ผลของภาวะการผสมต่อความหนืดมูนีของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

นางสาว วรรณงาม วีระผาสุก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ 2538

ISBN 974-632-398-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16699824

Effect of Mixing Conditions on Mooney Viscosity of Deproteinized Natural Rubber

Miss Wanngam Weeraphasuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-632-398-9

Thesis Title	Effect of Mixing Conditions on Mooney Viscosity of Deproteinized Natural Rubber
By	Miss Wanngam Weeraphasuk
Department	Chemical Technology
Thesis Advisor	Pienpak Tasakorn, Ph.D.
	Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.

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

..... Dean of Graduate's School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Shooshat Barame, Dr.Ing)

..... Thesis Advisor

(Pienpak Tasakorn, Ph.D.)

..... Thesis Coadvisor

(Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Lursuang Mekasut, Dr.Ing)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วรรณงาม วีระผาสุก : ผลของภาวะการผสมต่อความหนืดมูนีของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (EFFECT OF MIXING CONDITIONS ON MOONEY VISCOSITY OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER) อ. ที่ปรึกษา:: ดร. เพียรพรรค ทัศคร. อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. จริยา บุญญวัฒน์. 172 หน้า. ISBN 974-632-398-9

ยางโปรตีนต่ำที่มีความหนืดคงที่ หรือ CV-DPNR คือ ยางที่สกัดโปรตีนออก โดยใช้เอนไซม์ปาเปนหรืออัลคาเลส และทำให้มีความหนืดคงที่โดยการเติมสารยับยั้ง hydroxylamine hydrochloride ข้อดีของยางโปรตีนต่ำที่มีค่าความหนืดคงที่คือ สามารถเก็บได้นานโดยยางไม่แข็งตัว สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงไดนามิกส์ของยางโปรตีนต่ำดีกว่ายางควบคุมที่ไม่สกัดโปรตีนออก เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานทางวิศวกรรม

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ คือ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการกวนในการกำจัดโปรตีนออกจากน้ำยางกับความหนืดมูนีเริ่มต้นของยางดิบที่ผลิตได้และศึกษาอัตราการเพิ่มความหนืดมูนีของยางดิบโปรตีนต่ำ-สูงระหว่างการเก็บ ผลการทดลองแสดงว่า อัตราการกวนที่เหมาะสมคือ 60 รอบต่อนาที ค่าดัชนีความปั่นป่วนในการกวนอยู่ในช่วง 50-58 เมื่อใช้เอนไซม์ปาเปนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส pH 7.6 เวลา 1 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณไนโตรเจนในยางประมาณ 84-88 เปอร์เซ็นต์ และ 72 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เอนไซม์อัลคาเลส ที่สภาวะดังนี้คือ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส pH 8.5 เวลา 4 ชั่วโมง ที่ดัชนีความปั่นป่วนสูงกว่า 58 พบว่า การกำจัดโปรตีนลดลงเนื่องจากอนุภาคยางในน้ำยางเกิดการจับตัว และที่ดัชนีความปั่นป่วนต่ำกว่า 50 พบว่า การกำจัดโปรตีนลดลงเช่นกันเพราะพลังงานที่ได้รับจากการกวนไม่เพียงพอให้เอนไซม์เข้าย่อยโปรตีนในน้ำยางอย่างทั่วถึง และเมื่อเก็บยางดิบที่มีปริมาณไนโตรเจนต่างกัน ซึ่งเกิดจากการใช้อัตราการกวนต่างๆไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 เดือน พบว่า ที่อัตราการกวน 60 รอบต่อนาที ยางดิบโปรตีนต่ำมีอัตราการเพิ่มของความหนืดมูนีน้อยที่สุดเท่ากับ 0.21 หน่วยมูนีต่อเดือน เมื่อเปรียบเทียบอัตราการเพิ่มของความหนืดมูนีของยางดิบโปรตีนต่ำระหว่างการเก็บระยะยาว 12 เดือน ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ยาง 3 พันธุ์ คือ RRIM 600, GT 1 และ PB 5/51 พบว่ายางพันธุ์ RRIM 600 มีอัตราการแข็งตัวระหว่างการเก็บต่ำสุด ตามด้วยพันธุ์ GT 1 และ PB 5/51 ตามลำดับ (0.12, 1.82 และ 1.87 หน่วยมูนีต่อเดือน) แสดงว่า อนุภาคยางที่มีขนาดแตกต่างกันในยางแต่ละพันธุ์อาจต้องการอัตราการกวนที่ค่าดัชนีความปั่นป่วนแตกต่างกันด้วย

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางดิบ พบว่า ยางโปรตีนต่ำที่มีความหนืดคงที่ที่ผลิตได้มีค่าไนโตรเจน เถ้า ผง ความชื้น ความหนืดมูนี ดัชนีสี ต่ำกว่ายางที่มีความหนืดคงที่ที่ไม่ได้สกัดโปรตีนออก สำหรับสมบัติเชิงไดนามิกส์ ลักษณะการสุกของยางโปรตีนต่ำที่มีความหนืดคงที่ มีเวลายางเริ่มคงรูปยาวนานกว่า แต่มีอัตราการสุกเร็วขึ้นเฉพาะยางพันธุ์ RRIM 600 ส่วนอีก 2 พันธุ์ ช้ากว่ายางที่มีความหนืดคงที่ที่ไม่สกัดโปรตีนออก ส่วนสมบัติยางวัลคาไนซ์ พบว่า ยางโปรตีนต่ำที่มีความหนืดคงที่ มีค่าแรงดึง แรงฉีก และเปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูงขึ้น แต่มีค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์และความแข็งลดลง เมื่อเทียบกับยางที่มีค่าความหนืดคงที่ที่ไม่ได้สกัดโปรตีนออก ปรากฏการณ์นี้เหมือนกันในยางทั้ง 3 พันธุ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต วรรณงาม วีระผาสุก

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C525682: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEY WORD: DEPROTEINIZED RUBBER /NATURAL RUBBER / MIXING

WANNGAM WEERAPHASUK : EFFECT OF MIXING CONDITIONS ON MOONEY VISCOSITY OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER. THESIS ADVISOR : MR. PIENPAK TASAKORN, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. JARIYA BOONJAWAT , Ph.D. 172 pp. ISBN 974-632-398-9

Constant-viscosity deproteinized rubber (CV-DPNR) is obtained by removing protein from latex by using Papain or Alcalase enzyme, and the viscosity is made near constant by adding hydroxylamine hydrochloride as inhibitor. The advantages of CV-DPNR is its resistance to storage hardening and their improvement of the physical properties and dynamic properties which are suitable for engineering applications.

The main objective of this research is to study the correlation between agitation speed and initial Mooney viscosity of raw rubber, rate of increasing Mooney viscosity of CV-DPNR during storage and the optimal agitation speed for latex deproteinization. The results indicate that the most suitable agitation speed is 60 revolutions per minute under optimal conditions for Papain at 50°C, pH 7.6 and one hour of operation. It is found that for the turbulence intensity factor between 50 to 58 the nitrogen reduction of 84-88 percent can be obtained. For Alcalase deproteinization at 60°C, pH 8.5 and 4 hours of operation, only 72% nitrogen reduction was observed. For turbulence intensity factor over 58, the protein reduction rate decreases because of the agglomeration of the rubber particles in the latex. For the turbulence intensity factor under 50, the protein reduction rate also decreases due to the insufficient energy of agitation to promote enzymatic reaction for the digestion of protein in the latex. When the raw rubbers of different nitrogen contents obtained from various agitation speeds were stored at room temperature for 6 months, it is evident that rubbers prepared at agitation speed 60 revolutions per minute has the least increasing rate of 0.17 Mooney unit per month. Comparative study on the rate of increasing Mooney viscosity in 3 rubber clones between CV-DPNR and CV-rubber during long-term storage for 12 months at room temperature showed that clone RRIM 600 has the lowest rate of increasing Mooney viscosity followed by GT 1 and PB 5/51 respectively. (0.12, 1.82 and 1.87 Mooney unit per month) This indicates that different sizes of rubber particles in rubber clones need agitation at different turbulence intensity factor for optimal conditions.

Testing of raw rubber physical properties confirms that CV-DPNR has nitrogen content, ash, dirt, volatile matter, Mooney viscosity and color index lower than the constant-viscosity natural rubbers. For the cure characteristics, CV-DPNR has a longer scorch time but a faster cure rate for RRIM 600 and lower cure rate for GT 1 and PB 5/51. Testing for the vulcanizate properties indicates that CV-DPNR has higher tensile strength, tear strength and percent elongation at break, whereas the 300% modulus and hardness are lower as compared to the constant-viscosity natural rubbers. These improvements on physical and dynamic properties were observed in all 3 rubber clones.

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต W. Weeraphasuk

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา P. [illegible]

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Jariya Boonjawat

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

First of all, I wish to express my deepest appreciation to my advisor Dr. Pienpak Tasakorn and co-advisor Assoc. Prof. Dr. Jariya Boonjawat, for their encouragement, discussions and helpful suggestions throughout this thesis.

Moreover, I am grateful to Assoc. Prof. Dr. Shoochat Barame and Assist. Prof. Dr. Lursuang Mekasut for serving as thesis committee for their comments and valuable guidance.

I am very thankful to all people in the associated institutions and companies for their supports in this research.

- STDB Project Code : CPT 89-2-06-153, Project Title: Development of Technically Specified Natural Rubber for Industrial and Engineering Applications (Principal Investigator : Jariya Boonjawat) for providing reactor set, gel permeation chromatography (GPC) and other equipments.

- Ban Pan Research Laboratory Co.Ltd. and all staff members of this company for their help and providing facilities for vulcanizate properties testing and Mooney viscometer.

- Rubber Research Institute and all staff member of this institute for their help and giving facilities in raw rubber properties testing.

- Rayong Bangkok Rubber, for their supply of the rubber latex and rubber materials.

- Department of the Biochemistry for their help in the laboratory.

I wish to thank the students of the Chemical Technology Department and members of the volunteer camp of Science for their help and sincerity

Finally, I am most grateful to my parents, Mr. Veerote Daorerk, Assist. Prof. Dr. Warawut Chulalaksananukul, Mr. Ponwason Eamchan, Mr. Prapart Sanyakorn and Mr. Wara Nimngam for their help, love and understanding.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)		i
ABSTRACT (IN THAI)		ii
ACKNOWLEDGEMENT		iii
LIST OF TABLES		vi
LIST OF FIGURES		viii
ABBREVIATION		xii
CHAPTER I	INTRODUCTION	1
	General aspects	1
	Raw rubber production	2
	Objectives	6
CHAPTER II	Literature reviews	7
	Characteristics of natural rubber latex	7
	The fractionation of Hevea latex	8
	Classification of clones	9
	Structure and molecular weight of natural rubber	10
	Coagulation of latex	15
	The removal of proteins from natural rubber	16
	Deproteinized natural rubber	17
	Theoretical considerations	21
CHAPTER III	Materials and experimental method	25
	Materials	25
	Apparatus	26
	Methods	28
	CV-DPNR production	31
	Testing of the properties of CV-DPNR	32

PAGE

CHAPTER IV RESULTS 45

Effect of agitation speed without Papain treatment on Mooney viscosity of raw rubber 45

Effect of agitation speed on deproteinization 47

Effect of agitation speed on the rate of rubber storage hardening 49

Effect of protein on the rate of storage hardening in CV-NR and CV-DPNR 54

Effect of agitation speeds on the rubber molecules 57

Effect of deproteinization on the rubber molecules 61

Optimization of Triton X-100 concentration for deproteinization by Alcalase 64

Effect of time on deproteinization by Alcalase 66

Properties of CV-DPNR 68

CHAPTER V DISCUSSION 124

Effect of mixing 124

Effect of storage on Mooney viscosity of CV-NR and CV-DPNR 126

Effect of agitation speed and deproteinization of MWD 128

Optimum condition of latex deprotenization by Alcalase 131

Selection of enzyme for deproteinization (Alcalase and Papain) 132

Selection of starting material 132

The properties of CV-DPNR 133

CHAPTER VI CONCLUSIONS 139

REFERENCES 141

APPENDIX 144

VITA 172

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Thailand Total NR Production 1983-1992	3
1.2	Domestic consumption of NR in Thailand, 1988-1992	4
2.1	The composition of fresh latex	7
2.2	Weight average molecular weight (Mw), number average molecular weight (Mn) and molecular weight distribution of some clonal rubber	13
2.3	Specifications of DPNR	17
2.4	Developments in DPNR manufacture	18
3.1	The compounding formulation chosen for assessing the cure characteristics of natural rubber	39
4.1	Linear equation of CV-NR and CV-DPNR at various agitation speed	53
4.2	Linear equation of CV-NR and CV-DPNR from three different clones	53
4.3	Number average molecular weight (Mn), Molecular average molecular weight (Mw), Molecular weight distribution (MWD) or polydispersity of CV-DPNR and its control prepared from RRIM 600 rubber clone at various agitation speeds	60
4.4	Number average molecular weight (Mn), Molecular average molecular weight (Mw), Molecular weight distribution (MWD) or polydispersity of CV-DPNR and its control prepared from three different clones	63
4.5	Stabilization effect of Triton X-100 on deproteinization of field latex by Alcalase	65

TABLE

5.1 Linear relationship between initial Mooney viscosity and rate of viscosity change for various rubber clones..... 129

5.2 Linear relationship between agitation speeds, initial Mooney viscosity and rate of viscosity change for RRIM 600 clone at various agitation speeds..... 129

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Fractionation of Hevea latex after ultracentrifugation	9
2.2	The chemical structure of natural rubber	10
2.3	Types of molecular weight distribution curves of natural rubber	14
3.1	Reactor set for deproteinization of field latex	27
3.2	Diagram of reactor set used for deproteinization	27
3.3	CV-DPNR production scheme	30
3.4	Six test pellets from the double sheet with the Wallace punch	34
3.5	Rheometer curing cure	41
3.6	Shape of a dumbbell testpiece for tensile strength, 300% modulus and % elongation at break	43
3.7	Shape of testpiece for tear strength test	44
4.1	The effect of agitation speed on Mooney viscosity of CV-NR	46
4.2	The effect of agitation speed on the Mooney viscosity and % the remaining nitrogen content of CV-DPNR	48
4.3	Mooney viscosity of CV-NR, CV-DPNR and the control prepared from RRIM 600 clone at various agitation speed was stored at room temperature	50
4.4	The effect of rubber storage on Mooney viscosity	55
4.5	The comparative study of MWD between CV-NR with its control produced from RRIM 600 clone at various agitation speeds	58
4.6	The comparative study of MWD between CV-DPNR with its control produced from RRIM 600 clone at various agitation speeds	59

FIGURE PAGE

4.7 The comparative study of MWD between CV-DPNR at 60 rpm with its control at 0 rpm produced study from three different rubber clones..... 62
4.8 Effect of time on deproteinization..... 67
4.9 Raw rubber properties of CV-DPNR and its control produced from field latex from three different clones..... 70
4.10 Comparison of color of raw rubber between the CV-DPNR with the control produced from three different rubber clones..... 70
4.11 Raw rubber properties of CV-DPNR and its control produced from RRIM 600 clone by Alcalase and Papain..... 74
4.12 Comparison of color of raw rubber between the CV-DPNR with the control produced from RRIM 600 rubber clone by Alcalase and Papain..... 76
4.13 Raw rubber properties of CV-DPNR and its control produced from RRIM 600 clone at various agitation speed 77
4.14 Comparison of color of raw rubber between the CV-DPNR with the control produced from RRIM 600 rubber clone at various agitation speed..... 79
4.15 Comparison of cure characteristics between the CV-DPNR and its control produced from three different rubber clones..... 84
4.16 Comparison of cure characteristics between the CV-DPNR and its control produced from field latex from RRIM 600 by Alcalase and Papain..... 86
4.17 Comparison of cure characteristics between the CV-DPNR and its control produced from field latex at various agitation speeds..... 88
4.18 Comparison of vulcanizate properties of CV-DPNR and its control produced from field latex from three different clones..... 92

FIGURE PAGE

4.19 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with the control produced from three different rubber clones..... 94

4.20 Comparison of vulcanizate properties between the CV-DPNR and its control produced from field latex from RRIM 600 by Alcalase and Papain..... 96

4.21 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with the control produced from RRIM 600 clone by Alcalase and.Papain..... 98

4.22 Comparison of vulcanizate properties between the CV-DPNR and its control produced from field latex at various agitation speeds..... 99

4.23 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with the control produced RRIM 600 clone at various agitation speed..... 101

4.24 Comparison of vulcanizate properties between the CV-DPNR and its control produced from three different rubber clones before and after ageing..... 106

4.25 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with the control produced from three different rubber clones before and after ageing..... 112

4.26 Comparison of vulcanizate properties between the CV-DPNR and its control produced from field latex from RRIM 600 by Alcalase and Papain before and after ageing..... 114

4.27 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with the control produced from RRIM 600 clone by Alcalase and.Papain before and after ageing..... 116

FIGURE PAGE

4.28 Comparison of vulcanizate properties between the CV-DPNR and its control produced from field latex at various agitation speed before and after ageing..... 117

4.29 Comparison of vulcanate rubber between the CV-NR with its control produced RRIM 600 clone at various agitation speeds.before and after ageing..... 119

4.30 Comparison of color of vulcanizate rubber between the CV-DPNR with its control produced RRIM 600 clone at various agitation speeds.before and after ageing..... 121

5.1 Effect of the turbulence intensity factor (θ) on deproteinization..... 125

5.2 Effect of agitation speed on Reynolds number..... 125

5.3 Effect of the optimal turbulence intensity factor (θ) on deproteinization..... 127

5.3 Effect of the high turbulence intensity factor (θ) on deproteinization..... 127

5.5 Normalized Mooney viscosity of CV-NR and CV-DPNR at various agitation speed produced by RRIM 600 clone..... 130

ABBREVIATION

A	Weight of crucible plus ash
B	Weight of 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
DPNR	Deproteinized natural rubber
DRC	Dry rubber content
E	Enzyme
GPC	Gel permeation chromatrography
L	Impeller diameter
M	Molarity
Mn	Number average molecular weight
Mw	Weight Average molecular weight
MWD	Molecular weight distribution
N	Agitator speed
NR	Natural Rubber
Po	Initial plasticity
p.h.r.	Part per hundred of dry rubber
PRI	Plasticity Retention Index
r.p.m	Revolutions per minute
Re	Impeller Reynolds number
S	Substrate
THF	Tetrahydrofuran
θ	Turbulence intensity factor