อภินันทนาการ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

สำนักหอสมุด

สัณฐานของเจลจากอนุพันธ์ของ Dibenzylidene Sorbitol

Morphology of Dibenzylidene Sorbitol Derivatives – based Gels

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน - 8 JUL 2011
เลขทะเบียน 1563589
เลขเรียกหนังสือ ว QP 704 .S6 ศ736ร 2551

หัวหน้าโครงการ ดร.ศุภัตรา หวังสืบ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

งบประมาณรายได้คณะวิทยาศาสตร์

ปีงบประมาณ 2551

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง สัณฐานของเจลจากอนุพันธ์ของ dibenzylidene sorbitol สามารถสำเร็จไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรที่ได้ให้การสนับสนุนเงินวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2551 ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ใช้สถานที่ในการทำงานวิจัย หากรายงานการวิจัยฉบับนี้ มีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยใคร่ขออภัยไว้ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุพันธ์ฮาโลเจนของ Dibenzylidne sorbitol สองชนิดคือ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene sorbitol), Cl-DBS และ 1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene sorbitol), Br-DBS ได้ผลผลิตร้อยละเท่ากับ 34 และ 49.39 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR NMR และการหาจุดหลอมเหลว ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานของเจลที่เตรียมจากสารละลายของอนุพันธ์ของ dibenzylidene sorbitol ในตัวทำละลายอินทรีย์ไม่มีขั้วด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าสัณฐานของเจลมีโครงสร้างเป็นร่างแหเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยหลากหลาย ตั้งแต่ 10-150 นาโนเมตร มักพบเป็นกลุ่มของเส้นใยและมักบิดเป็นเกลียว ความยาวของเส้นใยมากกว่า 9 ไมโครเมตร ขนาดของเส้นใยจากอนุพันธ์ฮาโลเจนนี้มีขนาดเล็กกว่าร่างแหเส้นใยที่เตรียมได้จากสารละลาย DBS

Abstract

In this work, the halogen dibenzylidene sorbitol derivatives were synthesized by the reaction between 4-chlorobenzaldehyde or 4-bromobenzaldehyde and sorbitol by 2:1 mole ratio using acid catalyst. Both derivatives are 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene sorbitol), Cl-DBS and 1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene sorbitol), Br-DBS which yielded 34% and 49.39%, respectively. The chemical structure of both derivatives were characterized by FTIR, NMR techniques and their melting point. Dibenzylidene sorbitol derivatives gel in low molecular weight solvent were prepared. SEM and TEM techniques were used to investigate the gel morphology after solvent removal. It was found that the gel reveal fibril network structure which their diameter are 10-150 nm. The fibrils are in the form of fibril bundle and twisted. The lengths of the fibrils are larger than 9 μm. It is also found that the diameters of these fibrils are smaller than those of DBS.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	4
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 Dienzylidne sorbitol และอนุพันธ์	5
2.2 เทคนิคในการวิเคราะห์	6
2.2.1 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี	6
2.2.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี	6
2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด	7
2.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน	7
บทที่ 3 การทดลอง	8
3.1สารเคมี	8
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	8
3.3 วิธีทดลอง	9
3.3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์คลอรีน	9
3.3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์โบรมีน	9
3.3.3 การทำสารให้บริสุทธิ์	10
3.4 การตรวจลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ได้	10
3.4.1 การหาจุดหลอมเหลว	10
3.4.2 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR	10
3.4.3 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค ^{1}H NMR spectrometer	10

3.5 การเตรียมสารละลายของอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีน ในตัวทำละลายอินทรีย์ – 10
3.6 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM 11
3.7 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM 11
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ 12
4.1 ผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์ 12
4.2 จุดหลอมเหลวของ dibenzylidene sorbitol derivatives 12
4.3 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับ สารตั้งต้น ด้วยเทคนิค FTTR 14
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR 17
4.5 ผลการศึกษาสัณฐานของเจลเตรียมจากอนุพันธ์ด้วยเทคนิค SEM 20
4.6 ผลการศึกษาสัณฐานของเจลเตรียมจากอนุพันธ์ด้วยเทคนิค TEM 25
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 29
เอกสารอ้างอิง 30

สารบัญรูป

หน้า

รูป 1.1 โครงสร้างเคมีของ dibenzylidene sorbitol 1

รูป 1.2 ปฏิกิริยาระหว่าง 4-bromobenzaldehyde กับ D-sorbitol 2

รูป 2.1 โครงสร้างของ asymmetric alditol diacetal compounds 6

รูป 3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์คลอรีนของ dibenzylidene sorbitol 9

รูป 3.2 การเตรียมสารละลายของอนุพันธ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ 11

รูป 4.1 IR spectrum ของ D-sorbitol 14

รูป 4.2 IR spectrum ของ 4- Bromobenzaldehyde 15

รูป 4.3 IR spectrum ของ Cl-DBS 16

รูป 4.4 IR spectrum ของ Br-DBS 17

รูป 4.5 ^{1}H NMR spectrum ของ Cl-DBS 18

รูป 4.6 ^{13}C NMR spectrum ของ Cl-DBS 18

รูป 4.7 ^{1}H NMR spectrum ของ Br-DBS 20

รูป 4.8 SEM micrographs ของ a) Membrane filter 21

b) 0.05%Cl-DBS/Dodecane

c) 2%wt/wt Cl-DBS/Tetradecane

รูป 4.9 SEM micrographs ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane 22

รูป 4.10 SEM micrographs ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane 23

รูป 4.11 SEM micrographs 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane 24

รูป 4.12 SEM micrographs 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane 25

รูป 4.13 TEM micrograph ของ 26

a) 0.05%wt/wt Cl-DBSใน Tetradecane กำลังขยายต่ำ

b) 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายสูง

c) 0.05%wt/wt Cl-DBSใน Dodecane กำลังขยายต่ำ

d) 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane กำลังขยายสูง

รูป 4.14 TEM micrograph ของ 27

a) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายต่ำ

a) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายสูง

c) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane กำลังขยายต่ำ

d) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane กำลังขยายสูง

รูป 4.15 TEM micrograph ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane 28

มหาวิทยาลัยนเรศวร

สารบัญตาราง

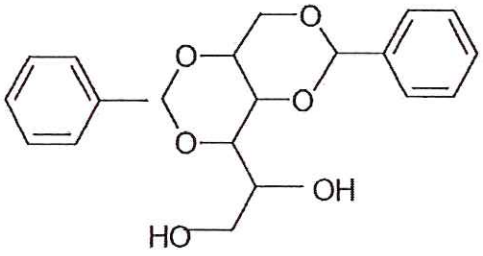
		หน้า
ตาราง 4.1	เปรียบเทียบค่าผลผลิตร้อยละของสารอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้	12
ตาราง 4.2	แสดงจุดหลอมเหลวของ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene sorbitol)	12
ตาราง 4.3	แสดงจุดหลอมเหลวของ 1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene sorbitol)	13
ตาราง 4.4	เปรียบเทียบจุดหลอมเหลวของอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้กับค่าอ้างอิง	13
ตาราง 4.5	ค่าการดูดกลืนแสงของ D-sorbitol	15
ตาราง 4.6	ค่าการดูดกลืนแสงของ 4- Bromobenzaldehyde	15
ตาราง 4.7	ค่าการดูดกลืนแสงของ Cl-DBS	16
ตาราง 4.8	ค่าการดูดกลืนแสงของ Br-DBS	17
ตาราง 4.9	^{1}H chemical shift ของ Cl-DBS	19
ตาราง 4.10	^{13}Cchemical shift ของ Cl-DBS	19
ตาราง 4.11	^{1}H chemical shift ของ Br-DBS	20
ตาราง 4.12	แสดงเส้นผ่าศูนย์กลางที่สังเกตได้ SEM micrograph	25
ตาราง 4.13	แสดงเส้นผ่าศูนย์กลางที่สังเกตได้ TEM micrograph	28

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

โดยทั่วไปสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ นอกจากจะขึ้นกับโครงสร้างระดับไมโครของผลิตภัณฑ์แล้วยังขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีอีกด้วย จากงานวิจัยพบว่า เมื่อใส่สารโมเลกุลเล็กควบคู่ไปกับการไหล (flow field) สารโมเลกุลเล็กสามารถทำหน้าที่เป็นแม่แบบสำหรับควบคุมทิศทางการเกิดผลึกของพอลิคาโพรแลคโตน และทำให้เกิดแนวโน้มที่มี strong preferred orientation ของ crystal lamellae[1] ซึ่งลักษณะเช่นนี้คล้ายกับพฤติกรรมของ extended objects act as row nuclei ทำให้เกิดการเติบโตของ lamellar ในทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการไหล [2,3]

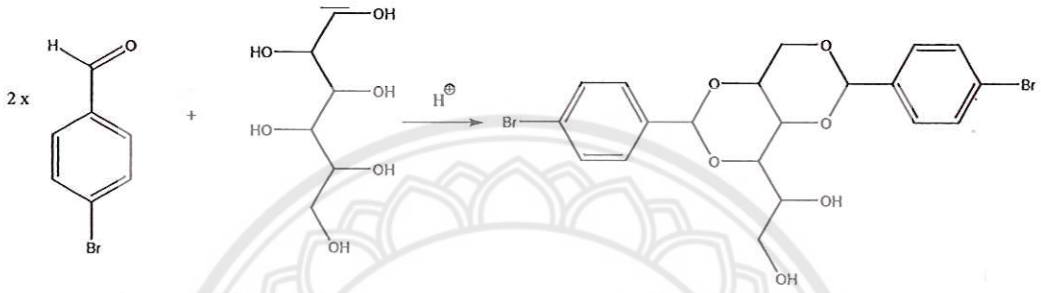
สารโมเลกุลเล็กที่กล่าวถึงนี้ คือ Dibenzylidene sorbitol นอกจากจะใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดความใส (clarifying agent) หรือสารเหนี่ยวนำการตกผลึก (nucleating agent) สำหรับพอลิพรอพิลีนแล้ว ยังจัดเป็นสารที่สามารถทำให้เกิดเจลชนิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เมื่อเติมลงไปในตัวทำละลายอินทรีย์ในปริมาณเล็กน้อยและทำให้เย็นตัวลงจะทำให้เกิดเป็นเจลได้ เนื่องจากลักษณะของโมเลกุลมีรูปร่างคล้ายผีเสื้อ (butterfly shape) ทำให้โมเลกุลสามารถเกิดเป็นร่างแหเส้นใยขนาดเล็กได้ [4-10] ปัญหาของการศึกษาสัณฐานและโครงสร้างของร่างแหเส้นใยนี้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) คือ เส้นใยที่เกิดขึ้นจะถูกทำลายโดยอิเลคตรอนบีมได้ง่าย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้ไม่สามารถมองเห็นลักษณะโครงสร้างภายในของร่างแหเส้นใยได้อย่างชัดเจน รวมถึงไม่สามารถศึกษาการจัดเรียงตัวของเส้นใยขนาดเล็กนี้ได้ หากสามารถปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของ dibenzylidene sorbitol ให้มีความเสถียรและคงทนต่ออิเลคตรอนบีมได้ ก็จะทำให้สามารถมองเห็นลักษณะสัณฐานของเส้นใยที่เกิดขึ้นและเข้าใจกระบวนการเกิดร่างแหเส้นใยได้ดีขึ้น



รูป 1.1 โครงสร้างเคมีของ dibenzylidene sorbitol

จากเหตุผลข้างต้นจึงนับเป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยนี้ ที่จะสังเคราะห์อนุพันธ์ของ dibenzylidene sorbitol โดยการใส่หมู่ฮาโลเจนเข้าไปในโมเลกุล เนื่องจากอะตอมของธาตุเหล่านี้สามารถคงทนต่ออิเลคตรอนบีม ซึ่งทำให้สามารถ ศึกษาลักษณะของโครงสร้างของร่างแหเส้นใยที่เกิดขึ้น the bromo-derivative สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง bromobenzaldehyde กับ sorbitol [11] ดังแสดงในรูป 1.2 หรืออาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง the diacetyl derivative กับ the bromobenzaldehyde

ปฏิกิริยาที่ใช้แสดงดังรูปข้างล่าง



รูป 1.2 ปฏิกิริยาระหว่าง 4-bromobenzaldehyde กับ D-sorbitol

อนุพันธ์อื่นๆ ของ dibenzylidene sorbitol มีแนวโน้มที่จะใช้เป็น nucleating agent ในพอลิพรอพลีนได้เช่นเดียวกัน [12] หลังจากนั้น จะทำการศึกษา โดยเตรียมให้อยู่ในรูปเจลโดยใช้ตัวทำละลายไม่มีขั้วประเภทอัลเคน ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับพอลิเมอร์ชนิดโอเลฟิน นอกจากนี้งานวิจัยนี้จะเป็นงานวิจัยที่ให้ความรู้พื้นฐานที่แสดงถึงลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลที่แตกต่างกันของ sorbitol ว่าจะสามารถเกิดเป็นร่างแหเส้นใยขนาดเล็กได้หรือไม่ สิ่งที่เกิดขึ้นจะเป็นพื้นฐานความเข้าใจหน้าที่หรือพฤติกรรมของ sorbitol ในระบบของพอลิเมอร์ต่อไป ซึ่งสิ่งเหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้และจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ต่อไป

ในโครงการวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ Dibenzylidene sorbitol และเตรียมให้อยู่ในรูปเจลในตัวทำละลายไม่มีขั้ว เพื่อจะเข้าใจกระบวนการ self-assembling รวมถึงลักษณะสัณฐานและโครงสร้างของร่างแหเส้นใยที่เกิดขึ้น

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Koichi Murai et al [13] สังเคราะห์ Dibenzylidene sorbitol ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่าง sorbitol และ benzaldehyde โดยใช้ cyclohexane จำนวน 5- 20 ส่วนโดยน้ำหนักเป็นตัวทำละลายและใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อให้ความร้อนจนกระทั่งได้จุดเดือดของ

ของผสม azeotropic ระหว่าง cyclohexane กับน้ำ เมื่อน้ำถูกกำจัดออกจากปฏิกิริยาในขณะที่ถูกควบแน่นกลับมาในปฏิกิริยาใหม่ ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น Dibenzylidene sorbitol ซึ่งจัดว่าเป็น gelator ที่สำคัญตัวหนึ่ง สามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติและสถานะได้เมื่อได้รับความร้อน เมื่อนำมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์พบว่าสามารถเกิดเป็นเจลได้ มีโครงสร้างเป็นเส้นใยร่างแหสามมิติ นิยมนำมาใช้ประโยชน์มากในทางด้านอุตสาหกรรม รวมทั้งการปรับปรุงคุณภาพพลาสติกอีกด้วย

Hiroshi Uchiyma,Hirakata [14] เสนอขั้นตอนของการทำให้ dibenzylidene sorbitol บริสุทธิ์ สามารถทำได้โดยผสม 1 ส่วนของ crude dibenzylidene sorbitol กับ 5-15 ส่วนของอะลิฟาติกอัลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล หรือไอโซโพรพานอล จากนั้นให้ความร้อนประมาณ 60-70 ^{o}C แต่ต่ำกว่าจุดเดือดของอัลกอฮอล์ สิ่งเจือปนที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม เช่น monobenzylidene sorbitol และ tribenzalidene sorbitol จะละลาย จากนั้นกรองเอาตะกอน dibenzylidene sorbitol ออกมา วิธีนี้ทำให้ได้ dibenzylidene sorbitol ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 98-99% จาก dibenzylidene sorbitol ที่มีความบริสุทธิ์เพียง 95%

Robert L. Mahaffey Jr [15] ได้ทำการทดลองเพื่อหาสารที่จะไปพัฒนาคุณภาพของพลาสติกชนิดพอลิโอเลฟินส์เพื่อให้มีความโปร่งใส โดยสารหลักที่ใช้ในการทดลองคือ sorbitol และ benzaldehyde โดย benzaldehyde ที่ใช้นั้นจะทำการเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่แทนที่โดยใช้หมู่ hydroxyl, methoxy, nitro และ halogen เช่น Cl หรือ Br แทนที่ในตำแหน่ง เมตา(meta) หรือ พารา (para) เช่น การเตรียม di(p-chlorobenzylidene sorbitol) โดยใส่ sorbitol 65 กรัม, p-chlorobenzaldehyde 70.3 กรัม dimethylsulfoxide 15 มิลลิลิตร 70% methanesulfonic acid 2 มิลลิลิตร cyclohexane 500 มิลลิลิตร นำของผสมทั้งหมดไปให้ความร้อนภายใต้ภาวะบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนจนกระทั่งเกิดการควบแน่น จะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกมาจากปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นตะกอนสีขาว เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดทำให้สารผสมเป็นกลางโดยการเติม Triethylamine ลงไป ทำการกรองตะกอนที่ได้และล้างตะกอนด้วยน้ำจากนั้นทิ้งให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงสีขาว การทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ทำได้โดยละลายใน dioxane ให้มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร แล้วให้ความร้อน 50 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองและทำให้แห้งอีกครั้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีจุดหลอมเหลวประมาณ 244 – 247 ^{o}C นำสารที่ได้นี้ไปเติมเพื่อพัฒนาคุณภาพของพลาสติกจากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำสารประกอบที่มีการแทนที่ในตำแหน่งเมตาและพาราใน 1หรือ 2 ตำแหน่งด้วย Cl หรือ Br จะทำให้พอลิพรอพิลีนมีความใสมากขึ้น

1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารเติมแต่งชนิด dibenzylidene sorbitol
2. เพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานอนุพันธ์ของสารเติมแต่งชนิด dibenzylidene sorbitol

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์ของ dibenzylidene sorbitol โดยการเติมหมู่ฮาโลเจนลงไป และยืนยันโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคทางเคมีต่างๆ พร้อมศึกษาสัณฐานของเจล

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถทราบสัณฐานของเจลจากอนุพันธ์และเข้าใจกลไกการเกิดโครงสร้างแบบร่างแห ของเส้นใยที่เตรียมได้จากสารเติมแต่งชนิดนี้

มหาวิทยาลัยนเรศวร

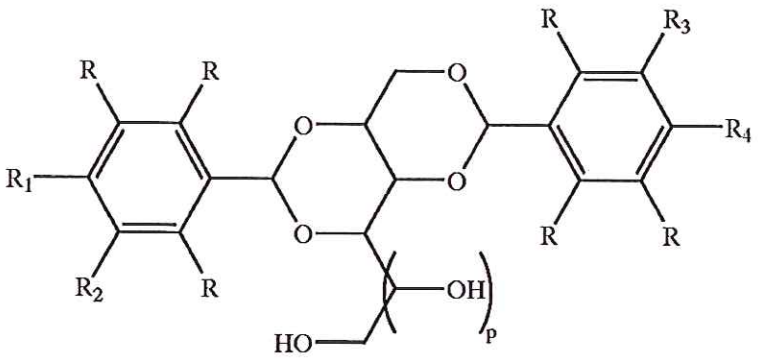
บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 Dienzylidne sorbitol และอนุพันธ์

สารในกลุ่ม gelator มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ผลิตภัณฑ์ส่วนตัว เช่น ยาสีฟัน และผลิตภัณฑ์ระงับกลิ่นกาย ซึ่งสารที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้สามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติและสถานะได้เมื่อได้รับความร้อน สารที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้หากมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมาก จัดว่าเป็น organogel ซึ่ง dibenzylidene sorbitol (DBS) จัดเป็น gelator ที่สำคัญตัวหนึ่ง มีการใช้งานกันมาก นอกจากนี้หากมีการแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมด้วยหมู่เมทิลในโมเลกุล dibenzylidene sorbitol สามารถนำสารดังกล่าวมาใช้เป็นสำหรับเพิ่มความใสให้กับพอลิพรอพิลีน [16-17] เมื่อนำมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์พบว่าสามารถเกิดเป็นเจลได้และมีโครงสร้างเป็นเส้นใยร่างแหสามมิติ

Dibenzylidene sorbitol สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา dehydration condensation ของ sorbitol กับ benzaldehyde [18] โดยใช้ cyclohexane หรือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 6-10 อะตอม เป็นตัวกลาง เมื่อถูกควบแน่นออกมาพร้อมกับน้ำในรูปของของผสม azeotropic เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากน้ำถูกกำจัดออกไป ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในรูป slurry และไม่กลายเป็นเจลหรือของแข็งเนื่องจากมีการใช้ cyclohexane เป็นตัวกลาง ให้ผลผลิตมากกว่าร้อยละ 70 และใช้เวลาประมาณ 5-7 ชั่วโมง

J.D.Andeson et al. [19] เสนอการสังเคราะห์สารเติมแต่งสำหรับพลาสติกโดยเฉพาะสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เป็น nucleating agent และสามารถปรับปรุงสมบัติทางแสงของพอลิเมอร์ได้ โดยการเติมหมู่ฮาโลเจน หรืออัลคิล ลงใน benzylidene alditol acetals ซึ่งทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในแง่ภาชนะบรรจุอาหารและเครื่องสำอาง รวมไปถึงบรรจุภัณฑ์ต่างๆ นอกจากนี้ bis-halogen-alkylbenzylidene alditol acetals โดยที่หมู่ R_1-R_4 เป็นหมู่อัลคิลและหมู่ฮาโลเจนดังโครงสร้างแสดงในรูป 2.1 โดยที่ p = 0-1 จากการศึกษาพบว่าถ้าหมู่ R_1 และ R_3 เป็นหมู่อัลคิลในขณะที่ R_2 และ R_4 เป็นหมู่ฮาโลเจน เมื่อนำไปผสมในพอลิโอเลฟินส์ 2 ชนิดได้แก่ polypropylene random copolymer และ LLDPE พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางแสงและการเกิดผลึกที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่ได้มีการเติมสารเติมแต่งดังกล่าว นอกจากนี้ยังสามารถเกิดเป็นเจลได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายๆ ชนิด โดยความเข้มข้นที่ต้องใช้ในการเกิดเป็นเจลและลักษณะเจลที่ได้จะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้าน gelling agents โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการผลิต antiperspirant gel sticks



รูป 2.1 โครงสร้างของ asymmetric alditol diacetal compounds

2.2 เทคนิคในการวิเคราะห์

2.2.1 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer) [20-22]

อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบพิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสภาวะของแข็ง ของเหลว หรือ ก๊าซ โดยโมเลกุลใด ๆ เมื่อดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นเฉพาะจะเกิดการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่เป็นประโยชน์ต่อนักเคมีจะอยู่ในช่วง 4000-400 cm^{-1} ซึ่งจัดเป็นแสงอินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ wave number กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared Spectrum: IR spectrum) อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งแตกต่างจากสารชนิดอื่น โมเลกุลที่มีพันธะต่างชนิดกันจะมีความถี่ของการดูดกลืนคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้นๆว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้างในตำแหน่งไหน ผลการวิเคราะห์สามารถนำไปใช้ประโยชน์จากอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ของผสมพวกไฮโดรคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงกันสเปคโทรสโคปีสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ

2.2.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี [22]

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีหรือเอ็นเอ็มอาร์ (NMR) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก นิวคลีไอ (nuclei) ของธาตุบางชนิดมีสมบัติของแม่เหล็ก เนื่องจากมีประจุและประพฤติตัวเหมือนกับมัน

หมุนอยู่ตลอดเวลา ทำให้สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของนิวคลีไอเหล่านี้ได้ เมื่อนำนิวคลีไอไปวางในสนามแม่เหล็ก (B_o) ตัวอย่างนิวคลีไอที่มีสมบัติแม่เหล็ก ได้แก่ ^{1}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O, ^{19}F และ ^{31}P เป็นต้น เทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารที่สนใจ และเทคนิคนี้ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถนำสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้

2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) [23]

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร หลักการทำงานจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี(condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ(objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ(secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอกนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับตัวอย่างสำหรับเครื่อง TEM เนื่องจากไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่างการสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

2.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน(Transmission electron microscope) [23]

TEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่าน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ตัวอย่างพอลิเมอร์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายกำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1นาโนเมตรและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก

บทที่ 3
การทดลอง

3.1 สารเคมี

1. D- sorbitol 99% (Aldrich) $C_6H_{14}O_6$ MW= 182.17 g/mol
2. 4-Chloromobenzadehyde 99 % (Aldrich) C_7H_5OCl MW= 140.57 g/mol
3. 4-Bromobenzadehyde 98.5 % (Acros Organics) C_7H_5OBr MW= 185.02 g/mol
4. Cyclohexane
5. Tetradecane (Aldrich) $C_{14}H_{30}$
6. Dodecane (Aldrich) $C_{12}H_{26}$
7. Triethylamine
8. Methanol
9. Methanesulfonic acid 70 % (Merck)
10. Dimethyl sulfoxide (Fisher Scientific)
11. Acetone
12. น้ำแข็งแห้ง
13. น้ำกลั่น

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. Dean stark trap
3. Condenser
4. ช้อนตักสาร
5. กระดาษกรอง
6. ชุดกรองสุญญากาศ
7. ขวดแก้วเก็บสาร
8. magnetic bar
9. เครื่องให้ความร้อนพร้อมแม่เหล็กกวน
10. หลอดหยด
11. หลอด NMR
12. เทอร์โมมิเตอร์ ช่วงอุณหภูมิ 0-300 ^{o}C
13. กระบอกตวง
14. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.3 วิธีทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์คลอรีน

1. เตรียม 0.1 โมลของสารละลาย 70% โดยน้ำหนักของ D-sorbitol ในน้ำกลั่น

2. ชั่ง 0.2 โมลของ 4-chlorobenzaldehyde

3. นำสารข้อ 1และ 2 เทลงในขวดก้นกลม เติม dimethyl sulfoxide 3 ml ตามด้วย 70%wt methanesulfonic acid 1 ml และ cyclohexane 200 ml

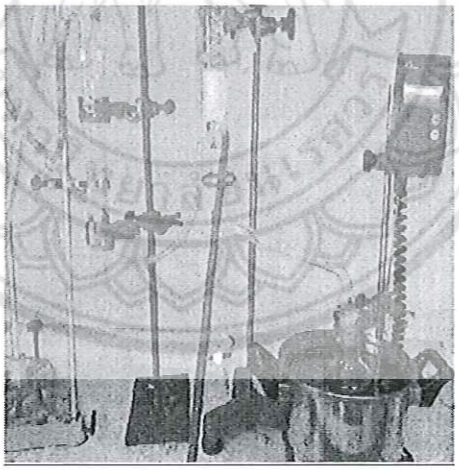
4. ต่อขวดก้นกลมเข้ากับ Dean stark trap และ condenser ดังรูป

5. ค่อยๆ ให้ความร้อนและหมุน magnetic bar จนกระทั่งไอของและน้ำระเหยและเกิดการกลั่นแบบ azeotropic

6. เมื่อปริมาณน้ำที่ถูกควบแน่นออกมาเท่ากับที่คำนวณได้ตามทฤษฎีจึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อน

7. เติม triethyl amine 3 ml ลงในของผสม ทิ้งไว้ให้เย็นจากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง จนสารละลายที่ผ่านการกรองมีสมบัติเป็นกลาง

8. ทำให้ตะกอนแห้ง โดยตั้งทิ้งไว้ จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยนำไปละลายใน methanol ให้มีความเข้มข้นประมาณ 10%w/v โดยทำการให้ความร้อนที่ 68 $^{\circ}$C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อทำการกำจัดสิ่งเจือปน



รูป 3.1 การสังเคราะห์อนุพันธ์คลอรีนของ dibenzylidene sorbitol

3.3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์โบรมีน

สามารถทำได้ทำนองเดียวกับการสังเคราะห์อนุพันธ์คลอรีน ในการทดลองนี้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ D-sorbitol ต่อ 4-Bromobenzaldehyde เท่ากับ 0.05 ต่อ 0.1

3.3.3 การทำสารให้บริสุทธิ์

นำตะกอนที่ได้มา10 gใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 cm^3 เติม methanol 100 ml นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ68 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงหยุดให้ความร้อนและทิ้งไว้ให้เย็นนำสารที่ได้ไปกรองทิ้งไว้ให้ตะกอนแห้ง จากนั้นนำไปอบแบบสุญญากาศ เพื่อกำจัดตัวทำละลาย นำขวดที่จะเก็บตะกอนหลังอบไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C ชั่งน้ำหนักตะกอนที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์แล้วนำตะกอนไปอบแบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำตะกอนที่ได้ใส่ขวดที่เตรียมไว้นำไปเก็บในตู้ดูดความชื้น

3.4 การตรวจลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ได้

3.4.1 การหาจุดหลอมเหลว

นำสารตัวอย่างใส่แคปปิลารีที่ปิดปลายข้างหนึ่งโดยปริมาณสารตัวอย่างที่ใส่ในแคปปิลารีสูงประมาณ0.2cm นำไปหาจุดหลอมเหลวในเครื่องหาจุดหลอมเหลวสังเกตและบันทึกค่าอุณหภูมิที่สารตัวอย่างเริ่มหลอมตัวและอุณหภูมิเมื่อสารตัวอย่างหลอมหมด ทำซ้ำเดิมอีก 4 ครั้งสำหรับหนึ่งตัวอย่างเพื่อหาค่าเฉลี่ย

3.4.2 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

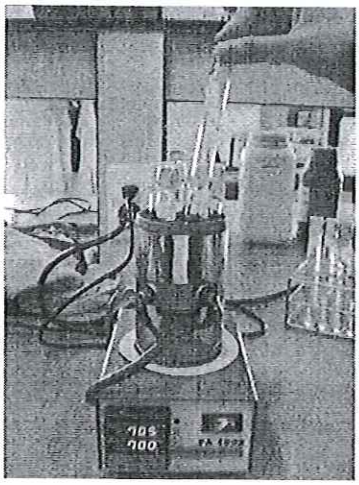
นำสารตัวอย่างประมาณ 2 มิลลิกรัม ใส่ลงใน mortar บดให้ละเอียด เติม KBr 200 มิลลิกรัม ผสมให้เข้ากันแล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นด้วย Hydraulic press แล้วนำไปวัด spectrum เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง เครื่องมือที่ใช้คือ เครื่อง FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น spectrum GX

3.4.3 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค ^{1}H NMR spectrometer

นำสารตัวอย่างประมาณ 4 มิลลิกรัมแล้วละลายในตัวทำละลาย Deuterated-DMSO ประมาณ 1 ml ใส่ในหลอด NMR จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง NMR spectrometer เพื่อหาโครงสร้างของสารตัวอย่าง เครื่องมือที่ใช้คือ เครื่อง NMR ยี่ห้อ Bruker 400 MHz Advance

3.5 การเตรียมสารละลายของอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนในตัวทำละลายอินทรีย์

อนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนที่สังเคราะห์ได้นำมาเตรียมเป็นสารละลาย ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 และ 2%wt/wt ในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว 2 ตัว ได้แก่ tetradecane และ dodecane โดยเตรียมสารละลายในหลอดทดลองและใช้เครื่องให้ความร้อนเพื่อช่วยในการละลาย เมื่อสารตัวอย่างละลายตั้งทิ้งไว้ให้เย็นสังเกตการเกิดเจล



รูป 3.2 การเตรียมสารละลายของอนุพันธ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

3.6 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

สารละลายเจลที่เตรียมได้ในข้อ 3.4 เลือกตัวที่มีความเข้มข้นต่ำสุดที่ทำให้เกิดเจล นำสารละลายมาหยดลงบน membrane filter ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 200 nm ทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ เพื่อให้ตัวทำละลายระเหย จากนั้นนำไปฉาบทอง ก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM รุ่น Leo1455VP

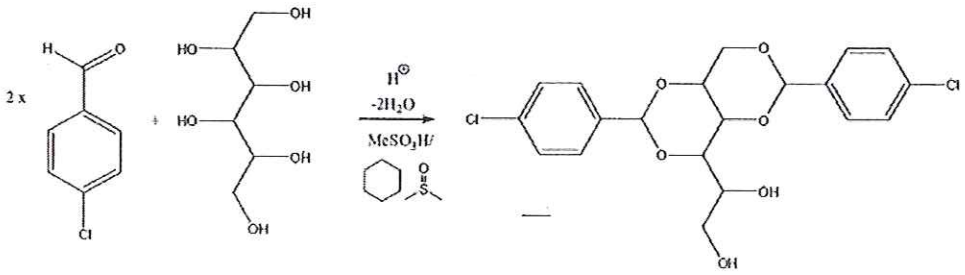
3.7 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

นำสารละลายที่ได้ในข้อ 3.4 ไปหยดลงบน copper grid จำนวน 1 หยด แล้วทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ เพื่อกำจัดตัวทำละลาย จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น ก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ยี่ห้อ Phillips Tecnai12 120 kV

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์อนุพันธ์ฮาโลเจนแสดงได้ดังสมการ



จากปฏิกิริยาข้างบนพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของ D-Sorbitol และ 4-Chorobenzaldehyde ในอัตราส่วน 0.1 โมลต่อ 0.2 โมล และอัตราส่วนของ D-Sorbitol และ 4-Bromobenzaldehyde ในอัตราส่วน 0.05 โมลต่อ 0.1 โมล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคิดเป็นผลผลิตร้อยละแสดงดังตารางข้างล่าง

ตาราง 4.1 เปรียบเทียบค่าผลผลิตร้อยละของสารอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้

สารที่สังเคราะห์ได้	% yield
1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol (Cl-DBS)	34
1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene) sorbitol (Br-DBS)	49.39

4.2 จุดหลอมเหลวของ dibenzylidene sorbitol derivatives

อนุพันธ์ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ได้ นำมายืนยันด้วยการนำไปหาค่าจุดหลอมเหลว เพื่อยืนยันความบริสุทธิ์

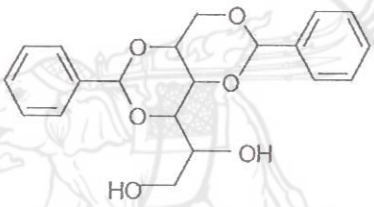
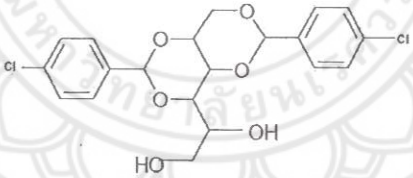
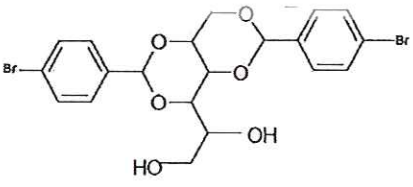
ตาราง 4.2 แสดงจุดหลอมเหลวของ 1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol

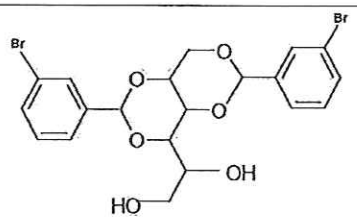
ครั้งที่	อุณหภูมิที่เริ่มหลอมตัว (^{o}C)	อุณหภูมิที่หลอมหมด(^{o}C)
1	200.0	203.0
2	200.0	207.0
3	204.0	208.0
4	200.0	202.0
5	203.0	207.0
เฉลี่ย	201.4	205.4

ตาราง 4.3 แสดงจุดหลอมเหลวของ 1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene) sorbitol

ครั้งที่	อุณหภูมิที่เริ่มหลอมตัว (^{o}C)	อุณหภูมิที่หลอมหมด(^{o}C)
1	213.0	216.0
2	216.0	219.0
3	229.0	232.0
4	222.4	225.9
5	213.8	217.3
เฉลี่ย	218.84	222.04

ตาราง 4.4 เปรียบเทียบจุดหลอมเหลวของอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้กับค่าอ้างอิง

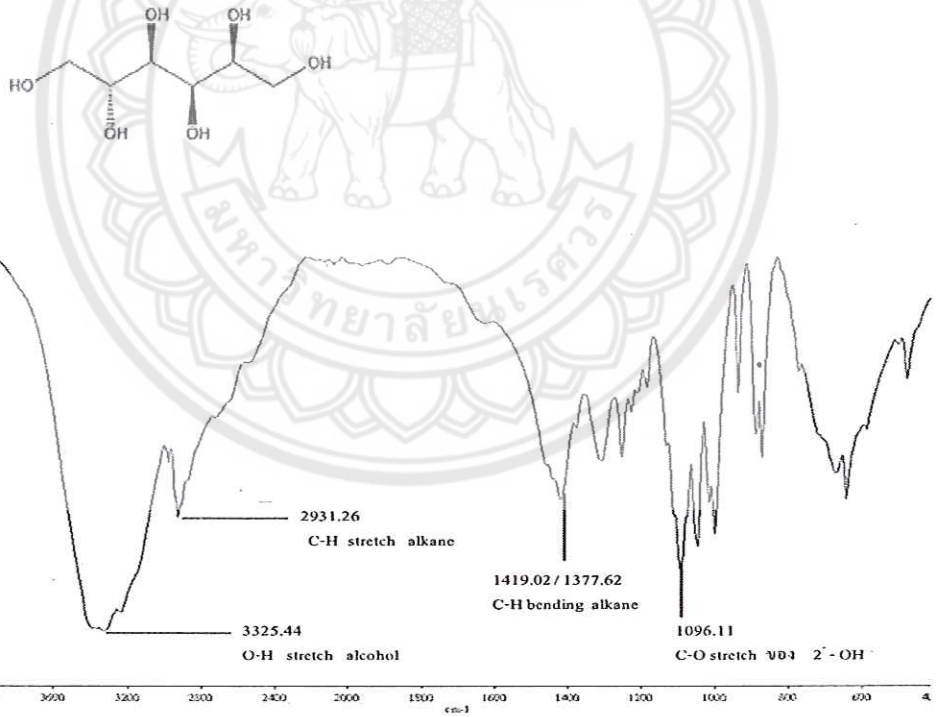
สาร	สูตรโครงสร้าง	การทดลอง (^{o}C)	ค่าอ้างอิง (^{o}C)
Dibenzylidene sorbitol(DBS)		-	220[14]
1,3:2,4-di (4-chlorobenzylidene) sorbitol		201.4-205.4	244-247[15]
1,3:2,4-di (4-bromobenzylidene) sorbitol		218.84-222.04	-

1,3:2,4-di (3-bromobenzylidene) sorbitol			247-250[15]

จุดหลอมเหลวที่ได้ของ Cl-DBS และ Br-DBS มีค่าต่ำกว่าค่าอ้างอิง อาจเนื่องมาจากสารที่สังเคราะห์ได้ มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมาก ทำให้เมื่อนำมาทดสอบค่าจุดหลอมเหลวอิทธิพลของสิ่งเจือปนจึงทำให้จุดหลอมเหลวที่ได้ต่ำกว่าความเป็นจริง

4.3 การทดสอบหมู่ฟังก์ชันของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับสารตั้งต้น ด้วยเทคนิค FTTR

อนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนที่สังเคราะห์นำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน เพื่อยืนยันว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นสารที่ต้องการสังเคราะห์จริงโดยทำการเปรียบเทียบกับสูตรโครงสร้างของสารตั้งต้นทั้งสองคือ D-sorbitol และ 4-Bromobenzaldehyde

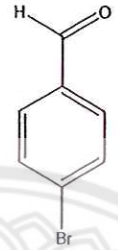


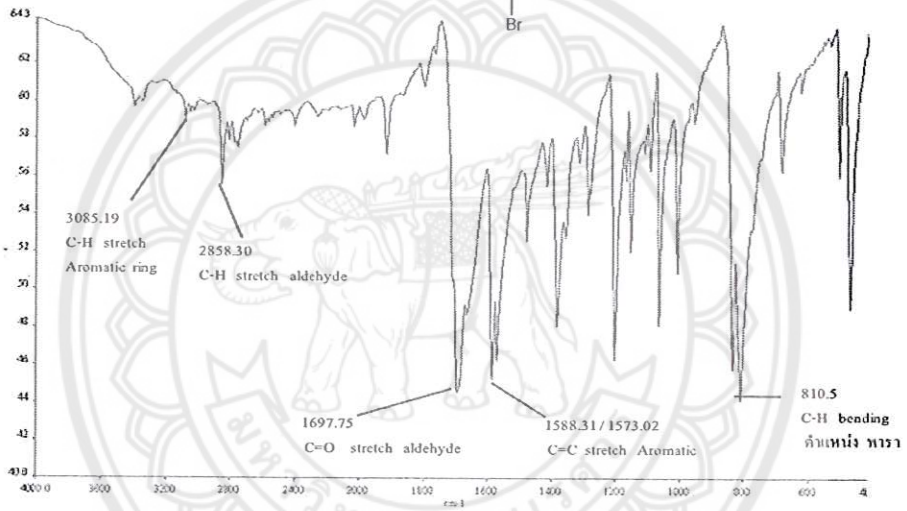
รูป 4.1 IR spectrum ของ D-sorbitol

ตาราง 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของ D-sorbitol

Wave number(cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
1096.11	C-O stretch ของ 2^{o}-OH
1377.62 / 1419.02	C-H bending Alkane
2931.26	C-H stretch Alkane
3325.44	O-H stretch Alcohol

สูตรโครงสร้างของ 4- Bromobenzaldehyde



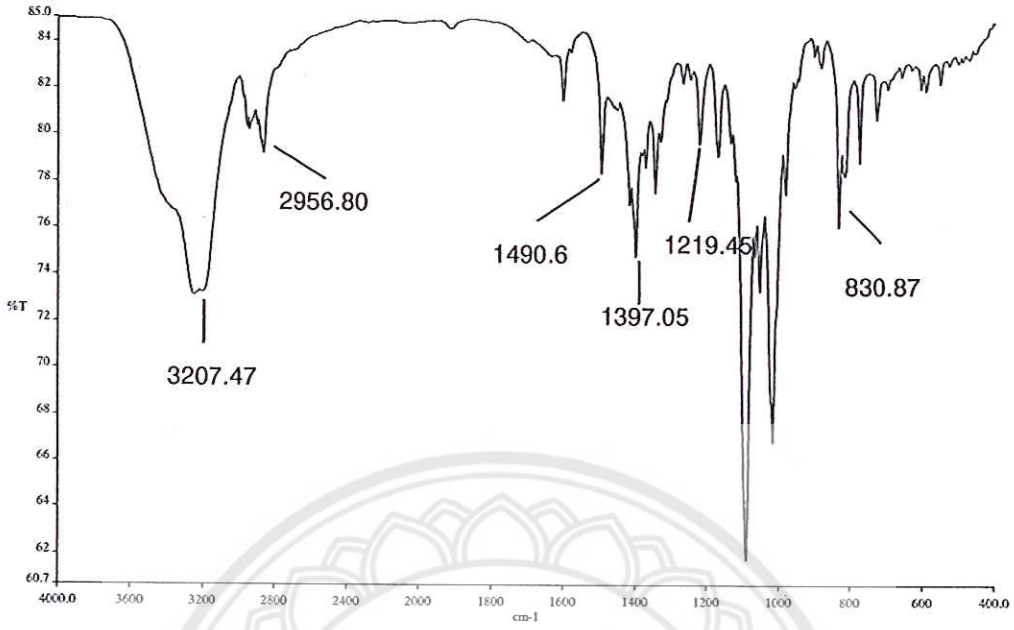


รูป 4.2 IR spectrum ของ 4- Bromobenzaldehyde

ตาราง 4.6 ค่าการดูดกลืนแสงของ 4- Bromobenzaldehyde

Wave number(cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
810.50	C-H bending ตำแหน่ง พารา
1573.02 / 1588.31	C=C stretch Aromatic ring
1697.75	C=O stretch aldehyde
2858.30	C-H stretch aldehyde
3085.19	C-H stretch Aromatic ring

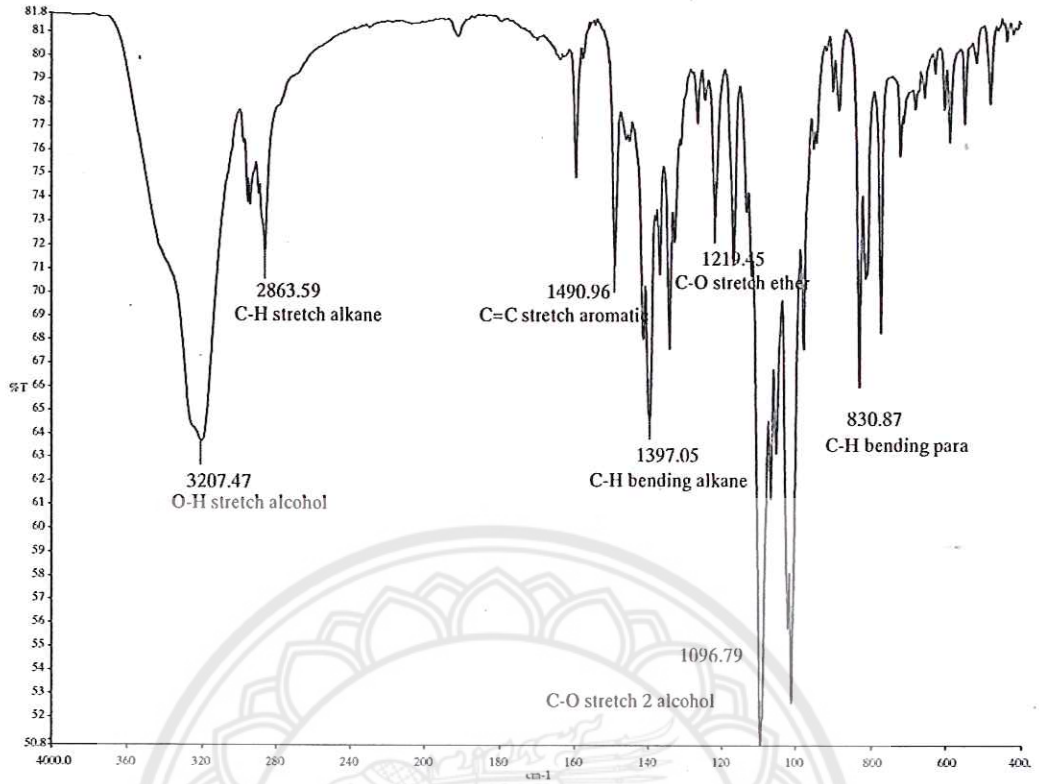
Cl-DBS



รูป 4.3 IR spectrum ของ Cl-DBS

ตาราง 4.7 ค่าการดูดกลืนแสงของ Cl-DBS

Wave number (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
830.87	C-H bending ตำแหน่ง พารา
1096.79	C-O stretch 2^{o}-OH
1219.45	C-O stretch ether
1397.05 / 1343.34	C-H bending Alkane
1490.96	C=C stretch Aromatic
2956.80 / 2863.59	C-H stretch Alkane
3207.47	O-H stretch Alcohol



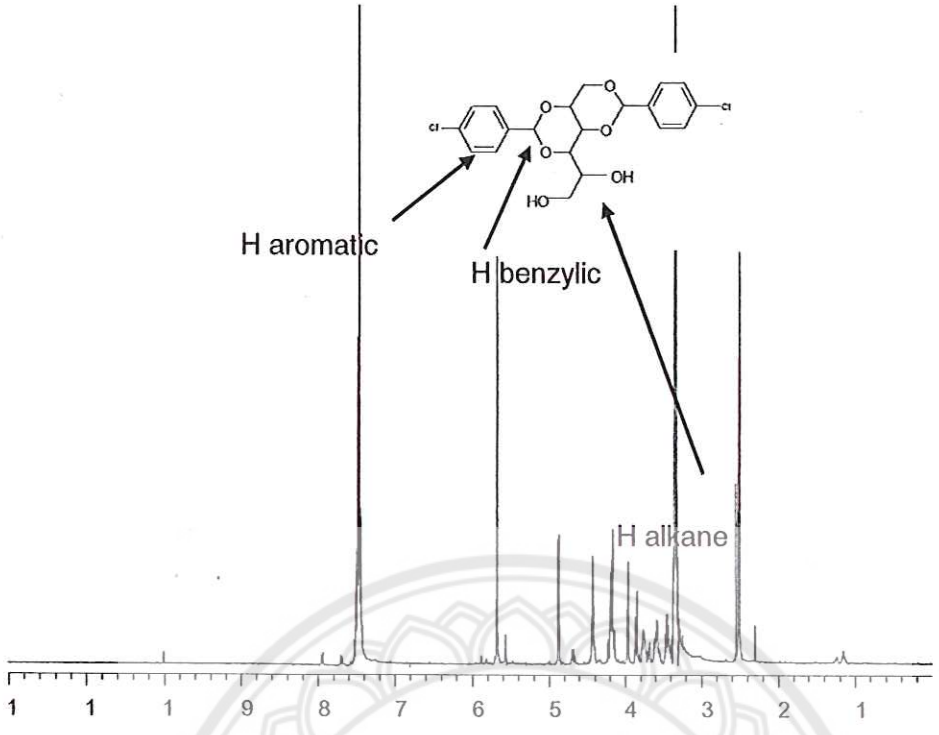
รูป 4.4 IR spectrum ของ Br-DBS

ตาราง 4.8 ค่าการดูดกลืนแสงของ Br-DBS

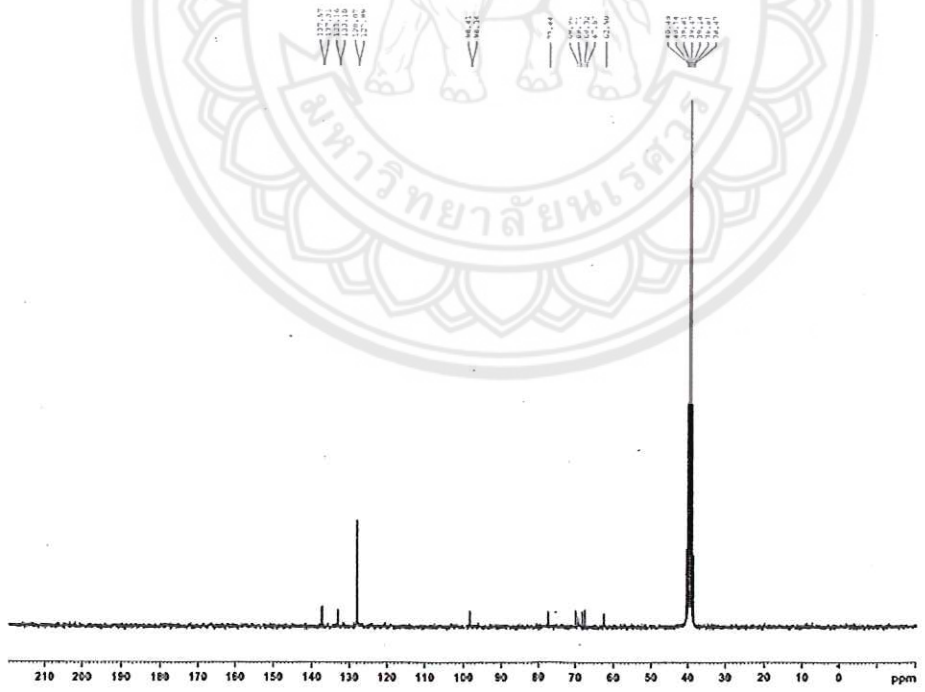
Wave number (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
830.87	C-H bending ตำแหน่ง พารา
1096.79	C-O stretch 2^{o} -OH
1219.45	C-O stretch ether
1397.05 / 1343.34	C-H bending Alkane
1490.96	C=C stretch Aromatic
2956.80 / 2863.59	C-H stretch Alkane
3207.47	O-H stretch Alcohol

รูป 4.3, 4.4 และตาราง 4.7 , 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค FTIR ของสารอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนที่สังเคราะห์ได้ จะเห็นได้ว่าไม่พบพีคที่ตำแหน่ง 1697 cm^{-1} ของหมู่อัลดีไฮด์หลงเหลืออยู่ในสารผลิตภัณฑ์

4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR



รูป 4.5 ^{1}H NMR spectrum ของ Cl-DBS



รูป 4.6 ^{13}C NMR spectrum ของ Cl-DBS

จากรูป 4.5 และ 4.6 เป็นการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ^{13}C-NMR ซึ่งเป็นการยืนยันโครงสร้างของ Cl-DBS โดยโปรตอน และ คาร์บอน ในโครงสร้างสามารถสรุปตำแหน่งพีคตามรูป 4.5 และ 4.6 ได้ดังในตาราง 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ

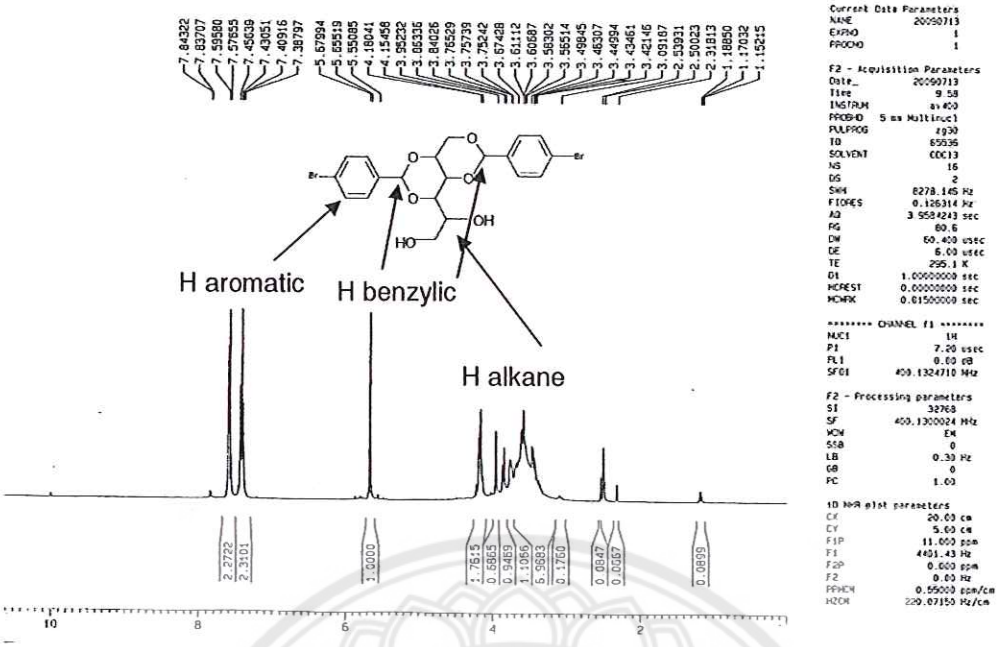
ตาราง 4.9 chemical shift ของ Cl-DBS

Chemical shift (ppm)	Proton
3.4-4.2	H alkane
5.65	H benzylic
7.45	H aromatic

ตาราง 4.10 chemical shift ของ Cl-DBS

Chemical shift (ppm)	Carbon
62.92	CH_2
67.95	CH
68.81	CH
69.66	CH_2
70.46	CH
77.89	CH
98.53	CH
128.53	CH
133.45	CH
138.90	CCl

กรณี อนุพันธ์โบรมีน ก็ทำนองเดียวกัน โปรตอนที่ตำแหน่ง aromatic ของ Br-DBS แตกต่างจาก Cl-DBS เล็กน้อย การยืนยันโครงสร้างของ Br-DBS โดยโปรตอนในโครงสร้างสามารถสรุปตำแหน่งพีคตามรูป 4.7 ได้ดังในตาราง 4.11



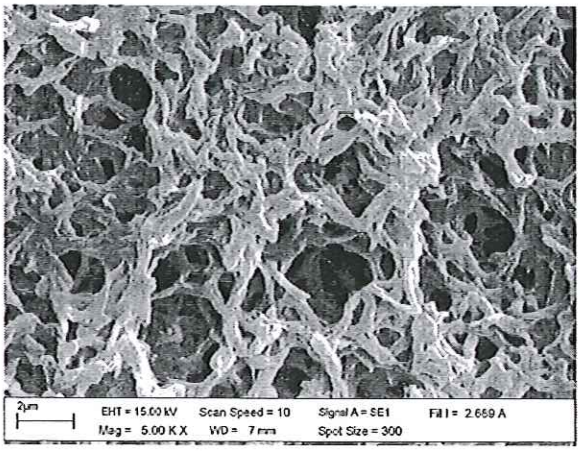
รูป 4.7 ^{1}H NMR spectrum ของ Br-DBS

ตาราง 4.11 chemical shift ของ Br-DBS

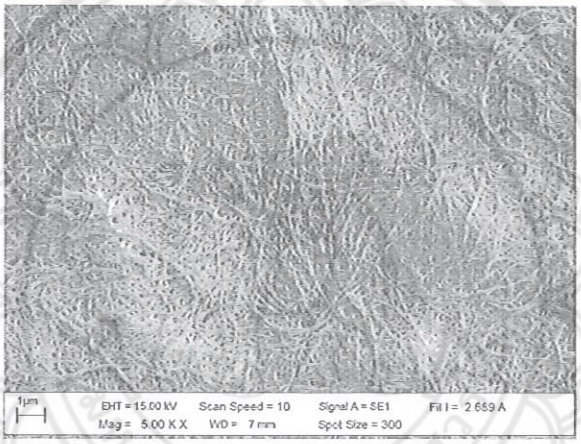
Chemical shift (ppm)	Proton
3.4-4.2	H alkane
5.65	H benzylic
7.40	H aromatic

4.5 ผลการศึกษาสัณฐานของเจลเตรียมจากอนุพันธ์ด้วยเทคนิค SEM

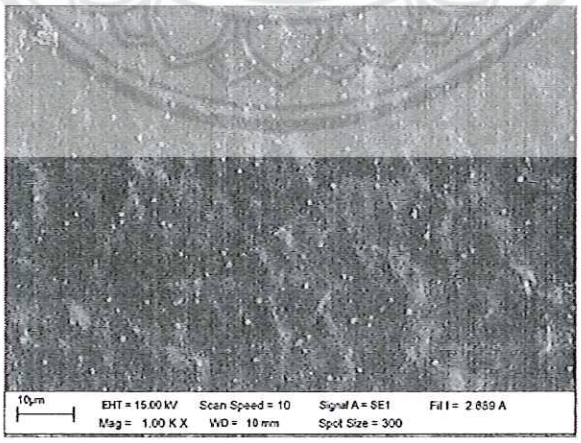
ตัวอย่างที่เตรียมได้บน membrane filter นำไปศึกษาลักษณะสัณฐานหรือโครงสร้างที่เกิดขึ้นภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด ได้ผลดังแสดงในรูป 4.8a เป็นลักษณะของ membrane filter เมื่อหยดสารละลายเจลของ 0.05 %wt/wt Cl-DBS in Tetradecane ลงไป 2 หยด พบว่าลักษณะของร่างแหเส้นใยที่ได้มีความหนาแน่นมากและซ้อนทับกันหลายชั้น จนไม่สามารถมองเห็น membrane filter ได้ ดังรูป 4.8b และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cl-DBS เป็น 2 %wt/wt ดังรูป 4.8c พบว่าไม่สามารถมองเห็นลักษณะร่างแหเส้นใยได้อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นที่มากเกินไปและอาจมี Cl-DBS บางส่วนที่ตกผลึกเมื่อถูกทำให้เย็น สังเกตได้จากอนุภาคขนาดเล็กๆ กระจายอยู่ทั่วตัวอย่างดังรูป นอกจากนี้กรณีตัวอย่างที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.05%wt/wt ไม่สามารถมองเห็นลักษณะร่างแหเส้นใยอาจเนื่องมาจากความเข้มข้นต่ำเกินไปเมื่อหยดสารละลายลงบน membrane อาจทะลุผ่านไปได้ ดังนั้นในตัวอย่างอื่นๆ จะใช้ความเข้มข้นที่ 0.05%wt/wt และ หยดสารละลายจำนวน 1 หยดลงบน membrane filter



a) Membrane filter



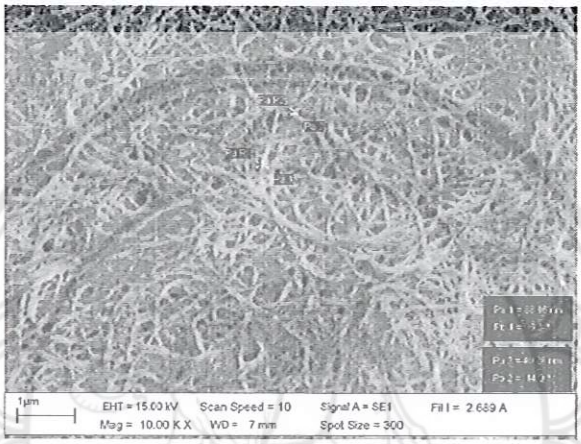
b) 0.05%Cl-DBS/Dodecane



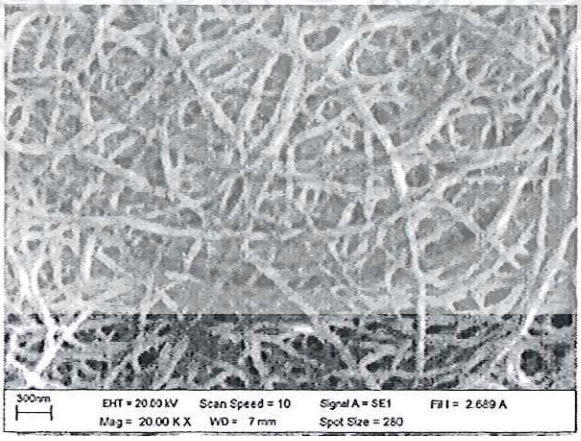
c) 2%wt/wt Cl-DBS/Tetradecane

รูป 4.8 SEM micrographs ของ a) Membrane filter b) 0.05%Cl-DBS/Dodecane
c) 2%wt/wt Cl-DBS/Tetradecane

ลักษณะร่างแหเส้นใย ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน tetracosane แสดงให้เห็นในรูป 4.9 พบว่าที่กำลังขยายต่ำและสูง จะเห็นร่างแหเส้นใยที่มีความยาวมากกว่า 9 ไมครอน และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางหลากหลาย ตั้งแต่ 50 nm ถึง 80 nm ในขณะที่ รูป 4.10 แสดงให้เห็นลักษณะร่างแหเส้นใยของ 0.05%wt/wt ของ Cl-DBS ใน dodecane เช่นเดียวกัน ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางตั้งแต่ 50-90 nm

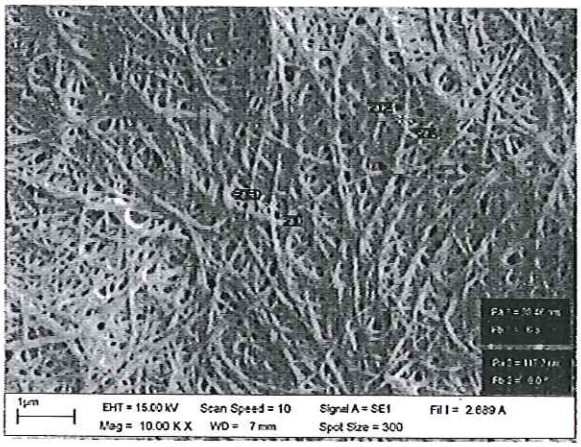


(a)



(b)

รูป 4.9 SEM micrographs ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane

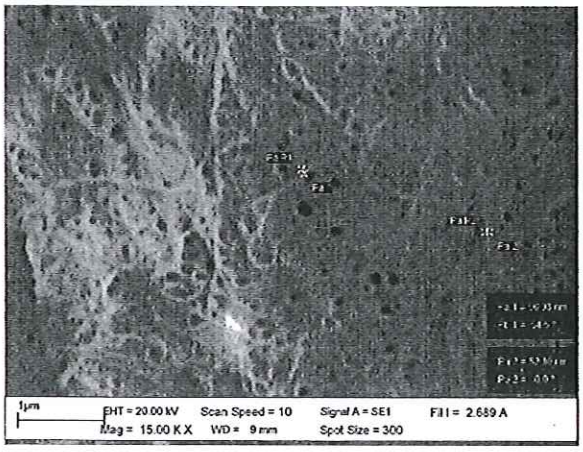


(a)

(b)

รูป 4.10 SEM micrographs ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane

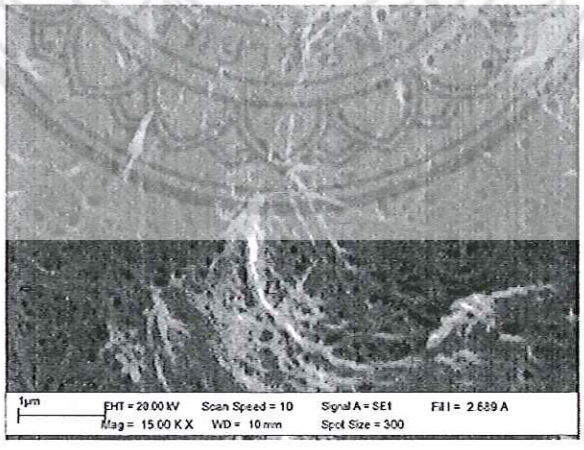
ลักษณะร่างแหเส้นใย ของ 0.05%wt/wt Br-DBS ใน tetracosane แสดงให้เห็นในรูป 4.11 พบว่าที่กำลังขยายต่ำและสูง จะเห็นร่างแหเส้นใยที่มีความยาวมากกว่า 7 ไมครอน และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางหลากหลายมากกว่ากรณีของ Cl-DBS โดยมีขนาดตั้งแต่ 50 nm ถึง 150 nm ในขณะที่ รูป 4.12 แสดงให้เห็นลักษณะร่างแหเส้นใยของ 0.05%wt/wt ของ Br-DBS ใน dodecane ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางตั้งแต่ 30-120 nm โดยเส้นใยที่สังเกตเห็นพบว่ามีลักษณะอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม (fibril bundle) และยังแสดงลักษณะที่บิดเป็นเกลียวอย่างเห็นได้ชัดในรูป 4.12a และ 4.12b



(a)

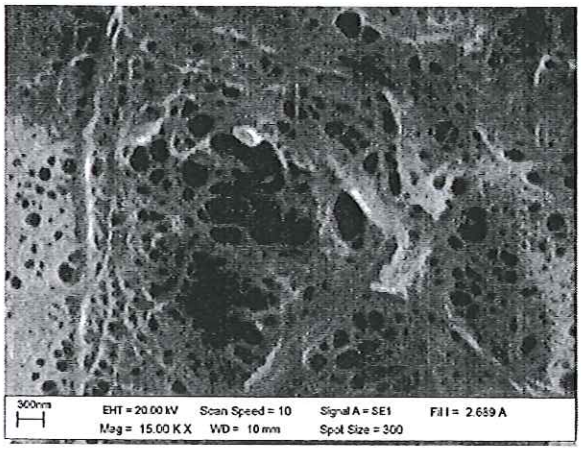
(b)

รูป 4.11 SEM micrographs 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane



(a)

สำนักหอสมุด
- 8 JUL 2011
1 5635289
วิ QP
702
.S6
ศ7365
2554



(b)

รูป 4.12 SEM micrographs 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane

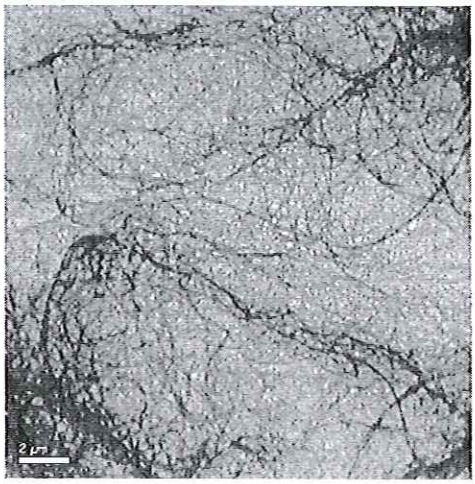
เมื่อวัดขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยและความยาวที่เตรียมได้จากอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีน ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว พบว่าสามารถแสดงผลได้ดังตาราง 4.12 ขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างกันเล็กน้อย แต่เมื่อเทียบกับ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของ dibenzylidene sorbitol ที่เตรียมได้ในตัวทำละลายเดียวกันพบว่า มีขนาดอยู่ในช่วง 100- 300 nm [24] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแรงกระทำที่แตกต่างกันของ DBS และ อนุพันธ์ DBS ที่มีต่อตัวทำละลาย

ตาราง 4.12 แสดงเส้นผ่าศูนย์กลางที่สังเกตได้ SEM micrograph

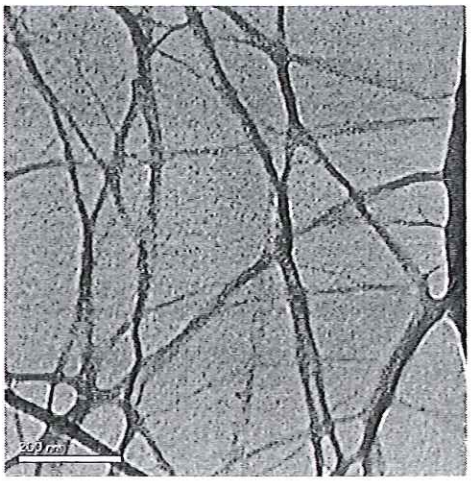
สารตัวอย่าง	ช่วงเส้นผ่าศูนย์กลางที่สังเกตได้ (nm)	ความยาวของเส้นใย (μm)
0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane	50-80	มากกว่า 9
0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane	50-90	มากกว่า 7
0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane	50-150	มากกว่า 7
0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane	30-120	มากกว่า 7

4.6 ผลการศึกษาสัณฐานของเจลเตรียมจากอนุพันธ์ด้วยเทคนิค TEM

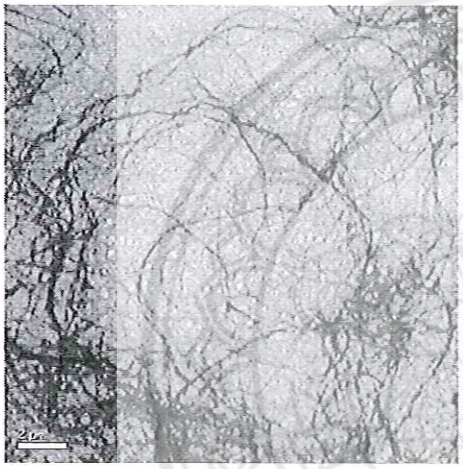
สารละลายเจลตัวอย่างนำมาศึกษาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อต้องการศึกษารายละเอียดของร่างแหเส้นใยที่เกิดขึ้น และต้องการทราบขนาดเส้นใยเดี่ยวๆ จึงทำการเตรียมตัวอย่างโดยหยดสารละลายของ Cl-DBS และ Br-DBS ลงบน copper grid แล้วทิ้งให้ตัวทำละลายระเหย ได้ผลดังรูปแสดงด้านล่าง



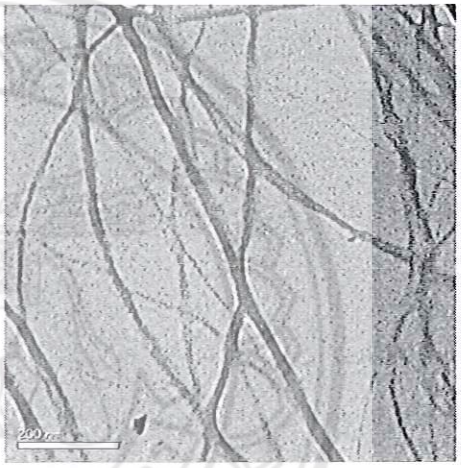
(a)



(b)



(c)



(d)

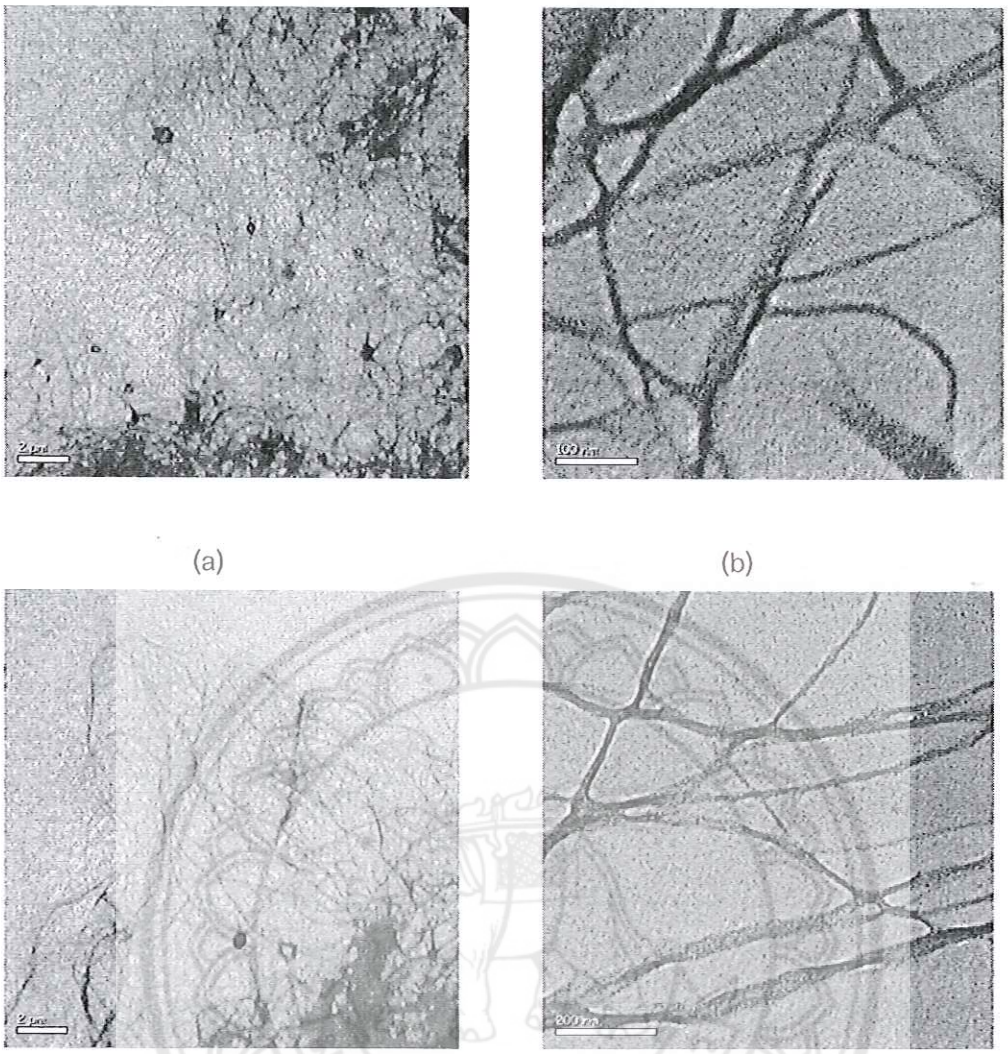
รูป 4.13 TEM micrograph ของ

a) 0.05%wt/wt Cl-DBSใน Tetradecane กำลังขยายต่ำ

b) 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายสูง

c) 0.05%wt/wt Cl-DBSใน Dodecane กำลังขยายต่ำ

d) 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane กำลังขยายสูง



(a) (b)

(c) (d)

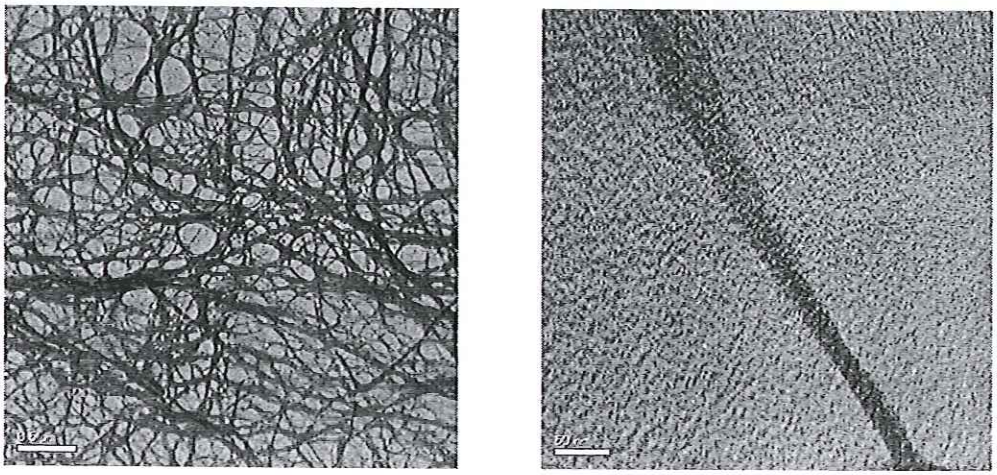
รูป 4.14 TEM micrograph ของ

a) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายต่ำ

a) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane กำลังขยายสูง

c) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane กำลังขยายต่ำ

d) 0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane กำลังขยายสูง



(a) (b)

รูป 4.15 TEM micrograph ของ 0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane

จากรูป 4.13 และ 4.14 จะเห็นได้ว่า อนุพันธ์Cl-DBS และ Br-DBS ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วทั้ง 2 ชนิด สามารถเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหเส้นใยสามมิติได้เหมือนกับ DBS เส้นใยที่สังเกตได้มีความยาว มากกว่า 1 μm และมีลักษณะเป็นเส้นใยที่มีการบิดตัวเป็นเกลียว (twisted fibre) ดังในรูป 4.15 ในขณะที่เส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยของอนุพันธ์พบว่ามีขนาดเล็กกว่า DBS ซึ่งพบในช่วง 100-300 nm [24] และเมื่อสังเกตที่กำลังขยายสูงมากดังรูป 4.15b ไม่สามารถมองเห็นรายละเอียดของเส้นใย

ตาราง 4.13 แสดงเส้นผ่าศูนย์กลางที่สังเกตได้ TEM micrograph

สารตัวอย่าง	เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กสุด (Minimum diameter) (nm)	เส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่สุด (Maximum diameter) (nm)
0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Tetradecane	16.66	66.7
0.05%wt/wt Cl-DBS ใน Dodecane	7.4	22.22
0.05%wt/wt Br-DBS ใน Tetradecane	10	26.67
0.05%wt/wt Br-DBS ใน Dodecane	13.33	30

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์อนุพันธ์ฮาโลเจนของ Dibenzylidne sorbitol ได้สองชนิดคือ อนุพันธ์คลอรีน1,3:2,4-di(4-chlorobenzylidene) sorbitol , Cl-DBS และอนุพันธ์โบรมีน1,3:2,4-di(4-bromobenzylidene) sorbitol, Br-DBS ได้ผลผลิตร้อยละ เท่ากับ 34 และ 49.39 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR NMR และการหาจุดหลอมเหลว ผลการศึกษาสัณฐานของเจลที่เตรียมจากสารละลายของอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนในตัวทำละลายอินทรีย์ไม่มีขั้วด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าสัณฐานของเจลมีโครงสร้างเป็นร่างแหเส้นใยขนาดเล็กที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยหลากหลาย ตั้งแต่ 10-150 nm มักพบเป็นกลุ่มของเส้นใยและมักบิดเป็นเกลียว เกิดจากการสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของอนุพันธ์ทั้งสองและลักษณะ chiral molecule ทำให้เส้นใยเหล่านี้บิดเป็นเกลียว ความยาวของเส้นใยมากกว่า 9 μm ขนาดของเส้นใยจากอนุพันธ์ฮาโลเจนนี้มีขนาดเล็กกว่าร่างแหเส้นใยที่เตรียมได้จากสารละลาย DBS ในตัวทำละลายชนิดเดียวกัน

ข้อเสนอแนะ เนื่องจากอนุพันธ์คลอรีนและโบรมีนนี้สามารถเกิดเป็นร่างแหเส้นใยที่มีขนาดเล็กกว่า DBS จึงน่าจะมีแนวโน้มหรือความเป็นไปได้ในการใช้เป็นสารเติมแต่งประเภท nucleating agent และปรับปรุงความใสสำหรับพอลิโอเลฟินส์

เอกสารอ้างอิง

1. J.Siripitayananon, S.Wangsoub , R.H.Olley, G.R.Mitchell, *Macromol.Rapid Commun*, 2004, 25, 1365-1370

2. H.M.White, D.C.Bassett, *Polymer*, 1997, 38, 5515

3. I.L.Hosier, D.C.Bassett, I.T.Moneva, *Polymer*, 1995, 36, 4197

4. S. Yamasaki, H.Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67, 906-911

5. S. Yamasaki, Y.Ohashi, H.Tsutsumi, K.Tsujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68,146-151

6. S.Yamasaki, H.Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68,123-127

7. J.M.Smith, D.E.Katsoulis, *J.Mater. Chem*, 1995, 5(11), 1899-1903

8. D.J.Mercurio, R .J Spontak, *J.Phys.Chem.B*, 2001, 105, 2091-2098

9. M.Watase, H.Itagoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, 71, 1457-1466

10.P.Terech, R.G.Weiss, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 3133-3159

11.Organic Syntheses, Coll. Vol. 9, p.39 (1998); Vol. 74, p.1 (1997)

12.K.Nagarajan , A.S.Myerson, *Crystal Growth and Design*, 2001, 1(2), 131-142

13. K. Murai, G. Akazome, Y. Choshi, T. Kobayashi, A. Tsuji , *US PATENT* ,1973, 3,721,682

14. H. Uchiyama, *US PATENT*, 1978, 4,131,612

15. R. L.Mahaffrey Jr ., *US PATENT* ,1983, 4,371,645

16. T.L.Smith, D.Masilamani,L.K.Bui,R.Brambilla,Y.P.KhannaK.A.Gabriel, *J. Appli.Polym. Sci.* , 1994, 52, 591-596

17. A.Thierry, C.Straupe, J.Wittmann, B.Lotz, *Macromol.Symp.*, 2006, 241,103-110

18. K. Murai, T. Kobayashi, K. Fujitami, *US PATENT*, 1984, 4,429,140

19. J.D.Anderson, D.L.Dotson, J.R.Jones, S.R.Sheppard, N.A.Mehl, *US PATENT*, 2003, 6,548,581

20. http://www.eg.mahidol.ac.th/dept/egche/PDF/ANA/ANA06%20Infrared%20Spectroscopy.pdf สืบค้นเมื่อ 10 ธันวาคม 2552

21. อรทัย ลีลาพจนาพร. (13 ตุลาคม 2546). FT-IR. สืบค้นเมื่อ 10 ธันวาคม 2552, จาก http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/lpd_10_2546_ft-ir.pdf

22. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, *Principle and Techniques of Instrumental Analysis*. กรุงเทพฯ:สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534

23. http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html
สืบค้นเมื่อ 10 ธันวาคม 2552

24. S.wangsoub, Ph.D. Thesis, 2006, University of Reading