การเกิดและการลดกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์จากยางธรรมชาติ

นางสาวเกศินี รัตนกรัณฑ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544
ISBN 974-03-1045-1
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FORMATION AND REDUCTION OF MAL-ODOR FROM NATURAL RUBBER

Miss Kesinee Rattanakaran

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2001
ISBN 974-03-1045-1

Thesis Title	**FORMATION AND REDUCTION OF MAL-ODOR FROM NATURAL RUBBER**
By	**Miss Kesinee Rattanakaran**
Field of Study	**Petrochemistry and Polymer Science**
Thesis Advisor	**Vipavee P. Hoven, Ph.D.**
Thesis Co-advisor	**Professor Yasuyuki Tanaka, Ph.D.**

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

Pipat Karntiang ..... Deputy Dean for Administrative Affairs

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

V. Hoven ..... Thesis Advisor

(Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

Yasuyuki Tanaka ..... Thesis Co-advisor

(Professor Yasuyuki Tanaka, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri ..... Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

Varaporn Leepipatpiboon ..... Member

(Assistant Professor Varaporn Leepipatpiboon, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นางสาวเกศินี รัตนกรัณฑ์: การเกิดและการลดกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์จากยางธรรมชาติ. (FORMATION AND REDUCTION OF MAL-ODOR FROM NATURAL RUBBER) อ. ที่ปรึกษา : ดร.วิภาวี โฮเว่น, อ.ที่ปรึกษาร่วม : Professor Yasuyuki Tanaka, Ph. D.; 106 หน้า. ISBN 974-03-1045-1.

มลภาวะทางอากาศที่เกิดจากกลิ่นไม่พึงประสงค์จากยางธรรมชาติเป็นปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมยาง ผู้ประกอบการได้ตระหนักถึงปัญหาดังกล่าวแต่ไม่ได้ทำการแก้ไขอย่างเป็นระบบ วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์จากตัวอย่างยางธรรมชาติ 3 กลุ่มคือ ขี้ยาง ยางแผ่นรมควัน และยางแท่งเอสทีอาร์ โดยใช้เทคนิคเฮดสเปซ ในการเก็บรวบรวมกลิ่นที่ระเหยได้จากสารตัวอย่าง เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ได้แก่ แก๊สโครมาโตกราฟี และ แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี จากการทดลองพบว่าสารที่เป็นองค์ประกอบของกลิ่น 51 ชนิด แบ่งเป็นประเภทได้คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายตรง กรดไขมันโมเลกุล ขนาดเล็กที่สามารถระเหยได้ และสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยสารที่เป็นสาเหตุหลักของกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ที่พบในสารตัวอย่างทุกชนิดคือ เอทิลเอมีน เพนทาโนน เบนซิลไฮดราซีน และ กรดไขมันโมเลกุลเล็กที่ระเหยได้ ได้แก่ กรดอะซิติก กรดโพรพิโอนิก กรดไอโซบิวทิริก กรดบิวทิริก กรดไอโซวาเลอริก และกรดวาเลอริก เพราะในตัวอย่างยางที่มีกลิ่นไม่พึงประสงค์มากจะมีสัดส่วนของสารจำพวกนี้ในปริมาณที่สูง สำหรับยางตัวอย่างที่เป็นยางรมควันจะพบสารประเภทอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมากกว่ายางตัวอย่างชนิดอื่นๆ ในการศึกษาการลดกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ในยางธรรมชาตินั้นได้ผสมสารชนิดต่างๆคือ ผงถ่าน ไคโตซาน เบนซาลโคเนียม คลอไรด์ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ไซโคลเดกซ์ทริน ซีโอไลท์13x โดยทำการผสมสารเหล่านี้กับยางตัวอย่าง STR20 และ Smoke5 ในอัตราส่วน 1.5 และ 5.0 phr. ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี การดมกลิ่น และการวัดสมบัติเชิงกลพบว่าสารที่มีประสิทธิภาพดีในการลดกลิ่นได้โดยยังคงรักษาสมบัติเชิงกลของยางเอาไว้ได้คือ ไคโตซาน ซีโอไลต์13x และ ผงถ่าน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ **ลายมือชื่อนิสิต**.....เกศินี รัตนกรัณฑ์.....
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา**.....V. Hoven.....
ปีการศึกษา 2544 **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม**.....Yasuyuki Tanaka.....

4272219323: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: NATURAL RUBBER / MAL-ODOR / ODOR-REDUCING SUBSTANCES / VOLATILE FATTY ACID

MISS KESINEE RATTANAKARAN: FORMATION AND REDUCTTION OF MAL-ODOR FROM NATURAL RUBBER THESIS ADVISOR : VIPAVEE P. HOVEN, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROFESSOR YASUYUKI TANAKA, Ph.D.106 pp. ISBN 974-03-1045-1.

Pollution caused by mal-odor has been an unavoidable problem from all natural rubber industries. This problem has been awared but never been systematically solved in Thailand. The main objective of this research is to characterize the major components that cause mal-odor from natural rubber samples. The different form of natural rubber samples from industries were analyzed: cup lumps rubber, Ribbed Smoke Sheet(RSS) and Standard Thai Rubber(STR) using headspace technique to collect the volatile mal-odor. The major characterization techniques for this study are gas chromatography(GC) and gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS). Fifty one compounds in the mal-odor were identified. The volatile mal-odor compounds found in natural rubber were aliphatic compounds, volatile fatty acid (VFA) and aromatic compounds. The major components of mal-odor discovered in all samples were ethylamine, pentanone, benzylhydrazine and volatile fatty acids such as acetic acid, propionic acid, isobutylric acid, butyric acid, isovaleric acid and valeric acid. Samples having the strongest mal-odor showed high amounts of these components. Unlike other samples, aromatic compounds were found as another major components of mal-odor in the smoke rubber samples. The odor-reducing substances used in this research were carbon black, chitosan, benzalkonium chloride, sodium dodecyl sulphate(SDS), cyclodextrin and zeolite13X. These substances were mixed with rubber samples (STR20 and Smoke5) in the ratio of 1.5 and 5.0 phr. by two-roll mill. GC analysis, olfactrometry test and mechanical test suggested that efficient odor-reducing substances were chitosan, zeolite13X and carbon black.

Program Petrochemistry and Polymer Science **Student's signature**.....
Field of study Petrochemistry and Polymer Science **Advisor's signature**.....
Academic year 2001 **Co-advisor's signature**.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Dr.Vipavee P. Hoven, my co-advisor, Prof. Dr.Yasuyuki Tanaka and Mrs.Umaporn Sukmung, for their kind supervision, in valuable guidance and generous encouragement throughout the course of this research. I am also sincerely grateful to the members of the thesis committee for their comments, suggestions and time to read the thesis.

Many thanks go to Miss Kanokwan Jumtee for her assistance and suggestion. The Analytical Chemistry Division, the Department of Science Service, the Rubber Research Institute of Thailand and the program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing research facilities throughout the research work. Special thanks are also expressed to National Science and Technology Development Agency, NSTDA for Local Graduate Scholarship to support my research and to the Tong-Thai Technical Rubber, Mitthai holding Co., Ltd, Teck Bee Hang Co., Ltd. for material supply.

I also would like to especially thank the following: Miss Pachareeya Suriyachai, Miss Chureephon Batiya, and my friends whose names are not mentioned here, but contributed their assistance, suggestions, advice concerning the experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, I would like to express my deep gratitude to my family for their care, love, inspiration, and endless encouragement throughout this entire study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT (in English)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... x

LIST OF FIGURES..... xii

ABBREVIATIONS..... xvi

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Statement of Problems..... 1

1.2 Objectives..... 2

1.3 Scope of the Investigation..... 3

CHAPTER II THEORYTICAL AND LITERATURE REVIEW

2.1 Progress Made In Developmment..... 4

2.2 Natural Rubber..... 6

2.2.1 The Chemical Formula of Natural Rubber..... 6

2.2.2 Composition of Natural Rubber..... 8

2.2.3 Particulate Composition..... 9

a. Rubber Particle.....

b. Lutoids.....

c. Frey-Wyssling Particles.....

2.2.4 Chemical Composition..... 10

a. Proteins.....

b. Lipids.....

c. Inositols and Carbohydrates.....

d. Inorganic Constituents.....

2.2.5 Physical Properties..... 13

2.3 The Process Used in Industry to Produce rubber..... 14

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (continued)

Page

2.3.1 Natural Rubber in Manufacturing..... 16
a. Smoke Sheet.....
b. Standard Thai Rubber.....
c. Lump and Scrap.....
2.4 Odor from Natural Product..... 19
2.5 Mal-odor Reduction Substances..... 21
2.5.1 Cyclodextrin..... 22
2.5.2 Carbon black..... 22
2.5.3 Chitosan..... 23
2.5.4 Zeolite 13X..... 24
2.5.5 Surfactants..... 24
2.6 Mal-odor from Natural Rubber..... 26

CHAPTER III EXPERIMENT

3.1 Materials..... 28
3.2 Chemicals..... 28
3.3 Instrument and Apparatus..... 29
3.4 Characterization of Mal-odor from Natural Rubber.....
3.4.1 Headspace Technique..... 30
3.4.2 Gas Chromatography..... 30
3.4.3 Gas Chromatography/Mass Spectrometry..... 31
3.5 Reduction of Mal-odor..... 31
3.6 Mechanical Testing..... 32
3.6.1 Tensile Stress-Strain Properties(ASTM D412 DIE C)..... 33
3.6.2 Hardness Properties (ASTM D2240)..... 34
3.6.3 Specific Gravity Properties (ISO 2781)..... 35
3.7 Olfactometry Testing..... 35

CONTENTS (continued)

Page

CHAPTER IV RESULT AND DICUSSION

4.1 Characterization of Mal-odor from Natural Rubber..... 36

4.2 Reduction of Mal-odor..... 60

4.3 Mechanical Properties Testing..... 72

CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION

5.1 Conclusion..... 81

5.2 Suggestion..... 82

REFERENCES..... 83

APPENDICES..... 87

APPENDIX A..... 88

APPENDIX B 95

APPENDIX C 99

VITA 106

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE Page

2.1 Typical composition of fresh *Hevea* latex..... 9

2.2 Lipid composition of *Hevea brasilliensis* latex of RRIM 501..... 12

2.3 Some physical properties of natural rubber..... 14

2.4 International natural rubber type and grade specification..... 17

2.5 Processing materials of STR grade..... 18

2.6 Analytical techniques for odor characterization..... 20

3.1 Compounding rubber formulas..... 33

4.1 The components of mal-odor from cup lumps as identified by GC-MS 39

4.2 The components of mal-odor from STR20 as identified by GC-MS..... 44

4.3 The components of the first group of peaks from natural rubber..... 47

4.4 The components of mal-odor from Smoke5 as identified by GC-MS..... 56

4.5 The components of mal-odor from natural rubber..... 58

4.6 Peak areas and their percentages of the volatile component from STR 20. Methyl valarate was added as an internal standard..... 64

4.7 Peak areas and their percentages of the volatile component from STR 20. Methyl valarate was added as an internal standard..... 65

4.8 The peak area of volatile mal-odor components from STR20 mixed with odor-reducing substances (retention time of 0.994)..... 67

LIST OF TABLES (continued)

TABLE Page

4.9 The peak area of volatile mal-odor components from STR20 mixed with odor-reducing substances (retention time of 6.426)..... 68

4.10 The peak area of volatile mal-odor components from Smoke5 mixed with odor-reducing substances (retention time of 0.928)..... 69

4.11 The peak area of volatile mal-odor components from Smoke5 mixed with odor-reducing substances (retention time of 6.426)..... 70

4.12 Ofactometry test of STR20 mixed with odor-reducing substances..... 71

4.13 Ofactometry test of Smoke5 mixed with odor-reducing substances..... 71

4.14 The standard formulas of compound rubber..... 72

4.15 The mechanical properties of compound rubber: STR20..... 73

4.16 The mechanical properties of compound rubber: Smoke5..... 77

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

2.1 Isoprene unit..... 7

2.2 Presumed structure of natural rubber..... 8

2.3 Stepwise production of natural rubber..... 15

2.4 Tapping process..... 16

2.5 Cyclodextrin cavity..... 22

2.6 Molecular structure of chitin and chitosan..... 23

2.7 The FAU structure of zeolite..... 24

3.1 Schematic diagram of tensile test specimen (Type IV)..... 34

4.1 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of cup lumps..... 38

4.2 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of cup lumps..... 38

4.3 The GC chromatogram of mixed standard volatile fatty acids..... 40

4.4 The GC/MS chromatogram of mixed standard volatile fatty acids..... 40

4.5 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of STR20... 43

4.6 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of STR20..... 43

4.7 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of liquid sample from cup lumps..... 45

4.8 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of DPNR..... 45

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE Page

4.9 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of DPRN 46

4.10 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of STR5L..... 46

4.11 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of STR5L..... 47

4.12 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of STR5..... 49

4.13 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of STR5..... 49

4.14 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of STR10. 50

4.15 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of STR10..... 50

4.16 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke1..... 51

4.17 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke1..... 52

4.18 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke2 52

4.19 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke2..... 53

4.20 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke3 53

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE Page

4.21 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke3..... 54

4.22 The GC chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke4..... 54

4.23 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke4..... 55

4.24 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke5..... 55

4.25 The GC/MS chromatogram of volatile mal-odor components of Smoke5..... 56

4.26 The quantity of odor components no.1-7 from STR5 as characterized by GC..... 61

4.27 The quantity of odor components no.8-14 from STR5 as characterized by GC..... 62

4.28 The quantity of odor components no.1-7 from Smoke3 as characterized by GC..... 62

4.29 The quantity of odor components no.8-14 from Smoke3 as characterized by GC..... 63

4.30 The quantity of mal-odor from STR20 mixed with odor-reducing substances as characterized by GC by comparing retention time of 0.994..... 66

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE Page

4.31 The quantity of mal-odor from STR20 mixed with odor-reducing substances as characterized by GC by comparing retention time of 6.426..... 67

4.32 The quantity of mal-odor from Smoke5 mixed with odor-reducing substances as characterized by GC by comparing retention time of 0.928..... 69

4.33 The quantity of mal-odor from Smoke5 mixed with odor-reducing substances as characterized by GC by comparing retention time of 6.426..... 70

4.34 The tensile stress of compounded rubber: STR20..... 74

4.35 The strain at max load of compounded rubber: STR20..... 74

4.36 The hardness of compounded rubber: STR20..... 75

4.37 The specific gravity of compounded rubber: STR20..... 75

4.38 The stress at 300% modulus of compounded rubber: STR20..... 76

4.39 The tensile stress of compounded rubber: Smoke5..... 77

4.40 The strain at max load of compounded rubber: Smoke5..... 78

4.41 The hardness of compounded rubber: Smoke5..... 78

4.42 The specific gravity of compounded rubber: Smoke5..... 79

4.43 The stress at 300% modulus of compounded rubber: Smoke..... 79

ABBREVIATIONS

NR	=	Natural rubber
GC	=	Gas chromatography
GC/MS	=	Gas chromatography/Mass spectrometry
ISO	=	International Standard Organization
ASTM	=	American Society for Testing and Materials
RNA	=	Ribose nucleic acid
RSS	=	Ribbed smoke sheet
STR	=	Standard Thai Rubber
USS	=	Unsmoked sheet
CDs	=	Cyclodextrins
CGTase	=	Cyclodextrin glycosyltransferase
SMR	=	Standard Malaysian rubber
DPNR	=	Deproteinized natural rubber
ZnO	=	Zinc oxide
TMTD	=	Tetramethyl thiuram disulphide
FID	=	Flame ionization detector
PEG	=	Polyethylene glycol
SDS	=	Sodium dodecyl sulphate
°C	=	Degree Celcius
MPa	=	Mega Pascal
mL	=	Milliliter
Sp.Gr.	=	Specific Gravity

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

phr	=	Part per hundred
Min	=	Minute
VFA	=	Volatile fatty acid
CB	=	Carbon black
g	=	gram.
Ref.	=	Reference

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย