



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้
เป็นสารต้านอนุมูลอิสระในยางธรรมชาติ
(The Synthesis of Hydroquinones Antioxidants for
Natural Rubber Latex)

โดย ดร.อุทุมพร กันแก้ว และ คณะ

31 ตุลาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้เป็น
สารต้านอนุมูลอิสระในยางธรรมชาติ
(The Synthesis of Hydroquinones Antioxidants for
Natural Rubber Latex)

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. ดร.อุทุมพร กันแก้ว มหาวิทยาลัยแม่โจ้
2. ธีรพร บุญมารอง มหาวิทยาลัยแม่โจ้
3. จันทร์เพ็ญ พลโฮม มหาวิทยาลัยแม่โจ้
4. วรรณญา วรรณลังกา มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ชุดโครงการ โครงการวิจัยยางพาราขนาดเล็ก (Small Project Rubber)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

ส่วนที่ 1 ข้อมูลโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)	การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระในยางธรรมชาติ
ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ)	The synthesis of hydroquinones antioxidants for natural rubber latex
สัญญาเลขที่	RDG5250027
ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน	ดร.อุทุมพร กันแก้ว
หน่วยงานต้นสังกัด	คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
ที่อยู่	63 หมู่ 4 ตำบลหนองหาร อำเภอสันทราย จังหวัดเชียงใหม่
50290 โทรศัพท์ 053-873530-1	

E-mail address mooeed@hotmail.com

นักศึกษา/ผู้ร่วมวิจัย 1.ณัฐพร บุญมารอง

2.จันทร์เพ็ญ พลโฮม

3.วรัญญา วรรณลังกา

โครงการเริ่มเมื่อวันที่ 1 กรกฎาคม 2552

ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ 30 ตุลาคม 2553

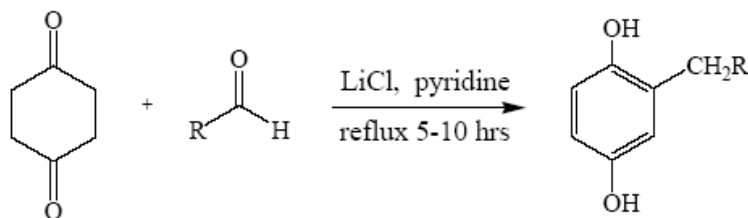
รวมเวลาที่ทำวิจัยทั้งสิ้น 16 เดือน

แบบสรุปโครงการวิจัย (Executive Summary)

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

การปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยการเติมสารต้านอนุมูลอิสระเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของยางเนื่องจากโครงสร้างธรรมชาติพอลิเมอร์ของยางมีส่วนของคาร์บอนที่มีความไม่อิ่มตัวอยู่ด้วย ซึ่งความไม่อิ่มตัวนี้เองจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และสลายตัวได้ง่ายด้วยความร้อน ดังนั้นเมื่อมีการใส่สารต้านอนุมูลอิสระลงไปจะทำให้สารเหล่านี้ไปเกิดปฏิกิริยาแทนส่วนที่ไม่อิ่มตัวของยางแทนทำให้คุณสมบัติของยางดีขึ้น ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ที่ทนต่อความร้อน และแสงซึ่งโดยมากจะมีราคาแพง ทางคณะผู้วิจัยจึงคิดทำการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์กลุ่มสารไฮโดรควิโนน ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระเนื่องจากมีวงอะโรมาติกซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากความร้อนได้ดี โดย

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือปฏิกิริยาระหว่าง 1,4-cyclohexane-dione และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดยมี LiCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สารประกอบ 2-alkylated hydroquinones ซึ่งมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ โดยสมการการเกิดเป็นปฏิกิริยา แสดงดังสมการ



วัตถุประสงค์ โครงการ

1. เพื่อสังเคราะห์สารต้านอนุมูลอิสระโดยใช้ปฏิกิริยากอนเดนเซชัน ระหว่าง 1,4-cyclohexanedione และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดยมี LiCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหาสภาวะที่ได้ร้อยละผลได้สูงสุด และ ชนิดของไฮโดรควิโนนที่ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุด
2. เพื่อค้นหา additive (antioxidants) ที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูงสุดในการป้องกัน material จากแสงและการใช้งานนอกอาคาร
3. เพื่อค้นหาสัดส่วนที่เหมาะสมของ additive ที่ใส่ลงไปในยางธรรมชาติเพื่อประสิทธิภาพสูงสุด
4. เพื่อศึกษาผลกระทบของ additive (antioxidants) ต่อคุณสมบัติเชิงกล และสมบัติการทนต่อแสง

ผลการดำเนินงาน

ผลที่ได้รับ	บรรลุดัชนีประสงค์ข้อที่.....	โดยทำให้
ไฮโดรควิโนนที่ได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันระหว่าง 4-cyclohexane dione และ อัลดีไฮด์ 5 ชนิด	1. เพื่อสังเคราะห์สารต้านอนุมูลอิสระโดยใช้ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ระหว่าง 4-cyclohexane-dione และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดยมี LiCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหาสภาวะที่ได้ร้อยละผลได้สูงสุด และชนิดของไฮโดรควิโนนที่ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุด	ได้สารไฮโดรควิโนน 5 ชนิด คือ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)
Additive ที่ใส่ลงในน้ำยางโดยดูจากค่า IC ₅₀ ของสารที่สังเคราะห์ได้แต่ละตัว	2. เพื่อค้นหา additive (antioxidants) ที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูงสุดในการป้องกัน material จากแสงและการใช้งานนอกอาคาร	Additive ที่ใส่ลงในน้ำยางมีประสิทธิภาพดีต่อการต้านอนุมูลอิสระ โดยเลือกไฮโดรควิโนนที่มีค่า IC ₅₀ สูงสุด
สัดส่วนที่เหมาะสมของ additive ที่ใส่ลงไปในการหมัก	3. เพื่อค้นหาสัดส่วนที่เหมาะสมของ additive ที่ใส่ลงไปในการหมักเพื่อประสิทธิภาพสูงสุด	Additive มีประสิทธิภาพสูงสุดต่อการต้านอนุมูลอิสระในการหมัก
เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติทางเคมีของยาง หลังจากผสมสารที่สังเคราะห์ได้	4. เพื่อศึกษาผลกระทบของ additive (antioxidants) ต่อคุณสมบัติเชิงกล และสมบัติการทนต่อแสง	ยางมีคุณสมบัติที่ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ สารในท้องตลาด

สรุปผลการวิจัย

ผลการสังเคราะห์ พบว่าสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 1,4- cyclohexanedione กับสารอนุพันธ์อัลดีไฮด์ ผลปรากฏว่า 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ร้อยละผลได้ที่ดีที่สุด และเมื่อ นำสารที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระโดยการตรวจสอบ

เชิงคุณภาพวิเคราะห์โดยวิธี DPPH radical scavenging assay จากผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าสารเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ และเมื่อนำมาตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธี Spectrophotometric Assay และคำนวณค่า IC_{50} พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุดด้วยค่า IC_{50} เท่ากับ 0.11 mg/ml ซึ่งได้ผลดีกว่า BHT และ lowinox ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบ หลังจากนั้นนำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดมาทดสอบเพื่อเป็นสารตัวเติมในน้ำยางชั้น พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone สามารถทนสารเคมีและตัวทำละลายได้ดีที่สุด ด้วยค่า swelling ratio เท่ากับ 1.00 เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโกลวีนอกซ์ และเมื่อศึกษากระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทุกชนิดมีความเสถียรทางความร้อนที่ดีขึ้น โดยมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของยางธรรมชาติ

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนเหล่านี้ได้จากการสังเคราะห์สารเคมี แม้ว่าจะให้ผลดีกว่าสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาดที่นำมาเปรียบเทียบ แต่ต้นทุนในการผลิตยังสูงอยู่ ดังนั้นควรมีการหาอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเหล่านี้ โดยการสังเคราะห์จากสารสกัดในธรรมชาติเพื่อจะได้ลดต้นทุนในการผลิตโดยสารสกัดจากธรรมชาติเมื่อทำการสกัด และแยกแล้วควรมีหมู่อัลดีไฮด์ในโมเลกุลจึงจะสามารถทำปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันกับ 1,4-cyclohexanedione เพื่อให้ได้อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่มีคุณสมบัติเป็นสารต้านอนุมูลอิสระ เพื่อนำมาพัฒนาทางอุตสาหกรรมการยางต่อไป

ผลงานทางวิชาการที่น่าจะเกิดขึ้น

ร่วมงานประชุม วิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36 โดยนำเสนอผลงานแบบ โปสเตอร์

บทคัดย่อ

ไฮโดรควิโนนเป็นสารอะโรมาติกที่ใช้เป็นสารแอนติออกซิแดนท์ จึงทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนโดยใช้อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ ซึ่งจะได้อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนที่มีหมู่แอลคิลเป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่างๆ ด้วยปฏิกิริยาอัลดอล คอนเดนเซชันระหว่าง 1,4-cyclohexanedione กับอนุพันธ์ของอัลดีไฮด์ 5 ชนิด ได้แก่ 2,3,4-ไตรไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ 3-ไนโตรเบนซัลดีไฮด์ 3,4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ 2,4 ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ และ 3,5-เมทอกซี-4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีไพรีดีนเป็นตัวทำละลาย แล้วนำสารที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระโดยการตรวจสอบเชิงคุณภาพวิเคราะห์โดยวิธี DPPH radical scavenging assay จากผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าสารเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ และเมื่อนำมาตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธี Spectrophotometric Assay และคำนวณค่า IC_{50} พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุดด้วยค่า IC_{50} เท่ากับ 0.11 mg/ml ซึ่งได้ผลดีกว่า BHT และ lowinox ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบหลังจากนั้นนำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดมาทดสอบเพื่อเป็นสารตัวเติมในน้ำยางขึ้น พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone สามารถทนสารเคมีและตัวทำละลายได้ดีที่สุด ด้วยค่า swelling ratio เท่ากับ 1.00 เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโลวินอกซ์ และเมื่อศึกษากระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทุกชนิดมีความเสถียรทางความร้อนที่ดีขึ้น โดยมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของยางธรรมชาติ

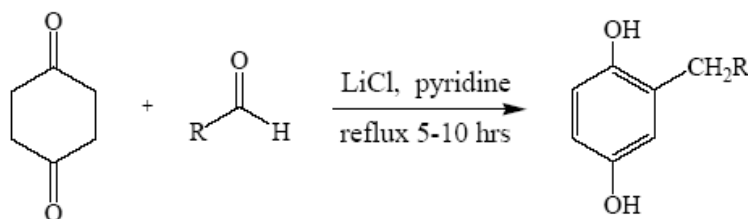
Abstract

Hydroquinone (HQ) is an antioxidant and this study was to synthesis hydroquinone derivatives *via* aldol condensation between 1,4-cyclohexanedione and varieties of aldehydes (2,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde and 3-nitrobenzaldehyde) in the presence of lithium chloride as a catalyst in pyridine solvent. The synthesized products were explored for the structure and antioxidant activity relationship using DPPH radical scavenging assay results pointed out that all synthesized hydroquinones exhibited high scavenging activity against DPPH radical. Then the synthesized products were explored by using Spectrophotometric Assay method and found that the 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone was exhibited the highest scavenging activity against DPPH radical with IC_{50} 0.11 mg/ml which higher than standard BHT and lowinox. Then the synthesized products were tested all of synthesized hydroquinones in latex as an antidegradants. The results showed that the mixing latex with 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone are swelling less than the mixing latex with Lowinox with Swelling ratio 1.00. The endothermic or exothermic processes test rubber by using differential scanning calorimetry method found the melting point of mixing latex with hydroquinone derivatives are higher than the melting point of natural rubber.

ส่วนที่ 2 รายงานเนื้อหา

1. คำนำ

การปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยการเติมสารต้านอนุมูลอิสระเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของยาง เนื่องจากโครงสร้างธรรมชาติพอลิเมอร์ของยางมีส่วนของคาร์บอนที่มีความไม่อิ่มตัวอยู่ด้วย ซึ่งความไม่อิ่มตัวนี้เองจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และสลายตัวได้ง่ายด้วยความร้อน ดังนั้นเมื่อมีการใส่สารต้านอนุมูลอิสระลงไปจะทำให้สารเหล่านี้ไปเกิดปฏิกิริยาแทนส่วนที่ไม่อิ่มตัวของยางแทนทำให้คุณสมบัติของยางดีขึ้น ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ที่ทนต่อความร้อน และแสงซึ่งโดยมากจะมีราคาแพง ทางคณะผู้วิจัยจึงคิดทำการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์กลุ่มสารไฮโดรควิโนน ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระเนื่องจากมีวงอะโรมาติกซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากความร้อนได้ดี โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือปฏิกิริยาระหว่าง 1,4-cyclohexane-dione และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดยมี LiCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สารประกอบ 2-alkylated hydroquinones ซึ่งมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ โดยสมการการเกิดเป็นปฏิกิริยา แสดงดังสมการ



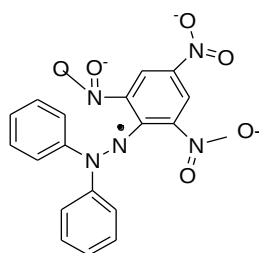
สารอนุมูลอิสระ (free radical) คืออะตอม โมเลกุล หรือสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว อยู่ในออร์บิทัลวงนอกสุดที่มีระดับพลังงานสูง ซึ่งมีทั้งที่อยู่ในสถานะเป็นกลางทางไฟฟ้า และในสถานะที่มีประจุไฟฟ้า โดยมีทั้งประจุบวกและประจุลบ สัญลักษณ์ทางเคมีของอนุมูลอิสระ คือ อิเล็กตรอนเดี่ยวของอนุมูลซึ่งแสดงด้วยจุด (·) ในตำแหน่งด้านบนของสัญลักษณ์ทางเคมี เช่น อนุมูล R[·] อนุมูล R⁺ และอนุมูล R^{·-} โดยเฉพาะอนุมูลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า อนุมูลอิสระที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ตัวอย่างของอนุมูลอิสระที่มีความสำคัญทางชีวภาพ ได้แก่ อนุมูลซูเปอร์ไฮดรอกซี (HO₂[·]) เนื่องจากสารอนุมูลอิสระเป็นโมเลกุลหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนโคเดเดี่ยว อยู่รอบนอกและมีอายุสั้นมากประมาณ 1 หรือ 10⁻³-10⁻¹⁰ วินาที จึงจัดว่าเป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียรและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี

สารต้านอนุมูลอิสระ หรือสารต้านออกซิเดชัน คือสารเคมีที่ทำหน้าที่ต่อต้านหรือยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ สารออกซิแดนท์ (oxidants, oxidizable substances) แล้วให้ผลยับยั้งหรือชะลอการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างมีนัยสำคัญ

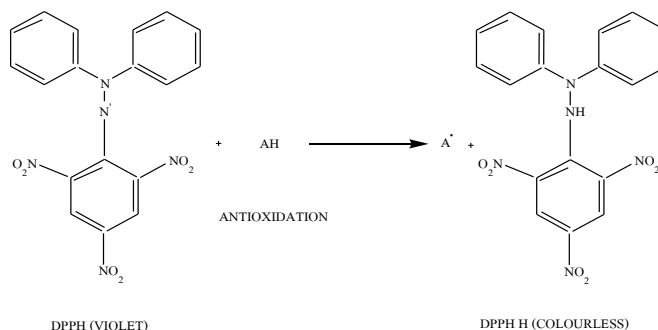
สารต้านอนุมูลอิสระจะทำลายอนุมูลอิสระ โดยการให้หรือรับอิเล็กตรอนกับอนุมูลอิสระ ทำให้ปฏิกิริยาถูกชะลั่นสุดลง โดยที่จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความคงตัวและไม่เกิดเป็นอนุมูลอิสระอีก

การทดสอบฤทธิ์ของสารในการต้าน อนุมูลอิสระ สามารถ ตรวจสอบได้โดยการติดตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ lipid hydroperoxides เช่น สารประกอบแอลดีไฮด์ เป็นต้น หรือ ทดสอบโดยตรงว่าสารตัวอย่างนั้นๆ สามารถดักจับอนุมูลอิสระได้หรือไม่ ซึ่งในการทดลองในครั้งนี้มีวิธีการทดสอบ คือ การทดสอบฤทธิ์ต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยวิธี DPPH radical scavenging assay (Yamasaki และคณะ, 1994)

เป็นการทดสอบฤทธิ์ต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยให้สารตัวอย่างทำปฏิกิริยากับสาร DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่เสถียรมีสีม่วง เมื่อ DPPH ได้รับ อิเล็กตรอนหรืออนุมูลอิสระไฮโดรเจน จะเปลี่ยนเป็น DPPH : H ติดตามผลการทดลองโดยวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ความยาวคลื่น 517นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงของ DPPH



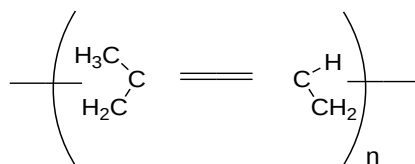
รูป 1.1 โครงสร้างของ DPPH radical (1,1-diphenyl 2- picrylhydrazyl radical)



รูป 1.2 ปฏิกิริยาด้านอนุมูลอิสระของสารกับ DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisorene) เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนล้วน ทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C₅H₈) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรงใน 1 หน่วยไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่อัลฟามทิสีนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายเช่นเดียวกัน ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นจะต้องมี สารต้านอนุมูลอิสระอยู่ด้วย

โดยทั่วไปในการศึกษาเรื่องยางจะเรียกสารกลุ่มนี้ว่า สารป้องกันการเสื่อมสภาพ หรือ Antidegradant เนื่องจากโดยทั่วไป ยางธรรมชาติ มีพันธะคู่หลงเหลือ อยู่ในโมเลกุล (ดังรูป 1.3) ก็สามารถทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจนในอากาศได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะผ่านอนุมูลอิสระซึ่งเมื่อเกิดขึ้นก็สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาเป็นลูกโซ่ และทำให้สมบัติของยางเกิดการเปลี่ยนแปลงไปได้



รูป 1.3 โครงสร้างทางเคมีของยางพารา

ยางธรรมชาติที่บางๆ จะถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ต้องใช้สารต้านอนุมูลอิสระ ช่วยป้องกันการเสื่อม นอกจากนั้นผิวของยางไม่ทนทานต่อโอโซนด้วย ทำให้เกิดรอยแตกได้ง่ายเมื่อยืดออก แต่สำหรับยางหนาๆ แล้ว ออกซิเดชันจะเข้าไปไม่ถึงส่วนในของยาง ทำให้ยางภายใต้ผิว 2-3 มิลลิเมตร เข้าไป จะยังคงสภาพดีอยู่เมื่อใช้ไปนานๆ ดังนั้นในการใช้งานบางประเภทที่ต้องการใช้งานเป็นเวลานานๆ เช่น ในกรณีของยางรองสนาม (bridge bearing) ซึ่งต้องใช้ยางมากกว่า 20 ปีขึ้นไป การเติมสารบางชนิดเพื่อปรับปรุงคุณภาพของยางจึงจำเป็นต่อการรักษาสมบัติของยางไว้ให้คงเดิม

การออกสูตรยางเป็นสิ่งที่สำคัญมากต่อคุณภาพและต้นทุนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การออกสูตรยางจำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับสมบัติของยาง หน้าที่และความจำเป็นของการใช้สารเคมีผสมยาง รวมทั้งต้องพิจารณาถึงราคาของสารเคมีที่จะใช้ว่าเหมาะสมหรือคุ้มกับการผลิตผลิตภัณฑ์นั้นๆ การออกสูตรยางจะกำหนดปริมาณสารต่าง ๆ ในสัดส่วนต่อยาง 100 ส่วน (โดยน้ำหนัก) สัดส่วนการใช้ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดและประสิทธิภาพของสารเคมี กระบวนการที่จะขึ้นรูปคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ดังนั้น การออกสูตรยางที่ถูกต้องเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจในสมบัติหน้าที่ และปริมาณของยาง รวมทั้งสารเคมีต่าง ๆ เป็นอย่างดี

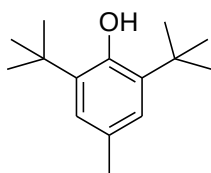
เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลยางทั่วไป โดยเฉพาะยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะมีพันธะคู่ค่อนข้างมาก ดังนั้นยางจึงมีสภาพที่ง่ายต่อการทำปฏิกิริยาเคมี เช่น โอโซน แสงแดด ออกซิเจนทำลายให้ยางเสื่อมสภาพ การเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์

ตัวอย่างของสารในกลุ่มป้องกันยางเสื่อมสภาพ

1. สารป้องกันการเสื่อมสภาพของยางที่เปลี่ยนสียาง ป้องกันทั้งออกซิเจน โอโซน และการล้าตัว ตัวอย่าง ได้แก่ สารประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของฟีนิลดีนไดเอมีน เช่น IDDP (N - Isopropyl - N' -

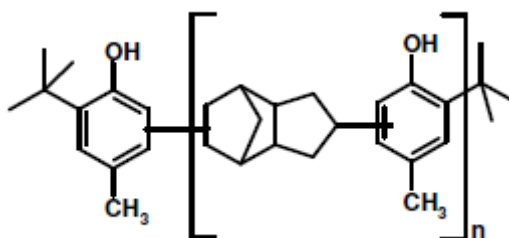
phenyl - p - phenylene diamine) อนุพันธ์ของไดไฮโดรควิโนลีน เช่น TMQ (2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerized)

2. สารป้องกันการเสื่อมสภาพของยางที่ไม่เปลี่ยนสียางกลุ่มที่ป้องกันเฉพาะออกซิเจน ได้แก่ BHT (2,6-Di-tert,Butyl (-p-cresol)) โครงสร้างดังรูป 1.4 สารเคมีกลุ่มนี้จะใช้มากในโรงงานอุตสาหกรรม แต่เนื่องจากมีโมเลกุลขนาดเล็ก จึงสลายตัวได้ง่าย เหมาะที่จะนำไปใช้ในงานที่ใช้อุณหภูมิต่ำ



รูป1.4 โครงสร้าง BHT (2,6-Di-tert,Butyl (-p-cresol))

นอกจากนี้ยังมีกลุ่มสารที่เป็นกลุ่มของ ฟีนอล เช่น SPH (styrenated phenol) IBPH (2,2-isobutylidene-bis-(4-methyl-6-tertbutylphenol) สารอีกประเภทหนึ่งที่น่าสนใจในการป้องกันการเสื่อมสภาพซึ่งเป็นกลุ่มของสารประกอบพวกฟีนอลิก เช่น lowinox CPL (Phenol, 4-methyl-, reaction products with dicyclopentadiene and isobutene) โดยมีสูตร โครงสร้างดังรูป



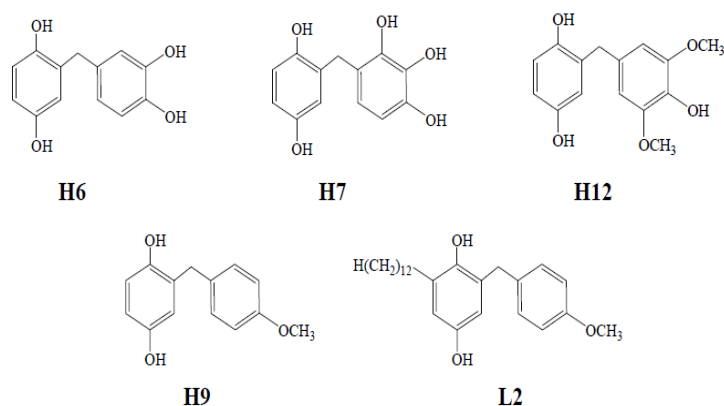
รูป1.5 โครงสร้าง BHT (2,6-Di-tert,Butyl (-p-cresol))

lowinox CPL เป็นสารต้านอนุมูลอิสระที่นิยมใช้ในยางเนื่องจากไม่ทำให้ยางเกิดสี และ มีมวลโมเลกุลสูงให้มันสลายตัวง่ายต่อความร้อน และเป็นตัวป้องกันการเสื่อมสภาพของยางได้ดี นิยมใช้กันยาง ยาง ABS เป็นต้น

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 สถิติพืช ประเทืองสุขศรี และ วรินทร์ ขวศิริ

ได้สังเคราะห์ 2-แอลคิลไฮโดรควิโนน 21 ชนิด เพื่อใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นพบว่าเป็นสารใหม่ 9 ชนิด จากผลการศึกษาฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระเบื้องต้นชี้ให้เห็นว่า สารสังเคราะห์กลุ่มไฮโดรควิโนนทั้งหมดแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ DPPH ในระดับสูง สารใหม่ 3 ตัว (H6, H7 และ H12) แสดงฤทธิ์สูงสุดต่อ DPPH โดยคาดว่าเป็นผลจากการเกิดอนุมูลอิสระ phenoxy ที่เสถียร และฤทธิ์ดังกล่าวดีกว่า TBHQ ซึ่งเป็นสารต้านออกซิเดชันในอุตสาหกรรม เมื่อทดสอบโดยวิธีการ RBOT สารที่มีศักยภาพสามชนิดดังกล่าวยังคงแสดงฤทธิ์ต้านออกซิเดชันสูงกว่า TBHQ โดยสามารถชะลอการเกิดออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้ยาวนานกว่า ซึ่งสารต้านอนุมูลอิสระเหล่านี้ยังไม่เคยนำมาทดลองใช้เป็น additive ในยามาก่อน



รูป 1.5 รูปโครงสร้างสารอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่แสดงฤทธิ์สูงสุดต่อ DPPH

1.2.2 จิตตพันธ์ ม่วงจิน วรินทร์ ขวศิริ และสถิติพืช ประเทืองสุขศรี

ทำการศึกษาการ สังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่มีหมู่แอลคิลเป็นหมู่แทนที่ ตรงตำแหน่งที่สอง ทั้งหมด 13 ชนิด โดยอาศัยปฏิกิริยา aldol condensation ระหว่าง 1,4-ไซโคล-เฮกเซนไดโอน กับแอลดีไฮด์ที่สนใจ โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายไพรีดีน แล้วทดสอบฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระกับ 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH) ซึ่งผลการทดลองพบว่า ได้อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนทุกชนิดจะแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ โดยที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก 3,4-ไดไฮดรอกซีเบนซิล แอลดีไฮด์ แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุด ซึ่งสารต้านอนุมูลอิสระเหล่านี้ยังไม่เคยนำมาทดลองใช้เป็น additive ในยามาก่อน

2. สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1. 1,4-cyclohexanedione	Aldrich chemistry	Germany
2. 2,2 – diphenyl -1-picrylhydrazyl	Fluka chemika	Switzerland
3. 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde	Aldrich chemistry	Germany
4. 3,4-dihydroxybenzaldehyde	Aldrich chemistry	Germany
5. 3-nitrobenzaldehyde	Aldrich chemistry	Germany
6. 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde	Aldrich chemistry	Germany
7. dibutylamine	Fluka chemika	Switzerland
8. ethanol	J.T.Baker	USA.
9. ethyl acetate	Analytical univar A.R	Australia
10. hydrochloric acid	Analytical reagent A.R	Thailand
11. isopropylamine	Fluka chemika	Switzerland
12. lithium chloride	Ajix finechem	Australia
13. pyridine	Ajix finechem	Australia
14. silica gel GF ₂₅₄	Merck	Germany
15. sodium chloride	Merck	Germany
16. sodium sulphate	Ajix finechem	Australia

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ – อุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิตและรุ่น	ประเทศ
1. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC)	Perkin Elmer	USA
2. เครื่องชั่งชนิด 4 ตำแหน่ง (analytical balance)	Mettler Toledo รุ่น AB304 – S	Switzerland

เครื่องมือ – อุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิตและรุ่น	ประเทศ
3. เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV – lamp)	CA91786	USA
4. เครื่องระเหยความดันไอลต่ำ	Butachi U-2001	Switzerland
5. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy)	Bruker AMX 400 MHz AVANCE	Australia
6. fourier transform infrared spectrometer	Perkin Elmer	USA
7. TLC plate (aluminium sheet)	Silica gel F ₂₅₀	Germany

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

นำ 1,4- cyclohexanedione 0.01 mol, 2,4-dihydroxy benzaldehyde 0.01 mol และ lithium chloride 0.01 mol ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 ml โดยมีตัวทำละลาย คือ pyridine ปริมาตร 20 ml หลังจากนั้น นำไปทำปฏิกิริยาในชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนที่ 80 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นสกัดอย่างง่ายด้วย ethyl acetate และแยกสารบริสุทธิ์โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้เฟสเคลื่อนที่ คือ ethyl acetate : hexane ในอัตราส่วนต่างกัน โดยเริ่มที่อัตราส่วนของ ethyl acetate : hexane 1:9 และเพิ่มเข้าไปเรื่อยๆ โดยเพิ่มอัตราส่วนของ ethyl acetate (ทำการทดลองเช่นเดียวกัน โดยเปลี่ยนชนิดของอัลดีไฮด์ เป็น 3, 4- dihydroxybenzaldehyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde และ 3-nitrobenzaldehyde

นำสารบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้มาหาเอกลักษณ์ด้วย การหาจุดหลอมเหลว และการวิเคราะห์สูตรโครงสร้างของสาร โดยเทคนิค furrier transform infrared spectroscopy และ เทคนิค ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy ตามลำดับ

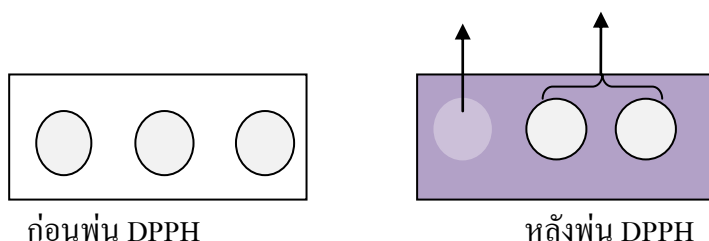
2.3.2 การทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระโดยเทคนิค DPPH radical scavenging assay

1. เตรียมสารละลายของ 2,2 – diphenyl -1-picrylhydrazyl (DPPH) ในเมทานอล โดยชั่ง DPPH ปริมาตร 11.80 มิลลิกรัม ละลายในเมทานอลแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรให้เป็น

100.00 ml และป้องกันสารที่เตรียมเสร็จแล้วไม่ให้โดนอากาศและแสง หลังจากนั้น จุด (spot) สารที่สนใจทดสอบลงบนแผ่น TLC

2. ฟันทสารละลาย DPPH ซึ่งเป็นสารสีม่วงเข้มลงบนแผ่น TLC ที่เตรียมไว้ให้ทั่วถึง และสังเกตผลที่เกิดขึ้นบนแผ่น TLC หากสารใดมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระจะเกิดการฟอกจางสีของ DPPH บนแผ่น TLC เนื่องจากสารที่มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยากับ DPPH radical ทำให้สีม่วงของ DPPH หายไป และควรมองเห็นสีของสารนั้นเป็นสีเดิม (สีก่อนฟันท DPPH ลงไป) ดังรูป 2.1

ไม่มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ



รูป 2.1 ลักษณะของแผ่น TLC ก่อนและหลังการฟันท DPPH

2.3.3 การทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยเทคนิค spectrophotometric assay

1. นำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 1.00 mg มาละลายใน ตัวทำละลาย เมทานอล ปริมาตร 4 ml และเจือจางสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นเป็น 0.125, 0.0625, 0.03125, 0.015625 และ 0.007813 mg/ml เติมสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ ลงในไมโครเพลต ปริมาตร 50 μ l โดยทำตัวอย่างละ 3 ซ้ำ

2. เติมสารละลาย DPPH ปริมาตร 200 μ l ในไมโครเพลตที่เติมสารตัวอย่างไว้ วางไว้ในที่มืด ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้น นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 517 นาโนเมตร โดยใช้เมทานอลเป็นสารมาตรฐานควบคุม นำข้อมูลที่ได้มาทำกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเปอร์เซ็นต์การยับยั้งอนุมูลอิสระ และคำนวณหาค่า IC_{50} ดังสมการ

$$\% \text{ inhibition} = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\text{Absorbance of sample}}{\text{Absorbance of control}} \right) \right]$$

เมื่อ A Sample = ค่า absorbance ที่วัดได้ของสารละลายที่ผสมกับ DPPH แล้ว

A Control = ค่า absorbance ที่วัดได้ของ DPPH และตัวทำละลายที่ใช้

หลังจากนั้นนำค่าความเข้มที่ได้ของสารละลายตัวอย่าง และ % radical scavenging ไปสร้างกราฟหาค่า IC_{50}

* IC_{50} คือค่าความเข้มข้นของสารที่สามารถทำให้ความเข้มของ DPPH ลดลง 50 %

2.3.4 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางวัลคาไนซ์

การเตรียมกำมะถัน dispersion 50 %

ตาราง 2.1 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมกำมะถัน Dispersion (50 %)

ชื่อสาร	น้ำหนัก (กรัม)
กำมะถัน	50.0
Bentonite clay	1.0
Dispersing agent	1.0
น้ำ	48.0

วิธีการเตรียม

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุถูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 2/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง lab scale ball mill เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

การเตรียมซิงค์ออกไซด์ dispersion (50 %)

ตาราง 2.2 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมซิงค์ออกไซด์ dispersion (50 %)

ชื่อสาร	น้ำหนัก (กรัม)
ซิงค์ออกไซด์	50.0
Bentonite clay	1.0
Dispersing agent	1.0
น้ำ	48.0

วิธีการเตรียม

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุถูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 2/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง lab scale ball mill เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

การเตรียม ZDEC dispersion (50 %)

ตาราง 2.3 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม ZDEC dispersion (50 %)

ชื่อสาร	น้ำหนัก (กรัม)
ZDEC	50.0
Bentonite clay	1.0
Dispering agent	1.0
น้ำ	48.0

วิธีการเตรียม

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 2/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง lab scale ball mill เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

การเตรียม lowinox CPL dispersion (50 %)

ตาราง 2.4 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม lowinox dispersion (50 %)

ชื่อสาร	น้ำหนัก (กรัม)
lowinox CPL	50.0
Bentonite clay	1.0
Dispering agent	1.0
น้ำ	48.0

วิธีการเตรียม

นำสารทั้งหมดผสมกันใน container box ที่บรรจุลูกแก้วขนาดเล็กในปริมาตร 2/3 ของขวด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง lab scale ball mill เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

การเตรียมยางวัลคาไนซ์ (vulcanized)

ตาราง 2.5 สูตรการเตรียมยางที่ใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน)

สารเคมี	แห้ง (กรัม)	เปียก (กรัม)
น้ำยางข้น 60 %	100.00	166.70
โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 10 %	0.50	5.00
กำมะถัน 50 %	1.00	2.00
สารตัวเร่ง 50 % (ZDEC)	0.75	1.50
อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 50 %	1.00	2.00
ซิงค์ออกไซด์ 50 %	1.00	2.00

วิธีการทดลอง

1. ชั่งสารทั้งหมดในสูตร จากนั้นนำมาทวนให้เข้ากันเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ทดสอบยางที่ผสม โดยทดสอบกับคลอโรฟอร์ม (chloroform test) จากนั้นนำยางที่ผสมแล้วนำมาขึ้นรูปและวัลคาไนซ์ต่อไป

2.3.5 วิธีการทดสอบกับคลอโรฟอร์ม (chloroform test)

ผสมน้ำยางกับคลอโรฟอร์มในปริมาณเท่า ๆ กัน ทวนจนจับตัวเป็นก้อน จัดเกรดก้อนยางดังนี้

1. ไม่บ่ม ถึง บ่ม 1 วัน ที่อุณหภูมิห้อง ก้อนยางเหนียว เมื่อยืดออกเป็นใย ถือว่ายังใช้ไม่ได้ บ่ม 2-4 วัน ก้อนยางติดกันน้อย ยืดออกน้อย เมื่อดึงจะขาด ถือว่าใช้ได้
2. บ่ม 5-7 วัน ก้อนยางไม่เหนียว ขาดออกจากกันได้ง่าย ถือว่าใช้ได้
3. บ่ม 8 วัน ขึ้นไป ก้อนยางเป็นผงร่วน ถือว่าใช้ไม่ได้

2.3.6 วิธีการขึ้นรูปและการ วัลคาไนซ์

นำยางที่ผสมที่เตรียมได้ มาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำได้โดยเทใส่กระชกขนาด 9×5 เซนติเมตร หนา 1 มิลลิเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 110 องศาเซลเซียส อบต่อเป็นเวลา 30 นาที จะได้ตัวอย่างยางขึ้นรูป

2.3.7 การหาค่า total cross link density โดยพิจารณาจาก swelling ratio

วิธีการทดลอง

1. ตัดตัวอย่างยาง 1×1 เซนติเมตร แล้ววัดขนาดความสูง ความยาว และหนาที่ แน่นอน
2. นำยางที่ได้แช่โทลูอินเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. วัดขนาดยางหลังแช่โทลูอิน

4. ทำการคำนวณหาค่า swelling ratio

โดยการวัดสมบัติทางกายภาพของยางผสมก่อนแช่ในสารละลายโทลูอินและหลังแช่โทลูอินเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วคำนวณหาอัตราการบวมตัวของยางผสมจากสมการ

$$Q = 1 + \frac{W_a}{W_d} - 1 \frac{P_p}{P_w}$$

เมื่อ Q = Swelling ratio

W_s = Swelling weight of polymer

W_d = Dry weight of polymer

P_p = Density of polymer

P_w = Density of toluene

2.3.8 การทดสอบสมบัติทางกายภาพโดยใช้เทคนิคการวัดค่าพลังงานความร้อน (differential scanning calorimetry, DSC)

ใช้สภาวะของการทดลองดังนี้

Heat run : 50 → 330 °C ที่ 40 °C /min start 50 °C

Cooling run : 330 → 40 °C ที่ 40 °C /min

Coolant : ice – water

Pure gas : dry N₂ (99.9 % pure) ที่ 20 psi (20 ml/min)

Sample pan : aluminium, 25 µL

Sample size : 1-5 mg

Reference : empty aluminium pan

ภายใต้สภาวะการทดลองข้างต้น จะพบว่าจุดหลอมเหลวของสารตัวอย่างที่ได้จากการใช้ differential scanning calorimeter (DSC) แสดงเป็นเทอร์โมแกรม และสามารถวิเคราะห์ผลได้จากเทอร์โมแกรม

3. ผลการทดลอง และ การวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 ผลของตัวทำละลายที่มีต่อการสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

เมื่อทำการทดลองโดยการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยตัวทำละลายที่ใช้มีคุณสมบัติเป็นเบสชนิดต่างๆ เพื่อให้ได้การสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่มีร้อยละผลได้มากที่สุดโดยใช้ปฏิกิริยาควบแน่นแบบอัลดอลระหว่าง 1,4-cyclohexane dione และ 2-(2,4-dihydroxy) benzaldehyde

ตาราง 3.1 ผลผลิตขั้นต้นที่ได้จากการสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxy) benzaldehyde

อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน	จุดหลอมเหลว (°C)	ตัวทำละลาย	เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%yield ^a)
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	134.80	pyridine	81.66
		isopropylamine	71.97
		dibutylamine	38.60

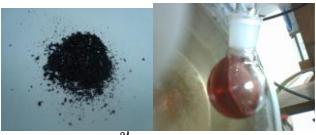
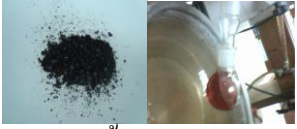
^a = isolated yield

จากการทดลองพบว่า 2-(2,4-dihydroxyl) benzaldehyde ทำปฏิกิริยากับ 1,4-cyclohexane dione โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีไพริดีนเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุด และให้เปอร์เซ็นต์ผลได้มากที่สุด คือ 81.66 % อาจเป็นเพราะว่า ในกลไกการเกิดการควบแน่นแบบอัลดอลจำเป็นต้องมีเบสเพื่อเป็นตัวดึงโปรตอน และทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ไพริดีนน่าจะเป็นตัวทำละลายที่ทำหน้าที่ได้ดีที่สุด จึงให้ร้อยละผลได้ที่สูง

3.2 การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

จากการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิดเมื่ออยู่ในสถานะของแข็งจะมีลักษณะผลึกที่คล้ายกันและแยกสีได้ยาก แต่จะเห็นความแตกต่างของสีได้ชัดเจนเมื่ออยู่ในสถานะของสารละลาย สามารถแยกออกได้สามกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่มีหมู่ไฮดรอกซี (-OH) เป็นหมู่แทนที่ คือ สารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีม่วงเข้มและสี ส้มน้ำตาล ตามลำดับ กลุ่มที่สองคือ สารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม และกลุ่มที่สามคือ สารสังเคราะห์ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีน้ำตาลแดง โดยผลการสังเคราะห์แสดงดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 ผลการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนโดยใช้ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดย ใช้ปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอัลดอล

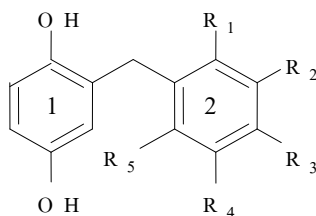
ชื่อสารผลิตภัณฑ์	ลักษณะผลึกและสี	ค่า R_f	melting point ($^{\circ}\text{C}$) ^a	% yield ^b
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีม่วงเข้ม	0.32	163-167	19.12
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีส้มน้ำตาล	0.26	133-134	81.66
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีส้มน้ำตาล	0.23	165-170	45.82
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	 สีน้ำตาลเข้ม	0.27	167-175	51.12
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone	 สีน้ำตาลแดง	0.39	173-180	41.21

a = ค่าเฉลี่ยในการหาจุดหลอมเหลว b = isolated yield

จากตาราง 3.2 อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สลึงทิพย์และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์มาก่อน และนำมาทดสอบการต้านอนุมูลอิสระในน้ำมันหล่อลื่น แต่ไม่เคยมีรายงานในการนำอนุพันธ์ไฮโดรควิโนน เหล่านี้มาเป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ร้อยละผลได้ มากที่สุด และ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ ร้อยละผลได้ น้อยที่สุด เนื่องจาก 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde ซึ่งมีหมู่แทนที่เป็นหมู่ไฮดรอกซีถึง 3 หมู่อาจส่งผลให้เกิดความเกาะกั้นขณะเข้าทำปฏิกิริยาได้

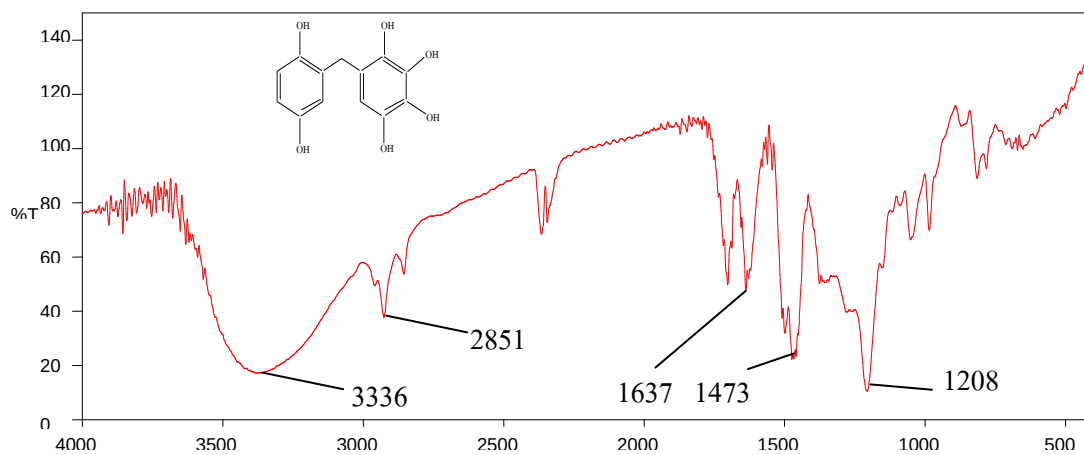
3.3 ผลการศึกษาเอกลักษณ์ของ สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิค furrier transform infrared spectroscopy และเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

สเปกตรัมของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด มีความคล้ายคลึงกันมาก แต่จะแสดงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบ่งชี้ให้เห็นข้อแตกต่างได้ชัดเจนซึ่งแยกออกได้สามกลุ่ม ได้แก่ กลุ่ม แรก เป็นสารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone จะแสดงสเปกตรัมที่เด่นชัด คือ สเปกตรัมของ หมู่ไฮดรอกซี (-OH) กลุ่มที่สองเป็นสารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone แสดงสเปกตรัมที่เด่นชัด คือ สเปกตรัมของหมู่ไนโตร ($-\text{NO}_2$) และกลุ่มที่สามคือ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone แสดงสเปกตรัมที่เด่นชัด คือ สเปกตรัมของหมู่เมทอกซี ($-\text{OCH}_3$) และจากการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ทำให้สามารถทราบตำแหน่งที่แน่นอนของสารองค์ประกอบและหมู่แทนที่ในโมเลกุล เมื่อวิเคราะห์สัญญาณที่ปรากฏแล้ว พบว่า โมเลกุลของสารสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด ประกอบไปด้วยวงอะโรมาติก 2 วง เชื่อมต่อกันด้วยพันธะคาร์บอน และจะมีเอกลักษณ์ที่แตกต่างกันออกไปตามหมู่แทนที่ของวงอะโรมาติกที่ 2 ดังรูป 3.3

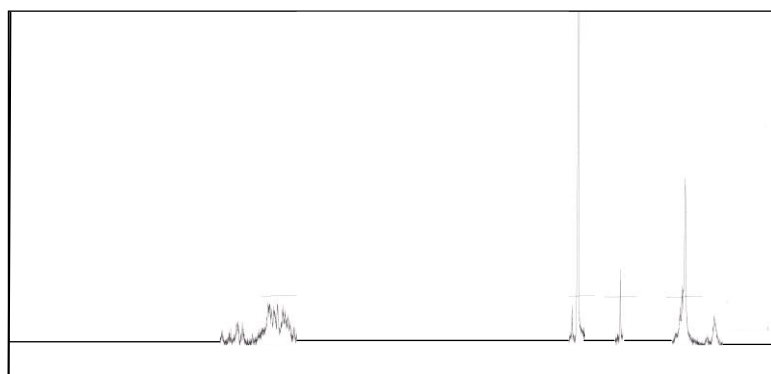


รูป 3.3 ลักษณะโครงสร้างของสารอนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

3.3.1 IR และ ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

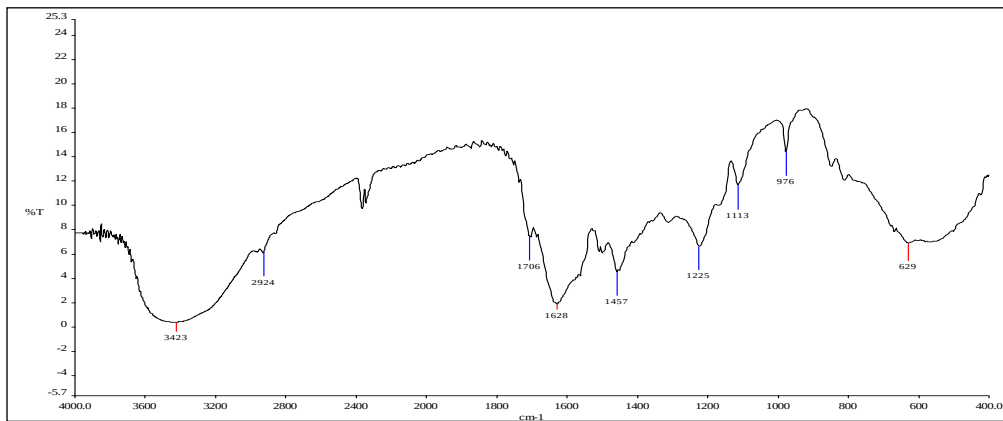


รูป 3.4 IR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

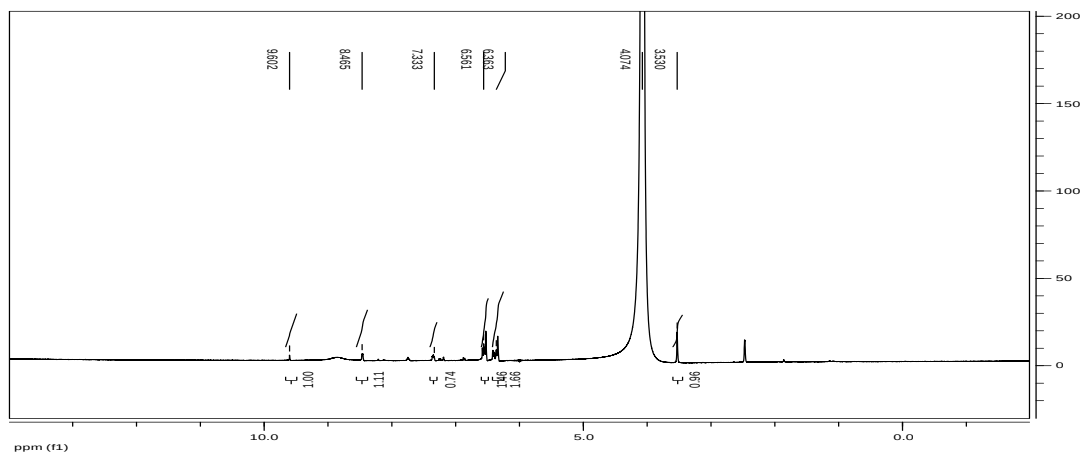


รูป 3.5 ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

3.3.2 IR และ ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

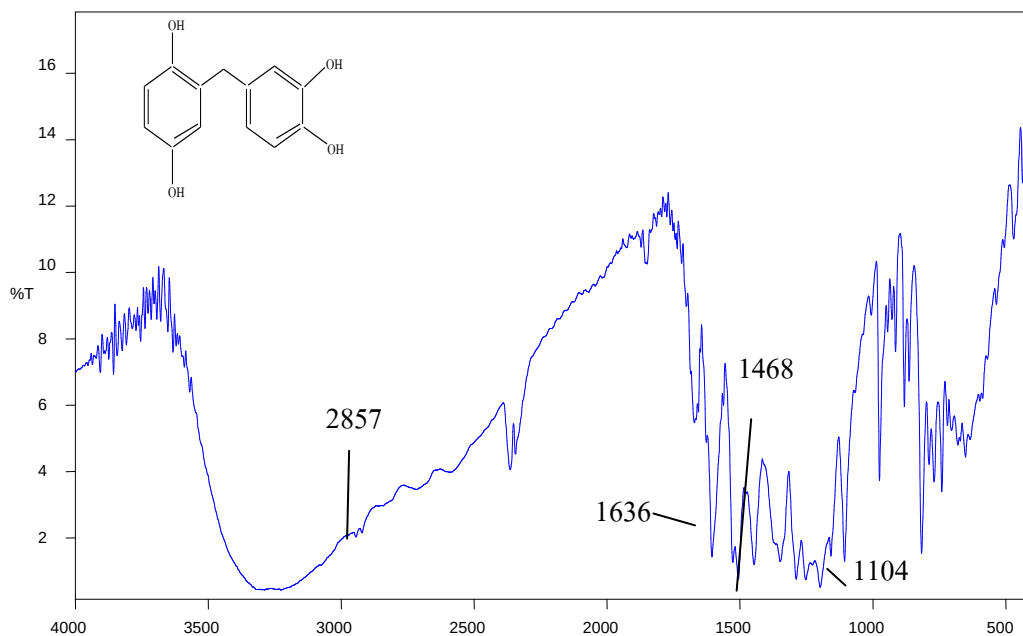


รูป 3.6 IR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

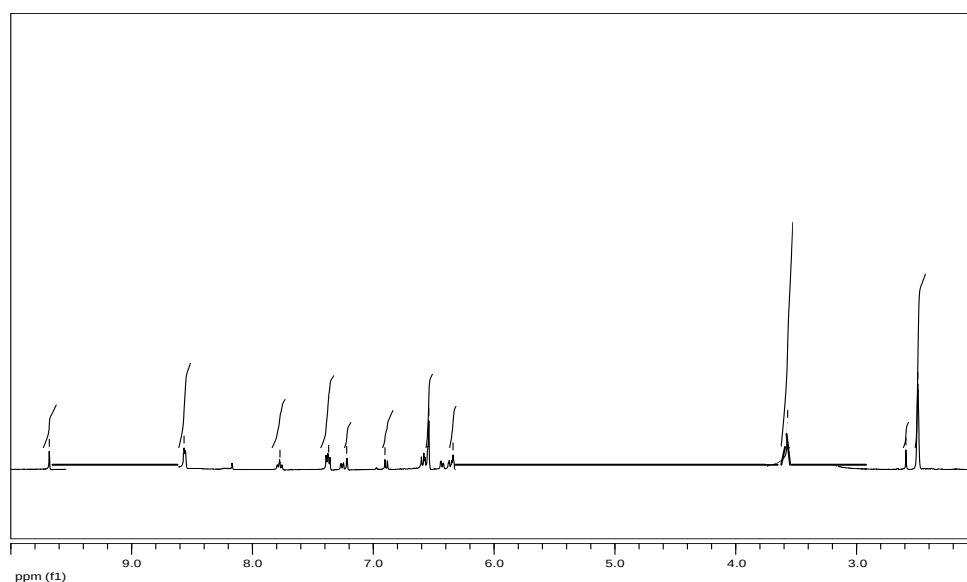


รูป 3.7 ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(2,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone

3.3.3 IR และ ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

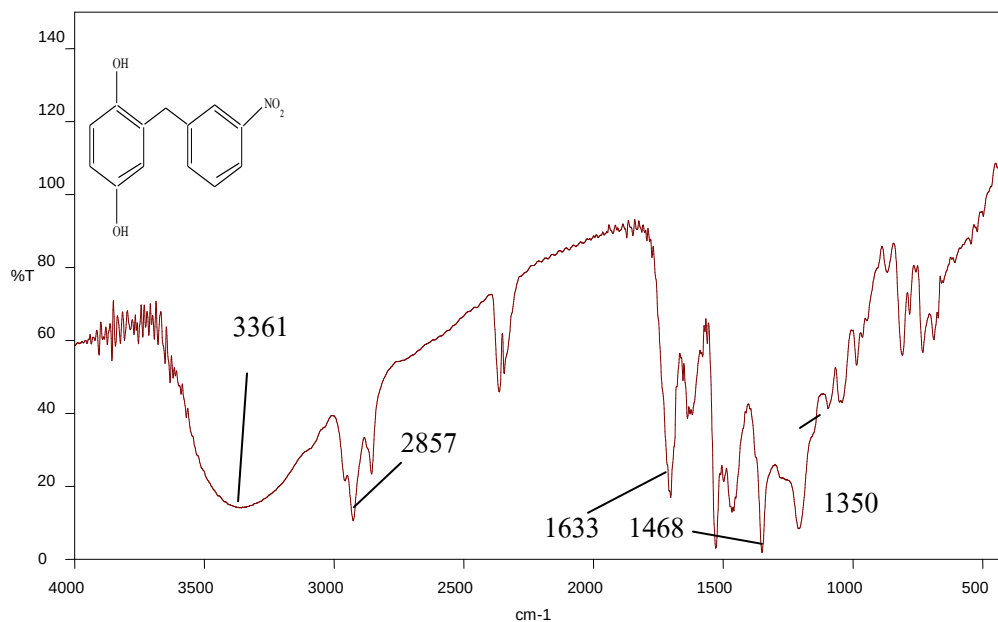


รูป 3.8 IR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

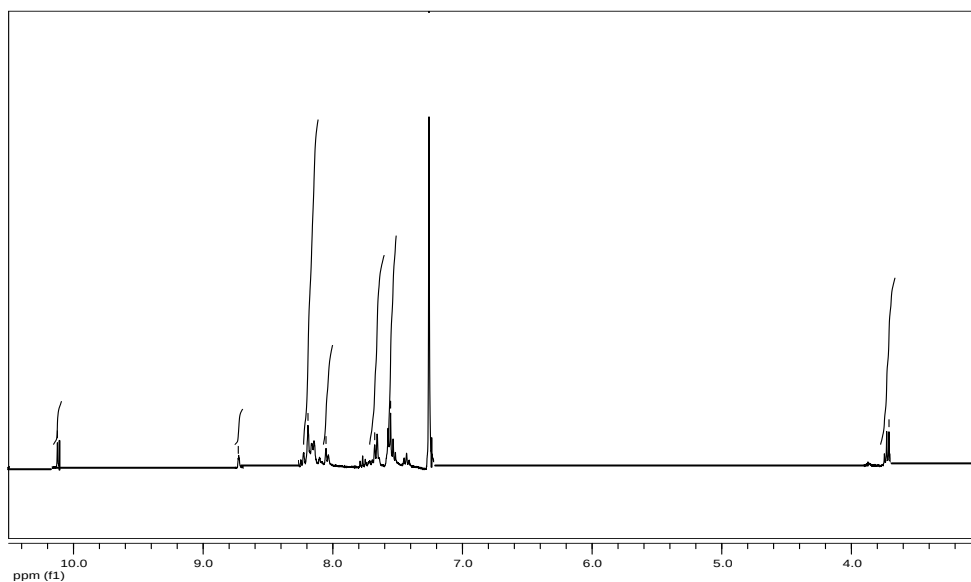


รูป 3.9 ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

3.3.4 IR และ ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone

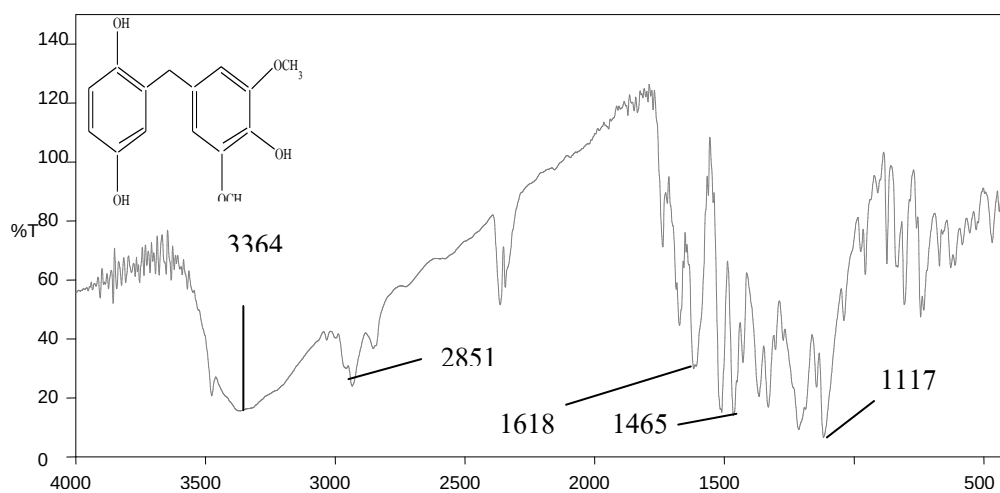


รูป 3.10 IR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone

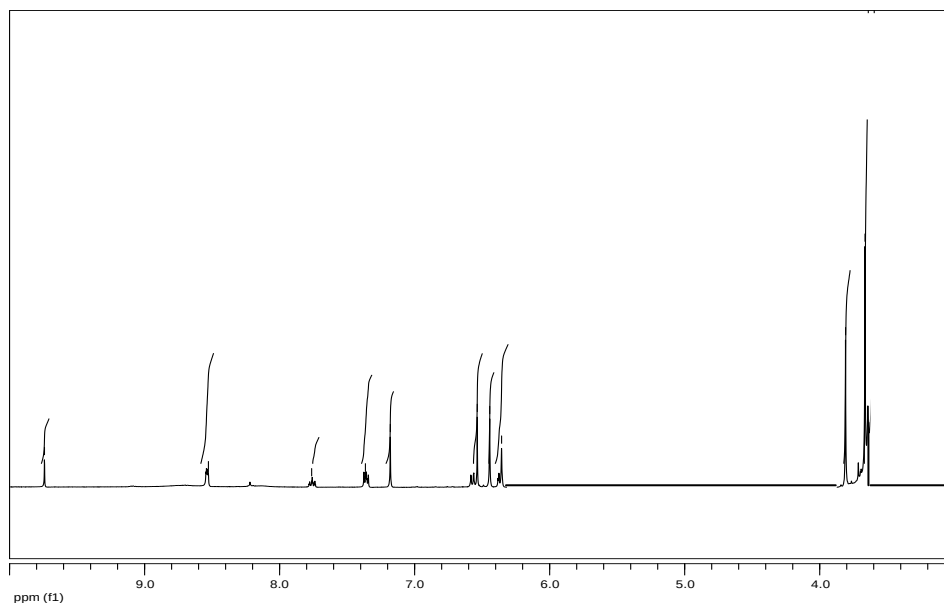


รูป 3.11 ^1H -NMR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone

3.3.5 IR และ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม สารสังเคราะห์ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone



รูป 3.12 IR สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone



รูป 3.13 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมสารสังเคราะห์ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone

3.4 การวิเคราะห์การต้านอนุมูลอิสระโดยวิธี DPPH radical scavenging assay

จากการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ เบื้องต้น ของสารสังเคราะห์ อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน โดยวิธี DPPH radical scavenging assay โดยการเทียบเวลาที่สารสามารถ ฟอกจางสีของ DPPH จากสีม่วงไปเป็นสีเหลืองอ่อนได้ พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สามารถแสดงฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระเบื้องต้นด้วยการฟอกจางสีของ DPPH ได้ โดยสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone สามารถฟอกจางสีได้ทันทีที่ทำการพ่น สาร DPPH ลงบนแผ่น TLC เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโลวินอกซ์และสารมาตรฐาน 2,6-di-tert-Butyl-1-Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT) แสดงปฏิกิริยาและลักษณะการฟอกจางสีของ DPPH ดังรูป 3.7 และผลการฟอกจางสีของ DPPH แสดงดังตาราง 3.3

ตาราง 3.3 ผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยวิธี DPPH radical scavenging assay

สารที่สังเคราะห์ได้	เวลาการฟอกจางสี (วินาที)
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	5
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	3
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	2
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	7
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyl) hydroquinone	78
2,6-Di-tert-Butyl-1-Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT)	60
6,6'-di-tert-butyl-4,4'-butylidenedi-m-cresol (Lowinox)	60

สำหรับผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ พบว่า สารสังเคราะห์ชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีประสิทธิภาพในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดโดย แสดงการฟอกจางสีของ DPPH ได้ทันที เมื่อเทียบกับอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนอื่น และสารมาตรฐาน BHT และ Lowinox ซึ่งเป็นสารที่มีวงอะโรมาติกเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจาก สารที่สังเคราะห์ได้ มีหมู่ OH มากกว่าจึงสามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารที่มี แรดิคัลได้ดีกว่า และเนื่องจากสารที่ใช้เป็นสาร ต้านอนุมูลอิสระ เช่น Lowinox หรือ BHT มีความกะกะของหมู่ เทอร์เชียรี บิวทิล จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่า

3.5 ผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยวิธี spectrophotometric assay

การทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค spectrophotometric assay ซึ่งเป็นเทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารที่ความยาวคลื่น 517 nm ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer เพื่อนำข้อมูลค่าการดูดกลืนแสงของสารมาคำนวณหา % inhibition และผลการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค spectrophotometric assay ของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด เป็นดังนี้

ตาราง 3.4 แสดงผลการคำนวณค่า IC_{50} จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % DPPH inhibition กับ ความเข้มข้นของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

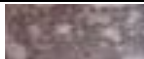
สารที่สังเคราะห์ได้	ค่า IC_{50} (mg/mL)
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	0.23
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	0.40
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	0.11
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	0.13
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone	0.36
2,6-Di- tert-Butyl-1-Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT)	0.17
6,6'-di-tert-butyl-4,4'-butylidenedi-m-cresol (Lowinox)	0.21

จากผลการคำนวณค่า IC_{50} ของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด พบว่า สารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า IC_{50} น้อยที่สุด หมายถึง ความสามารถของสารที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของ DPPH ลดลงที่ปริมาณความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone จึงมีฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระสูงสุดเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน โลวินอกซ์และสารมาตรฐาน BHT ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพด้วยเทคนิค DPPH scavenging assay ที่สารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีประสิทธิภาพในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด โดยสามารถแสดงการฟอกจางสีม่วงไปเป็นสีเหลืองอ่อนได้ทันทีที่ทำการพ่นสารละลาย DPPH

3.6 เปรียบยวักวักไนซ์

ยวักธรรมชาติมีสีเหลืองอ่อน และยวักที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์จะมีสีเหลืองกว่ายวักธรรมชาติเล็กน้อย สำหรับยวักที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด จะมีสีเข้มและปรากฏเป็นสีตามสีของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่เติมลงไป และจากการทดลองสามารถหาค่าความถ่วงจำเพาะ และ ค่า Swelling ratio ดังตาราง 3.5

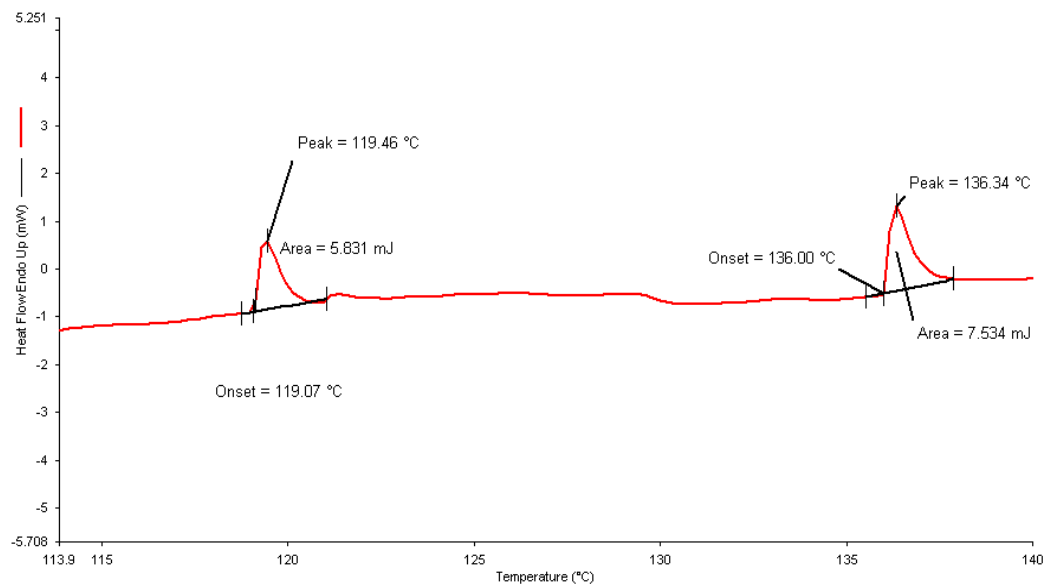
ตาราง 3.5 แสดงสีและค่าความถ่วงจำเพาะของยวักผสมที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

สารตัวอย่าง	สีของยวักผสม	ความถ่วงจำเพาะ	Swelling ratio
ยวักธรรมชาติ		0.91	1.00
ยวักผสมสารมาตรฐาน (โลวินอกซ์)		1.00	1.13
ยวักผสม 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone		0.28	2.10
ยวักผสมสารสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone		0.26	1.00
ยวักผสม 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone		0.31	1.21
ยวักผสม 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone		0.31	1.64
ยวักผสม 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone		0.25	1.00

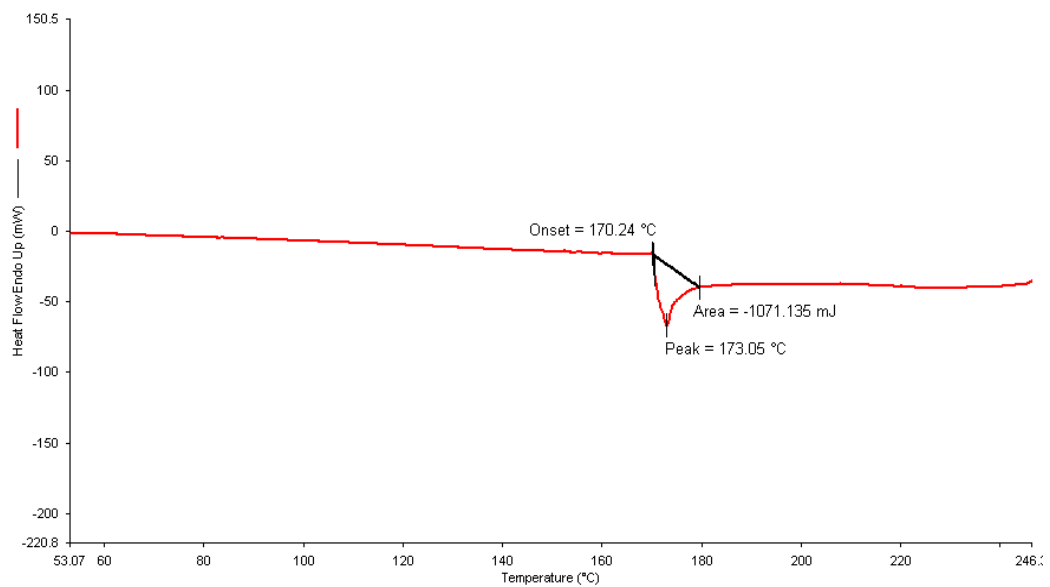
ผลการทดลองหาค่า swelling ratio พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า swelling ratio น้อยที่สุด ซึ่งแสดงถึงความคงทนต่อสารเคมีและตัวทำละลาย (chemical and solvent resistances) ได้สูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์

3.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry

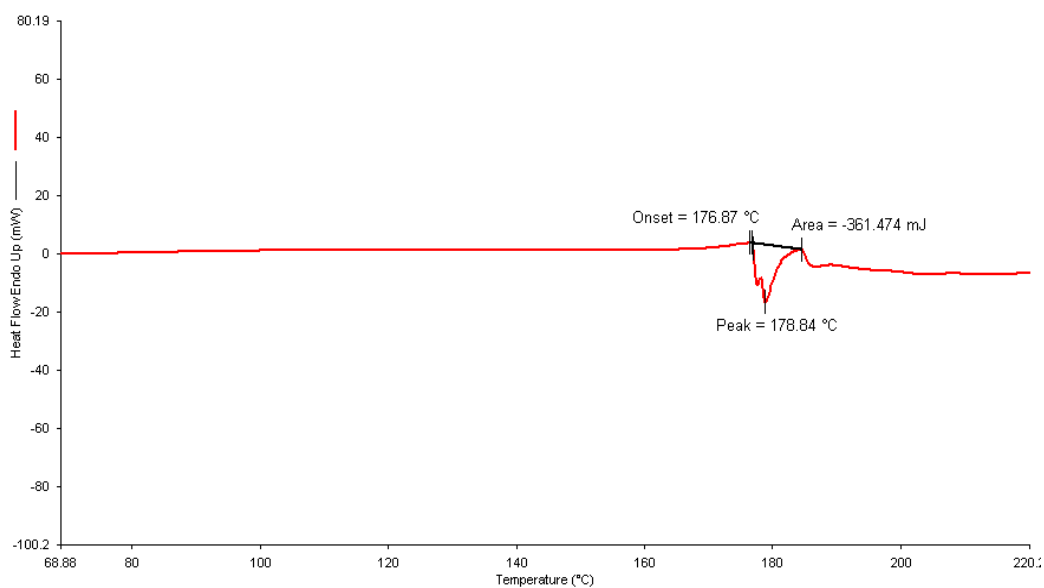
เมื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพภายนอกเบื้องต้นของยางผสมแล้ว หลังจากนั้นนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน โดยเทคนิค differential scanning calorimetry จากการศึกษาค่าความเสถียรที่อุณหภูมิสูง พบว่า เทอร์โมแกรมยางธรรมชาติ ที่ไม่ได้ผสมสารต้านอนุมูลอิสระ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 2 จุด คือ ที่อุณหภูมิ 119.46°C และ 136.34°C แสดงดังรูป 3.5 สำหรับเทอร์โมแกรมของยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากยางธรรมชาติ คือ ที่อุณหภูมิ 173.05°C แสดงดังรูป 3.14 สำหรับเทอร์โมแกรมของ ยางที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน ชนิด 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone, 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้นเนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่ายางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ คือ ที่อุณหภูมิ 178.84°C , 187.06°C และ 178.93°C แสดงดังรูป 3.16, 3.17 และ 3.18 ตามลำดับ สำหรับยางผสมสารสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน ชนิด 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้น้อยกว่า ยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ เนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิน้อยกว่า คือ ที่อุณหภูมิ 151.27°C แสดงดังรูป 3.19



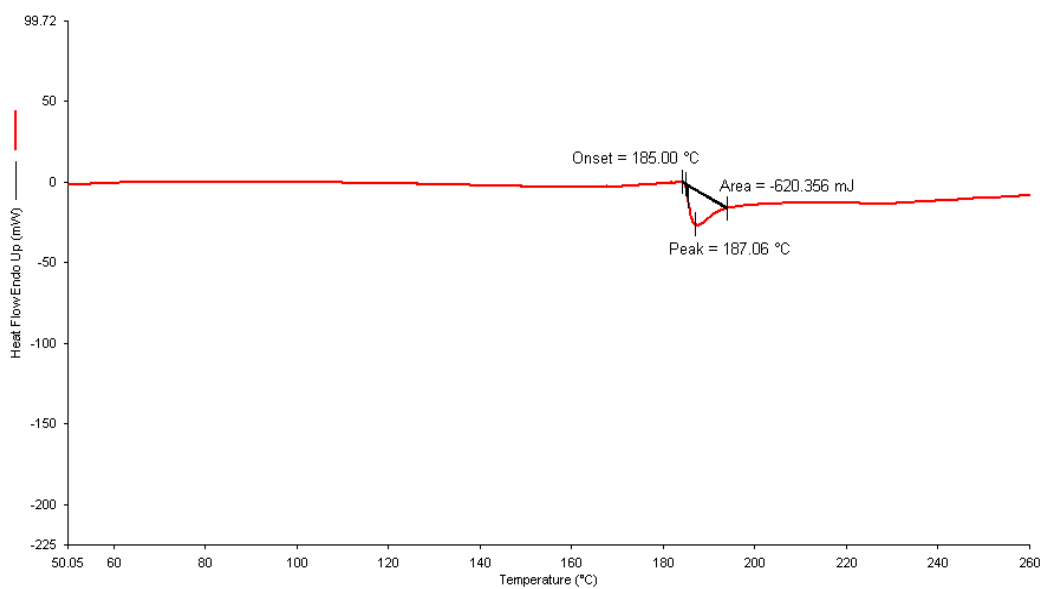
รูป 3.14 เทอร์โมแกรม differential scanning calorimetry ของยางธรรมชาติ



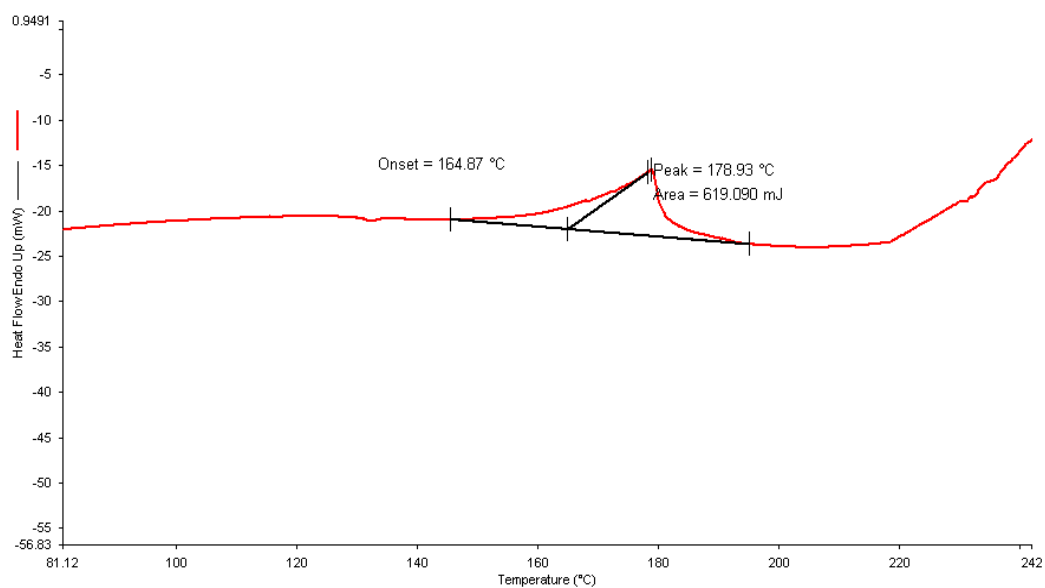
รูป 3.15 เทอร์โมแกรม differential scanning calorimetry ของยางผสมสารมาตรฐาน โลวินอกซ์



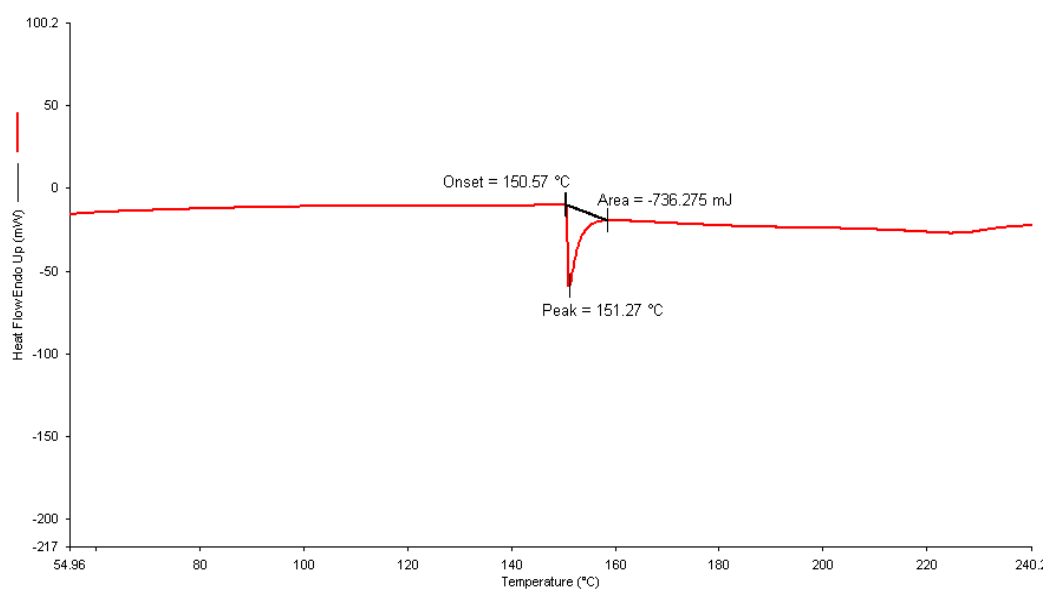
รูป 3.16 เทอร์โมแกรม differential scanning calorimetry ของยางผสมสาร 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone



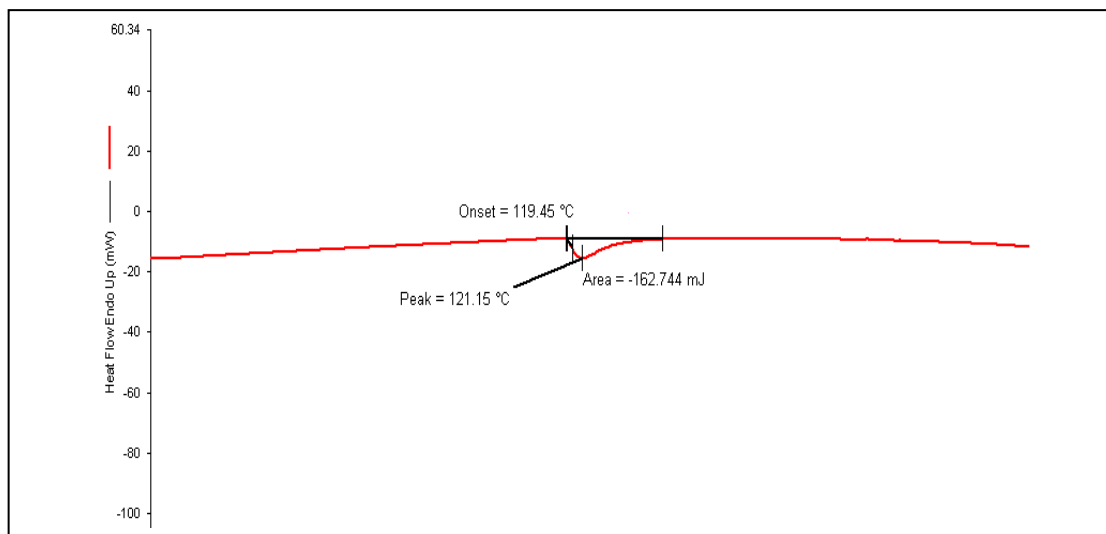
รูป 3.17 เทอร์โมแกรม differential scanning calorimetry ของยางผสมสาร 2-(3,4 dihydroxybenzyl)hydroquinone



รูป 3.18 เทอร์โมแกรม differential scanning calorimetry ของยางผสมสาร 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone



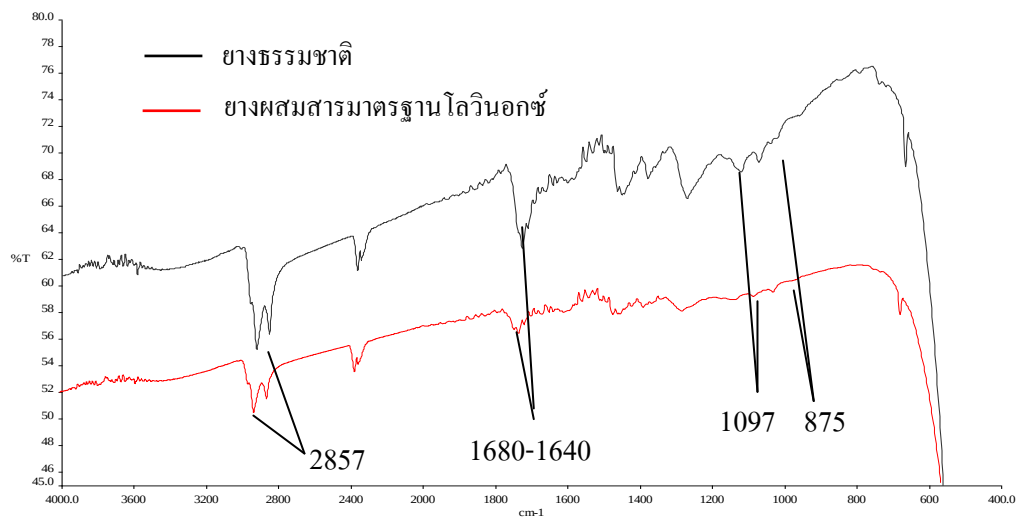
รูป 3.19 เทอร์โมแกรม Differential Scanning Calorimetry ของยางผสมสาร 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone



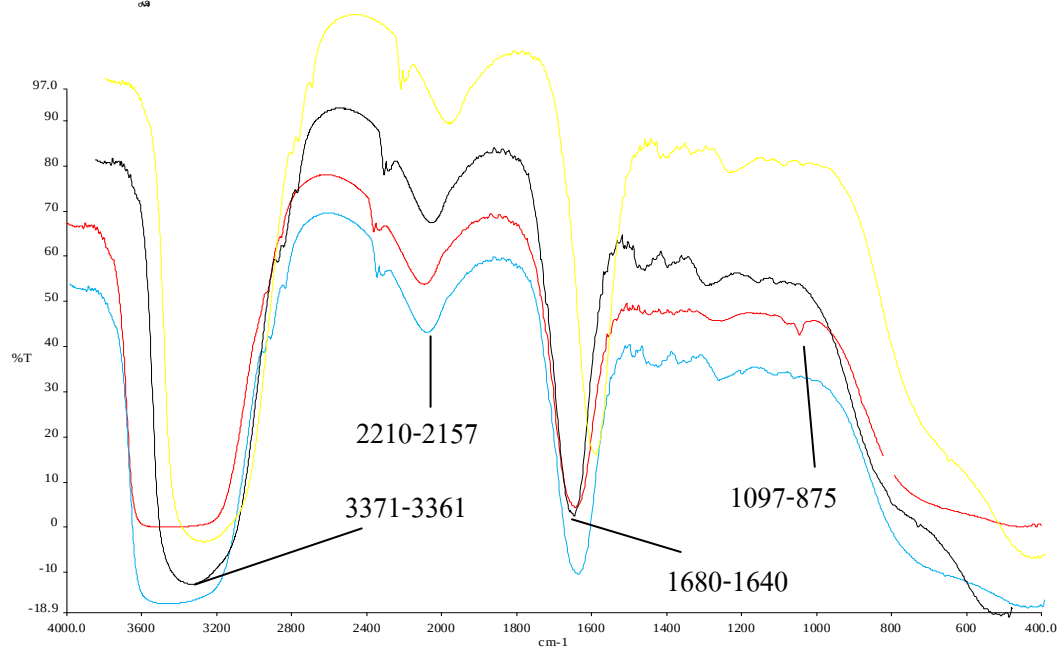
รูป 3.20 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติผสมสารสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

3.6.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค furrier transform infrared spectroscopy

จากการนำยางผสมสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด มาวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะพบว่า สเปกตรัมของยางธรรมชาติกับยางผสมสารมาตรฐาน โลวินอกซ์มีลักษณะที่คล้ายกัน แสดงดังรูป 3.12 พบสัญญาณที่สำคัญ คือ 2851 cm^{-1} (br, C-H str), $1097\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ (s, C-H bend) และ $1680\text{-}1640$ (w, C=C alkene) stretch) และสเปกตรัมของยางที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด มีความคล้ายคลึงกันมากและแตกต่างจากสเปกตรัมของยางธรรมชาติ พบสัญญาณที่สำคัญ คือ $3371\text{-}3361\text{ cm}^{-1}$ (br, O-H str), $2210\text{-}2157\text{ cm}^{-1}$ (w, C-H str of aromatic) เพิ่มขึ้นมา ซึ่งเป็นสัญญาณที่แสดงเอกลักษณ์ของสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนน และยังคงมีสัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติที่ $1097\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ (s, C-H bend) และ $1680\text{-}1640$ (w, C=C alkene) stretch) แสดงดังรูป 3.13 ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนเข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยางธรรมชาติ



รูป 3.21 สเปกตรัม furrier transform infrared spectroscopy ของข้างธรรมชาติและข้างผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์



รูป 3.22 สเปกตรัม furrier transform infrared spectroscopy ของข้างผสมสารสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

- 2-(2,3,4-trihydroxyl) hydroquinone
- 2-(2,4-dihydroxyl) hydroquinone และ 2-(3,4-dihydroxyl) hydroquinone
- 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone
- 2-(4-hydroxy-3,5- dimethoxybenzyl) hydroquinone

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

ผลการสังเคราะห์ พบว่าสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 1,4- cyclohexanedione กับสารอนุพันธ์อัลดีไฮด์ โดยใช้ 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ร้อยละผลได้ที่ดีที่สุด และสารที่สังเคราะห์ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค IR spectroscopy พบว่ามีสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารที่ชัดเจน คือ ที่ประมาณ $3374-3361\text{ cm}^{-1}$ (br, O-H str), $2857-2851\text{ cm}^{-1}$ (w, C-H str of aromatic), $1473, 1637-1638\text{ cm}^{-1}$ (s, C=C str of aromatic) และ $1100-1350\text{ cm}^{-1}$ (s, C-O str) และเทคนิค ^1H NMR spectroscopy พบว่าให้สัญญาณที่สำคัญ คือ 9.10-10.15 (s, O-H), 5.27-8.79 (m, 1-7H, aromatic protons) และ 3.57-4.15 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)

เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ ด้วยเทคนิค DPPH scavenging test พบว่าสารที่สังเคราะห์แสดงฤทธิ์ในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ละเมื่อนำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด มาทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค spectrophotometric assay ที่ความยาวคลื่น 517 nm พบว่าให้ผลการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สอดคล้องกับการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ คือ สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า IC_{50} น้อยที่สุด ที่ 0.11 mg/ml แสดงว่ามีฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระสูง เมื่อเทียบกับสารมาตรฐานโลวินอกซ์ ซึ่งเป็นสารที่ใช้ในท้องตลาด

จากการทดสอบความสามารถในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันของในน้ำยางธรรมชาติ และทดสอบความคงทนต่อแรงดึงของยางผสม พบว่า ยางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ทนต่อแรงดึงได้ดีที่สุด และเมื่อ หาค่า swelling ratio พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่าอัตราการบวมตัวน้อยที่สุด แสดงว่า มีความคงทนต่อสารเคมีและตัวทำละลาย สูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ ดังนั้นสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนในงานวิจัยนี้มีคุณสมบัติช่วยให้ยางผสมมีความคงทนต่อสารเคมีมากขึ้น และ เมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน โดยเทคนิค differential scanning calorimetry พบว่าเทอร์โมแกรมยางธรรมชาติ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 2 จุด คือ ที่อุณหภูมิ 119.46°C และ 136.34°C และเทอร์โมแกรมของยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากยางธรรมชาติ คือ ที่อุณหภูมิ 173.05°C และสำหรับเทอร์โมแกรมของ ยางที่ผสม

สารสังเคราะห์ อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone, 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้นเนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่ายางผสมสารมาตรฐานโวลีนอกซ์ คือ ที่อุณหภูมิ 178.84 °C, 187.06 °C และ 178.93 °C ตามลำดับ สำหรับยางผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน ชนิด 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้น้อยกว่า ยางผสมสารมาตรฐานโวลีนอกซ์ เนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิน้อยกว่า คือ ที่อุณหภูมิ 151.27 °C

โดยปกติออกซิเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยากับโครงสร้างทางเคมีของยาง เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนมากที่มารวมต่อกันคล้ายกับสายโซ่ ขาดออกจากกัน (chain scission) ส่งผลให้ยางมีความแข็ง (hardness) และความตึงตัว (stiffness) ลดลงและมีสภาพการคงทนต่อความร้อนลดลง ดังนั้น การที่สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ จะทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางนั้น เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ยางมีความแข็งทนต่อสารเคมีและเกิดความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น เนื่องจาก สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่อยู่ในโมเลกุลของยางธรรมชาติจะเป็นสารตัวทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอนุมูลอิสระแทนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนั้นยางจึงมีความคงทนและสามารถคงสภาพอยู่ได้นานมากขึ้น อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนเหล่านี้ได้จากการสังเคราะห์สารเคมี แม้ว่าจะให้ผลดีกว่าสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาด แต่ต้นทุนในการผลิตยังสูงอยู่ ดังนั้นควรมีการหาอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเหล่านี้ โดยการสังเคราะห์จากสารสกัดในธรรมชาติเพื่อจะได้ลดต้นทุนในการผลิต เพื่อนำมาพัฒนาทางอุตสาหกรรมการยางต่อไป

ข้อเสนอแนะ

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนเหล่านี้ได้จากการสังเคราะห์สารเคมี แม้ว่าจะให้ผลดีกว่าสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาดที่นำมาเปรียบเทียบ แต่ต้นทุนในการผลิตยังสูงอยู่ ดังนั้นควรมีการหาอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเหล่านี้ โดยการสังเคราะห์จากสารสกัดในธรรมชาติเพื่อจะได้ลดต้นทุนในการผลิตโดยสารสกัดจากธรรมชาติเมื่อทำการสกัด และแยกแล้วควรมีหม้ออัลดีไฮด์โมเลกุลจึงจะสามารถทำปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันกับ 1,4-cyclohexanedione เพื่อให้ได้อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่มีคุณสมบัติเป็นสารต้านอนุมูลอิสระ เพื่อนำมาพัฒนาทางอุตสาหกรรมการยางต่อไป

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] พชรินทร์ วิริยะสุขสวัสดิ์. การสกัดสารจากขาน้อยโดยเทคนิคการจับก๊อนด้วยไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้: เชียงใหม่, 2549.
- [2] แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. ชวนพิมพ์: กรุงเทพฯ, 2534.
- [3] ศุภชัย ไขเที่ยมวงศ์. เคมีวิเคราะห์. : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ, 2543
- [4] โอภา วัชรกุลป์และมารีรักษ์ อัดต์สินทอง. สารต้านอนุมูลสังเคราะห์: กรุงเทพฯ, 2549.
- [5] Jittinan Maungjeen, Warinthorn Chavasiri and Salinthip Prathuangsuksri. Natural Products Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2001
- [6] Lihan Luo, Liping Jiang and Chengyan Geng, Hydroquinone-induced genotoxicity and oxidative DNA damage in HepG2 cells, Chemico-Biological Interactions 173 (2008) 1–8
- [7] Salinthip Prathuangsuksri, Synthesis of hydroquinones and benzoquinones as antioxidants in lubricant, major petrochemistry and polymer science. Faculty of science, Chulalongkorn University, 2005
- [8] Google. “ยางธรรมชาติ”. [online]. Available: http://rubber.sc.ac.th/RTU/information3_1.htm. Retrieved: March 12, 2010.
- [9] Google. “antioxidation”. [online]. Available: <http://antioxidants.spaces.live.com/blog/cns/>. Retrieved: March 14, 2010.
- [10] Google. “BHT”. [online]. Available: http://http://en.wikipedia.org/wiki/Butylated_hydroxytoluene. Retrieved: March 2, 2010.
- [11] Google. “Hydroquinone”. [online]. Available: <http://http://chemtrack.org/Chem-Abstract.asp>. Retrieved: March 2, 2010.
- [12] Google [online]. Available: <http://http://chemtrack.org/Chem-Abstract.asp>. Retrieved: March 2, 2010.

ภาคผนวก

การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระในยางธรรมชาติ

The synthesis of hydroquinones antioxidants for natural rubber latex

อุทุมพร กันแก้ว*, ณัฐพร บุญमारอง, จันทร์เพ็ญ พลโฮม, วรณญา วรรณลังกา

Uthumporn Kankeaw, Natthaporn Boonmarong, Janpen Ponhome, Warunya Wannalungka

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ต.หนองหาร อ.สันทราย จ.เชียงใหม่ 053-873530-1

Faculty of Science Maejo University Nong han Sansai Chiang Mai. 053-873530-1

E-mail: mooeed@hotmail.com

บทคัดย่อ

ไฮโดรควิโนนเป็นสารอะโรมาติกที่ใช้เป็นสารแอนต้ออกซิแดนท์ จึงทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนโดยใช้อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ ซึ่งจะได้อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนที่มีหมู่แอลคิลเป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่างๆ ด้วยปฏิกิริยาอัลดอล คอนเดนเซชันระหว่าง 1,4-cyclohexanedione กับอนุพันธ์ของอัลดีไฮด์ 5 ชนิด ได้แก่ 2,3,4-ไตรไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ 3-ไนโตรเบนซัลดีไฮด์ 3,4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ 2,4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ และ 3,5-เมทอกซี-4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีไพรีดีนเป็นตัวทำละลาย แล้วนำสารที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระโดยการตรวจสอบเชิงคุณภาพวิเคราะห์โดยวิธี DPPH radical scavenging assay จากผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าสารเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ และเมื่อนำมาตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธี Spectrophotometric Assay และคำนวณค่า IC_{50} พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุดด้วยค่า IC_{50} เท่ากับ 0.11 mg/ml ซึ่งได้ผลดีกว่า BHT และ lowinox ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบ หลังจากนั้นนำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดมาทดสอบเพื่อเป็นสารตัวเติมในน้ำยางชั้น พบว่า ยางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone สามารถทน

สารเคมีและตัวทำละลายได้ดีที่สุด ด้วยค่า swelling ratio เท่ากับ 1.00 เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานไลวีนอกซ์ และเมื่อศึกษากระบวนการการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทุกชนิดมีความเสถียรทางความร้อนที่ดีขึ้น โดยมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของยางธรรมชาติ

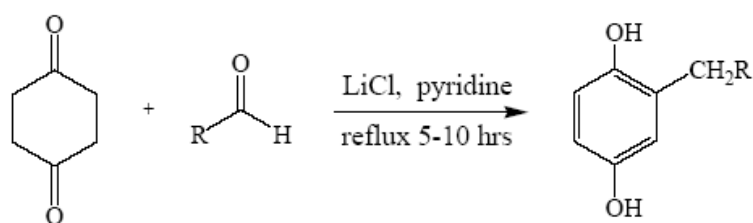
Abstract

Hydroquinone (HQ) is an antioxidant and this study was to synthesis hydroquinone derivatives via aldol condensation between 1,4-cyclohexanedione and varieties of aldehydes (2,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde and 3-nitrobenzaldehyde) in the presence of lithium chloride as a catalyst in pyridine solvent. The synthesized products were explored for the structure and antioxidant activity relationship using DPPH radical scavenging assay results pointed out that all synthesized hydroquinones exhibited high scavenging activity against DPPH radical. Then the synthesized products were explored by using Spectrophotometric Assay method and found that the 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone was exhibited the highest scavenging activity against DPPH radical with IC_{50} 0.11 mg/ml which higher than standard BHT and lowinox. Then the synthesized products were tested all of synthesized hydroquinones in latex as an antidegradants. The results showed that the mixing latex with 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone are swelling less than the mixing latex with Lowinox with Swelling ratio 1.00. The endothermic or exothermic processes test rubber by using differential scanning calorimetry method found the melting point of mixing latex with hydroquinone derivatives are higher than the melting point of natural rubber.

คำนำ

การปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยการเติมสารต้านอนุมูลอิสระเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของยาง เนื่องจากโครงสร้างธรรมชาติพอลิเมอร์ของยางมีส่วนของคาร์บอนที่มีความไม่อึดตัวอยู่ด้วย ซึ่งความไม่อึดตัวนี้เองจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และสลายตัวได้ง่ายด้วยความร้อน ดังนั้นเมื่อมีการใส่สารต้านอนุมูลอิสระลงไปจะทำให้สารเหล่านี้ไปเกิดปฏิกิริยาแทนส่วนที่ไม่

อิมิตัวของยางแทนทำให้คุณสมบัติของยางดีขึ้น ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ที่ทนต่อความร้อน และแสงซึ่งโดยมากจะมีราคาแพง ทางคณะผู้วิจัยจึงคิดทำการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์กลุ่มสารไฮโดรควิโนน ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระเนื่องจากมีวงอะโรมาติกซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากความร้อนได้ดี โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือปฏิกิริยาระหว่าง 1,4-cyclohexane-dione และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆโดยมี LiCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สารประกอบ 2-alkylated hydroquinones ซึ่งมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ โดยสมการการเกิดเป็นปฏิกิริยา แสดงดังสมการ



อุปกรณ์ และวิธีการ

1. การสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

นำ 1,4- cyclohexanedione 0.01 mol, 2,4-dihydroxy benzaldehyde 0.01 mol และ lithium chloride 0.01 mol ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 ml โดยมีตัวทำละลาย คือ pyridine ปริมาตร 20 ml

หลังจากนั้น นำไปทำปฏิกิริยาในชุดรีฟลักซ์โดยให้ความร้อนที่ 80 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นสกัดอย่างง่ายด้วย ethyl acetate และแยกสารบริสุทธิ์โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้เฟสเคลื่อนที่ คือ ethyl acetate : hexane ในอัตราส่วนต่างกัน โดยเริ่มที่อัตราส่วนของ ethyl acetate : hexane 1:9 และเพิ่มขี้นไปเรื่อยๆโดยเพิ่มอัตราส่วนของ ethyl acetate (ทำการทดลองเช่นเดียวกันโดยเปลี่ยนชนิดของอัลดีไฮด์ เป็น 3, 4- dihydroxybenzaldehyde, 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde และ 3-nitrobenzaldehyde

นำสารบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้มาหาเอกลักษณ์ด้วย การหาจุดหลอมเหลว และ การวิเคราะห์ สูตรโครงสร้างของสาร โดยเทคนิค furrier transform infrared spectroscopy และ เทคนิค ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy ตามลำดับ

2. การทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระโดยเทคนิค DPPH radical scavenging assay

2.1 เตรียมสารละลายของ 2,2 – diphenyl -1-picrylhydrazyl (DPPH) ในเมทานอล โดยชั่ง DPPH ปริมาตร 11.80 มิลลิกรัม ละลายในเมทานอลแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรให้เป็น 100.00 ml และป้องกันสารที่เตรียมเสร็จแล้วไม่ให้โดนอากาศและแสง หลังจากนั้น จุด (spot) สารที่สนใจทดสอบลงบนแผ่น TLC

2.2 ฟ้นสารละลาย DPPH ซึ่งเป็นสารสีม่วงเข้มลงบนแผ่น TLC ที่เตรียมไว้ให้ทั่วถึง และ สังเกตผลที่เกิดขึ้นบนแผ่น TLC หากสารใดมีฤทธิ์ต้าน ในการต้านอนุมูลอิสระจะ เกิดการฟอกจางสีของ DPPH บนแผ่น TLC เนื่องจากสารที่มีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยากับ DPPH radical ทำให้สีม่วงของ DPPH หายไป และควรมองเห็นสีของสารนั้นเป็นสีเดิม (สีก่อนฟ้น DPPH ลงไป)

3. การทดสอบความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระด้วยเทคนิค spectrophotometric assay

3.1. นำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 1.00 mg มาละลายในตัวทำละลายเมทานอล ปริมาตร 4 ml และเจือจางสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นเป็น 0.125, 0.0625, 0.03125, 0.015625 และ 0.007813 mg/ml เติมสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ ลงในไมโครเพลต ปริมาตร 50 μ l โดยทำตัวอย่างละ 3 ซ้ำ

3.2. เติมสารละลาย DPPH ปริมาตร 200 μ l ในไมโครเพลตที่เติมสารตัวอย่างไว้ วางไว้ในที่มีอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้น นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 517 นาโนเมตร โดยใช้เมทานอลเป็นสารมาตรฐานควบคุม นำข้อมูลที่ได้มาทำกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดกลืนแสงกับเปอร์เซ็นต์การยับยั้งอนุมูลอิสระ และคำนวณหา IC_{50}

4. การเตรียมยางวัลคาไนซ์

เตรียมสูตรยางตามตารางที่ 1

ตาราง 1 สูตรการเตรียมยางที่ใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน)

สารเคมี	แห้ง (กรัม)	เปียก (กรัม)
น้ำยางขึ้น 60 %	100.00	166.70
โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 10 %	0.50	5.00
กำมะถัน 50 %	1.00	2.00
สารตัวเร่ง 50 % (ZDEC)	0.75	1.50
อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 50 %	1.00	2.00
ซิงค์ออกไซด์ 50 %	1.00	2.00

ชั่งสารทั้งหมดในสูตร จากนั้นนำมาทวนให้เข้ากันเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ทดสอบยางที่ผสม โดยทดสอบกับคลอโรฟอร์ม (chloroform test) จากนั้นนำยางที่ผสมแล้วนำมาขึ้นรูปและวัลคาไนซ์ต่อไป

เมื่อทำการขึ้นรูปและ วัลคาไนซ์ยาง นำยางที่ได้มาหาค่าต่างๆ เช่น การทดสอบตัวทำละลาย โดย การทดสอบกับคลอโรฟอร์ม การหาค่า total cross link density โดยพิจารณาจาก swelling ratio และการทดสอบสมบัติทางกายภาพโดยใช้เทคนิคการวัดค่าพลังงานความร้อน โดยใช้สภาวะของการทดลองดังนี้

Heat run : 50 $\rightarrow$ 330 °C ที่ 40 °C /min start 50 °C

Cooling run : 330 $\rightarrow$ 40 °C ที่ 40 °C /min

Coolant : ice – water

Pure gas : dry N₂ (99.9 % pure) ที่ 20 psi (20 ml/min)

Sample pan : aluminium, 25 µL

Sample size : 1-5 mg

Reference : empty aluminium pan

Reference : empty aluminium pan

ผล และ วิเคราะห์ผลการทดลอง

1. ผลของตัวทำละลายที่มีต่อการสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone

เมื่อทำการทดลองโดยการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยตัวทำละลายที่ใช้มีคุณสมบัติเป็นเบสชนิดต่างๆเพื่อให้ได้การสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่มีร้อยละผลได้มากที่สุดโดยใช้ปฏิกิริยาควบแน่นแบบอัลดอลระหว่าง 1,4-cyclohexane dione และ 2-(2,4-dihydroxy) benzaldehyde

ตาราง 2 ผลผลิตที่ได้อาจจากการสังเคราะห์ 2-(2,4-dihydroxy) benzaldehyde

อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน	จุดหลอมเหลว (°C)	ตัวทำละลาย	เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%yield ^a)
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	134.80	pyridine	81.66
		isopropylamine	71.97
		dibutylamine	38.60

^a = isolated yield

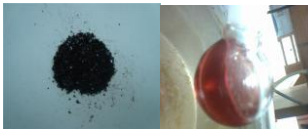
จากการทดลองพบว่า 2-(2,4-dihydroxy) benzaldehyde ทำปฏิกิริยากับ 1,4-cyclohexane dione โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีไพริดีนเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุด และให้เปอร์เซ็นต์ผลได้มากที่สุด คือ 81.66 % อาจเป็นเพราะว่า ในกลไกการเกิดควบแน่นแบบอัลดอลจำเป็นต้องมีเบสเพื่อเป็นตัวดึงโปรตอน และทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ไพริดีนน่าจะเป็นตัวทำละลายที่ทำหน้าที่ได้ดีที่สุดจึงให้ร้อยละผลได้ที่สูง

2. การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

จากการ สังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด เมื่ออยู่ในสภาวะของแข็งจะมีลักษณะผลึกที่คล้ายกันและแยกสีได้ยาก แต่จะเห็นความแตกต่างของสีได้ชัดเจนเมื่ออยู่ในสภาวะของสารละลาย สามารถแยกออกได้สามกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่มีหมู่ไฮดรอกซี (-OH) เป็นหมู่แทนที่ คือ สารสังเคราะห์ 2-(2,3,4-

trihydroxybenzyl) hydroquinone 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีม่วงเข้มและสี ส้มน้ำตาล ตามลำดับ กลุ่มที่สองคือ สารสังเคราะห์ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม และกลุ่มที่สามคือ สารสังเคราะห์ 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone เป็นของแข็งสีน้ำตาลแดง โดยผลการสังเคราะห์แสดงดังตาราง 3

ตาราง 3 ผลการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนโดยใช้ปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอัลดอล

ชื่อสารผลิตภัณฑ์	ลักษณะผลึกและสี	ค่า R_f	melting point ($^{\circ}\text{C}$) ^a	% yield ^b
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีม่วงเข้ม	0.32	163-167	19.12
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีส้มน้ำตาล	0.26	133-134	81.66
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	 สีส้มน้ำตาล	0.23	165-170	45.82
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	 สีน้ำตาลเข้ม	0.27	167-175	51.12
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone	 สีน้ำตาลแดง	0.39	173-180	41.21

a= ค่าเฉลี่ยในการหาจุดหลอมเหลว b = isolated yield

จากตาราง 3 อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สลทินทิพย์และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์มาก่อน และนำมาทดสอบการต้านอนุมูลอิสระในน้ำมันหล่อลื่น แต่ไม่เคยมีรายงานในการนำอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเหล่านี้มาเป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ ร้อยละผลได้ มากที่สุด และ 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ ร้อยละผลได้น้อยที่สุด เนื่องจาก 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde ซึ่งมีหมู่แทนที่เป็นหมู่ไฮดรอกซีถึง 3 หมู่อาจส่งผลให้เกิดความเกาะก๊อชขณะเข้าทำปฏิกิริยาได้

3. การวิเคราะห์การต้านอนุมูลอิสระโดยวิธี DPPH radical scavenging assay

จากการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพเบื้องต้นของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน โดยวิธี DPPH radical scavenging assay โดยการเทียบเวลาที่สารสามารถฟอกจางสีของ DPPH จากสีม่วงไปเป็นสีเหลืองอ่อนได้ พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สามารถแสดงฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระเบื้องต้นด้วยการฟอกจางสีของ DPPH ได้ โดยสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone สามารถฟอกจางสีได้ทันทีที่ทำการพ่นสาร DPPH ลงบนแผ่น TLC เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโทวินอกซ์และสารมาตรฐาน 2,6-di- tert-Butyl-1- Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT) แสดงดังตาราง 4

ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยวิธี DPPH radical scavenging assay

สารที่สังเคราะห์ได้	เวลาการฟอกจางสี (วินาที)
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	5
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	3
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	2
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	7
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyl) hydroquinone	78
2,6-Di- tert-Butyl-1- Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT)	60
6,6'-di-tert-butyl-4,4'-butylenedi-m-cresol (Lowinox)	60

สำหรับผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ พบว่า สารสังเคราะห์ชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีประสิทธิภาพในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดโดยแสดงการฟอกจางสีของ DPPH ได้ทันที เมื่อเทียบกับอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนอื่น และสารมาตรฐาน BHT และ Lowinox ซึ่งเป็นสารที่มีวงอะโรมาติกเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจาก สารที่สังเคราะห์ได้ มีหมู่ OH มากกว่าจึงสามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารที่มี แรดิคัลได้ดีกว่า และเนื่องจากสารที่ใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ เช่น Lowinox หรือ BHT มีความเคอะของหมู่ เทอร์เชียรี บิวทิล จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่า

4. ผลการวิเคราะห์ฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยวิธีspectrophotometric assay

การทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค spectrophotometric assay ซึ่งเป็นเทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารที่ความยาวคลื่น 517 nm ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer เพื่อนำข้อมูลค่าการดูดกลืนแสงของสารมาคำนวณหา % inhibition และผลการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค spectrophotometric assay ของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด เป็นดังนี้

ตาราง 5 ผลการคำนวณค่า IC_{50} จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % DPPH inhibition กับความเข้มข้นของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน

สารที่สังเคราะห์ได้	ค่า IC_{50} (mg/mL)
2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone	0.23
2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	0.40
2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone	0.11
2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone	0.13
2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone	0.36
2,6-Di- tert-Butyl-1- Hydroxy-4-Methylbenzene (BHT)	0.17
6,6'-di-tert-butyl-4,4'-butylidenedi-m-cresol (Lowinox)	0.21

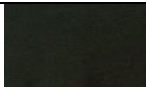
จากผลการคำนวณค่า IC_{50} ของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด พบว่า สารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า IC_{50} น้อยที่สุด หมายถึง ความสามารถของสารที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของ DPPH ลดลงที่ปริมาณความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นสารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone จึงมีฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระสูงสุด เมื่อเทียบกับสารมาตรฐานโลวินอกซ์และสารมาตรฐาน BHT ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิง

คุณภาพด้วยเทคนิค DPPH scavenging assay ที่สารสังเคราะห์ 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีประสิทธิภาพในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด โดยสามารถแสดงการฟอกจางสีม่วงไปเป็นสีเหลืองอ่อนได้ทันทีที่ทำการผสมสารละลาย DPPH

5. การเตรียมยางวัลคาไนซ์

ยางธรรมชาติมีสีเหลืองอ่อน และยางที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์จะมีสีเหลืองกว่ายางธรรมชาติเล็กน้อย สำหรับยางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด จะมีสีเข้มและปรากฏเป็นสีตามสีของสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่เติมลงไป และจากการทดลองสามารถหาค่าความถ่วงจำเพาะ และ ค่า Swelling ratio ดังตาราง 6

ตาราง 6 สีและค่าความถ่วงจำเพาะของยางผสมที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

สารตัวอย่าง	สีของยางผสม	ความถ่วงจำเพาะ	Swelling ratio
ยางธรรมชาติ		0.91	1.00
ยางผสมสารมาตรฐาน (โลวินอกซ์)		1.00	1.13
ยางผสม 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone		0.28	2.10
ยางผสม 2-(2,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone		0.26	1.00
ยางผสม 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone		0.31	1.21
ยางผสม 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone		0.31	1.64
ยางผสม 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone		0.25	1.00

ผลการทดลองหาค่า swelling ratio พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า swelling ratio น้อยที่สุด ซึ่งแสดงถึงความคงทนต่อสารเคมีและตัวทำละลาย (chemical and solvent resistances) ได้สูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์

6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry

เมื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพภายนอกเบื้องต้นของยางผสมแล้ว หลังจากนั้นนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน โดยเทคนิค differential scanning calorimetry จากการศึกษาคurve ที่อุณหภูมิสูง พบว่าเทอร์โมแกรมยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผสมสารต้านอนุมูลอิสระ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 2 จุด คือ ที่อุณหภูมิ 119.46 °C และ 136.34 °C สำหรับ เทอร์โมแกรมของยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากยางธรรมชาติ คือ ที่อุณหภูมิ 173.05 °C และเทอร์โมแกรมของ ยางที่ผสมสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนน ชนิด 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone, 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้นเนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่ายางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ คือ ที่อุณหภูมิ 178.84 °C, 187.06 °C และ 178.93 °C ตามลำดับ สำหรับยางผสมสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนน ชนิด 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้น้อยกว่ายางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ เนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิน้อยกว่า คือ ที่อุณหภูมิ 151.27 °C

สรุปผลการทดลอง

ผลการสังเคราะห์ พบว่าสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 1,4- cyclohexanedione กับสารอนุพันธ์อัลดีไฮด์ โดย 2-(2,3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ให้ร้อยละผลได้ที่ดีที่สุด และสารที่สังเคราะห์ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค IR spectroscopy พบว่ามีสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารที่ชัดเจน คือ ที่ประมาณ 3374-3361 cm⁻¹ (br, O-H str), 2857-2851 cm⁻¹ (w, C-H str of aromatic), 1473, 1637-1638 cm⁻¹ (s, C=C str of aromatic) และ 1100-1350 cm⁻¹ (s, C-O str) และเทคนิค ¹H NMR spectroscopy พบว่าให้สัญญาณที่สำคัญคือ 9.10-10.15 (s, O-H), 5.27-8.79 (m, 1-7H, aromatic protons) และ 3.57-4.15 (s, 2H, -CH₂-)

เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพด้วยเทคนิค DPPH scavenging test พบว่าสารที่สังเคราะห์แสดงฤทธิ์ในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ละเมื่อนำสารสังเคราะห์ห่อหุ้มพันธะไฮโดรควิโนนทั้ง 5 ชนิด มาทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงปริมาณด้วยเทคนิค

spectrophotometric assay ที่ความยาวคลื่น 517 nm พบว่าให้ผลการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สอดคล้องกับการทดสอบฤทธิ์การต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงคุณภาพ คือ สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่า IC_{50} น้อยที่สุด ที่ 0.11 mg/ml แสดงว่ามีฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระสูงเมื่อเทียบกับสารมาตรฐานโลวินอกซ์ ซึ่งเป็นสารที่ใช้ในท้องตลาด

จากการทดสอบความสามารถในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันของในน้ำยางธรรมชาติ และทดสอบความคงทนต่อแรงดึงของยางผสม พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone ทนต่อแรงดึงได้ดีที่สุด และเมื่อหาค่า swelling ratio พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone มีค่าอัตราการบวมตัวน้อยที่สุด แสดงว่า มีความคงทนต่อสารเคมีและตัวทำละลาย สูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ ดังนั้นสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนในงานวิจัยนี้มีคุณสมบัติช่วยให้ยางผสมมีความคงทนต่อสารเคมีมากขึ้น และเมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน โดยเทคนิค differential scanning calorimetry พบว่าเทอร์โมแกรมยางธรรมชาติ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 2 จุด คือ ที่อุณหภูมิ 119.46 °C และ 136.34 °C และเทอร์โมแกรมของยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจากยางธรรมชาติ คือ ที่อุณหภูมิ 173.05 °C และสำหรับเทอร์โมแกรมของยางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน 2-(2,3,4-trihydroxybenzyl) hydroquinone, 2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone และ 2-(3-nitrobenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้นเนื่องจากแสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่ายางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ คือ ที่อุณหภูมิ 178.84 °C, 187.06 °C และ 178.93 °C ตามลำดับ สำหรับยางผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl) hydroquinone พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนได้น้อยกว่า ยางผสมสารมาตรฐานโลวินอกซ์ เนื่องจาก แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิน้อยกว่า คือ ที่อุณหภูมิ 151.27 °C

โดยปกติออกซิเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยากับโครงสร้างทางเคมีของยาง เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนมากที่มาเรียงต่อกัน คล้ายกับสายโซ่ ขาดออกจากกัน (chain scission) ส่งผลให้ยางมีความแข็ง (hardness) และความตึงตัว (stiffness) ลดลงและมีสภาพการคงทนต่อความร้อนลดลง ดังนั้นการที่สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ จะทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางนั้น เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ยางมีความแข็ง ทนต่อสารเคมีและเกิดความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น เนื่องจาก สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่อยู่ใน โมเลกุลของยางธรรมชาติจะเป็นสารตัวทำ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอนุมูลอิสระแทนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนั้นยางจึงมีความคงทนและสามารถคงสภาพอยู่ได้นานมากขึ้น

อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนเหล่านี้ได้จากการสังเคราะห์สารเคมี แม้ว่าจะให้ผลดีกว่าสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาด แต่ต้นทุนในการผลิตยังสูงอยู่ ดังนั้นควรมีการหาอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเหล่านี้ โดยการสังเคราะห์จากสารสกัดในธรรมชาติเพื่อจะได้ลดต้นทุนในการผลิตเพื่อนำมาพัฒนาทางอุตสาหกรรมการยางต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] Jittinan Maungjeen, Warinthorn Chavasiri and Salinthip Prathuangsuksri. Natural Products Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2001
- [2] Lihan Luo, Liping Jiang and Chengyan Geng, Hydroquinone-induced genotoxicity and oxidative DNA damage in HepG2 cells, Chemico-Biological Interactions 173 (2008) 1–8
- [3] Salinthip Prathuangsuksri, Synthesis of hydroquinones and benzoquinones as antioxidants in lubricant, major petrochemistry and polymer science. Faculty of science, Chulalongkorn University, 2005
- [4] Google. “ยางธรรมชาติ”. [online]. Available: http://rubber.sc.ac.th/RTU/information3_1.htm. Retrieved: March 12, 2010.
- [5] Google. “BHT”. [online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Butylated_hydroxytoluene. Retrieved: March 2, 2010.
- [6] Google. “Hydroquinone”. [online]. Available: <http://chemtrack.org/Chem-Abstract.asp>. Retrieved: March 2, 2010.

สรุปข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิต่อโครงการ

“การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระในยางธรรมชาติ” สัญญาเลขที่RDG5250027

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
<u>ความเห็นด้านการพิมพ์ (Editorial)</u> 1. ขอให้ตรวจสอบวัตถุประสงค์ของโครงการ ต้องตรงตามที่ระบุไว้ในสัญญา รับทุน และต้องปรับตารางในหน้า 2 ให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ดังกล่าว 2. ขอให้ตรวจสอบการพิมพ์ พบพิมพ์ผิดหลายจุด และความสม่ำเสมอในการแปลภาษาอังกฤษบางแห่งในรายงานได้แปลเป็นภาษาไทยไว้ บางแห่งไม่ได้แปล 3. หน้า 11 ข้อ 2.2 หัวข้อพิมพ์ซ้ำ และเครื่องมือหลายตัวไม่ได้ระบุรุ่น บางเครื่องก็ไม่ได้ระบุยี่ห้อ 4. หน้า 11 ข้อ 2.3.1 ที่นักวิจัยระบุ “aldehyde ที่สนใจ” ขอให้ระบุเลยว่าเป็นสารตัวไหน 5. หน้า 19 ตกลงลำดับหัวข้อ 3.3 และตารางด้านบนควรอยู่ในหน้าเดียวกัน 6. ภาพสเปกตรัมรูป 3.12 ไม่ชัดเจน และบางภาพก็ไม่ได้ระบุว่าเป็นภาพที่เท่าไร ภาพแสดงอะไร เช่นในหัวข้อ 3.3.1, 3.3.2 และ 3.3.3	1. แก้ไขแล้ว 2. แก้ไขแล้ว 3. แก้ไขแล้ว 4. แก้ไขแล้ว 5. แก้ไขแล้ว 6. แก้ไขแล้ว

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
7. หน้า 21 หมายเลขกำกับหัวข้อคือ 3.3.3 ไม่ใช่ 3.2.3 และเช่นเดียวกันในหน้า 22-23 8. ตารางที่ 3.1 เขียนว่า อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน แต่ชื่อสารที่ใส่เป็น 2 – (2,4 – dihydroxy) benzaldehyde ขอให้ตรวจสอบ 9. หน้า 24 ตารางที่ 3.3 คำว่า “ชื่อสารผลิตภัณฑ์” ควรใช้คำว่า “ชื่อสารที่สังเคราะห์ได้” และตารางที่ 3.4 ก็เช่นกัน ควรให้ความสม่ำเสมอในการใช้คำด้วย	7. แก้ไขแล้ว 8. แก้ไขแล้ว 9. แก้ไขแล้ว
<u>ความเห็นด้านวิชาการ(Technical)</u> 1. หน้า 9 จากการสืบค้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้ง 2 ฉบับ พบว่ามีการใช้สารกลุ่มไฮโดรควิโนนเป็น antioxidant มาก่อน ควรให้รายละเอียดว่าพบข้อมูลการใช้สารอนุพันธ์เหล่านี้ในทางการแพทย์มาก่อนบ้างหรือไม่ ถ้ามีอะไรบ้างขอให้ระบุเพิ่มเติม และควรเพิ่มเติมข้อมูลสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้อง	1. มีการใช้สารกลุ่มไฮโดรควิโนนเป็น antioxidant มาก่อนแต่ให้ในน้ำมันหล่อลื่น และไม่มีข้อมูลการใช้สารอนุพันธ์เหล่านี้ในทางการแพทย์

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
2. ข้อ 3.2 ผลจากการสังเคราะห์ รายงานว่าได้อนุพันธ์ 5 ชนิด บางตัวพบว่า เป็นชนิดเดียวกับที่เคยมีการสังเคราะห์มาก่อนใน literature review ควรระบุว่า มีตัวไหนใน 5 ชนิดนี้ เป็นอนุพันธ์ตัวใหม่บ้างหรือไม่ ในบทวิจารณ์ผล ควรวิเคราะห์ผลการทดสอบที่ได้ให้สอดคล้องหรือขัดแย้งกับผลที่ได้มีการศึกษาวิจัยมาก่อนหน้านี้ 3. หน้า 11 การทดลองครั้งนี้ใช้น้ำยางชัน ใช้เครื่องมือบดสารเคมีเรียกว่า ball mill ไม่ใช่เครื่อง กลึงผสมยาง ส่วนการผสมน้ำยางชันกับสารเคมีนั้น นักวิจัยระบุในหน้า 15 ว่าใช้ “เครื่องกวนแบบก้าน” ขอให้บททวนการ เรียกเครื่องมือให้สามารถผู้อื่นสามารถเข้าใจได้ 4. หน้า 12 ข้อ 2.3.1 บรรทัดที่ 5 กล่าวถึงการใช้ ethyl acetate: hexane ในอัตราส่วนต่างๆ เป็น mobile phase ควรระบุอัตราส่วนที่ศึกษา และผลของอัตราส่วนที่ดีที่สุดด้วย 5. หน้า 16 ข้อ 2.3.8 การวิเคราะห์ด้วย DSC นักวิจัยระบุสถานะการ run จาก 40° C ถึง 330° C แต่เริ่ม Start ที่ 50° C ขอให้ระบุให้ชัดเจนด้วยว่า เริ่มต้นจากอุณหภูมิเท่าไร (rate ที่ 40° C /min เร็วไป อาจทำให้ผลที่ได้มีความถูกต้องน้อย ควรใช้ 10° C/min หรือ 20 °C/min) 6. ตารางที่ 2.5 ในทางเทคโนโลยียาง ไม่มีการเรียก “สารต้านอนุมูลอิสระ” ขอให้ศึกษาศัพท์ที่ใช้ทั่วไปในทางเทคโนโลยียาง	2. แก้ไขแล้ว 3.แก้ไขแล้ว 4.การใช้ ethyl acetate: hexane ในอัตราส่วนต่างๆ เป็น mobile phase ใช้ระบบการเพิ่มขีดในการแยกสาร โดยเพิ่มจากอัตราส่วนตัวทำละลายที่มีขีดต่ำไปหาสูง และได้อธิบายเพิ่มเติมเรียบร้อยแล้ว 5.การวิเคราะห์ด้วย DSC สถานะการ run ได้เปลี่ยนเป็น เริ่ม Start ที่ 50° C 6.เปลี่ยนเป็นสารป้องกันการเปลี่ยนสภาพ

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
7. หน้า 16 ขอให้ระบุสูตรการหา swelling ration 8. ตารางที่ 3.2 หน้า 18 ค่า melting point ($^{\circ}\text{C}$) การรายงานเป็นจุด หากทำการวิเคราะห์ซ้ำควรหาค่าเฉลี่ยด้วย 9. ตารางที่ 3.3 หน้า 24 ขอให้ปรับปรุงการรายงาน ตารางไม่จำเป็นต้องใส่เครื่อง + แสดงประสิทธิภาพการฟอกสีจึง ควรใส่ตัวเลขเป็นวินาที/ นาที ลงไปให้ชัดเจน แล้วมีคำอธิบายเพิ่มเติม ซึ่งต้องไม่ซ้ำกับข้อมูลที่แสดงไว้แล้วในตาราง 10. ควรเพิ่มเติมการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการฟอกสีกับสารกลุ่ม Phenol ตัวที่ฟอกสีได้ดีที่สุด 11. หน้า 24 ข้อ 3.4 ผลการทดสอบในตาราง 3.3 และ 3.4 ควรใช้ชื่อทางเคมีได้ด้วย เพราะจะทราบหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ antioxidant ของสาร ตัวอย่างเทียบกับตัว Control ที่เป็น lowinox อย่างแท้จริง 12. เพิ่มเติมเรื่องโครงสร้างทางเคมีของสารไฮโดรควิโนนที่มี activity ของการเป็น antioxidant และเปรียบเทียบการเป็น antioxidant ของไฮโดรควิโนนกับสารกลุ่มเอมีนด้วย 13. ตารางที่ 3.5 หน้า 26 ควรวิเคราะห์ว่าเหตุใดค่าความถ่วงจำเพาะของยางวัลคาไนซ์จึงน้อยมากผิดปกติ (0.2 – 0.3) ขอให้นักวิจัยทำการวิเคราะห์ซ้ำ	7. แก้ไขเรียบร้อยแล้ว 8.แก้ไขเรียบร้อยแล้ว 9.แก้ไขเรียบร้อยแล้ว 10.ในการทดลองได้เปรียบเทียบกับ Lowinox ซึ่งพิจารณาแล้วว่าโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกับสารที่สังเคราะห์ จึงนำมาเปรียบเทียบกันได้ 11.แก้ไขเรียบร้อยแล้ว 12.แก้ไขเรียบร้อยแล้ว 13.ทำการทดลองแล้วได้ผลตามนั้น

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
14. การอธิบายผลจากค่า swelling ratio (หน้า 27,34) ไม่ควรสื่อความหมายถึงความคงทนต่อสารเคมี เพราะนักวิจัยทำการทดลองโดยใช้ตัวทำลายเพียงชนิดเดียว จึงควรระบุให้ชัดและเฉพาะกับตัวทำลายที่ทดลองเท่านั้น การทดสอบความเป็นantioxidant ควรทดสอบค่า aging มากกว่า 15. การหาค่า swelling ration ควรหาความสัมพันธ์ที่มีกับ crosslink density ดังที่กล่าวในข้อ 2.3.7 ด้วย โดยอาศัย Flony –Rehner equation ซึ่งผลการคำนวณที่ได้สามารถใช้อธิบายสมบัติของยางวัลคาไนซ์ได้เป็นอย่างดี 16. ผลการวิเคราะห์ด้วย DSC ควรระบุด้วยว่า การเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะไร 17. การศึกษา oxidation ด้วย DSC ควรใช้ O₂ Purge แทนที่จะเป็น N₂ 18. รูป 3.4 หน้า 28 ทำไมตัวอย่างที่ใช้ถึงเป็น NR/EPDM เพราะในการทดลองนักวิจัยใช้ NR เพียงอย่างเดียว 19. ทำไม Peak ของการเปลี่ยนแปลงความร้อนในรูป 3.6 – 3.11 จึงมีทั้ง endothermic และ exothermic ซึ่งจะนำมาเปรียบเทียบกับได้อย่างไร อาจเป็นการระเหยของน้ำ การสลายตัวของสารเคมีอื่นๆในยาง โดยเฉพาะ peak ที่ประมาณ 160 °C – 180 °C อาจเป็น melting point ของอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนที่เติมลงไป ไม่ใช่ thermal degradation ของยาง นักวิจัยควรศึกษาและระบุให้ชัดเจน	14.ตัวทำลายที่ใช้ในการทดสอบเป็นสารที่ไม่มีขั้วซึ่งโดยปกติยางไม่สามารถคงทนกับตัวทำลายแบบนี้ได้ จึงคิดว่าน่าจะเป็นสารที่เหมาะสมแล้วในการทดสอบและถ้าสารมีความคงทนต่อสารเคมีได้ดีแสดงว่า สาร antioxidant มีผลทำให้คุณภาพยางดีขึ้นจึงจะนำมาทดสอบได้ 15.ผู้วิจัยไม่มีประสบการณ์ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางยางจึงไม่ได้ใช้ equation ในการอธิบายแต่จากการทดลองเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้ผสม antioxidant จึงน่าจะอธิบายผลการทดลองในเชิงเปรียบเทียบคุณสมบัติได้ 16. ได้ทำการวิเคราะห์ผลเรียบร้อยแล้ว 17. เครื่องมือที่มีอยู่ใช้ N₂ Purge ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ 18. ได้ทำการแก้ไขเรียบร้อยแล้ว 19.อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนอาจมีผลต่อ การเปลี่ยนแปลงความร้อนแต่ที่อุณหภูมิสูงๆ กราฟยังคงต่อเนื่อง จึงสามารถสรุปได้ว่ายางยังสามารถคงทนต่อความร้อนได้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้ผสม antioxidant

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
20.บทที่ 4 สรุปหน้า 33 บรรทัดที่ 3 จากด้านล่าง อ้างถึงการทดสอบความคงทนต่อแรงดึงของยาง ซึ่งไม่ปรากฏในผลการทดลอง จริงๆ แล้วนักวิจัยความทดสอบสมบัติทางกล เช่น thermal strength, Elongation at break ของตัวอย่างก่อนและหลัง oxidation (อาจเป็น thermal oxidation) เพื่อพิสูจน์การต้าน oxidation ของสารที่ใส่ลงไปยาง เพื่อให้ผลที่แท้จริงมากกว่าการทดสอบกับสารอนุพันธ์ไฮโดรควิโนนบริสุทธิ์ (ไม่ใส่ในยาง) ทั้งสองวิธีดังในรายงาน 21.หน้า 34 บรรทัดที่ 3-4 จากด้านล่าง ที่นักวิจัยกล่าวว่า “...และเกิดความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้นจากปกติอุณหภูมิที่ควรใช้งานยางคือ 85OC” นั้น ที่มาของอุณหภูมิ 85 °C มาจากไหน ขอให้ระบุให้ชัดเจน 22.ขอให้นักวิจัยเสนอแนะว่า ควรจะต่อขอดงานวิจัยนี้อย่าง สำหรับสารตัวที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดนั้น จะสามารถหาหรือมีแนวทางพัฒนาการผลิตคู่แข่งอุตสาหกรรมหรือไม่ 23.เพิ่มเติมการวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์ด้วย	20.ทำการแก้ไข โดยเปรียบเทียบเฉพาะผลที่ทำการทดลอง 21. ได้ทำการแก้ไขเรียบร้อยแล้ว 22.ได้ทำการแก้ไขเรียบร้อยแล้ว 23.ได้ทำการแก้ไขเรียบร้อยแล้ว



การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มไฮโดรควิโนนเพื่อใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ ในยางธรรมชาติ



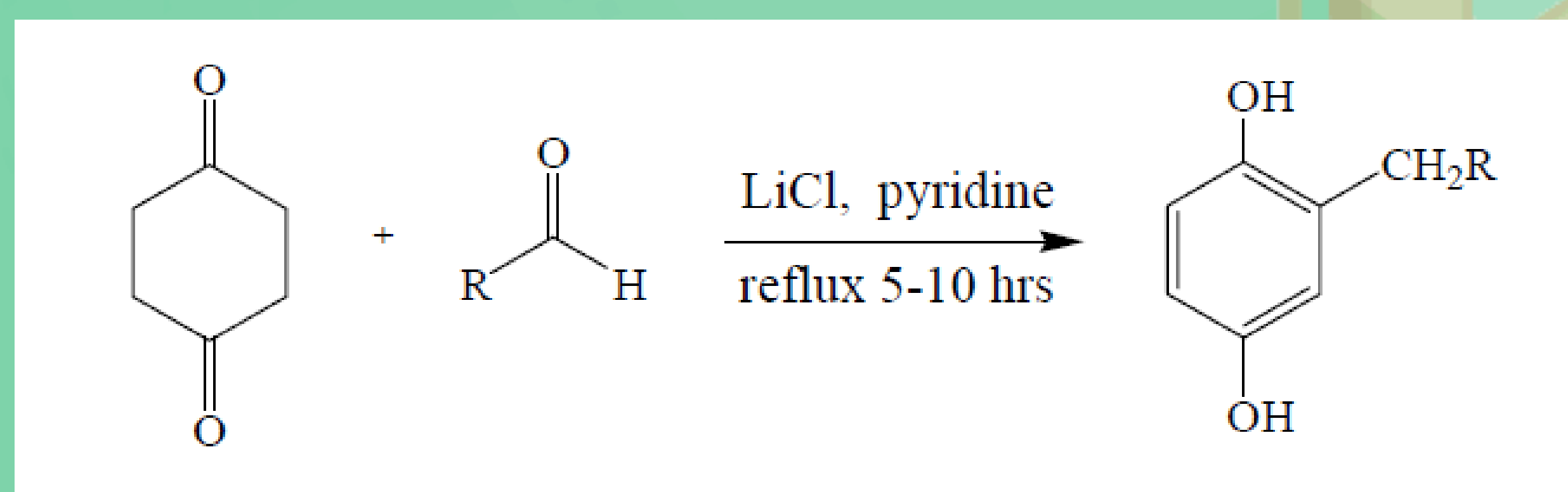
The Synthesis of Hydroquinone Derivatives from Aldehydes as Anti-oxidants in Latex

อุทุมพร กันแก้ว*, ณัฐพร บุญมารอง, จันทร์เพ็ญ พลโสม, วรัญญา วรรณลังกา
(ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.))

บทคัดย่อ: ไฮโดรควิโนนเป็นสารอะโรมาติกที่ใช้เป็นสารแอนติออกซิแดนท์ จึงทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนโดยใช้อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ ซึ่งจะได้อนุพันธ์ของไฮโดรควิโนนที่มีหมู่แอลคิลเป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่างๆ ด้วยปฏิกิริยาอัลดอล คอนเดนเซชันระหว่าง **1,4-cyclohexanedione** กับอนุพันธ์ของอัลดีไฮด์ 5 ชนิด ได้แก่ **2,3,4-ไตรไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์** **3-ไนโตรเบนซัลดีไฮด์** **3,4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์** **2,4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์** และ **3,5-เมทอกซี-4-ไดไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์** โดยมีลิเทียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีไพรีดินเป็นตัวทำละลาย แล้วนำสารที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระโดยการตรวจสอบเชิงคุณภาพวิเคราะห์โดยวิธี **DPPH radical scavenging assay** จากผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าสารเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดแสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระ และเมื่อนำมาตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธี **Spectrophotometric Assay** และคำนวณค่า **IC₅₀** พบว่า สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน **2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone** แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุดด้วยค่า **IC₅₀** เท่ากับ **0.11 mg/ml** ซึ่งได้ผลดีกว่า **BHT** และ **lowinox** ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบ หลังจากนั้นนำสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทั้ง 4 ชนิดมาทดสอบเพื่อเป็นสารตัวเติมในน้ำยางขึ้น พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด **2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone** สามารถทนสารเคมีและตัวทำละลายได้ดีที่สุด ด้วยค่า **swelling ratio** เท่ากับ **1.00** เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโวลีนอกซ์ และเมื่อศึกษากระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค **differential scanning calorimetry** พบว่ายางที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนทุกชนิดมีความเสถียรทางความร้อนที่ดีขึ้น โดยมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของยางธรรมชาติ

คำนำ

กลุ่มสารไฮโดรควิโนน ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระเนื่องจากมีวงอะโรมาติกซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากความร้อนได้ดี โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือปฏิกิริยาระหว่าง **1,4-cyclohexane-dione** และ อัลดีไฮด์ชนิดต่างๆ โดยมี **LiCl** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สารประกอบ **2-alkylated hydroquinones** ซึ่งมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ โดยสมการการเกิดเป็นปฏิกิริยา แสดงดังสมการ



ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการเปรียบเทียบฤทธิ์การต้านอนุมูลอิสระของสารสังเคราะห์แต่ละชนิด และค่า **swelling ratio** เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาด แสดงในตารางที่ 1

Compound	Substituents	IC ₅₀ (mg/mL)	Swelling ratio (when mix the compound with latex and vulcanize)
	R ₁ , R ₂ , R ₃ = -OH, R ₄ , R ₅ = -H	0.23	1.13
	R ₂ , R ₃ = -OH, R ₁ , R ₄ , R ₅ = -H	0.11	1.00
	R ₂ = -NO ₂ , R ₁ , R ₃ , R ₄ , R ₅ = -H	0.13	1.21
	R ₂ , R ₄ = -OCH ₃ , R ₃ = -OH, R ₁ , R ₅ = -H	0.36	1.64
Lowinox		0.21	1.00
BHT		0.17	-

ตาราง 1 ฤทธิ์การต้านอนุมูลอิสระของสารสังเคราะห์แต่ละชนิด และค่า **swelling ratio** เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่ใช้ตามท้องตลาด

ยางธรรมชาติที่ผสมสารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนชนิด **2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone** มีค่า **swelling ratio** น้อยที่สุด ซึ่งแสดงถึงความคงทนต่อสารเคมีและตัวทำละลายได้สูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมสารมาตรฐานโวลีนอกซ์

โดยปกติออกซิเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโครงสร้างทางเคมีของทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนมากที่มาเรียงต่อกันคล้ายกับสายโซ่ ขาดออกจากกัน ดังนั้นการที่สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนนเข้าไปสร้างพันธะกับโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ จะทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางนั้น เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ยางทนต่อสารเคมีและสามารถคงสภาพอยู่ได้นานมากขึ้น

วิธีการทดลอง

เตรียม **2-Alkylated-1,4-benzenediol** โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง **1,4-cyclohexane-dione** กับสารประกอบอัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส โดยมี **LiCl** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบฤทธิ์การต้านอนุมูลอิสระ โดยใช้ **DPPH radical scavenging assay**

ทดสอบคุณสมบัติของยางเพื่อเปรียบเทียบระหว่างยางที่ผสม และไม่ผสม สารต้านอนุมูลอิสระที่สังเคราะห์ได้ เช่น ความสามารถในการคงทนต่อตัวทำละลาย และสารเคมี และศึกษากระบวนการการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค **differential scanning calorimetry**

สรุปผลการทดลอง

สารสังเคราะห์อนุพันธ์ไฮโดรควิโนน **2-(3,4-dihydroxybenzyl) hydroquinone** แสดงฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้ดีที่สุดด้วยค่า **IC₅₀** เท่ากับ **0.11 mg/ml** ซึ่งได้ผลดีกว่า **BHT** และ **lowinox** ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบและสามารถทนสารเคมีและตัวทำละลายได้ดีที่สุด ด้วยค่า **swelling ratio** เท่ากับ **1.00** เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานโวลีนอกซ์

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ozden Ozel Gven, Taner Erdogan, Hakan Goker and Sulhiye Yildiz.(2007). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*.17, 2233–2236.
- [2] Jittinan M.; C. Warinthorn; P. Salinthip. (2001). Natural Products Research Unit. Department of Chemistry. Faculty of Science. Chulalongkorn University.
- [3] Zhan-Hui Zhang, Liang Yin, Yong-Mei Wang. (2006). *Catalysis Communications*.8, 1126–1131.