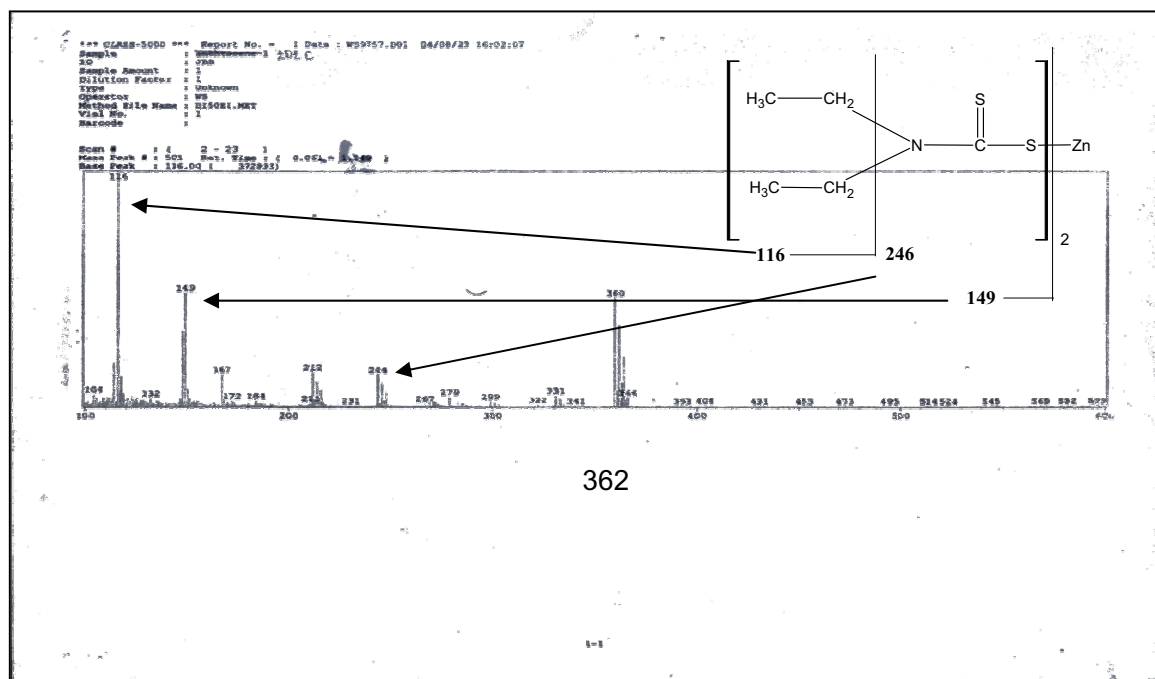


ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

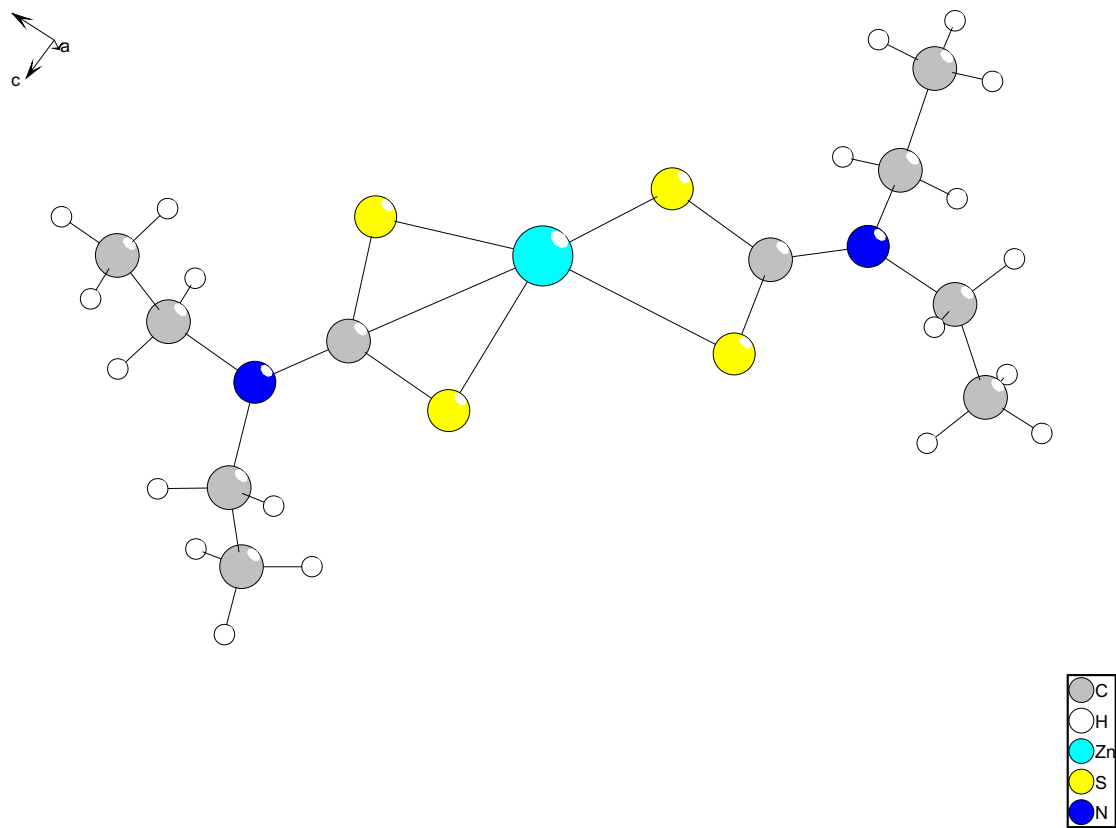
ผลการวิเคราะห์จะพบพีคที่แสดงมวลโมเลกุลของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่ 362 และสามารถทำการวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) ซึ่งแสดงไว้ดัง รูป 3.22



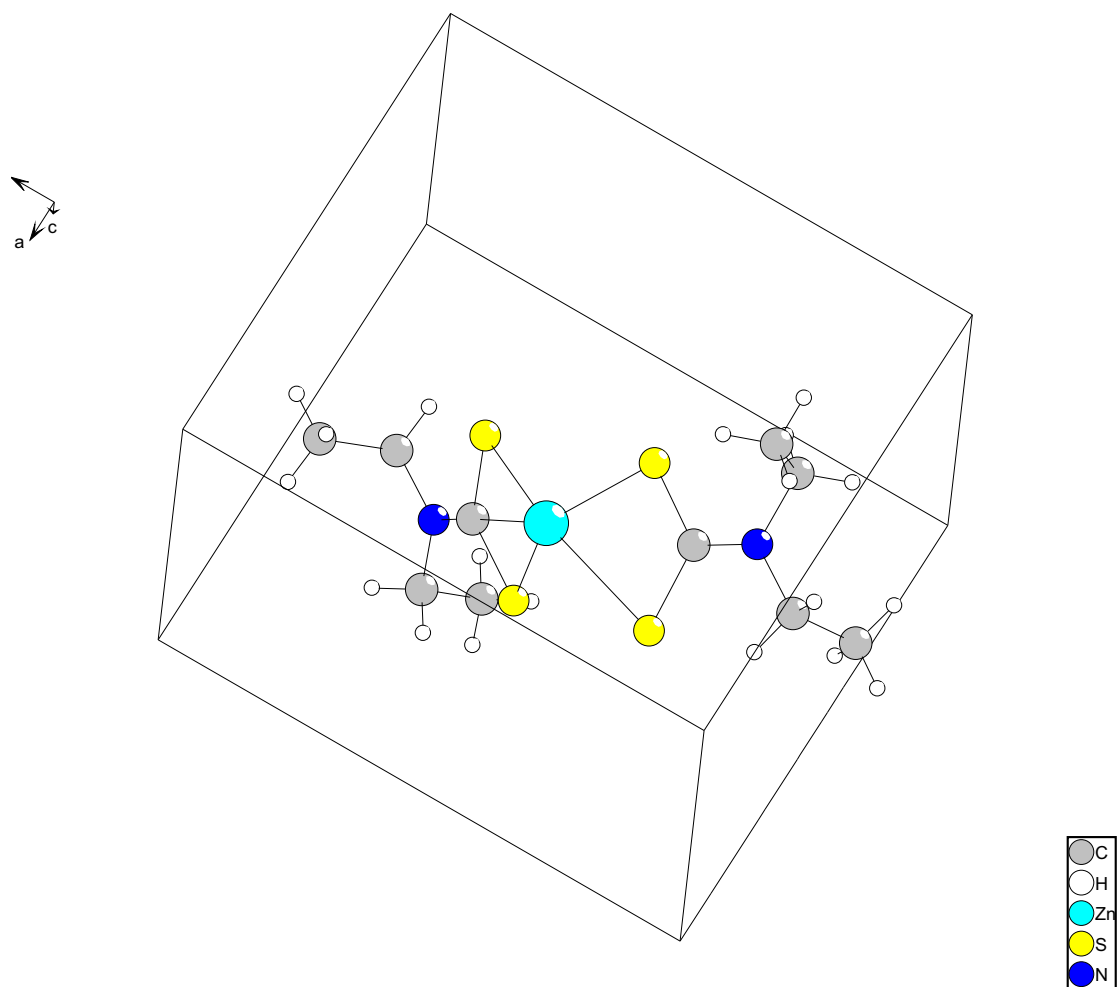
รูป 3.22 Mass spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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 ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (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	<i>a</i> = 9.7097(6) Å <i>b</i> = 10.6502(7) Å <i>c</i> = 15.6429(10) Å β = 103.91(0) 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 \AA^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 \AA^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

การสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibuthyldithiocarbamate)

ผลการสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

(Zinc dibuthyldithiocarbamate, ZDBC) ในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ

การทดลองสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต ได้แสดงอัตราส่วนและสภาวะที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดไว้ใน ตาราง 3.11 จะเห็นได้ว่าการทดลองนี้ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงมากถึง 97.97 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าการสังเคราะห์ในอัตราส่วนนี้โดยอาศัยวิธีการวิเคราะห์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์เป็นอย่างยิ่ง และสามารถทำการขยายขนาดของการทดลอง เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารตัวเร่งต่อไป

ตาราง 3.11 การสังเคราะห์ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สภาวะต่าง ๆ

การทดลองที่	โมลของ ZnCl ₂	โมลของ Bu ₂ NH	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

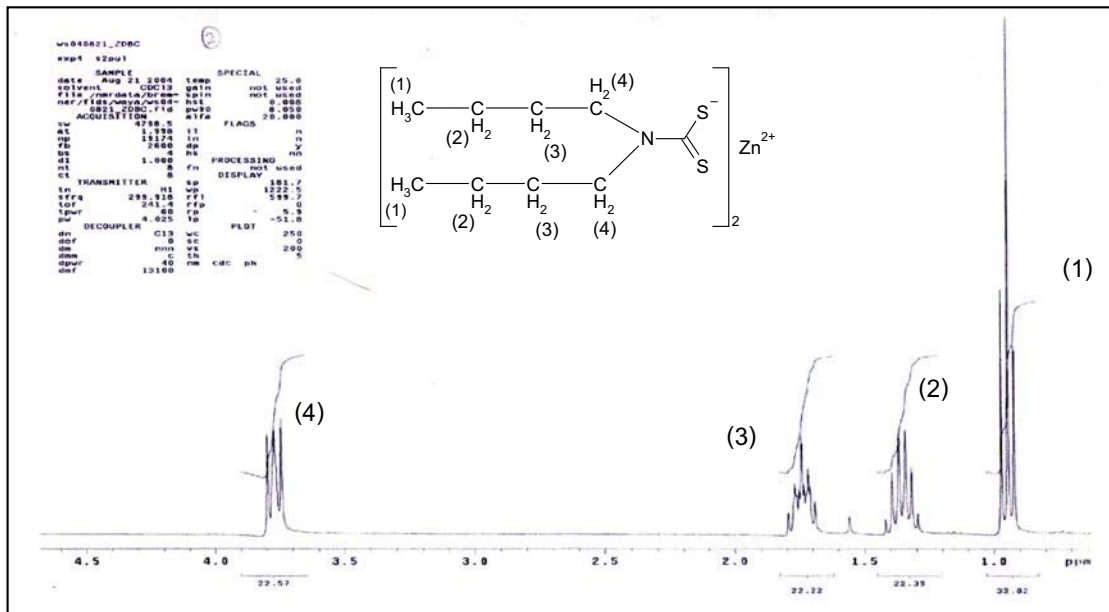
* มี impurity ของสารตั้งต้น จึงทำให้ yield เกิน 100 % (จากข้อมูล NMR จะสามารถให้ข้อมูลเฉพาะ resonance peak ของ ¹H และ ¹³C ส่วน Zn และ Cl ที่ปะปนมาไม่เกิด resonance จึงไม่ปรากฏ peak ทำให้เห็นว่าสารที่วิเคราะห์โดยเทคนิค NMR เหมือนจะมีความบริสุทธิ์มาก ซึ่ง impurity อื่นๆที่เจือปน เช่น ZnCl₂ ที่เหลือ ไม่สามารถตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้)

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรมิเตอร์

(Nuclear Magnetic Resonance spectrometer)

โครงสร้างของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต เป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตร ดังนั้นสเปกตรัมที่ปรากฏจะมีน้อยกว่าโปรตอนในโครงสร้าง การวิเคราะห์จะเกิดสเปกตรัมที่บ่งบอกถึง CH₂ และ CH₃ ที่เกาะติดกัน โดยจะเกิดพีคของ CH₃ ที่เกาะกับ CH₂ เป็น triplet พีคของ CH₂ ที่

เกาะกับ CH₂ เป็น triplet พีคของ CH₂ ที่เกาะกับ CH₂ และ CH₃ เป็น multiplet และพีคของ CH₂ ที่เกาะกับ CH₂ และ CH₂ เป็น multiplet ดังแสดงใน รูป 3.25 และ ตาราง 3.12

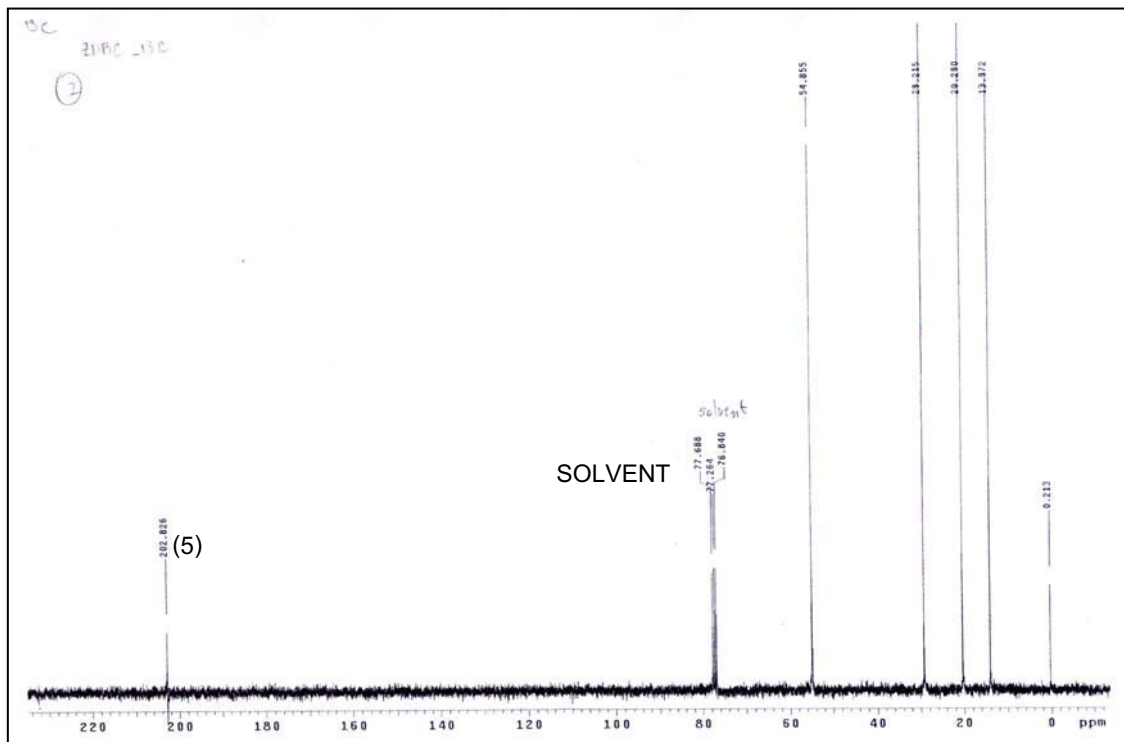


รูป 3.25 ¹H-NMR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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 ¹³C-NMR พบว่าจะให้สเปกตรัมที่แสดงจำนวนของคาร์บอนขึ้นมา 5 สเปกตรัม ดังแสดงใน รูป 3.26 และ ตาราง 3.13



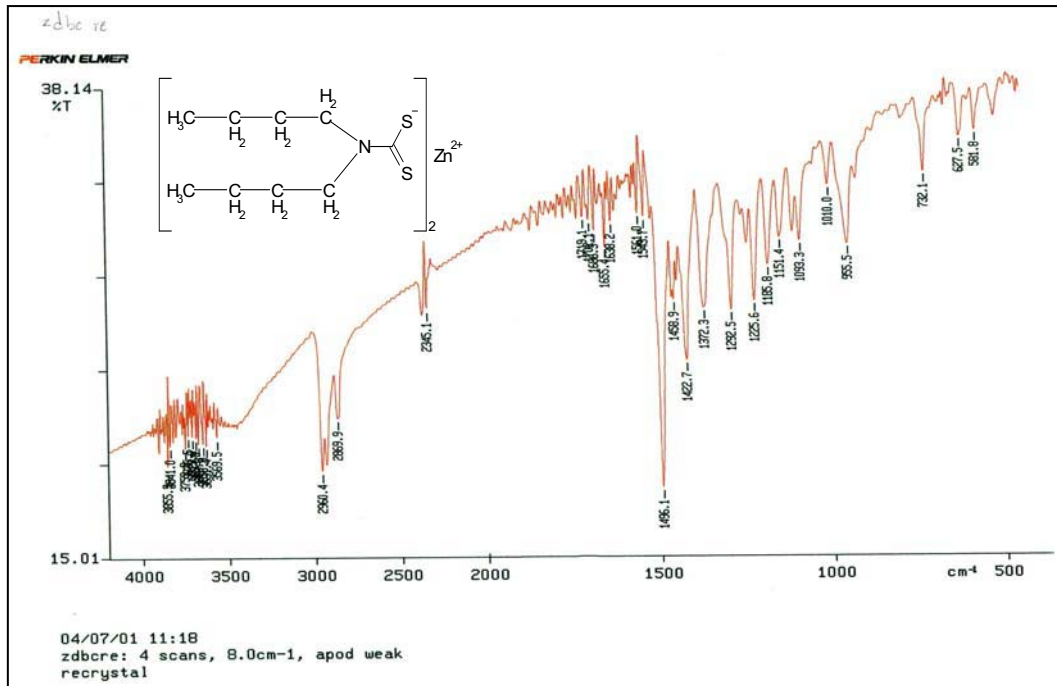
รูป 3.26 ^{13}C -NMR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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): ν_{\max} (cm^{-1}) 2960.4 (S, C-H Stretching) , ν_{\max} (cm^{-1}) 1496.1 (S, -CH₂ stretching) , ν_{\max} (cm^{-1}) 1372.3 (S, -CH₃ Stretching) , ν_{\max} (cm^{-1}) 1225.6 (S, -C-N-) , ν_{\max} (cm^{-1}) 1093.3 (S, C=S Stretching)

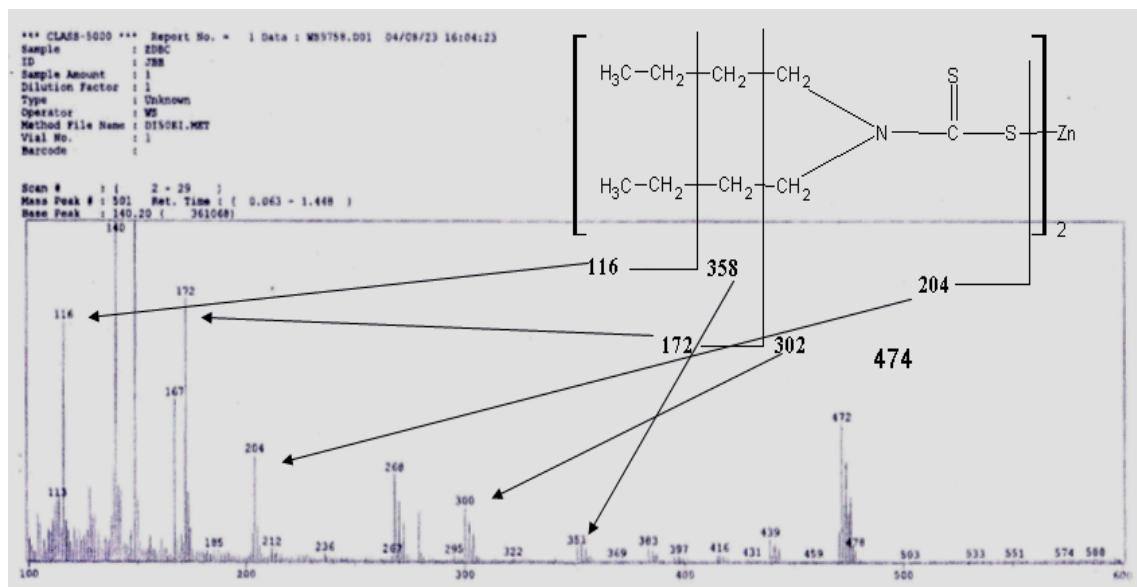
รูป 3.27 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

ตาราง 3.14 ค่าความถี่ย่านรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ในซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ (CM^{-1})
C-H Stretching	2960.4
-CH ₂ stretching	1496.1
-CH ₃ Stretching	1372.3
-C-N-	1225.6
C=S Stretching	1093.3

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

ผลการวิเคราะห์จะพบพีคที่แสดงมวลโมเลกุลของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่ 474 และสามารถทำการวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) ซึ่งแสดงไว้ดัง รูป 3.28



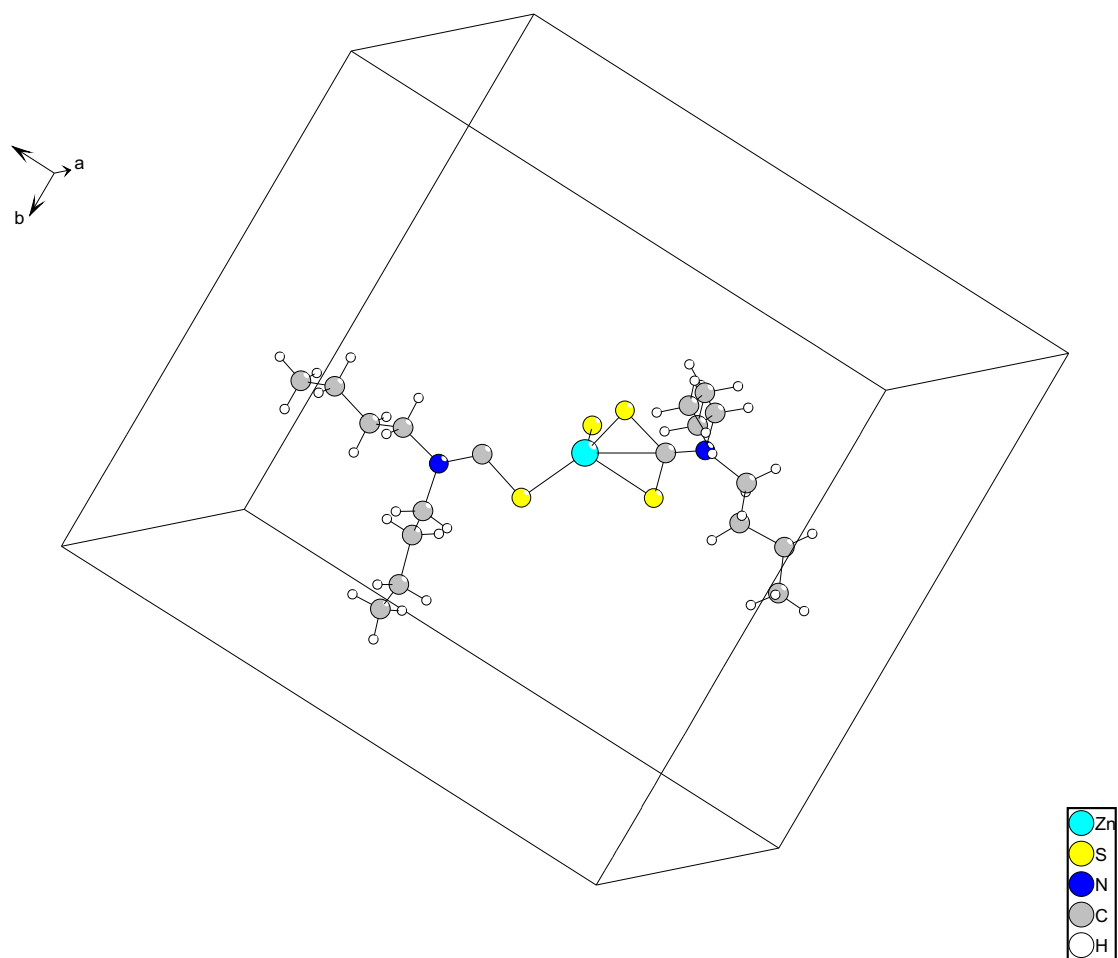
รูป 3.28 Mass spectrum ของซิงค์ไดบิลทิลไดไทโอคาร์บาเมต

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 ซิงค์ไดเมอร์ทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Packing Diagram)

ตารางที่ 3.15 ข้อมูลของ Crystal Data and Experimental Data

Bibliographic data	
Crystal data	
Formula sum	Zn ₈ S ₃₂ N ₁₆ C ₁₄₄ H ₂₈₈
Formula weight	3793.20
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>I</i> 1 2/a 1 (no. 15)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 16.0853(15) Å <i>b</i> = 17.1152(16) Å <i>c</i> = 18.5867(17) Å β = 95.85(1) deg.
Cell volume	5090.30(374) Å ³
Density, calculated	1.237 g/cm ³
Pearson code	mI488
Formula type	NO2P4Q18R36
Wyckoff sequence	f ¹

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 \AA^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

การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล(Zinc mercaptobenzothiazole)

ผลการสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล

(Zinc mercaptobenzothiazole , ZMBT) ในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ

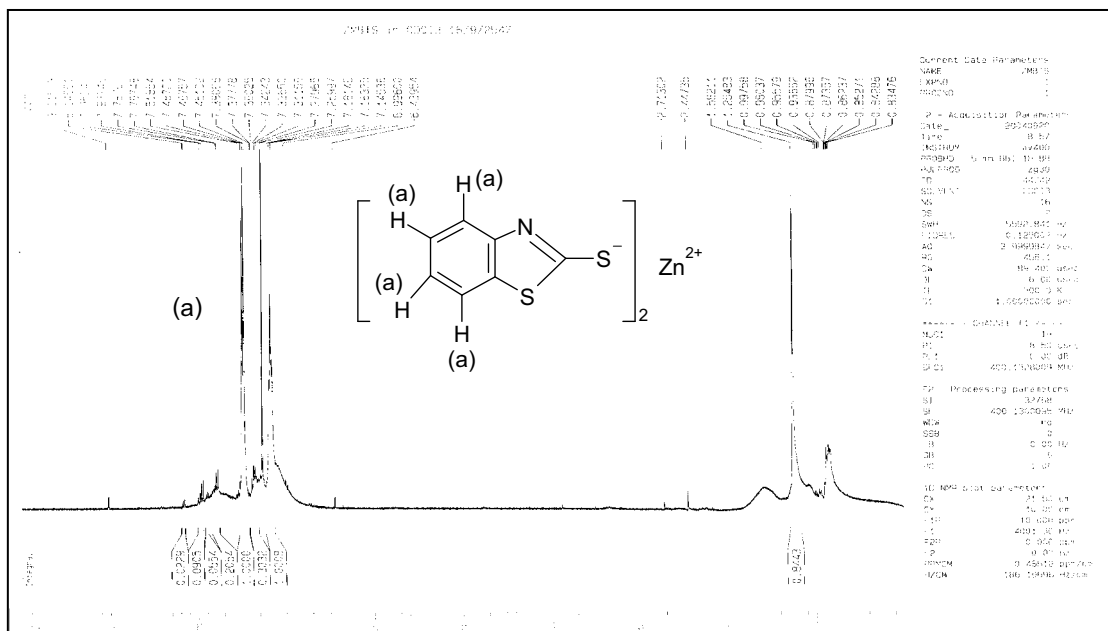
การทดลองสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล ได้แสดงอัตราส่วนและสภาวะที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดไว้ใน ตาราง 3.16 จะเห็นได้ว่าการทดลองนี้ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงมาก ถึง 93.33 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าการสังเคราะห์ในอัตราส่วนนี้โดยอาศัยวิธีการวิเคราะห์ดังที่ได้กล่าวมานั้น มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์เป็นอย่างยิ่ง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

ตาราง 3.16 การสังเคราะห์ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอลที่สภาวะต่าง 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



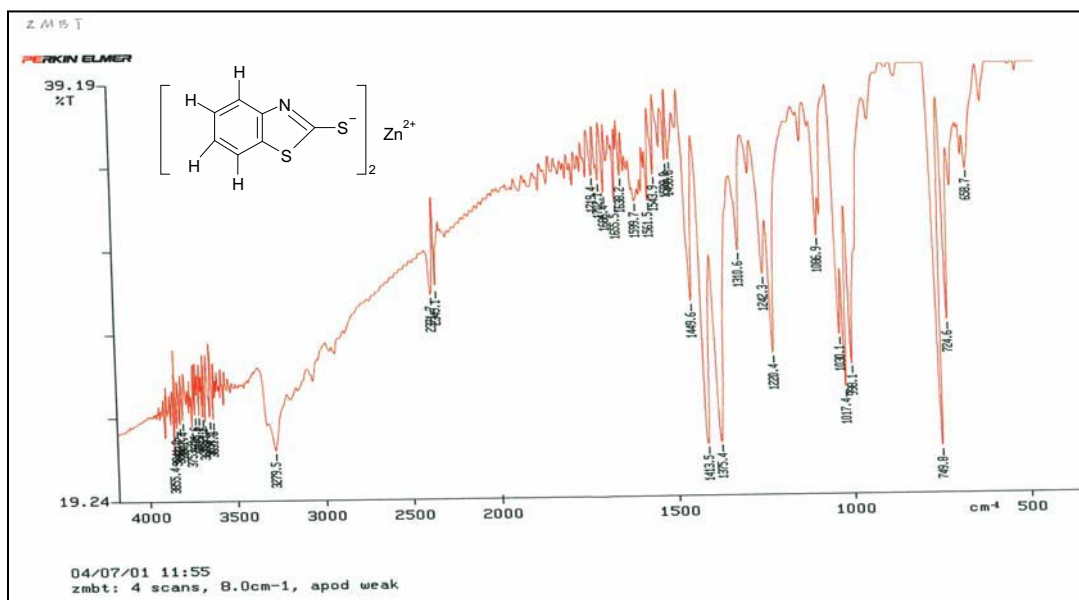
รูป 3.31 1H -NMR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

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 stretching	3279.5
C=C Aromatic	1413.5, 1375.4
C-N	1220.4
CH Aromatic out of plane	749.0



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

รูป 3.32 FT-IR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล

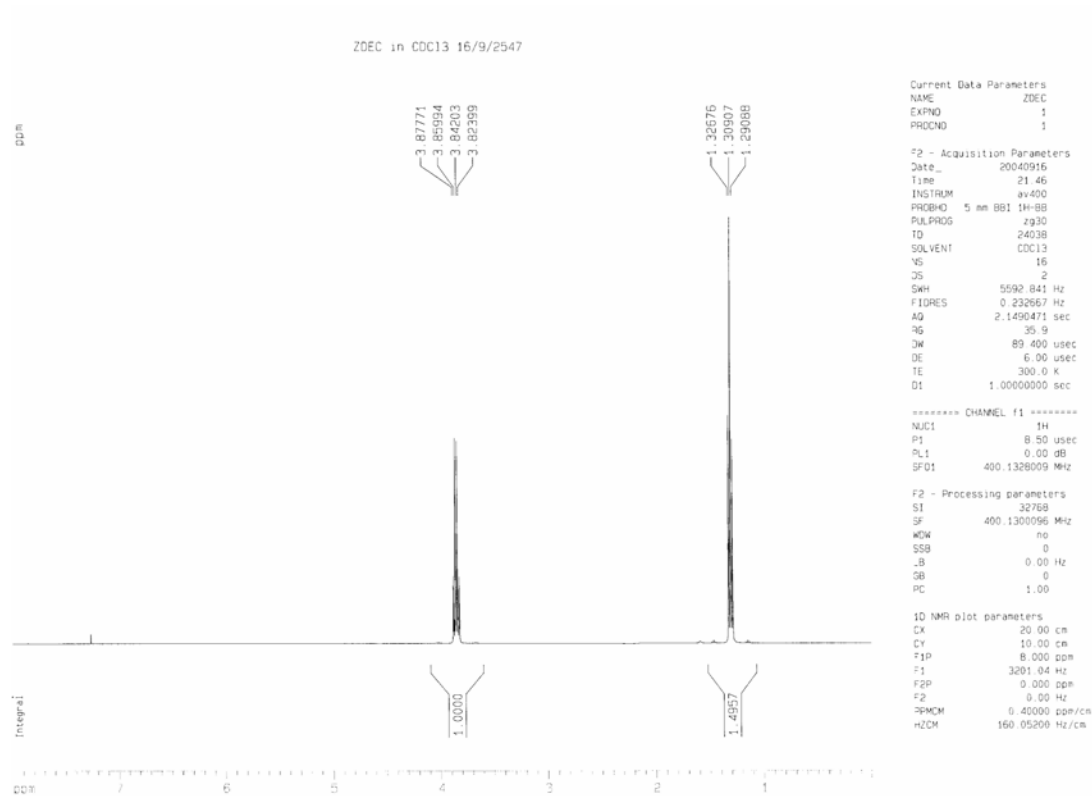
ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คริสตัลโลกราฟี (X-ray Crystallography)

เนื่องจากไม่สามารถเลี้ยงผลึกเดี่ยวของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอลได้ จึงไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้

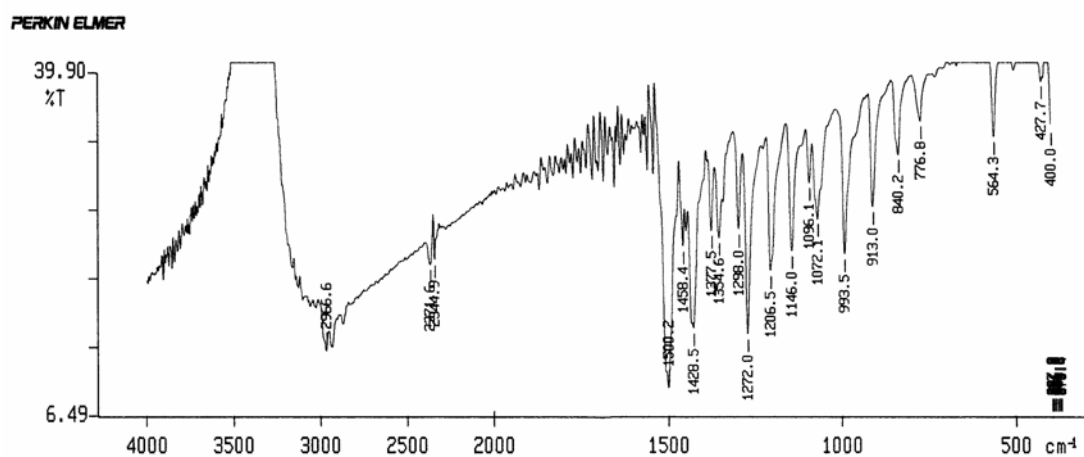
ผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีของสารมาตรฐาน

เป็นการทดสอบโดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโคปีกับสารมาตรฐาน ที่ได้
จากบริษัท S.M.CHEMICAL SUPPLES CO., LTD. ดังแสดงในรูป

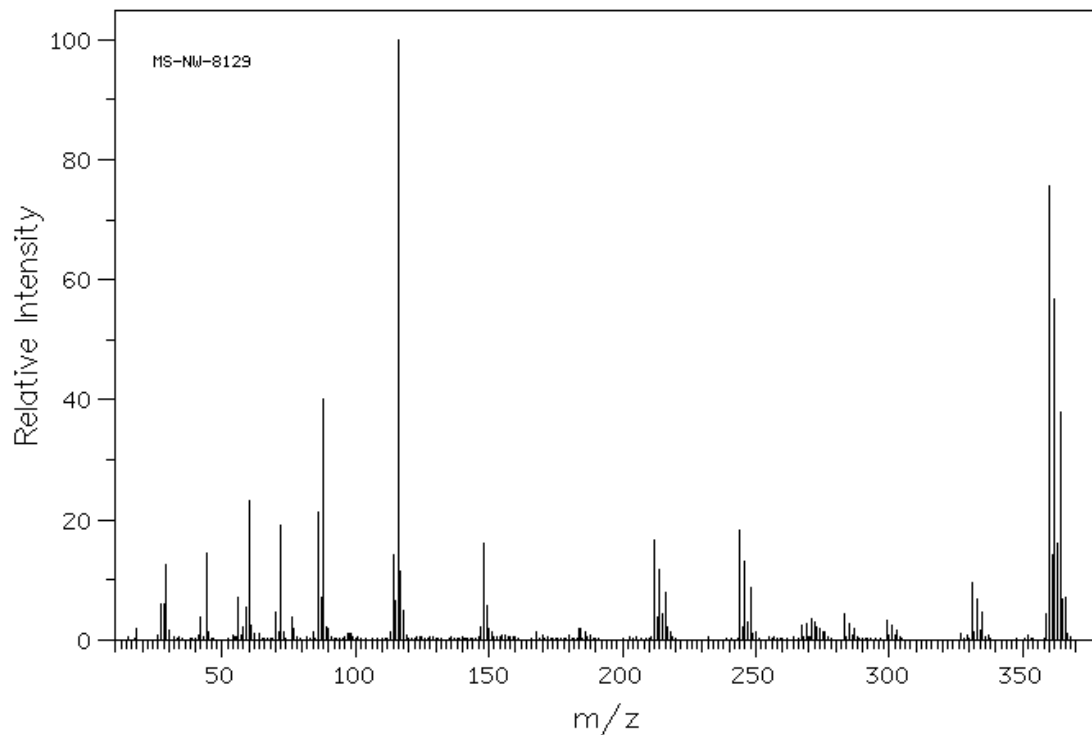
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate)



รูป 3.33 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

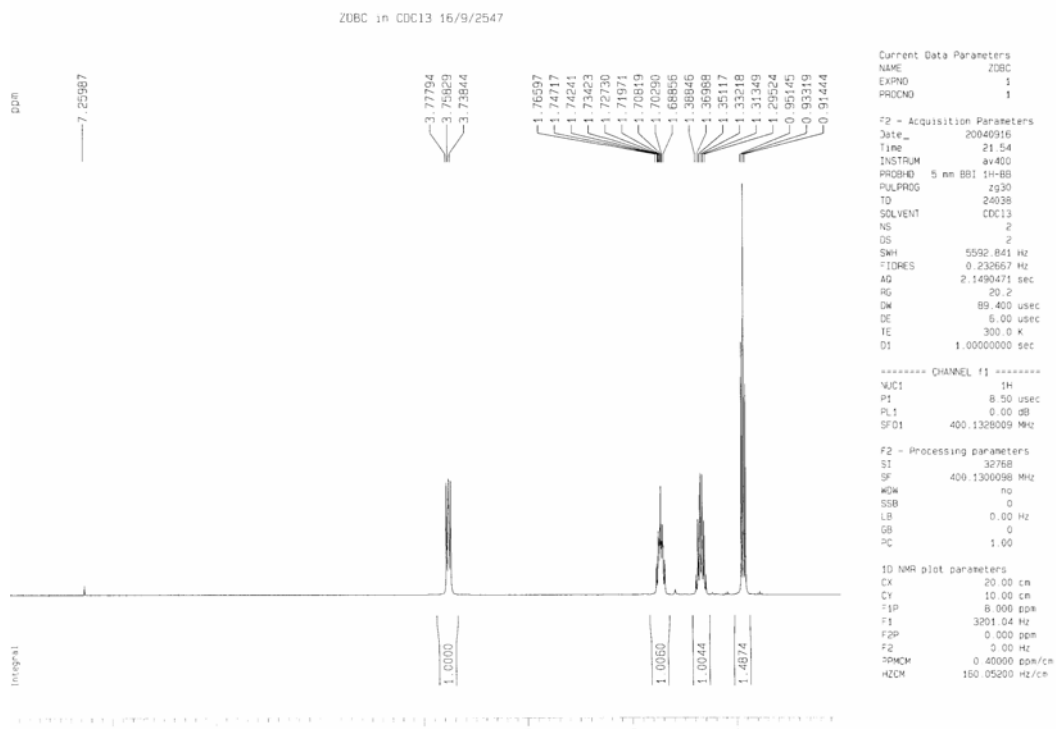


รูป 3.34 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

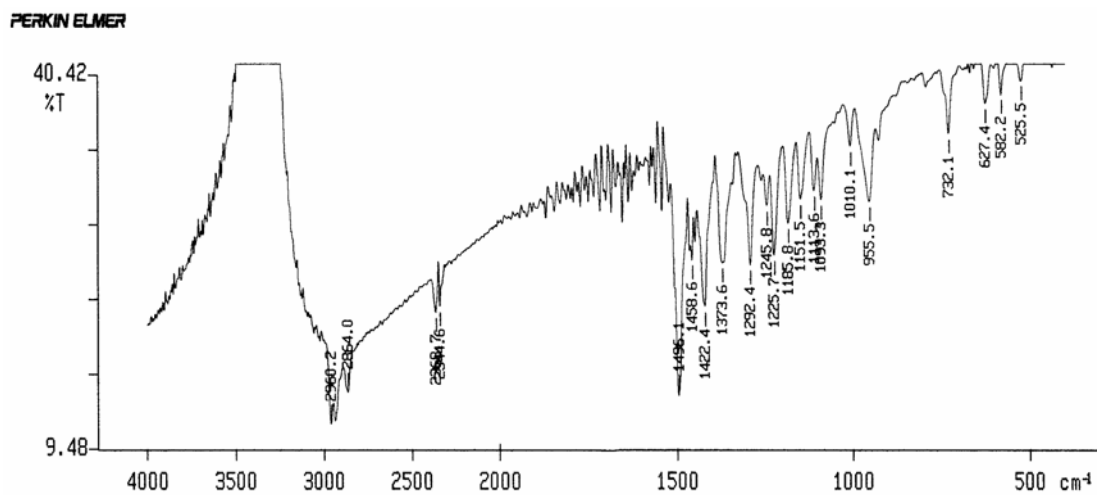


รูป 3.35 Mass spectrum ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต

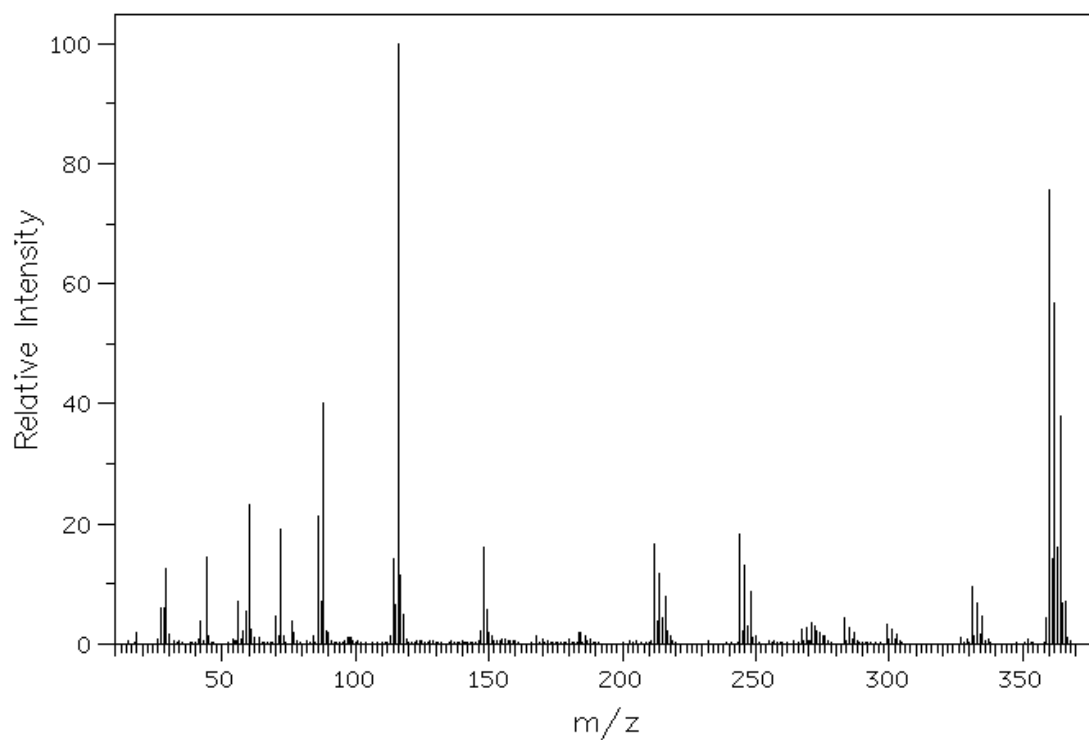
ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc dibutylthiocarbamate)



รูป 3.36 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต

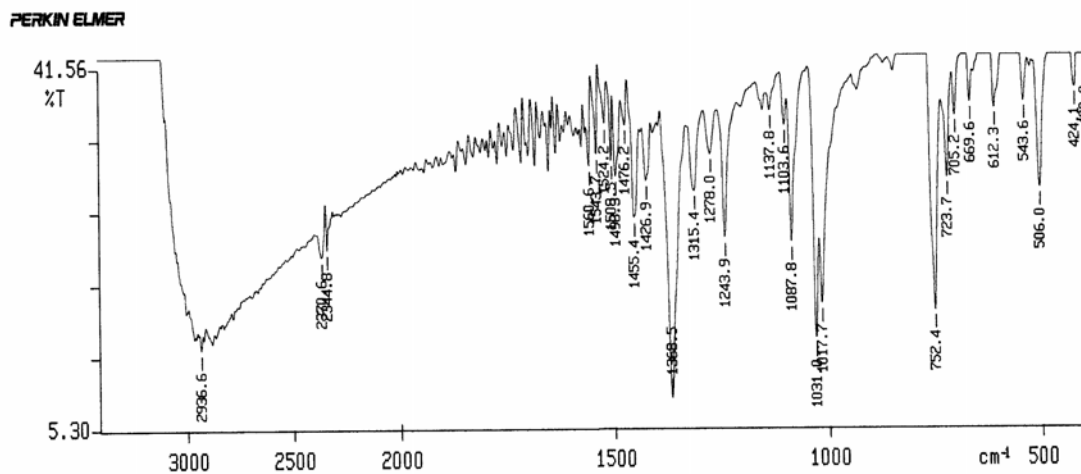


รูป 3.37 FT-IR spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอดคาร์บาเมต

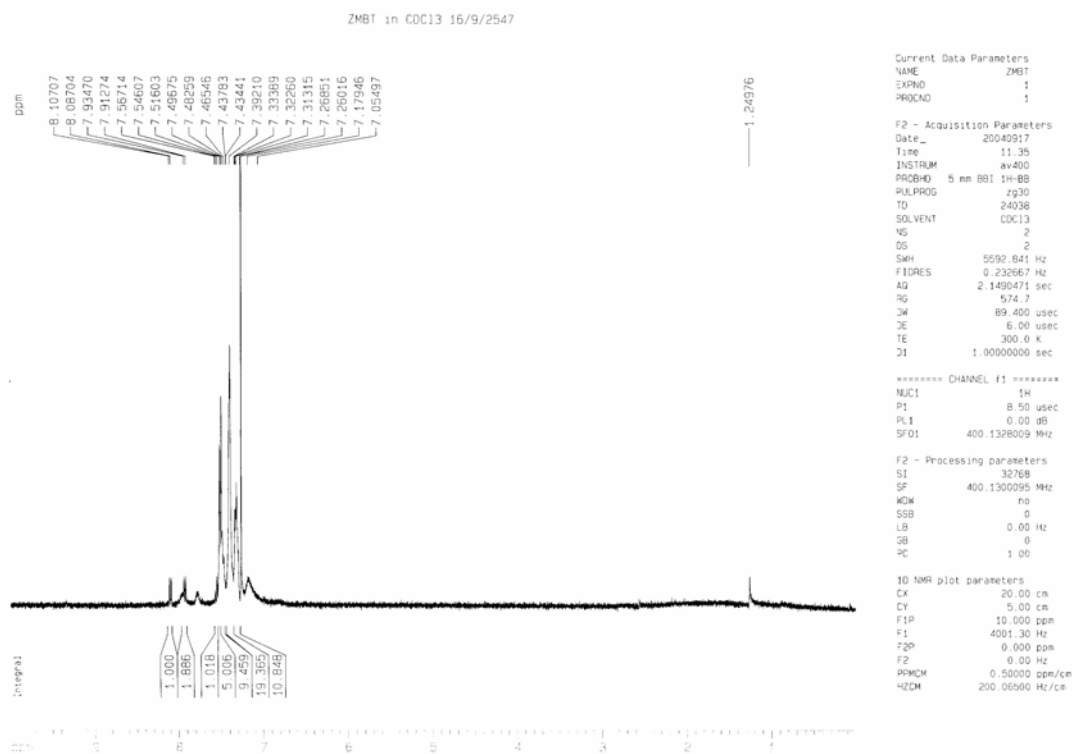


รูป 3.38 Mass spectrum ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอดคาร์บาเมต

ซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล (Zinc mercaptobenzothiazole)



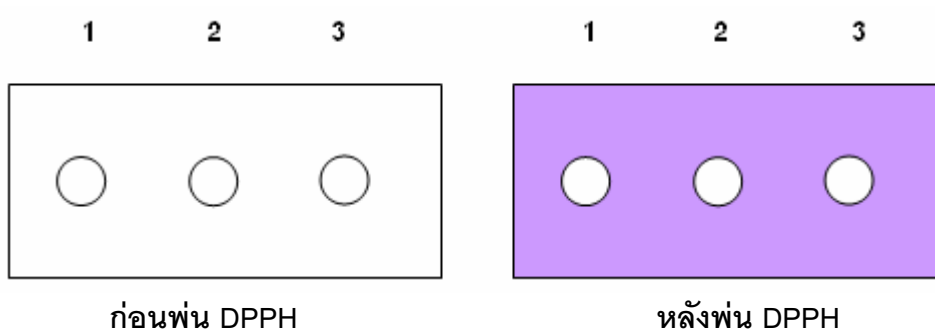
รูป 3.39 FT-IR spectrum ของซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทโธเซอล

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 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโธคาร์บาเมต

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 ผลการตรวจวัดสมบัติการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระในเชิงปริมาณวิเคราะห์ของ 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 โดยลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวออกเหลือง มีกลิ่นไม่ฉุนมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าว มีลักษณะเหมือนกับสารตัวเร่งที่เป็นสารมาตรฐาน โดยได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตเป็น 97.62 เปอร์เซ็นต์ และในปฏิกิริยานี้สารกำหนดปริมาณคือ คาร์บอนไดซัลไฟด์

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมตที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดจุดหลอมเหลว พบว่าอยู่ในช่วง 177 – 180 องศาเซลเซียส(ตรงกับสารตัวเร่งนำเข้า) และทำการวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคัปปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดย CH_3 ที่ คัปปลิงกับ CH_2 จะเกิดพีคเป็น triplet และ CH_2 ที่คัปปลิงกับ 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

ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ 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 โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 100%

ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (ZDBC)

การสังเคราะห์ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต จะใช้สารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดเอทิลลามีน คาร์บอนไดซัลไฟด์ ซิงค์คลอไรด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยในปฏิกิริยาจะให้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารที่มีปริมาณมากเกินไป 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 สเปกโทรสโคปี 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 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

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

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

ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปกโทรเมตรี เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นพบว่าให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับค่าน้ำหนักโมเลกุลของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต คือ 474 กรัมต่อโมล และสามารถวิเคราะห์การเกิดการแตกเป็นส่วนย่อย (fragmentation process) เพื่อยืนยันโครงสร้างของซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมตได้

นอกจากนี้ ยังได้โครงสร้างที่แน่นอน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งได้โครงสร้างของผลึกเดี่ยวที่แน่นอน และตรงกับสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์ 100%

การสังเคราะห์ ZDEC และ ZDBC ซึ่งเป็นสารประกอบไดแอลคิลไดไทโอคาร์บาเมต มีรายงานการสังเคราะห์มามากมาย 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 ที่ราคาถูกลงกว่า 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 สเปกโทรสโคปี เพื่อยืนยันผล พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะเกิดพีคที่แสดงถึงการคัปปลิง (coupling) กันของโปรตอน โดยเป็นโปรตอนของสารพวกอะโรมาติก จะเกิดพีคเป็น multiplet ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเดียวกับซิงค์เมอร์แคปโตเบนโซไทเอซอล สรุปได้ดังนี้

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

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

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

การสังเคราะห์ ซิงค์เมอร์แคปโทเบนโซไทโอเซอล (Zinc mercaptobenzo- thiazole) นั้นมีไม่มาก ดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.8 โดยการสังเคราะห์สามารถทำโดยนำสารละลายอิมิตัวของเมอร์แคปโทเบนโซไทโอเซอล ในสารละลาย 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายเข้มข้น 2.5% ของซิงค์แอซิเตต [$\text{Zn}(\text{OAc})_2$] ได้สารผลิตภัณฑ์ 99.5% อย่างไรก็ตาม เมื่อผู้วิจัยจากรายงานดังกล่าว ได้นำสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ผสมกับยางธรรมชาติและทำปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า สารตัวเร่งสลายตัวให้สารตั้งต้น เมอร์แคปโทเบนโซไทโอเซอล จำนวนหนึ่ง

การศึกษานี้ มีข้อแตกต่างเรื่องการใช้สารตั้งต้นในการทดลองที่ต่างกัน โดยได้เลือกใช้สารที่มีราคาถูกและมีความไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า และได้หาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำ ได้ผลิตภัณฑ์สูงมากกว่า 90 % ที่สำคัญ สารตัวเร่งที่ได้พบว่ามีประสิทธิภาพมากกว่าในการใช้เป็นสารตัวเร่งในยาง

การศึกษานี้ ยังมีปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ เช่น สารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยังต้องซื้อและนำเข้า เหตุผลดังกล่าวจึงเป็นตัวกำหนดต้นทุน เป็นเป็นปัญหาที่นักวิจัยต้องหาทางแก้ไขต่อไป เช่นการหาสารตั้งต้นราคาถูกจากธรรมชาติ หรือการสังเคราะห์สารตั้งต้นต้นทุนต่ำเพื่อใช้เอง เป็นต้น

การทำปฏิกิริยาในระดับอุตสาหกรรม จะสามารถลดต้นทุนได้ เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ต้องสั่งซื้อใน Scale ที่ใหญ่ ซึ่งราคาถูกกว่า Lab grade อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองการสังเคราะห์ พบว่า 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

การที่สารมีสมบัติการต้านอนุมูลอิสระจะส่งผลดีต่ออย่างไร เพราะสารเหล่านี้จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้อาหารเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจน ส่งผลให้อาหารที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์สามารถเก็บไว้ได้นาน 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

$$\text{จำนวนโมลของซิงค์คลอไรด์} = \frac{\text{น้ำหนัก (กรัม)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)}}$$

$$= 3.1588 \text{ กรัม} / 136.29 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$= 0.0232 \text{ โมล}$$

2. การคำนวณหาจำนวนโมลของไดเอทิลามีน (Et_2NH)

ดวง 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)

ตวง 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

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

เปอร์เซ็นต์ผลผลิต = (จำนวนโมลที่สังเคราะห์ได้ / จำนวนโมลที่คำนวณได้) \times 100

$$= (0.0185 / 0.01895) \times 100$$

$$= 97.62 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

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

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

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

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

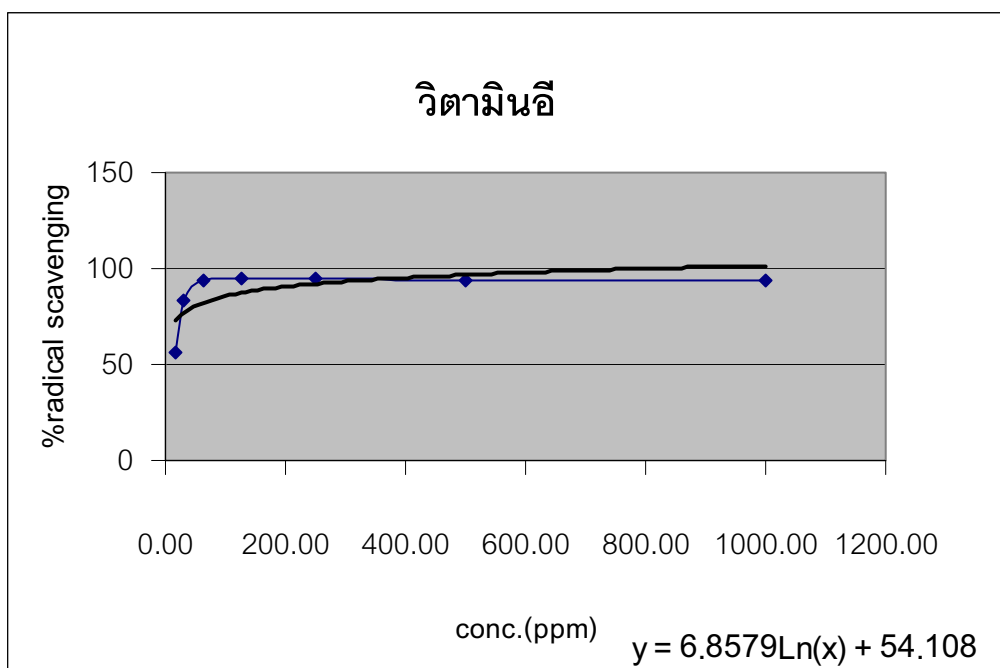
ถ้ามีซิงค์ออกไซด์ 0.0030 โมล

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

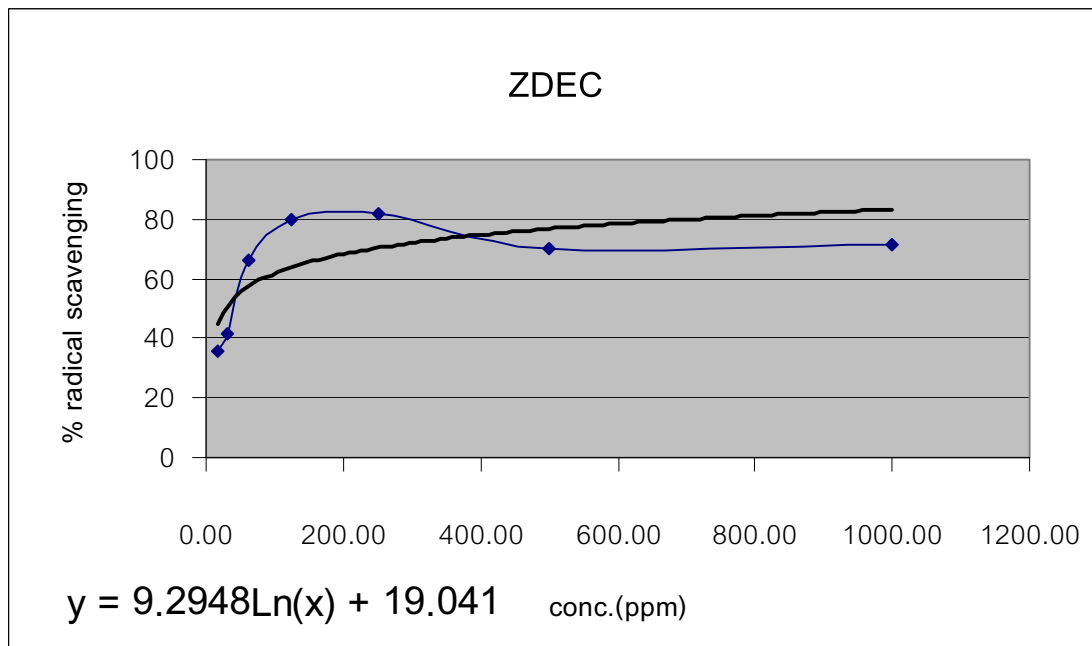
$$\begin{aligned}\text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิต} &= (\text{จำนวนโมลที่สังเคราะห์ได้} / \text{จำนวนโมลที่คำนวณได้}) \times 100 \\ &= (0.0028 / 0.0030) \times 100 \\ &= 93.33 \text{ เปอร์เซ็นต์}\end{aligned}$$

3.7 วิธีพล็อตกราฟเพื่อหาค่า IC_{50}

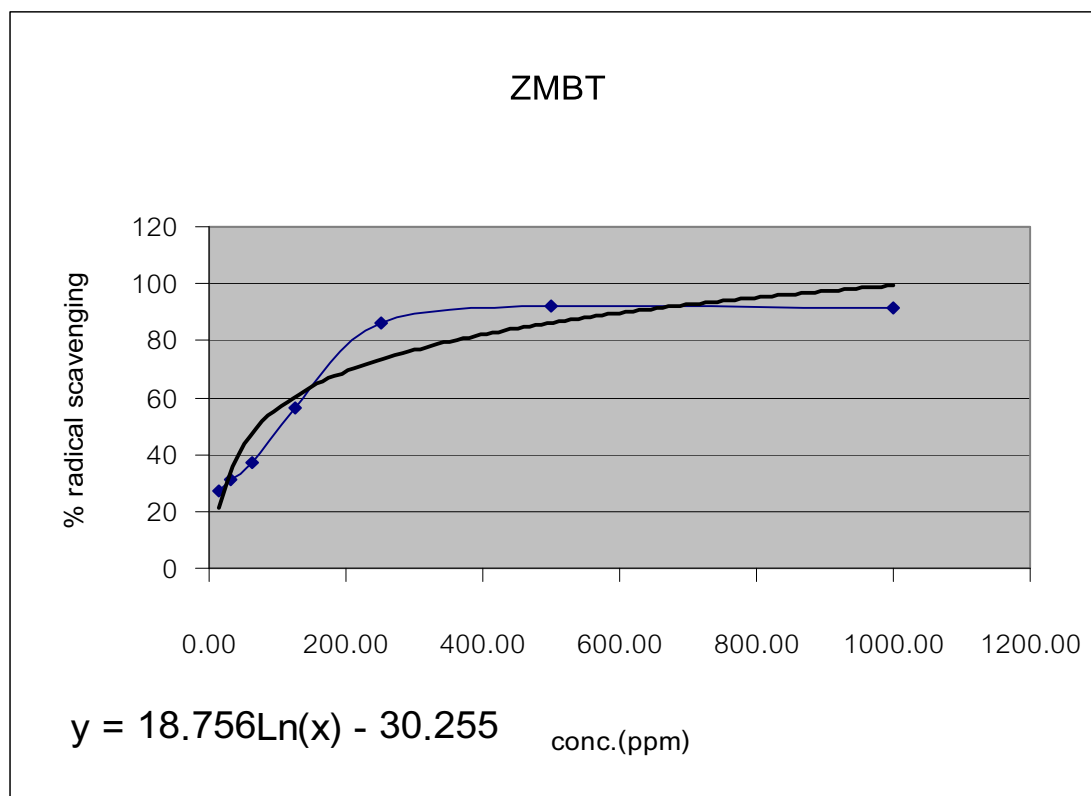
1. เปิดโปรแกรม excel
2. นำค่าความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์การยับยั้งเดิมใน column
3. เมื่อเติมครบ ให้ลากเป็นกรอบดำกับตัวเลขทั้งหมด แล้วคลิกที่รูปกราฟแห่งทางขวามือบน
4. จะปรากฏ chart wizard-step 1 of 4 ให้คลิกที่ XY (scatter) ดูกรอบทางขวา เลือกกราฟรูปที่ 2 คลิก next จะปรากฏ chart wizard-step 2 of 4 คลิก next
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



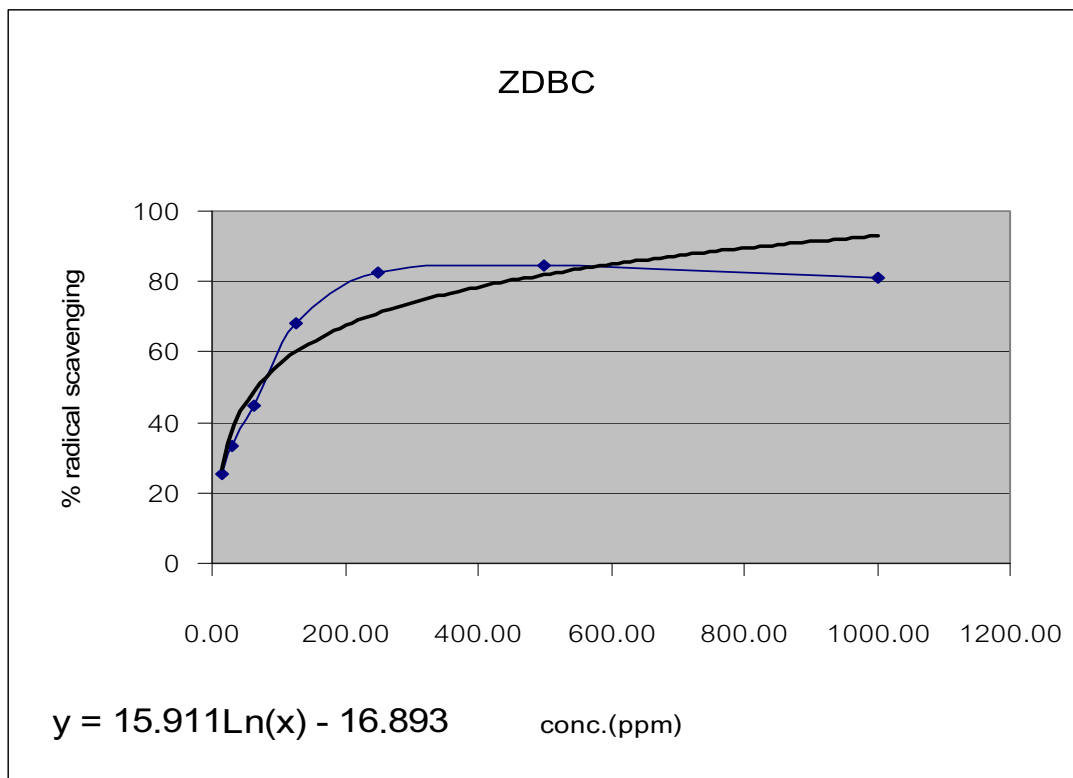
รูป 3.42 กราฟการหาค่า IC_{50} ของวิตามิน อี



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 ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาณ 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%)

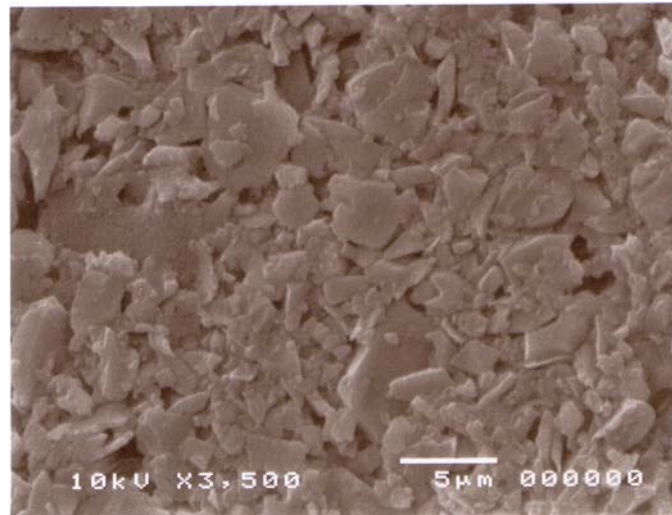
อัตราส่วนของสารเคมี

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

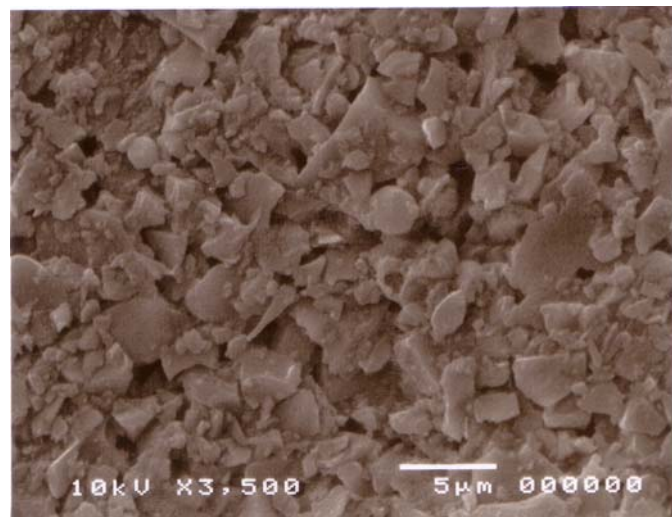
วิธีการ

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

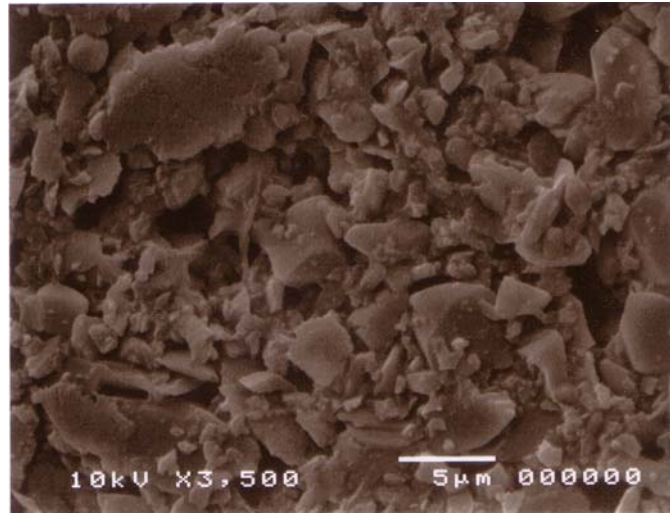
จากนั้นทำการเช็คขนาดอนุภาค ($\leq 5 \mu\text{m}$) โดยใช้กล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (SEM mode) โดยตัวอย่างสารผสมที่อยู่ในรูปที่เปียกน้ำ ต้องทำให้แห้งทุกครั้ง ก่อนการเช็คขนาดอนุภาค ภาพตัวอย่างอนุภาคของสารผสมแสดงใน รูป 3.47 – 3.49



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

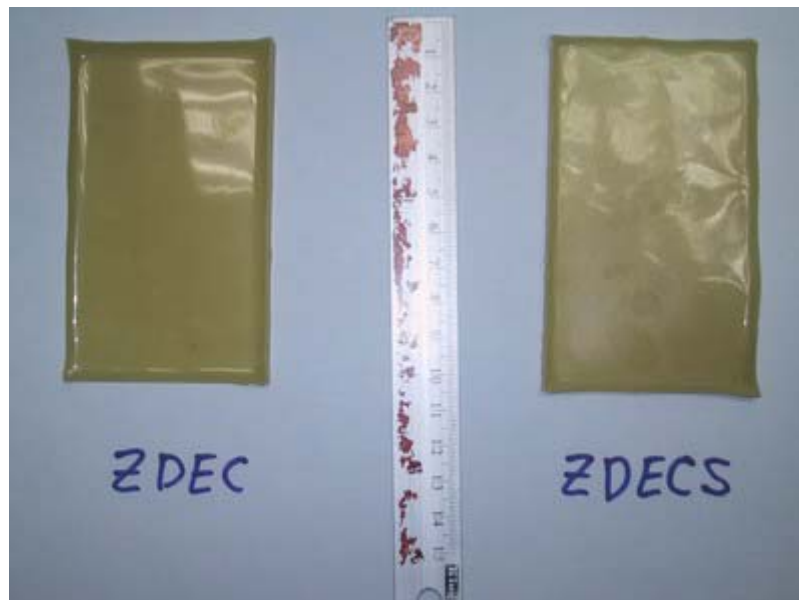
วิธีการ

ซึ่งสารทั้งหมดในสูตร จากนั้นนำมาทวนให้เข้ากันด้วย Stirrer แบบก้าน เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยทดสอบยางที่ผสม โดยทำการทดลองกับคลอโรฟอร์ม*

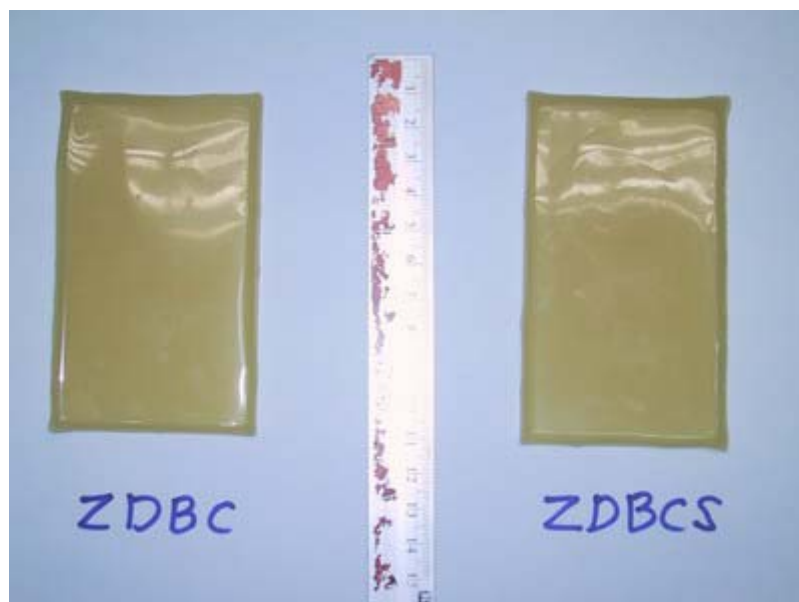
* วิธีการทดสอบ Chloroform test

- 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

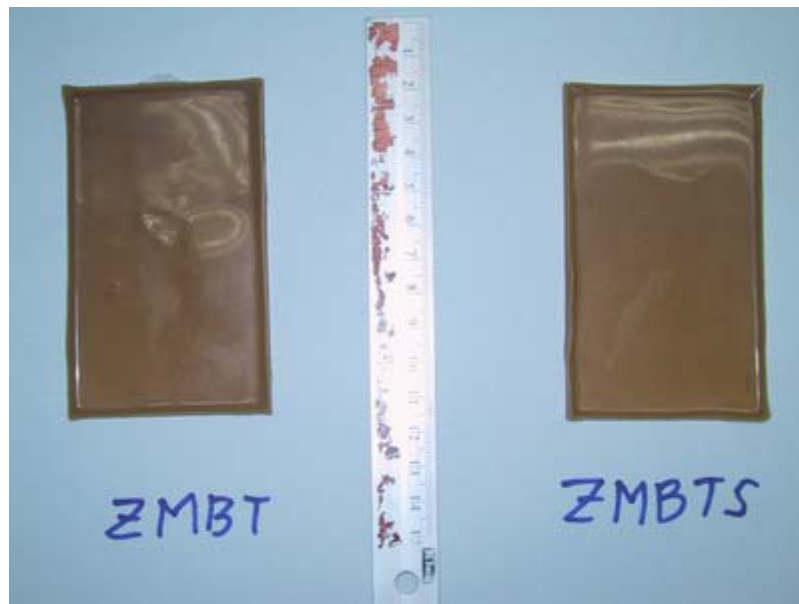
จากนั้น นำยางที่เตรียมได้ เทใส่แบบกระจกขนาด 9 x 5 cm หนา 1 mm นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C 24 ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 110 °C อบต่อเป็นเวลา 30 min จะได้ตัวอย่างยาง ตัวอย่าง ดัง รูป 3.50, 3.51, 3.52



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 ที่นำเข้ามาจากบริษัท

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

ยางพาราที่ผสมสารตัวเร่งต่างๆ	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

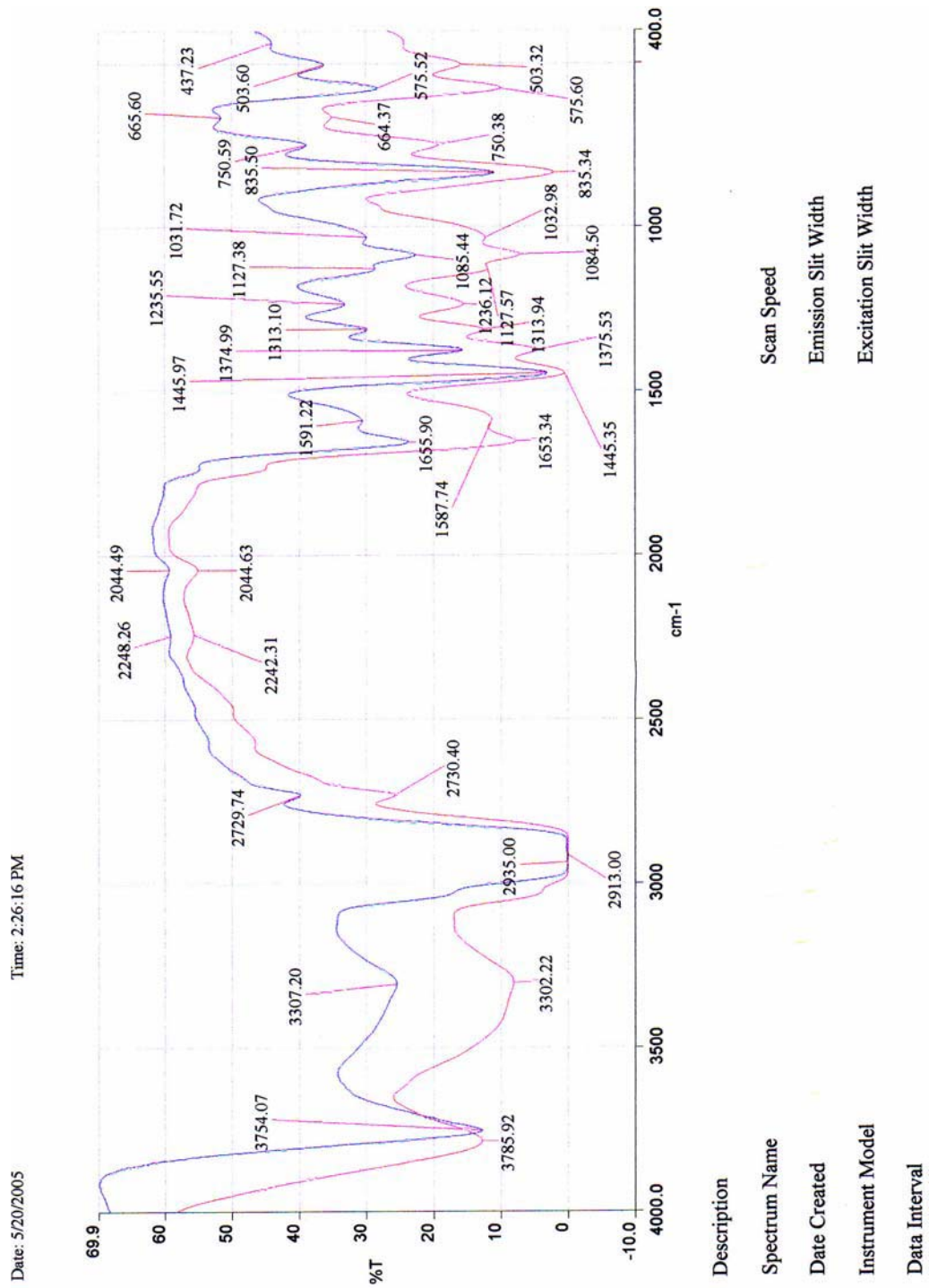
จากการคำนวณหาค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำ toluene และตัวอย่างยางที่เติมสารตัวเร่งต่าง ๆ ได้ค่าความถ่วงจำเพาะดังแสดงใน ตาราง 3.25

ตาราง 3.25 ค่าความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

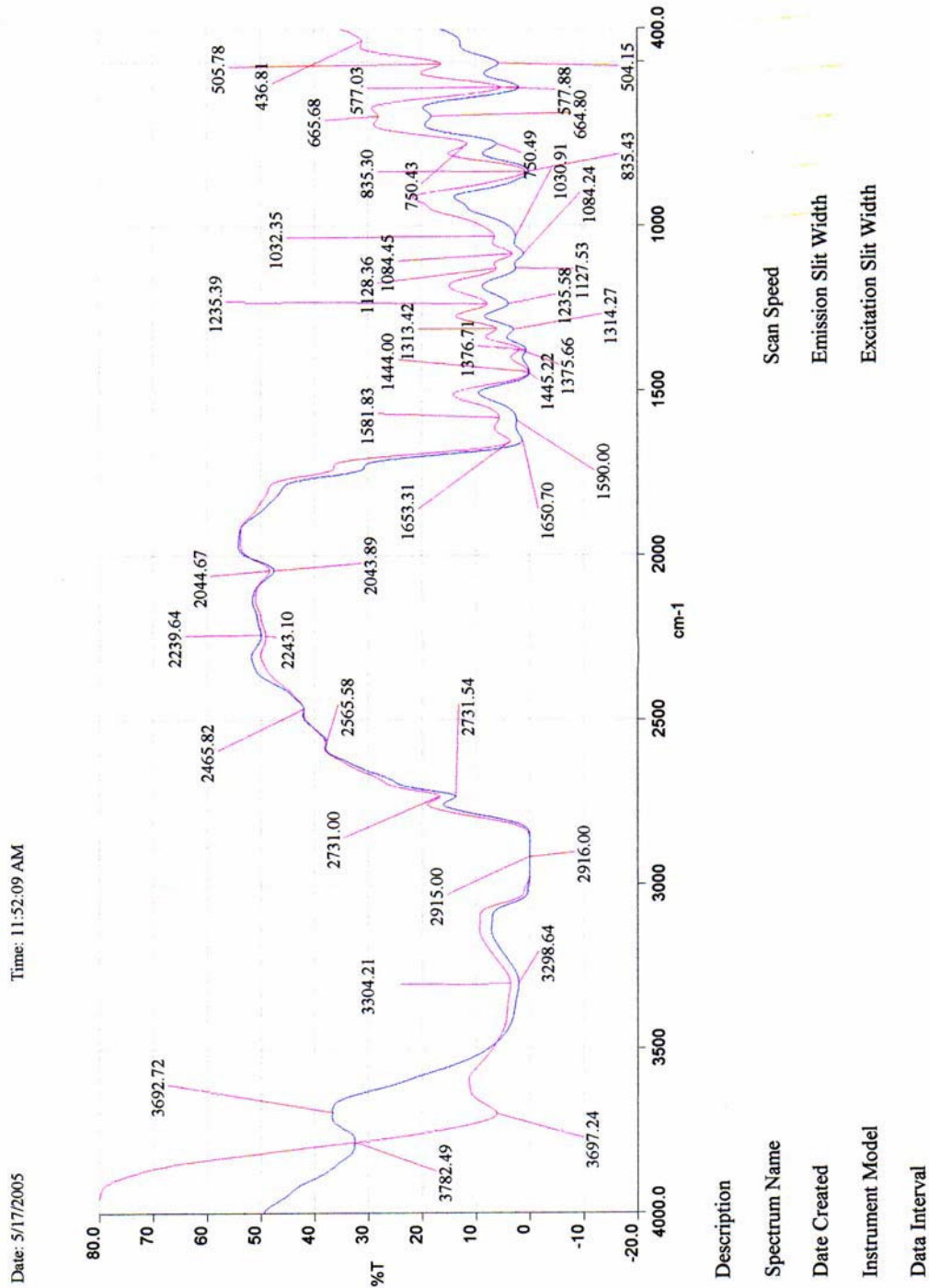
สารตัวอย่าง	น้ำหนัก 1 มิลลิกรัม (กรัม)	ค่าความถ่วงจำเพาะ
น้ำ	1.0086	-
Toluene	0.8846	0.8771
ยางพาราที่เติม ZDEC	0.9525	0.9444
ยางพาราที่เติม ZDBC	0.9595	0.9513
ยางพาราที่เติม ZMBT	0.9549	0.9468
ยางพาราที่เติม ZDECS	0.9503	0.9422
ยางพาราที่เติม ZBCS	0.9452	0.9371
ยางพาราที่เติม ZMBTS	0.9617	0.9535

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

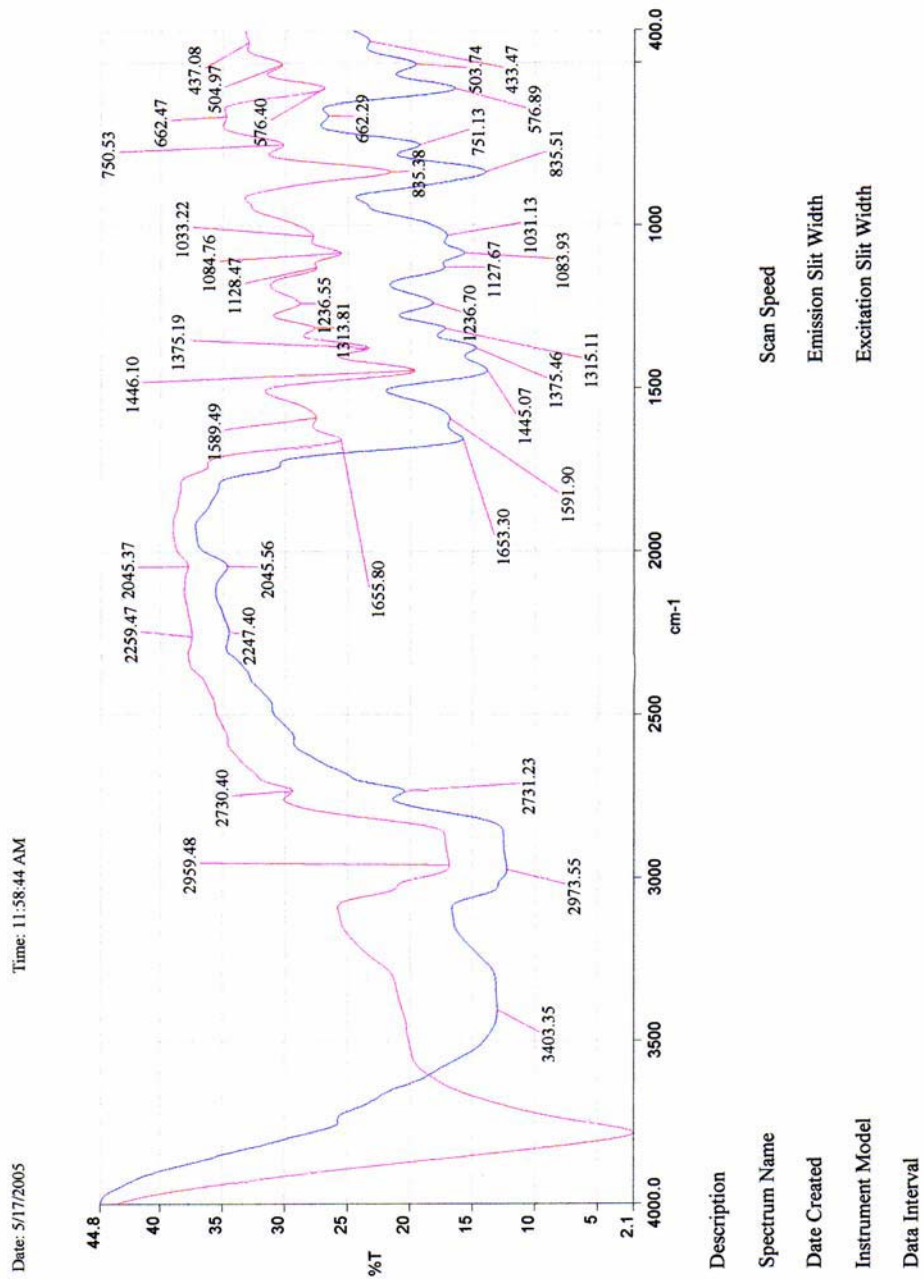
ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีของยาง Vulcanized ที่ใช้สารตัวเร่งต่างๆ โดยพิจารณาจาก หมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิค FT-IR โดยเตรียมตัวอย่างยางในรูปของแผ่น film ที่สามารถให้แสงผ่านได้ เพื่อวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-IR ได้ผลของสเปกตรัม ดังแสดงใน รูป 3.53 – 3.55



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 ZBCS (red) (ZDBC คือสารตัวเร่งที่สังเคราะห์ ZBCS 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 ±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)

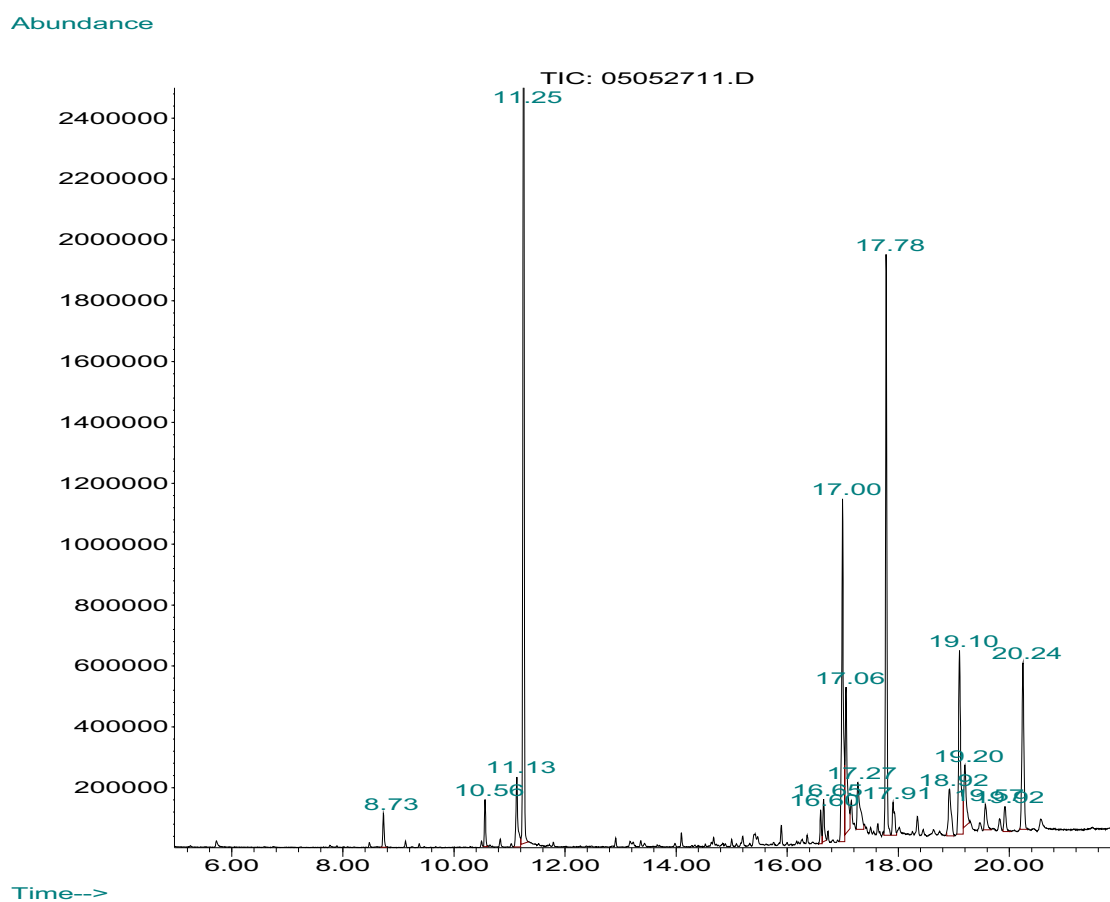
Carrier gas : Helium 1.0 ml/min

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

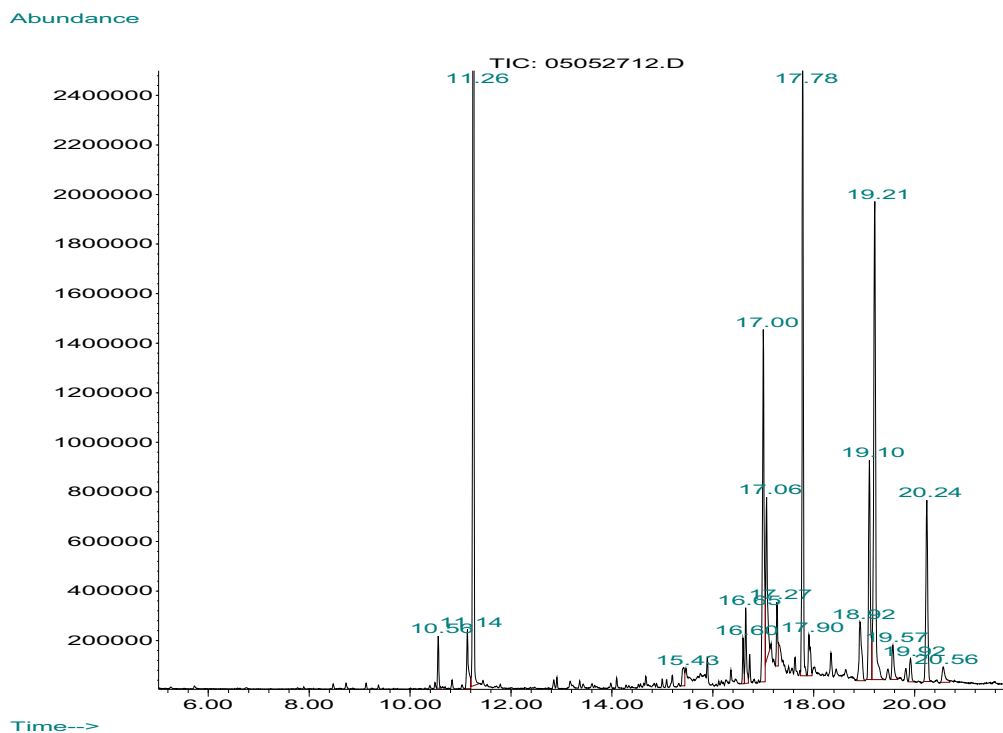
MSD 5973 Hewlett Packard, EI (70 eV) MS Quadrupole 150 °C MS Source 230 °C

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

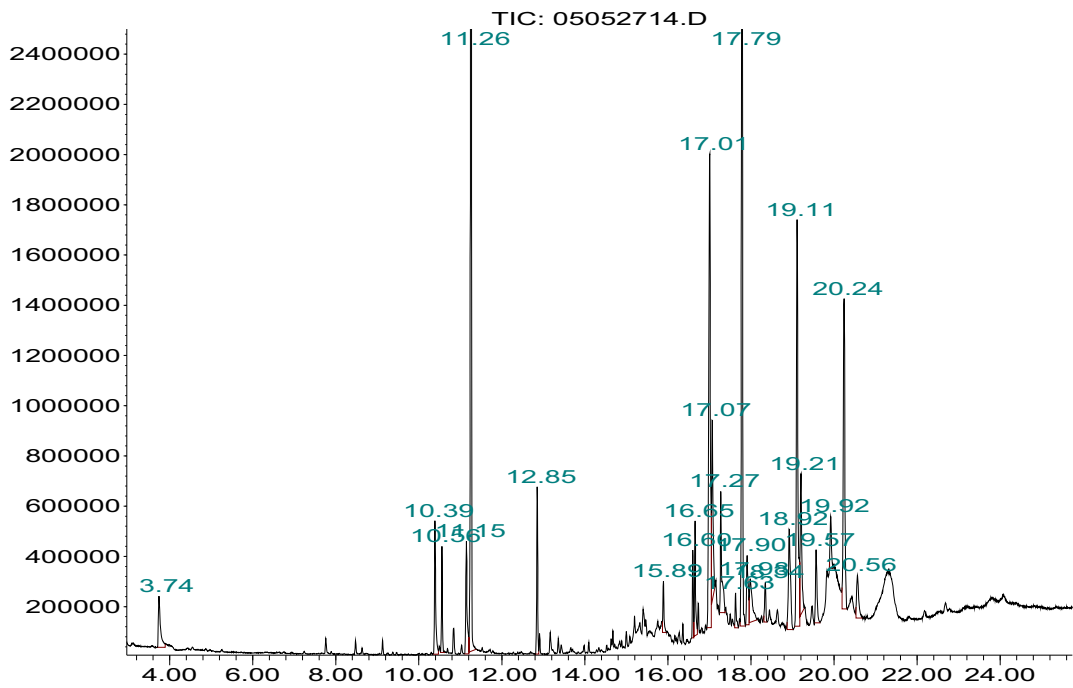


รูป 3.57 GC Chromatogram ของ สารสกัดจากยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDECS

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	oleamide	9.05	5.73	281	76	Wiley, NIST
19.20	9-octadecenamide	4.79	14.24	281	91	Wiley, NIST
20.24	5-elicosen	7.75	5.13	280	99	Wiley, NIST

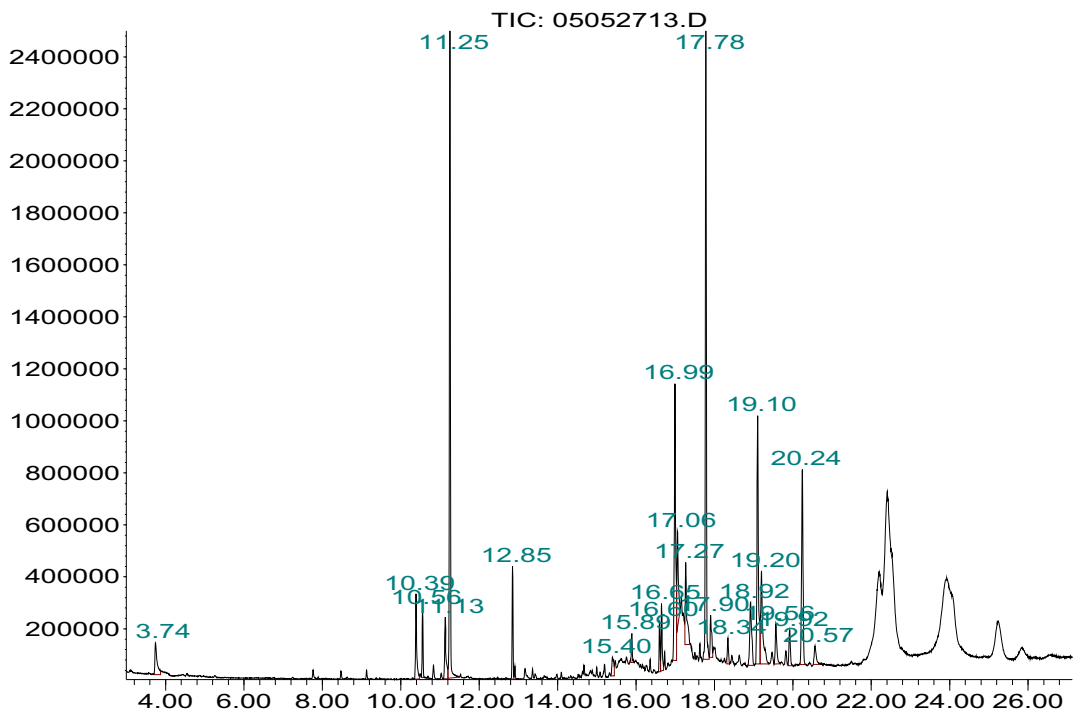
Abundance



Time-->

รูป 3.58 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDBC

Abundance

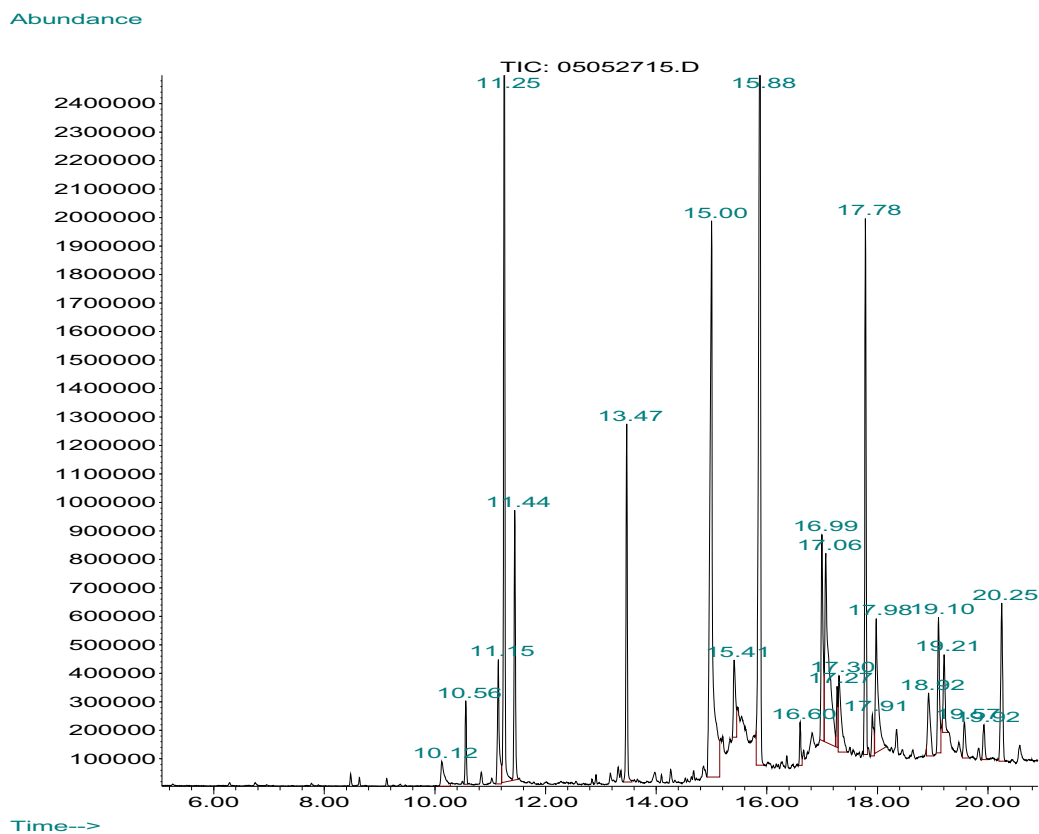


Time-->

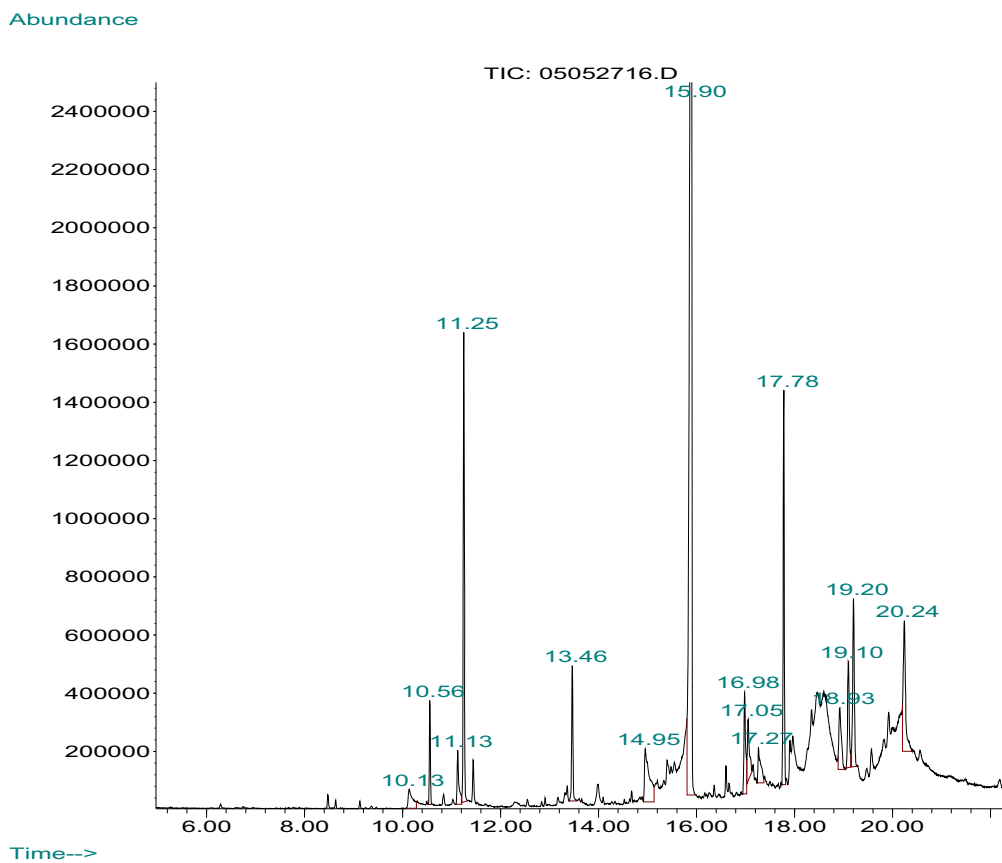
รูป 3.59 GC Chromatogram ของ สารสกัดยางที่ใช้สารตัวเร่ง ZDBC

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 การวิเคราะห์การคุ้มทุนในการผลิต 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) ถือว่าคุ้มทุนเพราะต้นทุนจากงานวิจัยนี้มีราคาถูกกว่า 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 การคุ้มทุนจึงสูง 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 และคิดว่าผู้ประกอบการจะสามารถนำไปพัฒนาต่อได้ หากมีความสนใจ อย่างไรก็ตาม การนำรายงานวิจัยฉบับนี้ไปใช้เพื่อพัฒนาต่อ ขอให้แจ้งทางแหล่งทุนทราบ จักขอบคุณยิ่ง หรือหากมีข้อสงสัยประการใด สามารถติดต่อกับผู้วิจัย ได้ตามที่อยู่ที่จะระบุไว้

5. เอกสารอ้างอิง

1. วิชิต 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 ขจรไชยกูล . **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, *Zhurnal Prikladnoi*, 1943 **16**, 214-218.
21. Tolh, M.; Simon, A.; Molnar, M.; Bakos, J.; Molna, Mrs. M., Hogyeszi, J.; Kecskemethy, G.; Marko, L. 2-mercaptobenzothiazole zinc salt, *Hung Teljes*, 1979, 10 pp. CODEN: HUXXBHU 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 กาวารี . **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 จากบริษัทขายสารเคมีในอุตสาหกรรมยาง