



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 การวิเคราะห์การคั่งหมักในการผลิต	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	90
โดยพิจารณาจาก Tensile property	
การวิเคราะห์สารตกค้าง (Contaminant) ในยาง Vulcanized	92
โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography and Mass Spectrometry	

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) การสังเคราะห์สารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ

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

คำสำคัญ สารตัวเร่ง วัลคาไนเซชัน 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 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

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 โดยลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง 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 ที่ คับปลิ่งกับ 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): $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 2967 (S , C-H Streching) , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1501 (S , $-\text{CH}_2$ streching) , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 14334 (S , $-\text{CH}_3$ Streching) , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1206 (S , $-\text{C-N-}$) , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 1072 (S , $\text{C}=\text{S}$ Streching)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโทรเมตรี 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)

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโทรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นพบว่าให้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 474 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 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

การที่สารมีสมบัติการต้านอนุมูลอิสระจะส่งผลดีต่ออย่างพารา เพราะว่าสารเหล่านี้จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้อย่างพาราเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจน 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 และ ไม่พบ 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 ฟลูออโรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี 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 เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มเอไมด์ของกรดโอลีอิก ซึ่งเป็นพิษต่อผิวหนัง นอกจากนี้แซดดีอีซี และ แซดดีอีซีเอส ยังพบสารตกค้างในกลุ่ม สารคงสภาพของพลาสติก จำนวนมากคือ พัททาลิค เอซิด ไดเอทิล เอสเทอร์ และ แซดเอ็มบีทีเอส จะมีซัลเฟอร์ มากกว่า แซดเอ็มบีที และ ไม่พบ เฮกซาเดคาโนอิก เอซิด ในตัวอย่างเลย นอกจากนี้ แซดเอ็มบีทีเอส ยังพบ 5-อีอิคเซน ในปริมาณที่มากกว่า

2.2 English

Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC), zinc dibuthyldithiocarbamate (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 dibuthyldithiocarbamate at a mole ratio of dibuthylamine : 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

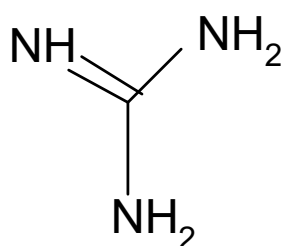
rubber revealed a high degree of sulfur and 5-eicosene but did not show hexadecanoic acid compared with the ZMBT rubber.

3. เนื้อหางานวิจัย

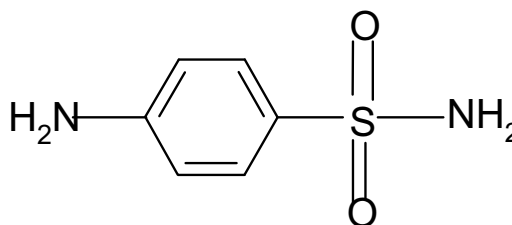
3.1 บทนำ

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

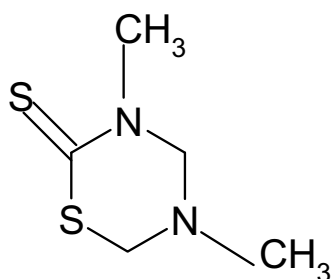
ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์



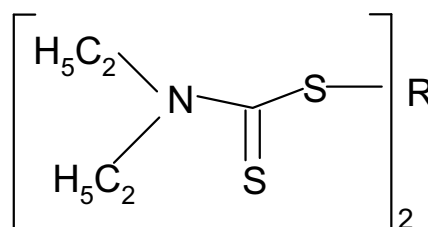
Guanidine



Sulphenamide



Thiazole



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

ผลมีลักษณะเป็นพู่ 3 พู่ 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 ให้ผลผลิตออกมาในรูปของเหลวมีสีขาวคล้ายน้ำมัน หลังจากนั้นนำน้ำยางสดมาทำให้มีการจับตัวโดยใช้สารเคมีและได้มีการผลิตออกมาจำหน่ายในรูปแบบผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ยางแท่งที่ทีอาร์ ยางแผ่นรมควัน ยางเครพ (crapec) และน้ำยางข้น ยางธรรมชาติได้มาจากการกรีดต้นยางพาราผลผลิตออกมาในรูปของเหลวมีสีคล้ายน้ำมัน เรียกกันว่า “น้ำยางสด” ซึ่งมีเนื้อยางประมาณร้อยละ 25 ถึงร้อยละ 45 ตามแต่ละชนิดของสายพันธุ์ยาง อายุต้นยาง และฤดูกาล ยางธรรมชาติได้มีการจัดจำหน่ายแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบใหญ่ ๆ คือ น้ำยางข้น และยางแห้ง น้ำยางสดจะมีข้อเสีย คือ มีน้ำเป็นส่วนผสมจำนวนมากไป ทำให้ไม่เหมาะกับการทำผลิตภัณฑ์ และเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง ขนส่งได้ยาก ต้องมีการเก็บรักษาอย่างดี น้ำยางข้นเหมาะสำหรับทำผลิตภัณฑ์ที่มีการระเหยออกได้ดี เช่น ลูกโป่ง ถูมือการแพทย์ ยางยืด ถูยางอนามัย ห้วนนม ตุ๊กตา เบ้าหล่อปูนพลาสติก ยางฟองน้ำ ที่นอนต่าง ๆ ส่วนยางแห้งแบ่งออกเป็น ยางแผ่น ยางเครพ และยางแท่ง

ยางแผ่น มีกรรมวิธีการทำมาจากน้ำยางดังนี้ ใส่ลงในตะก่ง 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 ถ้า ธรรมชาติความอ่อนตัว 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 ซึ่งมีคุณสมบัติต่อแรงดึงสูง มีความยืดหยุ่นตัวสูง ต้านทานต่อการฉีกขาด ต้านทานต่อการสึกหรอต่อการใช้งานได้ดี แต่มีผลเสียคือ ไม่ทนต่อสภาวะอากาศ ไม่ทนต่อน้ำมันทุกชนิด โดยทั่วไปจะนำมาเป็นส่วนผสมในการผลิตยางรถยนต์ เพื่อให้ได้คุณสมบัติตามที่ต้องการ

3.1.3 ยางเทียมหรือยางสังเคราะห์^{3, 4}

ยางเทียมหรือยางสังเคราะห์เป็นวัสดุที่มีคุณภาพคล้ายกับยางธรรมชาติ มีความต้านทานต่อน้ำมัน สารเคมี และความร้อนได้สูงและมีอายุการใช้งานยาวนาน ยางสังเคราะห์ไม่มีความยืดหยุ่นเหมือนยางธรรมชาติ ดังนั้นในการใช้งานจึงมีการผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ ซึ่งจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ในตัวเดียวกัน 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)

เป็นยางสังเคราะห์ที่ผสมกันระหว่างไอโซพรีนกับไอโซบิวทาไดอีน 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 ยางสังเคราะห์นี้ด้านการขูดถลอกได้ดี ทนต่อการตากแดดตากฝนและการออกซิเดชัน ใช้ทำท่อ ยาง รองเท้าบูต สายพานตัววี ยางรถยนต์ และเป็นฉนวนสายเคเบิลไฟฟ้า

3.1.3.4 ยางฟลูออไร (fluoro rubber)

ผลิตจากกรดบิวทิริกที่เปลี่ยนเป็นบิวไตริกแอลกอฮอล์ และสารละลายกรดอะคริลิกจนได้ยางออกมา มีคุณสมบัติด้านการทนแสงแดด น้ำมัน การออกซิเดชัน และสารละลาย เมื่อผสมกับโบรไมด์ ยางนี้จะให้ก๊าซซึมซาบผ่านได้ต่ำ ทนต่ออุณหภูมิสูงและต่ำ

3.1.3.5 ยางไนไตรล์ (nitrile rubber; NBR)

เป็นการผสมกันของอะคริโลไนไตรล์และบิวทาไดน์ ถ้ามีไนไตรล์มาก ยางจะมีคุณสมบัติด้านการน้ำมันเพิ่มมากขึ้น 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)

ยางนี้มีการเชื่อมขวางของก๊าซต่ำ 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 ยางชนิดนี้ก็มีสัมประสิทธิ์ของความเสียดทานต่ำ ดังนั้นภายใต้สภาพพิเศษยางนี้จะใช้ทำบุช จะต้านทานต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจาก -100 ถึง +200 องศาฟาเรนไฮต์

3.1.3.9 ยางซิลิโคน (silicone rubber)

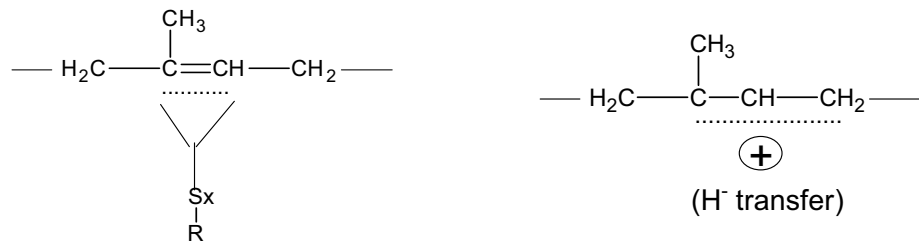
เป็นผลลัพธ์จากการรวมกันของไนโตรลฟีนิล (phenyl) หรือกลุ่มฟลูออไรน์ (fluorine) ยางนี้มีความเสถียรมาก ไม่ได้รับผลกระทบจากแสงแดด ต้านทานต่อน้ำมันร้อน และมีความสามารถต่อการบิดงอภายใต้อุณหภูมิ -100 ถึง +500 องศาฟาเรนไฮต์ มีความแข็งแรงต่อแรงดึงเฉลี่ยที่อุณหภูมิห้อง 300 ถึง 600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีความสามารถยืดขยายให้ยาวได้ถึง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

3.1.4 สารเร่งปฏิกิริยารวัลคาไนซ์^{5, 6}

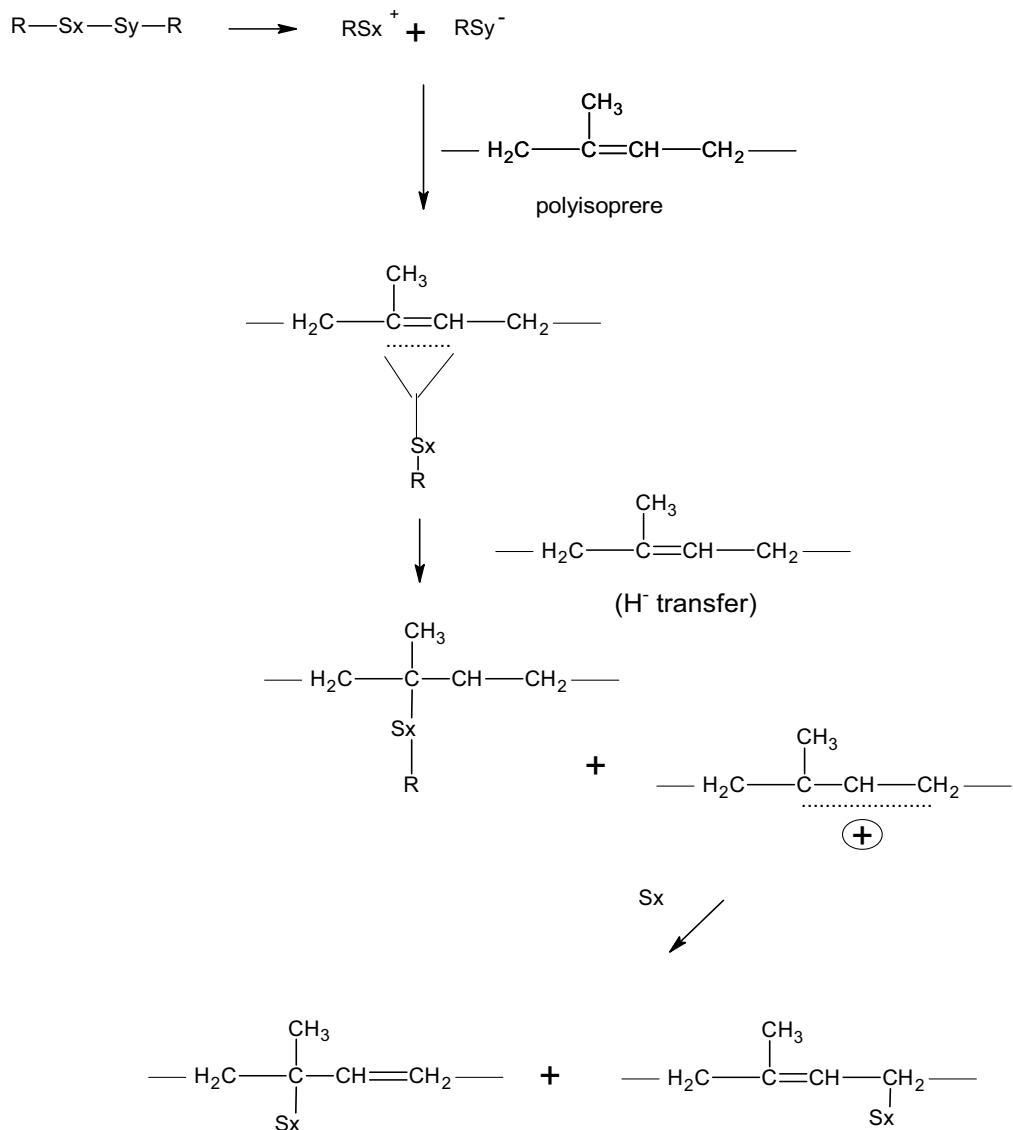
เป็นสารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารวัลคาไนซ์สำหรับน้ำยาง สารสำคัญที่ใช้กันมาก ได้แก่ พวกโลหะและเอมีน ไดเอลคิล ไดไทโอคาร์บาเมต และการใช้สารพวกไทอาโซลและพวกไทยูแรม จะใช้ร่วมกับพวกไดไทโอคาร์บาเมต งานผลิตบางประเภทอาจใช้โลหะแทนเตตและอาจใช้สารพิเศษบางพวก เช่น ไทโอคาร์บานิลไลต์และไดฟีนิลกัวนิดีน ในการวัลคาไนซ์น้ำยางโพลีคลอโรพรีน

โดยปกติในปฏิกิริยารวัลคาไนซ์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลของยางจะเกิดการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจน ทำให้คาร์บอนบริเวณพันธะคู่ เกิดเป็นคาร์บอนแบบ secondary และ ternary ดัง

แสดงในรูป 3.6 ทำให้ทำให้ซัลเฟอร์ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก กลไกการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่งที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในรูป 3.7



รูป 3.6 การเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมไฮโดรเจน

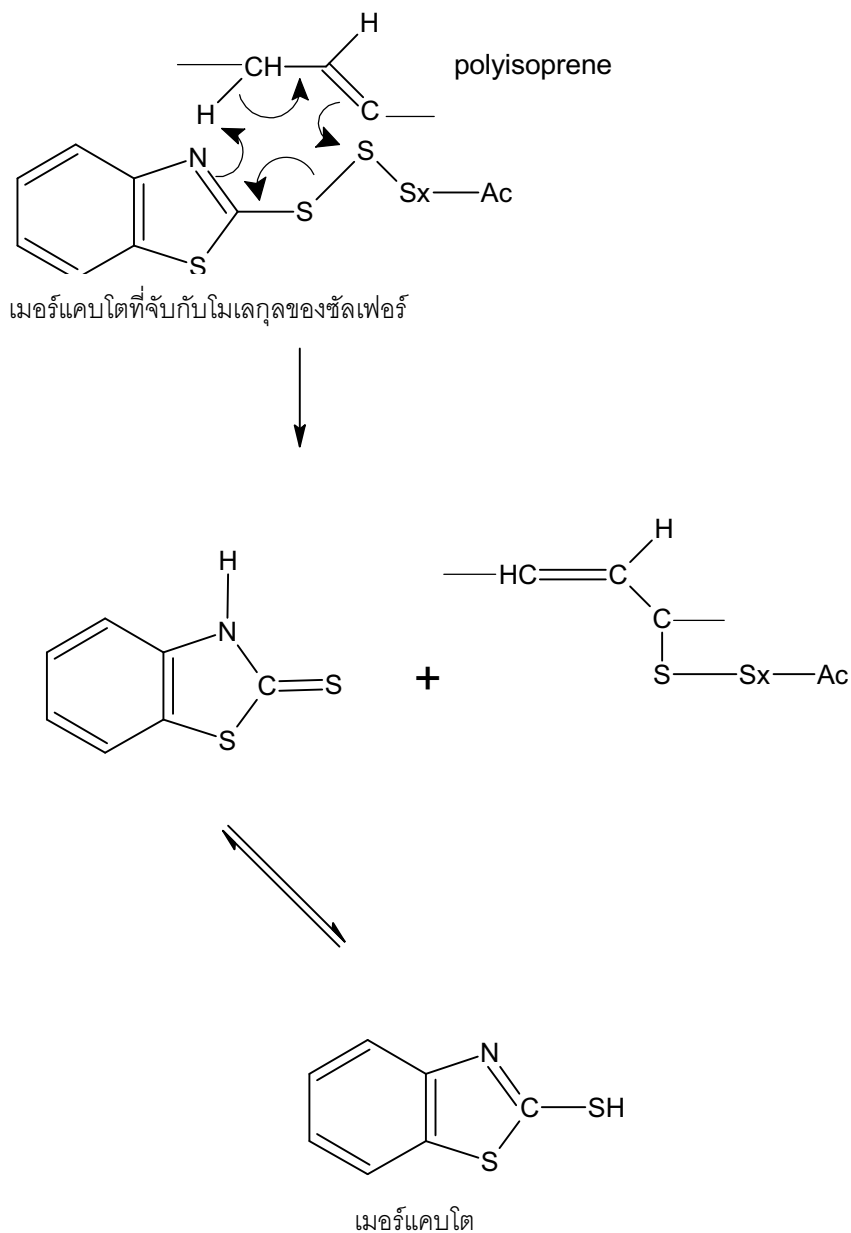


เมื่อ Sx และ Sy คือ โมเลกุลของซัลเฟอร์ที่ต่อกัน

หลายโมเลกุล

รูป 3.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่งที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาลดคาไนซ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา สารตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เข้าไปจับกับซัลเฟอร์ แล้วจะพาสัลเฟอร์เข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยาง จึงทำให้ช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยาลง ดังตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาลดคาไนซ์ที่ใช้สารเมอร์แคปโตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงในรูป 3.8

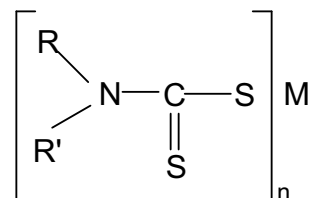


รูป 3.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาลดคาไนซ์เมื่อมีสารเมอร์แคปโตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

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 สำหรับปฏิกิริยาลูคาน์ในน้ำยางมีดังนี้

ซิงค์ออกไซด์ 0.5 – 5.0 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

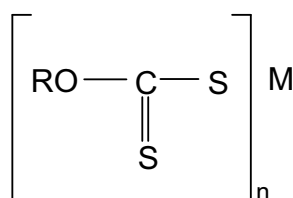
ซัลเฟอร์ 1.0 – 1.5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

ไดไทโอคาร์บาเมต 0.5 – 1.5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยาง

การเพิ่มปริมาณสารใดสารหนึ่งจะมีแนวโน้มเพิ่มอัตราและสถานะของการ ลูคาน์ยาง หนึ่งปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาลูคาน์และระยะเวลาการลูคาน์ของระบบลูคาน์ ที่ใช้ ไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต ไม่มีผลกระทบกระเทือนต่อคุณสมบัติด้านการยืดยางจนขาดมากนัก

3.1.4.2 แซนเทต (Xanthates)

แซนเทต เป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ลักษณะโครงสร้างแสดงดังรูป 3.10 มีความไว ต่อปฏิกิริยาแม้ในอุณหภูมิห้องจึงนับเป็นข้อเสียประการหนึ่ง นอกจากนี้ยังเป็นสารที่ไม่อยู่ตัว มี กลิ่นเหม็นอันเนื่องมาจากการเกิดการแตกตัวให้แก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์



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

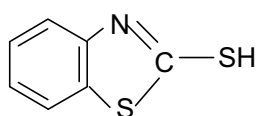
I = ไม่ละลายน้ำ

S = ละลายน้ำ

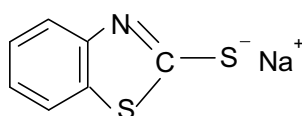
3.1.4.3 ไทอาโซล (thiazole)

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

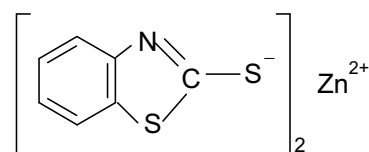
การเติมเมอร์แคปโตเบนซีไทอาโซลลงในน้ำยางจะต้องระมัดระวัง เพราะมักเกิดปัญหาน้ำยางเกิดลักษณะแข็ง และน้ำยางอาจจับตัวเป็นก้อนได้ ความคงตัวต่อเครื่องกลก็ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเป็นกรดอ่อน ๆ ในน้ำยาง



(ก)



(ข)



(ค)

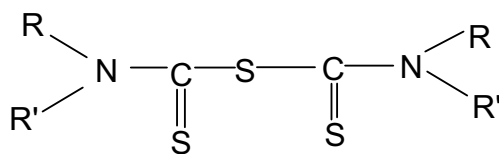
รูป 3.11 (ก) MBT

(ข) SMBT

(ค) ZMBT

3.1.4.4 ไทยูแรม (thiurams)

พวกไทยูแรม ไม่มีความว่องไวในปฏิกิริยาเพียงพอที่จะใช้ในปฏิกิริยาวัลคาไนซ์สำหรับน้ำยางพวกไดอินได้ แต่อย่างไรก็ตามอาจใช้เป็นตัวช่วยสารหลักพวกไดไทโอคาร์บาเมตได้



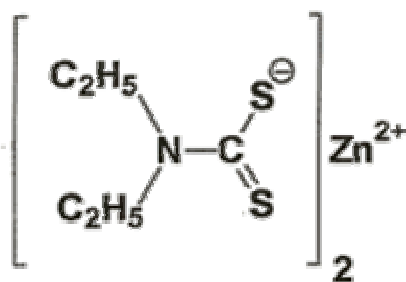
รูป 3.12 โครงสร้างของไทยูแรม

ตาราง 3.2 ตัวอย่างสารไทยูแรม

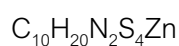
ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	R,R'	n
tetramethyl thiuram monosulphide	TMTM	CH ₃ , CH ₃	1
tetramethyl thiuram disulphide	TMT (D)	CH ₃ , CH ₃	2
tetraethyl thiuram disulphide	TET (D)	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	2

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 พฤติกรรมในปฏิกิริยาล์คไนซ์

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

3.1.5.5 การนำซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตไปใช้งาน

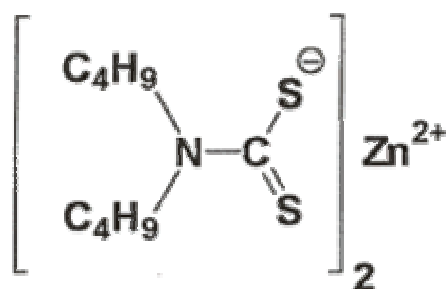
เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่ผลิตยางที่ต้องการสีขาวหรือว่าสีสว่าง ตัวอย่างเช่น ใช้สำหรับทำพรม หรือว่าทำกาว เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางชนิดอ่อน ตัวอย่างเช่น หมวกคลุมอาบน้ำ พื้นรองเท้า เป็นต้น

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

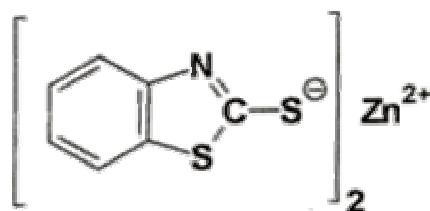
เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางที่ต้องการสีขาวหรือว่าสีสว่าง ตัวอย่างเช่น ใช้สำหรับทำพรม หรือว่าใช้ทำกางเกง เหมาะสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางชนิดอ่อน ตัวอย่างเช่น หมวกคลุมอาบน้ำ พื้นรองเท้า เป็นต้น

ตาราง 3.4 คุณสมบัติและลักษณะของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

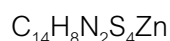
คุณสมบัติและลักษณะ	รายละเอียด
ลักษณะโดยทั่วไป	เป็นผงสีขาวหรือสีเหลือง มักจับตัวเป็นก้อน
จุดหลอมเหลวเริ่มต้น (°C)	105
จุดหลอมเหลวสิ้นสุด (°C)	112
กลิ่น	ไม่ฉุนมากนัก
ความเสถียร	เสถียรที่อุณหภูมิห้อง

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

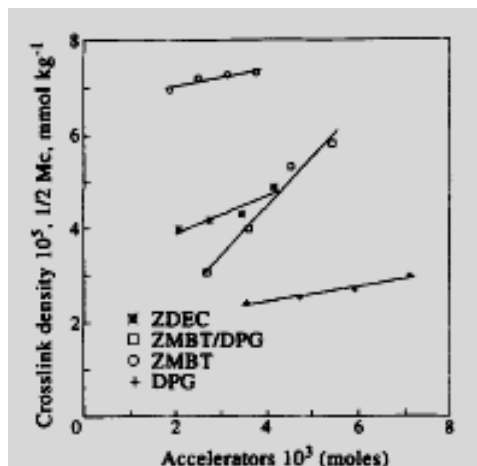
ตาราง 3.5 คุณสมบัติและลักษณะของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

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

3.1.8 ผลงานที่เกี่ยวข้องกับการทดลองและเอกสารอ้างอิง (Literature review)

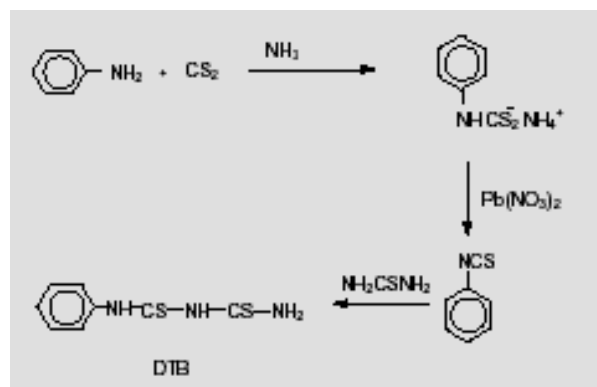
Literature ที่เกี่ยวข้องกับสารกลุ่มที่จะสังเคราะห์

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



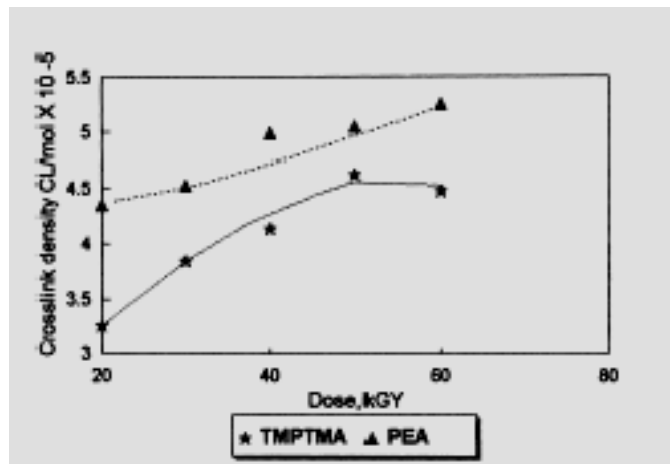
รูป 3.13 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเกิดครอสลิงค์ของสารตัวเร่ง ZDEC , ZMBT DPG และ ZMBT/DPG ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน ของฟิล์มยางธรรมชาติ

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

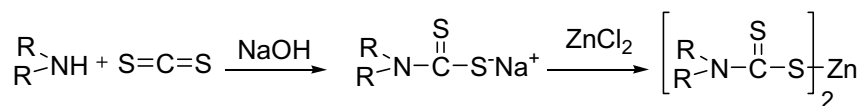
4. A. Usaki และ คณะ¹³ ได้ศึกษาคุณสมบัติและการเตรียม Ethylene propylene diene methylene linkage rubber (EPDM)-clay hybrids โดยผสม EPDM~ และ organophilic clay โดยผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน โดยใช้ไทอูรัม (thiuram) และ ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

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 พลาสติกไซเซออร์ 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

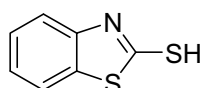
สมการเคมีแสดงการเตรียม ซิงค์ไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต

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 โดยเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ได้อยู่ในขั้นปานกลาง 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 ใช้สารละลายเอทิลไทยแรมซัลไฟด์ (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 ซึ่งการสังเคราะห์ทำโดยนำสารละลายอิ่มตัวของเมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล ในสารละลาย 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิริยากับสารละลายเข้มข้น 2.5% ของซิงค์แอซิเตต $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ ได้สารผลิตภัณฑ์ 99.5 % อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยได้นำสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ผสมกับยางธรรมชาติและทำปฏิริยาลดคาในซที่ 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. กระจกบอทดวง	Witeg	Germany
2. ขวดก้านกลม	QUICKFIT	England
3. ขวดวัดปริมาตร	Witeg	Germany
4. เครื่องกรองสูญญากาศ	BUCHI	Switzerland
5. เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer)	PERKIN ELMER Spectrum RX 1	U.S.A.
6. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)	JEOL JNM_MY 60 FT	Japan
7. เครื่องวัดจุดหลอมเหลว	BUCHI 535	Switzerland
8. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์	Hitachi	Japan
9. ตู้อบ	Heraeus instrument	Germany
10. ปีกเกอร์	Pyrex	U.S.A.
11. ปิเปต	HBG	Germany
12. หลอดทดลอง	Pyrex	U.S.A.

3.3.3 วิธีการทดลอง

ส่วนที่ 1 การทดลองด้านเคมีสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์

1. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

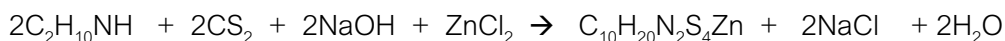
(Zinc diethyldithiocarbamate , ZDEC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกแอดดิชัน (Nucleophilic addition) ของ ไดเอทิลามีน และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของเกลือ

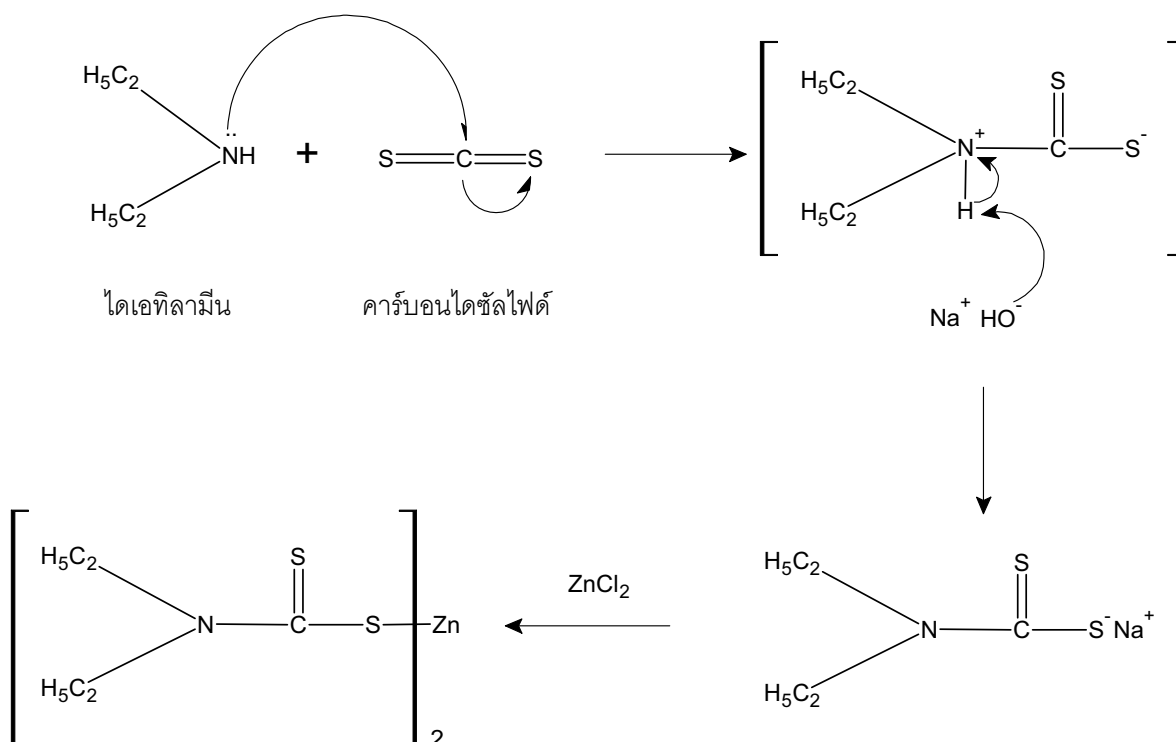
สองประจุ (Zwitterion ion) โดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสสำหรับดึงโปรตอน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ใหม่กับสังกะสี (Zn^{2+}) โดยใช้ ซิงค์คลอไรด์ เป็นรีเอเจนต์ให้ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

สมการและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการการเกิดปฏิกิริยา



กลไกการเกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

วิธีการทดลอง

- บรรจุสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 0.91 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม และเติมไดเอทิลามีน (Et₂NH) ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร (0.0951 โมล) คนด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนเป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 20 นาที (ทำที่อุณหภูมิห้อง, ในอ่างน้ำแข็ง)

- ค่อย ๆ เติมคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂) 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 ทางสเปกโทรสโกปีต่อไป
- ทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตดีที่สุด

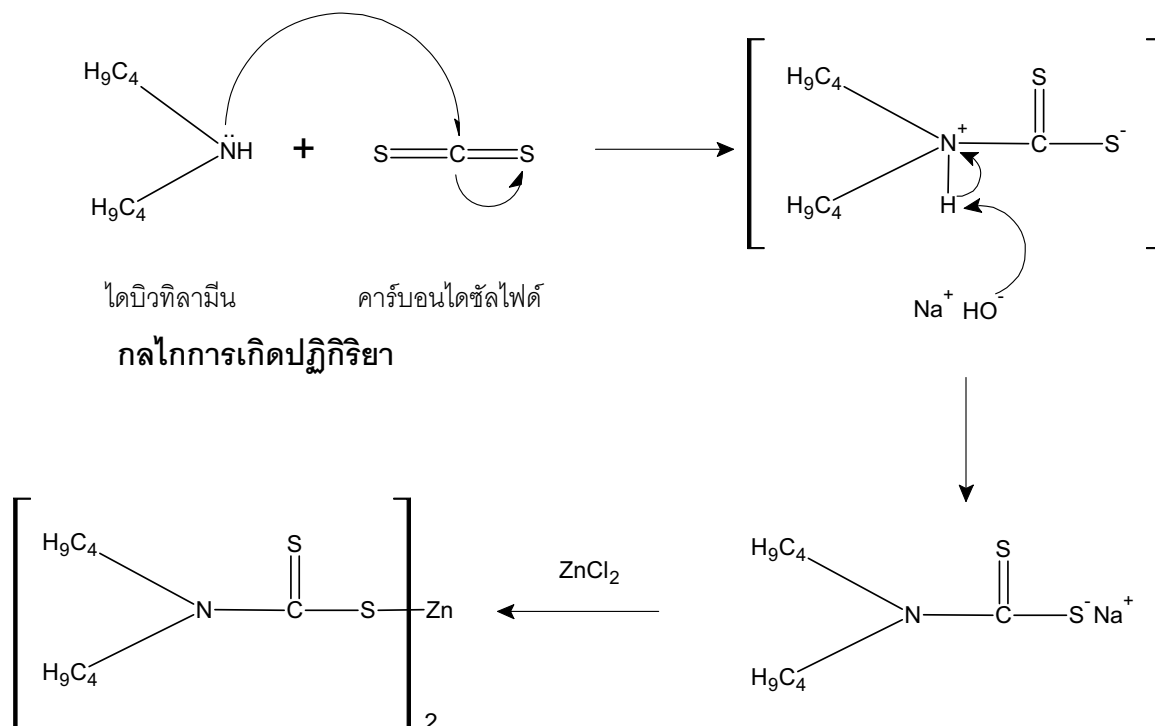
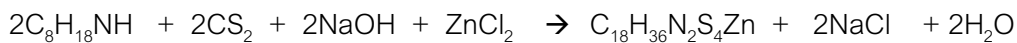
2. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต

(Zinc butyldithiocarbamate , ZDBC)

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

สมการและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการการเกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ไดบูทิลไดไทโอคาร์บาเมต

วิธีการทดลอง

- บรรจุสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม และเติมไดบูทิลามีน (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 ข้ามคืนให้แห้ง ซึ่งน้ำหนักของของแข็งที่ได้ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิต
- หากจุดหลอมเหลวของสารที่ได้ โดยเครื่องวัดจุดหลอมเหลว นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโกปีต่อไป

- ทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตดีที่สุด

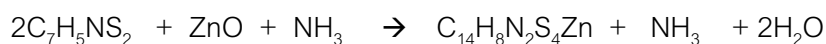
3. วิธีการสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

(Zincmercaptobenzothiazole , ZMBT)

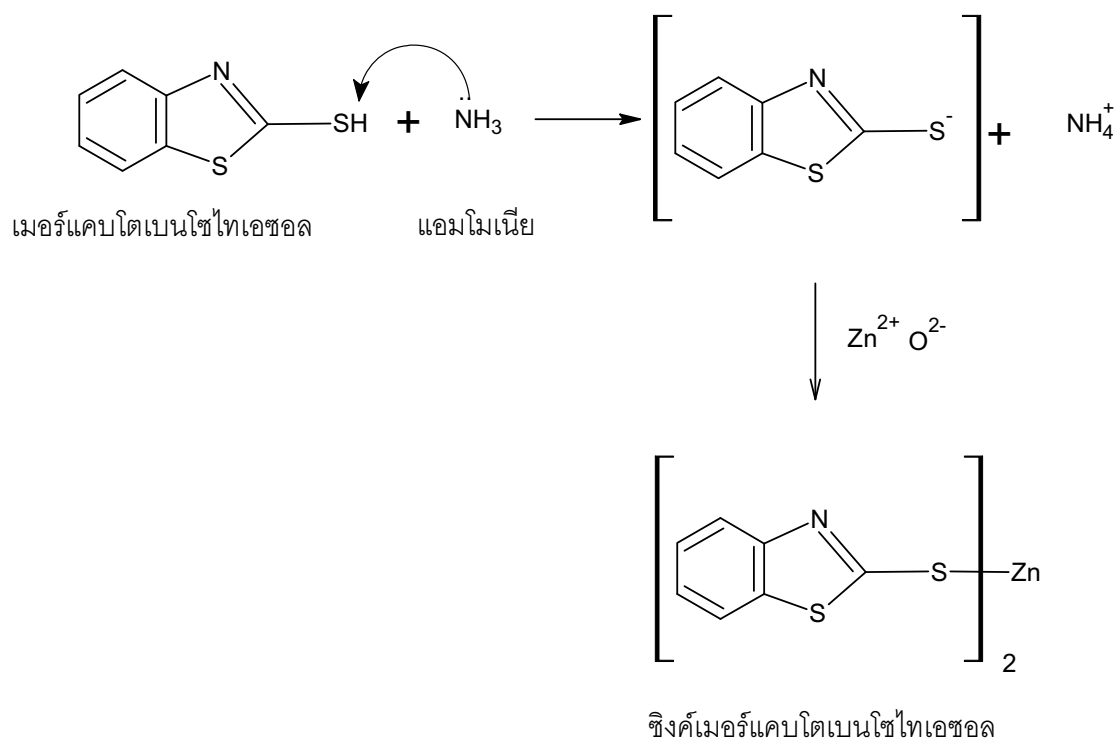
การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สามารถทำได้โดยการรีฟลักซ์ เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล กับ แอมโมเนีย โดยแอมโมเนียจะทำหน้าที่ในการดึงโปรตอน จากนั้นจะทำปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ใหม่กับสังกะสี (Zn^{2+}) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นรีเอเจนท์ ให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

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 ชำมคั้น 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

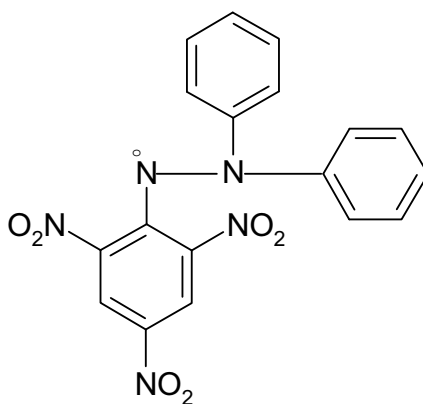
5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

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

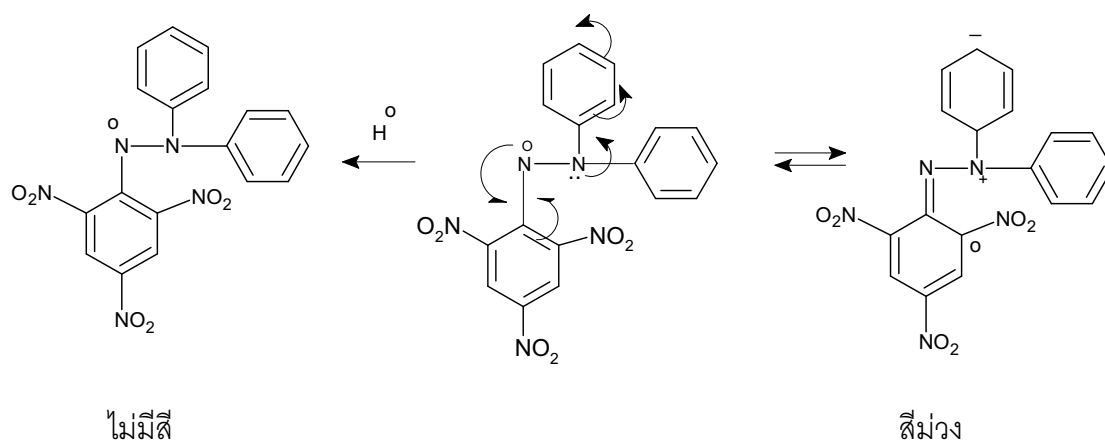
(การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) และเอ็กซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray crystallography) ได้ส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ University of Wollongong ประเทศออสเตรเลีย และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์วิทยาเขตหาดใหญ่)

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)

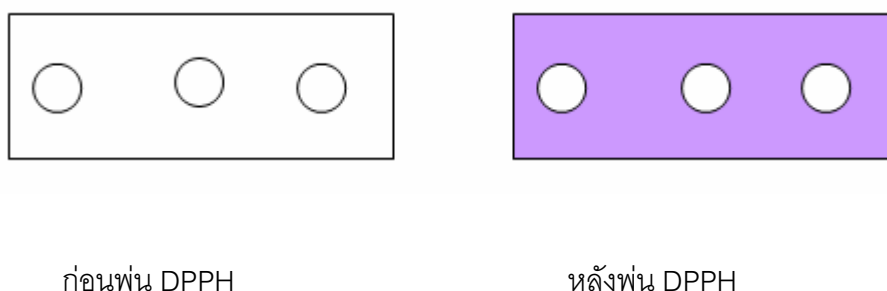
การตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC Screening for Radical Scavengers เป็นการตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์เบื้องต้น เพื่อดูว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระหรือไม่ มีวิธีทำง่าย ๆ โดย

- 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



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 IC_{50} (IC_{50} 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

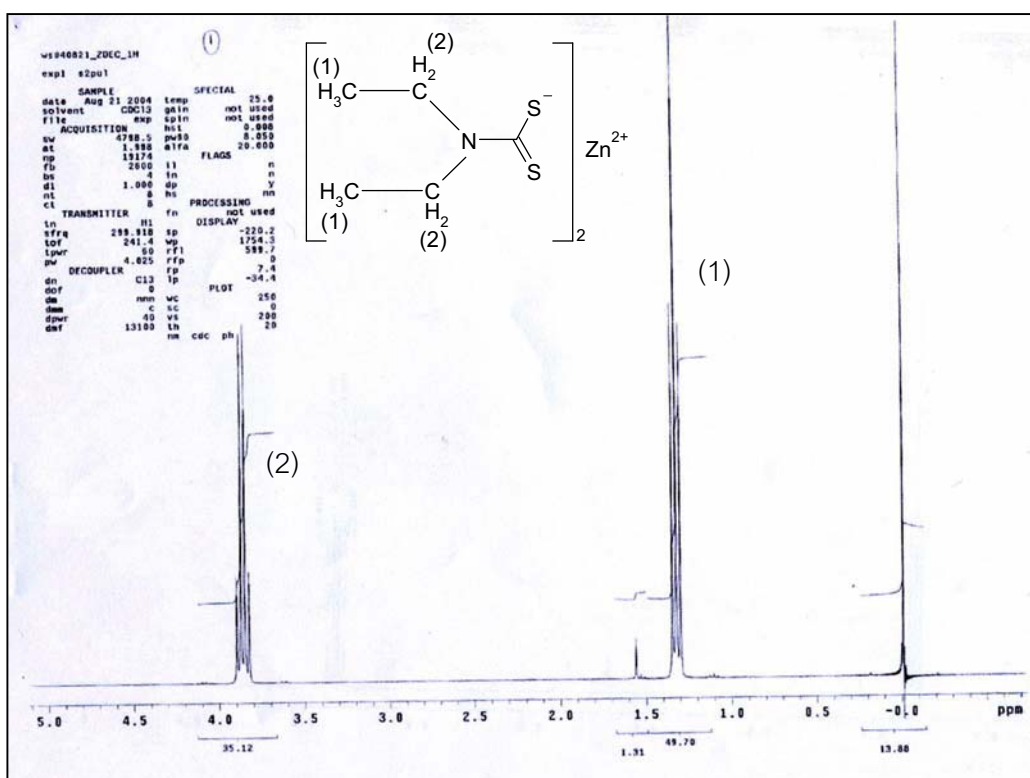
ตาราง 3.6 การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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

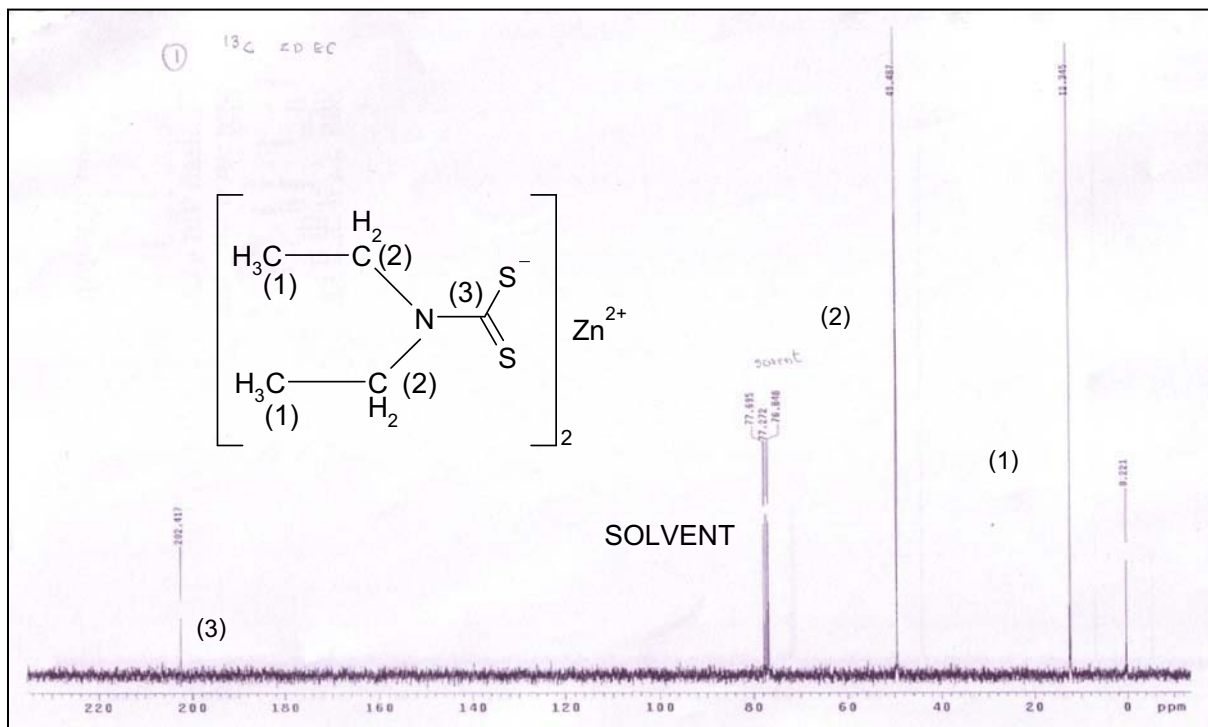


รูป 3.19 ^1H -NMR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.7 ค่า Chemical shift ของโปรตอน ในซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

โปรตอน	Chemical shift ; δ (ppm)
4(CH_3 -)	1.32
4(- CH_2 -)	3.87

เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างต่อโดยอาศัยเทคนิค ^{13}C -NMR พบว่าจะให้สเปกตรัมที่แสดงจำนวนของคาร์บอนขึ้นมา 3 สเปกตรัม ดังแสดงใน รูป 3.20 และ ตาราง 3.8



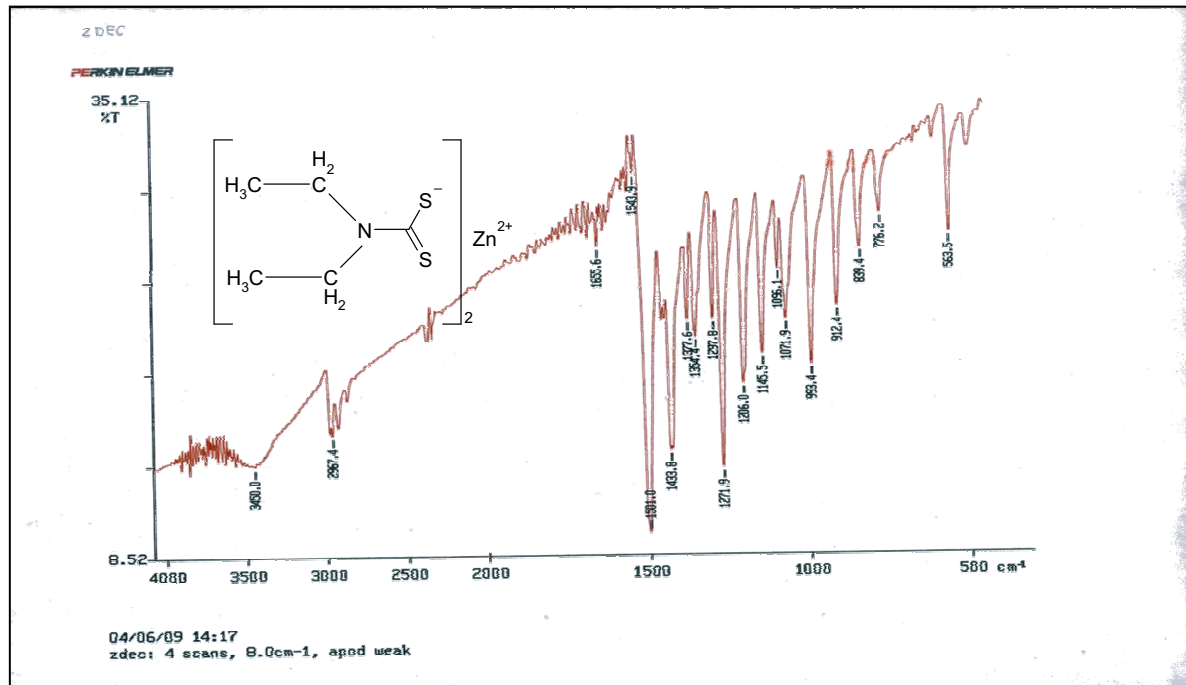
รูป 3.20 ^{13}C -NMR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.8 ค่า Chemical shift ของคาร์บอนในซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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