



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อใช้
ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรชัย พุทธวงศ์

กันยายน 2549

สารบัญ

	หน้า
1. บทสรุปย่อสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	1
1.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	1
1.2 วิธีการทดลองและผลที่ได้โดยสรุป	1
1.3 การวิเคราะห์การคั่งทุนในการผลิต	7
2. บทคัดย่อ	8
2.1 ภาษาไทย	8
2.2 English	9
3. เนื้อหางานวิจัย	10
3.1 บทนำ	10
3.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของยางพารา	11
3.1.2 ยางธรรมชาติ	13
3.1.3 ยางเทียมหรือยางสังเคราะห์	14
3.1.4 สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์	16
3.1.5 ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต	21
(Zinc diethyldithiocarbamate , ZDEC)	
3.1.6 ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต	22
(Zinc dibutyldithiocarbamate , ZDBC)	
3.1.7 ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทอาซอล	23
(Zincmercaptobenzothiazole , ZMBT)	
3.1.8 ผลงานที่เกี่ยวข้องกับการทดลองและเอกสารอ้างอิง (Literature review)	24
3.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	29
3.3 การทดลอง	29
3.3.1 สารเคมี	29
3.3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	30
ส่วนที่ 1 การทดลองด้านเคมีสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์	
3.3.3 วิธีการทดลอง	30
3.4 ผลการทดลอง	39

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate)	39
การสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibuthyldithiocarbamate)	47
การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทอาซอล (Zinc mercaptobenzothiazole)	55
ผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีของสารมาตรฐาน	58
การทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารที่สังเคราะห์ได้	62
3.5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	65
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDEC)	65
ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDBC)	66
ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทอาซอล (ZMBT)	68
การทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารที่สังเคราะห์	70
3.6 ตัวอย่างการคำนวณ	70
3.7 วิธีพล็อตกราฟเพื่อหาค่า IC_{50}	75
ส่วนที่ 2 การทดลองด้านการทดสอบคุณสมบัติของยาง (การทดสอบคุณสมบัติ Vulcanization ของ สารเคมีที่สังเคราะห์ได้ กับยางธรรมชาติและสมบัติเชิงกลต่างๆ เปรียบเทียบกับสารนำเข้าจากบริษัท)	
3.8 การทดลอง	77
การเตรียม 10% Casein solution	77
การเตรียมตัวเร่ง dispersion (50%)	78
การเตรียม กำมะถัน Dispersion (50%)	79
การเตรียม ZnO dispersion (50%)	79
การเตรียมยาง Vulcanized	81
การหาค่า Total Cross link density โดยพิจารณาจาก Swelling Ratio	83
การหาค่าความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	85
การทดสอบสมบัติเชิงกลของยาง Vulcanized โดยพิจารณาจาก Tensile property	90
การวิเคราะห์สารตกค้าง (Contaminant) ในยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry	92

3.9 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง (ส่วนที่ 2 การทดสอบคุณสมบัติของยาง)	99
3.10 การวิเคราะห์การค้ำทุ่นในการผลิต	101
4. ข้อเสนอแนะ	101
5. เอกสารอ้างอิง	102
ภาคผนวก	104

1. บทสรุปย่อสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาลวดคาโนเซชันเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ

(ภาษาอังกฤษ) Synthesis of Vulcanization Accelerators for the Natural Rubber Industrial

คำสำคัญ สารตัวเร่ง ลวดคาโนเซชัน ยางธรรมชาติ

Keyword Accelerators, Vulcanization, Natural Rubber

ชื่อหัวหน้าโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรชัย พุทธวงศ์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่โจ้ อ. สันทราย

จ. เชียงใหม่ 50290

โทรศัพท์ 053-873651

โทรสาร 053-869410

e-mail weerachai@mju.ac.th

1.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. ในการวิจัยนี้ จะพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาลวดคาโนเซชัน (Vulcanization Accelerators) กลุ่มของ Bis Zinc(II) สามตัวคือ Zinc Diethyldithiocarbamate (ZDEC), Zinc Dibutyldithiocarbamate (ZDBC) และ Zinc Mercaptobenzothiazole (ZMBT) ขึ้นใช้เองเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยาง และลดต้นทุนการนำเข้าจากต่างประเทศ
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ดีที่สุดเพื่อการสังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์ได้
3. เพื่อทดสอบคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ยางแผ่นบาง (latex film) จากการ vulcanized โดย accelerators ที่สังเคราะห์ได้ เทียบกับ accelerators ที่นำเข้าจากต่างประเทศ

1.2 วิธีการทดลองและผลที่ได้โดยสรุป

1 ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDEC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดเอทิลามีน, คาร์บอนไดซัลไฟด์, ซิงค์คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในปฏิกิริยาจะให้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีปริมาณมากเกินไป โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ไดเอทิลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด คือ 0.0951 : 0.0379 : 0.0232 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 4 : 1.6 : 1 โดยโมล โดยลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน โดยได้

เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 97.62 เปอร์เซ็นต์ และในปฏิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 177 – 180 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทาง สเปกโทรสโคปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคับปลิ่ง (coupling) กันของโปรตอน โดย CH_3 ที่คับปลิ่งกับ CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet และ CH_2 ที่คับปลิ่งกับ CH_3 จะเกิดพีคเป็น quartet ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

$^1\text{H NMR}$ (60 MHz , CDCl_3) δ 1.32 (12H , t , 4- CH_3) , 3.87 (8H , q , 4- CH_2)

จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ เพื่อยืนยันจำนวนคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้างพบว่า มีพีคเกิดขึ้น 3 พีค เนื่องจากโครงสร้างของสารมีความสมมาตรกันจึงเกิดเพียงแค่ 3 พีค ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ stretching ที่ความถี่ประมาณ 1500 และ 2967 cm^{-1} และพบพีคของ $\text{C}=\text{S}$ ที่ความถี่ประมาณ 1200-1100 cm^{-1} ซึ่งตรงกันกับโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 2967 (S , C-H Streching) , $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1501 (S , $-\text{CH}_2$ streching) , $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 14334 (S , $-\text{CH}_3$ Streching) , $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1206 (S , $-\text{C-N-}$) , $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1072 (S , $\text{C}=\text{S}$ Streching)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโตรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้น พบว่า ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับค่าน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 362 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 100%

2 ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDBC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต จะใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดบิวทิลามีน คาร์บอนไดซัลไฟด์ ซิงค์คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในปฏิกิริยาจะให้ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีปริมาณมากเกินไป โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ไดเอทิลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด คือการทดลองครั้งที่ 4 ใช้ อัตราส่วนโดยโมลเป็น 0.0475 : 0.0338 : 0.0485 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 1 : 0.7 : 1 โดยโมล ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่ง ที่เป็นสารมาตรฐาน โดยได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 122.6 เปอร์เซ็นต์ (มี impurity ของสารตั้งต้นที่ เหลือบางส่วน จึงทำให้ yield เกิน 100%) และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สังเคราะห์ได้ โดยนำสารสังเคราะห์มาตกผลึกซ้ำให้บริสุทธิ์และวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 105 – 108 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทาง สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคับปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดย CH_3 ที่ คับปลิงกับ CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet , CH_2 ที่คับปลิงกับ CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet และ CH_2 ที่คับปลิงกับ CH_2 และ CH_3 จะเกิดเป็น multiplet โดยจะเกิดขึ้น 2 พีค ซึ่งตรงกันโครงสร้างของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

$^1\text{H NMR}$ (60 MHz , CDCl_3) δ 0.94 (6H , t , 2- CH_3) , 1.36 (4H , m , 2- CH_2) , 1.71 (4H , m , 2- CH_2) , 3.77 (4H , t , 2- CH_2)

จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ เพื่อยืนยันจำนวนคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้างพบว่า มีพีคเกิดขึ้น 5 พีค เนื่องจากโครงสร้างของสารมีความสมมาตรกันจึงเกิดเพียงแค่ 5 พีค ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ stretching ที่ความถี่ประมาณ 1500 และ 2960 cm^{-1} และพบพีคของ $\text{C}=\text{S}$ ที่ความถี่ประมาณ 1200-1100 cm^{-1} สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2960 (S, C-H Stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1496 (S, -CH₂ stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1372 (S, -CH₃ Stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1225 (S, -C-N-), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1093 (S, C=S Stretching)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโตรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้น พบว่าให้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 474 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการ สังเคราะห์ 100%

3 ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (ZMBT)

การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล จะใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ซิงค์ออกไซด์ และแอมโมเนีย โดยในปฏิกิริยาจะให้แอมโมเนียเป็นสารที่มีปริมาณมากเกินไป โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ต่อ ซิงค์ออกไซด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด คือการทดลองที่ 4 มีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 0.0121 : 0.0030 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 1 : 0.25 โดยโมล ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน สำหรับเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 93.33 เปอร์เซ็นต์ และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 295 – 298 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทาง สเปกโทรสโคปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคัปปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดยเป็นโปรตอนของสารพวกอะโรมาติก จะเกิดพีคเป็น multiplet ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สรุปได้ดังนี้

¹H NMR (60 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (4H, *m*, 4-CH)

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ C=C aromatic ที่ความถี่ประมาณ $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ และพบพีคของ C-N- aromatic ที่ความถี่ประมาณ $1280-1180\text{ cm}^{-1}$ สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 3279.5 (S, CH Aromatic stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1413.5, 1375.4 (S, C=C Aromatic), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1220.4 (S, C-N-), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 749 (S, CH Aromatic out of plane)

4 การทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารที่สังเคราะห์

จากผลการทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระทั้งแบบคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ของสารที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสามชนิด การวิเคราะห์เชิงคุณภาพวิเคราะห์พบว่า สารทั้งสามชนิดมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ โดยเกิดการฟอกจากสีของ DPPH และการวิเคราะห์เชิงปริมาณวิเคราะห์วัดเป็นค่า IC_{50} พบว่า

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต มีค่า IC_{50} เป็น 32.32

ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต มีค่า IC_{50} เป็น 65.71

ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล มีค่า IC_{50} เป็น 73.70

โดยที่ค่า IC_{50} หมายถึง ค่าความเข้มข้นของสารที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของ DPPH ลดลงห้าสิบเปอร์เซ็นต์

ซึ่งจากค่า IC_{50} ทำให้ทราบว่าสารทั้งสามชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นถือว่าสามารถต้านอนุมูลอิสระได้เพราะว่า ค่า IC_{50} มีค่าต่ำกว่า 100

การที่สารมีสมบัติการต้านอนุมูลอิสระจะส่งผลดีต่ออย่างไร เพราะสารเหล่านี้จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้อย่างพาราเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจน ส่งผลให้อย่างพาราที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์สามารถเก็บไว้ได้นาน คงคุณภาพไว้ได้นาน

5 การทดสอบคุณสมบัติของยาง ที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง เทียบกับสารนำเข้า

การทดลองหาค่า Total Cross link ของ ยาง Vulcanized ที่เตรียมได้ โดยพิจารณาจากค่า Swelling Ratio ได้ค่าของ Swelling Ratio ของยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDEC, ZDBC, ZMBT ตามลำดับคือ 7.0051, 5.0378 และ 7.2991 เมื่อเปรียบเทียบกับยาง

Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือ 6.1313, 5.8028 และ 40.0754 จึงสามารถสรุปได้ว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC และ ZDBC มีผล Swelling Ratio ที่ดีกว่า แต่ ZMBT ได้ผล Swelling Ratio ที่ไม่ดีกว่า สารตัวเร่งที่นำเข้ามาจากบริษัท

การทดสอบค่าความถ่วงจำเพาะของตัวอย่างยางทั้งหมดพบว่า มีค่าความถ่วงจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน คือ ยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDEC, ZDBC, ZMBT มีค่าความถ่วงจำเพาะ 0.9444, 0.9513 และ 0.9468 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือ 0.9422, 0.9371 และ 0.9535

การวิเคราะห์หมู่ Functional group ของยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค FT-IR พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDECS มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ความถี่ 2913 แสดงการสั่นแบบยืดของกลุ่ม $-CH_2$, $-CH_3$ ในยาง, ช่วงความถี่ 1081-1300 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 500-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง เป็นต้น ส่วนยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDBCS ก็มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ที่ความถี่ 2916 แสดงการสั่นแบบยืดของกลุ่ม $-CH_2$, $-CH_3$ ในยาง, ช่วงความถี่ 1084-1445 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 504-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง เป็นต้น และสุดท้าย ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZMBTS ก็มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ที่ความถี่ประมาณ 2916 เป็นการสั่นแบบยืดของ $-CH_n$ ในยาง ส่วน 3010 เป็นการสั่นแบบยืดของ $-C=C-H$ ของวง Aromatic จาก MBT, ช่วงความถี่ 1031-1445 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 503-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง

การทดสอบสมบัติเชิงกลโดยพิจารณาจาก Tensile Property โดยพิจารณาไปที่คุณสมบัติในการยืดของยางเป็นหลัก พบว่า ค่า Percentage Strain at Maximum Load ของยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC มีค่าใกล้เคียงกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDECS มีค่าเฉลี่ยคือ 1079.56, 1090.4 ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC มีค่าน้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDBCS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 782.88, 1038.17 ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT มีค่าน้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZMBTS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 1009.33, 1353.1 ตามลำดับ

ค่าความแข็งแรงของยางเมื่อทดสอบ Tensile Property โดยพิจารณาจากค่า Modulus พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC มีค่า Modulus มากกว่ายางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDECS มีค่าเฉลี่ยคือ 0.74, 0.63 PMa ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC มีค่า Modulus มากกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้ามาจากบริษัท ZDBCS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ

1.56, 1.38 PMa ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT มีค่า Modulus น้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZMBTS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 0.61, 0.76 PMa ตามลำดับ แต่ความแตกต่างของข้อมูลที่ได้ ไม่ห่างกันมากนัก ซึ่งแสดงว่าสมบัติเชิงกลของยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เองมีสมบัติที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้า

การวิเคราะห์สารตกค้างในยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZDEC) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, Amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZDECS) แต่เปอร์เซ็นต์ Peak Area ต่างกันคือ ZDECS จะมี 9-Octadecenamide มากกว่า ZDEC ซึ่งเป็นกลุ่ม amide ของ Oleic acid ที่เป็นพิษต่อผิวหนัง (Skin or Sense Organ Toxicant)

ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZDBC) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZDECS) รวมถึง 9-Octadecenamide ซึ่งเป็นกลุ่ม Amide ของ Oleic acid ที่เป็นพิษต่อผิวหนัง (Skin or Sense Organ Toxicant) ก็พบในปริมาณที่น้อย นอกจากนี้ ZDEC และ ZDECS ยังพบสารตกค้างในกลุ่ม สารคงสภาพของพลาสติกจำนวนมากคือ Phthalic acid, diethyl ester ที่ RT 11.25 min

ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZMBT) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZMBTS) แต่เปอร์เซ็นต์ Peak Area ต่างกันคือ ZMBTS จะมี Sulfur (RT 15.88 min) มากกว่า ZMBT และไม่พบ Hexadecanoic acid (RT 15.41 min) ในตัวอย่างเลย นอกจากนี้ ZMBTS ยังพบ 5-Eicosene ในปริมาณที่มากกว่า

1.3. การวิเคราะห์การคั่งทุนในการผลิต สามารถสรุปได้ดังตารางต่อไปนี้

ชื่อสาร	ต้นทุนจากงานวิจัย	ราคาของบริษัท	ชื่อบริษัท(ราคาไม่รวมภาษีนำเข้า)
ZDEC	~1,635 baht/kg	2285 baht/kg	Sigma-Aldrich, สิงคโปร์
ZDBC	~1,120 baht/kg	203 baht/kg	Pukhraj Industrial Co., อินเดีย
ZMBT	~2,720 baht/kg	780 baht/kg	บ. China Chemical(Keli) จีน

หากเปรียบเทียบกับบริษัทชั้นนำด้านสารเคมี(Sigma-Aldrich) ถือว่าคั่งทุนเพราะต้นทุนจากงานวิจัยนี้มีราคาถูกกว่า แต่มีบริษัทสารเคมีจากจีนและอินเดียที่ให้ราคาถูกกว่านี้มาก ซึ่งเป็นการผลิตใน Scale ที่ใหญ่ งานวิจัยนี้จึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในระดับอุตสาหกรรม (Up scale) เพื่อเปรียบเทียบต่อไป ส่วนความเสี่ยงและความเป็นไปได้ในการผลิตใน Scale ใหญ่ ยังมีอยู่เยอะ เนื่องจากสารเคมีจากจีนและอินเดีย มีราคาถูกจนน่าตกใจ

2. บทคัดย่อ

2.1 ภาษาไทย

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (แซดดีอีซี), ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (แซดดีบีซี) และซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (แซดเอ็มบีที) เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมการทำผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ เพราะคุณสมบัติที่เหมาะสมในกระบวนการวัลคาไนซ์ ทำให้ได้ยางที่มีคุณภาพ ซึ่งปัจจุบันยังต้องนำเข้า จึงจำเป็นอย่างยิ่ง ที่ต้องสังเคราะห์ขึ้นใช้เองในประเทศ ในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์ สารตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้หาสภาวะของการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด จากการวิจัยพบว่า การสังเคราะห์ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ ไดเอทิลลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ เป็น 4:1.6:1 การสังเคราะห์ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ ไดบิวทิลลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ เป็น 1:0.7:1 และ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล และ ซิงค์ออกไซด์ เป็น 1:0.25 การสังเคราะห์สารทั้งหมดให้สารตัวเร่งปฏิกิริยาในเปอร์เซ็นต์สูง การพิสูจน์เอกลักษณ์ได้อาศัยคุณสมบัติทางสเปกโทรสโคปี โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี ฟิวอร์ฟลูออโรสฟอโรมอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี แมสสเปกโตรเมตรี และเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี

การทดสอบสมบัติของยางที่ได้จากสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ขึ้น (แซดดีอีซี, แซดดีบีซี, แซดเอ็มบีที) เทียบกับสารนำเข้าจากบริษัท (แซดดีอีซีเอส, แซดดีบีซีเอส, แซดเอ็มบีทีเอส) พบว่า ยางที่ใช้แซดดีอีซี และ แซดดีบีซี มีผลสัดส่วนการบวมที่ดีกว่า ส่วนยางที่ใช้แซดเอ็มบีที ได้ผลสัดส่วนการบวมที่ต่ำกว่า ยางที่ใช้แซดเอ็มบีทีเอส โดยสารทั้งหมดมีค่าความถ่วงจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน ค่าเปอร์เซ็นต์ในการยืดที่แรงสูงสุดของยางทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกัน ค่าความแข็งแรงของยาง (โมดูลัส) พบว่า ยางที่ใช้ แซดดีอีซี และ แซดดีบีซี มีค่าโมดูลัสมากกว่ายางที่ใช้ แซดดีอีซีเอส แซดดีบีซีเอส ตามลำดับ ในขณะที่ ยางที่ใช้ แซดเอ็มบีที มีค่าโมดูลัสน้อยกว่า ยางที่ใช้แซดเอ็มบีทีเอส การวิเคราะห์สารตกค้างในยางโดยใช้เทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี และแมสสเปกโตรเมตรี พบว่า ยางที่ใช้ แซดดีอีซี แซดดีอีซีเอส มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ คาร์บาเมต, ไฮโดรคาร์บอน, โปรตีน, เอไมด์ เช่นเดียวกัน จากการวิเคราะห์พบว่าปริมาณ 9-ออกเตเดคีนานไมด์ ใน แซดดีอีซีเอส จะมี มากกว่า แซดดีอีซี ซึ่งสารชนิดนี้ เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มเอไมด์ของกรดโอเลอิก ซึ่งเป็นพิษต่อผิวหนัง นอกจากนี้แซดดีอีซี และ แซดดีอีซีเอส ยังพบสารตกค้างในกลุ่ม สารคงสภาพของพลาสติก จำนวนมากคือ พาทาลิก เอซิด ไดเอทิล เอสเทอร์ และ แซดเอ็มบีทีเอส จะมีซัลเฟอร์ มากกว่า แซดเอ็มบีที และ ไม่พบ เฮกซาเดคาโนอิก เอซิด ในตัวอย่างเลย นอกจากนี้ แซดเอ็มบีทีเอส ยังพบ 5-อีธิโอเซน ในปริมาณที่มากกว่า

2.2 English

Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC), zinc dibutyldithiocarbamate (ZDBC) and zinc mercaptobenzothiazole (ZMBT) are widely used as the accelerators in the natural rubber latex industry, due to their vulcanization properties. The importation of these accelerators from overseas results in a higher cost of rubber. Therefore, domestic manufacturing is of considerable importance. In this research, the syntheses of these accelerators have been studied and the optimization of mole ratios of reactants prior to obtaining products in highest yields has been investigated. It was found that the optimized mole ratio of diethylamine : carbon disulphide and zinc chloride of 4:1.6:1 gave a good yield of ZDEC. While, synthetic zinc dibutyldithiocarbamate at a mole ratio of dibutylamine : carbon disulphide and zinc chloride of 1:0.7:1 gave good yields of ZDBE. In addition, ZMBT was obtained in high yield when using the mole ratio of mercaptobenzothiazole and zinc oxide of 1:0.25. The structures of the synthetic accelerators were characterized using several spectroscopic techniques including Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Mass Spectrometry, and X-ray Crystallography.

Evaluation of the properties of the rubbers obtained using synthetic accelerators (ZDEC, ZDBC, ZMBT) has also been investigated and compared with rubbers obtained using commercially available accelerators ZDECS, ZDBCS, ZMBTS. It was found that the ZDEC and ZDBC rubbers have good swelling ratios and ZMBT rubber has a small swelling ratio compared with rubbers from commercially available accelerators. All rubbers showed similar densities and tensile properties which is measured as the percentage strain at maximum load. However, the modulus properties of ZDEC and ZDBC showed higher values but the ZMBT showed lower modulus values compared with rubbers from commercially available accelerators. The analysis of the contaminants in the rubbers using Gas Chromatography and Mass Spectrometry technique indicated that all the rubbers showed similar contaminants in the groups of carbamate, hydrocarbon, protein and amide but the percentage in each group were different. The ZDECS rubber also showed 9-Octadecenamide, an amide group of oleic acid which is a skin or sense organ toxicant, more than in the ZDEC rubber. Both ZDEC and ZDECS rubbers also showed some of plasticizer namely diethyl ester phthalic acid. The ZMBTS

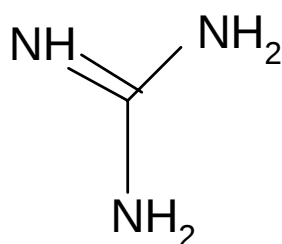
rubber revealed a high degree of sulfur and 5-eicosene but did not show hexadecanoic acid compared with the ZMBT rubber.

3. เนื้อหางานวิจัย

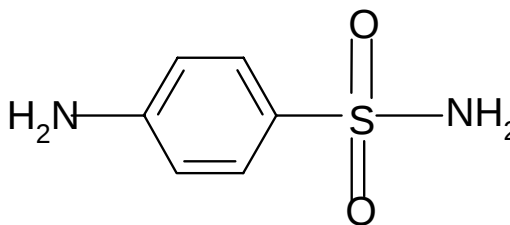
3.1 บทนำ

ปัจจุบันนี้ยางพาราถือได้ว่าเป็นพืชเศรษฐกิจ ที่นำรายได้เข้าสู่ประเทศเป็นอย่างมาก เนื่องจากว่าประเทศไทยเป็นประเทศที่ส่งออกยางพารามากเป็นอันดับหนึ่งของโลก ซึ่งในการส่งออกนี้จะมีการแปรรูปยางพาราเป็นผลิตภัณฑ์หลายชนิด โดยจะมีการอาศัยปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ (Vulcanization) เข้ามาช่วยให้ยางมีคุณภาพมากขึ้น แต่ว่ากระบวนการผลิตที่มีอยู่ในปัจจุบันยังต้องอาศัยสารเคมีที่นำเข้ามาจากต่างประเทศ ซึ่งมีราคาค่อนข้างแพง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ (Accelerator) ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น ทั้งที่การสังเคราะห์สารตัวเร่งสามารถสังเคราะห์ได้ โดยอาศัยวิธีการที่ไม่ซับซ้อนและสามารถช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้อีกทางหนึ่ง ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์แสดงไว้ ดังรูป 3.1

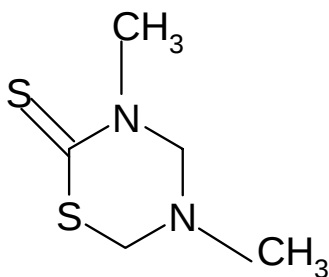
ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์



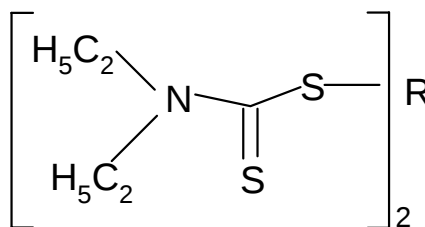
Guanidine



Sulphenamide



Thiazone



Dithiocarbamate

รูป 3.1 ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์

3.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของยางพารา^{1, 2, 3}

ยางพาราเป็นไม้ยืนต้นอายุนับร้อยปี มีถิ่นกำเนิดแถบที่ราบสูงแทปาลอส (Tapajos Plateau) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Hevea brasiliensis* ลักษณะทางพฤกษศาสตร์สรุปได้ดังนี้

3.1.1.1 ลำต้น

ยางพาราเป็นไม้ยืนต้นประเภทเนื้ออ่อน เมื่อโตเต็มที่มีความสูงประมาณ 25 - 30 เมตร กิ่งแผ่จากลำต้นเป็นเส้นทแยงมุม เปลือกนอกมีสีค่อนข้างคล้ำ ได้เปลือกมีสีชมพูไปจนถึงสีแดงหรือสีม่วงอ่อน เปลือกหนาประมาณ 6.5 - 15.0 มิลลิเมตร ต้นอ่อนมีเปลือกบางกว่าต้นแก่

เมื่อผ่าลำต้นตามขวางจะเห็นเป็นชั้น ๆ อย่างชัดเจน ชั้นในสุดเป็นเนื้อไม้ค่อนข้างแข็งเรียกว่าแกน (Central axis) ถัดออกมาเป็นชั้นเนื้อไม้ (Wood หรือ Xylem) ชั้นเนื้อเยื่อเจริญ (Cambium) เปลือกอ่อน (Soft bark) ซึ่งมีท่อลำเลียงอาหาร เปลือกแข็ง (Hard Bark) เยื่อเปลือก (Cork Cambium) และเปลือกแห้ง (Cork) ตามลำดับระหว่างเปลือกอ่อนและเปลือกแข็งมีท่อน้ำยาง (Latex vessels) เป็นจำนวนมาก พั่นวนไปทางขวาเป็นเกลียวรอบลำต้น ยกเว้นพันธุ์ KRS 13 จะมีลักษณะตรงข้ามคือ ท่อน้ำยางพั่นวนไปทางซ้าย



รูป 3.2 ลำต้นของต้นยางพารา

3.1.1.2 ใบ

ใบมีก้านยาว แต่ละก้านมีใบ 3 ใบ (บางพันธุ์อาจมีถึง 5 ใบ) ใบยาวประมาณ 10-20 เซนติเมตร ผลัดใบปีละครั้งในช่วงฤดูแล้ง



รูป 3.3 ลักษณะของใบต้นยางพารา

3.1.1.3 ดอก

ยางพาราออกดอกปีละ 2 ครั้ง ระหว่างเดือนกุมภาพันธ์ถึงเดือนมิถุนายนครั้งหนึ่ง และระหว่างเดือนสิงหาคมถึงตุลาคมอีกครั้งหนึ่ง เริ่มออกดอกเมื่อมีอายุประมาณ 5-6 ปี ดอกมีขนาดเล็ก สีเหลืองเป็นช่อ ดอกตัวผู้และตัวเมียอยู่คนละดอกในช่อเดียวกัน ดอกตัวเมียจะมีขนาดใหญ่กว่าดอกตัวผู้



รูป 3.4 ลักษณะของดอกต้นยางพารา

3.1.1.4 ผลและเมล็ด

ผลมีลักษณะเป็นพวง 3 พวง เมื่อโตเต็มที่ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 – 5.0 เซนติเมตร ยาวประมาณ 4.5 เซนติเมตร ต้นหนึ่ง ๆ จะให้ผลปีละประมาณ 50 ผล แต่ละผลมีเมล็ด 3 – 5 เมล็ด เมล็ดมีสีน้ำตาล รูปร่างคล้ายเมล็ดมะม่วงหาวพานยาว 2.0 – 2.5 เซนติเมตร กว้าง 1.5 – 2.5 เซนติเมตร หนักประมาณ 3.0 – 6.0 กรัม แต่ละพันธุ์มีรูปพรรณสัณฐาน สีและลวดลายแตกต่างกันไป จึงใช้ข้อแตกต่างนี้สำหรับจำแนกพันธุ์ได้อีกอย่างหนึ่ง



(ก)



(ข)

รูป 3.5 (ก) ลักษณะของผลต้นยางพารา

(ข) ลักษณะของเมล็ดยางพารา

3.1.1.5 ราก

ยางพารามีราก 2 ชนิด คือ รากแก้ว (Primary Root) มีความยาวประมาณ 1.50 – 2.00 เมตร ทำหน้าที่ยึดลำต้นและหาอาหาร และรากแขนง (Secondary Root หรือ Lateral Root) ซึ่งจะแผ่ไปได้ไกลถึง 20 เมตร

3.1.1.6 น้ำยาง

น้ำยางมีลักษณะเป็นน้ำสีขาวข้นคล้ายน้ำมัน มีเนื้อยางแห้งประมาณร้อยละ 30 – 35 เนื้อยางแห้งประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 92 และสารประกอบอื่น ๆ เช่น โปรตีน เอนไซม์ เป็นต้น อีกร้อยละ 8

3.1.2 ยางธรรมชาติ⁴

วัตถุดิบที่เป็นยางธรรมชาติได้มาจากการกรีดจากต้นยางพารา ให้ผลผลิตออกมาในรูปของเหลวมีสีขุ่นคล้ายน้ำมัน หลังจากนั้นนำน้ำยางสดมาทำให้มีการจับตัวโดยใช้สารเคมีและได้มีการผลิตออกมาจำหน่ายในรูปแบบผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ยางแท่งที่ทีอาร์ ยางแผ่นรมควัน ยางเครพ (crapec) และน้ำยางข้น ยางธรรมชาติได้มาจากการกรีดต้นยางพาราผลผลิตออกมาในรูปของเหลวมีสีคล้ายน้ำมัน เรียกกันว่า “น้ำยางสด” ซึ่งมีเนื้อยางประมาณร้อยละ 25 ถึงร้อยละ 45 ตามแต่ละชนิดของสายพันธุ์ยาง อายุต้นยาง และฤดูกาล ยางธรรมชาติได้มีการจัดจำหน่ายแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบใหญ่ ๆ คือ น้ำยางข้น และยางแท่ง น้ำยางสดจะมีข้อเสีย คือ มีน้ำเป็นส่วนผสมจำนวนมากไป ทำให้ไม่เหมาะกับการทำผลิตภัณฑ์ และเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง ขนส่งได้ยาก ต้องมีการเก็บรักษาอย่างดี น้ำยางข้นเหมาะสำหรับทำผลิตภัณฑ์ที่มีการระเหยออกได้ดี เช่น ลูกโป่ง ถุงมือการแพทย์ ยางยืด ถุงยางอนามัย หุ่นนม ตุ๊กตา เบ้าหล่อปูนพลาสติก ยางฟองน้ำ ที่นอนต่าง ๆ ส่วนยางแท่งแบ่งออกเป็น ยางแผ่น ยางเครพ และยางแท่ง

ยางแผ่น มีกรรมวิธีการทำมาจากน้ำยางดังนี้ ใส่ลงในตะกัง เจือน้ำ และใส่น้ำกรดให้ยางแยกตัว หลังจากนั้นนำไปรีดให้เป็นแผ่น นำไปล้างน้ำ และทำให้แห้งโดยใช้ควันไฟรม จึงมีชื่อเรียกกันทั่วไปว่า ยางแผ่นรมควัน แบ่งออกเป็นชั้น ๆ ตั้งแต่ชั้นที่ 1 จนถึงชั้นที่ 5

ยางเครพ เป็นยางที่ทำมาจากเศษยางกันถ้วย เศษยางติดเปลือกไม้ โดยวิธีการนำยางมารีดในเครื่องเครพ และใช้น้ำล้างสิ่งสกปรกออก แล้วนำออกไปผึ่งลมให้แห้งเพื่อ ป้องกันเชื้อรา และเป็นการรักษาคุณภาพ

ยางแท่ง เป็นการนำยางผลิตขึ้น โดยทำให้อยู่ในรูปก้อนเล็ก ๆ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 มิลลิเมตร เพื่อให้ง่ายต่อการชะล้างสิ่งสกปรกออกและง่ายต่อการทำให้แห้ง นำมาอัดให้ได้แท่งตามมาตรฐาน 330×670×150/180 มิลลิเมตรหนัก 33.33 กิโลกรัมต่อยาง 30 แท่ง

จะเท่ากับ 1 ตัน การแบ่งระดับคุณภาพของยางแบ่งโดยยึดหลักของความสกปรกที่ผสมอยู่ แบ่งออกเป็นเรื่องของ เถ้า ดรรชนีความอ่อนตัว ความต้านทานต่อการเสื่อมสลายตามมาตรฐานของยางแบ่งที่ใช้กันอยู่ในประเทศ มีชื่อเรียกว่า Standard Thai Rubber (STR) แบ่งออกเป็น STR 5L STR 5 STR 10 STR 20 และ STR 50

คุณสมบัติของยางธรรมชาติทนต่อความสึกหรอสูง และมีความทนทานต่อแรงดึงสูง เมื่อผ่านกระบวนการผลิตจะทำให้คงรูปเป็นแบบที่ต้องการ มีความคงทนต่อการฉีกขาดได้เป็นอย่างดี ในที่มีอุณหภูมิสูงยางธรรมชาติจะมีความยืดหยุ่นตัวสูง และยังระบายความร้อนได้ดีอีกด้วย จึงเหมาะกับการผลิตยางรถยนต์ที่ต้องการรับน้ำหนักมากเป็นพิเศษ เพราะมีคุณสมบัติติดกันได้ดีในการที่จะทำผลิตภัณฑ์หลาย ๆ ชิ้นส่วน และยังเข้ากับสารตัวเติมได้ทุกประเภท ตั้งแต่แคลเซียมคาร์บอเนต ไปจนถึงเขม่าดำหรือซิลิกา ตัวอย่างเช่น เอสทีอาร์ เบอร์ 20 (STR 20) เป็นยางแบ่งชั้นดีที่ผลิตมาจากน้ำยางสด จากต้นยางธรรมชาตินำมาจับตัวด้วยกรดฟอสฟอริก หรือกรดอะซิติก แล้วนำมาอัดให้เป็นแท่ง ซึ่งมีความคงทนต่อแรงดึงสูง มีความยืดหยุ่นตัวสูง ต้านทานต่อการฉีกขาด ต้านทานต่อการสึกหรอต่อการใช้งานได้ดี แต่มีผลเสียคือ ไม่ทนต่อสภาวะอากาศ ไม่ทนต่อน้ำมันทุกชนิด โดยทั่วไปจะนำมาเป็นส่วนผสมในการผลิตยางรถยนต์ เพื่อให้ได้คุณสมบัติตามที่ต้องการ

3.1.3 ยางเทียมหรือยางสังเคราะห์^{3, 4}

ยางเทียมหรือยางสังเคราะห์เป็นวัสดุที่มีคุณภาพคล้ายกับยางธรรมชาติ มีความต้านทานต่อน้ำมัน สารเคมี และความร้อนได้สูงและมีอายุการใช้งานยาวนาน ยางสังเคราะห์ไม่มีความยืดหยุ่นเหมือนยางธรรมชาติ ดังนั้นในการใช้งานจึงมีการผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ ซึ่งจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ในตัวเดียวกัน ยางสังเคราะห์มีหลายชนิดได้แก่

3.1.3.1 ยางสไตรีน-บิวทาไดน์ (styrene-butadiene rubber; SBR)

เป็นยางสังเคราะห์ที่ใช้งานกันมากในสหรัฐอเมริกา ยางมีส่วนผสมของบิวทาไดน์ 78% กับสไตรีน 22% มันอาจจะถูกผสมกันที่อุณหภูมิ 40 องศาฟาเรนไฮต์ เมื่อนำมาผสมกันที่ 40 องศาฟาเรนไฮต์ ยางจะมีคุณสมบัติพิเศษกว่ายางธรรมชาติ ใช้ทำยางรถยนต์ ยางสังเคราะห์มีความต้านทานต่อการชูดกลอก สภาวะของลมฟ้าอากาศที่แปรเปลี่ยนไป ต้านทานไฟฟ้าได้ดี เมื่อทิ้งไว้ให้ตากแดดตากลม โอโซน แก๊สโซลีน และน้ำมัน ยางจะชำรุดเสียหายได้ ยางนี้ยังใช้ทำท่อ ยาง พื้นฉนวน สายพานลำเลียง วัสดุหีบห่อ พื้นรองเท้า

3.1.3.2 ยางบิวทิล (butyl rubber; IIR)

เป็นยางสังเคราะห์ที่ผสมกันระหว่างไอโซพรีนกับไอโซบิวทาไดอิน มีโครงสร้างที่ทนต่ออากาศ เพราะว่ายางนี้ให้ก๊าซซึมซาบได้ต่ำมาก ดังนั้นจึงใช้ทำยางรถยนต์แบบไม่มียางในและสารผสมกันเร็ว ยางนี้มีความแข็งแรงต่อแรงดึงมากกว่ายางธรรมชาติ มีความต้านทานต่อการฉีกขาดได้ดี ด้านทานการขูดถลอก ด้านทานผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีนได้ดี ด้านทานกรดได้ดี ด้านทานสารละลายได้ดีและด้านการแข็งตัวในอากาศเย็นได้พอใช้ แต่ไม่ต้านทานต่อเปลวไฟ ด้านทานไฟฟ้าได้ดี จึงใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าในอุปกรณ์ไฟฟ้า

3.1.3.3 ยางเอทิลีน-โพรพิลีน (ethylene-propylene rubber; EPR)

เป็นสารผสมจากเอทิลีนและไอโซโพรพิลีน เป็นยางที่มีน้ำหนักเบา ด้านทานแสงแดด ยางสังเคราะห์นี้ต้านทานการขูดถลอกได้ดี ทนต่อการตากแดดตากฝนและการออกซิเดชัน ใช้ทำท่อ ยาง รองเท้าบูต สายพานตัววี ยางรถยนต์ และเป็นฉนวนสายเคเบิลไฟฟ้า

3.1.3.4 ยางฟลูออไร (fluoro rubber)

ผลิตจากกรดบิวทิริกที่เปลี่ยนเป็นบิวไตริกแอลกอฮอล์ และสารละลายกรดอะคริลิกจนได้ ยางออกมา มีคุณสมบัติต้านทานแสงแดด น้ำมัน การออกซิเดชัน และสารละลาย เมื่อผสมกับโบรไมด์ ยางนี้จะให้ก๊าซซึมซาบผ่านได้ต่ำ ทนต่ออุณหภูมิสูงและต่ำ

3.1.3.5 ยางไนไตรล์ (nitrile rubber; NBR)

เป็นการผสมกันของอะคริโลไนไตรล์และบิวทาไดน์ ถ้ามีไนไตรล์มาก ยางจะมีคุณสมบัติต้านทานน้ำมันเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มไนไตรล์ จะลดคุณสมบัติการอ่อนตัวได้ดี เช่น จะบิดงอได้ง่าย ความสามารถกลับคืนสภาพเดิม กลุ่มไนไตรล์อาจจะเสริมแรงด้วยคาร์บอน ยางจะทนต่อจาระบี สารละลาย และน้ำมันได้ดีใช้เป็นวัสดุกันรั่วในงานที่มีความร้อน ยางนี้ถูกทำให้เป็นตัวประสานและเคลือบผลิตภัณฑ์กระดาษ ใช้เคลือบภายในท่อที่ใช้ในการขนส่งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เคลือบภายในของถังเชื้อเพลิงทำยางโอริง และเส้นรองเท้า

3.1.3.6 ยางโพลีคลอโรพรีน (polychloroprene rubber; CR)

เป็นยางที่ใช้งานกันอย่างกว้างขวาง ทำจากสารคลอโรพรีนและคลอโรบิวทาไดน์ ยางนี้มีคุณสมบัติทางกลและโครงสร้างคล้าย ๆ กับยางธรรมชาติ ด้านทานต่อผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ไอโซน แสงแดด และการขูดถลอก ยางนี้จะไม่เกิดการไหม้แม้ว่าจะถูกเผาจึงใช้ทำปะเก็น ถุงมือผ้า ป้องกันไฟ ตัวประสาน ท่อและเคลือบท่อ สายพานลำเลียงและฉนวนไฟฟ้า

3.1.3.7 ยางโพลีซัลไฟด์ (polysulfide rubber) หรือ ไทโอโคลหรือโคโรซีล (Thiokol or Koroseal)

ยางนี้มีการซึมซาบของก๊าซต่ำ และต้านทานสารละลายได้ดี ใช้ทำตัวประสานสำหรับโลหะ ต้านทานต่อการฉีกขาดและการขูดถลอกพอใช้ ต้านทานแสงแดดและออกซิเดชันได้ดี ต้านทานการบวมจากน้ำร้อน ต้านทานกรดได้ดี และต้านทานความร้อนจากเปลวไฟได้ต่ำ ใช้ทำวัสดุอุดรูรั่ว เคลือบภายในถังเชื้อเพลิงและถังกรด ปะเก็น วัสดุกันรั่ว ท่อน้ำมันแก๊สโซลีน และหุ้มสายเคเบิลไฟฟ้า

3.1.3.8 ยางโพลียูรีเทน (polyurethane rubber)

ถูกใช้ทำตัวประสานหรือยางรถยนต์ ทำสันรองเท้า กันน้ำมันรั่ว แผ่นไดอะแฟรมเฟือง อุปกรณ์กันสั่นสะเทือน ปะเก็น ฯลฯ วัสดุจะถูกผสมเข้าด้วยกันในแม่พิมพ์หรืออบยางด้วยความร้อนสูง ต้านทานต่อการขูดถลอกฉีกขาดและสึกหรอ มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูง และมีความแข็งแรงต่อแรงดึงถึง 8,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ใช้ทำยางรถยนต์ ของยานยนต์ที่เคลื่อนตัวช้า เช่น รถยก เพราะว่าที่ความเร็วสูงจะเกิดความร้อนสูงที่จุดสัมผัสระหว่างผิวถนนและยาง จึงไม่เหมาะสำหรับใช้กับยางรถยนต์ทั่ว ๆ ไป แต่อย่างไรก็ดี ยางชนิดนี้ก็มีสมบัติของความเสียดทานต่ำ ดังนั้นภายใต้สภาพพิเศษยางนี้จะใช้ทำบุช จะต้านทานต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจาก -100 ถึง +200 องศาฟาเรนไฮต์

3.1.3.9 ยางซิลิโคน (silicone rubber)

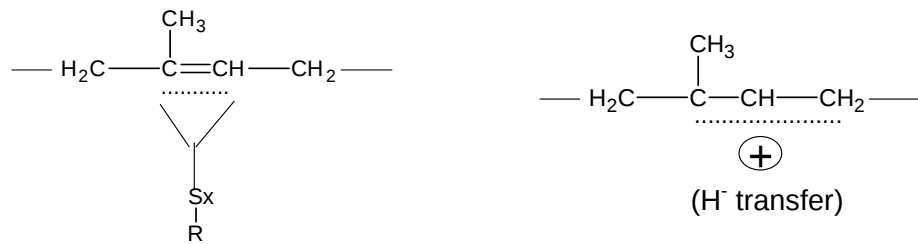
เป็นผลลัพธ์จากการรวมกันของไนโตรลฟีนิล (phenyl) หรือกลุ่มฟลูออรีน (fluorine) ยางนี้มีความเสถียรมาก ไม่ได้รับผลกระทบจากแสงแดด ต้านทานต่อน้ำมันร้อน และมีความสามารถต่อการบิดงอภายใต้อุณหภูมิ -100 ถึง +500 องศาฟาเรนไฮต์ มีความแข็งแรงต่อแรงดึงเฉลี่ยที่อุณหภูมิห้อง 300 ถึง 600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีความสามารถยืดขยายให้ยาวได้ถึง 120%

3.1.4 สารเร่งปฏิกิริยารวัลคาไนซ์^{5, 6}

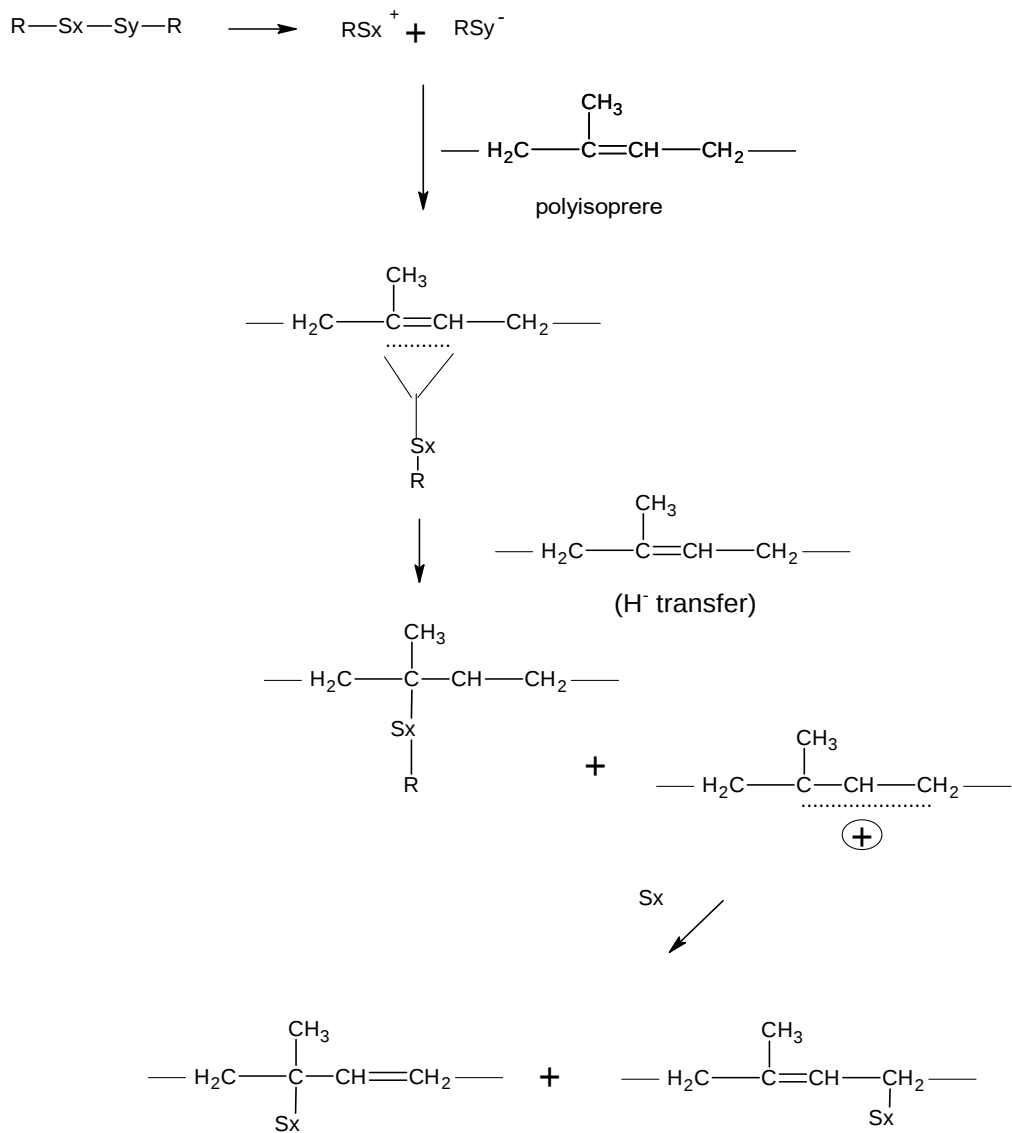
เป็นสารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารวัลคาไนซ์สำหรับน้ำยาง สารสำคัญที่ใช้กันมาก ได้แก่ พวกโลหะและเอมีน ไดเอลคิล ไดไทโอคาร์บาเมต และการใช้สารพวกไทอาโซลและพวกไทยูแรม จะใช้ร่วมกับพวกไดไทโอคาร์บาเมต งานผลิตบางประเภทอาจใช้โลหะแทนเตตและอาจใช้สารพิเศษบางพวก เช่น ไทโอคาร์บานิลด์และไดฟีนิลกัวนิดิน ในการวัลคาไนซ์น้ำยางโพลีคลอโรพรีน

โดยปกติในปฏิกิริยารวัลคาไนซ์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลของยางจะเกิดการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจน ทำให้คาร์บอนบริเวณพันธะคู่ เกิดเป็นคาร์บอนแบบ secondary และ ternary ดัง

แสดงในรูป 3.6 ทำให้ทำให้ซัลเฟอร์ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก กลไกการเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในรูป 3.7



รูป 3.6 การเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมไฮโดรเจน

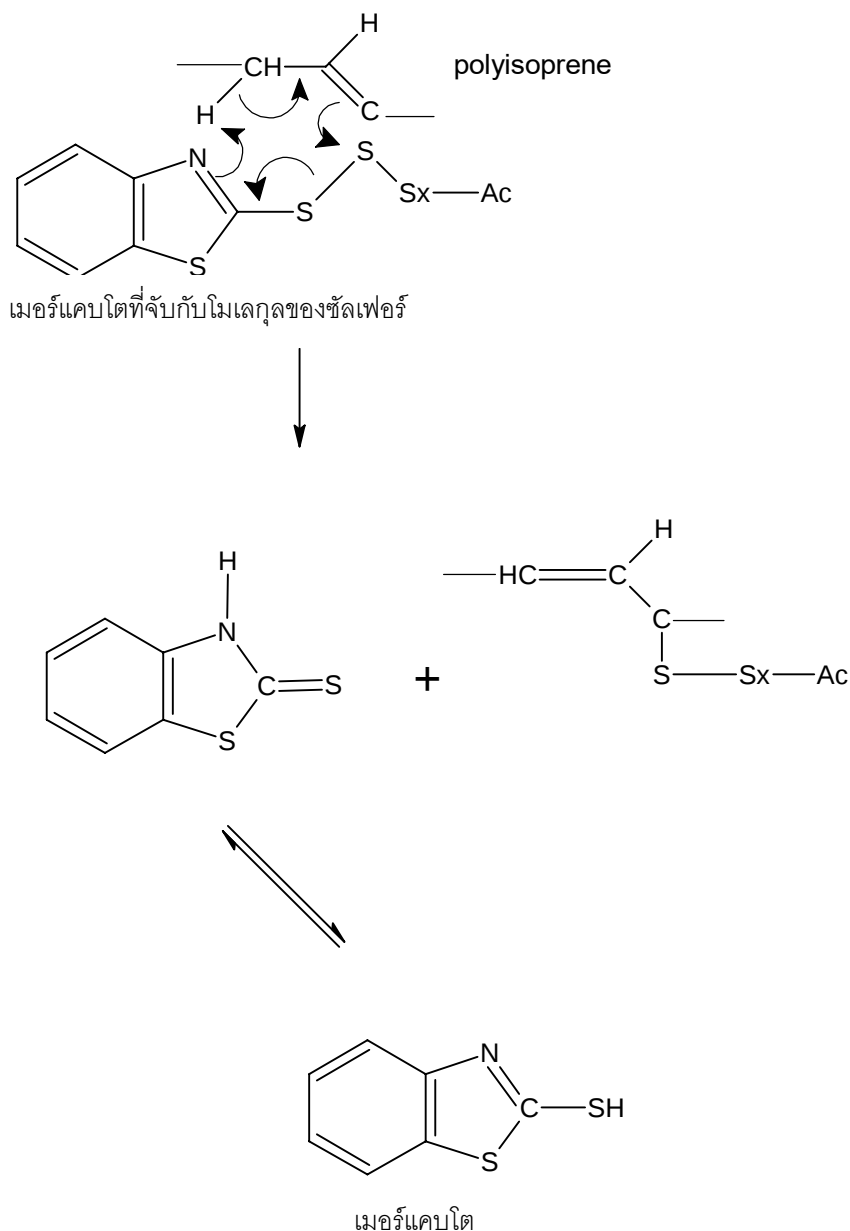


เมื่อ Sx และ Sy คือ โมเลกุลของซัลเฟอร์ที่ต่อกัน

หลายโมเลกุล

รูป 3.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาลดคาไนซ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา สารตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เข้าไปจับกับซัลเฟอร์ แล้วจะพาสัลเฟอร์เข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยาง จึงทำให้ช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยาลง ดังตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาลดคาไนซ์ที่ใช้สารเมอร์แคปโตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงในรูป 3.8

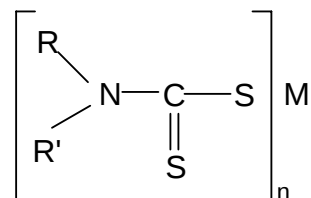


รูป 3.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาลดคาไนซ์เมื่อมีสารเมอร์แคปโตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.4.1 ไตไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamates)

เกลือของกรดไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต มีสูตรโครงสร้างตามรูป 3.9 ในทางทฤษฎี แอลคิลกรุป ทั้งสองของแต่ละโมเลกุลอาจแตกต่างกัน แต่ในทางปฏิบัติแล้วกรุปทั้งสองเป็นชนิด

เดียวกัน อนุมูลเป็นได้ทั้งอนุมูลของโลหะหรือสารพวกแอมโมเนียมและความแตกต่างระหว่างเกลือของเอมีนกับของโลหะแอลคาไล (alkali metal) คือเกลือของเอมีนละลายน้ำได้ ส่วนเกลือของโลหะแอลคาไลไม่ละลายน้ำ



รูป 3.9 โครงสร้างของไดไทโอคาร์บาเมต

สารพวกไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมตที่มักใช้ในงานเทคโนโลยีของน้ำยาง ได้แก่ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

แบบอย่างสัดส่วนการใช้สารต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยาล้างน้ำยางมีดังนี้

ซิงค์ออกไซด์ 0.5 – 5.0 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

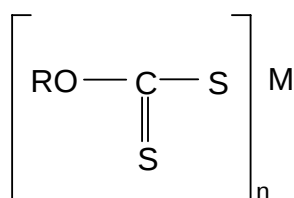
ซัลเฟอร์ 1.0 – 1.5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

ไดไทโอคาร์บาเมต 0.5 – 1.5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

การเพิ่มปริมาณสารใดสารหนึ่งจะมีแนวโน้มเพิ่มอัตราและสถานะของการ ล้างน้ำยาง หนึ่งปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาล้างน้ำและระยะเวลาการล้างน้ำของระบบล้างน้ำที่ใช้ ไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต ไม่มีผลกระทบกระเทือนต่อคุณสมบัติด้านการยืดยางจนขาดมากนัก

3.1.4.2 แซนเทต (Xanthates)

แซนเทต เป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ลักษณะโครงสร้างแสดงดังรูป 3.10 มีความไวต่อปฏิกิริยาแม้ในอุณหภูมิห้องจึงนับเป็นข้อเสียประการหนึ่ง นอกจากนี้ยังเป็นสารที่ไม่อยู่ตัว มีกลิ่นเหม็นอันเนื่องมาจากการแตกตัวให้แก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์



รูป 3.10 โครงสร้างของแซนเทต

แซนเทตพวกโลหะแอลคาไล (alkali metal xanthates) ละลายน้ำได้แต่แซนเทตพวกโลหะหนักไม่ละลายน้ำ ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาลดคาไนซ์พวกแซนเทตแสดงไว้ในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ตัวอย่างสารแซนเทต

ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	M	N	R	I or S [*]
Zinc isopropyl xanthate	ZIX	Zn	2	-CH(CH ₃) ₂	I
Sodium isopropyl xanthate	SIX	Na	1	-CH(CH ₃) ₂	S
Zinc n-butyl xanthate	ZNBX	Zn	2	N-C ₄ H ₉	I
Sodium n-butyl xanthate	SNBX	Na	1	N-C ₄ H ₉	S

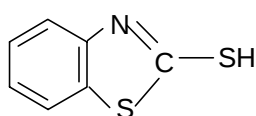
I = ไม่ละลายน้ำ

S = ละลายน้ำ

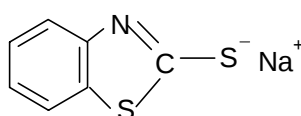
3.1.4.3 ไทอาโซล (thiazole)

การใช้ไทอาโซลในงานของน้ำยาง มักใช้เป็นตัวช่วยสารเร่งปฏิกิริยาลดคาไนซ์หลัก คือใช้เป็น secondary accelerator สำหรับสารพวกไดไทโอคาร์บาเมต เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาลดคาไนซ์ร่วมดังกล่าวนี้จะได้อย่างมีประสิทธิภาพที่มีคุณสมบัติโมดูลัสสูง ไทอาโซลพวกที่นิยมใช้ในงานน้ำยางคือ เมอร์แคปโตเบนซีไทอาโซเลท (mercaptobenzthiazolate, MBT) โซเดียมเมอร์แคปโตเบนซีไทอาโซเลท (sodium mercaptobenzthiazolate, SMBT) และ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนซีไทอาโซเลท (zincmercaptobenzthiazolate, ZMBT)

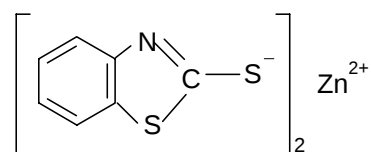
การเติมเมอร์แคปโตเบนซีไทอาโซลลงในน้ำยางจะต้องระมัดระวัง เพราะมักเกิดปัญหาน้ำยางเกิดลักษณะแข็ง และน้ำยางอาจจับตัวเป็นก้อนได้ ความคงตัวของเครื่องกลก็ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเป็นกรดอ่อน ๆ ในน้ำยาง



(ก)



(ข)



(ค)

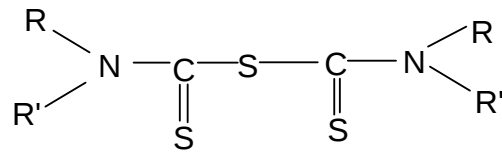
รูป 3.11 (ก) MBT

(ข) SMBT

(ค) ZMBT

3.1.4.4 ไทยูแรม (thiurams)

พวกไทยูแรม ไม่มีความว่องไวในปฏิกิริยาเพียงพอที่จะใช้ในปฏิกิริยาวัลคาไนซ์สำหรับน้ำยางพวกไดอินได้ แต่อย่างไรก็ตามอาจใช้เป็นตัวช่วยสารหลักพวกไดไทโอคาร์บาเมตได้



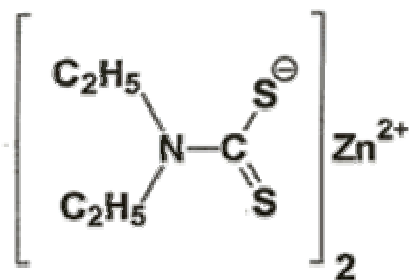
รูป 3.12 โครงสร้างของไทยูแรม

ตาราง 3.2 ตัวอย่างสารไทยูแรม

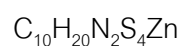
ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	R,R'	n
tetramethyl thiuram monosulphide	TMTM	CH ₃ , CH ₃	1
tetramethyl thiuram disulphide	TMT (D)	CH ₃ , CH ₃	2
tetraethyl thiuram disulphide	TET (D)	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	2

3.1.5 ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate , ZDEC)⁷

3.1.5.1 สูตรโครงสร้าง



3.1.5.2 สูตรโมเลกุล



3.1.5.3 มวลโมเลกุล

มวลโมเลกุลมีค่าเป็น 362

3.1.5.4 พฤติกรรมในปฏิกิริยาล์คาลไนซ์

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาล์คาลไนซ์ที่แรงมาก ใช้ในอุตสาหกรรมยางหลายตัวด้วยกัน เช่น NR , SBR , EPDM.IIR , IR และ NBR นอกจากนี้ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ยังเป็นตัวกระตุ้น Thiuram (TMT) , Mercapto (MBT) และ Sulphenamide (CBS)

3.1.5.5 การนำซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตไปใช้งาน

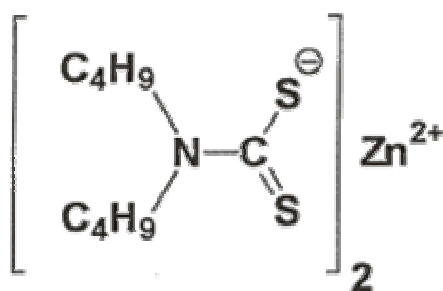
เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่ผลิตยางที่ต้องการสีขาวหรือว่าสีสว่าง ตัวอย่างเช่น ใช้สำหรับทำพรม หรือว่าทำกาว เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางชนิดอ่อน ตัวอย่างเช่น หมวกคลุมอาบน้ำ พื้นรองเท้า เป็นต้น

ตาราง 3.3 คุณสมบัติและลักษณะของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

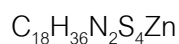
คุณสมบัติและลักษณะ	รายละเอียด
ลักษณะโดยทั่วไป	เป็นผงสีขาวหรือสีเหลือง มักจับตัวเป็นก้อน
จุดหลอมเหลวเริ่มต้น (°C)	175
จุดหลอมเหลวสิ้นสุด (°C)	185
กลิ่น	ไม่ฉุนมากนัก
ความเสถียร	เสถียรที่อุณหภูมิห้อง

3.1.6 ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibutyldithiocarbamate , ZDBC)⁸

3.1.6.1 สูตรโครงสร้าง



3.1.6.2 สูตรโมเลกุล



3.1.6.3 มวลโมเลกุล

มวลโมเลกุลมีค่าเป็น 474

3.1.6.4 พฤติกรรมในปฏิกิริยาล์คาน์

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แรง สามารถใช้เพียงตัวเดียวในการเร่งปฏิกิริยา สามารถใช้ได้ทั้งในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ ใช้ในการผลิตยาง NR , SBR , EPDM IIR , IR และ NBR เป็นตัวช่วยกระตุ้นให้ Thiuram (TMT) , Mercapto (MBT) และ Sulphenamide (CBS) เกิดปฏิกิริยาซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตจะทำให้ปฏิกิริยาล์คาน์เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 °C

3.1.6.5 การนำซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตไปใช้งาน

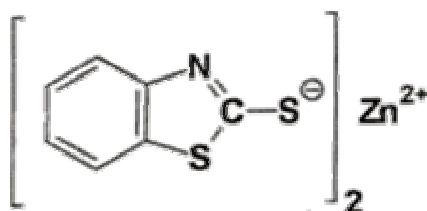
เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางที่ต้องการสีขาวหรือว่าสีสว่าง ตัวอย่างเช่น ใช้สำหรับทำพรม หรือว่าใช้ทำกางเกง เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางชนิดอ่อน ตัวอย่างเช่น หมวกคลุมอาบน้ำ พื้นรองเท้า เป็นต้น

ตาราง 3.4 คุณสมบัติและลักษณะของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

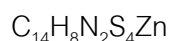
คุณสมบัติและลักษณะ	รายละเอียด
ลักษณะโดยทั่วไป	เป็นผงสีขาวหรือสีเหลือง มักจับตัวเป็นก้อน
จุดหลอมเหลวเริ่มต้น (°C)	105
จุดหลอมเหลวสิ้นสุด (°C)	112
กลิ่น	ไม่ฉุนมากนัก
ความเสถียร	เสถียรที่อุณหภูมิห้อง

3.1.7 ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทอาซอล (Zincmercaptobenzothiazole , ZMBT)⁹

3.1.7.1 สูตรโครงสร้าง



3.1.7.2 สูตรโมเลกุล



3.1.7.3 มวลโมเลกุล

มวลโมเลกุลมีค่าเป็น 398

3.1.7.4 พฤติกรรมในปฏิกิริยาล์คาลไนซ์

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดัวที่สองในการบ่มยางด้วยซัลเฟอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แรงปานกลาง สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 120 °C สามารถถูกกระตุ้นได้โดย Thiurams, dithiocarbamates, guanidines เป็นต้น

3.1.7.5 การนำซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ไปใช้งาน

นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตยางที่มีสีสว่าง เช่น พรหม ยางทำที่นอน หมวกอาบน้ำ และผลิตภัณฑ์ที่เป็นยางชนิดอ่อน

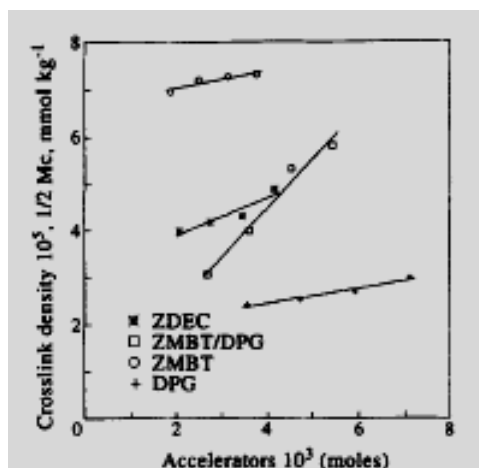
ตาราง 3.5 คุณสมบัติและลักษณะของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

คุณสมบัติและลักษณะ	รายละเอียด
ลักษณะโดยทั่วไป	เป็นผง มีสีเหลือง จะจับตัวเป็นก้อน
จุดหลอมเหลวเริ่มต้น (°C)	295
จุดหลอมเหลวสิ้นสุด (°C)	300
กลิ่น	ไม่ฉุนมากนัก
ความเสถียร	เสถียรที่อุณหภูมิห้อง

3.1.8 ผลงานที่เกี่ยวข้องกับการทดลองและเอกสารอ้างอิง (Literature review)

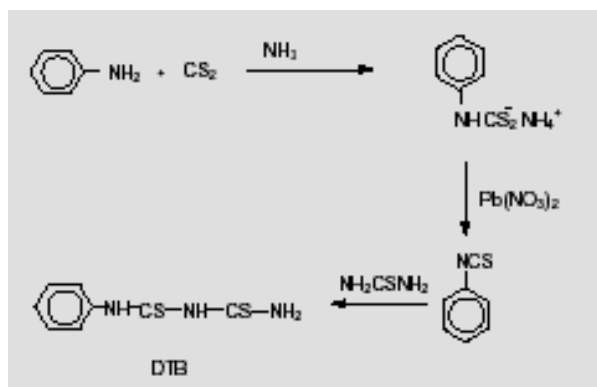
Literature ที่เกี่ยวข้องกับสารกลุ่มที่จะสังเคราะห์

1. J. Travas-Sejdic และคณะ¹⁰ ได้ศึกษาสารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนเซชันในยางธรรมชาติ โดยแสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดร่างแหของสารตัวเร่ง Zinc mercaptobenzothiazole (ZMBT), Diphenylguanidine (DPG), Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC) และ ZMBT/DPG ในกระบวนการวัลคาไนเซชันในยางธรรมชาติ โดยพบว่า ZMBT ให้ความหนาแน่นของการเกิดครอสลิงค์ ที่สูงที่สุด ZDEC และ ZMBT/DPG ให้ความหนาแน่นของการเกิดครอสลิงค์ใกล้เคียงกัน ส่วน DPG ให้การครอสลิงค์ที่ต่ำที่สุด ดังแสดงในรูป 3.13



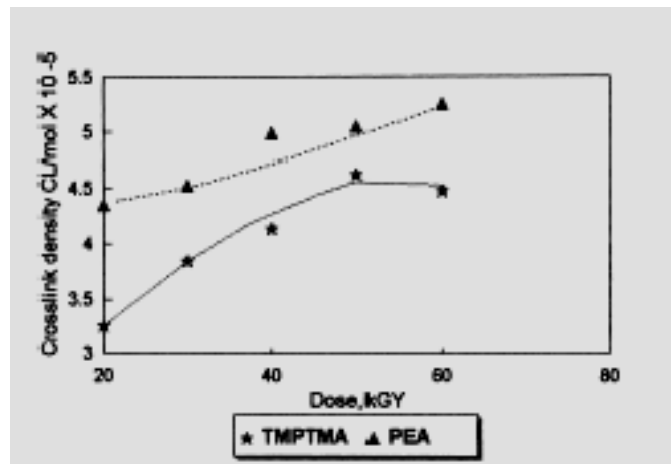
รูป 3.13 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเกิดครอสลิงค์ของสารตัวเร่ง ZDEC , ZMBT DPG และ ZMBT/DPG ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน ของฟิล์มยางธรรมชาติ

2. Abi santhos และคณะ¹¹ ได้ศึกษาตัวเร่งซัลเฟอร์ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน ของยางธรรมชาติ โดยใช้ 1-phenyl-2,4-dithiobiuret / tertiary butyl benzothiazole sulphenamide ; DTB โดยมีการสังเคราะห์ DTB ดังสมการในรูป 3.14



รูป 3.14 สมการการสังเคราะห์ DTB

3. M.M. Jayasuriya และ คณะ¹² ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในกาวยางธรรมชาติ (Natural rubber latex ; RVNRL) โดยใช้ Trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA) และ Phenoxy ethylacrylate (PEA) พบว่า PEA เป็นสารตัวเร่งที่ให้ประสิทธิภาพดีกว่า TMPTMA ในปริมาณที่เท่ากัน ดังแสดงในรูป 3.15



รูป 3.15 ค่าความหนาแน่นของการเกิดครอสลิงค์ ของ RVNRL ระหว่าง TMPTMA และ PEA ในปริมาณต่าง ๆ

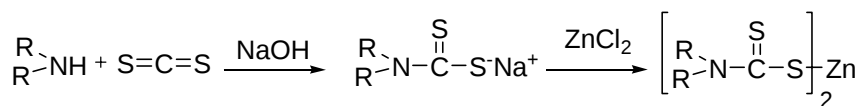
4. A. Usaki และ คณะ¹³ ได้ศึกษาคุณสมบัติและการเตรียม Ethylene propylene diene methylene linkage rubber (EPDM)-clay hybrids โดยผสม EPDM~ และ organophilic clay โดยผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน โดยใช้ไทอูรัม (thiuram) และ ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ ยังมีตัวอย่างสารเคมีอื่นๆที่รู้จักกันดี ที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางในปัจจุบัน เช่น สารทำให้ยางสุก ได้แก่ กำมะถัน ฯลฯ สารตัวเร่ง เป็นสารที่เร่งให้ยางสุกเร็วขึ้น ได้แก่ N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide (CBS), 2-Mercaptobenzothiazole (MBT), Dibenzothiazyl disulphide (MBTS) ฯลฯ สารกระตุ้น เป็นสารช่วยกระตุ้นการทำงานของสารตัวเร่ง ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก ฯลฯ สารตัวเติม เป็นตัวเสริมประสิทธิภาพของยาง ได้แก่ เขม่าดำ ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต ฯลฯ สารกันเสื่อม เป็นตัวช่วยลดการเสื่อมของยางเนื่องจากสภาพแวดล้อม เช่น ความร้อน แสงแดด สารจำพวกนี้ได้แก่ N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylene diamide (IPPD), N-phenyl-N-1, 3-dimethylbutyl-p-phenylenediamine (6PPD) ฯลฯ และ พลาสติไซเซอร์ เป็นตัวช่วยในกระบวนการผลิต ได้แก่ ผลิตภัณฑ์จากน้ำมันปิโตรเลียม ฟีนอลิกเรซิน ฯลฯ

Literature ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารกลุ่มเป้าหมาย

การสังเคราะห์ซิงค์ ไดอัลคิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dialkyldithiocarbamates)

การสังเคราะห์สารประกอบซิงค์ไดอัลคิลไดไทโอคาร์บาเมต $[(R_2NCS_2)_2]Zn$ โดยมีหมู่แอลคิล (R) คือ เอทิล (Et) บิวทิล (Bu) และ โพรพิล (Pr) โดยส่วนมากใช้หลักการเดียวกัน คือ การทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเกลือสังกะสี (Zn) กับ เกลือของไดอัลคิลไดไทโอคาร์บาเมต $Na_2[(R_2NCS_2)_2]$ ซึ่งได้มาจากปฏิกิริยาระหว่างอนุพันธ์ของเอมีน ซึ่งได้แก่ ไดเอทิลเอมีน (Et_2NH) ไดบิวทิลเอมีน (Bu_2NH) ไดโพรพิล (Pr_2NH) และ คาร์บอนไดซัลไฟด์



R = Et, Bu, Pr

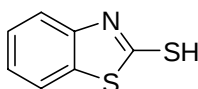
สมการเคมีแสดงการเตรียม ซิงค์ ไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต

จากการศึกษารายงานการเตรียม การสังเคราะห์สารประกอบซิงค์ไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมตที่ผ่านมา สามารถสรุปดังนี้ ในปี คศ. 1949 Takagi และคณะ¹⁴ ได้ทำการเตรียม ZDEC และ ZDMC โดยเตรียมสารละลายเกลือ โซเดียมไดไทโอคาร์บาเมต จากปฏิกิริยาแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์ระหว่าง ไดเอทิลเอมีน (25 กรัม, 0.34 โมล) และ คาร์บอนไดซัลไฟด์ (26 กรัม, 0.34 โมล) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 cm³ หลังจากได้เกลือคาร์บาเมต Takagi และ คณะ ได้ทำปฏิกิริยาต่อโดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์โดย นำไปทำปฏิกิริยากับ ซิงค์คลอไรด์ (50 กรัม) ในน้ำ 150 cm³ จากนั้นกรองผลึกที่ได้ และผึ่งให้แห้ง จะได้ ZDEC 60.5 กรัม (0.17 โมล) ในทำนองเดียวกัน Takagi และคณะ ได้ทำการเตรียม ZDMC โดยใช้ ไดเมทิลเอมีน ไฮโดรคลอไรด์ (30 กรัม) คาร์บอนไดซัลไฟด์ (28 กรัม) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ 29.5 กรัม ซึ่งได้ ZDMC จำนวน 53 กรัม ต่อมาในปี คศ. 1962 คณะผู้วิจัยจากมหาวิทยาลัยโตเกียว ได้ทำการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี เพื่อนำไปศึกษาสมบัติการต้านเชื้อไวรัส¹⁵ โดยคณะผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนหลายชนิด โดยหนึ่งในนั้นคือ ZDEC โดยมีวิธีการสังเคราะห์คือใช้ กรดไดไทโอคาร์บาเมิก เป็นลิแกนด์ เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสังกะสี ซึ่งสังกะสีที่ใช้อาจอยู่ในรูปของ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) หรือ ซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)₂) ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂) ในน้ำ หรือ กรด โดยเปอร่เห็นต์ผลผลิตที่ได้อยู่ในขั้นปานกลาง ต่อมาได้มีการประยุกต์ใช้ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ที่ได้จากอุตสาหกรรมถ่านหิน มาให้เตรียม ZDEC โดยน้ำที่ได้หลังจากผ่านถ่านหินซึ่งมีส่วนประกอบของ คาร์บอนไดซัลไฟด์ (17-18 %) ถูกนำมาผสมกับสารละลายเอมีนในอัตราส่วน 1.2 โมล ของ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ 1 โมล ของ เอมีน จะได้ตะกอนตกลงมา เมื่อนำตะกอนไปตากให้แห้งจะได้เกลือคาร์บาเมต จากนั้นนำ เกลือคาร์บาเมตไปทำปฏิกิริยากับสังกะสี จะให้สารประกอบเชิงซ้อน ZDEC 75 %¹⁶ ต่อจากนั้นมีการพัฒนาการเตรียม ZDEC ให้อยู่ในรูปที่เป็นผงเปียก เพื่อที่สามารถนำไปใช้ผสมกับยางลาเทกซ์ได้เลย โดยไม่ต้องผ่านขบวนการอื่นๆ โดยผสมเกลือ โซเดียมไดไทโอคาร์บาเมต 25 % และ โซเดียมเมทิลีนบิสแทนทาไลน์ ซัลโฟเนต 3 % และ เอทิลออกไซด์ โนนิลฟีนอล คอนเดนเซส 1.5 % เข้าด้วยกันโดยทำให้มีปริมาตรรวมเป็น 400 cm³ นำส่วนผสมที่ได้ใส่ลงไปในสารละลายซิงค์ซัลเฟต 55 กรัมในน้ำ 35 cm³ ควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 20 °C เป็นเวลา 15 นาที

แล้วให้ความร้อนต่อจนถึงอุณหภูมิ 70 °C จะได้ตะกอนตกลงมา กรองตะกอนที่ได้ ล้างด้วยน้ำ และ ทำให้แห้งจะได้ตะกอนของ ZDEC ที่มีขนาด 1-3 μdiam .¹⁷ การสังเคราะห์ ZDEC โดยใช้ความรู้ทางไฟฟ้าเคมีได้ถูกคิดค้นขึ้น¹⁸ โดยใช้สังกะสีเป็นขั้ว และ ใช้สารละลายเอทิลไทอูเรียมซัลไฟด์ (tetraethylthiuram disulfide) เป็นสารตัวกลาง ปฏิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ให้ ZDEC ในเปอร์เซ็นต์ที่สูง ในปี ค.ศ. 2003 นักวิจัยได้ทำการสังเคราะห์ (ZDEC) จากปฏิริยาระหว่าง ซิงค์คลอไรด์ และ เกลือของไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต ในสารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทน และน้ำ เพื่อเตรียมสารเชิงซ้อนให้ละลายในคลอโรฟอร์ม หรือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เพื่อนำไปทดสอบผลของ ZDEC ต่อการเจริญเติบโตของถั่วเขียว¹⁹

การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล(Zinc mercaptobenzothiazole)

รายงานการสังเคราะห์สารตัวเร่ง ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (Zinc mercaptobenzo- thiazole) นั้นมีไม่มาก เนื่องจากได้เริ่มมีการศึกษาการสังเคราะห์สารตัวเร่ง ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (Zinc mercaptobenzothiazole) ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1943 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส²⁰ โดยเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงเกือบร้อยเปอร์เซ็นต์ ซึ่งการสังเคราะห์ทำโดยนำสารละลายอิมตัวของเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ในสารละลาย 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิริยากับสารละลายเข้มข้น 2.5% ของซิงค์แอซิเตต $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ ได้สารผลิตภัณฑ์ 99.5 % อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยได้นำสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ผสมกับยางธรรมชาติและทำปฏิริยาคัดค้านที่ 140 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า สารตัวเร่งสลายตัวให้สารตั้งต้น เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอลจำนวนหนึ่ง



mercaptobenzothiazole

ต่อมาได้มีการพัฒนาวิธีการเตรียมซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล โดยเริ่มจากเกลือแอมโมเนียมของเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล มาทำปฏิริยากับซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) ในปริมาณมากเกินพอ ในสารละลาย 25%แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) หลังจากกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารผลิตภัณฑ์ 94.6 % โดยพบว่ามีปริมาณสังกะสีอยู่ 16.3 %²¹ นอกจากนี้การเตรียมซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สามารถทำได้โดยเริ่มจาก 2-เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (1 โมล) ทำปฏิริยากับ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (มากเกินพอ) ภายใต้สภาวะของก๊าซ หรือ สารละลายแอมโมเนีย (0.4-0.5 โมล) จะได้ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล 60 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งวิธีการเตรียมซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ถือว่าเป็นวิธีการที่ปลอดภัย เนื่องจาก การใช้ก๊าซ หรือ สารละลายแอมโมเนียเป็นตัวทำละลาย และ การทำปฏิริยาที่อุณหภูมิห้อง ช่วยลดอัตราเสี่ยงด้านอัคคีภัยและ การระเบิดได้²²

3.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. ในการวิจัยนี้ จะพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization Accelerators) กลุ่มของ Bis Zinc(II) สามตัวคือ Zinc Diethyldithiocarbamate (ZDEC), Zinc Dibutyldithiocarbamate (ZDBC) และ Zinc Mercaptobenzothiazole (ZMBT) ขึ้นใช้เองเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยาง และลดต้นทุนการนำเข้าจากต่างประเทศ
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ดีที่สุดเพื่อการสังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์ได้
3. เพื่อทดสอบคุณสมบัติผลิตภัณฑ์ยางแผ่นบาง(latex film) จากการ vulcanized โดย accelerators ที่สังเคราะห์ได้ เทียบกับ accelerators ที่นำเข้าจากต่างประเทศ

3.3 การทดลอง

3.3.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1. Acetone	MERCK	Germany
2. Ammonia	BDH	England
3. Carbon disulphide	PANREAC SINTESIS	E.U.
4. Chloroform-D	Aldrich	U.S.A.
5. Dibutylamine	Fluka	Switzerland
6. Diethylamine	PANREAC SINTESIS	E.U.
7. Mercaptobenzothiazole	Aldrich	U.S.A.
8. Methanol	Merck	Germany
9. Potassium bromide	Merck	Germany
10. Sodium hydroxide	Ajex Chemical	Australia
11. Vitamin E	R.P.Scherer GmbH	Germany
12. Zinc chloride	Ajex Chemical	Australia
13. Zinc oxide	Ajex Chemical	Australia
14. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl	Fluka	Switzerland
15. Casein (30 mesh)	Fluka	Switzerland
16. Bentonite	Lucky Four Co., LTD	Thailand
17. Dispersing agent	Lucky Four Co., LTD	Thailand

18. Latex 60%	Lucky Four Co., LTD	Thailand
19. Potassium Hydroxide	Merck	Germany

3.3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ-อุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิตและรุ่น	ประเทศ
1. กระจกบดดวง	Witeg	Germany
2. ขวดก้านกลม	QUICKFIT	England
3. ขวดวัดปริมาตร	Witeg	Germany
4. เครื่องกรองสูญญากาศ	BUCHI	Switzerland
5. เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer)	PERKIN ELMER Spectrum RX 1	U.S.A.
6. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)	JEOL JNM_MY 60 FT	Japan
7. เครื่องวัดจุดหลอมเหลว	BUCHI 535	Switzerland
8. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์	Hitachi	Japan
9. ตู้อบ	Heraeus instrument	Germany
10. ปีกเกอร์	Pyrex	U.S.A.
11. ปีเปต	HBG	Germany
12. หลอดทดลอง	Pyrex	U.S.A

3.3.3 วิธีการทดลอง

ส่วนที่ 1 การทดลองด้านเคมีสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์

1. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

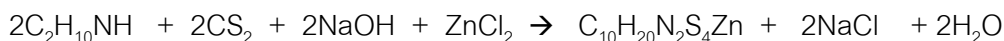
(Zinc diethyldithiocarbamate , ZDEC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกแอดดิชัน (Nucleophilic addition) ของ ไดเอทิลามีน และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของเกลือ

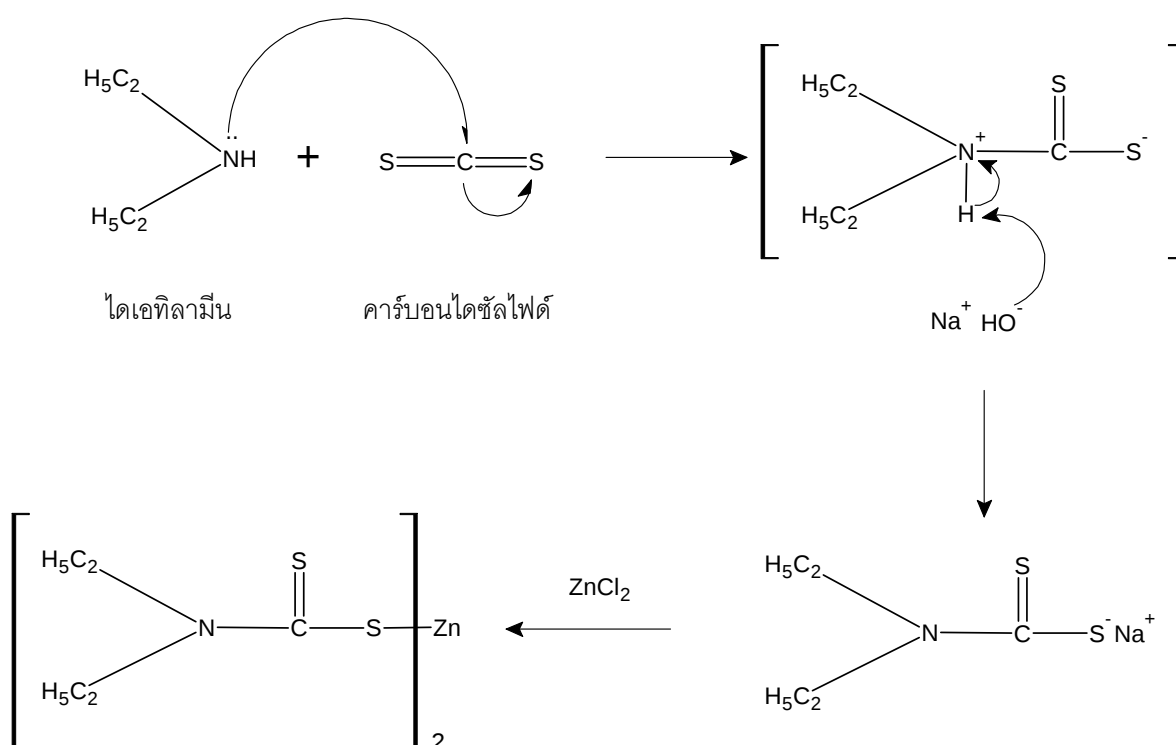
สองประจุ (Zwitterion ion) โดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสสำหรับดึงโปรตอน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ใหม่กับสังกะสี (Zn^{2+}) โดยใช้ ซิงค์คลอไรด์ เป็นรีเอเจนต์ให้ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

สมการและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการการเกิดปฏิกิริยา



กลไกการเกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

วิธีการทดลอง

- บรรจูละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 0.91 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม และเติมไดเอทิลามีน (Et_2NH) ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร (0.0951 โมล) คนด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนเป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 20 นาที (ทำที่อุณหภูมิห้อง, ในอ่างน้ำแข็ง)

- ค่อย ๆ เติมคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) ปริมาตร 2.30 มิลลิลิตร (0.0379 โมล) คนจนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาจนหมด จะได้สารละลายสีเหลืองใสและหนืด

- เติมซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) หนัก 3.3250 กรัม (0.0232 โมล) คนด้วยแท่งคนแม่เหล็กต่อเป็นเวลานาน 30 นาที จะได้ของแข็งสีขาวเกิดขึ้น
- กรองของแข็งสีขาวแบบลดความดัน ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ชั่วครู่ให้แห้ง ชั่งน้ำหนักของของแข็งที่ได้ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิต
- หาจุดหลอมเหลวของสารที่ได้ โดยเครื่องวัดจุดหลอมเหลว นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโคปีต่อไป
- ทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตดีที่สุด

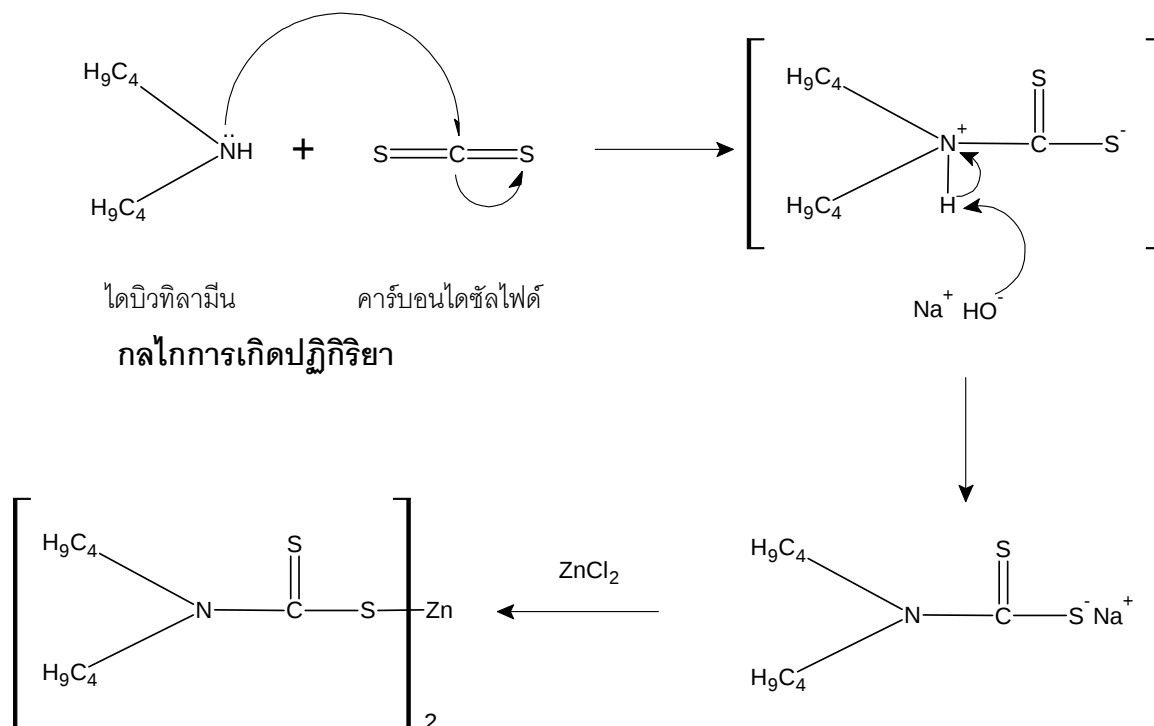
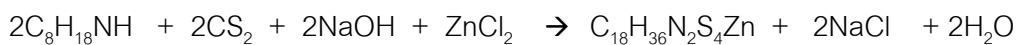
2. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต

(Zinc butyldithiocarbamate , ZDBC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกแอดดิชัน (Nucleophilic addition) ของ ไดบูทิลามีน และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของเกลือสองประจุ (Zwitterion ion) โดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสสำหรับดึงโปรตอน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ใหม่กับสังกะสี (Zn^{2+}) โดยใช้ ซิงค์คลอไรด์ เป็นรีเอเจนท์ให้ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

สมการและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการการเกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

วิธีการทดลอง

- บรรจุนสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในขวดกั่นกลม และเติมไดบิวทิลามีน (Bu_2NH) ปริมาตร 8.16 มิลลิลิตร (0.0475 โมล) คนด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนเป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 20 นาที (ทำที่อุณหภูมิห้อง)
- ค่อย ๆ เติมคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) ปริมาตร 2.05 มิลลิลิตร (0.0338 โมล) คนจนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาจนหมด จะได้สารละลายสีเหลืองใสและหนืด
- เติมซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) หนัก 6.9575 กรัม (0.0485 โมล) คนด้วยแท่งคนแม่เหล็กต่อเป็นเวลานาน 30 นาที จะได้ของแข็งสีขาวเกิดขึ้น
- กรองของแข็งสีขาวแบบลดความดัน ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ชำระคืนให้แห้ง ซึ่งน้ำหนักของของแข็งที่ได้ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิต
- หากจุดหลอมเหลวของสารที่ได้ โดยเครื่องวัดจุดหลอมเหลว นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโกปีต่อไป

- ทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตดีที่สุด

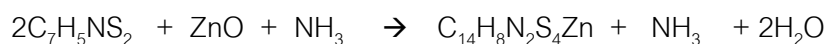
3. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

(Zincmercaptobenzothiazole , ZMBT)

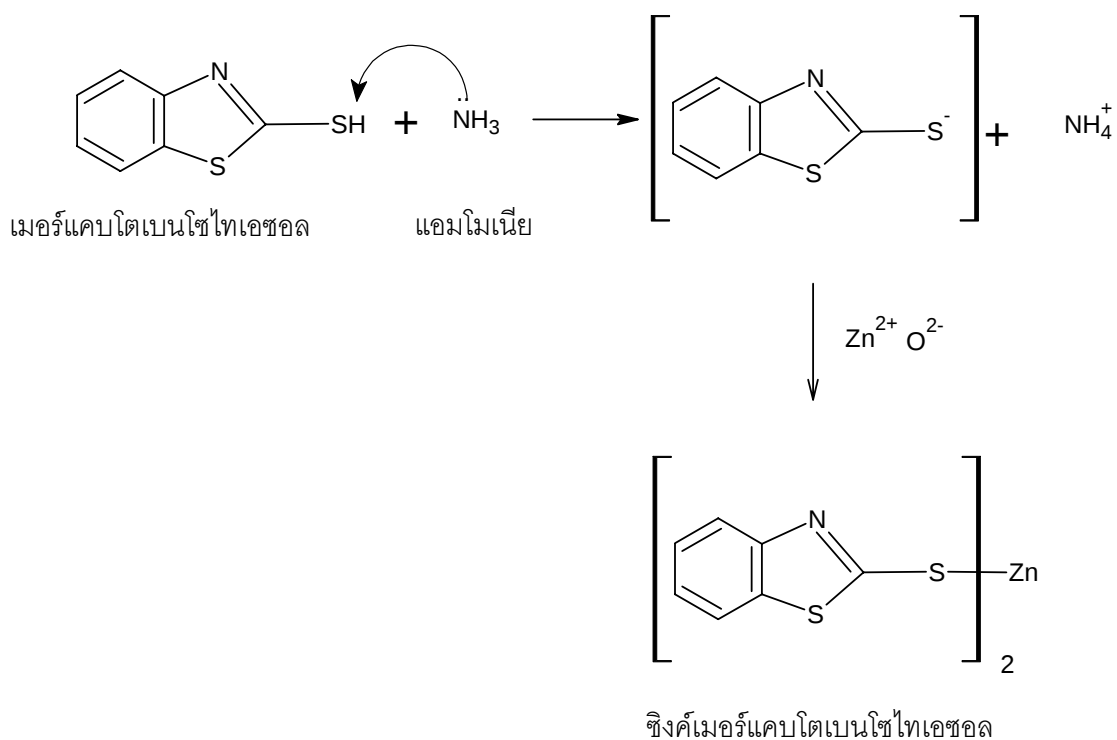
การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สามารถทำได้โดยการรีฟลักซ์ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล กับ แอมโมเนีย โดยแอมโมเนียจะทำหน้าที่ในการดึงโปรตอน จากนั้นจะทำปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ใหม่กับสังกะสี (Zn^{2+}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นรีเอเจนท์ ให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

สมการและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการการเกิดปฏิกิริยา



กลไกการเกิดปฏิกิริยา



วิธีการทดลอง

- บรรจุแอมโมเนีย (NH_3) ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม และเติมเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$) 2.0428 กรัม (0.0121 โมล) คนให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็ก พร้อมกับทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 65 - 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 30 นาที
- เติมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) 1.4723 กรัม (0.0030 โมล) ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 65 - 70 องศาเซลเซียสต่อเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จะเกิดของแข็งสีเหลือง
- กรองของแข็งสีเหลืองแบบลดความดัน ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง นำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ชำคิน ให้แห้ง คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิต
- หาคัดลอกผลของสารที่ได้ โดยเครื่องวัดจุดหลอมเหลว นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโกปีต่อไป
- ทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตดีที่สุด

4. การวิเคราะห์โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์

(Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

- นำตัวอย่างสารที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณเล็กน้อย (30 มิลลิกรัม) ใส่หลอด NMR ที่สะอาดและแห้งสนิท
- หยดตัวทำละลาย CDCl_3 (ผสม TMS) ลงในหลอด NMR ให้สูงประมาณ 1.5 นิ้ว ระวังอย่าให้ปลายหลอดหยดสัมผัสกับหลอด NMR
- เขย่าเบา ๆ เพื่อให้สารตัวอย่างละลายใน CDCl_3
- นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์
- นำผลที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

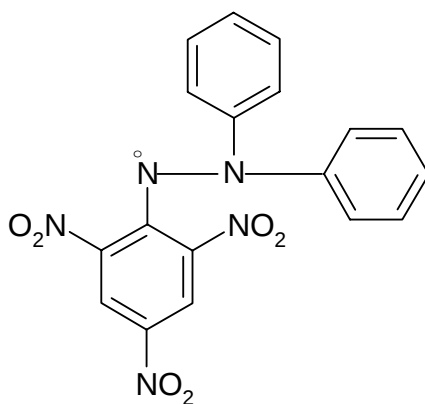
5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

- ชั่งตัวอย่างสารที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณเล็กน้อย มาบดผสมกับโพสแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในโถงบดโดยใช้อัตราส่วนสารตัวอย่าง : KBr เป็น สารตัวอย่าง 100 ส่วน ต่อ KBr 1 ส่วน
- อัดสารผสมด้วยเครื่องอัด ระวังให้เม็ดสารที่อัดมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ
- นำเม็ดสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
- นำผลที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

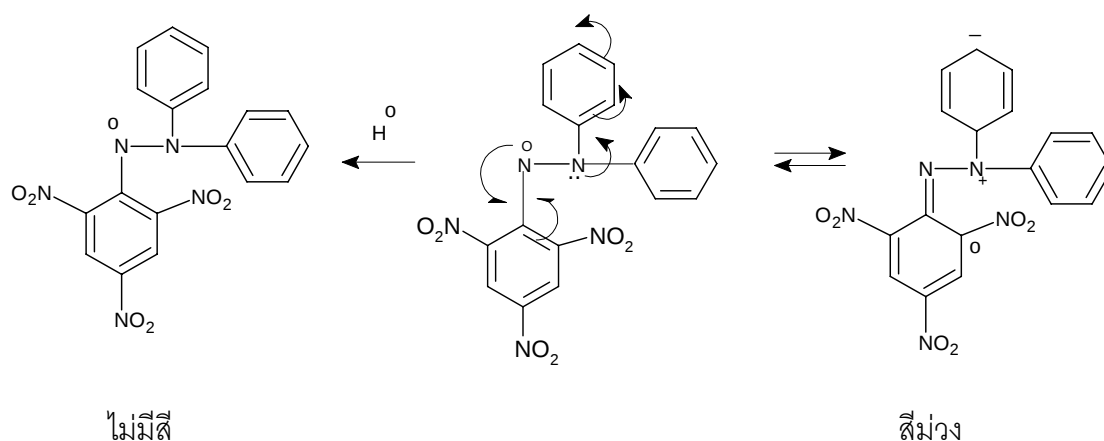
(การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) และเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray crystallography) ได้ส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ University of Wollongong ประเทศออสเตรเลีย และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์วิทยาเขตหาดใหญ่)

6. TLC Screening for Radical Scavengers (antioxidant)²³

การทดลองนี้จะใช้ 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH) (รูป 3.16) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่ค่อนข้างเสถียรชนิดหนึ่ง เป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ในการทดสอบฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระของสาร



รูป 3.16 สูตรโครงสร้างของ 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH)



รูป 3.17 กลไกการเกิดสีของ 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH)

การตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC Screening for Radical Scavengers เป็นการตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์เบื้องต้น เพื่อดูว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระหรือไม่ มีวิธีทำง่าย ๆ โดย

- เตรียมสารละลายของ 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) ในเมทานอล ให้มีความเข้มข้น 0.2 mM โดยชั่ง DPPH มา 0.0789 กรัม ละลายในเมทานอล แล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรให้เป็น 1000 ml

- ทำการจุดสาร (สารที่สังเคราะห์ได้คือ ZDBC , ZDEC และ ZMBT) บนแผ่น TLC

- พ่นสารละลาย DPPH ซึ่งมีสีม่วงเข้มลงบนแผ่น TLC ที่เตรียมได้ในตอนแรกให้ทั่วถึง พยายามพ่นให้เป็นละอองเล็ก ๆ และระวังอย่าให้แผ่น TLC เปียกโชกเกินไป

ณ ตำแหน่งของสารใดก็ตามที่มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ จะปรากฏการฟอกจางสีของ DPPH บนแผ่น TLC เนื่องจากสารที่มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยากับ DPPH radical ทำให้สีม่วงของ DPPH หายไป ปรากฏการฟอกจางสีของสารบน silica gel บนแผ่น TLC และควรมองเห็นสี ณ ตำแหน่งนั้นเป็นสีเดิมของสารนั้น ๆ (สีก่อนพ่น DPPH ลงไป) ดังรูป 3.18



ก่อนพ่น DPPH

หลังพ่น DPPH

รูป 3.18 ลักษณะของแผ่น TLC ก่อนและหลังพ่นด้วย DPPH

7. Spectrophotometric assay^{23, 24}

เป็นการตรวจวัดสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณของสารที่สังเคราะห์ขึ้น ที่ให้ผลการทดสอบเบื้องต้นแล้วว่า มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ ทำได้โดย

- เตรียมสารละลายของสารที่สังเคราะห์ขึ้น ความเข้มข้น 15.63, 31.25, 62.50, 125, 500 และ 1000 ppm โดยเตรียมสารละลายแต่ละความเข้มข้นประมาณ 5.00 ml

- เตรียมสารละลาย methanolic DPPH radical ความเข้มข้น 0.2 mM

- ผสมสารละลาย methanolic DPPH radical 1 ml และสารละลายของสารที่สังเคราะห์ขึ้น ความเข้มข้นต่าง ๆ 0.5 ml ลงไปในขวดที่มีฝาปิดสนิท

- เขย่าให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ในที่มืด ประมาณ 30 นาที

- นำไปวัดค่าดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น 536.6 - 536.8 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV spectrophotometer
- สำหรับสารแต่ละความเข้มข้นให้ทำการทดลองในข้อ 3-5 ซ้ำ 3 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย
- วัดค่า absorbance ของสารละลาย DPPH ในตัวทำละลายเมทานอล 0.2 mM ที่ความยาวคลื่น 552.6 - 553.6 นาโนเมตร
- คำนวณ % radical scavenging จากสมการ

$$\% \text{ radical scavenging} = \left[\frac{1 - A_{\text{sample}}}{A_{\text{control}}} \right] \times 100$$

เมื่อ A sample = ค่า absorbance ที่วัดได้ของสารละลายที่ผสมกับ DPPH แล้ว

A control = ค่า absorbance ที่วัดได้ของ DPPH และตัวทำละลายที่ใช้

- นำค่าความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง และ % radical scavenging ไปพล็อตกราฟเพื่อหาค่า IC₅₀ (IC₅₀ คือ ค่าความเข้มข้นของสารที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของ DPPH ลดลง 50 เปอร์เซ็นต์)
- หมายเหตุ : ดูวิธีพล็อตกราฟในหัวข้อ 3.6

3.4 ผลการทดลอง

ผลการทดลอง ได้แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่ 1 ผลการทดลองด้านเคมีสังเคราะห์ และ ส่วนที่ 2 ผลการทดลองด้านการทดสอบคุณสมบัติของยาง

ส่วนที่ 1 ผลการทดลองด้านเคมีสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate)

ผลการทดลองการสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

(Zinc diethyldithiocarbamate, ZDEC) ในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ

ผลการทดลองการสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้แสดงไว้ใน ตาราง 3.6 เป็นผลการทดลองที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดแล้ว คือ 97.62 เปอร์เซ็นต์ การสังเคราะห์ในอัตราส่วนนี้โดยอาศัยวิธีการวิเคราะห์ดังกล่าว มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ และสามารถทำการขยายขนาดของการทดลอง เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารตัวเร่งต่อไป

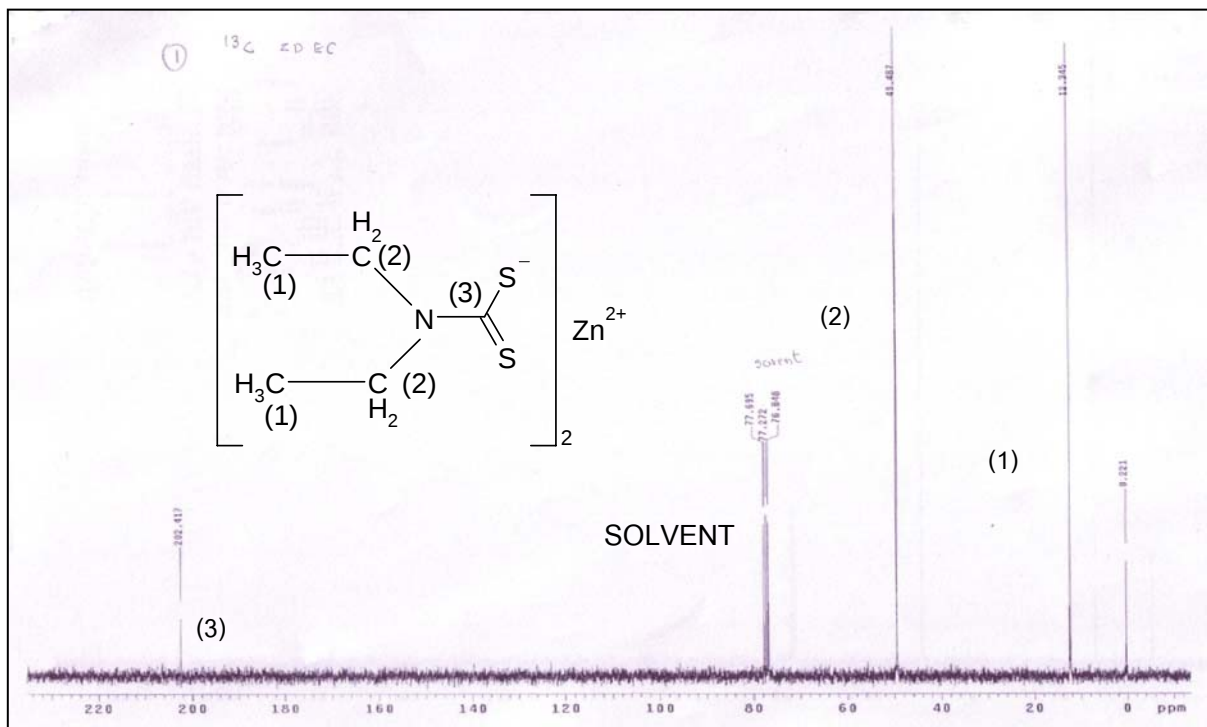
ตาราง 3.6 การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

การทดลองที่	โมล ของ ZnCl_2	โมล ของ Et_2NH	โมล ของ CS_2	โมล ของ NaOH	น้ำหนักที่ได้ (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลผลิต	จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)
1	0.200	0.0485	0.0485	0.0458	4.45	50.41	168 - 173
2	0.0242	0.0485	0.0331	0.0485	3.39	65.24	174 - 180
3	0.0246	0.0874	0.0485	0.0485	6.06	68.65	163.2 – 175.3
4	0.0232	0.0951	0.0379	0.2500	6.7300	97.62	177 - 180
5	0.0244	0.107	0.0485	0.0485	6.23	70.58	164.8 - 172.3
6	0.044	0.0971	0.0381	0.213	6.37	91.86	173.8 – 177.4

ผลการวิเคราะห์โดยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์

(Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

เนื่องจากโครงสร้างของสารมีความสมมาตร ในการเกิดสเปกตรัมจึงเกิดสเปกตรัมที่แบ่งออกเป็น CH_2 และ CH_3 ที่เกาะติดกัน โดยจะเกิดพีคของ CH_3 ที่เกาะกับ CH_2 เป็น triplet และ พีคของ CH_2 ที่เกาะกับ CH_3 เป็น quartet ดังแสดงใน รูป 3.19 และ ตาราง 3.7



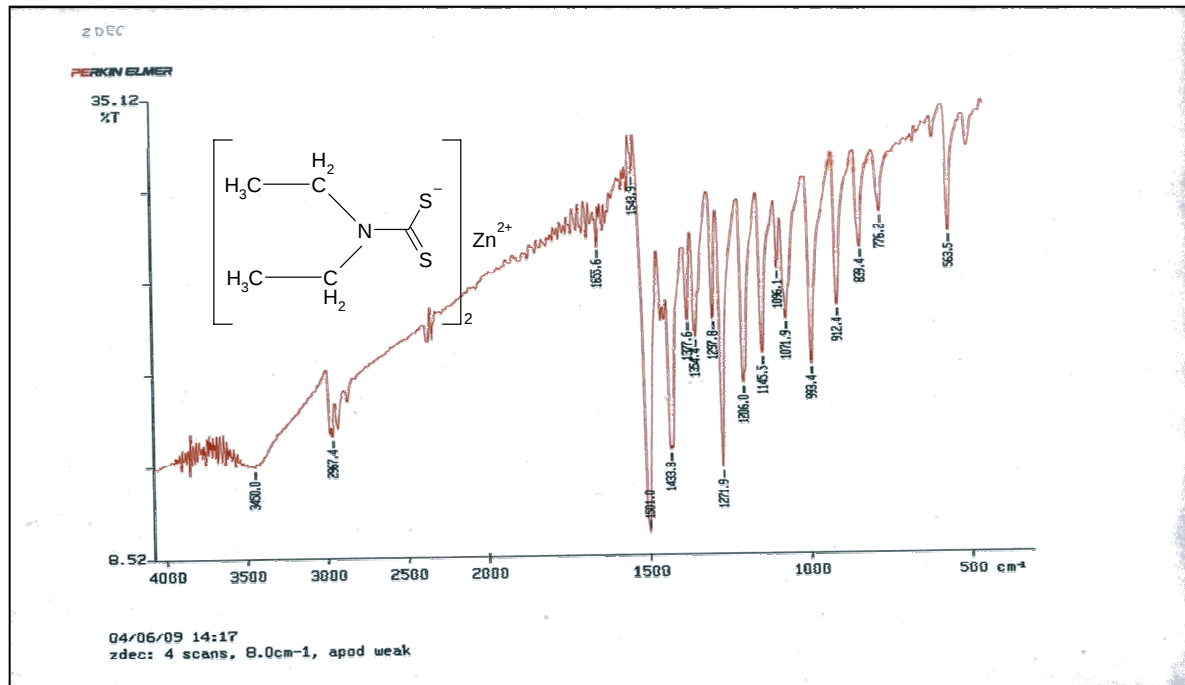
รูป 3.20 ¹³C-NMR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.8 ค่า Chemical shift ของคาร์บอนในซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

โครงสร้าง	ตำแหน่งคาร์บอน	Chemical shift; δ (ppm)
$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C}^{(2)}\text{H}_2 \\ \\ \text{N} - \text{C}^{(3)}\text{S}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C}^{(2)}\text{H}_2 \end{array} \right]_2 \text{Zn}^{2+}$	1	12.20
	2	50.00
	3	202.50

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

เมื่อสารได้รับรังสีอินฟราเรด สารจะเกิดการสั่นในโครงสร้าง และจะปรากฏสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในโครงสร้างออกมา ดังแสดง รูป 3.21 และผลการระบุ Functional group แสดงดัง ตาราง 3.9



FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2967.4 (S, C-H Streching) , $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1501.0 (S, -CH₂ streching) , $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1433.8 (S, -CH₃ Streching) , $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1206.0 (S, -C-N-) , $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1071.9 (S, C=S Streching)

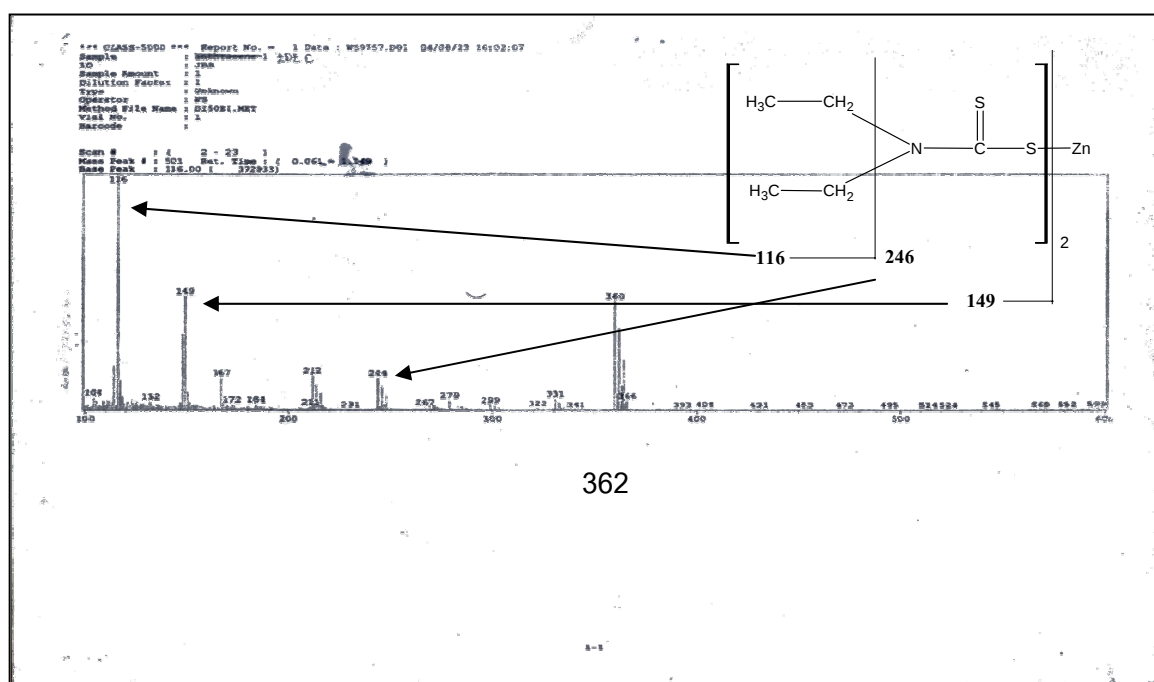
รูป 3.21 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.9 ค่าความถี่ย่านรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ในซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ (CM^{-1})
C-H Streching	2967.4
-CH ₂ streching	1501.0
-CH ₃ Streching	1433.8
-C-N-	1206.0
C=S Streching	1071.9

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

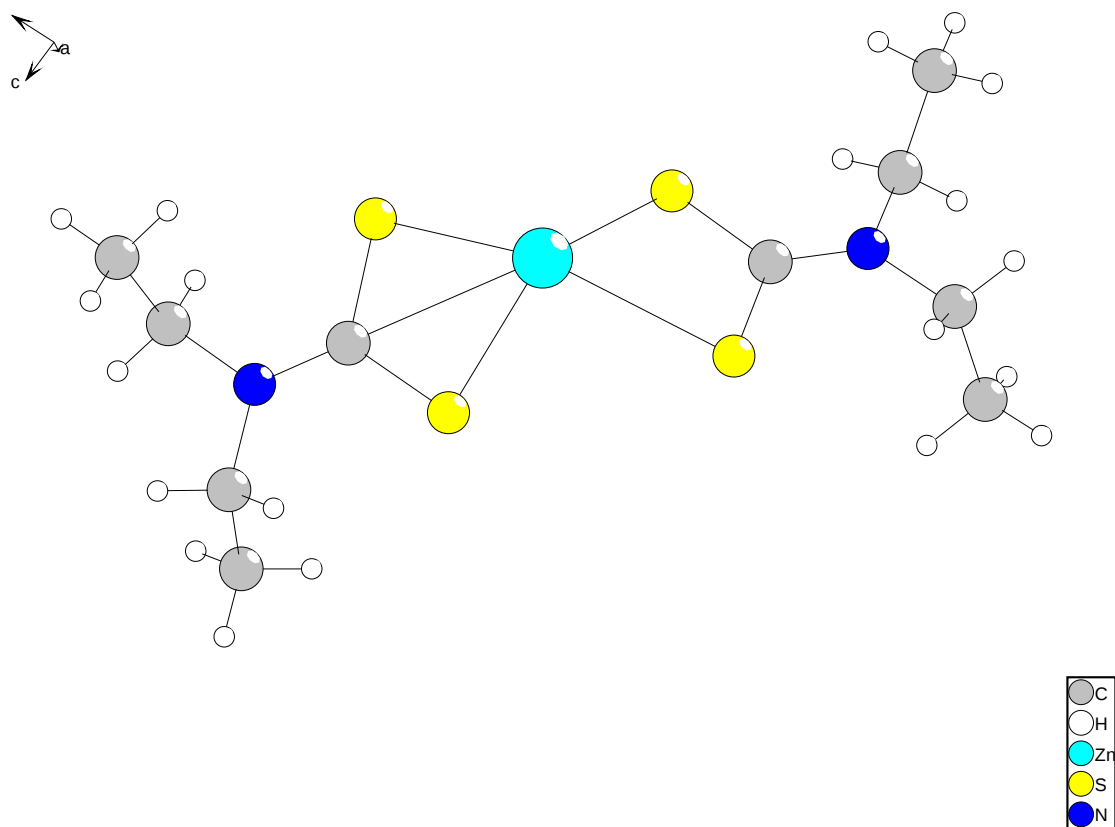
ผลการวิเคราะห์จะพบพีคที่แสดงมวลโมเลกุลของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่ 362 และสามารถทำการวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) ซึ่งแสดงไว้ดัง รูป 3.22



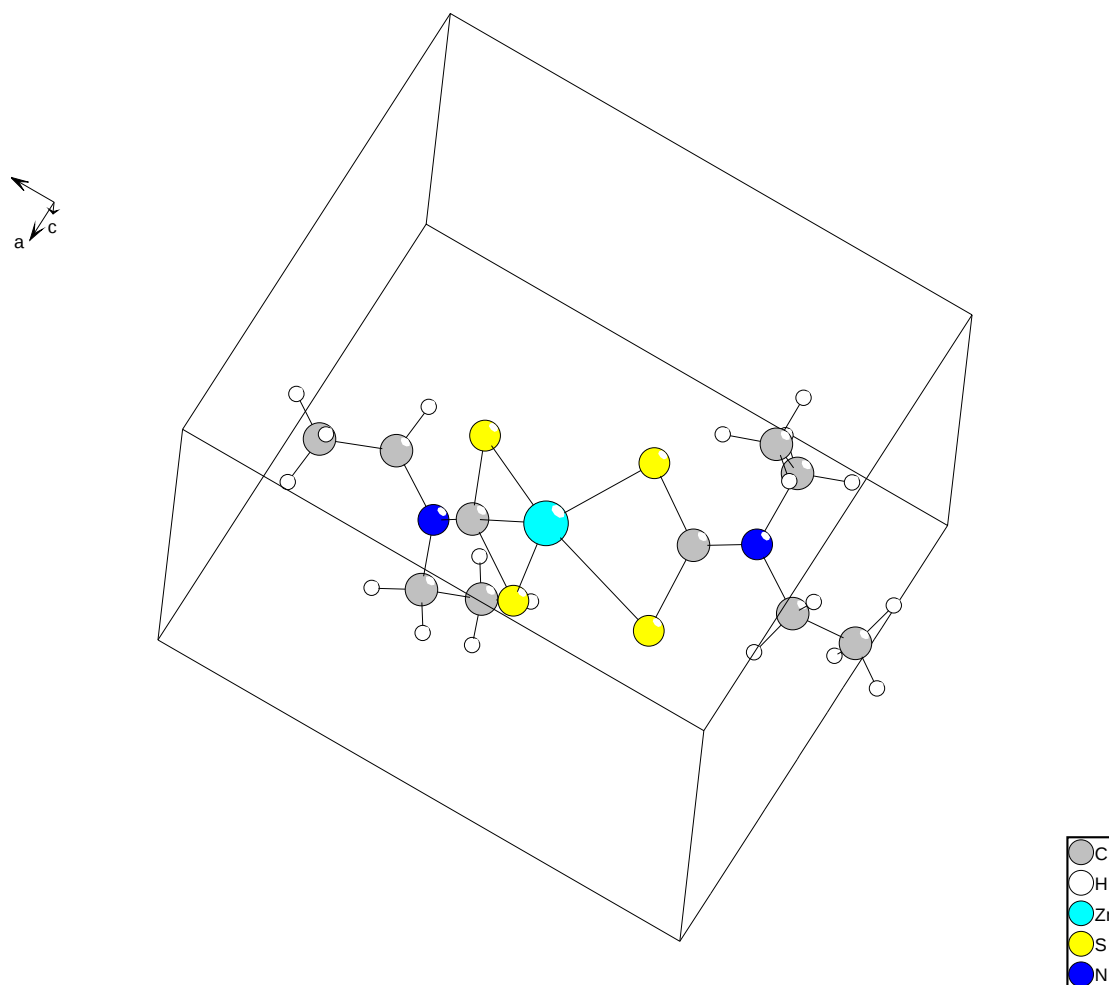
รูป 3.22 Mass spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray Crystallography)

เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ เป็นสารที่มีโลหะมา complex จึงได้วิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสาร โดยการเลี้ยวผลึกเดี่ยว และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ได้ผลการวิเคราะห์สูตรโครงสร้างดังแสดงใน รูป 3.23, รูป 3.24 โดยมีข้อมูลของ Crystal Data and Experimental Data แสดงใน ตาราง 3.10



รูป 3.23 โครงสร้าง X-ray ของ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตโดยระบุนิตของอะตอม



รูป 3.24 โครงสร้าง X-ray ของ ซิงค์เตตระฟีลไดโทไฮคาร์บาเมต (Packing Diagram)

ตารางที่ 3.10 ข้อมูลของ Crystal Data and Experimental Data

Bibliographic data	
Crystal data	
Formula sum	C ₄₀ H ₈₀ Zn ₄ S ₁₆ N ₈
Formula weight	1447.74
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1 21/n 1 (no. 14)
Unit cell dimensions	$a = 9.7097(6) \text{ \AA}$ $b = 10.6502(7) \text{ \AA}$ $c = 15.6429(10) \text{ \AA}$ $\beta = 103.91(0) \text{ deg.}$
Cell volume	1570.20(43) Å ³
Density, calculated	1.531 g/cm ³
Pearson code	mP148
Formula type	NO2P4Q10R20
Wyckoff sequence	e ³⁷

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å ²)						
Atom	Wyck.	x	y	z	U	
C7	4e	0.35187	0.12127	0.89775		
H7A	4e	0.45154	0.14299	0.91714	-1.2000	
H7B	4e	0.33424	0.09276	0.83719	-1.2000	
C9	4e	0.50186	0.73455	1.36542		
H9A	4e	0.53692	0.81076	1.39724	-1.2000	
H9B	4e	0.58201	0.69116	1.35207	-1.2000	
C8	4e	0.31828	0.01569	0.95500		
H8A	4e	0.37646	-0.05584	0.95080	-1.5000	
H8B	4e	0.22007	-0.00701	0.93522	-1.5000	
H8C	4e	0.33711	0.04328	1.01513	-1.5000	
C10	4e	0.43473	0.65126	1.42322		
H10A	4e	0.50401	0.63139	1.47646	-1.5000	
H10B	4e	0.40132	0.57515	1.39222	-1.5000	
H10C	4e	0.35649	0.69464	1.43745	-1.5000	
ZN1	4e	0.38108	0.57193	1.05422		
S2	4e	0.49114	0.57122	1.20527		
S3	4e	0.47571	0.32678	1.02970		
S4	4e	0.20445	0.45922	0.95666		
S5	4e	0.26674	0.74518	1.11286		
N1	4e	0.26477	0.23371	0.90221		
N2	4e	0.39969	0.76756	1.28270		
C2	4e	0.38734	0.70274	1.20880		
C1	4e	0.31002	0.32951	0.95477		
C4	4e	0.38423	0.99479	1.25469		
H4A	4e	0.32755	1.06812	1.25659	-1.5000	
H4B	4e	0.39256	0.98132	1.19546	-1.5000	
H4C	4e	0.47690	1.00658	1.29270	-1.5000	
C3	4e	0.31427	0.88166	1.28520		
H3A	4e	0.30472	0.89556	1.34479	-1.2000	
H3B	4e	0.22007	0.87037	1.24739	-1.2000	
C5	4e	0.12285	0.23163	0.84106		
H5A	4e	0.05972	0.28671	0.86315	-1.2000	
H5B	4e	0.08454	0.14720	0.83821	-1.2000	
C6	4e	0.12921	0.27365	0.74916		
H6A	4e	0.03565	0.27143	0.71099	-1.5000	
H6B	4e	0.19030	0.21833	0.72677	-1.5000	
H6C	4e	0.16569	0.35770	0.75172	-1.5000	
Anisotropic displacement parameters (in Å ²)						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C7	0.01807	0.01482	0.02030	0.00118	0.00440	-0.00518
C9	0.02148	0.02030	0.01404	-0.00067	0.00090	-0.00259
C8	0.02257	0.01499	0.03696	0.00118	0.00649	0.00209
C10	0.03145	0.02663	0.01712	0.00161	0.00677	0.00170
ZN1	0.01608	0.01561	0.01271	-0.00198	0.00313	-0.00322
S2	0.01834	0.01343	0.01408	0.00231	0.00363	-0.00033
S3	0.01494	0.01407	0.01123	0.00026	0.00091	0.00058
S4	0.01627	0.01350	0.02060	0.00237	-0.00177	-0.00431
S5	0.01612	0.01710	0.01405	0.00262	0.00193	-0.00138
N1	0.01443	0.01362	0.01336	0.00016	0.00247	-0.00115
N2	0.01823	0.01546	0.01411	0.00139	0.00408	-0.00197
C2	0.01359	0.01354	0.01523	-0.00121	0.00524	0.00064
C1	0.01416	0.01235	0.01199	-0.00058	0.00343	0.00208
C4	0.02411	0.01791	0.02559	0.00268	0.00183	-0.00489
C3	0.02233	0.02001	0.01918	0.00531	0.00649	-0.00532
C5	0.01567	0.01802	0.01908	-0.00168	-0.00096	-0.00566
C6	0.02717	0.03929	0.01583	0.00377	-0.00179	-0.00499

การสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibuthyldithiocarbamate)

ผลการสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต

(Zinc dibuthyldithiocarbamate, ZDBC) ในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ

การทดลองสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต ได้แสดงอัตราส่วนและสภาวะที่ทำให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดไว้ใน ตาราง 3.11 จะเห็นได้ว่าการทดลองนี้ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงมาก ถึง 97.97 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าการสังเคราะห์ในอัตราส่วนนี้โดยอาศัยวิธีการวิเคราะห์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์เป็นอย่างยิ่ง และสามารถทำการขยายขนาดของการทดลอง เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารตัวเร่งต่อไป

ตาราง 3.11 การสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สภาวะต่าง ๆ

การทดลองที่	โมลของ ZnCl_2	โมลของ Bu_2NH	โมลของ CS_2	โมลของ NaOH	น้ำหนักที่ได้ (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลผลิต	จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)
1	0.0304	0.0297	0.0297	0.2500	7.8842	87.54	104-108
2	0.0460	0.0475	0.0242	0.2500	5.82	64.62	104-108
3	0.0151	0.0297	0.0297	0.2500	5.1883	57.6	104-108
4	0.0485	0.0475	0.0338	0.2500	11.0303	122.6*	105-108
5	0.015	0.0297	0.0445	0.2500	6.5800	73.06	104-108

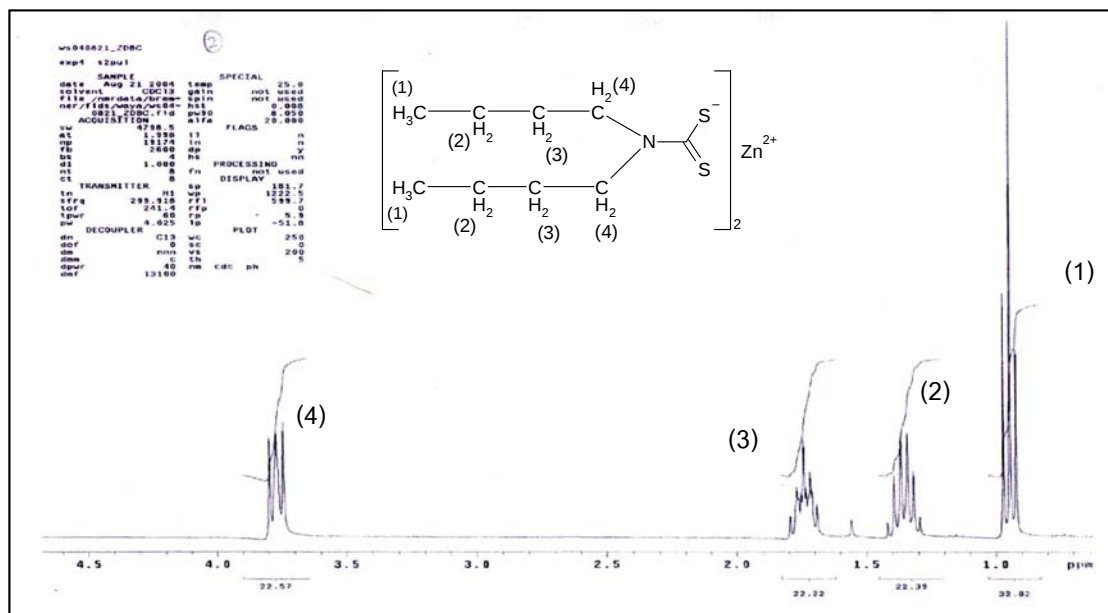
* มี impurity ของสารตั้งต้น จึงทำให้ yield เกิน 100 % (จากข้อมูล NMR จะสามารถให้ข้อมูลเฉพาะ resonance peak ของ ^1H และ ^{13}C ส่วน Zn และ Cl ที่ปะปนมาไม่เกิด resonance จึงไม่ปรากฏ peak ทำให้เห็นว่าสารที่วิเคราะห์โดยเทคนิค NMR เหมือนจะมีความบริสุทธิ์มาก ซึ่ง impurity อื่นๆที่เจือปน เช่น ZnCl_2 ที่เหลือ ไม่สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้)

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์

(Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

โครงสร้างของซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตร ดังนั้นสเปกตรัมที่ปรากฏจะมีน้อยกว่าโปรตอนในโครงสร้าง การวิเคราะห์จะเกิดสเปกตรัมที่บ่งบอกถึง CH_2 และ CH_3 ที่เกาะติดกัน โดยจะเกิดฟิคของ CH_3 ที่เกาะกับ CH_2 เป็น triplet ฟิคของ CH_2 ที่

เกาะกับ CH_2 เป็น triplet พีกของ CH_2 ที่เกาะกับ CH_2 และ CH_3 เป็น multiplet และพีกของ CH_2 ที่เกาะกับ CH_2 และ CH_2 เป็น multiplet ดังแสดงใน รูป 3.25 และ ตาราง 3.12

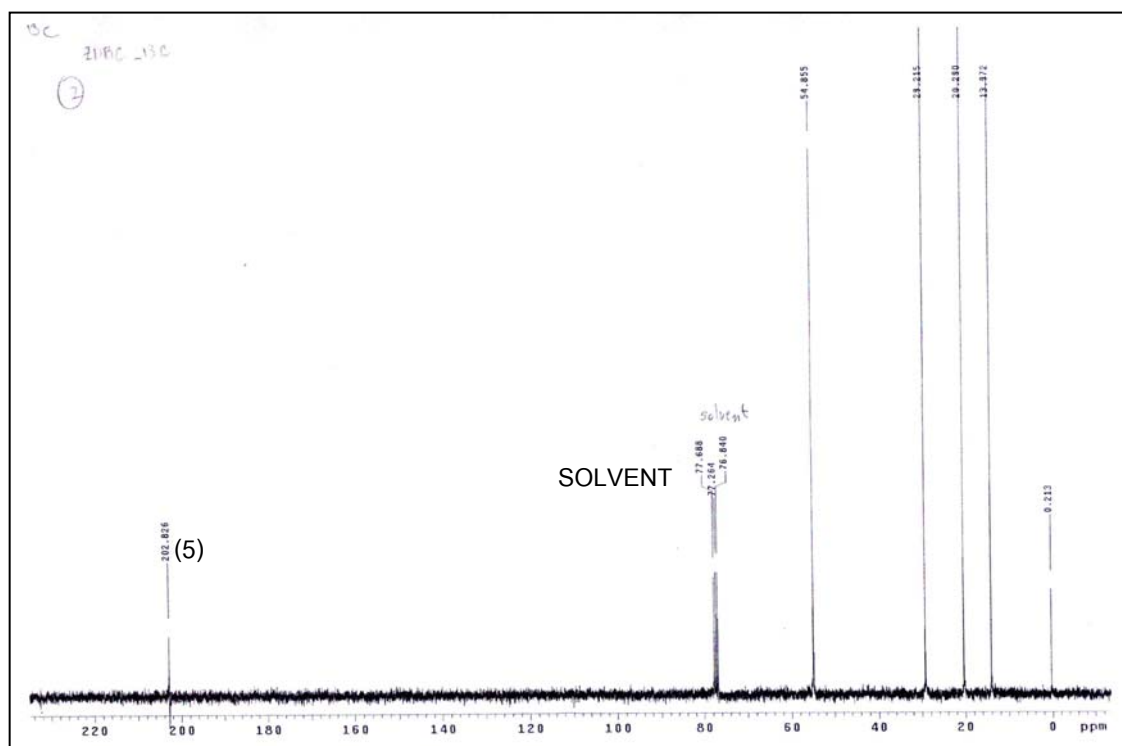


รูป 3.25 ^1H -NMR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.12 ค่า Chemical shift ของโปรตอน ในซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

โปรตอน	Chemical shift ; δ (ppm)
4(CH_3 -)	0.92
4(- CH_2 -)	1.35
4(- CH_2 -)	1.75
4(- CH_2 -)	3.75

เมื่อทำการวิเคราะห์ต่อโดยอาศัยเทคนิค ^{13}C -NMR พบว่าจะให้สเปกตรัมที่แสดงจำนวนของคาร์บอนขึ้นมา 5 สเปกตรัม ดังแสดงใน รูป 3.26 และ ตาราง 3.13



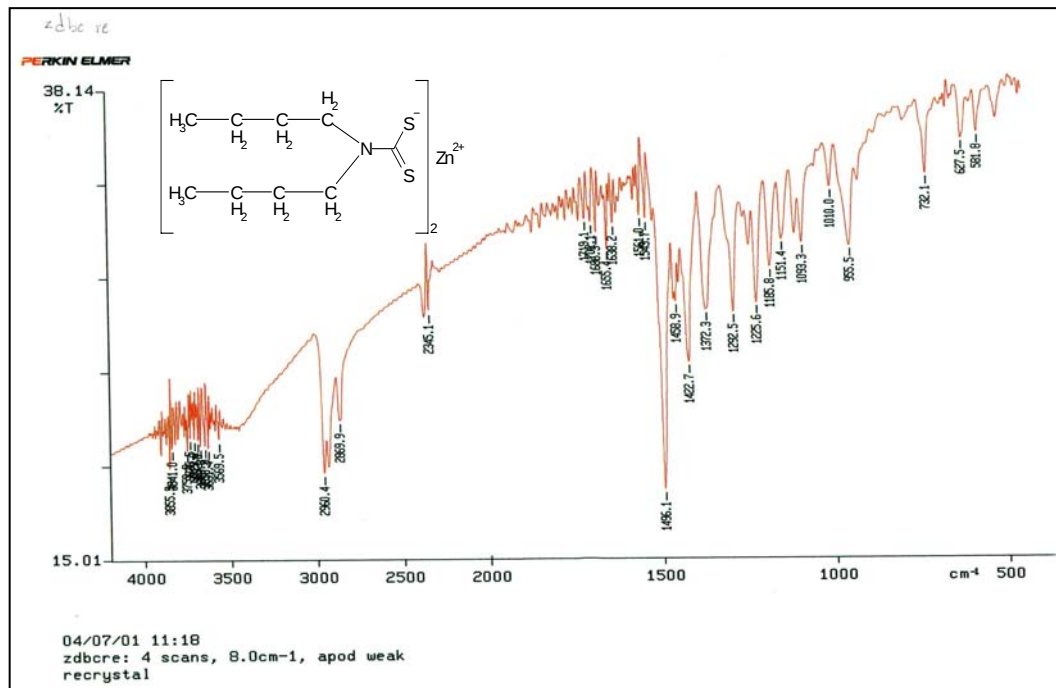
รูป 3.26 ^{13}C -NMR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.13 ค่า Chemical shift ของคาร์บอนในซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

โครงสร้าง	ตำแหน่งคาร์บอน	Chemical shift; δ (ppm)
	1	13.97
	2	20.29
	3	29.21
	4	54.85
	5	202.83

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
(Fourier Transform Infrared Spectrometer)

เมื่อสารได้รับรังสีอินฟราเรดจะปรากฏสเปกตรัมที่แสดงการสั่นของโมเลกุลต่าง ๆ ในโครงสร้างของสาร ซึ่งได้แสดงไว้ใน ตาราง 3.14 และ รูป 3.27



FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2960.4 (S, C-H Streching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1496.1 (S, -CH₂ streching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1372.3 (S, -CH₃ Streching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1225.6 (S, -C-N-), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1093.3 (S, C=S Streching)

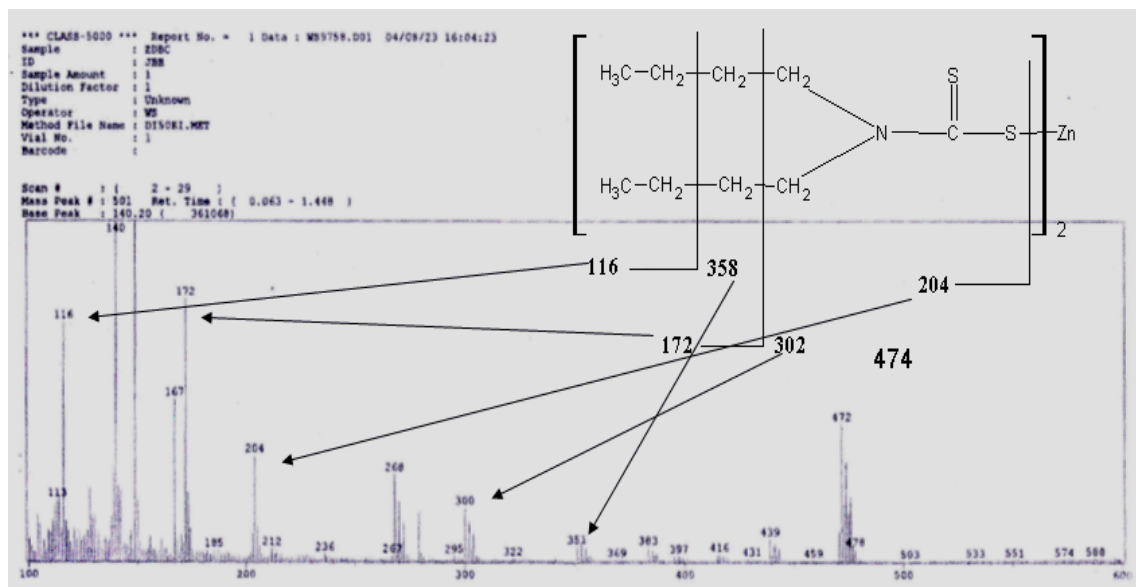
รูป 3.27 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.14 ค่าความถี่ย่านรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ในซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ (CM ⁻¹)
C-H Streching	2960.4
-CH ₂ streching	1496.1
-CH ₃ Streching	1372.3
-C-N-	1225.6
C=S Streching	1093.3

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

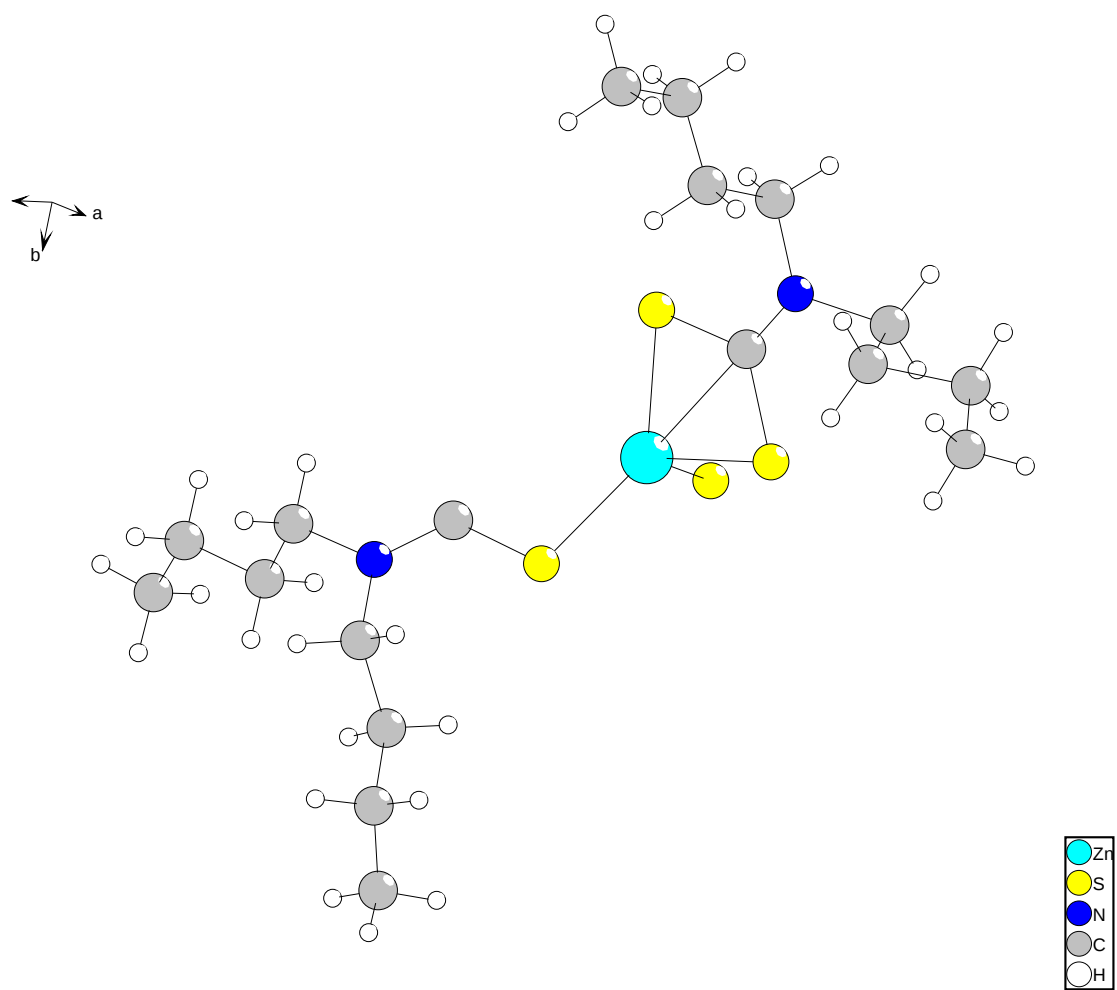
ผลการวิเคราะห์จะพบพีคที่แสดงมวลโมเลกุลของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่ 474 และสามารถทำการวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) ซึ่งแสดงไว้ดัง รูป 3.28



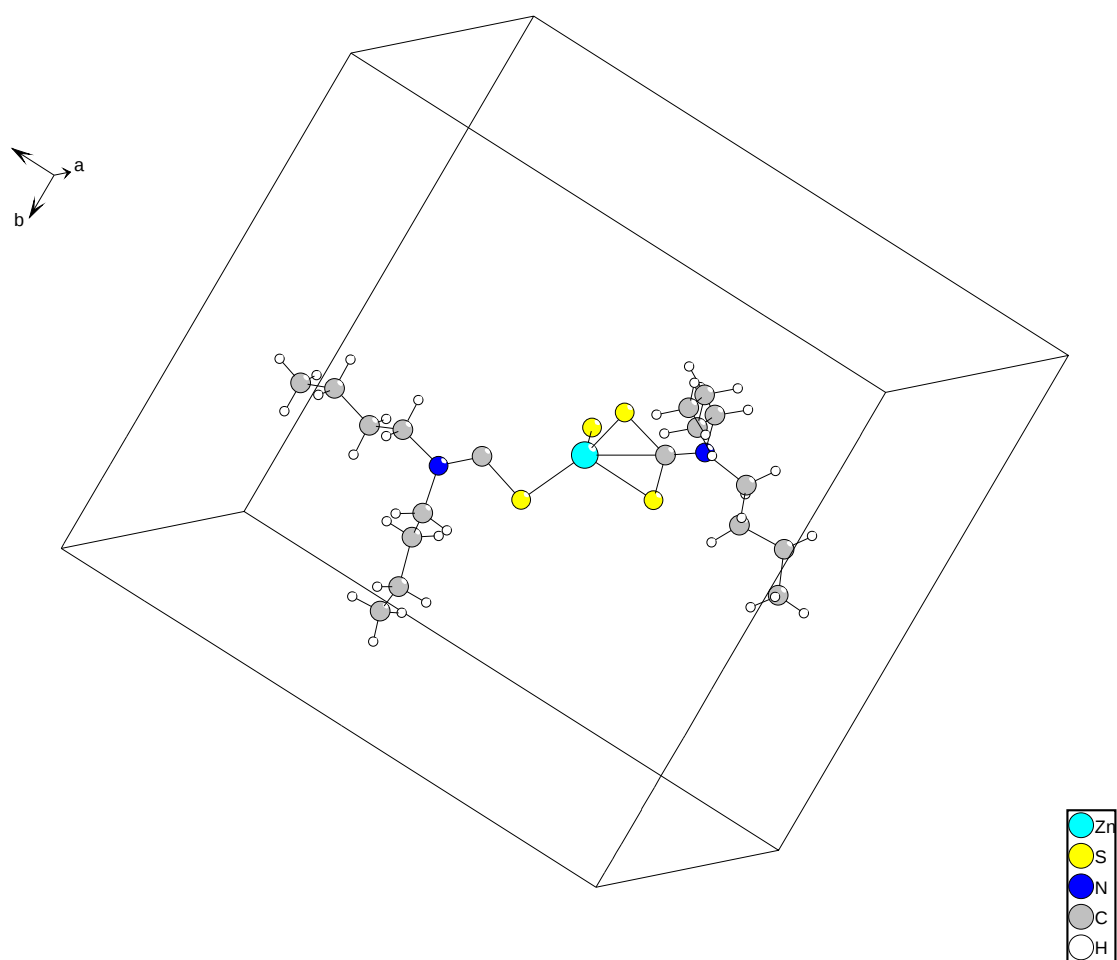
รูป 3.28 Mass spectrum ของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray Crystallography)

เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ เป็นสารที่มีโลหะมา complex จึงได้วิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสาร โดยการเลี้ยวผลึกเดี่ยว และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ได้ผลการวิเคราะห์สูตรโครงสร้างดังแสดงใน รูป 3.29, รูป 3.30 โดยมีข้อมูลของ Crystal Data and Experimental Data แสดงใน ตาราง 3.15



รูป 3.29 โครงสร้าง X-ray ของ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตโดยระบุนิตของอะตอม



รูป 3.30 โครงสร้าง X-ray ของ ซิงค์เตตราฟิไทโธคาร์บาเมต (Packing Diagram)

ตารางที่ 3.15 ข้อมูลของ Crystal Data and Experimental Data

Bibliographic data	
Crystal data	
Formula sum	$\text{Zn}_8 \text{S}_{32} \text{N}_{16} \text{C}_{144} \text{H}_{288}$
Formula weight	3793.20
Crystal system	monoclinic
Space group	$I 1 2/a 1$ (no. 15)
Unit cell dimensions	$a = 16.0853(15) \text{ \AA}$ $b = 17.1152(16) \text{ \AA}$ $c = 18.5867(17) \text{ \AA}$ $\beta = 95.85(1) \text{ deg.}$
Cell volume	$5090.30(374) \text{ \AA}^3$
Density, calculated	1.237 g/cm^3
Pearson code	mI488
Formula type	NO2P4Q18R36
Wyckoff sequence	f^{61}

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å ²)						
Atom	Wyck.	x	y	z	U	
ZN1	8f	0.20367	0.41893	0.40477		
S2	8f	0.13374	0.30358	0.36845		
S3	8f	0.14377	0.53207	0.44333		
S4	8f	0.34613	0.40405	0.44795		
S5	8f	0.19743	0.42101	0.27344		
N1	8f	0.09056	0.54622	0.57165		
C1	8f	0.12693	0.50009	0.52766		
C2	8f	0.06405	0.62533	0.54891		
H2A	8f	0.01825	0.64111	0.57581	-1.2000	
H2B	8f	0.04323	0.62411	0.49807	-1.2000	
N2	8f	0.12771	0.28619	0.22634		
C6	8f	0.07075	0.52162	0.64446		
H6A	8f	0.07693	0.46537	0.64841	-1.2000	
H6B	8f	0.01275	0.53406	0.64932	-1.2000	
C10	8f	0.14947	0.33178	0.28253		
C7	8f	0.12406	0.55885	0.70511		
H7A	8f	0.11736	0.61510	0.70188	-1.2000	
H7B	8f	0.18218	0.54689	0.70030	-1.2000	
C3	8f	0.13325	0.68633	0.56004		
H3A	8f	0.15207	0.69092	0.61113	-1.2000	
H3B	8f	0.18043	0.67044	0.53489	-1.2000	
C11	8f	0.08543	0.21231	0.23279		
H11A	8f	0.10345	0.18879	0.27925	-1.2000	
H11B	8f	0.09982	0.17699	0.19516	-1.2000	
C8	8f	0.10318	0.53213	0.77746		
H8A	8f	0.04499	0.54418	0.78184	-1.2000	
H8B	8f	0.10934	0.47580	0.78007	-1.2000	
C12	8f	-0.01291	0.22535	0.22571		
H12A	8f	-0.02592	0.26170	0.26301	-1.2000	
H12B	8f	-0.02958	0.24964	0.17932	-1.2000	
C15	8f	0.15955	0.30367	0.15041		
H15A	8f	0.21340	0.32966	0.15620	-1.2000	
H15B	8f	0.16467	0.25572	0.12338	-1.2000	
C13	8f	-0.05982	0.15915	0.23122		
H13A	8f	-0.04464	0.13560	0.27820	-1.2000	
H13B	8f	-0.04599	0.12212	0.19477	-1.2000	
C16	8f	0.09571	0.35460	0.11368		
H16A	8f	0.09110	0.40467	0.13740	-1.2000	
H16B	8f	0.04137	0.32987	0.10480	-1.2000	
C9	8f	0.15472	0.56716	0.83933		
H9A	8f	0.13670	0.54772	0.88364	-1.5000	
H9B	8f	0.14872	0.62296	0.83772	-1.5000	
H9C	8f	0.21227	0.55359	0.83691	-1.5000	
C4	8f	0.10038	0.76424	0.53118		
H4A	8f	0.09098	0.76016	0.47894	-1.2000	
H4B	8f	0.04634	0.77268	0.54875	-1.2000	
C14	8f	-0.15201	0.17279	0.22232		
H14A	8f	-0.18056	0.12438	0.22854	-1.5000	
H14B	8f	-0.16832	0.19304	0.17480	-1.5000	
H14C	8f	-0.16642	0.20973	0.25789	-1.5000	
C17	8f	0.14455	0.35893	0.04441		
H17A	8f	0.20393	0.36672	0.05734	-1.2000	
H17B	8f	0.13617	0.31202	0.01529	-1.2000	
C5	8f	0.14726	0.82855	0.54710		
H5A	8f	0.11878	0.87363	0.52605	-1.5000	
H5B	8f	0.20014	0.82294	0.52792	-1.5000	
H5C	8f	0.15620	0.83483	0.59863	-1.5000	
C18	8f	0.10771	0.42462	0.00799		
H18A	8f	0.13226	0.43238	-0.03643	-1.5000	
H18B	8f	0.11710	0.47007	0.03799	-1.5000	
H18C	8f	0.04872	0.41610	-0.00237	-1.5000	

Anisotropic displacement parameters (in Å ²)						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
ZN1	0.07586	0.08578	0.07472	-0.00426	-0.00374	-0.01274
S2	0.07848	0.08834	0.09374	-0.00894	0.00546	-0.01183
S3	0.09191	0.08392	0.06966	0.01262	-0.00486	0.00285
S4	0.07098	0.08563	0.08111	0.00441	0.00598	-0.01070
S5	0.15937	0.13383	0.07253	-0.05360	-0.00049	-0.00861
N1	0.05862	0.09455	0.09142	-0.00263	0.00322	-0.01473
C1	0.05030	0.08589	0.07601	-0.00226	-0.00536	-0.01047
C2	0.07791	0.11468	0.11463	0.02866	0.00272	-0.01917
N2	0.11115	0.12871	0.09317	-0.01822	0.01115	-0.04588
C6	0.08118	0.12439	0.09236	-0.01341	0.02531	-0.01751
C10	0.07389	0.10203	0.08673	-0.00289	0.00345	-0.02675
C7	0.09582	0.09647	0.08820	-0.00216	0.01060	-0.00861
C3	0.13765	0.09579	0.12397	-0.00451	-0.00357	-0.01140
C11	0.09695	0.12216	0.13849	-0.01733	0.00491	-0.05461
C8	0.15222	0.14626	0.08918	-0.00658	0.03107	-0.01483
C12	0.13475	0.16009	0.15288	-0.03700	-0.02369	-0.03170
C15	0.12828	0.18120	0.15905	-0.00476	-0.01913	-0.06842
C13	0.14391	0.18060	0.23024	-0.02009	-0.01442	-0.06920
C16	0.11025	0.29190	0.24818	-0.02544	0.01136	-0.08188
C9	0.25451	0.18103	0.09522	-0.00589	0.00584	-0.01751
C4	0.23796	0.09765	0.26830	0.00995	0.03096	0.00050
C14	0.08879	0.22339	0.24154	-0.02277	0.01077	-0.07846
C17	0.32177	0.50199	0.21713	-0.14302	0.07762	0.02057
C5	0.40531	0.14818	0.34243	0.00352	0.02823	0.07293
C18	0.66886	0.38404	0.40734	-0.08143	0.18654	0.18885

การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล(Zinc mercaptobenzothiazole)

ผลการสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

(Zinc mercaptobenzothiazole , ZMBT) ในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ

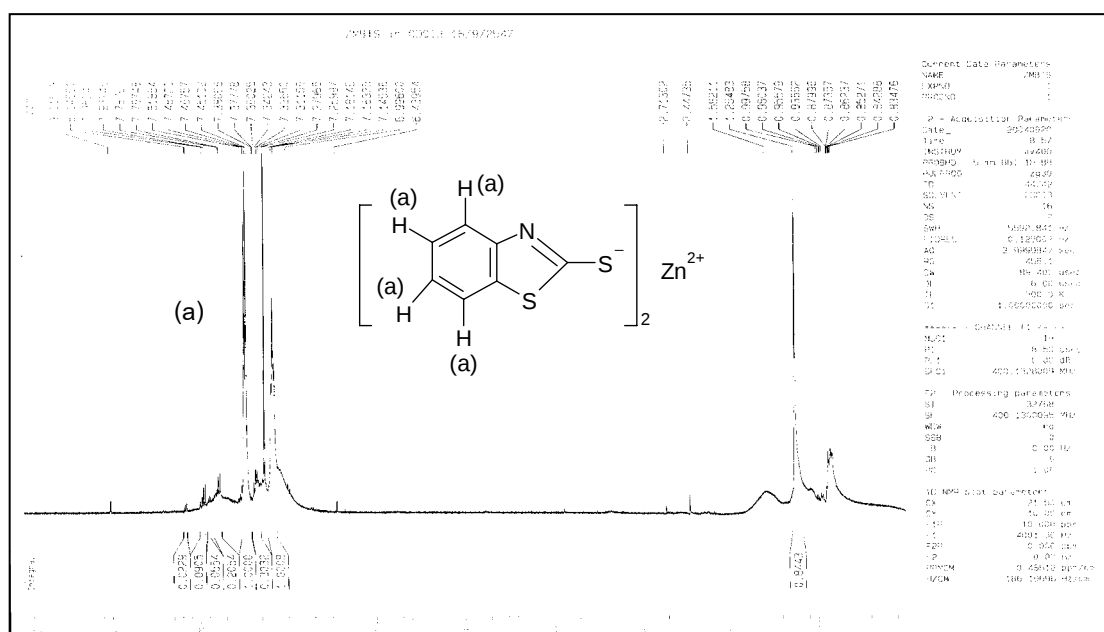
การทดลองสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ได้แสดงอัตราส่วนและสภาวะที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดไว้ใน ตาราง 3.16 จะเห็นได้ว่าการทดลองนี้ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงมาก ถึง 93.33 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าการสังเคราะห์ในอัตราส่วนนี้โดยอาศัยวิธีการวิเคราะห์ดังที่ได้กล่าวมานั้น มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์เป็นอย่างยิ่ง และสามารถทำการขยายขนาดของการทดลอง เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารตัวเร่งต่อไป

ตาราง 3.16 การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอลที่สภาวะต่าง ๆ

การทดลองที่	โมล ของ $C_7H_5NS_2$	โมล ของ ZnO	โมล ของ NH_3	น้ำหนักที่ได้ (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลผลิต
1	0.0178	0.0089	0.7481	3.1538	88.76
2	0.0120	0.0085	0.5985	1.7863	75.00
3	0.0059	0.0059	0.7481	1.0868	90.00
4	0.0121	0.0030	0.5985	1.1085	93.33
5	0.0120	0.0155	0.5985	0.5034	21.66

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์
(Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

จะเกิดสเปกตรัมที่บ่งบอกถึงโปรตอนของ CH ซึ่งเป็น CH ของวงอะโรมาติก โดยจะเกิดพีคเป็น multiplet ดังแสดงใน รูป 3.31



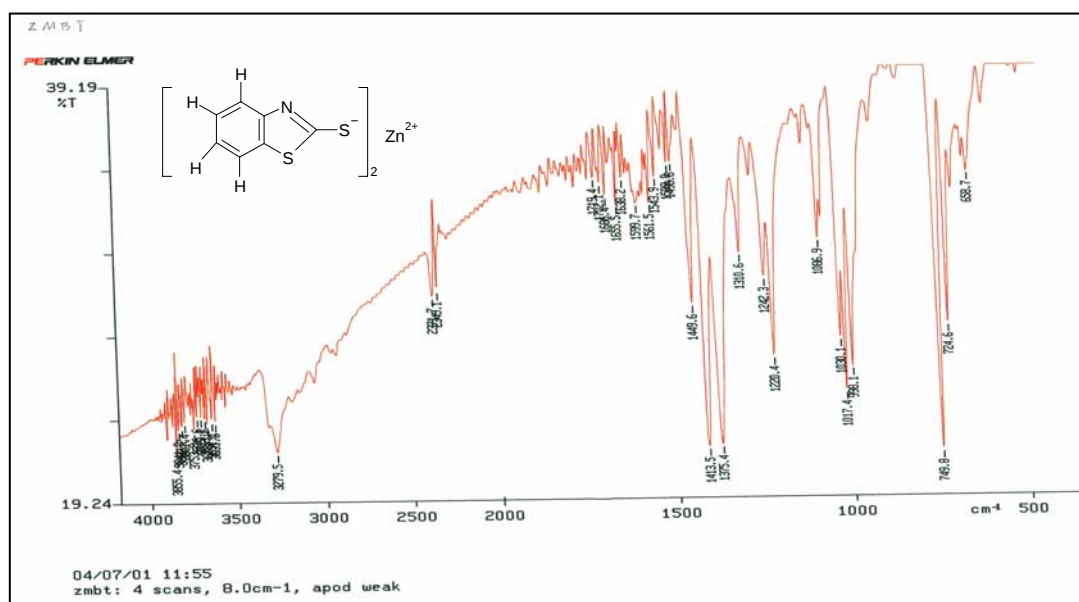
รูป 3.31 1H -NMR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
(Fourier Transform Infrared Spectrometer)

ผลการวิเคราะห์จะปรากฏสเปกตรัมที่เกิดจากการสั่นของโครงสร้างในโมเลกุล เมื่อได้รับรังสีอินฟราเรด ซึ่งได้แสดงไว้ใน ตาราง 3.17 และ รูป 3.32

ตาราง 3.17 ค่าความถี่ย่านรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆในซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ (CM ⁻¹)
CH Aromatic streching	3279.5
C=C Aromatic	1413.5, 1375.4
C-N	1220.4
CH Aromatic out of plane	749.0



FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 3279.5 (S, CH Aromatic streching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1413.5, 1375.4 (S, C=C Aromatic), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1220.4 (S, C-N-), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 749 (S, CH Aromatic out of plane)

รูป 3.32 FT-IR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

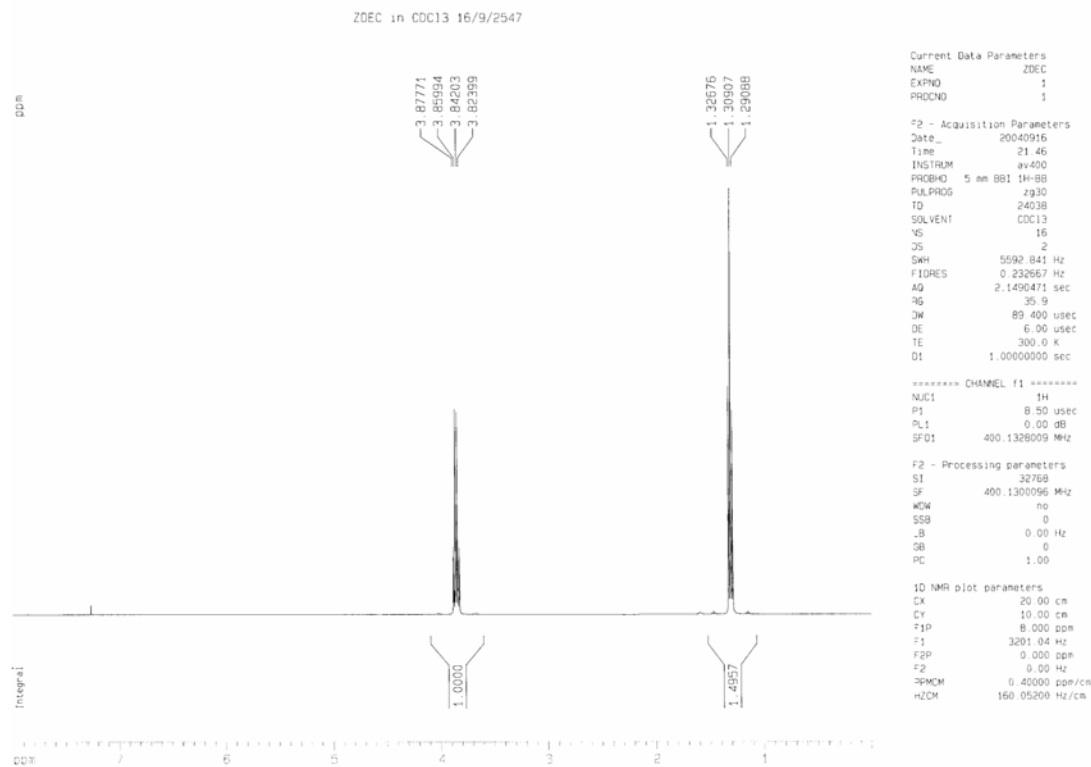
ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray Crystallography)

เนื่องจากไม่สามารถเลี้ยงผลึกเดี่ยวของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอลได้ จึงไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้

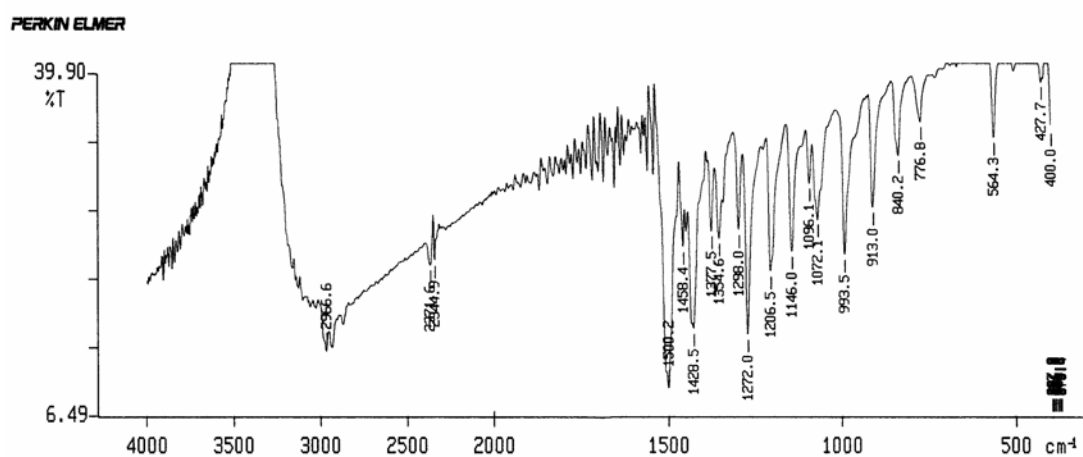
ผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีของสารมาตรฐาน

เป็นการทดสอบโดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีกับสารมาตรฐาน ที่ได้จากบริษัท S.M.CHEMICAL SUPPLES CO., LTD. ดังแสดงในรูป

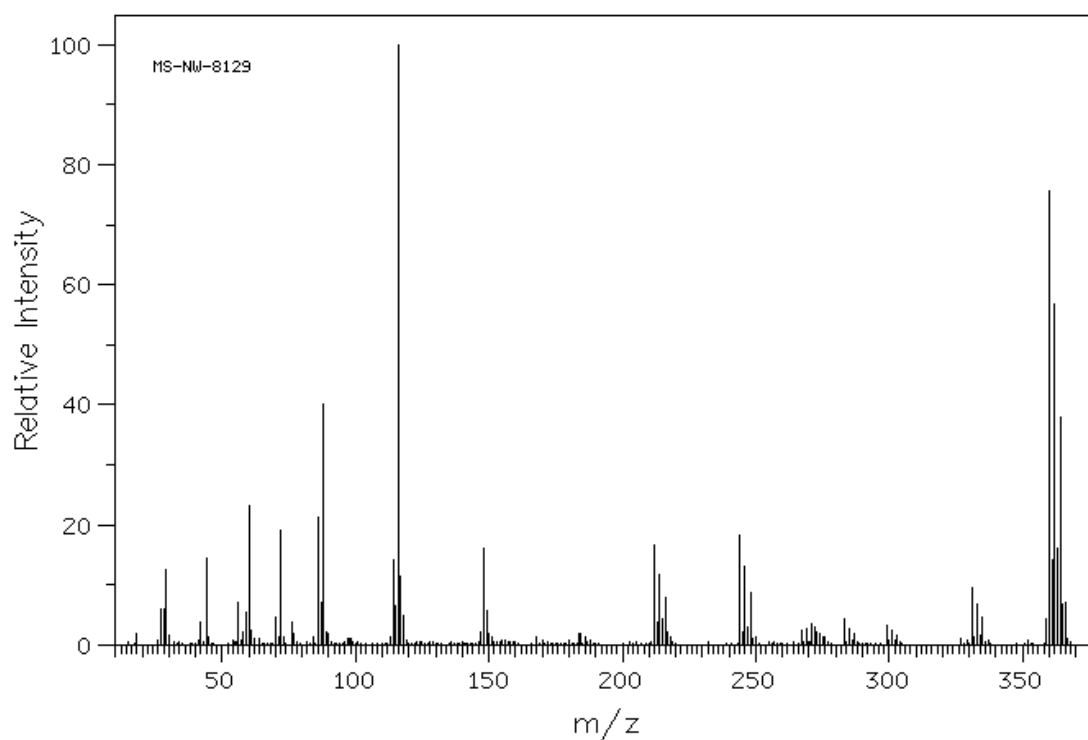
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate)



รูป 3.33 ^1H -NMR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

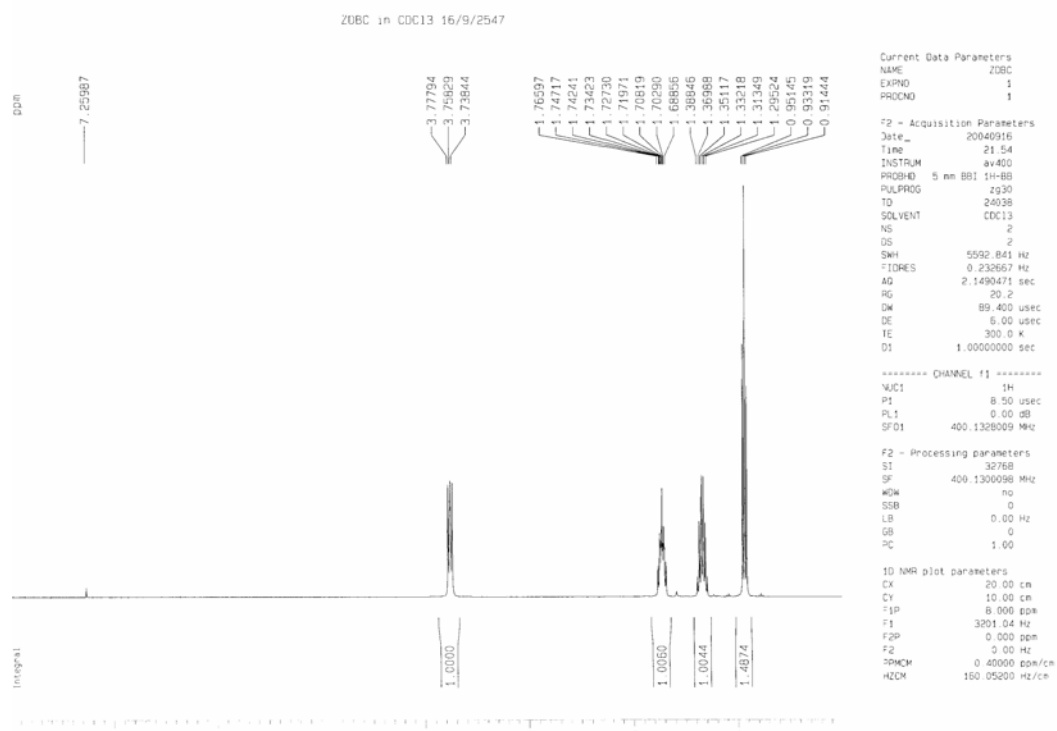


รูป 3.34 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

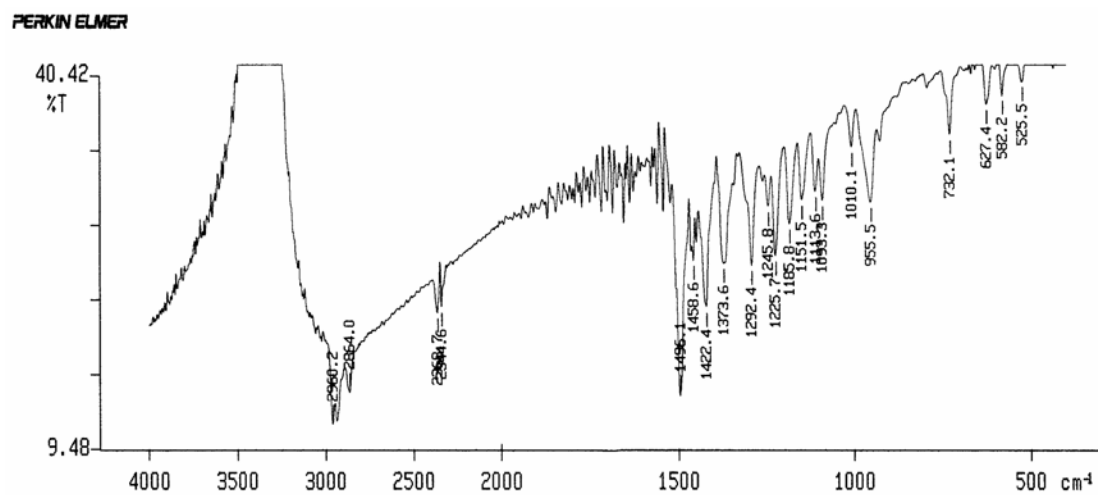


รูป 3.35 Mass spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

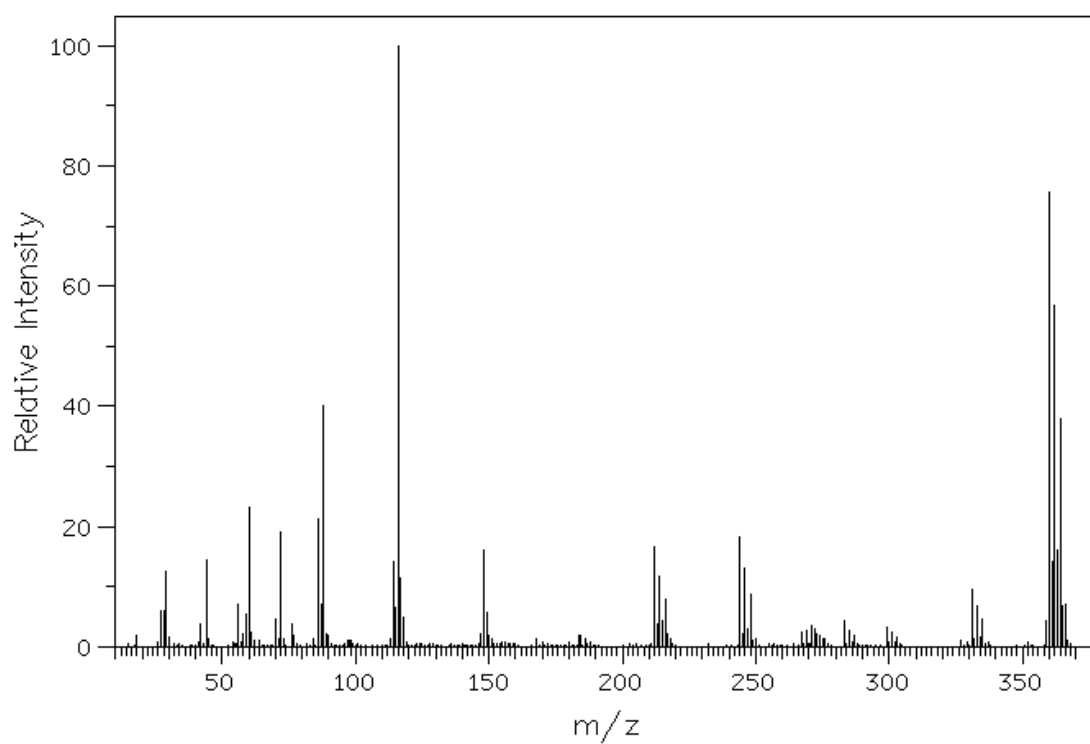
ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibutylthiocarbamate)



รูป 3.36 ^1H -NMR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

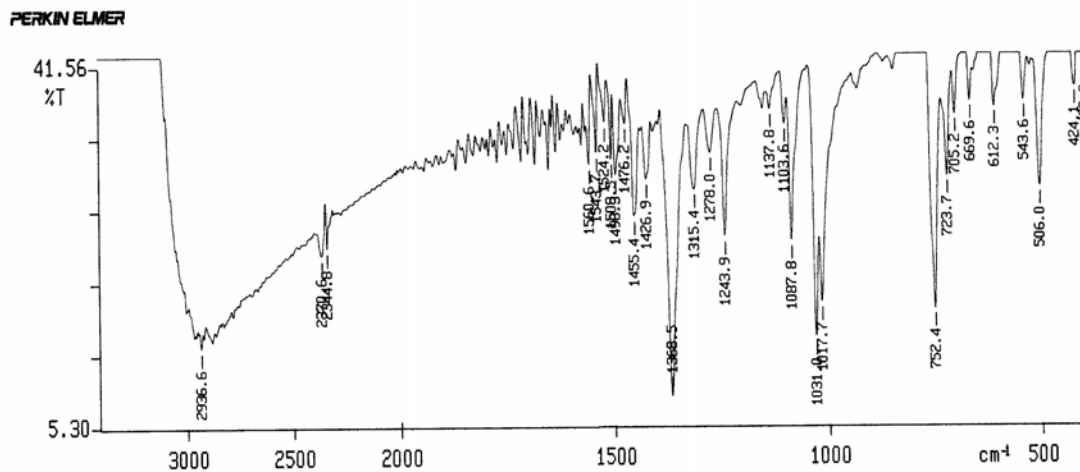


รูป 3.37 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดโทไธคาร์บาเมต

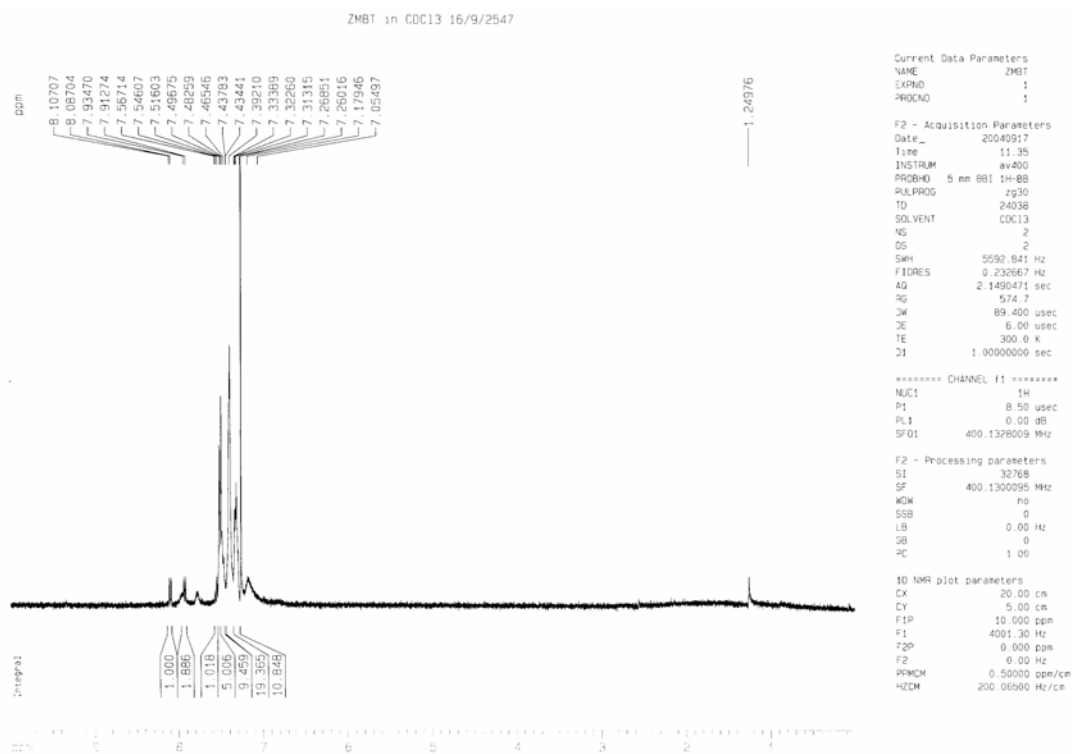


รูป 3.38 Mass spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดโทไธคาร์บาเมต

ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล (Zinc mercaptobenzothiazole)



รูป 3.39 FT-IR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล

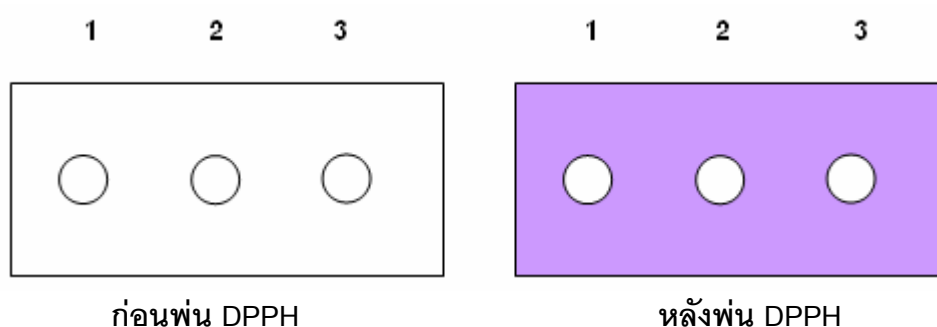


รูป 3.40 ¹H-NMR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล

การทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารที่สังเคราะห์ได้

TLC Screening for Radical Scavengers

เป็นการตรวจสอบคุณภาพเบื้องต้น เพื่อดูว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นตัวใดบ้างมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ ผลการทดลองปรากฏว่า สารที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 3 ตัว มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ โดยทำปฏิกิริยากับ DPPH radical ทำให้สีม่วงของ DPPH หายไป จึงปรากฏการฟอกจางสีบนพื้นซีลิกาเจล บนแผ่น TLC และมองเห็นสี ณ ตำแหน่งนั้นเป็นสีเดิมของสารที่สังเคราะห์ขึ้นก่อนพ่น DPPH ลงไป (แสดงไว้ใน รูป 3.41)



รูป 3.41 ผลการทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระเชิงคุณภาพ

- เมื่อ**
- 1 คือ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต
 - 2 คือ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต
 - 3 คือ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

Spectrophotometric assay

จากผลการทดสอบเชิงคุณภาพ ทำให้ทราบว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 3 ตัว มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ จึงทำการทดสอบสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงใน ตาราง 3.18 – 3.21

ตาราง 3.18 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ของวิตามินอี

Sample	Conc. (ppm)	UV-absorbance (ที่ $\lambda=553.6$ nm)				% radical scavenging	IC ₅₀ (ppm)
		1	2	3	Average		
Control		1.074	1.086	1.080	1.080		20.19
Vitamin E	15.63	0.791	0.771	0.780	0.781	27.72	active
	31.25	0.536	0.530	0.532	0.533	50.68	
	62.50	0.140	0.140	0.140	0.140	87.04	
	125.00	0.128	0.130	0.128	0.129	88.09	
	250.00	0.125	0.126	0.125	0.125	88.40	
	500.00	0.134	0.132	0.132	0.133	87.72	
	1000.00	0.138	0.140	0.140	0.139	87.10	

ตาราง 3.19 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ของซิงค์ไดบิฟทิลไดไทโอคาร์บาเมต

Sample	Conc. (ppm)	UV-absorbance (ที่ $\lambda=552.6$ nm)				% radical scavenging	IC ₅₀ (ppm)
		1	2	3	Average		
Control		1.542	1.546	1.539	1.542		65.71
ZDBC	15.63	1.167	1.132	1.133	1.144	25.83	active
	31.25	1.017	1.037	1.030	1.028	33.35	
	62.50	0.850	0.846	0.846	0.847	45.06	
	125.00	0.485	0.492	0.486	0.488	68.38	
	250.00	0.267	0.267	0.267	0.267	82.69	
	500.00	0.236	0.244	0.243	0.241	84.37	
	1000.00	0.291	0.285	0.284	0.287	81.41	

ตาราง 3.20 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ ของ
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

Sample	Conc. (ppm)	UV-absorbance (ที่ $\lambda=552.6$ nm)				% radical scavenging	IC ₅₀ (ppm)
		1	2	3	Average		
Control		1.522	1.546	1.539	1.536		32.32
ZDEC	15.63	1.004	0.981	0.987	0.991	35.49	active
	31.25	0.803	0.987	0.985	0.925	39.77	
	62.50	0.522	0.507	0.513	0.514	66.53	
	125.00	0.332	0.278	0.284	0.298	80.59	
	250.00	0.327	0.226	0.266	0.273	82.22	
	500.00	0.231	0.227	0.277	0.228	85.13	
	1000.00	0.218	0.220	0.220	0.129	85.72	

ตาราง 3.21 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ ของ
ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

Sample	Conc. (ppm)	UV-absorbance (ที่ $\lambda=552.6$ nm)				% radical scavenging	IC ₅₀ (ppm)
		1	2	3	Average		
Control		1.524	1.530	1.529	1.527		73.70
ZMBT	15.63	1.121	1.118	1.120	1.120	26.66	active
	31.25	1.056	1.056	1.057	1.056	30.81	
	62.50	0.970	0.959	0.977	0.969	36.55	
	125.00	0.663	0.668	0.667	0.666	56.38	
	250.00	0.190	0.232	0.224	0.215	85.90	
	500.00	0.188	0.122	0.120	0.120	92.14	
	1000.00	0.133	0.129	0.130	0.131	91.44	

ผลการตรวจวัดสมบัติเบื้องต้นของการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระนี้ มีหลักพิจารณาดังนี้

IC₅₀ ≤ 100 µg/ml = Active

IC₅₀ > 100 µg/ml = Inactive

3.5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDEC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดเอทิลามีน, คาร์บอนไดซัลไฟด์, ซิงค์คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในปฏิกิริยาจะให้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีปริมาณมากเกินพอ โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ไดเอทิลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด เป็น 0.0951 : 0.0379 : 0.0232 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 4 : 1.6 : 1 โดยโมล โดยลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน โดยได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 97.62 เปอร์เซ็นต์ และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 177 – 180 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคับปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดย CH_3 ที่คับปลิงกับ CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet และ CH_2 ที่คับปลิงกับ CH_3 จะเกิดพีคเป็น quartet ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

$^1\text{H NMR}$ (60 MHz , CDCl_3) δ 1.32 (12H , t , 4- CH_3) , 3.87 (8H , q , 4- CH_2)

จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ เพื่อยืนยันจำนวนคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้างพบว่า มีพีคเกิดขึ้น 3 พีค เนื่องจากโครงสร้างของสารมีความสมมาตรกันจึงเกิดเพียงแค่ 3 พีค ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ stretching ที่ความถี่ประมาณ 1500 และ 2967 cm^{-1} และพบพีคของ $\text{C}=\text{S}$ ที่ความถี่ประมาณ 1200-1100 cm^{-1} ซึ่งตรงกันกับโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2967.4 (S, C-H Stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1501.0 (S, -CH₂ stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1433.8 (S, -CH₃ Stretching), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1206.0 (S, -C-N-), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 1071.9 (S, C=S Stretching)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโทรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นพบว่า ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับค่าน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 362 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 100%

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDBC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต จะใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดเอทิลลามีน คาร์บอนไดซัลไฟด์ ซิงค์คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในปฏิกิริยาจะให้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีปริมาตรมากเกินไป โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ไดเอทิลลามีน ต่อ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ต่อ ซิงค์คลอไรด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด คือการทดลองครั้งที่ 4 ใช้อัตราส่วนโดยโมลเป็น 0.0475 : 0.0338 : 0.0485 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 1 : 0.7 : 1 โดยโมล ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน โดยได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 122.6 เปอร์เซ็นต์ (มี impurity ของสารตั้งต้นที่เหลือบางส่วน จึงทำให้ yield เกิน 100%, จากข้อมูล NMR จะสามารถให้ข้อมูลเฉพาะ resonance peak ของ ¹H และ ¹³C ส่วน Zn และ Cl ที่ปะปนมาไม่เกิด resonance จึงไม่ปรากฏ peak ทำให้เห็นว่าสารที่วิเคราะห์โดยเทคนิค NMR เหมือนจะมีความบริสุทธิ์มาก ซึ่ง impurity อื่นๆที่เจือปน เช่น ZnCl₂ ที่เหลือ ไม่สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้) และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สังเคราะห์ได้ โดยนำสารสังเคราะห์มาตกผลึกซ้ำให้บริสุทธิ์และวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 105 – 108 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทาง สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคัปปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดย CH₃ ที่ คัปปลิงกับ CH₂ จะเกิดพีคเป็น triplet, CH₂ ที่คัปปลิงกับ

CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet และ CH_2 ที่คัปปลิงกับ CH_2 และ CH_3 จะเกิดเป็น multiplet โดยจะเกิดขึ้น 2 พีค ซึ่งตรงกันโครงสร้างของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต สรุปได้ดังนี้

^1H NMR (60 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (6H, t, 2- CH_3), 1.36 (4H, m, 2- CH_2), 1.71 (4H, m, 2- CH_2), 3.77 (4H, t, 2- CH_2)

จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR เพื่อยืนยันจำนวนคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้างพบว่า มีพีคเกิดขึ้น 5 พีค เนื่องจากโครงสร้างของสารมีความสมมาตรกันจึงเกิดเพียงแค่ 5 พีค ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ - CH_2 , - CH_3 stretching ที่ความถี่ประมาณ 1500 และ 2960 cm^{-1} และพบพีคของ $\text{C}=\text{S}$ ที่ความถี่ประมาณ 1200-1100 cm^{-1} สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 2960.4 (S, C-H Streching), $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1496.1 (S, - CH_2 stretching), $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1372.3 (S, - CH_3 Streching), $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1225.6 (S, -C-N-), $\text{V}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1093.3 (S, C=S Streching)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโตรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นพบว่าให้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 474 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 100%

การสังเคราะห์ ZDEC และ ZDBC ซึ่งเป็นสารประกอบไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต มีรายงานการสังเคราะห์มากมาย ดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.8 ซึ่งส่วนมากใช้หลักการเดียวกันคือ การทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเกลือสังกะสี (Zn) กับเกลือของไดแอลคิลไดไทโอคาร์บา

เมต ($\text{Na}_2[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$) ซึ่งได้มาจากปฏิกิริยาระหว่างอนุพันธ์ของเอมีน ซึ่งได้แก่ ไดเอทิลเอมีน (Et_2NH) ไดบูทิลเอมีน (Bu_2NH) ไดโพรพิลเอมีน (Pr_2NH) และ คาร์บอนไดซัลไฟด์

การศึกษาทั้งหมดที่กล่าวมาในหัวข้อ 3.1.8 มีหลักการเดียวกันกับการวิจัยนี้ แต่มีข้อแตกต่างบ้าง คือ อัตราส่วนโดยโมลของสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่างกัน โดยงานวิจัยนี้สามารถหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์สูงสุด และสูงกว่ารายงานที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.8 นอกจากนี้บางรายงานได้ใช้เทคนิคอิเล็กโทรลิซิสกับสังกะสี เพื่อให้เกิดสารปลายทางซึ่งทำให้ขั้นตอนยุ่งยากมากขึ้น และการทำในระดับอุตสาหกรรมจะสิ้นเปลืองเวลา ไฟฟ้า และสารเคมีมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองจากการวิจัยนี้ ซึ่งใช้ ZnCl_2 ที่ราคาถูกกว่า และลดขั้นตอนการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้สารปลายทางให้รวดเร็วที่สุด

อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้ ยังมีปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ นั่นคือ สารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยังต้องซื้อและนำเข้า เหตุผลดังกล่าวจึงเป็นตัวกำหนดต้นทุน เป็นปัญหาที่นักวิจัยต้องหาทางแก้ไขต่อไป เช่น การหาสารตั้งต้นราคาถูกจากธรรมชาติ หรือการสังเคราะห์สารตั้งต้นต้นทุนต่ำเพื่อใช้เอง เป็นต้น

ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (ZMBT)

การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล จะใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ซิงค์ออกไซด์ และแอมโมเนีย โดยในปฏิกิริยาจะให้แอมโมเนียเป็นสารที่มีปริมาณมากเกินไป โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ต่อซิงค์ออกไซด์ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุด คือการทดลองที่ 4 มีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 0.0121 : 0.0030 คิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำจะได้ 1 : 0.25 โดยโมล ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน สำหรับเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 93.33 เปอร์เซ็นต์ และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 295 – 298 องศาเซลเซียส (ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทาง สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคับปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดยเป็นโปรตอนของสารพวกอะโรมาติก จะเกิดพีคเป็น multiplet ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สรุปได้ดังนี้

$^1\text{H NMR}$ (60 MHz , CDCl_3) δ 7.30 (4H , *m* , 4-CH)

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จะเกิดพีคที่เข้มของ C=C aromatic ที่ความถี่ประมาณ 1500 -1400 cm^{-1} และพบพีคของ C-N- aromatic ที่ความถี่ประมาณ 1280-1180 cm^{-1} สรุปได้ดังนี้

FT-IR (KBr): $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 3279.5 (S , CH Aromatic stretching), $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1413.5, 1375.4 (S , C=C Aromatic) , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1220.4 (S , C-N-), $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 749 (S , CH Aromatic out of plane)

การสังเคราะห์ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทอาโซล (Zinc mercaptobenzo- thiazole) นั้นมีไม่มาก ดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.8 โดยการสังเคราะห์สามารถทำโดยนำสารละลายอิมิตัวของเมอร์แคปโตเบนโซไทอาโซล ในสารละลาย 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายเข้มข้น 2.5% ของซิงค์แอซิเตต $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ ได้สารผลิตภัณฑ์ 99.5% อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยจากรายงานดังกล่าว ได้นำสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ผสมกับยางธรรมชาติและทำปฏิกิริยาคัลคาไนซ์ที่ 140 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า สารตัวเร่งสลายตัวให้สารตั้งต้น เมอร์แคปโตเบนโซไทอาโซล จำนวนหนึ่ง

การศึกษานี้ มีข้อแตกต่างเรื่องการใช้สารตั้งต้นในการทดลองที่ต่างกัน โดยได้เลือกใช้สารที่มีราคาถูกและมีความไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า และได้หาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำ ให้ได้ผลิตภัณฑ์สูงมากกว่า 90 % ที่สำคัญ สารตัวเร่งที่ได้พบว่ามีประสิทธิภาพมากกว่าในการใช้เป็นสารตัวเร่งในยาง

การศึกษานี้ ยังมีปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ เช่น สารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยังต้องซื้อและนำเข้า เหตุผลดังกล่าวจึงเป็นตัวกำหนดต้นทุน เป็นเป็นปัญหาที่นักวิจัยต้องหาทางแก้ไขต่อไป เช่นการหาสารตั้งต้นราคาถูกจากธรรมชาติ หรือการสังเคราะห์สารตั้งต้นต้นทุนต่ำเพื่อใช้เอง เป็นต้น

การทำปฏิกิริยาในระดับอุตสาหกรรม จะสามารถลดต้นทุนได้ เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ต้องสั่งซื้อใน Scale ที่ใหญ่ ซึ่งราคาถูกกว่า Lab grade อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองการสังเคราะห์พบว่า อัตราส่วนโดยโมลที่ทำให้ได้สภาวะที่ให้ผลผลิตสูงสุดของการสังเคราะห์สารทั้งสามตัวจากผลการทดลองนี้ จะส่งผลดีในการลดต้นทุน หากต้องทำในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

การทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระของสารที่สังเคราะห์

จากผลการทดสอบสมบัติการต้านอนุมูลอิสระทั้งแบบคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ของสารที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสามชนิด การวิเคราะห์เชิงคุณภาพวิเคราะห์พบว่า สารทั้งสามชนิดมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ โดยเกิดการฟอกจากสีของ DPPH และการวิเคราะห์เชิงปริมาณวิเคราะห์วัดเป็นค่า IC_{50} พบว่า

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต มีค่า IC_{50} เป็น 32.32

ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต มีค่า IC_{50} เป็น 65.71

ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล มีค่า IC_{50} เป็น 73.70

โดยที่ค่า IC_{50} หมายถึง ค่าความเข้มข้นของสารที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของ DPPH ลดลงห้าสิบเปอร์เซ็นต์

ซึ่งจากค่า IC_{50} ทำให้ทราบว่าสารทั้งสามชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นถือว่าสามารถต้านอนุมูลอิสระได้เพราะว่า ค่า IC_{50} มีค่าต่ำกว่า 100

การที่สารมีสมบัติการต้านอนุมูลอิสระจะส่งผลดีต่ออย่างพารา เพราะว่าสารเหล่านี้จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้อย่างพาราเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจน ส่งผลให้อย่างพาราที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์สามารถเก็บไว้ได้นาน คงคุณภาพไว้ได้นาน

3.6 ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณหาจำนวนโมลของซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)

ซิงค์คลอไรด์ มา 3.3250 กรัม

ซิงค์คลอไรด์ มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 95 เปอร์เซ็นต์

จะมี ซิงค์คลอไรด์อยู่ $(95 / 100) \times 3.3250 = 3.1588$ กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ ซิงค์คลอไรด์ เท่ากับ 136.29 กรัมต่อโมล

จำนวนโมลของซิงค์คลอไรด์ = น้ำหนัก (กรัม) / น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)

= 3.1588 กรัม / 136.29 กรัมต่อโมล

= 0.0232 โมล

2. การคำนวณหาจำนวนโมลของไดเอทิลามีน (Et_2NH)

ตวง ไดเอทิลามีน มา 10.00 มิลลิลิตร

ไดเอทิลามีน มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 98 เปอร์เซ็นต์

จะมี ไดเอทิลามีน เป็น $(98 / 100) \times 10 = 9.80$ มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของไดเอทิลามีน เท่ากับ 0.71 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

น้ำหนักโมเลกุลของ ไดเอทิลามีน เท่ากับ 73.14 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของไดเอทิลามีน} &= (\text{ความหนาแน่น} \times \text{ปริมาตร}) / \text{น้ำหนักโมเลกุล} \\ &= (0.71 \times 9.80) / 73.14 \\ &= 0.0951 \text{ โมล}\end{aligned}$$

3. การคำนวณหาจำนวนโมลของคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂)

ตวง คาร์บอนไดซัลไฟด์ มา 2.30 มิลลิลิตร

คาร์บอนไดซัลไฟด์ มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 99.50 เปอร์เซ็นต์

จะมี คาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็น $(99.50 / 100) \times 2.30 = 2.29$ มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของคาร์บอนไดซัลไฟด์ เท่ากับ 1.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

น้ำหนักโมเลกุลของ คาร์บอนไดซัลไฟด์ เท่ากับ 76.13 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของคาร์บอนไดซัลไฟด์} &= (\text{ความหนาแน่น} \times \text{ปริมาตร}) / \text{น้ำหนักโมเลกุล} \\ &= (1.26 \times 2.29) / 76.13 \\ &= 0.0379 \text{ โมล}\end{aligned}$$

4. การคำนวณหาจำนวนโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

ชั่ง โซเดียมไฮดรอกไซด์ มา 10.2041 กรัม

โซเดียมไฮดรอกไซด์ มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 98 เปอร์เซ็นต์

จะมี โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็น $(98 / 100) \times 10.2041 = 10.0000$ กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 40 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์} &= \text{น้ำหนัก (กรัม)} / \text{น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)} \\ &= 10.0000 / 40 \\ &= 0.2500 \text{ โมล}\end{aligned}$$

5. การคำนวณหาจำนวนโมลของไดบิวทิลามีน (Bu₂NH)

ตวง ไดบิวทิลามีน มา 8.16 มิลลิลิตร

ไดบิวทิลามีน เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 98 เปอร์เซ็นต์

จะมี ไดบิวทิลามีน เป็น $(98 / 100) \times 8.16 = 8.00$ มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของไดบิวทิลามีน เท่ากับ 0.767 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

น้ำหนักโมเลกุลของ ไดบิวทิลามีน เท่ากับ 129 กรัมต่อโมล

$$\text{จำนวนโมลของไดบิวทิลามีน} = (\text{ความหนาแน่น} \times \text{ปริมาตร}) / \text{น้ำหนักโมเลกุล}$$

$$= (0.767 \times 8.00) / 129$$

$$= 0.0475 \text{ โมล}$$

6. การคำนวณหาจำนวนโมลของเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ($C_7H_5NS_2$)

ซึ่ง เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล มา 2.0615 กรัม

เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 98 เปอร์เซ็นต์

จะมี เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล เป็น $(98 / 100) \times 2.0615 = 2.0203$ กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล เท่ากับ 167.25 กรัมต่อโมล

$$\text{จำนวนโมลของเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล} = \text{น้ำหนัก (กรัม)} / \text{น้ำหนักโมเลกุล}$$

$$= 2.0203 / 167.25$$

$$= 0.0121 \text{ โมล}$$

7. การคำนวณหาจำนวนโมลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ซึ่ง ซิงค์ออกไซด์ มา 0.2457 กรัม

ซิงค์ออกไซด์ มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 99 เปอร์เซ็นต์

จะมี ซิงค์ออกไซด์ เป็น $(99 / 100) \times 0.2457 = 0.2432$ กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ ซิงค์ออกไซด์ เท่ากับ 81.37 กรัมต่อโมล

$$\text{จำนวนโมลของซิงค์ออกไซด์} = \text{น้ำหนัก (กรัม)} / \text{น้ำหนักโมเลกุล(กรัมต่อโมล)}$$

$$= 0.2432 / 81.37$$

$$= 0.0030 \text{ โมล}$$

8. การคำนวณหาจำนวนโมลของแอมโมเนีย (NH_3)

ดวง แอมโมเนีย มา 40.00 มิลลิลิตร

แอมโมเนีย มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ เป็น 28 เปอร์เซ็นต์

จะมี แอมโมเนีย เป็น $(28 / 100) \times 40.00 = 11.20$ มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของแอมโมเนีย เท่ากับ 0.91 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

น้ำหนักโมเลกุลของ แอมโมเนีย เท่ากับ 17.03 กรัมต่อโมล

$$\text{จำนวนโมลของแอมโมเนีย} = (\text{ความหนาแน่น} \times \text{ปริมาตร}) / \text{น้ำหนักโมเลกุล}$$

$$= (0.91 \times 11.20) / 17.03$$

$$= 0.5985 \text{ โมล}$$

9. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDEC)

ตัวอย่างการทดลองที่ 1

ในการทดลอง

สารกำหนดปริมาณ คือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

น้ำหนักของ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ที่สังเคราะห์ได้ เป็น 6.7300 กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็น 364 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต} &= \text{น้ำหนัก} / \text{น้ำหนักโมเลกุล} \\ &= 6.7300 / 364 \\ &= 0.0185 \text{ โมล}\end{aligned}$$

ในปฏิกิริยา

คาร์บอนไดซัลไฟด์ 2 โมล เกิด ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต 1 โมล

ถ้ามีคาร์บอนไดซัลไฟด์ 0.0379 โมล

$$\begin{aligned}\text{จะเกิดซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต} &= (1 / 2) \times 0.0379 \\ &= 0.01895 \text{ โมล}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิต} &= (\text{จำนวนโมลที่สังเคราะห์ได้} / \text{จำนวนโมลที่คำนวณได้}) \times 100 \\ &= (0.0185 / 0.01895) \times 100 \\ &= 97.62 \text{ เปอร์เซ็นต์}\end{aligned}$$

10. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDBC)

ตัวอย่างการทดลองที่ 4

ในการทดลอง

สารกำหนดปริมาณ คือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

น้ำหนักของ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต ที่สังเคราะห์ได้ เป็น 11.0303 กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็น 474 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของ ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต} &= \text{น้ำหนัก} / \text{น้ำหนักโมเลกุล} \\ &= 11.0303 / 474 \\ &= 0.0233 \text{ โมล}\end{aligned}$$

ในปฏิกิริยา

คาร์บอนไดซัลไฟด์ 2 โมล เกิด ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต 1 โมล

ถ้ามีคาร์บอนไดซัลไฟด์ 0.038 โมล

$$\begin{aligned}\text{จะเกิดซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต} &= (1 / 2) \times 0.038 \\ &= 0.019 \text{ โมล}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิต} &= (\text{จำนวนโมลที่สังเคราะห์ได้} / \text{จำนวนโมลที่คำนวณได้}) \times 100 \\ &= (0.0233 / 0.019) \times 100 \\ &= 122.6 \text{ เปอร์เซ็นต์ (มี impurity ของสารตั้งต้น จึงทำให้ yield เกิน} \\ &\quad 100\%) \end{aligned}$$

11. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล (ZMBT)

ตัวอย่างการทดลองที่ 4

ในการทดลอง

สารกำหนดปริมาณ คือ ซิงค์ออกไซด์

น้ำหนักของ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ที่สังเคราะห์ได้ เป็น 1.1085 กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล เป็น 398 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของ ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล} &= \text{น้ำหนัก} / \text{น้ำหนักโมเลกุล} \\ &= 1.1085 / 398 \\ &= 0.0028 \text{ โมล}\end{aligned}$$

ในปฏิกิริยา

ซิงค์ออกไซด์ 1 โมล เกิด ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล 1 โมล

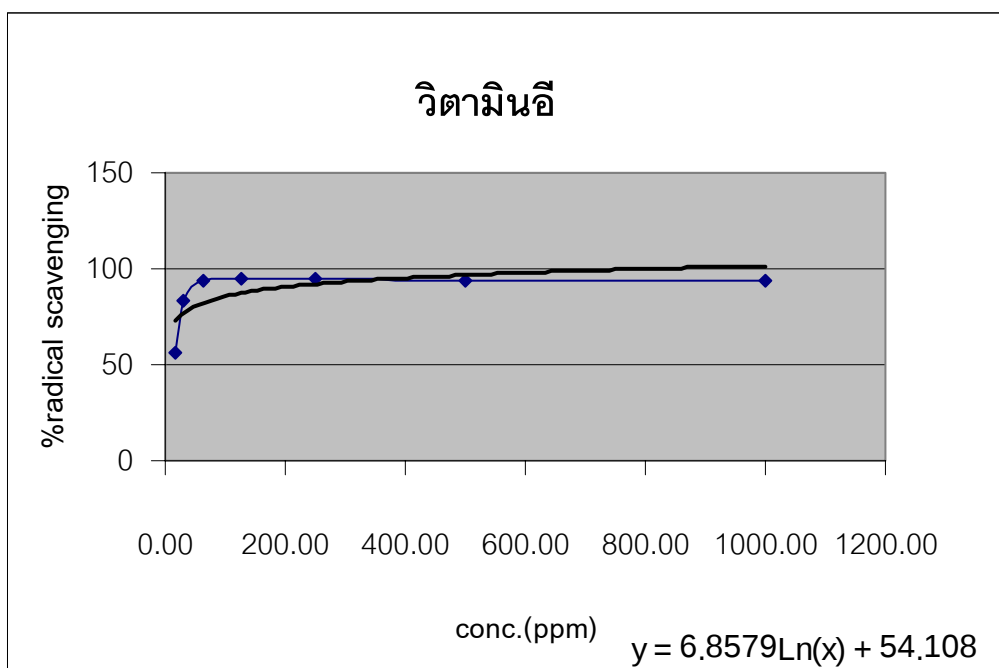
ถ้ามีซิงค์ออกไซด์ 0.0030 โมล

$$\begin{aligned}\text{จะเกิดซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล} &= (1 / 1) \times 0.0030 \\ &= 0.0030 \text{ โมล}\end{aligned}$$

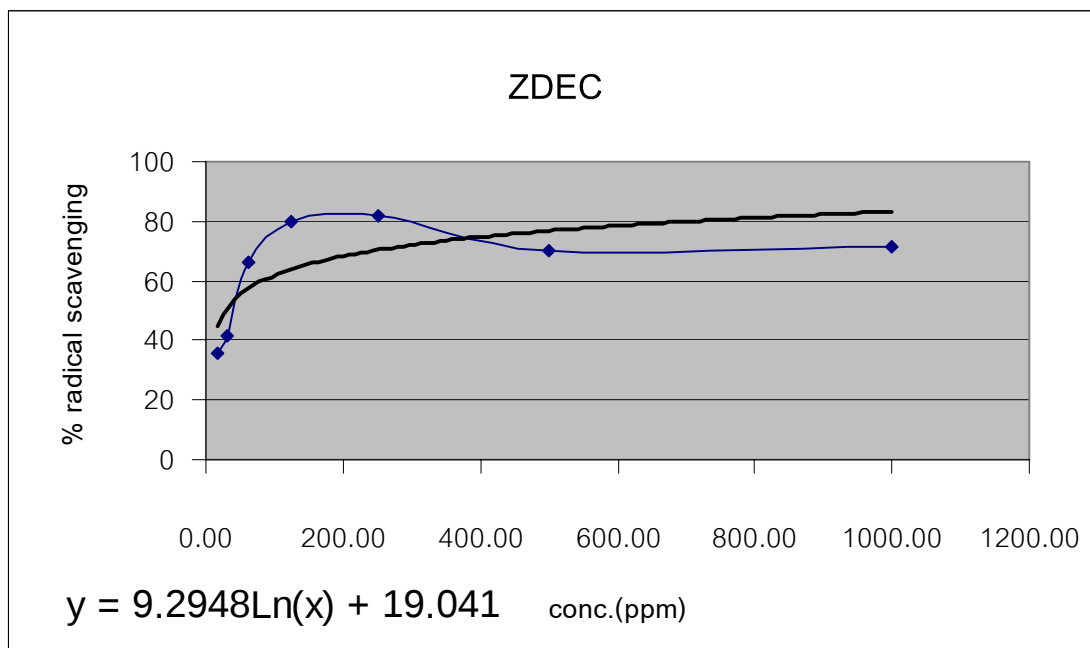
$$\begin{aligned}\text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิต} &= (\text{จำนวนโมลที่สังเคราะห์ได้} / \text{จำนวนโมลที่คำนวณได้}) \times 100 \\ &= (0.0028 / 0.0030) \times 100 \\ &= 93.33 \text{ เปอร์เซ็นต์}\end{aligned}$$

3.7 วิธีพล็อตกราฟเพื่อหาค่า IC_{50}

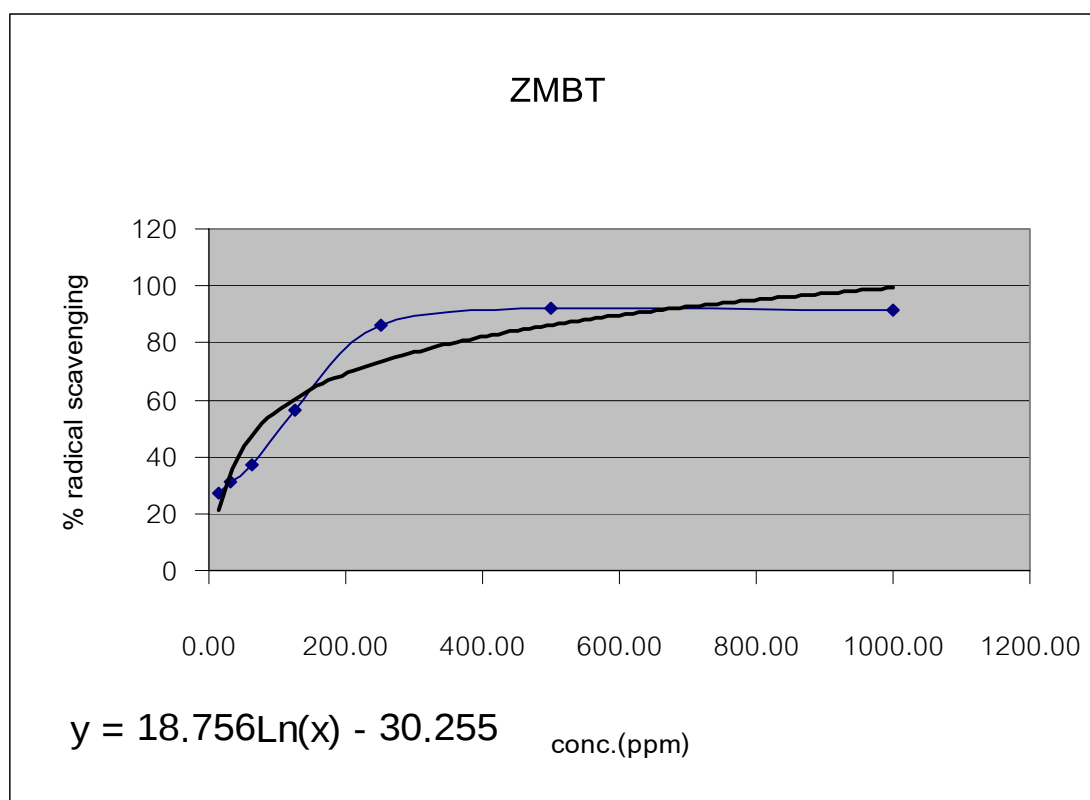
1. เปิดโปรแกรม excel
2. นำค่าความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การยับยั้งเดิมใน column
3. เมื่อเติมครบ ให้ลากเป็นกรอบดำกับตัวเลขทั้งหมด แล้วคลิกที่รูปกราฟแท่งทางขวามือบน
4. จะปรากฏ chart wizard-step 1 of 4 ให้คลิกที่ XY (scatter) ดูกรอบทางขวา เลือกกราฟรูปที่ 2 คลิก next จะปรากฏ chart wizard-step 2 of 4 คลิก next
5. จะเข้าสู่ chart wizard-step 3 of 4 พิมพ์ chart title เช่น Vitamin E พิมพ์ value (X) axis และ value (Y) axis จากนั้นคลิกที่ next
6. จะเข้าสู่ chart wizard-step 4 of 4 คลิก finish จะได้รูปกราฟ
7. คลิกที่จุดบนเส้นกราฟ จะปรากฏจุดสี่เหลี่ยมให้คลิกขวาที่จุดสี่เหลี่ยม แล้วคลิกที่ add trend line
8. คลิกที่ Logarithmic คลิกที่ Options คลิก เครื่องหมายถูกที่ Display equation on chart คลิก OK
9. จะได้กราฟพร้อมสมการ ซึ่งสามารถใช้ในการคำนวณหาค่า IC_{50} ดังรูป 3.42 – 3.45



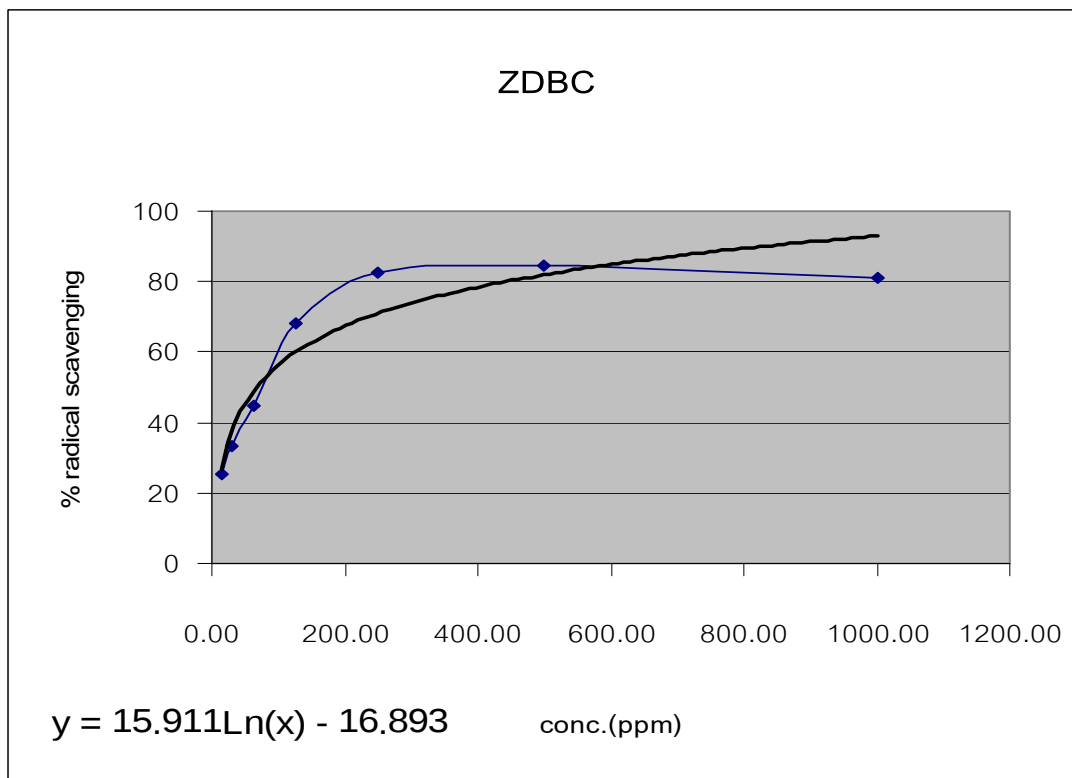
รูป 3.42 กราฟการหาค่า IC_{50} ของวิตามิน อี



รูป 3.43 กราฟการหาค่า IC_{50} ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต



รูป 3.44 กราฟการหาค่า IC_{50} ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต



รูป 3.45 กราฟการหาค่า IC_{50} ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

ส่วนที่ 2 การทดลองด้านการทดสอบคุณสมบัติของยาง (การทดสอบคุณสมบัติ Vulcanization ของสารเคมีที่สังเคราะห์ได้ กับยางธรรมชาติและสมบัติเชิงกลต่างๆ เปรียบเทียบกับสารนำเข้าจากบริษัท)

3.8 การทดลอง

เตรียมยาง Vulcanized โดยดำเนินการตามวิธีต่อไปนี้

การเตรียม 10% Casein solution

อัตราส่วนของสารเคมี

	น้ำหนัก (กรัม)
- casein (30 mesh)	10
- Ammonia (26 degree Baume)	5.0
- น้ำ	85

วิธีการ

ใส่ casein ลงในน้ำร้อนให้พองตัว พร้อมกับกวน 15 นาที แล้วค่อย ๆ เทสารละลายแอมโมเนียลงไป พร้อมกับกวนอีก 10 นาที

หมายเหตุ casein คือ หางนม มีการบูดได้ จะต้องเตรียมใหม่ทุกครั้ง

การเตรียมตัวเร่ง dispersion (50%)

อัตราส่วนของสารเคมี

	น้ำหนัก (กรัม)
- สารตัวเร่ง	50.0
- Bentonite	0.5
- Dispersing agent	1.5
- น้ำ	48.0

วิธีการ

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 1/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง Lab scale Ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เครื่อง Ball mill แสดงใน รูป 3.46



รูป 3.46 Lab Scale Ball Mill (Model 33B, Lortone, inc.)

การเตรียม กำมะถัน Dispersion (50%)

อัตราส่วนของสารเคมี

	น้ำหนัก (กรัม)
- กำมะถัน	50.0
- 10% Casein	30.0
- Bentonite clay	1.0
- Dispersing agent	1.0
- น้ำ	18.0

วิธีการ

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 1/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง Lab scale Ball mill เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

การเตรียม ZnO dispersion (50%)

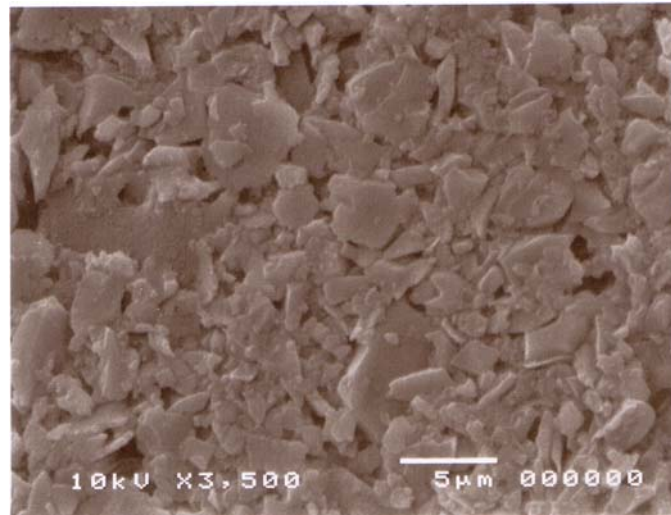
อัตราส่วนของสารเคมี

	น้ำหนัก (กรัม)
- Zinc Oxide	50.0
- Bentonite caly	1.0
- Dispersing agent	1.0
- น้ำ	48.0

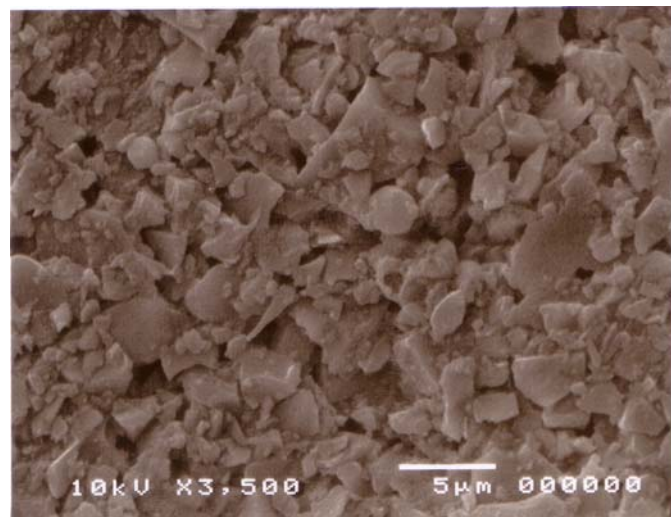
วิธีการ

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 1/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง Lab scale Ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

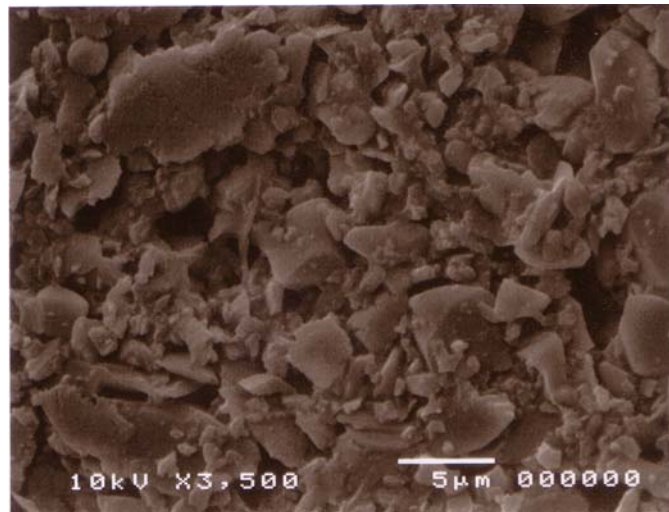
จากนั้นทำการเช็คขนาดอนุภาค ($\leq 5 \mu\text{m}$) โดยใช้กล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (SEM mode) โดยตัวอย่างสารผสมที่อยู่ในรูปที่เปียกน้ำ ต้องทำให้แห้งทุกครั้ง ก่อนการเช็คขนาดอนุภาค ภาพตัวอย่างอนุภาคของสารผสมแสดงใน รูป 3.47 – 3.49



รูป 3.47 ตัวอย่าง SEM ของ ZDEC dispersion (50%)



รูป 3.48 ตัวอย่าง SEM ของ ZDBC dispersion (50%)



รูป 3.49 ตัวอย่าง SEM ของ ZMBT dispersion (50%)

การเตรียมยาง Vulcanized

สูตรการเตรียมยาง

สารเคมี	แห้ง (g)	เปียก (g)
1. น้ำยางข้น 60%	100	166.7
2. KOH 10% w/v	0.5	5.0
3. กำมะถัน 50%	1.0	2.0
4. สารตัวเร่ง 50%	0.75	1.5
5. antioxidant 50%	1.0	2.0
6. ZnO 50%	1.0	2.0

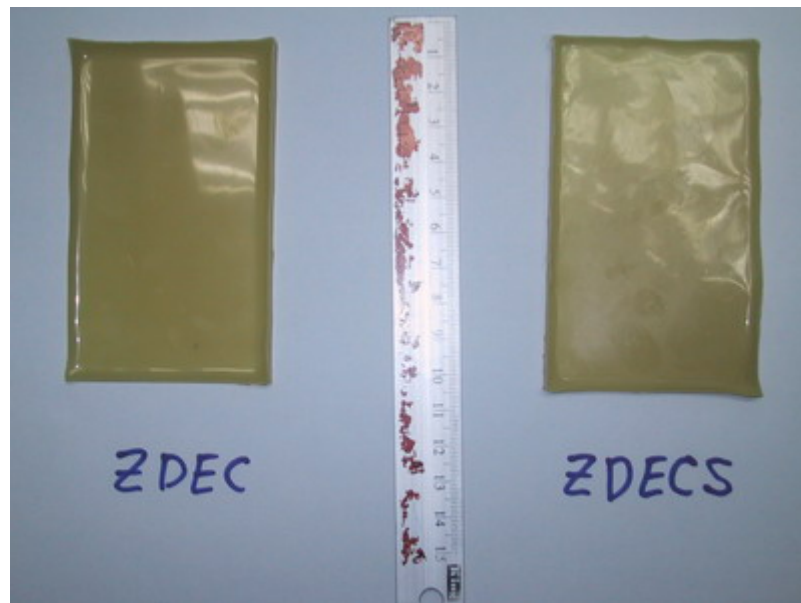
วิธีการ

ชั่งสารทั้งหมดในสูตร จากนั้นนำมาทวนให้เข้ากันด้วย Stirrer แบบก้าน เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยทดสอบยางที่ผสม โดยทำการทดสอบกับคลอโรฟอร์ม*

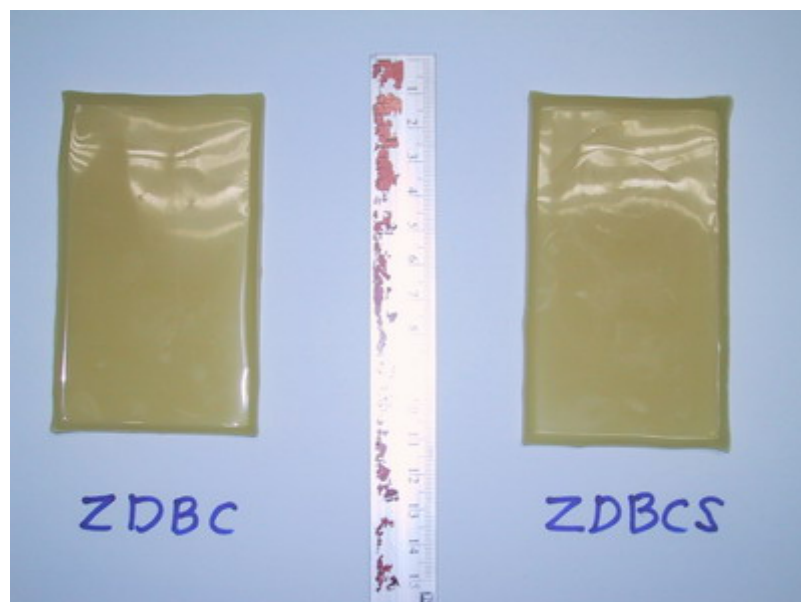
* วิธีการทดสอบ Chloroform test

- ผสมน้ำยางกับคลอโรฟอร์มในปริมาณเท่า ๆ กัน ทวนจนจับตัวเป็นก้อน
- จัดเกรดก้อนยางดังนี้
- 1 (ไม่บ่ม ถึง บ่ม 1 วันที่อุณหภูมิห้อง) ก้อนยางเหนียว เมื่อยืดออกเป็นใย ถือว่ายังใช้ไม่ได้
- 2 (บ่ม 2-4 วัน) ก้อนยางติดกันน้อย ยืดออกน้อย เมื่อดึงจะขาด ถือว่าใช้ได้
- 3 (บ่ม 5-7 วัน) ก้อนยางไม่เหนียว ขาดออกจากกันได้ง่าย ถือว่าใช้ได้
- 4 (บ่ม 8 วันขึ้นไป) ก้อนยางเป็นผงร่วน ถือว่าใช้ไม่ได้

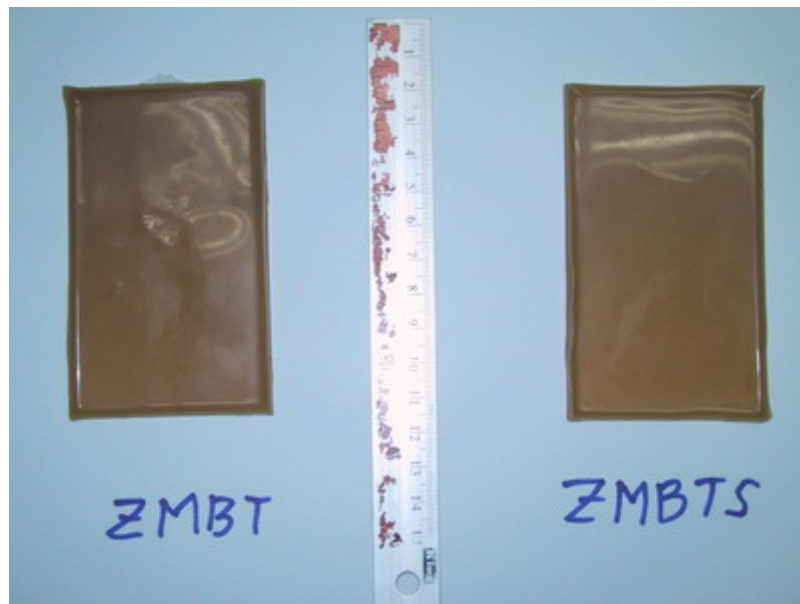
จากนั้น นำยางที่เตรียมได้ เทใส่แบบกระจกขนาด 9 x 5 cm หนา 1 mm นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C 24 ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 110 °C อบต่อเป็นเวลา 30 min จะได้ตัวอย่างยาง ตัวอย่าง ดัง รูป 3.50, 3.51, 3.52



รูป 3.50 แสดงตัวอย่างยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDEC, ด้านซ้ายคือ ZDEC ที่สังเคราะห์เอง ด้านขวาคือ ZDEC ที่นำเข้าจากบริษัท



รูป 3.51 แสดงตัวอย่างยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDBC, ด้านซ้ายคือ ZDBC ที่สังเคราะห์เอง ด้านขวาคือ ZDBC ที่นำเข้าจากบริษัท



รูป 3.52 แสดงตัวอย่างยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZMBT, ด้านซ้ายคือ ZMBT ที่สังเคราะห์เอง ด้านขวาคือ ZMBT ที่นำเข้าจากบริษัท

จากนั้น นำยางที่เตรียมได้ มาทดสอบสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

การหาค่า Total Cross link density โดยพิจารณาจาก Swelling Ratio

การหาค่า Swelling Ratio

- ตัดตัวอย่างยางให้มีขนาด 1 x 1 เซนติเมตร
- นำยางที่ได้มาแช่ใน toluene เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง
- ทำการคำนวณหาค่า Swelling Ratio สามารถหาได้จากสูตรดังนี้ (Ref : Jeannine E. Elliott และคณะ)

$$Q = 1 + \left(\frac{W_s}{W_d} - 1 \right) \frac{P_p}{P_w}$$

เมื่อ Q คือ Swelling Ratio

W_s คือ Swelling weights of polymer

W_d คือ Dry weights of polymer

P_p คือ Density of polymer

P_w คือ Density of toluene

จากนั้นให้เตรียมตัวอย่างยาง เพื่อนำมาแช่ในสารละลาย toluene ซึ่งได้ค่าตัวเลขแสดงสมบัติทางกายภาพก่อนและหลังการทดลองดังแสดงในตาราง 3.22 – 3.23

ตาราง 3.22 แสดงสมบัติทางกายภาพของยางก่อนแช่ในสารละลาย toluene

ก่อนการทดลอง					
ยาง vulcanized ที่ใช้สาร ตัวเร่งต่าง ๆ	กว้าง (cm)	ยาว (cm)	พื้นที่ (cm ²)	สูง (cm)	ปริมาตร (cm ³)
ZDEC	1	1	1	0.10	0.10
ZDBC	1	1	1	0.15	0.15
ZMBT	1	1	1	0.10	0.10
ZDECS	1	1	1	0.10	0.10
ZDBCS	1	1	1	0.15	0.15
ZMBTS	1	1	1	0.10	0.10

(ZDEC, ZDBC, ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือสารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท)

ตาราง 3.23 แสดงสมบัติทางกายภาพของยางหลังแช่ในสารละลาย toluene

หลังการทดลอง					
ยาง vulcanized ที่ ใช้สารตัวเร่งต่าง ๆ	กว้าง (cm)	ยาว (cm)	พื้นที่ (cm ²)	สูง (cm)	ปริมาตร (cm ³)
ZDEC	1.90	1.80	3.42	0.25	0.8550
ZDBC	1.50	1.70	2.55	0.25	0.6375
ZMBT	1.85	2.05	3.7925	0.20	0.7585
ZDECS	1.70	1.60	2.72	0.20	0.5440
ZDBCS	1.90	1.80	3.42	0.30	1.0260
ZMBTS	3.90	3.50	13.65	0.40	5.4600

(ZDEC, ZDBC, ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือสารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท)

เมื่อนำผลที่ได้จากตาราง 3.23 มาคำนวณโดยใช้สมการที่กล่าวมาข้างต้นจะได้ค่า Swelling Ratio ดังแสดงในตาราง 3.24

ตาราง 3.24 ค่า Swelling Ratio ที่ได้จากการคำนวณ

ยางพาราที่ ผสมสาร ตัวเร่งต่าง ๆ	Dry weights of polymer; Wd (g)	Swelling weights of polymer; Ws (g)	Density of polymer ; Pp*	Density of toluene ; Pw*	Swelling Ratio ; Q
ZDEC	0.1180	0.7761	0.9444	0.8771	7.0051
ZDBC	0.1223	0.5776	0.9513	0.8771	5.0378
ZMBT	0.1045	0.7143	0.9468	0.8771	7.2991
ZDECS	0.0976	0.5638	0.9422	0.8771	6.1312
ZDBCS	0.1474	0.8100	0.9371	0.8771	5.8028
ZMBTS	0.1332	4.9210	0.9535	0.8771	40.0754

(ZDEC, ZDBC, ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือสารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท)

การหาค่าความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส*

วิธีทดลอง

- ทำการชั่งน้ำหนักของสารปริมาณ 1 มิลลิลิตร
- ทำการชั่งน้ำหนักของน้ำปริมาณ 1 มิลลิลิตร
- คำนวณโดยใช้สมการ

$$\text{ค่าความถ่วงจำเพาะ} = \frac{\text{น้ำหนักของสารที่นำมาทดสอบ (g/ml)}}{\text{น้ำหนักของน้ำ (g/ml)}}$$

ผลการทดลอง

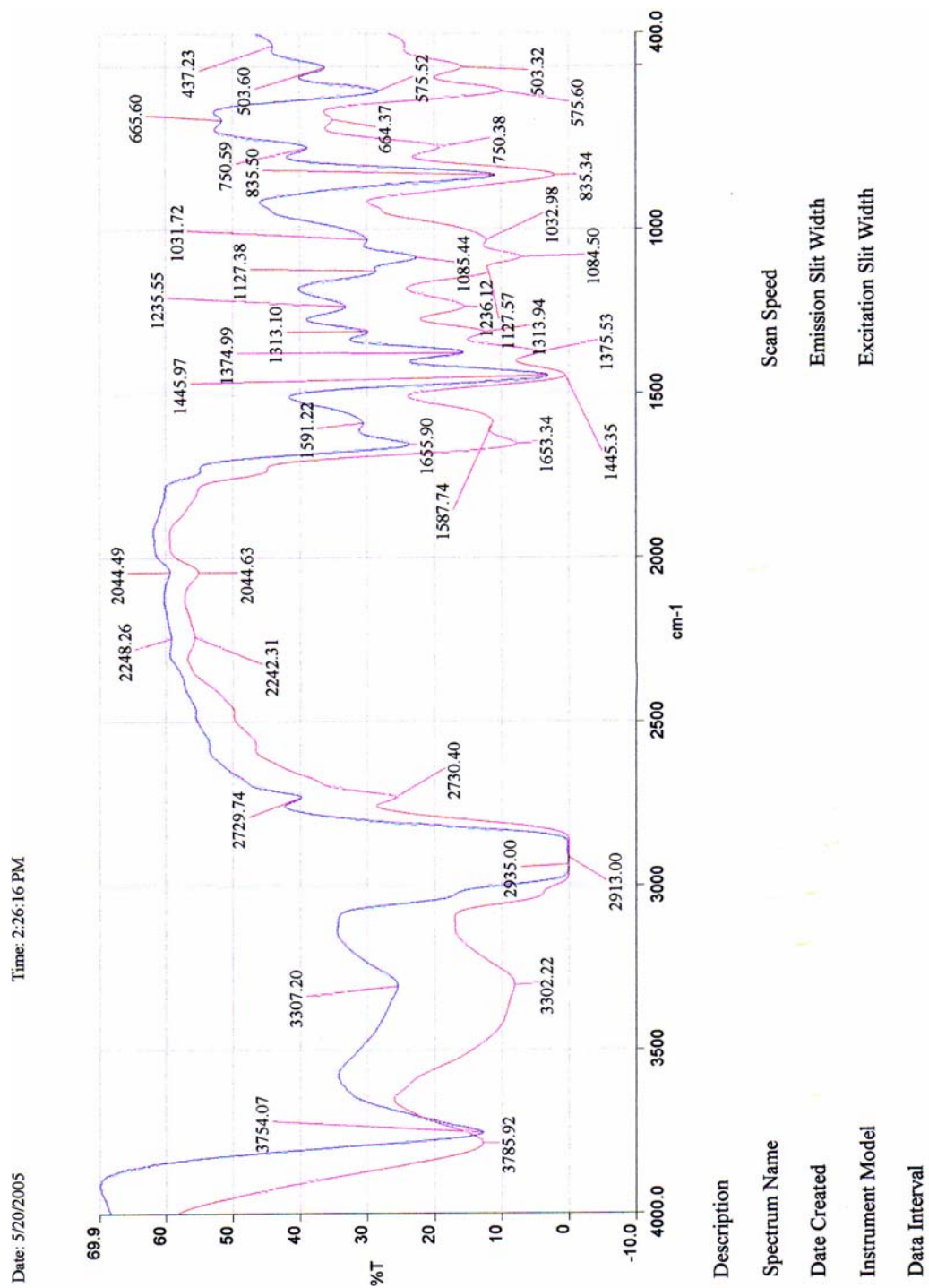
จากการคำนวณหาค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำ toluene และตัวอย่างยางที่เติมสารตัวเร่งต่าง ๆ ได้ค่าความถ่วงจำเพาะดังแสดงใน ตาราง 3.25

ตาราง 3.25 ค่าความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

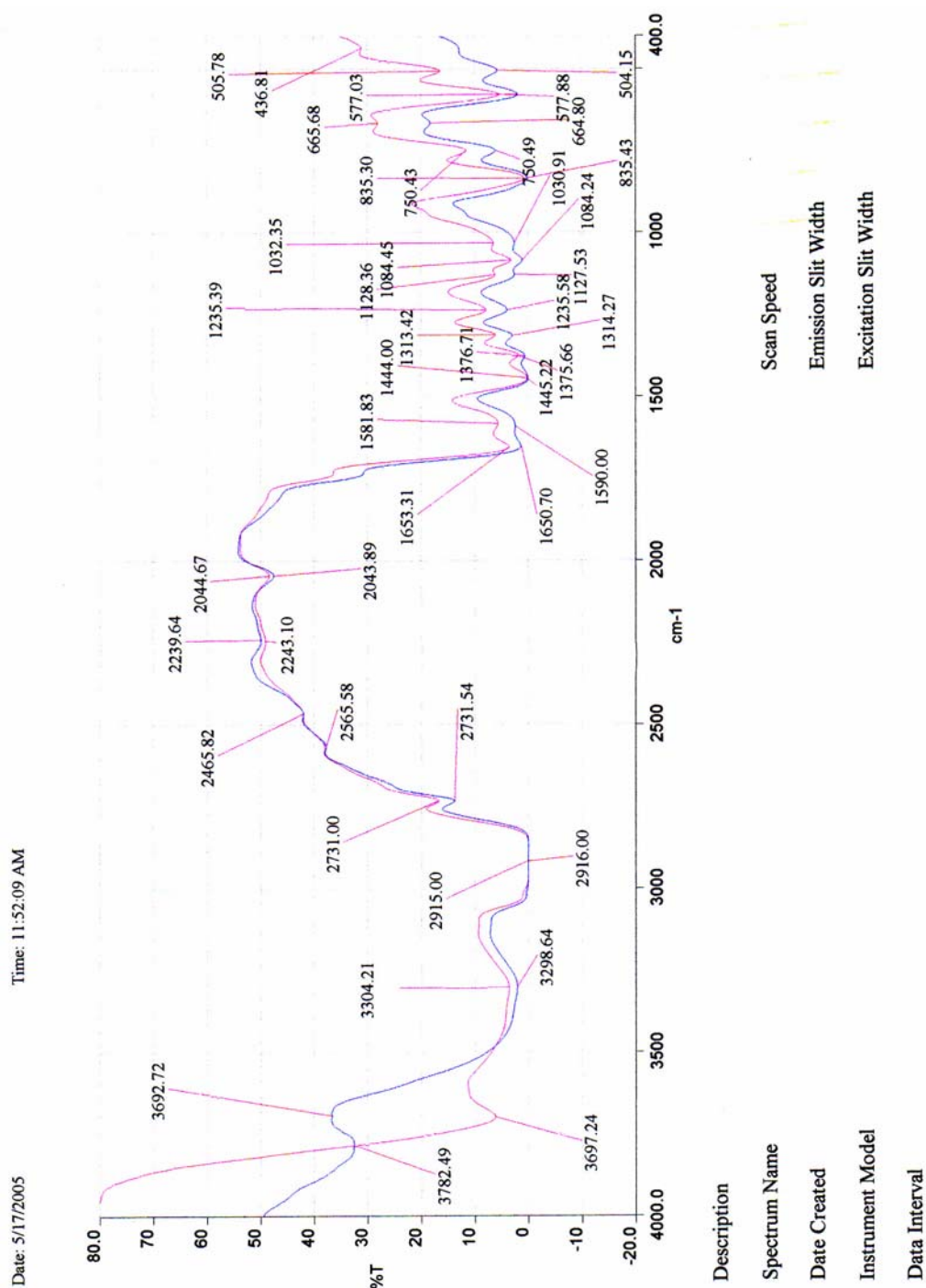
สารตัวอย่าง	น้ำหนัก 1 มิลลิกรัม (กรัม)	ค่าความถ่วงจำเพาะ
น้ำ	1.0086	-
Toluene	0.8846	0.8771
ยางพาราที่เติม ZDEC	0.9525	0.9444
ยางพาราที่เติม ZDBC	0.9595	0.9513
ยางพาราที่เติม ZMBT	0.9549	0.9468
ยางพาราที่เติม ZDECS	0.9503	0.9422
ยางพาราที่เติม ZDBCS	0.9452	0.9371
ยางพาราที่เติม ZMBTS	0.9617	0.9535

(ZDEC, ZDBC, ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือสารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท)

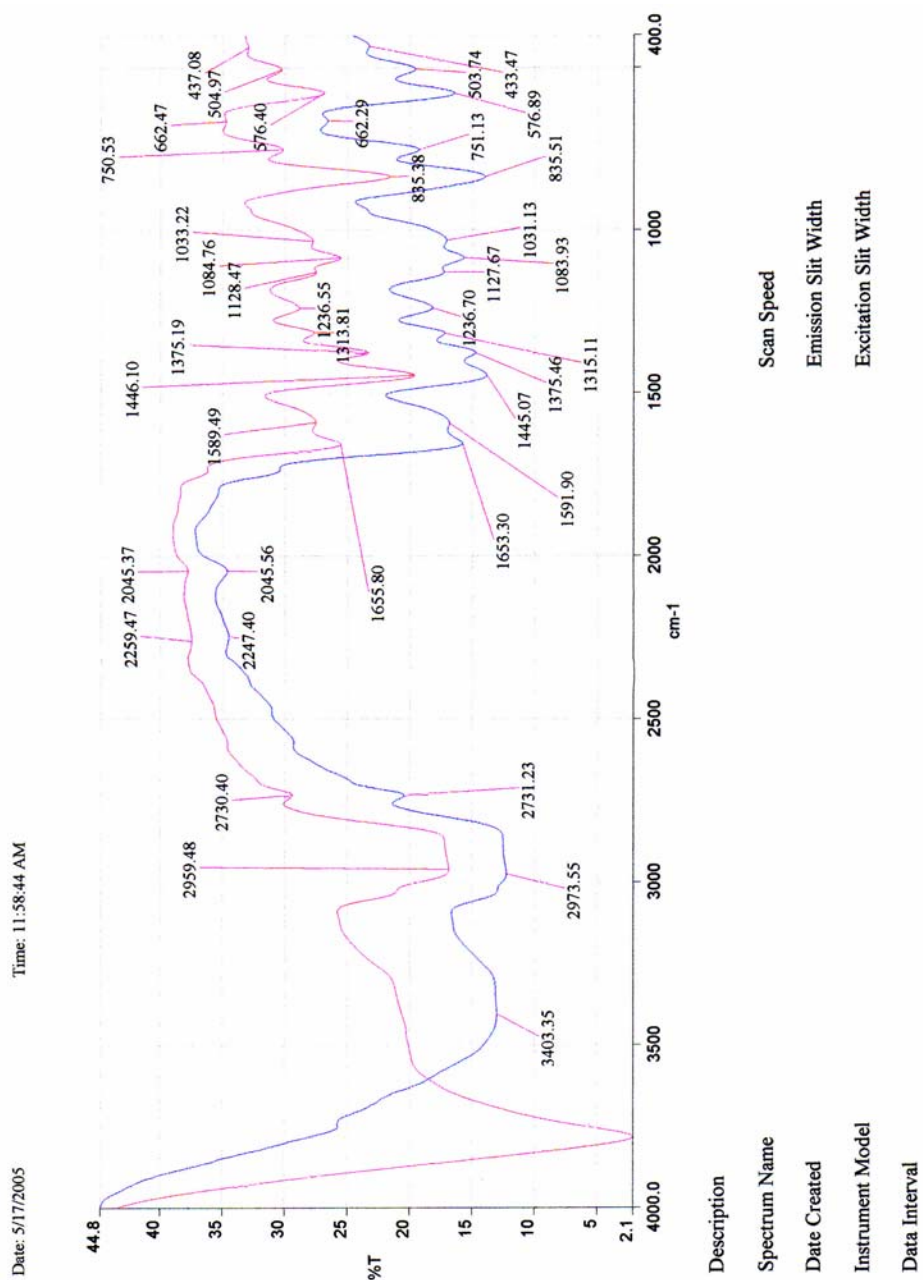
ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีของยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งต่างๆ โดยพิจารณาจากหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิค FT-IR โดยเตรียมตัวอย่างยางในรูปของแผ่น film ที่สามารถให้แสงผ่านได้ เพื่อวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-IR ได้ผลของสเปกตรัม ดังแสดงใน รูป 3.53 – 3.55



รูป 3.53 แสดงการเปรียบเทียบ FT-IR Spectrum ของแผ่นยาง Vulcanized ที่ใช้ ZDEC (blue) และ ZDECS (red) (ZDEC คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ ZDECS คือสารตัวเร่งที่นำเข้าจากบริษัท)



รูป 3.54 แสดงการเปรียบเทียบ FT-IR Spectrum ของแผ่นยาง Vulcanized ที่ใช้ ZDBC (blue) และ ZDBCS (red) (ZDBC คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ ZDBCS คือสารตัวเร่งที่นำเข้าจากบริษัท)



รูป 3.55 แสดงการเปรียบเทียบ FT-IR Spectrum ของแผ่นยาง Vulcanized ที่ใช้ ZMBT (blue) และ ZMBTS (red) (ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ ZMBTS คือสารตัวเร่งที่นำเข้าจากบริษัท)

การทดสอบสมบัติเชิงกลของยาง Vulcanized โดยพิจารณาจาก Tensile property

ได้เตรียมตัวอย่างยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งต่างๆ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (Mechanical properties of polymers) โดยมี condition ของการวิเคราะห์แสดงดังใน ตาราง 3.26

เนื่องจากการทดลองนี้เป็นการทดสอบยาง ที่มีความสามารถในการยืดได้ดีมาก จึงจะ focus ไปที่ ค่าของ Percentage Strain at Maximum Load และค่า Modulus เป็นหลัก

ตาราง 3.26 แสดง Condition ของการวิเคราะห์ (ทำการวิเคราะห์ 3 ซ้ำ) :Temperature 23.6 °C, ความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$, อัตราเร็วในการดึง 5 cm/min

Sample Information	Gauge Length (mm)	Width (mm)	Breadth (mm)	Breadth Average (mm)
ZDEC1	50.000	10.000	1.6060	1.5586
ZDEC2	50.000	10.000	1.5530	
ZDEC3	50.000	10.000	1.5170	
ZDBC1	50.000	10.000	1.4150	1.4416
ZDBC2	50.000	10.000	1.4550	
ZDBC3	50.000	10.000	1.4550	
ZMBT1	50.000	10.000	1.5710	1.5853
ZMBT2	50.000	10.000	1.6580	
ZMBT3	50.000	10.000	1.5270	
ZDECS1	50.000	10.000	1.5020	1.5333
ZDECS2	50.000	10.000	1.5020	
ZDECS3	50.000	10.000	1.5960	
ZDBCS1	50.000	10.000	1.5690	1.5683
ZDBCS2	50.000	10.000	1.5690	
ZDBCS3	50.000	10.000	1.5670	
ZMBTS1	50.000	10.000	1.5050	1.5050
ZMBTS2	50.000	10.000	1.5050	
ZMBTS3	50.000	10.000	1.5050	

(ZDEC, ZDBC, ZMBT คือยางที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท)

ตาราง 3.27 แสดงสมบัติเชิงกล ค่าความสามารถในการยึดของยางที่ใช้สารตัวเร่งต่างๆ

Sample Information	Maximum Load (N)	Deflection at Maximum Load (mm)	Stress at Maximum Load (MPa)	Percentage Strain at Maximum Load	Percentage Strain at Break
ZDEC1	41.094	550.01	2.5588	1100.0	non
ZDEC2	30.148	519.33	1.9413	1038.7	
ZDEC3	42.399	550.01	2.7949	1100.0	
ZDECS1	45.039	550.19	2.9986	1100.4	non
ZDECS2	45.682	549.71	3.0414	1099.4	
ZDECS3	47.005	535.79	2.9452	1071.6	
ZDBC1	27.853	422.08	1.9684	844.15	non
ZDBC2	32.625	421.83	2.2423	843.65	
ZDBC3	20.326	330.42	1.3970	660.84	
ZDBCS1	60.783	538.27	3.7085	1076.5	non
ZDBCS2	43.060	490.80	2.7444	981.61	
ZDBCS3	59.123	528.21	3.7730	1056.4	
ZMBT1	47.138	525.64	3.0005	1051.3	non
ZMBT2	45.134	483.44	2.7222	966.89	
ZMBT3	47.621	504.90	3.1186	1009.8	
ZMBTS1	66.478	804.42	3.7793	1608.8	non
ZMBTS2	67.133	576.22	3.7442	1152.4	
ZMBTS3	63.567	649.06	2.9094	1298.1	

ตาราง 3.28 แสดงสมบัติเชิงกล ค่าความแข็งแรงของยางที่ใช้สารตัวเร่งต่างๆ

Sample Information	Modulus (MPa)
ZDEC	0.74
ZDECS	0.63
ZDBC	1.56
ZDBCS	1.38
ZMBT	0.61
ZMBTS	0.76

การวิเคราะห์สารตกค้าง (Contaminant) ในยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry

การวิเคราะห์สารตกค้าง (Contaminant) ในยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry โดยมี condition ของเครื่องมือและวิธีการเตรียมสารตัวอย่างดังนี้

ตัดตัวอย่างยาง Vulcanized ทั้งหมดให้ได้ น้ำหนัก 1.66 g (ขนาดโดยเฉลี่ย 2x2 cm หนา 1 mm) แล้วหั่นเป็นชิ้นเล็กๆ นำไปแช่ในสารละลาย CH_2Cl_2 ปริมาตร 2 ml เขย่าเป็นเวลานาน 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้หลังจากกรองเอาเศษยางออกแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography and Mass Spectrometers โดยใช้ Condition ของเครื่องดังนี้

ปริมาณที่ฉีดสารตัวอย่าง 0.25 μL

GC 6890 Agilent Technologies

Inlet : 250 °C, splitless

Oven : 100 °C(2min)-10 °C/min → 200 °C (3 min) -4 °C/min → 200 °C – 10 °C/min → 250 °C (17 min)

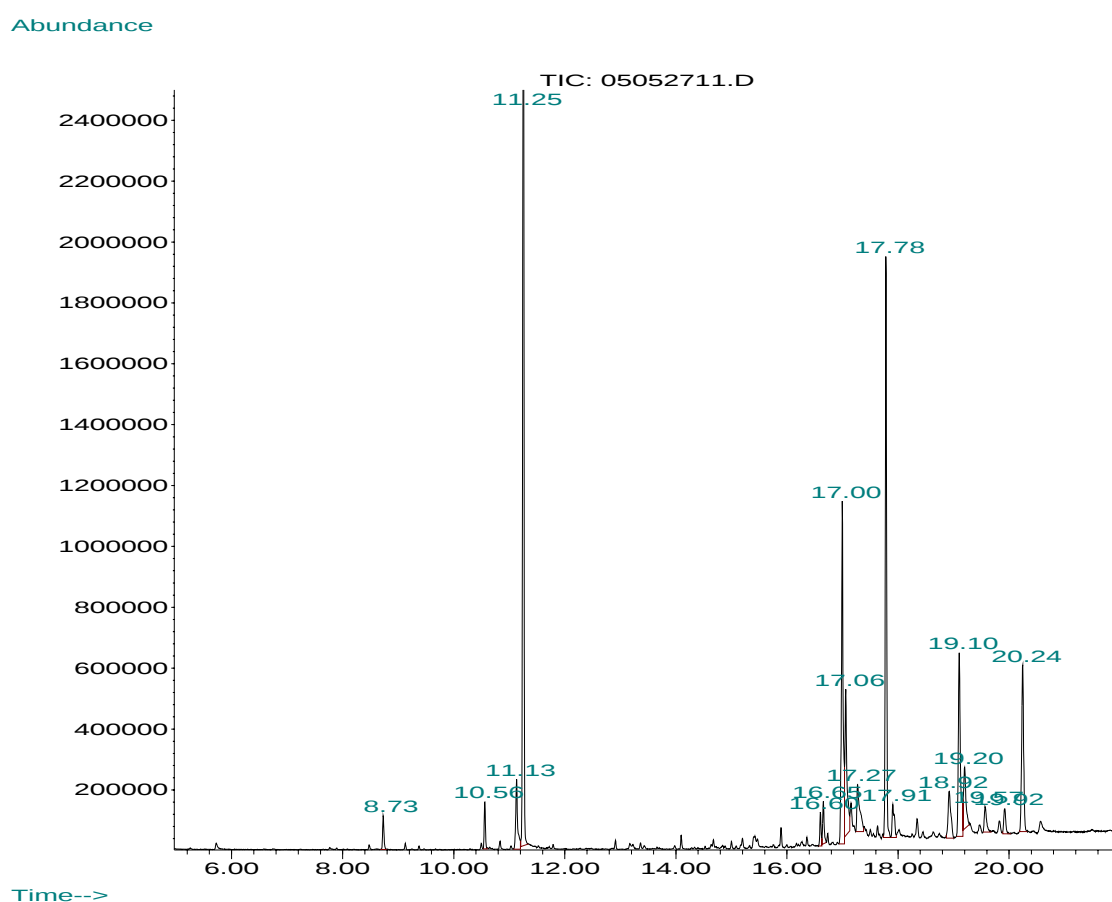
Carrier gas : Helium 1.0 ml/min

Column : AT – 1 MS, 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm film thickness

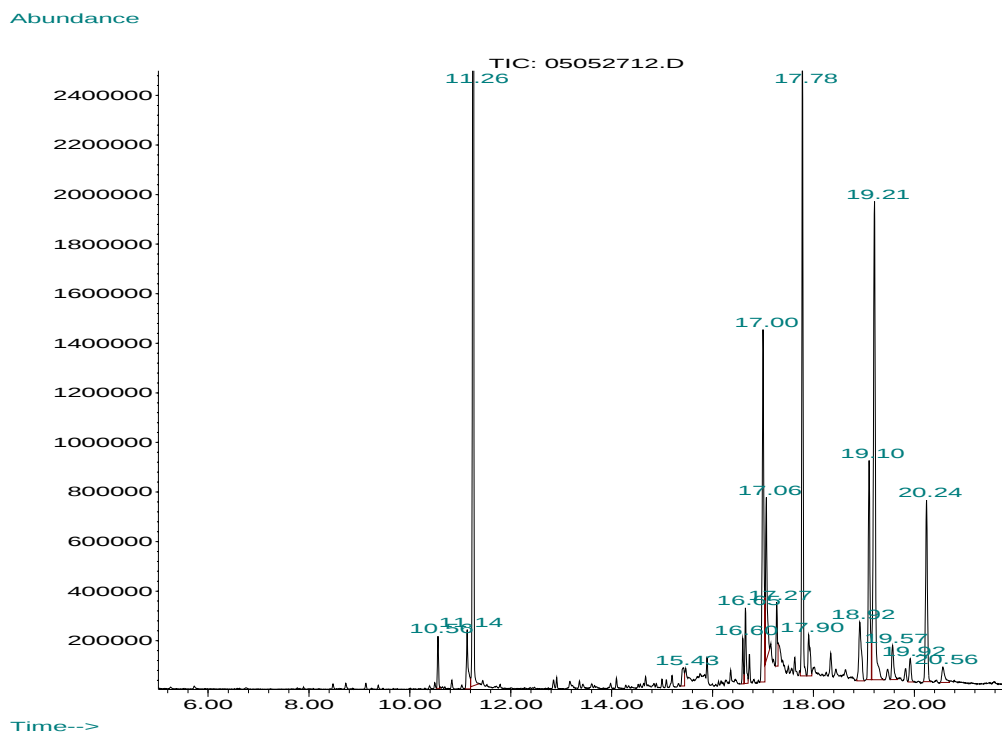
MSD 5973 Hewlett Packard, EI (70 eV) MS Quadrupole 150 °C MS Source 230 °C

การวิเคราะห์ชนิดของสารที่ตรวจพบ ได้ใช้ Mass spectrums data base ของ Wiley และ NIST (National Institute of Standards and Technology) > 500,000 สารตัวอย่าง ในการ พิสูจน์โครงสร้าง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry ได้ Chromatogram ของยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDEC, ZDECS, ZDBC, ZDBCS, ZMBT, ZMBTS ดัง แสดงใน รูป 3.56 – 3.61 (ZDEC, ZDBC, ZMBT คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือสารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท) ตารางแสดงชนิดของสารที่ตรวจพบได้แสดงใน ตาราง 3.27 – 3.29



รูป 3.56 GC Chromatogram ของ สารสกัดจากยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDEC

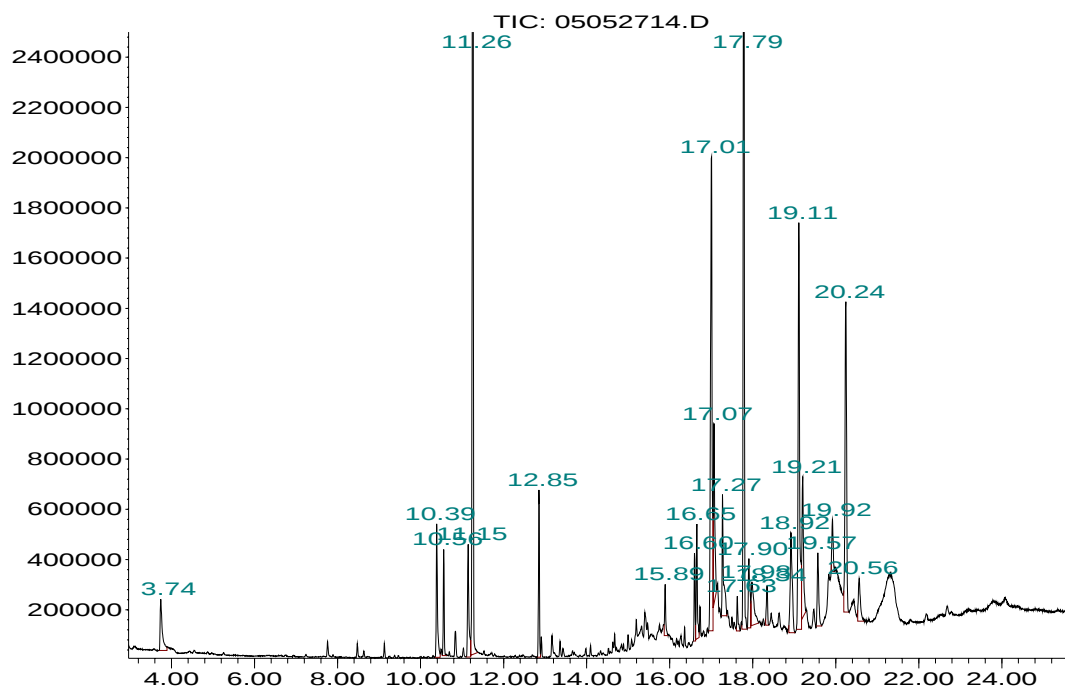


รูป 3.57 GC Chromatogram ของ สารสกัดจากยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDECS

ตาราง 3.29 Chemical components ของ สารสกัดจากยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDEC และ ZDECS

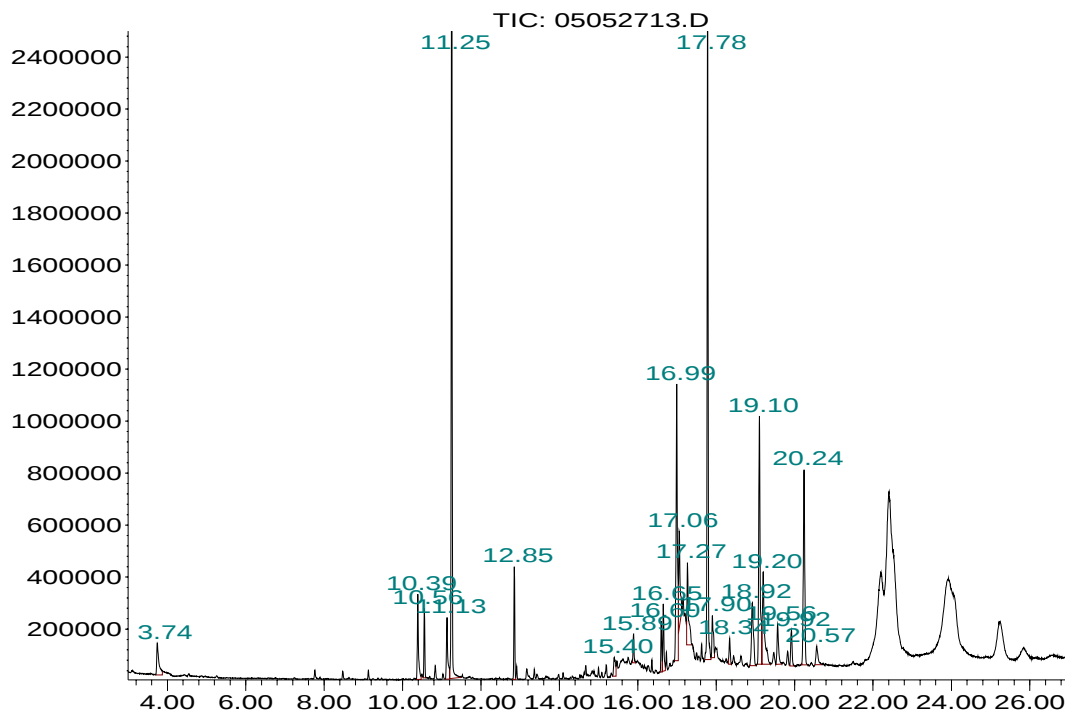
Retention time	Compounds	RA(%) ZDEC	RA(%) ZDECS	MW	Quality	MS Data Base
8.73	Methyl Diethyldithiocarbamate	1.03	0.25	163	95	Wiley, NIST
10.56	Phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl	1.33	0.86	162	98	Wiley, NIST
11.13	Lauric acid	2.87	1.45	200	97	Wiley, NIST
11.25	Phthalic acid, diethyl ester	27.78	19.02	222	97	Wiley, NIST
16.61	1-Octadecene	0.89	0.75	252	99	Wiley, NIST
17.00	Linoleic acid	11.72	8.51	280	99	Wiley, NIST
17.06	9, 12-Octadecadienoic acid	5.24	5.03	280	98	Wiley, NIST
17.78	alpha-1-octadecene	18.37	11.96	252	99	Wiley, NIST
17.91	ethyl-2-(2-methyl-1-hexenyl)indole	1.57	1.21	285	91	Wiley, NIST
18.92	dimethyl-6-diethylamino-2-methoxy	2.92	2.20	296	90	Wiley, NIST
19.10	oleoamide	9.05	5.73	281	76	Wiley, NIST
19.20	9-octadecenamide	4.79	14.24	281	91	Wiley, NIST
20.24	5-elicosene	7.75	5.13	280	99	Wiley, NIST

Abundance



รูป 3.58 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDBC

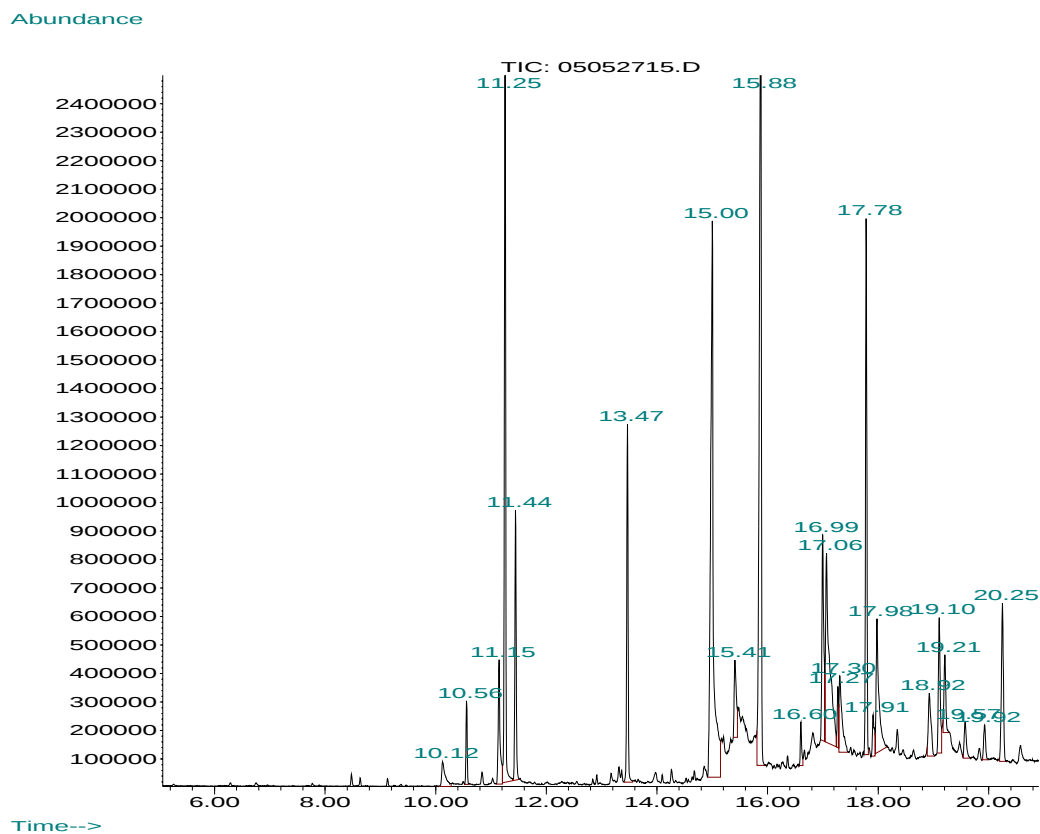
Abundance



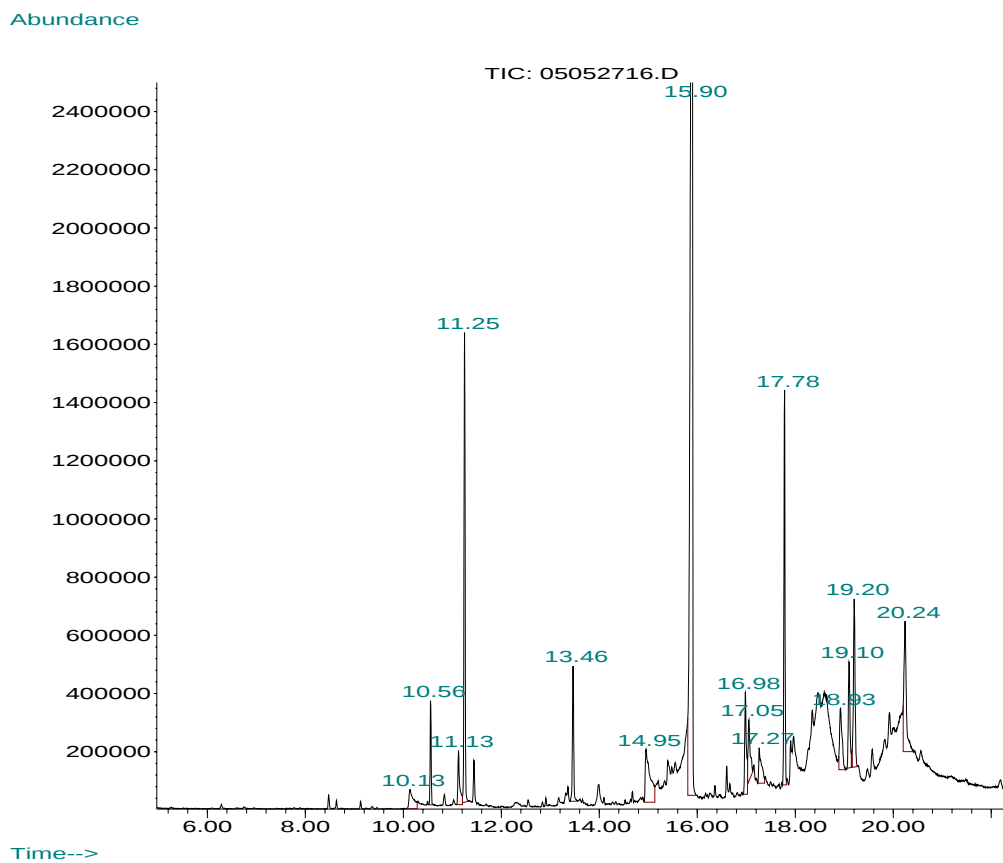
รูป 3.59 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZBCS

ตาราง 3.30 Chemical components ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDBC และ ZBCS

Retention time	Compounds	RA(%) (ZDBC)	RA(%) (ZBCS)	MW	Quality	MS Data Base
3.74	Dibutylamine	0.70	0.76	129	93	Wiley, NIST
10.39	Unknown	1.18	1.35			Wiley, NIST
10.56	Butylated hydroxytoluene	0.71	0.84	220	98	Wiley, NIST
11.15	Lauric acid	1.06	1.09	200	99	Wiley, NIST
11.26	Diethyl phthalate	9.70	11.33	222	99	Wiley, NIST
12.85	Unknown	1.09	1.31			Wiley, NIST
15.89	1-pentadecanethiol	0.75	0.43	244	98	Wiley, NIST
16.60	1-octadecene	0.66	0.59	252	99	Wiley, NIST
16.65	9,12-octadecadienoic acid	0.96	0.89	294	99	Wiley, NIST
17.01	Linoleic acid	5.42	5.60	280	99	Wiley, NIST
17.07	Z,Z, 9,12-octadecadienoic acid	2.48	3.75	280	98	Wiley, NIST
17.28	Oleoamide	1.29	3.62	281	97	Wiley, NIST
17.79	Alpha-octadecene	7.74	9.59	252	99	Wiley, NIST
17.91	9-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-9	0.83	0.77	300	90	Wiley, NIST
18.34	2-methyl-1,4,8-trimethoxyanthracene	0.38	0.33	298	90	Wiley, NIST
18.92	1-hydroxy-5-methoxy-2-acetyl-9,10-	1.51	1.75	296	86	Wiley, NIST
19.11	Unknown	4.77	5.03			Wiley, NIST
19.21	9-octadecenamide	2.30	2.80	281	96	Wiley, NIST
19.57	Octadecanamide	0.85	0.87	283	72	Wiley, NIST
19.92	Butylated hydroxytoluene	0.77	0.68	340	95	Wiley, NIST
20.24	5-Eicosene	3.43	4.04	280	99	Wiley, NIST
20.57	Unknown	0.59	Not show			Wiley, NIST
21.32	Unknown	4.09	Not show			Wiley, NIST
22.20	(23S)-ethylcholest-5-en-3.beta.-ol	Not show	7.51	414	99	Wiley, NIST
22.41	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)	Not show	18.34	414	95	Wiley, NIST
23.93	3-Phenyl-4-methyl-7-methyl-1,2,5,6,8-pe	Not show	12.28	314	95	Wiley, NIST
25.24	Unknown	Not show	3.07			Wiley, NIST



รูป 3.60 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZMBT



รูป 3.61 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZMBTS

ตาราง 3.31 Chemical components ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZMBT และ ZMBTS

Retention time	Compounds	RA(%) (ZMBT)	RA(%) (ZMBTS)	MW	Quality	MS Data Base
10.56	Butylated hydroxytoluene	0.46	1.01	220	97	Wiley, NIST
11.15	Lauric acid	1.04	0.82	200	99	Wiley, NIST
11.26	1,2-Benzenedicarboxylic acid	4.78	4.83	222	97	Wiley, NIST
11.44	Benzothiazole	1.75	0.49	181	98	Wiley, NIST
13.47	Unknown	2.27	1.53			Wiley, NIST
15.00	2-Mercaptobenzothiazole	6.66	1.71	167	95	Wiley, NIST
15.41	Hexadecanoic acid	0.90	0	256	91	Wiley, NIST
15.88	Sulfur	7.83	29.13	256	80	Wiley, NIST
17.00	Linoleic acid	2.40	1.39	280	96	Wiley, NIST
17.07	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	4.21	1.17	280	95	Wiley, NIST
17.79	1-Octadecene	3.54	4.37	252	99	Wiley, NIST
17.98	Unknown	1.95	1.35			Wiley, NIST
18.93	1-Hydroxy-5-methoxy-2-acetyl-9,10-	0.85	2.02	296	86	Wiley, NIST
19.10	Unknown	1.24	1.99			Wiley, NIST
19.21	Unknown	1.54	3.59			Wiley, NIST
20.25	5-Eicosene	1.50	7.75	280	99	Wiley, NIST

3.9 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง (ส่วนที่ 2 การทดสอบคุณสมบัติของยาง)

การทดลองหาค่า Total Cross link ของ ยาง Vulcanized ที่เตรียมได้ โดยพิจารณาจาก ค่า Swelling Ratio ได้ค่าของ Swelling Ratio ของยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDEC, ZDBC, ZMBT ตามลำดับคือ 7.0051, 5.0378 และ 7.2991 เมื่อเปรียบเทียบกับยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือ 6.1313, 5.8028 และ 40.0754 จึงสามารถสรุปได้ว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC และ ZDBC มีผล Swelling Ratio ที่ดีกว่า แต่ ZMBT ได้ผล Swelling Ratio ที่ไม่ดีกว่า สารตัวเร่งที่นำเข้าจากบริษัท

การทดสอบค่าความถ่วงจำเพาะของตัวอย่างยางทั้งหมดพบว่า มีค่าความถ่วงจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน คือ ยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งที่สังเคราะห์เอง ZDEC, ZDBC, ZMBT มีค่าความถ่วงจำเพาะ 0.9444, 0.9513 และ 0.9468 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDECS, ZDBCS, ZMBTS คือ 0.9422, 0.9371 และ 0.9535

การวิเคราะห์หมู่ Functional group ของยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค FT-IR พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDECS มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ความถี่ 2913 แสดงการสั่นแบบยืดของกลุ่ม $-CH_2$, $-CH_3$ ในยาง, ช่วงความถี่ 1081-1300 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 500-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง เป็นต้น ส่วน ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDBCS ก็มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ที่ความถี่ 2916 แสดงการสั่นแบบยืดของกลุ่ม $-CH_2$, $-CH_3$ ในยาง, ช่วงความถี่ 1084-1445 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 504-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง เป็นต้น และสุดท้าย ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT เปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZMBTS ก็มี peaks ของ IR Spectrum เกิดขึ้นในตำแหน่งที่ตรงกัน เช่น ที่ความถี่ประมาณ 2916 เป็นการสั่นแบบยืดของ $-CH_n$ ในยาง ส่วน 3010 เป็นการสั่นแบบยืดของ $-C=C-H$ ของวง Aromatic จาก MBT, ช่วงความถี่ 1031-1445 เป็นการสั่นแบบยืด ส่วน 503-750 เป็นการสั่นแบบงอของ $-C=C-$ ในยาง

การทดสอบสมบัติเชิงกลโดยพิจารณาจาก Tensile Property โดย focus ไปที่คุณสมบัติในการยืดของยางเป็นหลัก พบว่า ค่า Percentage Strain at Maximum Load ของยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC มีค่าใกล้เคียงกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDECS มีค่าเฉลี่ยคือ 1079.56, 1090.4 ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC มีค่าน้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDBCS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 782.88, 1038.17 ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT มีค่าน้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZMBTS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 1009.33, 1353.1 ตามลำดับ

ค่าความแข็งแรงของยางเมื่อทดสอบ Tensile Property โดยพิจารณาจากค่า Modulus พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDEC มีค่า Modulus มากกว่ายางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDECS มีค่าเฉลี่ยคือ 0.74, 0.63 PMa ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZDBC มีค่า Modulus มากกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZDBCS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 1.56, 1.38 ตามลำดับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง ZMBT มีค่า Modulus น้อยกว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท ZMBTS โดยมีค่าเฉลี่ยคือ 0.61, 0.76 PMa ตามลำดับ แต่ความแตกต่างของข้อมูลที่ได้ ไม่ห่างกันมากนัก ซึ่งแสดงว่าสมบัติเชิงกลของยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เองมีสมบัติที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้า

การวิเคราะห์สารตกค้างในยาง Vulcanized โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZDEC) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, Amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZDECS) แต่เปอร์เซ็นต์ Peak Area ต่างกันคือ ZDECS จะมี 9-Octadecenamide มากกว่า ZDEC ซึ่งเป็นกลุ่ม amide ของ Oleic acid ที่เป็นพิษต่อผิวหนัง (Skin or Sense Organ Toxicant)

ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZDBC) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZDECS) รวมถึง 9-Octadecenamide ซึ่งเป็นกลุ่ม Amide ของ Oleic acid ที่เป็นพิษต่อผิวหนัง (Skin or Sense Organ Toxicant) ก็พบในปริมาณที่น้อย นอกจากนี้ ZDEC และ ZDECS ยังพบสารตกค้างในกลุ่ม สารคงสภาพของพลาสติกจำนวนมากคือ Phthalic acid, diethyl ester ที่ RT 11.25 min

ยางที่ใช้สารตัวเร่งสังเคราะห์เอง (ZMBT) มีจำนวนสารตกค้างในกลุ่มของ Carbamate, Hydrocarbon, Protein, amide ในยางเหมือนกับ ยางที่ใช้สารตัวเร่งนำเข้าจากบริษัท (ZMBTS) แต่เปอร์เซ็นต์ Peak Area ต่างกันคือ ZMBTS จะมี Sulfur (RT 15.88 min) มากกว่า ZMBT และไม่พบ Hexadecanoic acid (RT 15.41 min) ในตัวอย่างเลย นอกจากนี้ ZMBTS ยังพบ 5-Eicosene ในปริมาณที่มากกว่า

3.10 การวิเคราะห์การคั่งทุนในการผลิต สามารถสรุปได้ดังตารางต่อไปนี้

ชื่อสาร	ต้นทุนจากงานวิจัย	ราคาของบริษัท	ชื่อบริษัท (ราคาไม่รวมภาษีนำเข้า)
ZDEC	~1,635 baht/kg	2285.36 baht/kg	Sigma-Aldrich, สิงคโปร์
ZDBC	~1,120 baht/kg	202.212 baht/kg	Pukhraj Industrial Co., อินเดีย
ZMBT	~2,720 baht/kg	780 baht/kg	บ. China Chemical(Keli) จีน

หากเปรียบเทียบกับบริษัทชั้นนำด้านสารเคมี (Sigma-Aldrich) ถือว่าคั่งทุนเพราะต้นทุนจากงานวิจัยนี้มีราคาถูกกว่า แต่มีบริษัทสารเคมีจากจีนและอินเดียที่ให้ราคาถูกกว่านี้มาก ซึ่งเป็นการผลิตใน Scale ที่ใหญ่ งานวิจัยนี้จึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในระดับอุตสาหกรรม (Up scale) เพื่อเปรียบเทียบต่อไป ส่วนความเสี่ยงและความเป็นไปได้ในการผลิตใน Scale ใหญ่ ยังมีอยู่เยอะ เนื่องจากสารเคมีจากจีนและอินเดีย มีราคาถูกจนน่าตกใจ

4. ข้อเสนอแนะ

ปัญหาอุปสรรคการวิจัย

ผลงานวิจัยนี้ เป็นการทดลองใน Lab scale ดังนั้น การเปรียบเทียบต้นทุนในการผลิต จึงยังไม่สามารถสรุปได้ชัดเจน เนื่องจากการทำในระบบอุตสาหกรรม เป็น scale ที่ใหญ่มาก การคั่งทุนจึงสูง อย่างไรก็ตามผลงานวิจัยนี้ถือว่าเป็นที่น่าพอใจ ที่สามารถสังเคราะห์สารตัวเร่งกลุ่มนี้ขึ้นได้เอง และเป็น condition ใหม่ที่พัฒนาขึ้นใช้ เพื่อให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์สูงที่สุด

ข้อจำกัดของงานวิจัยนี้คือ การคาดคะเนเวลาผลิตผลของนักวิจัย ที่ระบุเวลาทำวิจัย 1 ปี ซึ่งงานบางส่วนยังไม่ได้เก็บรายละเอียด เนื่องจากระยะเวลาของทุนที่จำกัด เช่น ตัวแปรของสารตั้งต้น purity และแหล่งจัดซื้อ ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิต ขาดความครบถ้วนบางประการของการทดสอบสมบัติของยาง ซึ่งนักวิจัยได้เลือกทดสอบสมบัติของยางที่สำคัญเท่านั้น แต่ในทางวัสดุศาสตร์อาจยังไม่ครบถ้วน แต่อย่างไรก็ดี ในส่วนของการวิเคราะห์ทางเคมี นักวิจัยได้ทำการทดลองได้ครบถ้วน และรับรองโครงสร้างได้ 100 % จากผลของ x-ray crystallography เป็นต้น

การขยายผลสู่เชิงพาณิชย์

งานวิจัยนี้ เป็นการทำงานในระดับ Lab scale ซึ่งสามารถใช้ผลการทดลองไปพัฒนาใช้จริงในระดับอุตสาหกรรมได้ งานวิจัยนี้เนื่องจากมีเวลาน้อย หากได้พัฒนาต่อเช่น การทำ scale ใหญ่ขึ้น และการค้นกาสารตั้งต้นจากแหล่งธรรมชาติ ก็จะสามารถลดต้นทุนในระดับอุตสาหกรรมได้มากขึ้น การพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์ ให้ประหยัดพลังงาน ก็สามารถลดต้นทุนได้เช่นเดียวกัน ซึ่งการวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการ อาจมองเห็นความแตกต่างจุดนี้ได้ยาก

การถ่ายทอดเทคโนโลยี

รายงานการวิจัยชิ้นนี้ ผู้วิจัย ได้ให้ข้อมูลที่ครอบคลุม และเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่นำไปต่อยอดได้ โดยผลการทดลองและวิธีการทดลอง ได้รายงานอย่างเป็นขั้นตอน อ่านง่าย และคิดว่า ผู้ประกอบการจะสามารถนำไปพัฒนาต่อได้ หากมีความสนใจ อย่างไรก็ตาม การนำรายงานวิจัยฉบับนี้ไปใช้เพื่อพัฒนาต่อ ขอให้แจ้งทางแหล่งทุนทราบ จักขอบคุณยิ่ง หรือหากมีข้อสงสัยประการใด สามารถติดต่อนักวิจัย ได้ตามที่อยู่ระบุไว้

5. เอกสารอ้างอิง

1. วิจิต สุวรรณปรีชา . ยางพารา . พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์อักษรบัณฑิต : กรุงเทพฯ . 2530.
2. สมศักดิ์ วรรณศิริ . ยางพารา . พิมพ์ครั้งที่ 1 . โรงพิมพ์ฐานเกษตรกรรม : กรุงเทพฯ . 2531.
3. <http://web.ku.ac.th/agr/rubber/rubber01.htm>. ลักษณะส่วนต่าง ๆ ของยางพารา.
4. <http://web.ku.ac.th/schoolnet/snet7/yang.htm>. ยาง .
5. <http://library.rink.ac.th> . ยาง.
6. เจนจิรา สุจริต . การสังเคราะห์ สารตัวเร่งบางชนิด. ปัญหาพิเศษทางเคมี .
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) . มหาวิทยาลัยแม่โจ้. เชียงใหม่ . 2546.
7. วราภรณ์ ขจรไชยกุล . น้ำยาง . พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย :
กรุงเทพฯ. 2525.
8. <http://www.rdcsl.com/zdec.htm> . ZDEC.
9. <http://www.rdcsl.com/zdbc.htm> . ZDBC.
10. <http://www.rdcsl.com/zmbt.htm> . ZMBT.
11. J.travas-sejdic, J Jelencic, M. Bravar and Z. Frobe, *Eur.Polym.J.*,1996,1395-1401.
12. Santhosh Aprem, K.Joseph, T.Mathew, V. Altstaedt and S. Thomas, *Eur.Polym.J.*,
2003, **39**, 1451-1460.
13. M.M. Jayasuriya, K. Makuuchi and F. Yoshi, *Eur.polym.J.*, 2001, **37**, 93-98.
14. Takagi, S.; tanaka, Y. Preparation of zinc dialkyldithiocarbamates. *Yakuga Zasshi*,
1949, **69**, 298-299.
- 15 . Akihama, S.; Toyoshima, S.; Chemotherapeutic drugs against viruses. XXXIV.
Antiviral effect of zine complexes on Japaness B encephalitis virus, *Chem. Pharm.*
Bull. 1962, **10**, 1254-1257.
16. Azerbaev, I. N.; Zaripov, R. K.; Peretoko, L. M.; Shokanov, A. K. Use of a carbon
disulfide fraction of the coal tar chemical industry for the synthesis of
dithiocarbamates, *Akademiya Nauk Kazakhskoi SSR*, 1968, **2**, 64-68.
17. Rogers, E. Zinc diethyldithiocarbamate as a wettable powder, *Brit*, 1970 3pp.
CODEN: GB 19680222 CAN 72:134469 AN, 1970:134469
18. Gelso, C.; Kumar, R.; Lopezuck, D. G. Direct electrochemical synthesis of
dialkyldithiocarbamate and diethyl dithiophosphate complexes of main-group and
transition metals, *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 928-932.
19. Arora, A.; Arora, C. L.; Synthesis of transition metal diethyldithiocarbamates and their

- effect on nodulation and other growth characters in mung bean, *Vigna refiata*, Asian *J. Chem.* 2003, **15**, 144-150.
20. Petrov, K. D. Preparation of the Zn salt of mercaptobenzothiazole and its transformations in the process of rubber vulcanization, *Zhumal Prikladnoi*, 1943 **16**, 214-218.
21. Tolh, M.; Simon, A.; Molnar, M.; Bakos, J.; Molna, Mrs. M., Hогyeszi, J.; Kecskemethy, G.; Marko, L. 2-mercaptobenzothiazole zinc salt, *Hung Teljes*, 1979, 10 pp. CODEN: HUXXBH HU 17035 19790928, CAN 92:169237 AN, 1980:169237.
22. Nagaev, T. Kh.; Ziyadrislamova, Z. Z.; Zolotov, A. N. Method of producing zinc salt of 2-mercaptobenzothiazole, U.S.S.R. 1988, CODEN: URXXAF SU 1397442 A1 19880523 CAN 109:211040 AN, 1988:611040.
23. รุ่งทิพย์ กาวารี่ . **ส่วนประกอบและการต้านอนุมูลอิสระของน้ำมันหอมระเหยจากพืชสมุนไพรไทย**. ปัญหาพิเศษทางเคมี . วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) . มหาวิทยาลัยแม่โจ้ . เชียงใหม่. 2545.
24. สามารถ แสนใจยา . **การระบุโครงสร้างขององค์ประกอบทางเคมีหลักของน้ำมันหอมระเหยจากใบอบเชย** . ปัญหาพิเศษทางเคมี . วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) . มหาวิทยาลัยแม่โจ้ . เชียงใหม่ . 2546.

ภาคผนวก

x-ray crystallography ของ ZDEC และ ZDBC

หมายเหตุ จุดหลอมเหลวและผลการวิเคราะห์ทั้งหมดตรงกับสาร Commercial จากบริษัทขายสารเคมีใน
อุตสาหกรรมยาง