การผลิตยางโปรตีนต่ำในระดับขยายส่วน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นาย พงศธร คูสกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2537

ISBN 974-583-912-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17192754

LARGE SCALE PRODUCTION OF DEPROTEINIZED RUBBER

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Mr. Pongsatorn Koosakul

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-583-912-4

Thesis Title	Large scale production of deproteinized rubber
By	Mr. Pongsatorn Koosakul
Department	Chemical Technology
Thesis Advisor	Mr. Pienpak Tasakorn, Ph.D.
	Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree/

.... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.... Chairman

(Associate Professor Kunchana Bunyakait, M.Sc.)

.... Thesis Advisor

(Mr. Pienpak Tasakorn, Ph.D.)

.... Thesis Coadvisor

(Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.)

.... Member

(Associate Professor Shooshat Barame, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C425617 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEY WORD: DEPROTEINIZED RUBBER / NATURAL RUBBER / MIXING

PONGSATORN KOOSAKUL : LARGE SCALE PRODUCTION OF DEPROTEINIZED RUBBER. THESIS ADVISOR : MR. PIENPAK TASAKORN, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASSO. PROF. JARIYA BOONJAWAT, Ph.D. 107 pp. ISBN 974-583-912-4

Constant-viscosity deproteinized rubber (CV-DPNR) is produced by removal of protein from latex and viscosity stabilized by the addition of 0.15 p.h.r. hydroxylamine hydrochloride. CV-DPNR has more consistent Mooney viscosity and less water absorption resulting in improvement in dynamic properties. This makes CV-DPNR suitable for engineering and medical applications.

The purpose of this study was to develop the purification method of natural rubber by removal of proteins and to produce CV-DPNR from field latex of 4 clones, RRIM 600, PB 28/59, PB 5/51 and GT 1. It was found that, by using papain at 0.3 p.h.r. in a 50 litre agitated tank, at 50°C and at turbulence intensity factor of 50-55, the reduction of nitrogen content was maximum, being 82-90 % depending on rubber clones, within 50 minutes under steam coagulation. Apart from nitrogen content, papain treatment also improved raw rubber properties such as ash content, dirt content, volatile matter, Mooney viscosity, storage hardening and color index. It did not impose any effect the molecular weight distribution.

Comparative study on the cure characteristics between CV-rubber and CV-DPNR showed that deproteinization resulted in increasing scorch time and decreasing cure rate. After vulcanization, the physical properties of CV-DPNR were compared with its control CV-non-deproteinized rubber. The results showed that vulcanized CV-DPNR had an increase in tensile strength, tear strength, elongation at break, whereas hardness and 300 % modulus were lower than its control.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พงศธร คูสกุล : การผลิตยางโปรตีนต่ำในระดับขยายส่วน (LARGE SCALE PRODUCTION OF DEPROTEINIZED RUBBER) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เพียรพรรค ทัศคร. อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.จริยา บุญญวัฒน์. 107 หน้า. ISBN 974-583-912-4

ยางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่ (CV-DPNR) คือยางที่ได้สกัดโปรตีนออก และทำให้มีความหนืดคงที่โดยเติมสาร hydroxylamine hydrochloride ยางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่นี้จะดูดซับน้ำน้อย ทำให้สมบัติทางจลนพลศาสตร์ดีขึ้น จึงเหมาะกับการนำไปใช้งานทางด้านวิศวกรรมและทางการแพทย์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การหาวิธีการที่เหมาะสมในการสกัดโปรตีนออกจากยางพาราและผลิตยางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่จากน้ำยางสด 4 พันธุ์ คือ RRIM 600, PB 28/59, PB 5/51 และพันธุ์ GT 1 ซึ่งพบว่า วิธีการที่เหมาะสม คือ ใช้เอนไซม์ปาเปน 0.3 p.h.r. ในถังกวนขนาด 50 ลิตร ที่อุณหภูมิ 50° ซ กวนที่ค่าดัชนีความปั่นป่วนในการกวนในช่วง 50-55 และใช้ไอน้ำในการทำให้ยางจับตัว จะสามารถลดไนโตรเจน ในยางได้ประมาณ 82-90 % ขึ้นกับพันธุ์ยาง โดยใช้เวลา 50 นาที นอกจากนี้ยางที่ลดโปรตีนลงยังมีค่า เถ้า ผง ความชื้น ความหนืดมูนี่ ดัชนีสี ต่ำและไม่มีผลกระทบต่อการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยาง

จากการศึกษาลักษณะการสุกของยาง พบว่ายางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่จะเพิ่มเวลายางเริ่มคงรูป และมีอัตราการสุกช้ากว่ายางที่ไม่สกัดโปรตีนที่ค่าความหนืดคงที่ ในด้านสมบัติทางวัลคาไนซ์ยางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่ มีค่าแรงดึงยางจนขาด แรงฉีก และเปอร์เซ็นการยืดตัวสูง แต่ความแข็งและโมดูลัสที่ 300 % ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้สกัดโปรตีนที่มีค่าความหนืดคงที่

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค .... ลายมือชื่อนิสิต ....
สาขาวิชา เคมีเทคนิค .... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ....
ปีการศึกษา 2536 .... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my deepest gratitude and appreciation to Dr. Pienpak Tasakorn, my advisor and Assoc. Prof. Dr. Jariya Boonjawat, my co-advisor for their encouragements, suggestions, discussions, supports and helpful guidance throughout this research. I would like to acknowledge my thesis committee, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakait, and the members of my thesis committee, Assoc. Prof. Shooshat Barame, for their suggestions, advice and encouragements.

I would like to thank National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial supports through project; "Development of Technically Specified Natural Rubber for Industrial and Engineering Applications" (Principal Investigator : Jariya Boonjawat). Special thanks are due to all staff members of Banpan Research Laboratory Co., Ltd. for their helps and providing equipments in vulcanizate properties testing. Special thanks are due to Bangkok Rubber Co., Ltd. and Rayong Bangkok Rubber Co., Ltd. for their supply of the rubber and rubber materials. Special thanks are due to Miss Vipa Savetanit and all staff members of the Rubber Research Institute of Bangkok for providing equipments for raw rubber testing. Special thanks are due to Department of Biochemistry for providing the facilities in laboratory, some chemicals and equipments.

Finally, I wish to express my deepest thanks to my family, all teachers and friends in the Department of Chemical Technology and Biochemistry who always give me encouragement, warmest love, understanding, knowledge and friendship.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)		i
ABSTRACT (IN THAI)		ii
ACKNOWLEDGEMENT		iii
LIST OF TABLES		vi
LIST OF FIGURES		vii
ABBREVIATION		ix
CHAPTER I	INTRODUCTION	1
	1.1 Introduction	1
	1.2 Raw rubber production	2
	1.3 Objectives	5
CHAPTER II	Literature reviews and theoretical considerations	6
	2.1 Natural rubber (Para rubber)	6
	2.2 Solid natural rubber	12
	2.3 Deproteinized natural rubber	14
	2.4 Theoretical considerations	21
CHAPTER III	METERIALS AND EXPERIMENTAL METHOD	29
	3.1 Materials	29
	3.2 Apparatus	30
	3.3 Experimental method	33
	3.4 CV-DPNR production	36
	3.5 Testing of the properties of DPNR	36
CHAPTER IV	RESULTS	38
	4.1 The stabilizing effect of Triton X-100	38
	4.2 Effect of temperature on deproteinization	39
	4.3 Effect of agitation speed on deproteinization	41

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PAGE

4.4 Effect of papain concentration on deproteinization 44

4.5 Effect of deproteinization on the molecular weight distribution............................ 44

4.6 Properties of CV-DPNR 48

CHAPTER V DISCUSSION 61

5.1 The condition for deproteinization 61

5.2 Effect of deproteinization on MWD 64

5.3 The properties of CV-DPNR 65

5.4 Estimated cost of production of CV-DPNR 69

CHAPTER VI CONCLUSIONS 71

REFERENCES 73

APPENDIX 79

VITA 108

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	The major rubber producers in the world, 1981-1992	3
2.1	Composition of latex	7
2.2	Average molecular weight, molecular weight distribution of some clonal rubber	9
2.3	Development in manufacture of low nitrogen rubber	19
2.4	Specifications of DPNR	20
4.1	The stabilizing effect of Triton X-100 concentration on deproteinization	39
4.2	Weight average molecular weight and molecular weight distribution of CV-DPNR, its control and commercial rubber grades	47
5.1	Production cost of CV-DPNR	70
A.2.1	The compound formulation chosed for assessing the cure behavior of natural rubber	95

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Production and exports of rubber in Thailand, 1981-1992 ..	3
2.1	The chemical structure of Hevea rubber	8
2.2	Types of molecular weight distribution curve of natural rubber	10
2.3	Arrhenius plot	24
2.4	Rubber particle	27
2.5	Effect of θ on deproteinization	28
3.1	A reactor set for deproteinization of rubber latex	32
3.2	Scheme of CV-DPNR production	34
4.1	Effect of temperature on deproteinization	40
4.2	Effect of time on deproteinization using a reactor of 11 cm diameter at 57 rpm impeller speed	42
4.3	Effect of various agitation speed on deproteinization using a reactor of 41 cm diameter	43
4.4	Effect of papain concentration on deproteinization	45
4.5	The comparative study of MWD	46
4.6	Comperison of raw rubber properties	49
4.7	Comperison of raw rubber color	50
4.8	Comparison of the physical properties of raw rubber	52
4.9	Mooney viscosity before and after storage	53
4.10	Comperison of cure characteristics	55
4.11	Comperison of compound rubber color	56
4.12	Comperison of vulcanized properties	57

FIGURE PAGE

4.13 Comperison of vulcanized rubber color 59

5.1 Effect of temperature on nitrogen reduction 62

5.2 Effect of intensity factor on deproteinization 63

A.1.1 Repeat the experiment on the effect of agitation speed at 50 rpm 83

A.1.2 Repeat the experiment on the effect of agitation speed at 60 rpm 83

A.1.3 Repeat the experiment on the effect of papain concentration at 0.25 p.h.r. 84

A.1.3 Repeat the experiment on the effect of papain concentration at 0.3 p.h.r. 84

A.2.1 The molecular weight calibration curve of polystyrene standard 93

A.2.2 Rheometer curing curve 97

A.2.3 Shape of dumb-bell test pieces 99

A.2.4 Shape of test piece for tear strength test 100

A.4.1 ln k vs 1/T 106

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATION

A	Weight of crucible plus ash
B	Weight of empty crucible
C	Weight of test sample before drying
CV-NR	Constant viscosity natural rubber
CV-DPNR	Constant viscosity deproteinized natural rubber
D	Weight of test sample after drying
DRC	Dry rubber content
E	Enzyme
E_a	Activity energy
GPC	Gel permeation chromatography
k	Rate constant
k_o	frequency factor
L	Impeller diameter, cm
M	Molarity of the H_2SO_4
Mn	Number average molecular weight
Mw	Weight average molecular weight
MWD	Molecular weight distribution
N	Impeller speed, rev/s
P	Power input as in page 26
P_o	Initial plasticity value of the unaged test
P_H	Plasticity value after storage hardening test
ΔP	The accelerated storage hardening
p	Probability that the substrate must contract with the active site

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

p.h.r.	Part per hundred of dry rubber
PRI	Plasticity Retention Index
Re	Impeller Reynolds number, $Re = \rho N L^2 / \mu$
S	Substrate
THF	Tetrahydrofuran
V	Volume of a drop; liquid contents in a vessel, m^3
V_1	Volume of H_2SO_4 for titrate of the content, cm^3
V_2	Volume of H_2SO_4 for titrate of the blank, cm^3
W	Weight of rubber taken
Z	Constant normalizing to unit time and unit volume
^oA	Angstrom
^oC	Degree Celcius
K	Degree Kelvin
e	Energy dissipated per unit mass
$\bar{e}$	Average energy dissipated per unit mass
μm	Micrometre
μ	The viscosity of latex, $g\ cm^{-1} sec^{-1}$
ρ	The density of the latex, g/cm^3
θ	Turbulence intensity factor

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย