลื่นแสงที่ 340 – 760 nm และตรวจสอบหาการดูดกลืนแสงสูงสุด (Maximum Absorbance, Abs_{max})

ผลการวิจัย

2.1 การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย AR

จากการนำสารละลายสี AR ซึ่งมีสีตั้งต้นเป็นสีส้มแดงและค่า pH เป็น 4.9 ซึ่งมีการดูดกลืนแสงสูงสุด (Abs_{max}) ที่ 420 nm และเมื่อสารละลายสีย้อม AR ได้รับการปรับสภาวะให้มีฤทธิ์ทางกรดพบว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีไปเป็นสีเหลืองสด รวมทั้งมีค่า pH ลดลงไปถึง 4.1



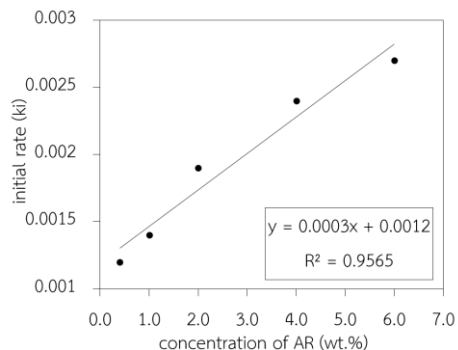
รูปที่ 1 สเปกตรัมและภาพถ่ายของสารละลายสีย้อม AR อิมัตว์ที่เจือจางในอัตราส่วน 1:10 ส่วนต่อน้ำ ไร่ประจุก่อนและหลังจากปรับสภาวะด้วยสารละลายกรดและต่าง

ทั้งนี้ เนื่องจากสารละลายให้สีเดิมนั้นมีความเป็นกรดอยู่ จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงในระดับน้อย ในขณะที่เมื่อปรับสภาวะให้มีความเป็นด่างกลับพบว่า สเปกตรัมของ AR ที่ 420 nm ค่อยๆ ลดลงและเกิดการเพิ่มขึ้นของสเปกตรัมในช่วงค่าความยาวคลื่นแสงระหว่าง 450 – 650 nm อย่างต่อเนื่อง โดยแสดงค่า Abs_{max} ที่ 540 nm ซึ่งปรากฏสีของสารละลายเป็นสีชมพูม่วงและมีค่า pH เป็น 6.3 ผลแสดงดังภาพที่ 1

2.2 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม ARF-1 (ตัวชี้วัดการเน่าเสีย)

จากผลการทดลอง โดยปิดฟิล์มฟิล์มตัวชี้วัด ARF-1 ภายในบรรจุภัณฑ์ร่วมกับตัวอย่างอาหารฐานคาร์โบไฮเดรต ซึ่งให้แก๊สที่ให้อุณหภูมิกลุ่มกรด (CO_2) เมื่อเกิดการเน่าเสีย ผลพบว่าฟิล์ม ARF-1

เกิดการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตได้ ขณะที่ผลค่าความแตกต่างสีรวมแสดงให้เห็นถึงการค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ การทดลองนี้จึงวิเคราะห์ผลจากอัตราปฏิกิริยาเริ่มต้น ผลแสดงได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงสีเริ่มต้นของฟิล์ม ARF-1 มีค่าต่ำ ซึ่งแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของ AR แสดงในรูปที่ 2



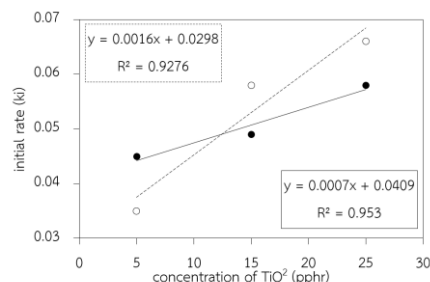
รูปที่ 2 อัตราปฏิกิริยาเริ่มต้น (k_i) ของการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มตัวชี้วัด ARF-1 ที่ความเข้มข้นของ AR แตกต่างกัน ภายหลังจากปิดในบรรจุภัณฑ์ตัวอย่างอาหารฐานคาร์โบไฮเดรต (ขนมชั้น) ซึ่งให้แก๊สกลุ่มกรดเมื่อเกิดการเน่าเสีย

อย่างไรก็ตาม ผลดังกล่าวไม่สอดคล้องกับหลักทฤษฎีการเกิดปฏิกิริยาของฟิล์มตัวชี้วัดทางการบรรจุ โดยเฉพาะในรูปแบบของตัวชี้วัดเชิงวินิจฉัย (Diagnostic Indicator) ที่อัตราเริ่มต้นปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงสี (Initial Rate, k_i) นั้นจะเกิดขึ้นเร็วกว่าเมื่อใช้สารออกฤทธิ์ที่ความเข้มข้นต่ำ (Mills, 2005) ปรากฏการณ์นี้อาจเกิดได้จากความว่องไวของ AR และเมื่อวิเคราะห์ผลด้วยค่าความแตกต่างสีรวม ที่ค่าความเข้มข้นของ AR มาก เมื่อเกิดปฏิกิริยา ความแตกต่างของสีจะสูง และสามารถพิจารณาได้ง่ายด้วยสายตาเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของสารละลายสารให้สีที่ต่ำ

2.3 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม ARF-2 (ตัวชี้วัดรังสียูวี)

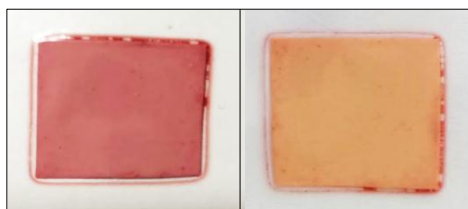
กลไกการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มตัวชี้วัดรังสียูวี (ARF-2) ที่ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปของสีย้อม AR จากรูปออกซิไดซ์ (Oxidized Form, AR_{ox}) ลดรูปเป็นรูปรีดิวส์ (Reduced Form, AR_{red}) โดยอาศัยสารกึ่งตัวนำ (Semi-conductor หรือ TiO_2) ที่มีช่วงของแถบอิเล็กทรอนิกส์ (Electron Band Gab, E_{bg}) ในช่วงเดียวกับช่วงของคลื่นรังสียูวีที่มีความยาวคลื่น 352 nm (Mills & Hunte, 2004) ดังนั้น สีย้อม AR จึงสามารถเปลี่ยนรูปหรือเปลี่ยนสีได้ทันทีที่ได้รับพลังงานรังสียูวีที่มากกว่าหรือเท่ากับ E_{bg} ของ TiO_2 ขณะเดียวกันเมื่อในระบบมีสารให้อิเล็กตรอน (Sacrificial Electron Donor, SED, หรือ Glycerol) ระบบนั้นจะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปลดรูปของสีย้อม AR อย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้ AR เปลี่ยนสีได้อย่างสมบูรณ์ในที่สุด

ดังผลการทดลองจะเห็นว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารกึ่งตัวนำ (TiO_2) ค่าอัตราเร็วเริ่มต้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี (k_i) ของตัวชี้วัดรังสียูวีนั้นจะเพิ่มขึ้นตามโดยแปรผันตรงกัน ในขณะที่ความเข้มข้นของสารให้สี AR ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ 0.5 และ 1.0 pp/hr มีผลต่อ k_i ที่ได้แตกต่างกันที่น่านสังเกตคือ ที่ความเข้มข้นของ TiO_2 ต่ำ นั้นคือ 5 pp/hr ค่าอัตราเร็วเริ่มต้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ ARF-2 ที่ใช้ AR 0.5 pp/hr กลับมีค่าสูงกว่าซึ่งอาจเป็นผลจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารให้สี สารให้อิเล็กตรอน รวมถึงความหนาของฟิล์ม ARF-2 ($110 \pm 1.814 \mu m$) ที่มีผลต่อการส่องผ่านของแสงเข้าไปทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบต่าง ๆ ภายในฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 อัตราปฏิกิริยาเริ่มต้น (k_i) ของการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มตัวชี้วัด ARF-2 ที่ความเข้มข้นของ AR 0.5 (●) และ 1.0 (○) pphr และความเข้มข้นของ TiO_2 ต่างกัน (5, 15 และ 25 pphr) ภายหลังจากฉายรังสียูวี (2.5 mW/cm^2) ในสภาวะปลอดแก๊สออกซิเจน

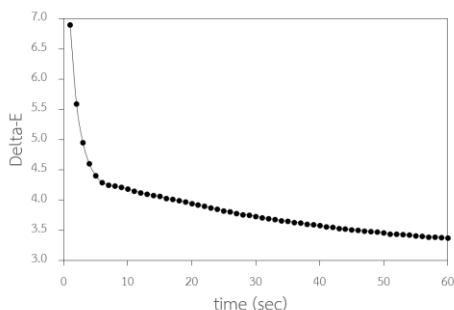
ฟิล์ม ARF-2 ที่ใช้ในการทดลองนี้มีการเปลี่ยนแปลงสีทันทีที่เริ่มการฉายรังสียูวี โดยในช่วงเริ่มต้นตัวชี้วัดจะมีสีแดงส้มและค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไปเป็นสีเหลืองส้มอย่างสมบูรณ์ โดยเวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงสีขึ้นอยู่กับพลังงานรังสียูวีที่ได้รับ รวมทั้งความหนาและความเข้มข้นขององค์ประกอบในฟิล์มตัวชี้วัดด้วย Khankaew et al. (2018) ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของตัวชี้วัดแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสีของตัวชี้วัดรังสียูวี (ARF-2) ที่อัตราส่วนของ $AR/TiO_2/G/MC$ เป็น 0.5/15/100/100 pphr ก่อน (ภาพซ้าย) และหลังการฉายรังสียูวีเป็นเวลา 11 นาที (ภาพขวา)

2.4 การผันกลับในรูปแบบของฟิล์มตัวชี้วัด แก๊สออกซิเจน จากฟิล์ม ARF-2

จากปฏิกิริยาในกลไกการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มตัวชี้วัดรังสียูวี (ARF-2) เมื่อสีย้อม AR ถูกกระตุ้นให้เปลี่ยนรูปเป็น AR_{red} ซึ่งเป็นรูปที่ว่องไวต่อการออกซิไดส์กับแก๊สออกซิเจนเป็นอย่างมากแล้ว ดังนั้น เมื่อฟิล์ม ARF-2 ที่อยู่ในรูป AR_{red} (สีส้มเหลือง) ถูกแกะเปิด ค่าความแตกต่างสีรวมของฟิล์มจึงลดลงอย่างรวดเร็ว (ภายใน 60 นาที) ซึ่งเปรียบเสมือนการรั่วของบรรจุภัณฑ์บางประเภท เช่น ในการบรรจุแบบสุญญากาศ (Vacuum Packaging, VP) และการบรรจุแบบปรับบรรยากาศ (Modified Atmosphere Packaging, MAP) ออกซิเจนที่มีปริมาณมาก (20.9% v/v ในอากาศที่ความดันปกติ) จะแพร่เข้าสู่ภายในบรรจุภัณฑ์ และออกซิไดส์ AR_{red} ให้กลับมาอยู่ในรูป AR_{ox} (รูปเดิม) อีกครั้ง ส่งผลให้ฟิล์มตัวชี้วัดค่อย ๆ เปลี่ยนสีกลับจากสีส้มเหลืองกลายเป็นสีแดงส้มอีกครั้ง แสดงในรูปที่ 5

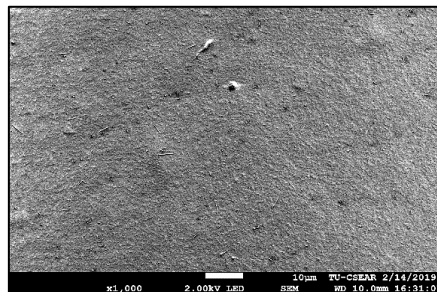


รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงสีรวม (Delta-E) ของฟิล์มตัวชี้วัดรังสียูวี (ARF-2) ที่อัตราส่วนของ $AR/TiO_2/G/MC$ เป็น 0.5/15/100/100 pphr ภายหลังจากฉายแสงกระตุ้น (11 นาที ที่ 2.5 mWcm^{-2}) และเปิดให้ผันกลับด้วยแก๊สออกซิเจนในบรรยากาศ

2.5 สภาพผิวของฟิล์มตัวชี้วัด

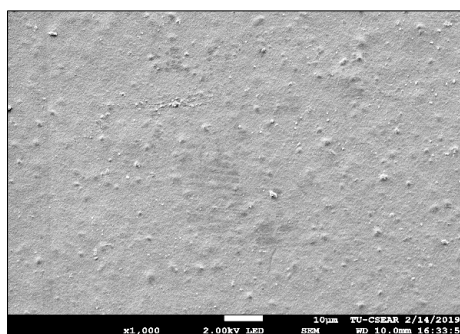
ลักษณะปรากฏของฟิล์มตัวชี้วัดทั้ง ARF-1 แสดงให้เห็นถึงความเรียบเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งแท้จริงมีรอยขรุขระคล้ายผิวส้มเมื่อพิจารณาที่กำลังขยาย

1,000 เท่า เนื่องจากฟิล์มชนิดนี้ เป็นฟิล์มที่มีองค์ประกอบเพียงสารละลายสีย้อม AR และสารสร้างฟิล์มหรือ MC เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 ลักษณะผิวของฟิล์มตัวชี้วัด ARF-1

ในขณะที่ฟิล์มตัวชี้วัด ARF-2 มีลักษณะผิวฟิล์มที่ขรุขระมองเห็นอนุภาคของสารบางชนิดประปรายอยู่บนผิวฟิล์ม ซึ่งอาจเกิดจากอนุภาคของสารกึ่งตัวนำ (TiO_2) ที่ขนาดระดับนาโนเมตร



รูปที่ 7 ลักษณะผิวของฟิล์มตัวชี้วัด AR-2

สรุปและอภิปรายผล

1. ฟิล์มตัวชี้วัดการเน่าเสีย หรือ ARF-1 ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงของไอระเหยที่มีฤทธิ์เป็นกรดและต่างสามารถเปลี่ยนแปลงสีได้เล็กน้อยในทุกความเข้มข้นของ AR แต่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลง และทำนายผลอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยสมการเส้นตรง อย่างไรก็ตามผลดังกล่าวไม่แสดงให้เห็นชัดเจนหากพิจารณาด้วยการมองเห็นในด้านการเปลี่ยนแปลงสี

2. फिल्मตัวชี้วัด ARF-2 เป็นฟิล์มที่มีสารกึ่งตัวนำเป็นสารเร่งปฏิกิริยาในระบบ จึงสามารถเปลี่ยนแปลงสีได้ทันทีเมื่อได้รับรังสียูวี ที่ซึ่งมีช่วงแถบอิเล็กทรอนิกส์ใกล้เคียงกันในขณะเดียวกัน ปฏิกิริยาสามารถผันกลับได้ทันทีเมื่อหยุดการฉายแสงและได้รับแก๊สออกซิเจนแม้เพียงเล็กน้อย จึงสามารถประยุกต์ใช้ ARF-2 ในบรรจุภัณฑ์ที่บรรจุด้วยวิธีสุญญากาศเพื่อตรวจสอบการรั่วซึมหรือความสมบูรณ์ของบรรจุภัณฑ์ได้อย่างทันที ด้วยการเปลี่ยนแปลงสี นอกจากนี้ การพัฒนาฟิล์มตัวชี้วัดจากงานวิจัยนี้ ยังสามารถประยุกต์ใช้ได้ในลักษณะของตัวชี้วัดรังสียูวีในแสงแดดหรือในบางกรณีอาจจะเรียกว่าตัวชี้วัดการเผาไหม้ของแสงแดด (Sun-burn Indicator) ซึ่งมีประโยชน์ต่อผู้ป่วยที่แพ้รังสียูวี (UV-photoallergic or Phototoxic Reaction) ได้

ข้อเสนอแนะ

1. ในกรณีของหมึกพิมพ์ที่ใช้สารเร่งปฏิกิริยารังสียูวี ซึ่งมีช่วงแถบพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ (E_{bg}) ที่แตกต่างกัน หากจะประยุกต์เพื่อการใช้งาน จึงควรพิจารณาช่วง E_{bg} ของสารกึ่งตัวนำร่วมกับชนิดของแสงที่ใช้กระตุ้นด้วย

2. ควรศึกษาปัจจัยด้านความหนาของฟิล์มเมื่อแห้ง (Dried-film Thickness) เพื่อพิจารณาถึงผลเมื่อทดสอบพิมพ์ด้วยกระบวนการพิมพ์ต่างที่มีค่าความหนาของชั้นฟิล์มหมึกพิมพ์ที่ค่อนข้างต่ำ

References

- Francis F.J. (1983). Colorimetry of food. In Peleg M. & Baley E.B. (Eds). *Physical Properties of Food*. (pp. 105-124.). Westport: AVI Publishing.
- Green F.J. (1991). *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*. Wisconsin: Aldrich Chemical Company.
- Khankaew S., Mills A., Yusufu D., Wells N., Hodgen S., Boonsupthip W. & Suppakul P. (2017). Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time [Electronic version]. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 238, 76-82.
- Mills A. (2005). Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food [Electronic version]. *Chem. Soc. Rev.* 34, 1003-1011.
- Mills A., & Hunte S.L. (2004). An overview of semiconductor photocatalysis [Electronic version]. *J. Photochem. Photobiol. A* 108, 1-35.
- Restuccia D.U., Spizzirri D., Parisi O.T., Cirillo G., Curcio M., Iemma F., Puoci F., Vinci G., & Picci N. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications [Electronic version]. *Food Control* 21, 1425-1435.
- Rukchon C., Nopwinyuwong A., Trevanich S., Jinkam T., & Suppakul P. (2014). Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast [Electronic version]. *Talanta* 140, 547-554.
- Stauffer J.E. (2005). Radio Frequency Identification [Electronic version]. *J. Cereal Food World* 50, 86-87.
- Suppakul P. (2012). Intelligent packaging. In Sun D.W. (Ed). *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*. (pp. 837 - 860). 2nd edition. Boca Raton: CRC Press.
- Yam P., Takhistov T., & Miltz J. (2005). *Intelligent packaging: Concepts and Applications* [Electronic version]. *J. Food Sci.* 70, 1-100.