

รายงานฉบับสมบูรณ์

เสนอ

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

โครงการวิจัยเรื่อง

การพัฒนา Controlled Release Fertiliser เตรียมโดย
Encapsulation ของสารใน Natural Rubber Latex

ทุนพัฒนานักวิจัย RSA/07/2538

โดย

รศ. ดร. ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

รายงานฉบับสมบูรณ์

เสนอ

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

โครงการวิจัยเรื่อง

การพัฒนา Controlled Release Fertiliser เตรียมโดย
Encapsulation ของสารใน Natural Rubber Latex

ทุนพัฒนานักวิจัย RSA/07/2538

โดย

รศ. ดร. ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยมหิดล

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย เรื่อง "การพัฒนา Controlled Release Fertiliser เตรียมโดย Encapsulation ของสารใน Natural Rubber Latex" ได้รับทุนพัฒนานักวิจัยปี 2538 และทุนเผยแพร่ผลงานในต่างประเทศปี 2540 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โดยได้รับทุนสนับสนุนสมบัติจาก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ

- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์ในการทำวิจัย
- ภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง centrifuge
- หน่วยวิจัย Biopolymer คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร ที่ให้ตัวอย่าง chitosan
- ศูนย์เครื่องมือรวม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง centrifuge และ electron microscopy
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง particle size analyser และ gel permeation chromatography (GPC)
- สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ (พปส.) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องฉายรังสีแกมมา (γ)

และขอขอบคุณนักศึกษาช่วยวิจัย

นางสาวชะวะนี	ศิริชัยวัฒน์
นางสาวสุภลักษณ์	จินดาประเสริฐ
นางสาวเพ็ญทิพย์	ธีระสุด
นางสาวชรัตน์	ดิยะพิบูลย์ไชยา
นางสาวจิตติพร	ทนันไชย
นางสาวจุฬามาศ	เลิศจิตติตระกูล

รศ. ดร. ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์
เมธีวิจัย สกว. รุ่นที่ 2
1 ตุลาคม 2541

บทคัดย่อ

แคปซูลของปุ๋ยยูเรียกับยางธรรมชาติที่เตรียมขึ้นโดยใช้น้ำยางลาเทกซ์โดยตรง แล้วหุ้มแคปซูลด้วยอัลจิเนต ทำให้ปริมาณของปุ๋ยยูเรียที่ออกมาจากแคปซูลน้อยลงและหมดภายในระยะเวลาที่นานขึ้น การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติที่ทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ทำให้ความสามารถของยางในการยึดติดกับปุ๋ยลดลงและปุ๋ยยูเรียจะออกมากกว่าเมื่อใช้ยางที่ไม่ได้วัลคาไนซ์ ผลการทดลองสอดคล้องกับโครงสร้างพื้นฐานที่ศึกษาภายใต้กล้องไมโครสโคป นอกจากนี้พบว่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงอัลจิเนต ปริมาณของปุ๋ยยูเรียที่ใส่ในแคปซูล และการใช้สารเติมแต่ง ได้แก่ สารลดแรงตึงผิว และไคโตแซน มีผลต่ออัตราการปลดปล่อยของปุ๋ยยูเรีย

Abstract

A urea/ natural rubber (NR) capsule providing long duration–slow release of urea was successfully prepared by a direct use of NR latex for urea encapsulation followed by coating the capsule with alginate. The phase separation between the NR capsule matrix and the urea took place when the rubber was vulcanised and, consequently, the urea release was higher than that from the non–crosslinked NR in which urea particles were captured. The result agreed well with the capsule morphology studied under microscopy. Moreover, the crosslink density of alginate, initial urea concentration and additives, *i.e.*, surfactants and chitosan, were found to have significant influence on the release of urea from the capsule.

สารบัญ

หน้า

I. บทนำ	1
I.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
I.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
I.3 ระเบียบวิธีวิจัย	2
II วิธีการทดลอง	3
II.1 ศึกษาสมบัติเบื้องต้นของน้ำยางธรรมชาติ	3
1.1) วัดปริมาณ total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC)	3
1.2) particle size measurement	3
II.2 ศึกษาผลของ surfactants ประเภทต่างๆ ต่อความเสถียรของน้ำยาง	3
II.3 วิธีเตรียม controlled release fertiliser โดยใช้ยางแห้ง	4
II.4 วิธี encapsulation urea ในยางธรรมชาติ โดยใช้น้ำยาง latex	6
II.5 วัดปริมาณ urea release	6
II.6 crosslinking ของ NR latex	6
6.1) vulcanisation methods	7
6.1.1 sulphur prevulcanised NR latex	7
6.1.2 peroxide prevulcanised NR latex	7
6.1.3 γ -radiation vulcanised NR (RVNR) latex	8
6.2) surface characterisation ของ crosslinked NR latex โดยเทคนิค phase transfer	8
6.3) encapsulation urea โดยใช้ crosslinked NR latex	9
II.7 coating urea/ NR capsule	9
7.1) เตรียม calcium alginate beads ที่มี crosslink density ต่างๆ	9
7.1.1 effect ของ immersion time	9
7.1.2 effect ของ ความเข้มข้นของสารละลาย calcium chloride	10
7.2) coating urea/ NR capsule ด้วย calcium alginate	10

II.8 ปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อ urea release จาก urea/ NR capsule	10
8.1) concentration ของ initial urea ที่ใช้	10
8.2) การเติม surfactant	10
8.3) การใช้ filler (chitosan)	11
8.3.1 chitosan characterisation	11
8.3.2 การใช้ chitosan ใน capsule preparation	11
II.9 ศึกษา morphology ของ capsule	11
9.1) optical microscopy (OM)	11
9.2) scanning electron microscopy (SEM)	11
III ผลการทดลองและวิจารณ์	12
III.1 สมบัติเบื้องต้นของน้ำยางธรรมชาติ	12
3.1) total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC)	12
3.2) particle size distribution	12
III.2 ผลของ surfactants ต่อความเสถียรของน้ำยางข้น	13
III.3 ผลเมื่อใช้ยางแห้งในการเตรียม controlled release urea	15
III.4 ผลการ encapsulate urea ด้วยน้ำยาง latex	18
III.5 ผลของ crosslinking ของ NR latex ที่ใช้ encapsulate urea	19
5.1) ผลของ sulphur prevulcanised NR latex	19
5.2) ผลของ non-sulphur prevulcanised NR latex	23
III.6 ผลของ coating ของ urea/ NR capsule	26
6.1) ผลการศึกษา crosslink alginate beads	27
6.2) ผลของ crosslink density ของ alginate ที่ coat บน urea/ NR capsule	29
III.7 ผลของปัจจัยอื่นๆที่มีต่อ urea release จาก urea/ NR capsule	35
7.1) ผลของ concentration ของ initial urea	35
7.2) ผลการเติม surfactants	36
7.3) ผลของ filler (chitosan)	37
เอกสารอ้างอิง	41
Output ที่ได้	44
ภาคผนวก	47

สารบัญตารางและรูป

หน้า

ตาราง 2.1	สูตรที่ใช้ compound ยางโดยวิธี split feeding	5
ตาราง 2.2	สูตรที่ใช้ compound ยางเพื่อผสม urea โดยวิธี sandwich	5
ตาราง 2.3	สูตรที่ใช้เตรียม sulphur prevulcanised NR latex	7
ตาราง 2.4	Irradiation conditions ที่ใช้เตรียม γ -radiation vulcanised NR (RVNR) latex	8
ตาราง 3.1	%TSC และ %DRC ของ HA concentrated NR latex	12
ตาราง 3.2	ปริมาณ urea loss ใน สารละลาย CaCl_2 ใน gelling step	32
ตาราง 3.3	% water uptake ของ pure chitosan, chitosan ผสม NR และ clay	37
รูป 3.1	SEM micrographs ของ surface ของ urea/ compounded NR solid ก่อน release	16
รูป 3.2	SEM micrographs ของ cross-section ของ urea/ compounded NR solid	17
รูป 3.3	optical micrograph ของ urea/ NR capsule (urea 100phr)	19
รูป 3.4	SEM micrographs ของ urea/ non-crosslinked NR capsule	21
รูป 3.5	SEM micrographs ของ urea/ S-prevulcanised NR capsule	22
รูป 3.6	TEM แสดง morphology ของ polystyrene (PS) ที่มี RVNR particles (14kGy) หลังจากใช้ phase transfer/ bulk polymerisation	24
รูป 3.7	calcium alginate beads ก่อนทำให้แห้ง (ใช้ 2% CaCl_2 immersion time 10s)	27
รูป 3.8	coated urea/ NR capsules เมื่อใช้ 4% sodium alginate 2% CaCl_2 , immersion time 10s a) ก่อน release b) หลัง release 3 วัน	33
รูป 3.9	coated urea/ NR capsules เมื่อใช้ 4% sodium alginate immersion time 10s a) 4% CaCl_2 b) 6% CaCl_2	34

สารบัญกราฟ

หน้า

กราฟ 3.1	particle size distribution ของ NR latex (ชุดที่ 2)	13
กราฟ 3.2	ผลของความเข้มข้นของ anionic surfactant (SDS) ต่อค่า MST ของ HA concentrated NR latex	14
กราฟ 3.3	ผลของความเข้มข้นของ non-ionic surfactant (synperonic F68) ต่อค่า MST ของ concentrated NR latex	14
กราฟ 3.4	ปริมาณ urea release ในน้ำ เมื่อใช้ยางแห้ง compound โดยวิธี split feeding (ข้อ II.3)	15
กราฟ 3.5	ปริมาณของ urea ที่ release จาก uncoated capsule ที่เตรียมจาก sulphur prevulcanised NR latex เปรียบเทียบกับเมื่อใช้ non-crosslinked latex	20
กราฟ 3.6	ปริมาณ urea ที่ release จาก uncoated capsule ของ urea/ RVNR latex	25
กราฟ 3.7	ปริมาณ urea release จาก urea/ non-crosslinked NR capsule ที่ coat โดยใช้ sodium alginate ความเข้มข้นต่างๆ (1-4%) เปรียบเทียบกับ uncoated capsule (0%)	26
กราฟ 3.8	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ของ alginate beads ต่อ %swelling ของ beads (immersion time 10s)	28
กราฟ 3.9	ผลของ immersion time ของ alginate beads ในสารละลาย 2% CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ต่อ %swelling ของ beads	29
กราฟ 3.10	ผลของความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ของ sodium alginate ที่ coat บน urea/ NR capsules ต่อปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule ในระยะเวลาต่างๆ (immersion time 10s)	30
กราฟ 3.11	ผลของ immersion time ในสารละลาย 2% CaCl_2 ของ coated urea/ NR capsule ต่อปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule ในระยะเวลาต่างๆ	31
กราฟ 3.12	ผลของความเข้มข้นของ initial urea ที่เติมลงใน non-crosslinked NR latex เพื่อเตรียม coated urea/ NR capsule (4% sodium alginate 2% CaCl_2 , immersion time 3min)	35

กราฟ 3.13	ผลการเติม anionic (SDS) และ cationic (DAB) surfactants ลงไปใน HA concentrated NR latex แล้วนำไปเตรียม coated urea/ NR capsule (4% sodium alginate, 2% CaCl_2 , immersion time 10s)	36
กราฟ 3.14 :	ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 1 (ใส่ chitosan powder ลงใน NR latex matrix)	38
กราฟ 3.15	ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 2 (ใส่ chitosan powder ลงใน acetic acid แล้วใช้เป็น precipitating agent)	39
กราฟ 3.16	ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 3 (ใส่ chitosan powder เป็น hardening agent)	39
กราฟ 3.17	ผลของ pH ของ hardening agent ที่มี chitosan และ CaCl_2 ละลายใน acetic acid (วิธีที่ 3) ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule	40

สัญลักษณ์และคำย่อ

NR	natural rubber
HA	high ammonia
RVNR	γ -radiation vulcanised NR
%TSC	total solid content
%DRC	dry rubber content
MST	mechanical stability time
SDS	sodium dodecyl sulphate
DAB	dodecyltrimethylammonium bromide
BHAC	benzyltrimethylhexadecylammonium chloride
phr	parts per hundred of rubber
DMAB	<i>p</i> -dimethylaminobenzaldehyde
ZnO	zinc oxide
TMTD	tetramethyl thiouram disulphide
MBT	2-mercaptobenzothiazol
S	sulphur
<i>t</i> -BHP	<i>t</i> -butylhydroperoxide
OM	optical microscopy
SEM	scanning electron microscopy
TEM	transmission electron microscopy
CTC	critical transfer concentration
PS	polystyrene

I บทนำ

โครงการวิจัยนี้ต้องการ encapsulate urea fertiliser ในยางธรรมชาติ ด้วยวิธีที่สามารถใช้อย่างในรูปของน้ำยาง latex โดยตรง โดยศึกษาหาวิธีเตรียม capsule ของยางธรรมชาติที่หุ้ม urea ไว้ ตลอดจนปัจจัยต่างๆที่มีผลต่ออัตราการ release ของ urea fertiliser ออกจาก capsule และ morphology ของ capsule ที่เตรียมได้ เพื่อให้สามารถควบคุมปริมาณการ release ของ fertiliser ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่ประเทศไทยส่งออกเป็นอันดับ 1 ของโลก เนื่องจากเป็น polymer ที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีจึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆได้ ปัญหาหลักที่พบในการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมน้ำยางและผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง ได้แก่ ความไม่สม่ำเสมอของคุณภาพ เพราะขาดความรู้ความเข้าใจอย่างดีเกี่ยวกับโครงสร้างพื้นฐาน ส่วนประกอบที่แน่นอนของน้ำยาง ปัจจุบันวิธีการที่ใช้วัดคุณภาพของน้ำยางก็ยังไม่ดีพอ และไม่เพียงพอที่จะสามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ กลุ่มผู้วิจัยได้นำเทคนิค phase transfer (1-3) ซึ่งเคยใช้ได้ดีในการศึกษาประจุที่ผิวของอนุภาคของ synthetic polymer latex มาประยุกต์ใช้กับน้ำยางธรรมชาติของไทย ซึ่งมีหลายพันธุ์และคุณสมบัติจะแตกต่างกันไปในแต่ละฤดูกาล เทคนิคนี้ควรช่วยให้สามารถเข้าใจถึงโครงสร้างพื้นฐานที่ผิวของอนุภาคยางซึ่งซับซ้อนได้ดีขึ้น อาจจะทำให้สามารถควบคุมตัวแปรต่างๆได้ถูกต้อง ซึ่งจะช่วยให้สามารถใช้ยางในกระบวนการต่างๆต่อไปอย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากต้องแก้ปัญหาเพื่อปรับปรุงความสม่ำเสมอของคุณภาพของน้ำยางธรรมชาติแล้ว การพัฒนาการใช้ยางธรรมชาติให้กว้างขึ้นโดยหา application ใหม่ๆ เพื่อขยายการใช้ยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบให้มากขึ้นก็เป็นสิ่งจำเป็น จากคุณสมบัติที่เสื่อมสภาพได้เองในธรรมชาติของยางซึ่งเร่งได้โดย bacteria และ fungi บางชนิดในดิน จึงมีผู้ศึกษานำยางธรรมชาติมาใช้ประโยชน์ในการเกษตร โดยนำยางแห้งมาผสมกับ nitrogen fertiliser ด้วยวิธีการผสมยางที่ใช้กันอยู่ทั่วไป ได้แก่ 2-roll mill (4-8) เพื่อให้ fertiliser ค่อยๆ release ออกมาจากของผสมที่เตรียมขึ้น ซึ่งทำให้การใช้ fertiliser มีประสิทธิภาพดีขึ้น และสามารถลดปัญหาการมี fertiliser ตกค้างในน้ำและในดินมากเกินไปได้ สำหรับโครงการวิจัยนี้ ต้องการใช้อย่างธรรมชาติที่อยู่ในรูปของน้ำยาง latex ซึ่งเป็นสภาพที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติของยางมาหุ้ม urea ไว้ ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็น capsule ซึ่งคาดว่าจะมีรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้ รวมทั้งควรทำให้สามารถควบคุมการ release ของ urea ได้อย่างมีประสิทธิภาพดีขึ้นกว่าการผสมในรูปของยางแห้งซึ่งได้ product เป็นแผ่น

I.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานที่ผิวของอนุภาคน้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex; NR latex) เพื่อให้สามารถเข้าใจปัจจัยที่ควบคุม stability ของน้ำยาง
- 2.2 ศึกษาการเตรียม controlled release fertiliser ในยางธรรมชาติที่เป็นยางแห้ง โดยใช้ conventional method ทำการทดสอบสมบัติเบื้องต้นและเปรียบเทียบผล
- 2.3 ศึกษาวิธีการ encapsulation ของ fertiliser ได้แก่ fertiliser ที่ห่อหุ้มด้วยยางธรรมชาติ โดยใช้น้ำยาง latex โดยตรง เพื่อให้สามารถควบคุมการ release ของสารดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

I.3 ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ศึกษาสมบัติเบื้องต้นของน้ำยางธรรมชาติ ได้แก่ total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC) และ particle size
- 3.2 ศึกษาข้อมูลของผลของ surfactants ประเภทต่างๆ ต่อ stability ของน้ำยางข้น
- 3.3 ศึกษาเพื่อพัฒนาการใช้เทคนิค phase transfer กับน้ำยางธรรมชาติ เพื่อให้เข้าใจสมบัติที่ผิวของอนุภาคน้ำยางดีขึ้น
- 3.4 ผสม urea กับยางแห้งแบบ conventional method โดยใช้ two roll mill และวัดอัตราการ release ของ fertiliser
- 3.5 ศึกษาหาวิธีการ encapsulate urea fertiliser ในยางธรรมชาติ โดยต้องการใช้น้ำยางธรรมชาติในรูปของน้ำยาง latex
- 3.6 ศึกษา morphology ของ capsule ที่เตรียมขึ้น โดยใช้ microscopic method
- 3.7 ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการ release ของ urea จาก capsule ได้แก่
 - ผลการ crosslink ของ NR latex ทั้ง sulphur, peroxide และ γ -radiation vulcanisation systems
 - ผลการใช้ alginate เป็น coating agent ของ urea/ NR capsule ต่อการ release ของ urea จาก capsule
 - ผลของ initial urea concentration ใน capsule ต่อการ release ของ urea
 - ผลของ surfactant และ filler ได้แก่ chitosan ที่ใช้ในการเตรียม capsule

II วิธีการทดลอง

II.1 ศึกษาสมบัติเบื้องต้นของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยเป็นน้ำยางข้น (concentrated NR latex) ชนิด high ammonia (HA) มี 2 ชุด

ชุดที่ 1	ซื้อจาก บริษัทไทยรับเบอร์ แอนด์ ลาเทกซ์ จ. ระยอง	เมื่อ June 1995
ชุดที่ 2	ซื้อจาก บริษัทระยองบางกอกรับเบอร์ จ. ระยอง	เมื่อ July 1996

1.1) วัดปริมาณ total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC)

นำน้ำยางแต่ละชุดมาหาปริมาณ total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC) ซึ่งเป็นสมบัติพื้นฐานของน้ำยางธรรมชาติ ตามวิธีที่ระบุใน ASTM D1076-88

%TSC หมายถึง ปริมาณของแข็งทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำยางหลังจากระเหยน้ำออก ซึ่งประกอบด้วย rubber และ non-rubber substances ได้แก่ proteins lipids carbohydrates และ inorganic salts

%DRC หมายถึง ปริมาณ rubber ที่มีอยู่ในน้ำยาง หลังจากที่ได้ตกตะกอนน้ำยางด้วย 5% acetic acid

1.2) particle size measurement

วัด particle size ของ NR latex ชุดที่ 2 โดยใช้เครื่อง Mastersizer S (Malvern) ซึ่งอาศัยหลักการ light diffusion และ diffraction

II.2 ศึกษาผลของ surfactants ประเภทต่างๆ ต่อความเสถียรของน้ำยาง

วัด mechanical stability time (MST) ของน้ำยางธรรมชาติ ชุดที่ 1 ตามวิธีที่ระบุใน ASTM D1076-88

เติมสารละลาย anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate; SDS) หรือ non-ionic surfactant (polyethylene oxide -b- polypropylene oxide -b- polyethylene oxide; synperonic F68) ความเข้มข้นต่างๆลงในน้ำยางธรรมชาติ แล้ววัดค่า MST

II.3 วิธีเตรียม controlled release fertiliser โดยใช้ยางแห้ง

เตรียมแผ่นยางแห้งโดย cast น้ำยางชั้นบน glass plate ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำยางแห้งไปผสมกับ urea โดยใช้ conventional method ของการผสมยางแห้งด้วย two roll mill

วิธี split feeding

- masticate ยางแห้ง 150g ที่ $\sim 55^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 นาที แล้วแบ่งยางที่ masticate แล้วเอาไว้ 50g
- ผสม urea powder และสารเคมี (ตามสูตรในตาราง 2.1) กับยางที่ masticate แล้ว 100g บดให้เข้ากัน แล้วจึงผสมยางที่แบ่งเอาไว้ 50g บดต่อไป (สูตร A ไม่ใส่ wax, สูตร B ใส่ wax) จากนั้นทิ้งไว้ 24h ก่อนจะนำไป compression ที่ $150\text{g}/\text{cm}^2$ 90°C 20 min
- ตัด sample ออกเป็นชิ้นเล็กๆ (1g) นำไปแช่น้ำ 50ml แล้วนำไปวัดปริมาณ urea release ในน้ำ โดยวิธี DMAB ในข้อ II.5

วิธี sandwich

- ทำการ compound ยาง โดย masticate ยางแห้งที่ $\sim 55^{\circ}\text{C}$ แล้วจึงเติมสารเคมี ดังสูตรในตาราง 2.2 ตามลำดับ
- จากนั้นแบ่งยางที่ compound แล้ว ออกเป็น 2 ส่วน ทำเป็นแผ่นวางใส่ใน แม่พิมพ์ แล้วโรย urea powder ลงระหว่างยางทั้ง 2 แผ่น นำไป compression ที่ 90°C เป็นเวลา 20min ทำการทดลองเปรียบเทียบกับเมื่อใช้แผ่นยางแห้งที่ไม่ได้ compound
- นำแผ่น urea/ NR มาตัดออกเป็นชิ้นเล็กๆนำไปแช่น้ำเพื่อวัดปริมาณ urea release

ตาราง 2.1 : สูตรที่ใช้ compound ยางโดยวิธี split feeding (4)

	phr (parts per hundred of rubber)
ยางแห้ง	100
urea	150
ZnO (zinc oxide)	3
stearic acid	1.5
TMTD (tetramethyl thiouram disulphide)	0.25
MBT (2-mercaptobenzothiozol)	0.5
S (sulphur)	15
wax*	8
ยางแห้ง (sealant)	50

(*สูตร A ไม่ใส่ wax, สูตร B ใส่ wax)

ตาราง 2.2 : สูตรที่ใช้ compound ยางเพื่อผสม urea โดยวิธี sandwich

	phr
ยางแห้ง	200
ZnO	6
stearic acid	3
TMTD	0.5
MBT	1
S	30

II.4 วิธี encapsulation urea ในยางธรรมชาติ โดยใช้ยาง latex

(acid precipitation method)

- ผสม urea powder 100phr (parts per hundred of rubber) กับ concentrated NR latex ใน beaker คนด้วย magnetic stirrer
- หยดของผสม urea/ NR latex ลงใน 90% acetic acid โดยใช้ capillary tube
- คีบ capsule ที่ได้ออกมา rinse กรดออกโดยจุ่มลงใน beaker ที่บรรจุน้ำกลั่น
- dry capsule ใน oven ที่ 50 °C ก่อนนำไปแช่ในน้ำกลั่นเพื่อวัด urea release

II.5 วัดปริมาณ urea release

(DMAB method) (9)

- แช่ dry urea/ NR capsule (1g) ในน้ำกลั่น (50ml) ในขวดที่มีฝาปิด
- เตรียมสารละลาย indicator โดยละลาย *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) (16g) ใน 95% ethanol (1L) แล้วจึงเติม concentrated hydrochloric acid (HCl) (100ml) เก็บไว้ใช้ได้ ภายใน 1 เดือน
- pipette น้ำที่แช่ capsule (5ml) เติมสารละลาย DMAB (5ml) ทิ้งไว้ 10 นาที แล้วนำไปวัด absorbance โดยใช้ UV/Visible Spectrophotometric (Jasco UVIDEC-650 Spectrophotometer) ที่ λ 440nm ปริมาณ urea release หาได้จาก calibration curve
- กรอง capsule ด้วยตะแกรง แล้วเปลี่ยนน้ำกลั่นที่แช่ capsule ใหม่ วัด urea release ในวันต่อมา จนกระทั่งอ่านค่า absorbance ไม่ได้
- plot กราฟ ของ cumulative urea release กับระยะเวลาที่แช่ capsule ในน้ำ

II.6 crosslinking ของ NR latex

ทำการศึกษาการ crosslink ของ NR latex แบบต่างๆ โดยใช้ sulphur, peroxide และ γ -radiation vulcanisation systems เพื่อนำ latex เหล่านี้ไป encapsulate urea ต่อไป

6.1) vulcanisation methods

6.1.1 *sulphur prevulcanised NR latex*

- นำ vulcanising agents ในตาราง 2.3 ซึ่งอยู่ในลักษณะเป็น powder มาเตรียมเป็น 50% dispersion ในน้ำ บดโดยใช้ ball mill จนกระทั่งได้ particle ที่เล็กประมาณ 5 μ m
- ผสม ingredients ที่บดแล้วกับน้ำยาง latex (ตามสูตรในตาราง 2.3) ทำการ reflux ที่ 60 °C เป็นเวลา 6h
- แบ่ง sulphur prevulcanised NR latex ที่เตรียมขึ้น มา cast เป็น dry film บน glass plate ที่ room temperature ตัด film เป็นชิ้นเล็กๆ นำไปแช่ใน toluene จนถึง equilibrium swelling แล้วเปรียบเทียบกับน้ำหนักก่อน/ หลัง swell จะได้ %swelling ซึ่งแปรผกผันกับ degree of crosslink (10)

ตาราง 2.3 : สูตรที่ใช้เตรียม sulphur prevulcanised NR latex (10, 11)

	phr
NR latex (60% DRC)	167
vulcanising agents (50% dispersion)	
- S	2
- ZnO	0.4
- ZDEC	4

6.1.2 *peroxide prevulcanised NR latex* (10, 12)

- ผสม 70% *t*-butylhydroperoxide (*t*-BHP) (5.6×10^{-5} mol/g rubber) กับ สารละลาย 1% non-ionic surfactant (synperonic F68) (1g) ค่อยๆเติม emulsion นี้ ลงใน HA concentrated NR latex (167g)

- เติม fructose (1phr) ลงใน mixture แล้วทิ้งให้เกิด reaction ที่ 60°C 3h
- วัด %swelling ของ dry film ที่ cast ได้จาก latex นี้ แบบเดียวกับข้อ II.6.1.1 (10)

6.1.3 γ -radiation vulcanised NR (RVNR) latex

นำ HA concentrated NR latex ไป irradiate ด้วย γ -ray จาก ^{60}Co source (Gammacell 220) ที่สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ (พปส.) โดยใช้ irradiation conditions ที่แสดงในตาราง 2.4 และหา degree of crosslink ของยางแห้ง โดย swelling method (13)

ตาราง 2.4 : Irradiation conditions ที่ใช้เตรียม γ -radiation vulcanised NR (RVNR) latex

NR latex	Concentrated HA
Radiation source	^{60}Co , 3.6×10^{14} Bq
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25
Dose rate (kGy h^{-1})	6.2
Total dose (kGy)	4, 14, 22
Sensitizers	a) <i>n</i> -butyl acrylate 5phr b) CCl_4 0.5phr

6.2) surface characterisation ของ crosslinked NR latex โดยเทคนิค phase transfer

นำเทคนิค phase transfer มาใช้ศึกษาเพื่อเปรียบเทียบสมบัติที่ผิวของอนุภาคยางที่ crosslink ด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ sulphur, peroxide และ γ -radiation systems

- ผสม 6%TSC prevulcanised NR latex (15g) น้ำกลั่น (45g) และ styrene monomer (30g) ใน flask

- นำไป titrate ด้วย aqueous solution ของ 0.012M benzyldimethylhexadecyl-ammonium chloride (BHAC) จนถึง end point ซึ่งจะเห็น aqueous phase ในชั้นล่างเปลี่ยนจากสีขาวขุ่นเป็นใส

6.3) encapsulation urea โดยใช้ crosslinked NR latex

ทำตามวิธีในข้อ II.4

II.7 coating urea/ NR capsule

ทำการศึกษาเพื่อนำ calcium alginate มาใช้เป็น coating agent ของ urea/ NR capsule

7.1) เตรียม calcium alginate beads ที่มี crosslink density ต่างๆ

7.1.1 effect ของ immersion time

- หยด aqueous solution ของ 4% sodium alginate ลงใน aqueous solution ของ 2% calcium chloride (CaCl_2) แล้วทิ้งให้ beads อยู่ในสารละลาย CaCl_2 เป็นเวลา 10s, 5, 10, 15 หรือ 30min
- rinse calcium alginate beads ที่ได้ด้วยน้ำกลั่น ก่อนจะ dry ที่ 60°C 48h
- วัด degree of crosslinking ของ beads โดยชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของ dry beads (ประมาณ 0.5g) แล้วแช่ beads ในน้ำกลั่น 50 ml จากนั้นในแต่ละวันจะกรอง swollen beads ด้วยตะแกรง ชับน้ำที่ติดที่ผิวด้วยกระดาษกรอง แล้วชั่งน้ำหนักที่แน่นอนไว้ ก่อนจะแช่ในน้ำกลั่นที่เปลี่ยนใหม่ ทำซ้ำจนกระทั่ง swollen beads แยกออกหรือจนกระทั่งมีน้ำหนักคงที่ คำนวณหา %swelling จาก

$$\% \text{swelling} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

W_0 : น้ำหนักที่แน่นอนของ dry beads ก่อน swell

W : น้ำหนักของ swollen beads ก่อนจะแยกออกหรือเมื่อมีน้ำหนักคงที่

7.1.2 effect ของ ความเข้มข้นของสารละลาย calcium chloride

- หยด aqueous solution ของ 4% sodium alginate ลงใน aqueous solution ของ CaCl_2 ที่ความเข้มข้น 2, 4, 6, 8, 9, 12 หรือ 18% โดยให้มี immersion time 10s
- ทำตามขั้นตอนใน II.7.1.1

7.2) coating urea/ NR capsule ด้วย calcium alginate

- เตรียม urea/ NR capsule ตามวิธีข้อ II.4
- จุ่ม wet capsule ลงใน petridish ที่มี aqueous solution ของ sodium alginate แล้วคีบ capsule ดังกล่าว จุ่มลงใน aqueous solution ของ CaCl_2 (ในการทดลอง ได้ศึกษา effect of immersion time และความเข้มข้นของ CaCl_2 เช่นเดียวกับ II.7.1)
- rinse coated capsule ที่ได้ด้วยน้ำกลั่น ก่อนจะ dry
- วัด urea release ในน้ำกลั่น ตามวิธีข้อ II.5

II.8 ปัจจัยอื่นๆที่มีผลต่อ urea release จาก urea/ NR capsule

8.1) concentration ของ initial urea ที่ใช้

- เตรียม urea/ NR capsule ตามวิธีข้อ II.4 โดยใช้ urea 25, 50, 75 และ 100phr ผสมกับ HA concentrated NR latex
- เตรียม coated capsule โดยใช้ 4% sodium alginate และ 2% CaCl_2 (immersion time 3min) ทำตามข้อ II.7.2

8.2) การเติม surfactant

- เติม 1ml ของ 5% aqueous solution ของ sodium dodecyl sulphate (SDS) หรือ 2% aqueous solution ของ dodecyltrimethylammonium bromide (DAB) ลงใน HA concentrated NR latex (167g) คนเบาๆ 3h
- เตรียม coated urea/ NR capsule ตามวิธีข้อ II.7.2

8.3) การใช้ filler (chitosan)

8.3.1 *chitosan characterisation*

- บด chitosan (tiny thin film) ที่ได้รับจากหน่วยวิจัย Biopolymer มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร ออกเป็น powder โดยใช้ grinder (Kenwood CG 100) แล้วร่อนผ่าน sieve (Prufsieb JEL 2, no. 0.025)
- ทำการ characterise chitosan powder โดยวัด viscosity average molecular weight, %N-acetyl และ %water uptake

8.3.2 *การใช้ chitosan ใน capsule preparation*

เตรียม coated urea/ NR capsule ตามวิธีข้อ II.7.2 โดยได้นำ chitosan powder มาใช้ในการเตรียม capsule 3 วิธี ได้แก่

- วิธีที่ 1 ผสม chitosan powder (0.5phr) กับ NR latex เป็น matrix แล้วผสมกับ urea powder (100g) ก่อนจะ drop mixture ลงใน acid และ coat ด้วย alginate
- วิธีที่ 2 เติม chitosan powder (0.5g) ลงใน 90% acetic acid (100ml) โดยตรง แล้วใช้ solution นี้เป็น precipitating agent ของ coated urea/ NR capsule
- วิธีที่ 3 ละลาย chitosan powder (0.5g) ใน 1% acetic acid (100ml) แล้วเติม CaCl_2 (2g) ลงใน solution และใช้เป็น hardening agent ของ sodium alginate (coating agent ของ urea/ NR capsule) ☞

ในวิธีที่ 3 ได้ศึกษา effect ของ pH โดยปรับให้ pH ของ hardening agent เป็น 2.03, 5.41 หรือ 6.80 โดยเติม 1M HCl หรือ 2M NaOH

II.9 **ศึกษา morphology ของ capsule**

9.1) optical microscopy (OM)

ใช้ Olympus SZ-ST microscope กำลังขยาย 200x

9.2) scanning electron microscopy (SEM)

ใช้ Hitachi S-5600 scanning electron microscopy

III ผลการทดลองและวิจารณ์

III.1 สมบัติเบื้องต้นของน้ำยางธรรมชาติ

3.1) total solid content (%TSC) และ dry rubber content (%DRC)

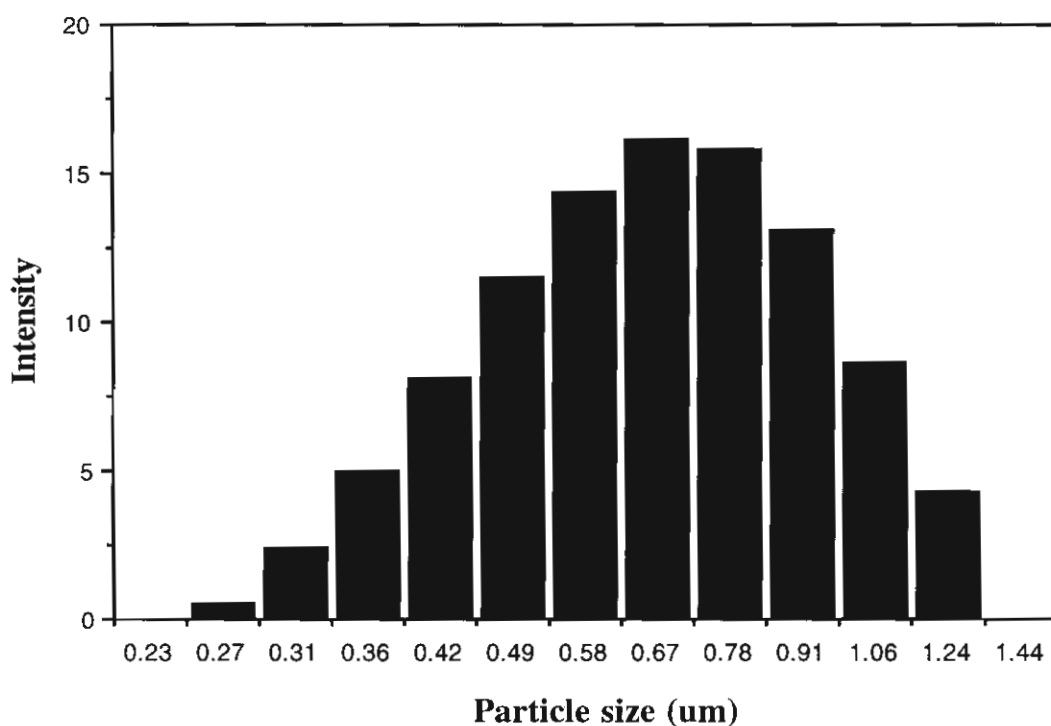
ค่า %TSC และ %DRC ของ HA concentrated NR latex ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตาราง 3.1 พบว่าค่า %TSC มากกว่า %DRC ประมาณ 1-2% ซึ่งบ่งถึงปริมาณของ non-rubber substances ที่มีใน NR latex (15)

ตาราง 3.1 : %TSC และ %DRC ของ HA concentrated NR latex

NR latex	%TSC	%DRC
ชุดที่ 1	61.1 ± 0.1	59.9 ± 0.1
ชุดที่ 2	61.3 ± 0.1	60.3 ± 0.5

3.2) particle size distribution

ผลจาก particle size analysis (โดยใช้ Mastersizer S) ของ NR latex (ชุดที่ 2) แสดงดังกราฟ 3.1 ซึ่งผลจากกราฟแสดงว่า NR latex particles มี particle size distribution ที่ broad (polydisperse) มีขนาดตั้งแต่ 0.2 ถึง $1.3\mu\text{m}$ โดยมี average particle size $0.75\mu\text{m}$ ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับที่ระบุไว้ใน literature (14, 15)

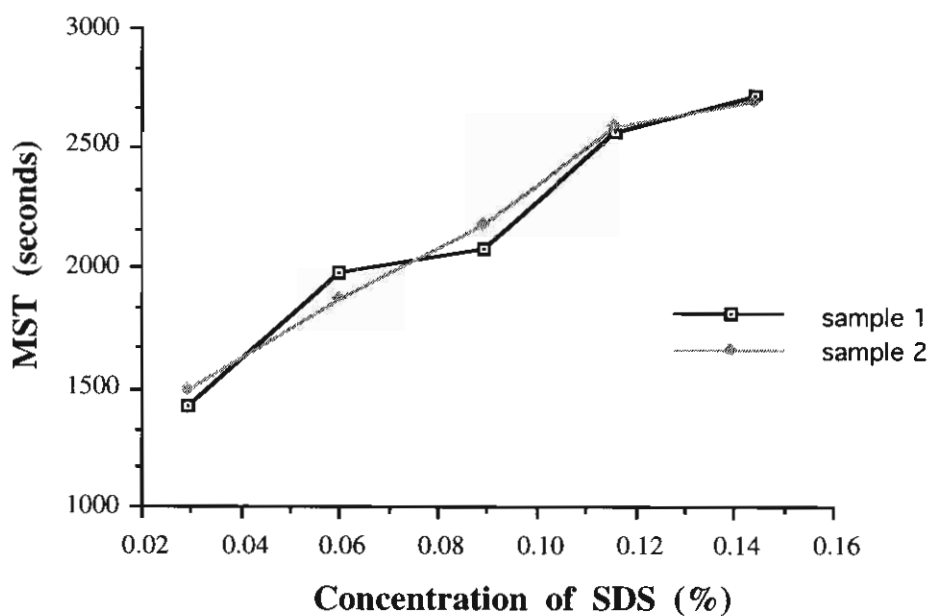


กราฟ 3.1 : particle size distribution ของ NR latex (ชุดที่ 2)

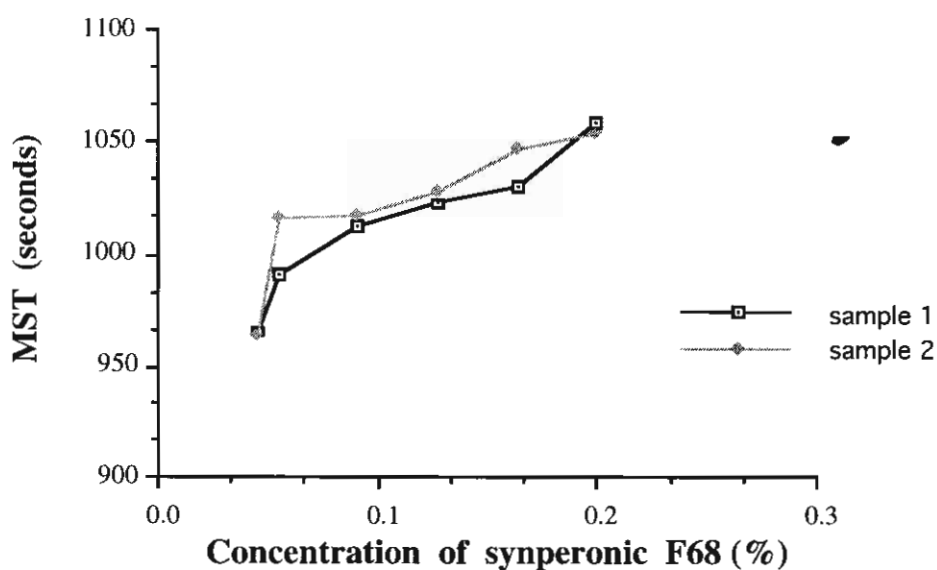
III.2 ผลของ surfactants ต่อความเสถียรของน้ำยางข้น (16)

ผลของความเข้มข้นของ anionic surfactant (SDS) และ non-ionic surfactant (synperonic F68) ต่อค่า MST ของ HA concentrated NR latex (ชุดที่ 1) แสดงดังกราฟ 3.2 และ 3.3

จากกราฟจะเห็นได้ว่าคุณค่า MST ของน้ำยางเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ surfactants เพิ่มขึ้น อาจกล่าวได้ว่า molecules ของ surfactants ทั้ง 2 ชนิด สามารถไป adsorb ที่ surface ของ NR latex particles ได้ โดยที่ adsorbed SDS จะมีผลต่อการเพิ่ม electrostatic stabilisation ในขณะที่ synperonic F68 จะทำให้เกิด steric stabilisation บน NR latex particles



กราฟ 3.2 : ผลของความเข้มข้นของ anionic surfactant (SDS) ต่อค่า MST ของ HA concentrated NR latex



กราฟ 3.3 : ผลของความเข้มข้นของ non-ionic surfactant (synperonic F68) ต่อค่า MST ของ concentrated NR latex

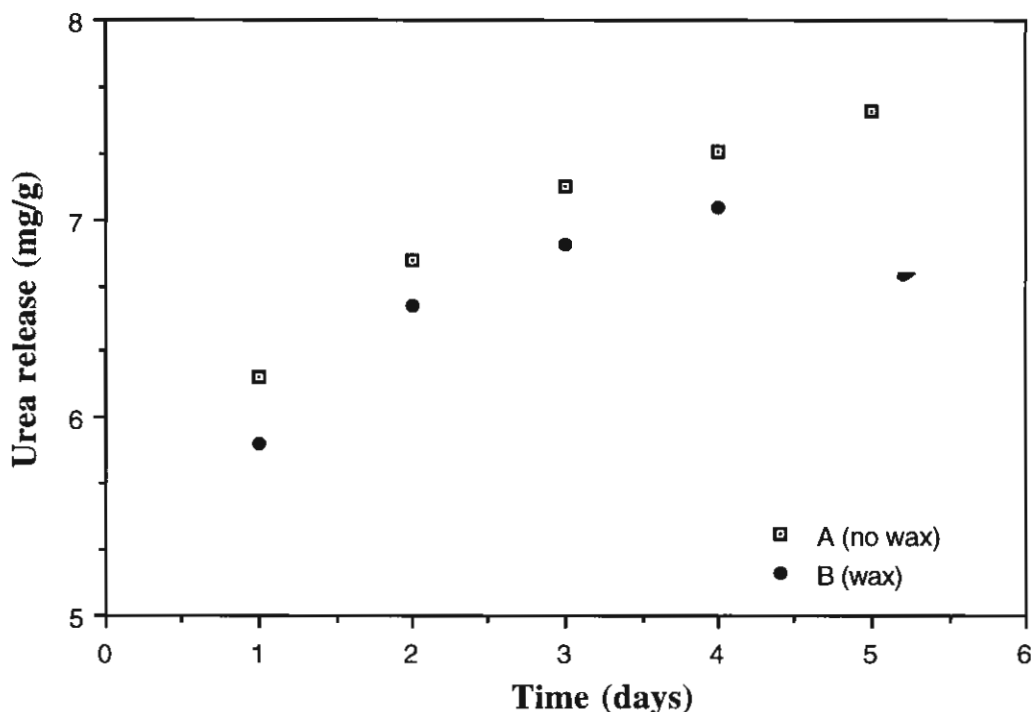
III.3 ผลเมื่อใช้ยางแท่งในการเตรียม controlled release urea (14)

เมื่อทำการ compound ยางและผสม urea โดย split feeding method (ใช้สูตรตามตาราง 2.1) โดยแบ่งเป็น

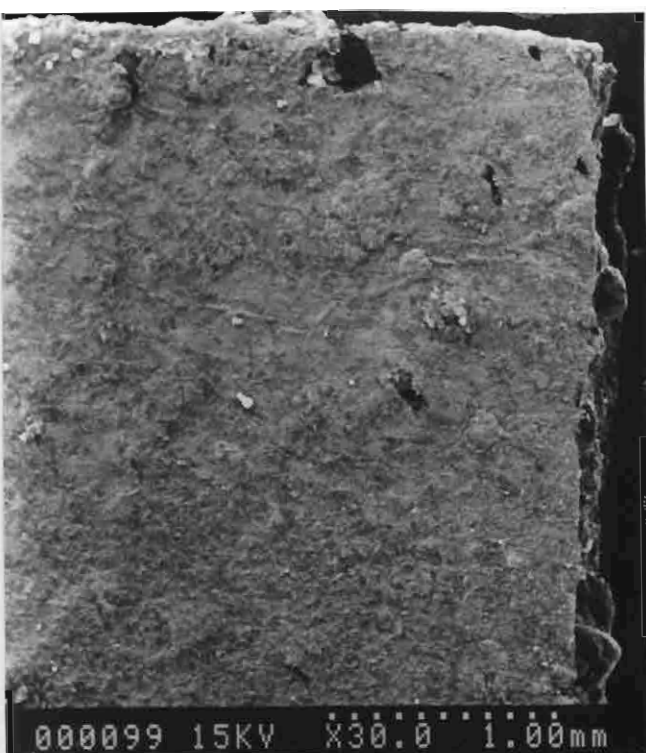
- สูตร A ไม่ใส่ wax
- สูตร B ใส่ wax

แล้วตัด sample ออกเป็นชิ้นเล็กๆ แช่น้ำเพื่อวัดปริมาณ urea release ในน้ำ โดยวิธี DMAB (II.5) ผลการทดลองเป็นไปตามกราฟ 3.4 ซึ่งแสดงว่า urea จะ release ออกจาก samples ที่เตรียมโดยใช้ทั้ง 2 สูตรหมดภายใน 4 วัน (กล่าวคือไม่สามารถอ่านค่า absorbance ได้) และการใส่ wax ในของผสมไม่มีผลต่อการ control การ release ของ urea

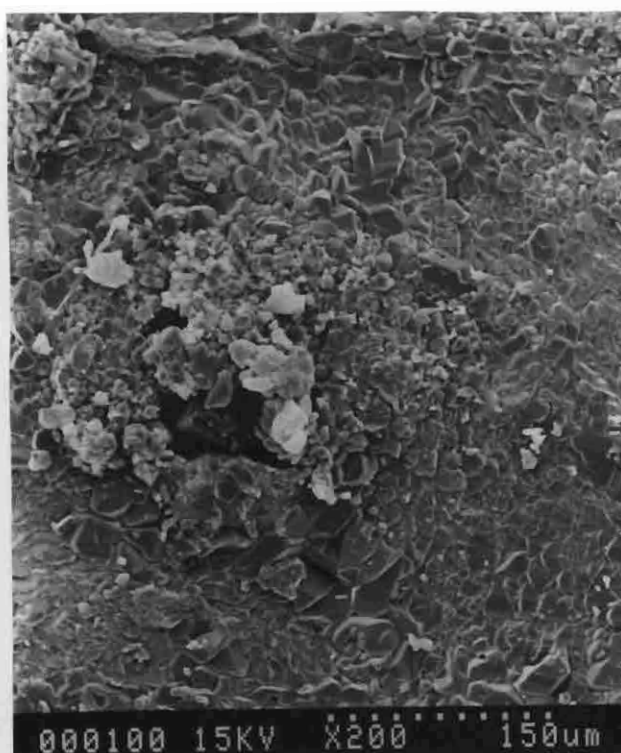
ได้ศึกษา morphology ของ samples จากสูตร A และ B โดยใช้ SEM ได้ micrographs ของ surface แสดงดังรูป 3.1 และ cross-sectional samples ในรูป 3.2



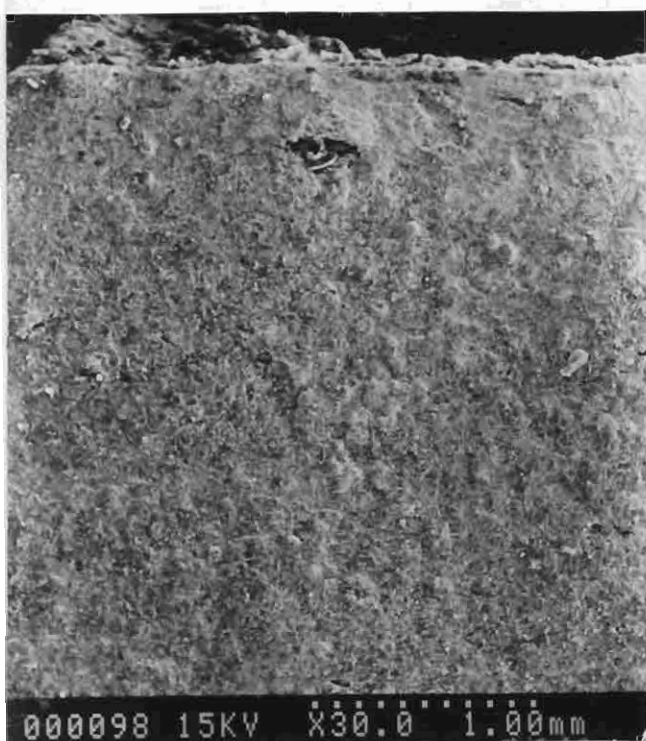
กราฟ 3.4 : ปริมาณ urea release ในน้ำ เมื่อใช้ยางแท่ง compound โดยวิธี split feeding (ข้อ II.3) สูตร A (ไม่ใส่ wax) สูตร B (ใส่ wax)



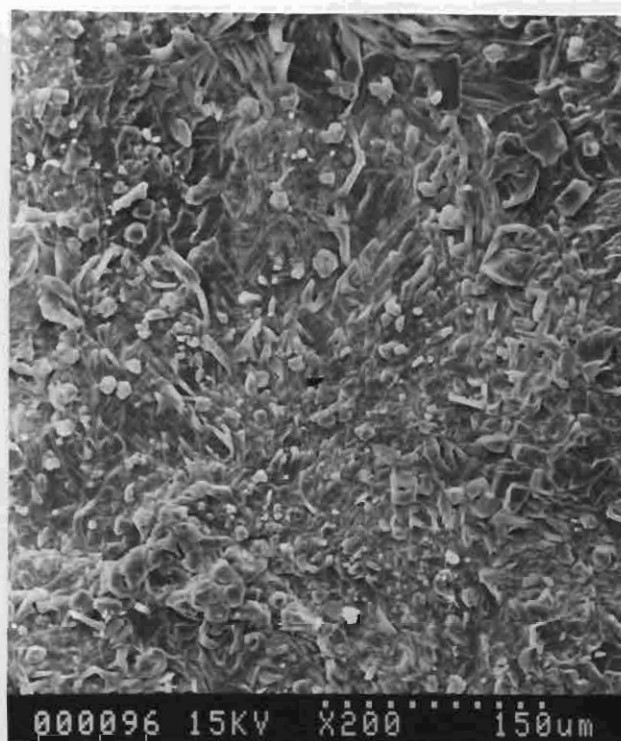
a)



b)



c)

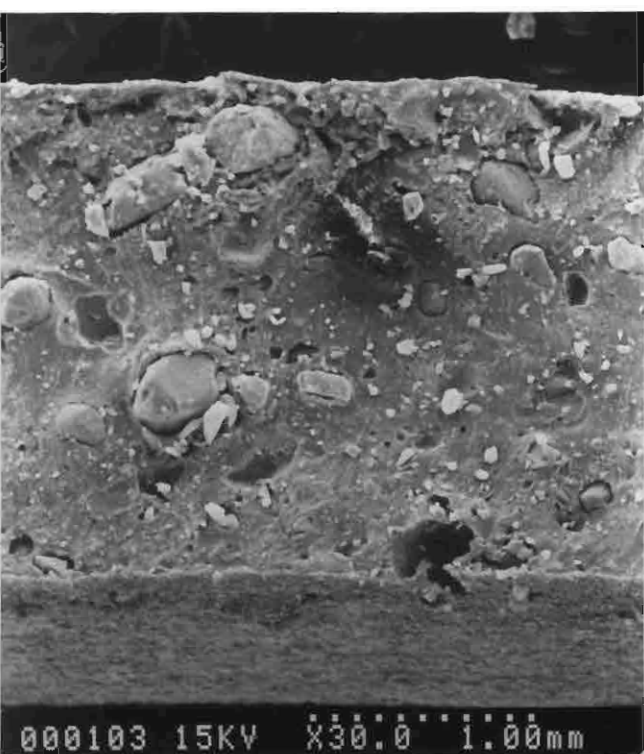


d)

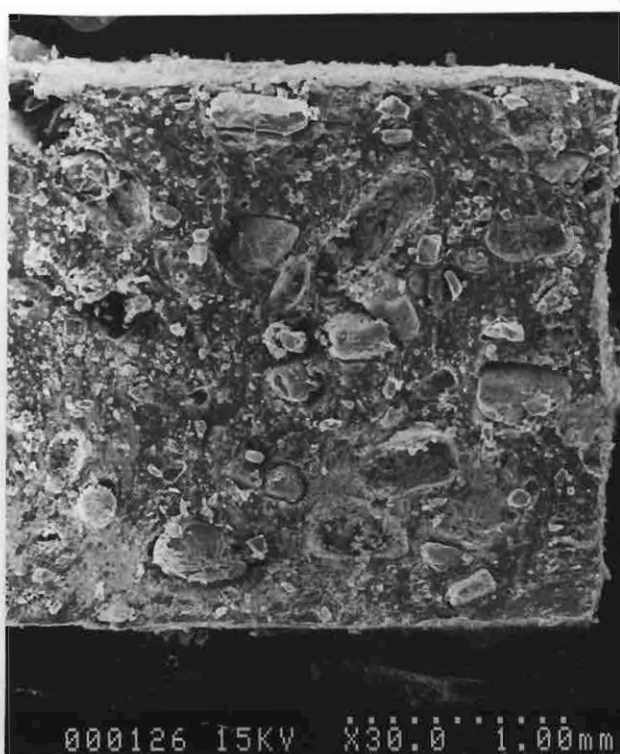
รูป 3.1 : SEM micrographs ของ surface ของ urea/ compounded NR solid ก่อน release

a, b) สูตร A (ไม่มี wax)

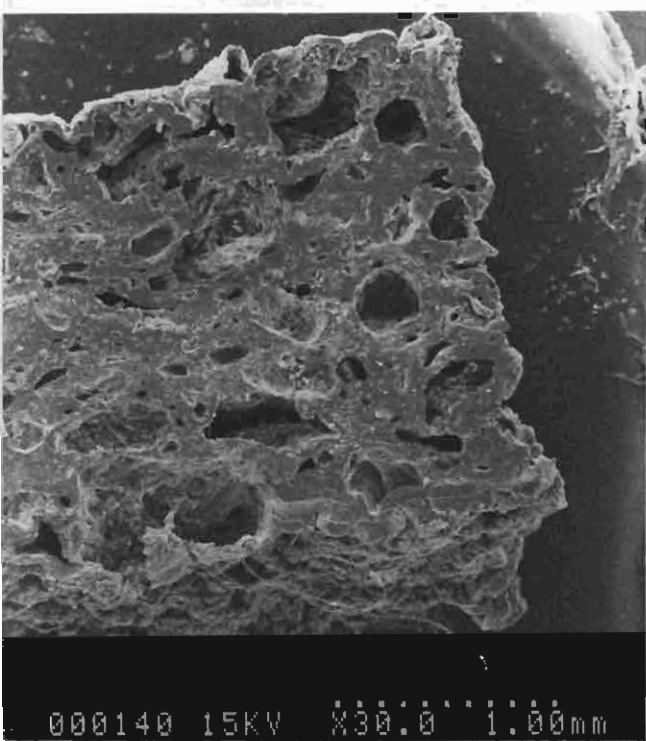
c, d) สูตร B (มี wax)



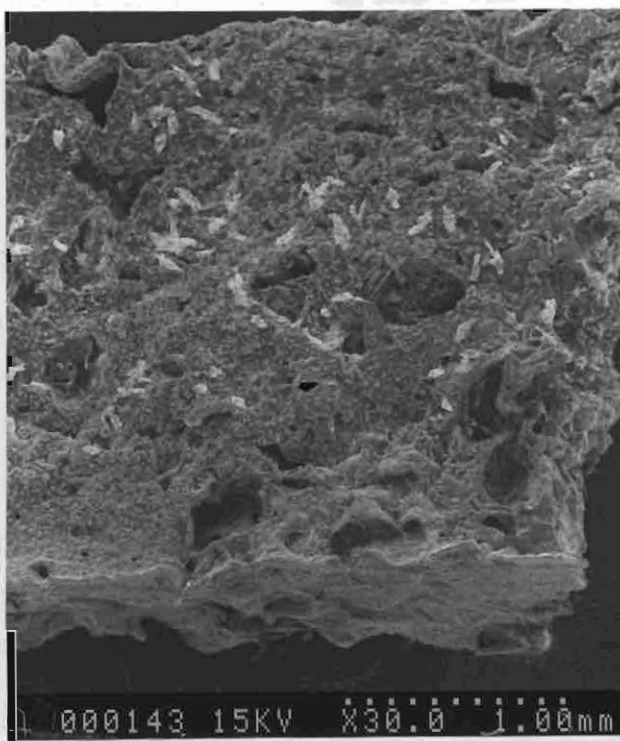
a)



b)



c)



d)

รูป 3.2 : SEM micrographs ของ cross-section ของ urea/ compounded NR solid

ก่อน release	a) สูตร A (ไม่มี wax)	b) สูตร B (มี wax)
หลัง release	c) สูตร A (ไม่มี wax)	d) สูตร B (มี wax)

จาก รูป 3.1a และ b พบว่าที่ surface ของทั้ง 2 samples มี free urea อยู่ในปริมาณมากซึ่งคงละลายหมดในวันแรกที่จุ่มลงไปในน้ำ sample ที่มี wax (รูป 3.1d) รูปร่างของ urea powder มีลักษณะยาวกว่าที่ไม่มี wax (รูป 3.1b) ซึ่งอาจเนื่องจาก shear force ในขณะ mixing process โดย wax จะทำให้ process ง่ายขึ้น เพราะ viscosity ลดลง

ส่วน รูป 3.2a และ b แสดง bad adhesion ระหว่าง urea particles และ compounded NR matrix ก่อน release และหลังจาก urea release แล้ว รูป 3.2c และ d จะได้ porous structure ของทั้ง 2 samples

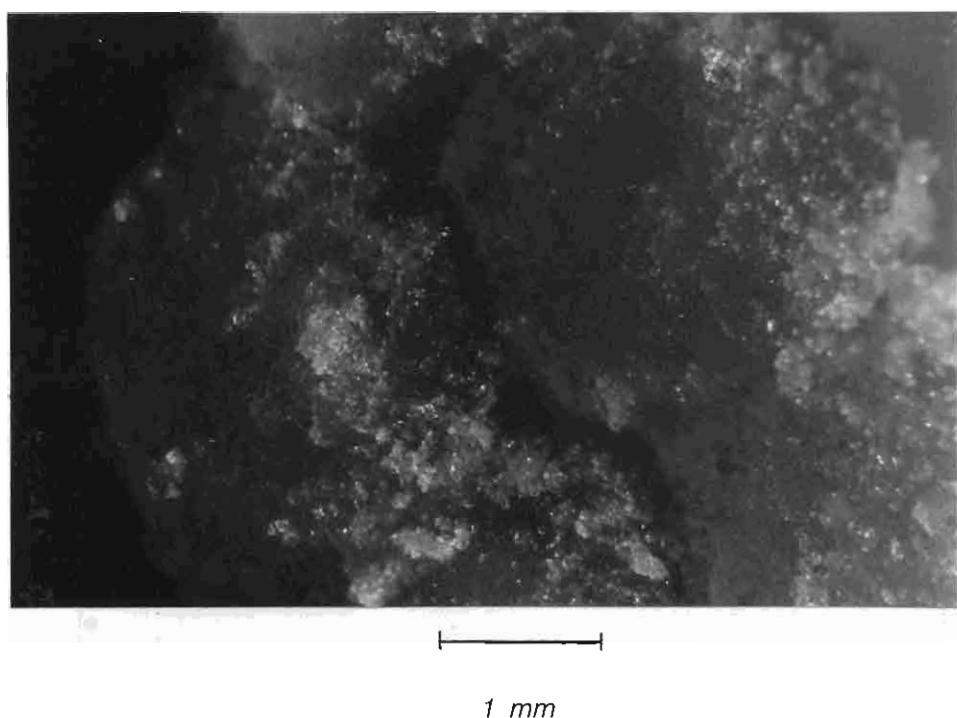
ต่อมาได้ใช้ sandwich method ผสม urea กับ compounded NR โดยนำยาง 2 แผ่นที่ masticate แล้ว มาทำการ compound ตามตาราง II.2 แล้วใส่ในแม่พิมพ์ และโรย urea powder ก่อนจะผ่าน compression ตามวิธีใน ข้อ II.3 พบว่าไม่สามารถทำให้ยาง 2 แผ่น ติดกันได้ และ urea powder รวมกันเป็นก้อนใหญ่อยู่ตรงกลาง จึงไม่สามารถนำ sample ไปวัดปริมาณ urea release ในน้ำได้

III.4 ผลการ encapsulate urea ด้วยน้ำยาง latex

เมื่อผสม urea ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 25, 40, 50, 70 และ 100phr (parts per hundred of rubber) ลงไปใน NR latex พบว่า latex ยังคง stable อยู่ได้ โดยที่ไม่ตกตะกอน โดยถ้าเติม urea 100phr จะสังเกตเห็นว่ามี urea บางส่วนที่ไม่ละลายจมอยู่ที่ก้นภาชนะ

เมื่อทดสอบหยดของผสมดังกล่าวลงใน 90% acetic acid โดยใช้ capillary tube พบว่าได้ product เป็นเม็ดสีขาวลักษณะค่อนข้างกลม ที่มีผิวเรียบ wet capsules จะติดกันได้ง่ายเมื่อสัมผัสกัน เมื่อทำให้แห้งจะเห็น free urea เกาะอยู่ภายนอกอย่างชัดเจน ดังแสดงด้วย optical micrographs รูป 3.3

เนื่องจาก urea ละลายได้ง่ายในน้ำ จึงอาจทำให้สูญเสียบางส่วนของ urea ไปในระหว่างขั้นตอนการเตรียม capsule โดยทำการวัด urea loss ในขั้นตอน acid precipitation พบว่าเมื่อใส่ initial urea มีปริมาณ 25, 50, 75 และ 100phr จะมี urea เหลือใน capsule เพียง 24, 48, 66 และ 80phr



รูป 3.3 : optical micrograph ของ urea/ NR capsule (urea 100phr)

III.5 ผลของ crosslinking ของ NR latex ที่ใช้ encapsulate urea

ในการเตรียม capsule ของ urea fertiliser จากน้ำยางธรรมชาติโดยตรง โดยใช้ acid precipitation method ได้ทำการศึกษาลักษณะต่างๆที่มีผลต่ออัตราการ release ของ urea จาก capsule ที่เตรียมได้ อาทิ crosslinking NR latex

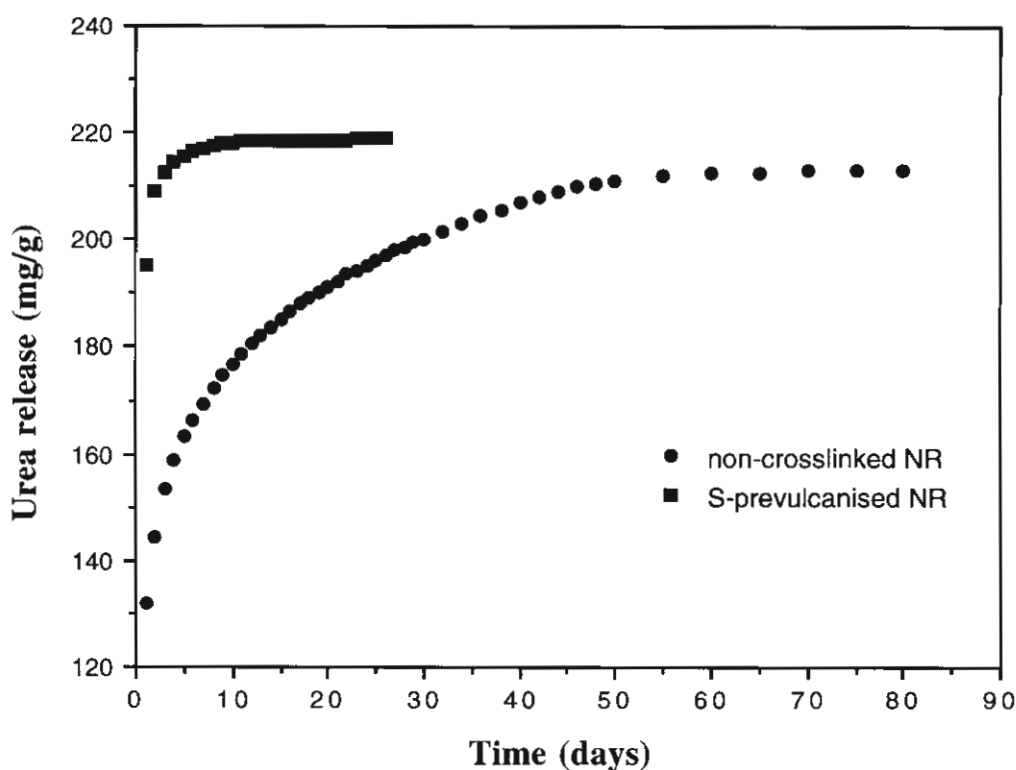
5.1) ผลของ sulphur prevulcanised NR latex (10, 17)

เริ่มศึกษาโดยใช้ sulphur prevulcanised NR latex เตรียม uncoated urea/ NR capsule เปรียบเทียบกับเมื่อใช้ non-crosslinked latex พบว่าปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule ที่เตรียมจาก sulphur prevulcanised NR latex มีค่ามากกว่า ดังกราฟ 3.5 ผลการทดลองที่ได้นี้ต่างจากที่มีผู้รายงานไว้ว่า vulcanised NR ที่เป็น solid เมื่อนำมา ผสมกับ urea powder โดย coventional method จะทำให้ urea ที่ release จาก mixture มีปริมาณลดลง (8)

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
 ชั้น 14 อาคาร เอส เอ็ม ทาวเวอร์
 เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน
 เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400
 โทร.298-0455 โทรสาร 298-0476
 Home page : <http://www.trf.or.th>
 E-mail : trf-info@trf.or.th

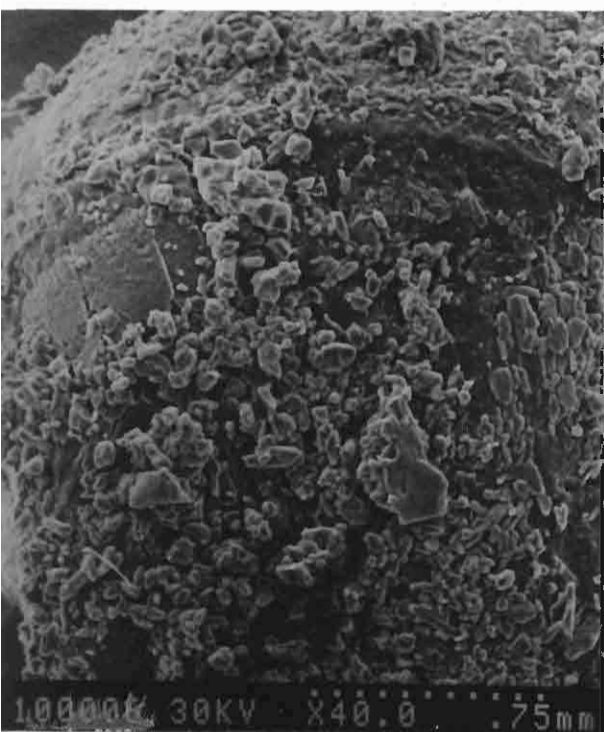
ห้องสมุด



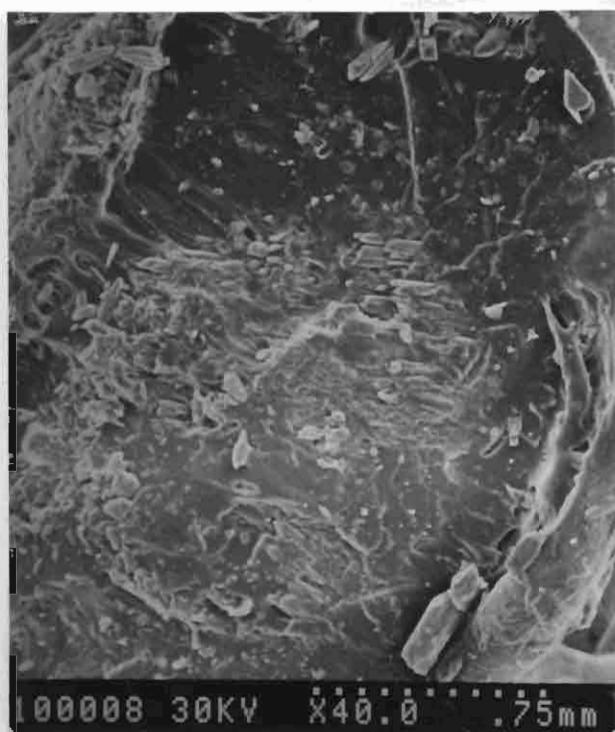


กราฟ 3.5 : ปริมาณของ urea ที่ release จาก uncoated capsule ที่เตรียมจาก sulphur prevulcanised NR latex เปรียบเทียบกับเมื่อใช้ non-crosslinked latex

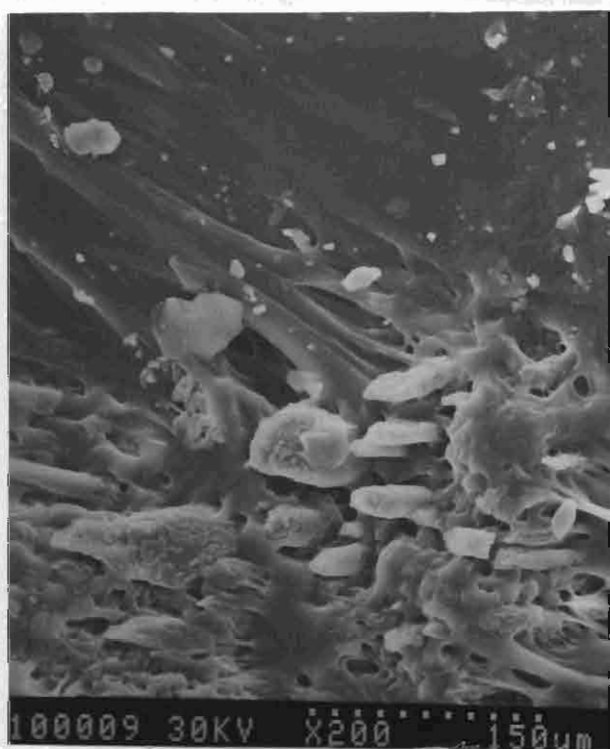
จึงได้ศึกษา morphology ของ urea/ NR capsule เมื่อใช้ non-crosslinked และ S-prevulcanised NR latex ดังแสดงในรูป 3.4 และ 3.5 จะเห็นได้ว่าที่ surface ของ capsule ที่ได้จาก latex ทั้ง 2 แบบ มี free urea อยู่มาก (รูป 3.4a และ 3.5a) และเมื่อผ่าดูด้านในของ capsule ก่อน release พบว่า capsule ที่เตรียมจาก S-prevulcanised NR (รูป 3.5b, c) มีรูพรุนน้อยกว่า (เรียบกว่า) capsule ที่เตรียมจาก non-crosslinked NR (รูป 3.4b, c) ซึ่งหมายความว่า non-crosslinked NR matrix สามารถ trap เอา urea ไว้ได้ ในขณะที่ S-prevulcanised NR จะ expel urea ออกจาก matrix อาจอธิบายได้ว่าคงเนื่องจาก crosslinking ไปลด chain mobility ของ rubber particles ทำให้ S-prevulcanised NR latex particles แข็งขึ้นจนเคลื่อนเข้ามาติดกันเป็น film เพื่อ encapsulate urea เกิดเป็น capsule ได้ยากกว่า จึงทำให้เกิด phase separation ระหว่าง urea และ vulcanised NR matrix เป็นผลให้ urea release ได้มาก/เร็วขึ้น



a)



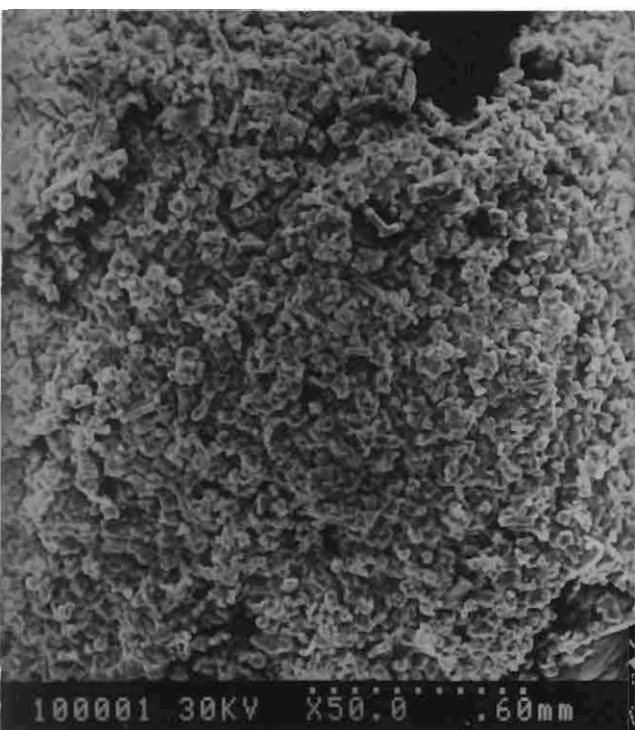
b)



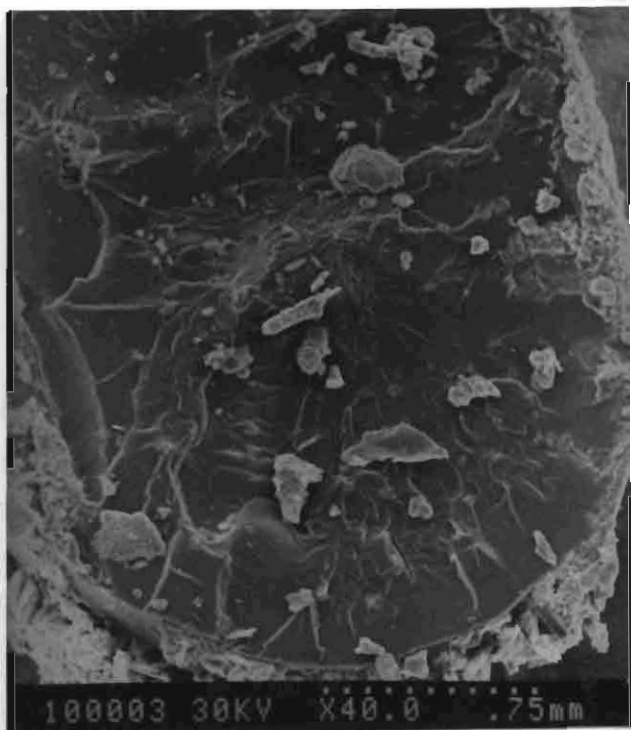
c)

รูป 3.4 : SEM micrographs ของ urea/ non-crosslinked NR capsule

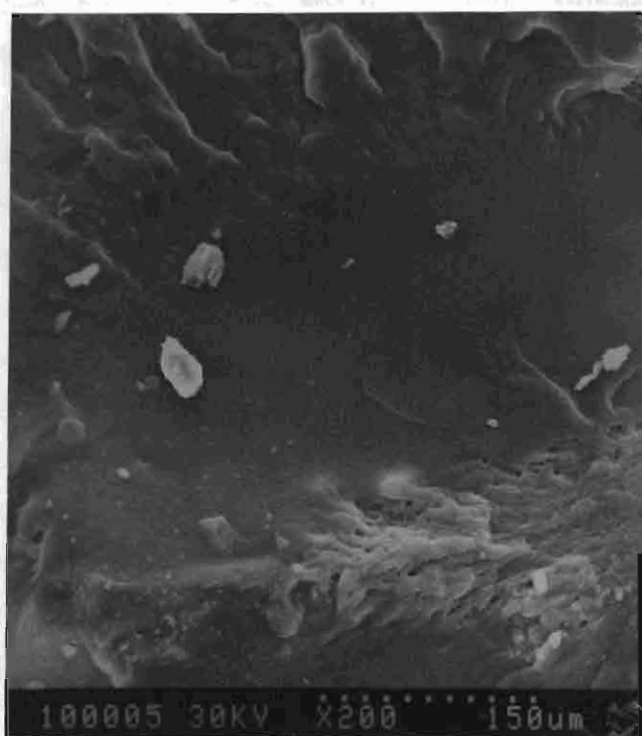
a) surface (x40) b) cross-sectional (x40) c) cross-sectional (x200)



a)



b)



c)

รูป 3.5 : SEM micrographs ของ urea/ S-prevulcanised NR capsule

a) surface (x50) b) cross-sectional (x40) c) cross-sectional (x200)

5.2) ผลของ non-sulphur prevulcanised NR latex (10, 13)

ในขั้นตอนต่อไปได้ทำการศึกษาการ crosslink ของ NR latex แบบอื่นๆที่ไม่ใช้ sulphur ได้แก่ peroxide และ γ -radiation vulcanisations เพื่อนำ crosslinked NR latex เหล่านี้ มาเตรียม urea/ NR capsule ต่อไป

เมื่อใช้ peroxide prevulcanised NR latex ผสมกับ urea powder ในอัตราส่วนที่เคยใช้กับ NR latex เพื่อเตรียม capsule (10) พบว่าเมื่อ drop mixture ดังกล่าวลงใน 90% acetic acid จะเห็นลักษณะการจับตัวเป็นแผ่นสีขาวเกิดขึ้นแทนที่จะได้เม็ดกลมเป็น capsule แบบที่ได้ในกรณีที่ใช้ non-crosslinked และ sulphur prevulcanised NR latex นอกจากนี้ยังพบว่ามีส่วนของของผสมที่ละลายได้ในกรดแล้ว ทำให้กรดขุ่นขึ้นเห็นได้ชัดเจน ซึ่งสังเกตไม่พบใน 2 กรณีแรก จึงคาดว่าคงเกิดขึ้นเนื่องจากผลของการใช้ non-ionic surfactant ใน peroxide prevulcanisation system ทำให้เกิดการ adsorb ของ surfactant molecules บน surface ของ NR particles ซึ่งทำให้ surface ของ latex particles นั้นมีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจาก steric stabilisation effect (III.2)

เพื่อพิสูจน์สมมติฐานนี้ ได้นำ phase transfer technique ซึ่งเป็นเทคนิคการ titrate anionic stabilised latex ด้วย aqueous solution ของ cationic surfactant (benzyl dimethylhexadecylammonium chloride) เมื่อมี non-water miscible organic solvent (toluene) อยู่ด้วย มาใช้กับ sulphur และ peroxide prevulcanised NR latices เทคนิคนี้ใช้ได้ดีในการศึกษา non-crosslinked, γ -radiation vulcanised และ deproteinised NR latices (1-3) โดยพบว่า latex ทั้ง 3 แบบ สามารถเกิด complete phase transfer กล่าวคือ เมื่อเติม cationic surfactant (titrant) ไปจนถึง critical transfer concentration (CTC) จะสังเกตเห็นว่า rubber particles จาก lower aqueous phase เคลื่อนย้ายไปอยู่ใน upper organic phase (aqueous phase เปลี่ยนจากขุ่นเป็นใส และ organic phase เปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น) ปริมาณ surface charge บน particles คำนวณจากปริมาณของ surfactant ที่เติมลงไปจนถึง CTC

ในกรณีที่ใช้ phase transfer technique กับ sulphur prevulcanised NR latex พบว่าสามารถทำให้เกิด complete phase transfer ได้ แต่เมื่อทำ phase transfer ของ peroxide prevulcanised NR latex (ด้วย conditions เดิม) พบว่ามีเพียงบางส่วนของ rubber เท่านั้นที่เคลื่อนย้ายไปอยู่ใน upper organic phase ผลการทดลองบ่งชี้ว่า surface ของ rubber particles ในกรณีที่ใช้ vulcanise ด้วย peroxide

เปลี่ยนไปจริง ดังนั้นจึงไม่นำ peroxide prevulcanised NR latex ไปใช้ในการเตรียม spherical urea/ NR capsule

เพื่อให้งานวิจัยสมบูรณ์ขึ้นจึงได้ใช้ NR latex ที่ crosslink ด้วย γ -ray ซึ่งเรียกว่า γ -radiation vulcanised NR (RVNR) latex มาเตรียม urea/ NR capsule อีกด้วย (13, 18, 19)

เมื่อทดลองใช้ phase transfer technique กับ RVNR latex ที่เตรียมขึ้น โดยใช้ styrene monomer เป็น organic solvent พบว่าเกิด complete phase transfer กล่าวคือ crosslinked rubber particles เคลื่อนย้ายจาก lower aqueous phase (เปลี่ยนจากขุ่นเป็นใส) ไป swell และ disperse แบบ homogeneous อยู่ใน upper styrene phase จากนั้นทำการแยก styrene phase ที่มี swollen rubber particles อยู่ แล้วเติม 1% benzoyl peroxide (BPO) เป็น initiator ให้เกิด polymerise แบบ bulk ที่ 70°C 18h จะได้ material เป็นของแข็ง สีขาวทึบ ซึ่งเมื่อศึกษาโดยใช้ transmission electron microscopy (TEM) ได้ morphology ดังรูป 3.6 (18, 19)



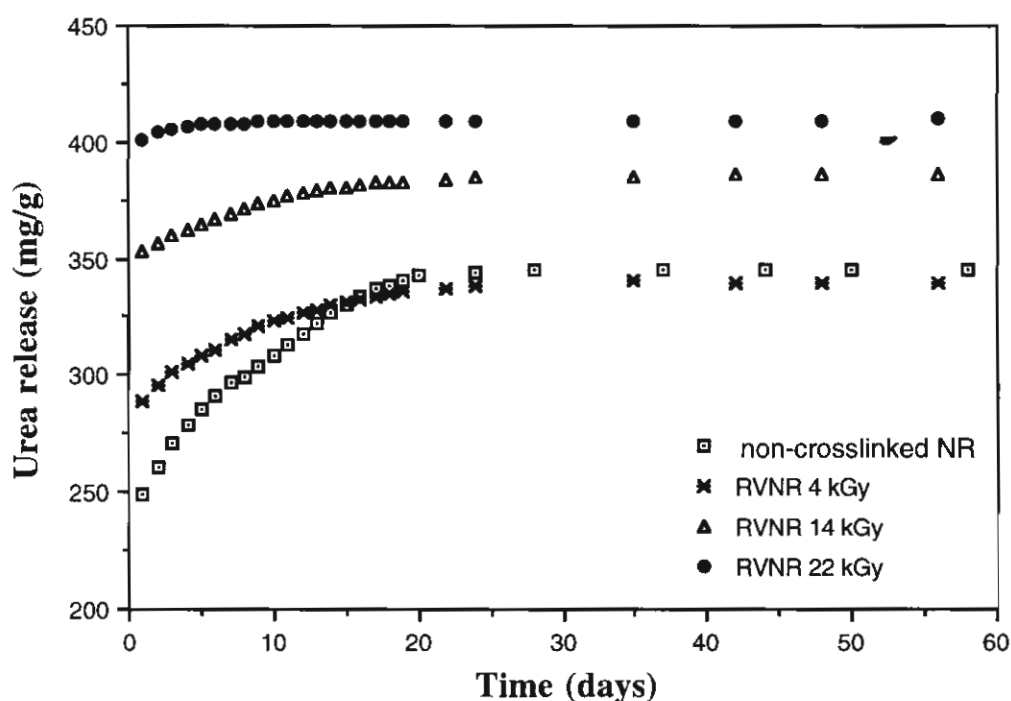
รูป 3.6 : TEM แสดง morphology ของ polystyrene (PS) ที่มี RVNR particles (14kGy) หลังจากใช้ phase transfer/ bulk polymerisation (1%BPO, 70°C 18h)

จากรูป ส่วนสีดำคือส่วนที่เป็น rubber มีลักษณะเป็น particle ซึ่งมีขนาดไม่เท่ากัน (polydisperse) กระจายอย่าง random ใน polystyrene (PS) matrix (ส่วนที่ไม่มีสี) ภายใน particle เหล่านั้นเห็นเป็นร่างแหสีดำ ซึ่งคงเนื่องจากการเกิด crosslink ระหว่าง polyisoprene chains จาก morphology ที่เห็นนี้ทำให้คาดได้ว่าถ้าใช้ RVNR latex เป็น matrix ของ capsule อาจทำให้ control urea release ได้จากการใช้ RVNR latex ที่มี crosslink density ต่างกัน ซึ่งทำได้โดยใช้ irradiation dose ต่างกัน

นอกจากนี้จาก TEM ยังเห็นอีกว่าบริเวณที่ผิวของ rubber particles มีส่วนสีดำ ล้อมรอบลักษณะเป็นชั้นคล้าย membrane ซึ่งคงเป็น protein-lipid complex layer ตามที่มีผู้สันนิษฐานไว้ (15, 20)

(*จากงานส่วนนี้ได้ทำให้เกิด idea ในการใช้ RVNR latex particles ไปทำให้ PS ซึ่งเป็น brittle plastic มี toughness เพิ่มขึ้น ซึ่งได้เสนอโครงการเพื่อขอทุนพัฒนานักวิจัยปี 2541*)

จากนั้นได้นำ RVNR latex ที่ irradiated ด้วย dose ต่างๆ ไปทดลองเตรียม urea/ NR capsule โดยวิธี acid precipitation พบว่าสามารถทำให้เป็น spherical capsule ได้ ปริมาณ urea ที่ release จาก uncoated capsule ดังกล่าว แสดงได้ดังกราฟ 3.6



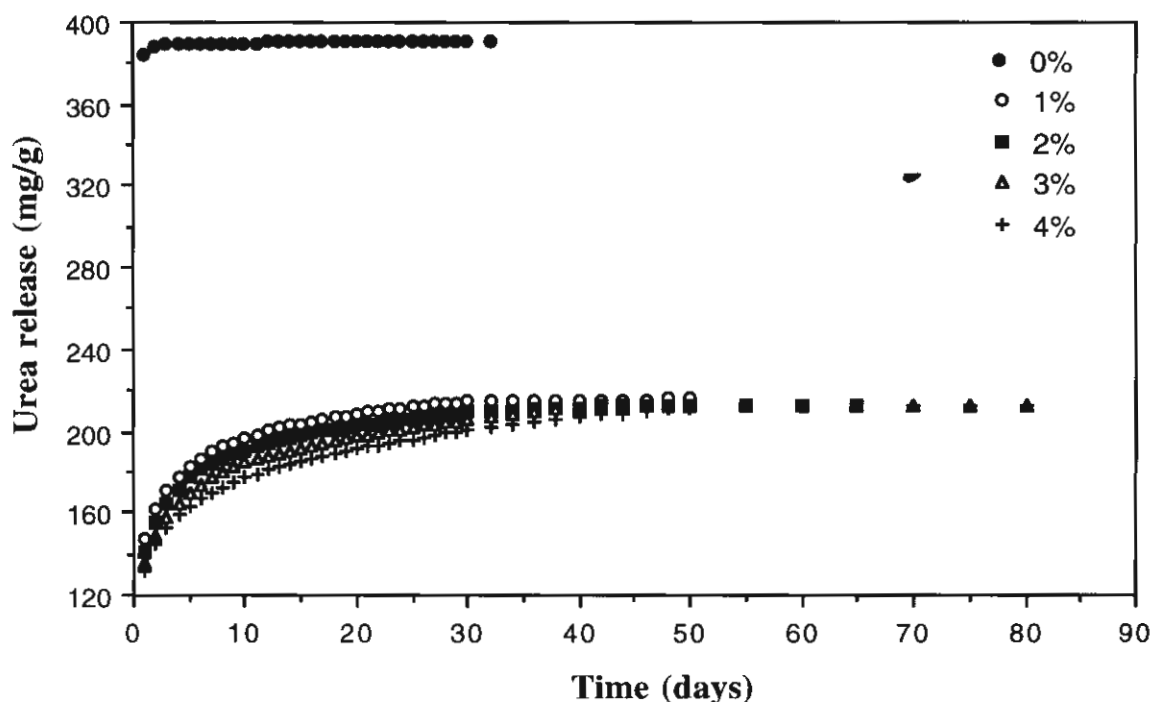
กราฟ 3.6 : ปริมาณ urea ที่ release จาก uncoated capsule ของ urea/ RVNR latex

พบว่าเมื่อใช้ RVNR latex ที่มี crosslink density เพิ่มขึ้น ปริมาณ urea release จะเพิ่มขึ้น ซึ่งคงเป็นเพราะ rubber particles แข็งขึ้น ทำให้ trap urea ไว้ได้น้อยลง ผลการทดลองสอดคล้องกับผลจากกราฟ 3.5

III.6 ผลของ coating ของ urea/ NR capsule (10, 17)

จากผลการทดลองเตรียม capsule ของ urea/ NR ได้ product เป็น capsule ลักษณะกลม ขนาด 2–3mm เมื่อวัดปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule พบว่า urea ทั้งหมดจะ release ออกจาก capsule ภายในระยะเวลา 3–4 วัน (กราฟ 3.5)

จึงได้ทำการ coat wet capsule ของ urea/ non-crosslinked NR (หลังจาก rinse ด้วยน้ำกลั่น) โดยจุ่ม capsule ลงในสารละลายของ sodium alginate (1–4%) แล้วจุ่มต่อในสารละลาย 2% CaCl_2 เพื่อทำให้เกิด gel พบว่า coated capsule จะมี tack ต่ำทำให้แต่ละ capsule ไม่ติดกัน และการ coat capsule ด้วย calcium alginate นี้ ทำให้อัตราการ release ของ urea ลดลงอย่างมาก และทำให้ระยะเวลาการ release นานขึ้นจนถึงประมาณ 2 เดือน โดยที่ ปริมาณ urea ที่ release ลดลง เมื่อความเข้มข้นของ sodium alginate มากขึ้น ดังกราฟ 3.7



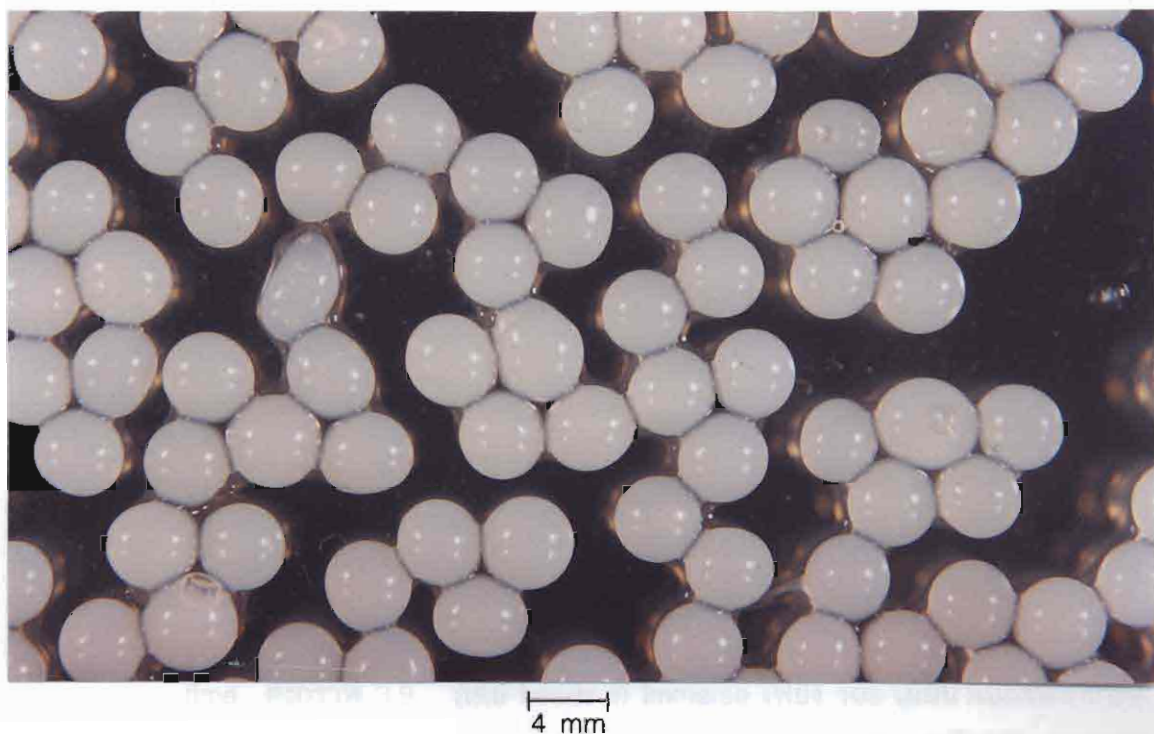
กราฟ 3.7: ปริมาณ urea release จาก urea/ non-crosslinked NR capsule ที่ coat โดยใช้ sodium alginate ความเข้มข้นต่างๆ (1–4%) เปรียบเทียบกับ uncoated capsule (0%)

จากผลการทดลองที่ได้ ทำให้สนใจศึกษาผลของ crosslink density ของ coating agent (calcium alginate) ที่มีต่ออัตราการ release ของ urea จาก capsule (14)

เนื่องจาก literature (21, 22) ระบุว่า sodium alginate สามารถเกิด gel กับ divalent cations เช่น CaCl_2 ได้ โดยที่ calcium alginate ที่เกิดขึ้นจะไม่ละลายน้ำ ในขณะที่ sodium alginate ละลายน้ำได้ดี crosslink density ของ calcium alginate จึงควรขึ้นกับความเข้มข้นของ CaCl_2 ที่ใช้และเวลาที่อยู่ในสารละลาย CaCl_2 (immersion time) ซึ่งเมื่อนำ alginate ดังกล่าวมาเป็น coating ของ urea/NR capsule ควรทำให้มีผลโดยตรงกับการ control การ release ของ urea ออกจาก capsule

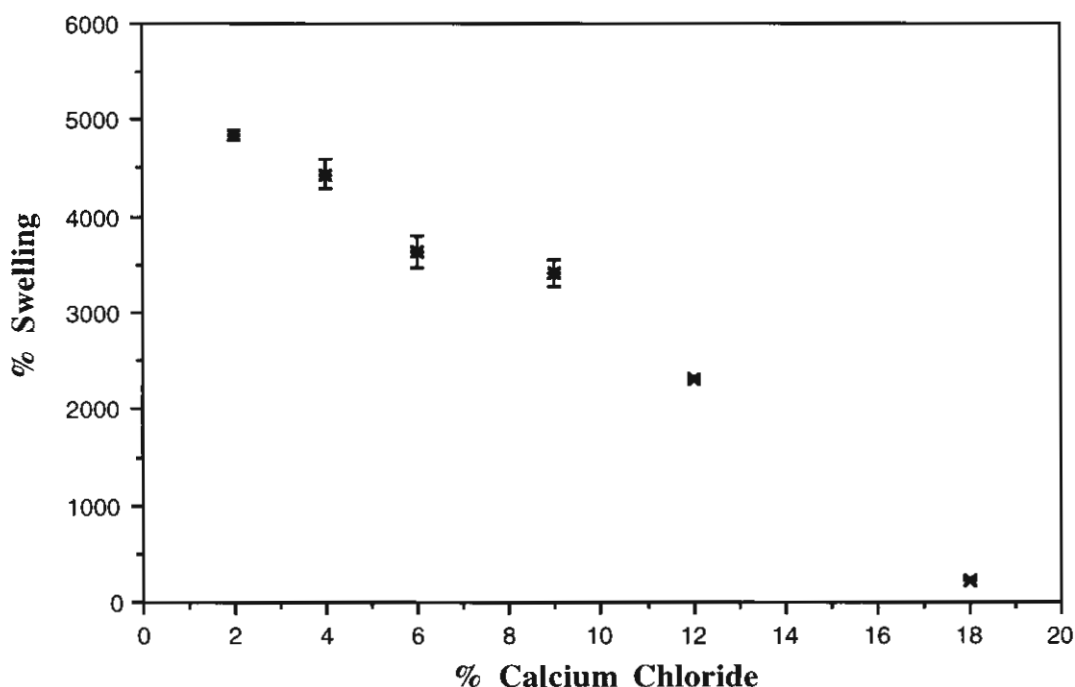
6.1) ผลการศึกษา crosslink alginate beads (14)

เมื่อ drop สารละลาย 4% sodium alginate ลงในสารละลาย CaCl_2 ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 2, 4, 6, 9, 12 และ 18% โดยมี immersion time 10s จะได้ beads ของ calcium alginate ที่มีลักษณะกลม ค่อนข้างใส ขนาด 3-4 mm ดังรูป 3.7



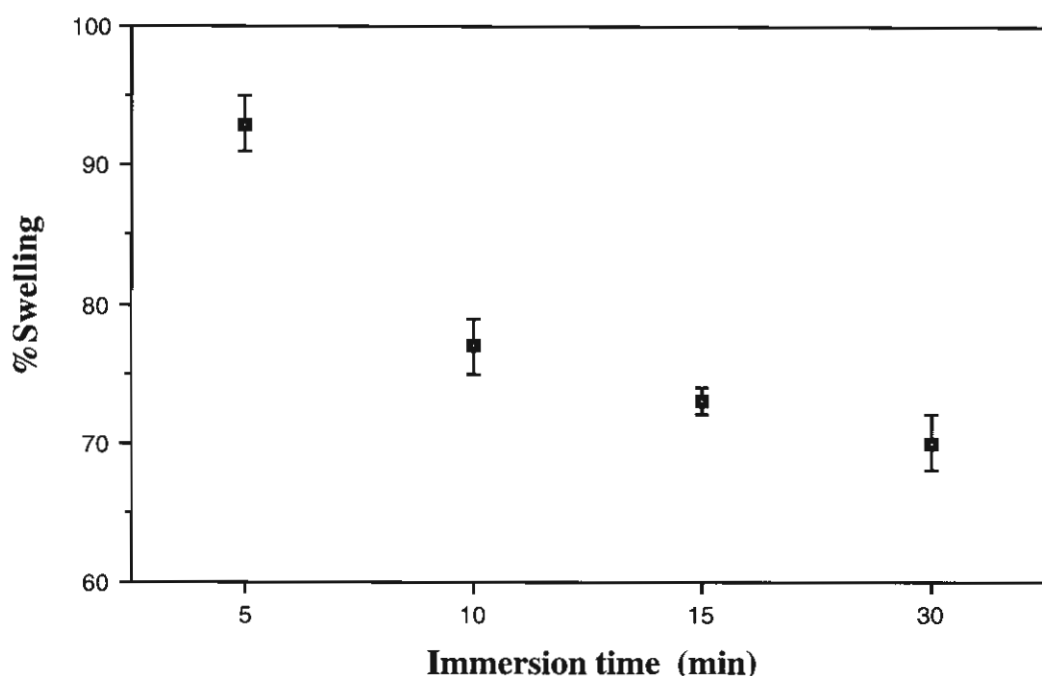
รูป 3.7 : calcium alginate beads ก่อนทำให้แห้ง (ใช้ 2% CaCl_2 , immersion time 10s)

เมื่อทดลองวัด %swelling พบว่า beads ที่เตรียมเมื่อใช้สารละลาย CaCl_2 ที่มีความเข้มข้น 2 ถึง 9% หลังจากแช่น้ำ 3-4 วัน swollen beads จะแตกออก ในขณะที่ถ้าใช้ 12 และ 18% CaCl_2 หลังจากแช่น้ำ 18 วัน swollen beads จะมีน้ำหนักคงที่และยังไม่แตก เมื่อนำ %swelling มา plot กับความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ผลการทดลองแสดงในกราฟ 3.8 ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 เพิ่มขึ้น %swelling มีค่าลดลง ซึ่งบ่งชี้ว่า calcium alginate beads มีปริมาณ crosslink มากขึ้น



กราฟ 3.8 : ผลของความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ของ alginate beads ต่อ %swelling ของ beads (immersion time 10s)

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของ immersion time ต่อ degree of crosslinking ของ alginate bead ในขั้นนี้ได้หาค่าความเข้มข้นของ 4% sodium alginate ลงใน 2% CaCl_2 ทั้งไว้ในเวลาต่างๆ ได้แก่ 10s, 5, 10, 15 และ 30min และทำการทดลองวัด %swelling ตามวิธีข้างต้น ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง %swelling กับ immersion time ดังกราฟ 3.9 (โดย beads ที่ immerse เพียง 10s เมื่อนำไปแช่น้ำกลั่นจะแตกออกภายใน 2-3 วัน) จะเห็นได้ว่า %swelling ลดลง (ปริมาณ crosslink มากขึ้น) เมื่อให้ beads อยู่ในสารละลาย CaCl_2 นานขึ้น (immersion time มากขึ้น)

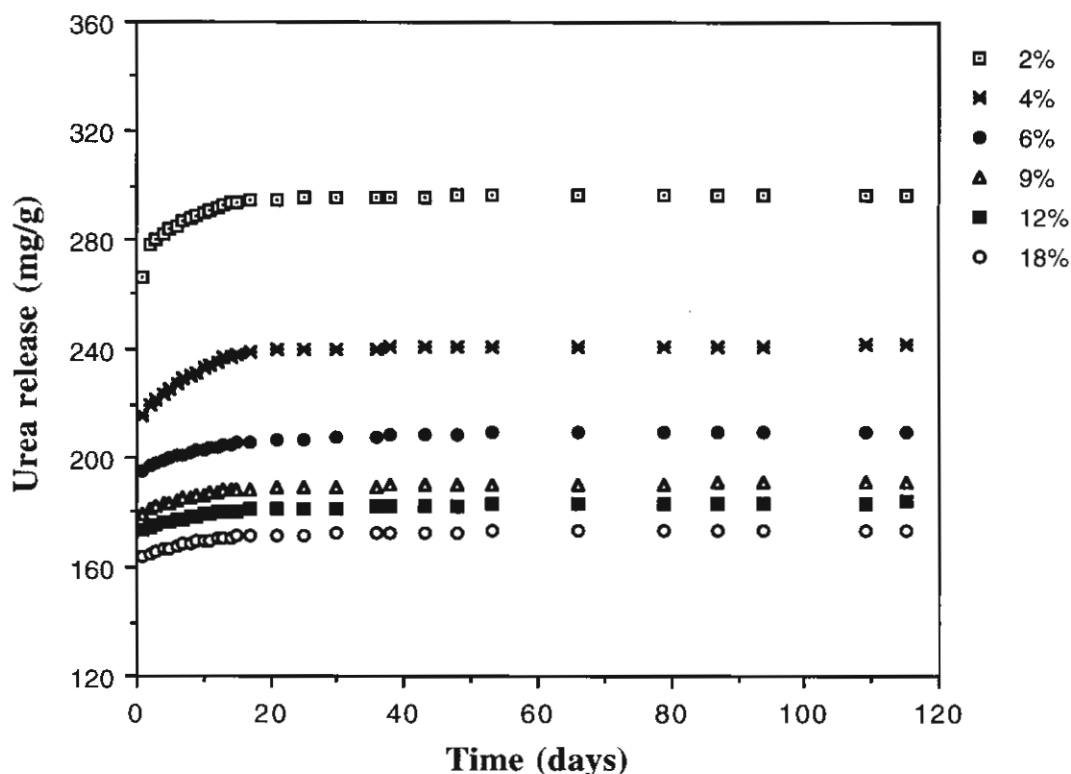


กราฟ 3.9 : ผลของ immersion time ของ alginate beads ในสารละลาย 2% CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ต่อ %swelling ของ beads

6.2) ผลของ crosslink density ของ alginate ที่ coat บน urea/ NR capsule (14)

ทำการ coat urea/ non-crosslinked NR capsule ที่เตรียมขึ้น โดยศึกษา effect ของความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 และ immersion time เช่นเดียวกับ III.6.1 เมื่อทำการวัดปริมาณของ urea ที่ release จาก coated capsule ผลการทดลองแสดงในกราฟ 3.10 จะเห็นได้ว่าปริมาณ urea ที่ release ออกจาก coated capsule มีค่าลดลงเมื่อใช้สารละลาย CaCl_2 ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น เนื่องจาก crosslink density ของ calcium alginate (coating agent) มากขึ้น ดังนั้นการ vary crosslink density ของ coating agent โดยวิธีนี้อาจใช้ควบคุมปริมาณการ release ของ urea จาก coated capsule ได้

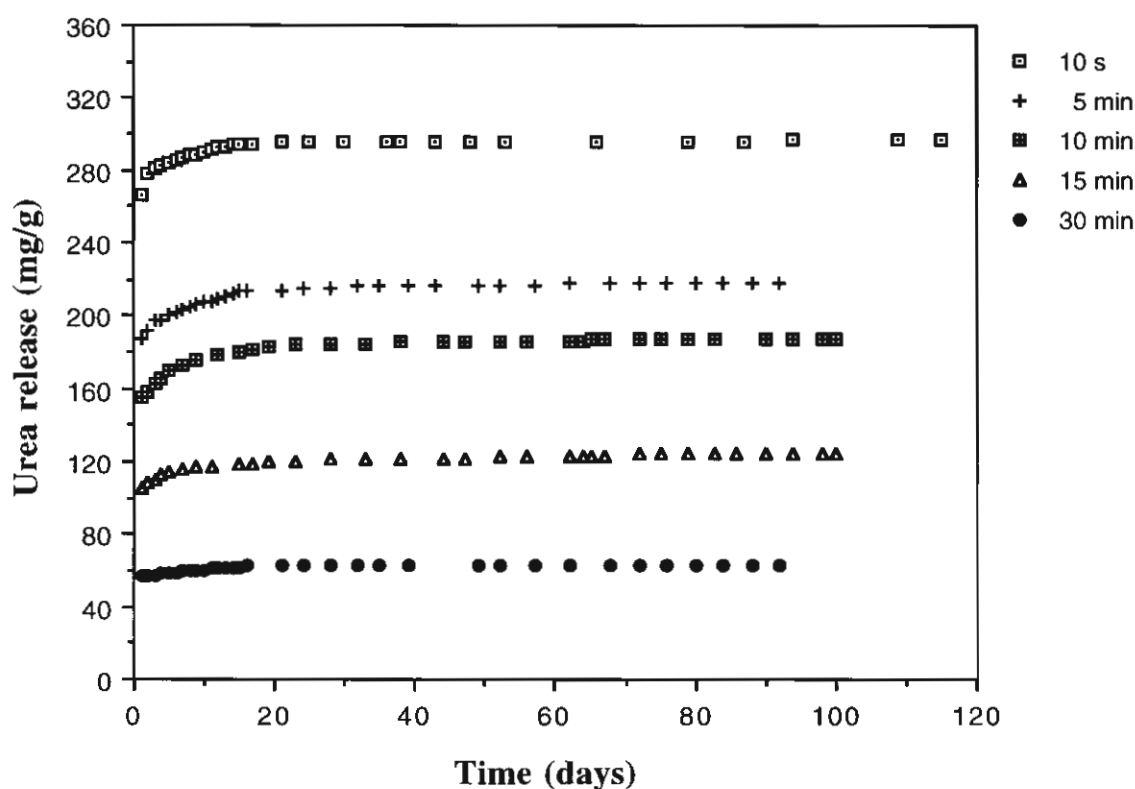
จากนั้นได้ทำการวัด thickness ของชั้นของ dry calcium alginate โดยวัดขนาดของ dry coated capsule และ dry capsule ที่ remove เอาชั้นของ coating agent ออก พบว่า thickness ของชั้นที่ coat มีค่าประมาณ 0.25mm เท่าๆกัน โดยไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ที่ใช้



กราฟ 3.10 : ผลของความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 ที่ใช้เป็น hardening agent ของ sodium alginate ที่ coat บน urea/ NR capsules ต่อปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule ในระยะเวลาต่างๆ (immersion time 10s)

นอกจากนี้การทำให้ coating agent มี crosslink density ต่างกัน สามารถทำได้ โดยให้ immersion time ในสารละลาย CaCl_2 มีค่าต่างกัน

เมื่อนำ coated urea/ NR capsule ที่เตรียมโดยให้มี immersion time ในสารละลาย 2% CaCl_2 ต่างๆกันไปวัดปริมาณของ urea ที่ release จาก coated capsule ในระยะเวลาต่างๆ ได้ผลการทดลองดังกราฟ 3.11 จากกราฟแสดงว่าเมื่อ immersion time มากขึ้น มีผลให้ปริมาณของ urea ที่ release จาก coated capsule ลดลง อธิบายได้ว่า เมื่อแช่ capsule ใน CaCl_2 นานขึ้น calcium ion จะ diffuse เข้าไปใน alginate ได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณ crosslink ของ coating agent เพิ่มขึ้น



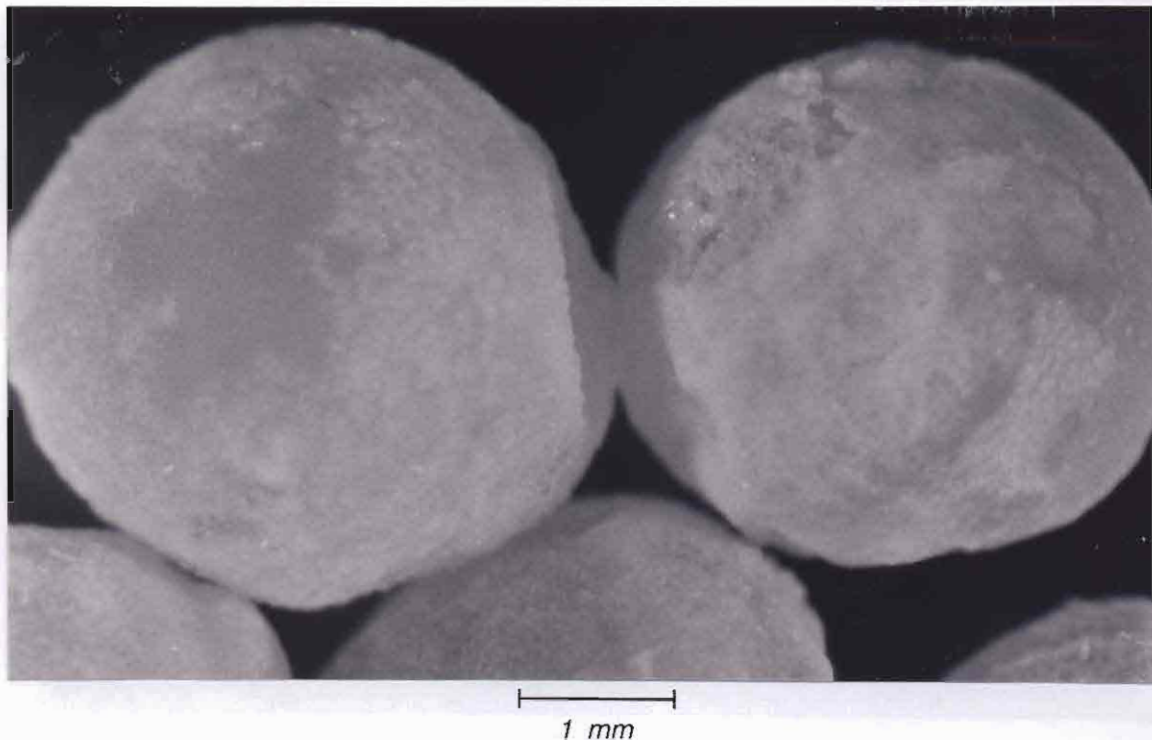
กราฟ 3.11 : ผลของ immersion time ในสารละลาย 2%CaCl₂ ของ coated urea/ NR capsule ต่อปริมาณของ urea ที่ release จาก capsule ในระยะเวลาต่างๆ

เนื่องจาก urea ละลายได้ง่ายในน้ำ ทำให้มีการสูญเสีย urea ในขั้นตอนการเตรียม capsule โดย acid precipitation method ไปประมาณ 20% ของ initial urea ที่ใส่ลงไปผสมกับ NR latex (III.4) นอกจากนั้นเมื่อแช่ capsule ใน CaCl₂ เป็นเวลาต่างๆ (ใน gelling step) พบว่ามีการ lost ของ urea อีกด้วย เมื่อวัด urea loss ในขั้นตอนนี้และคำนวณ urea ที่เหลือจริงใน capsule ได้ผลดังแสดงในตาราง 3.2 ซึ่งบ่งชี้ว่า urea loss จะมากขึ้นเมื่อ immersion time เพิ่มขึ้น และ urea ที่เหลือ ใน capsule มีค่าประมาณ 50% เมื่อใช้ immersion time นาน 5min ดังนั้นในการเตรียม urea/ NR capsule เพื่อ controlled release urea ในการทดลอง จึงไม่ควรใช้ immersion time ใน gelling step ≥ 5 min

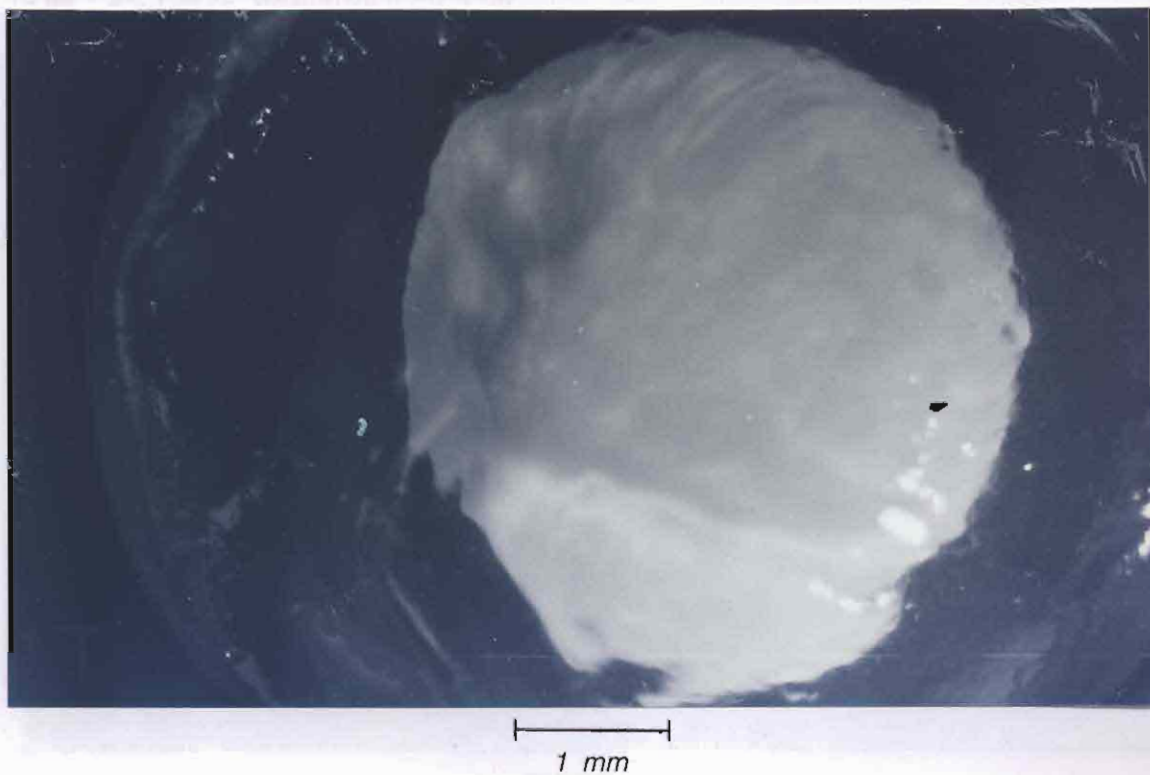
ตาราง 3.2 : ปริมาณ urea loss ใน สารละลาย CaCl_2 ใน gelling step

Immersion time	Urea loss ในสารละลาย CaCl_2	Urea ที่เหลือ ใน capsule
10s	1.5 ± 0.2	78.5 ± 0.2
5min	29.7 ± 1.9	50.3 ± 1.9
10min	42.3 ± 3.6	37.7 ± 3.6
15min	44.8 ± 2.2	35.2 ± 2.2
30min	55.1 ± 1.3	25.0 ± 1.3

ในกรณีที่ใช้ immersion time เพียง 10s สังเกตพบว่าส่วนของ calcium alginate ที่ coat บน urea/ NR capsule จะ swell อย่างมากและหลุดออกมาหลังจากแช่ capsule ในน้ำกลั่นประมาณ 5 วัน ดัง micrographs รูป 3.8a ซึ่งแสดง coated capsule ดังกล่าวก่อนแช่น้ำ และ 3.8b หลังจากแช่น้ำเพียง 3 วัน จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าส่วนที่เป็น coating บน surface ของ capsule ในกรณีที่ใช้ 2% CaCl_2 มีการ swell อย่างมากเมื่อแช่ในน้ำ มีชั้นคล้ายวุ้นหุ้ม capsule อยู่ (รูป 3.8b) ในขณะที่สังเกตไม่เห็น coated wall ที่ swell แบบนี้ในเมื่อใช้ CaCl_2 ที่มีความเข้มข้นมากขึ้น อาทิ 4% และ 6% (รูป 3.9) ทั้งนี้อาจอธิบายว่าเนื่องจาก coated wall ของ capsule มี crosslink density ต่ำ ถ้าความเข้มข้นของสารละลาย CaCl_2 และ/ หรือ immersion time มีค่าต่ำ ทำให้ %swelling มีค่าสูง

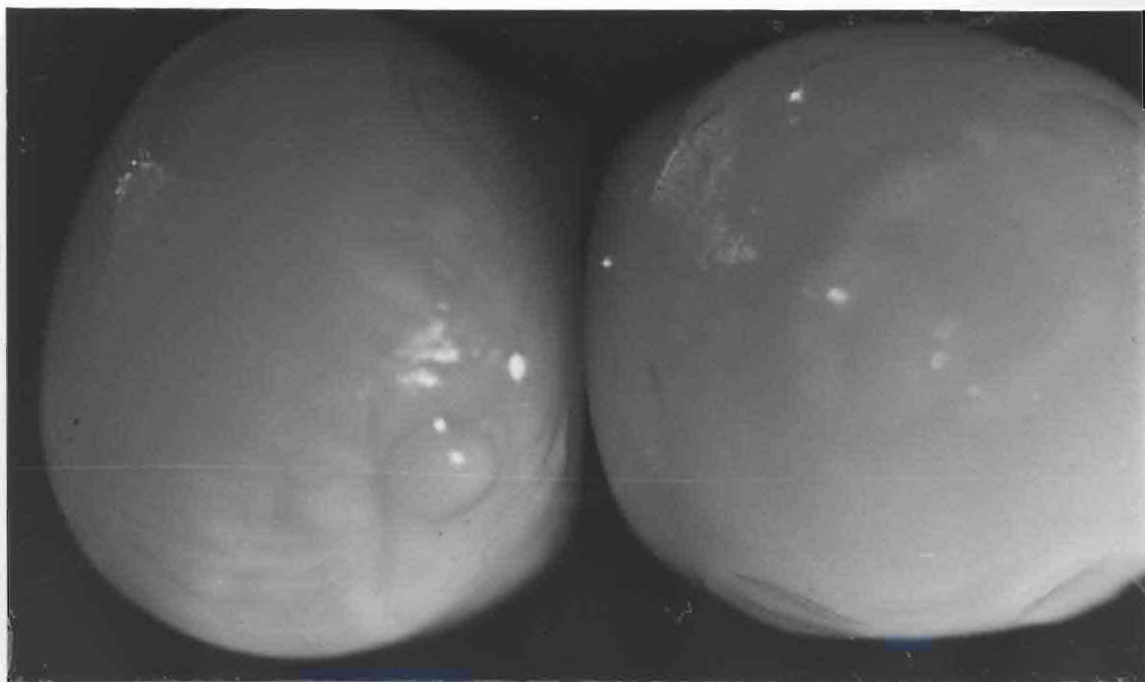


3.8a : ก่อน release



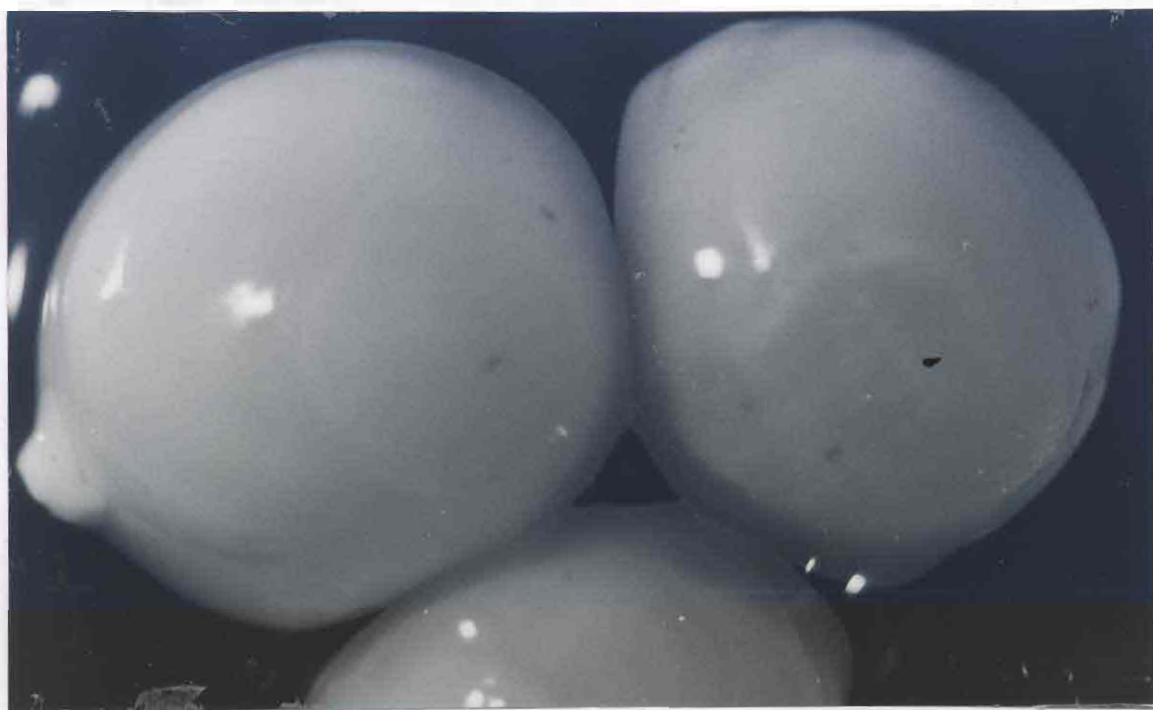
3.8b : หลัง release 3 วัน

รูป 3.8 : coated urea/ NR capsules เมื่อใช้ 4% sodium alginate, 2% CaCl_2 , immersion time 10s



1 mm

3.9a : 4% CaCl_2 , หลังแช่ในน้ำกลั่น 3 วัน



1 mm

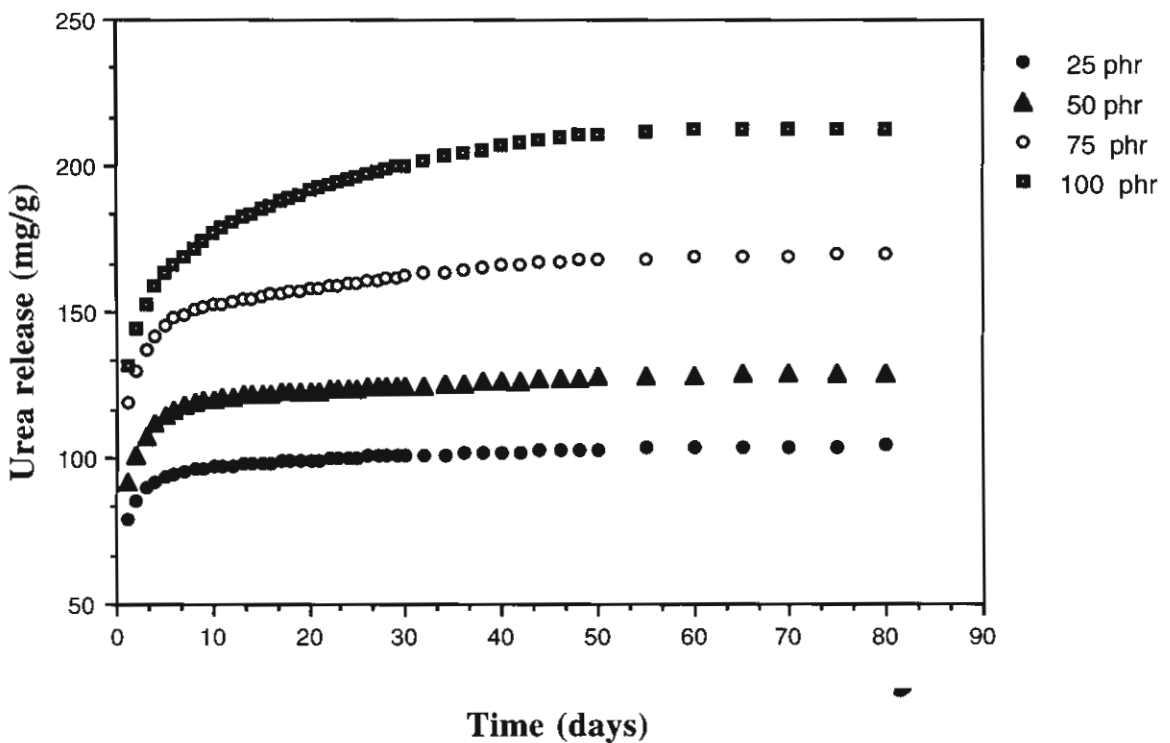
3.9b : 6% CaCl_2 , หลังแช่ในน้ำกลั่น 3 วัน

รูป 3.9 : coated urea/ NR capsules เมื่อใช้ 4% sodium alginate, immersion time 10s

III.7 ผลของปัจจัยอื่น ๆ ที่มีต่อ urea release จาก urea/ NR capsule

7.1) ผลของ concentration ของ initial urea (10, 17)

ใช้ urea/ non-crosslinked NR capsule ที่ coat ด้วย 4% sodium alginate, 2% CaCl_2 และ immersion time 3min โดยให้ initial urea มีปริมาณ 25, 50, 75 และ 100phr เมื่อวัด urea release จาก capsule ได้ผลดังกราฟ 3.12

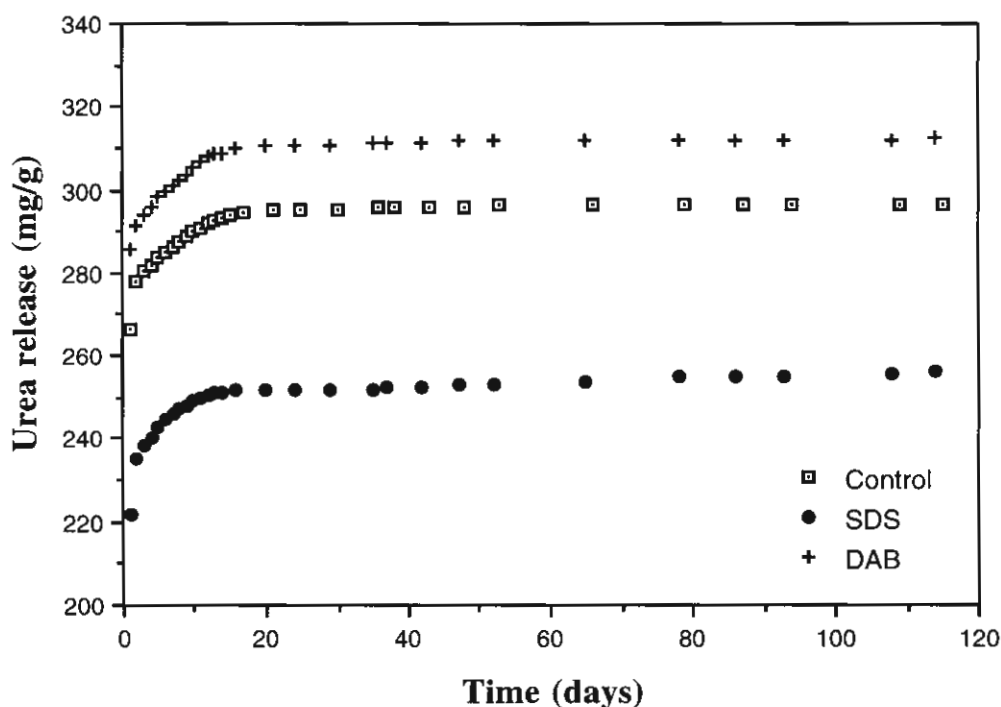


กราฟ 3.12 : ผลของความเข้มข้นของ initial urea ที่เติมลงใน non-crosslinked NR latex เพื่อเตรียม coated urea/ NR capsule (4% sodium alginate, 2% CaCl_2 , immersion time 3min)

จากกราฟจะเห็นได้ว่า urea release เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ urea ที่เติมในตอนแรกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเพิ่มปริมาณ urea ใน capsule ทำให้ความเป็น hydrophilicity เพิ่มขึ้น น้ำที่เป็น medium จึง diffuse เข้ามาใน capsule ได้มากขึ้น urea จึง diffuse ออกไปได้มากขึ้นด้วย

7.2) ผลการเติม surfactants (14)

ผลจากการเติม anionic (SDS) และ cationic (DAB) surfactants ลงไปใน HA concentrated NR latex (pH ~9) แล้วนำไปเตรียม coated urea/ NR capsule (4% sodium alginate, 2% CaCl_2 , immersion time 10s) เมื่อวัด urea release ได้ผลแสดงในกราฟ 3.13



กราฟ 3.13 : ผลการเติม anionic (SDS) และ cationic (DAB) surfactants ลงไปใน HA concentrated NR latex แล้วนำไปเตรียม coated urea/ NR capsule (4% sodium alginate, 2% CaCl_2 , immersion time 10s)

จากกราฟพบว่าปริมาณ urea release ของ capsule ที่เติม DAB มีค่ามากกว่า control capsule (ไม่ได้เติม surfactant) ในขณะที่ capsule ที่เติม SDS มีค่า urea release น้อยกว่า control อาจอธิบายได้โดยคำนึงถึง interaction ระหว่างประจุบวกของ urea molecule (ขณะที่ precipitate ของผสมลงใน acid ซึ่ง pH ~2) กับประจุลบของ SDS ที่ adsorb บน NR latex particles (กราฟ 3.1) ซึ่งจะเป็น attractive interaction ในขณะที่ urea จะเกิด repulsion กับประจุบวกของ DAB molecules

7.3) ผลของ filler (chitosan) (14)

chitosan เป็น cationic biopolymer ที่ได้จากการทำ deacetylation ของ chitin (เปลือกกุ้ง ปู) ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติเป็น biodegradable material โดยที่ไม่ toxic ต่อพืชและดิน จึงได้นำมาใช้เป็น filler ในการเตรียม urea/ NR capsule โดยคาดว่า อาจมีผลต่อการ release ของ urea จาก capsule

ในขั้นแรกได้ทำการ characterise chitosan ได้ผลดังนี้

- ค่า average molecular weight วัดโดยใช้ Ubbelohde viscometer (solvent : 0.1M acetic acid และ 0.8g NaCl) ได้ค่าประมาณ 6×10^5
- ค่า %N-acetyl หาโดยใช้ FTIR ได้ค่าประมาณ 26%
- ปริมาณ water uptake ของ pure chitosan เปรียบเทียบกับของ chitosan ที่ผสม กับ NR (ใช้ chitosan 1.8, 5.3phr) และ clay ได้ผลการทดลองดังแสดงในตาราง 3.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า chitosan สามารถดูดน้ำได้มากและทำให้ mixture ของ chitosan กับ NR มีความสามารถดูดน้ำได้มากขึ้น

ตาราง 3.3 : % water uptake ของ pure chitosan, chitosan ผสม NR และ clay

samples	%water uptake
clay	117 ± 8
chitosan	481 ± 23
NR + chitosan (5.3 phr)	16 ± 2
NR + chitosan (1.8 phr)	7 ± 1
NR film	1.0 ± 0.1

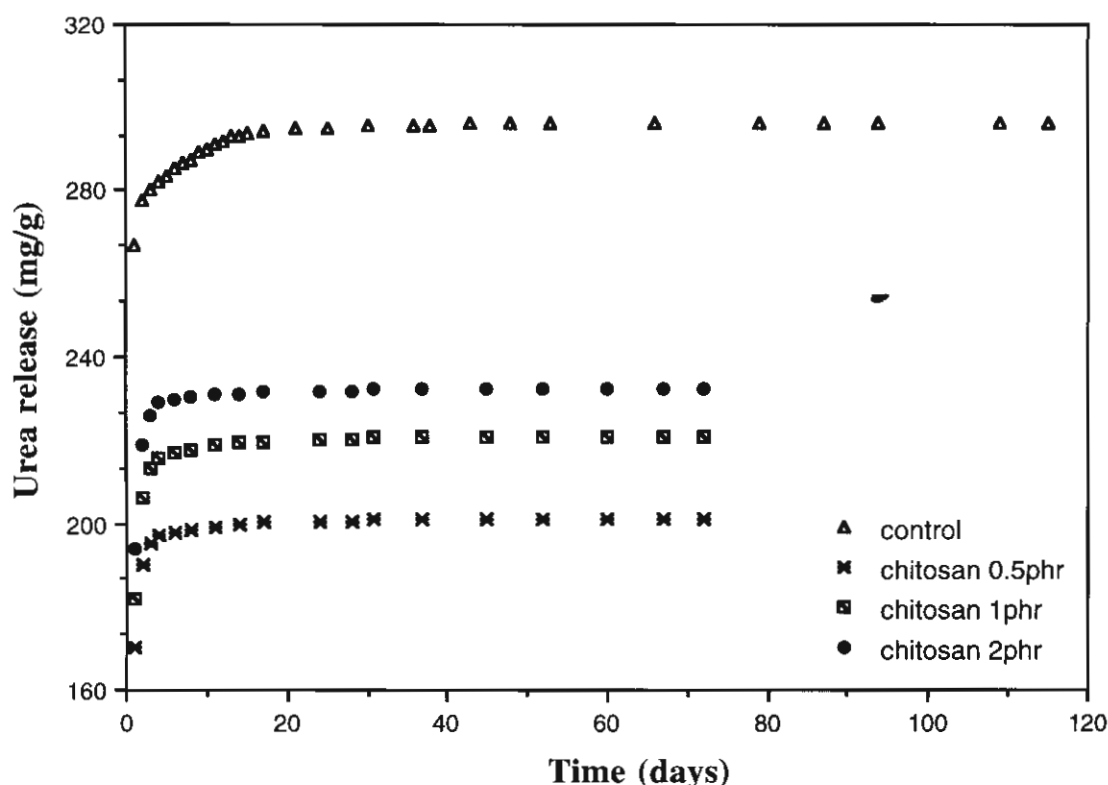
จากนั้นนำ chitosan powder มาใช้ในการเตรียม capsule โดย 3 วิธี (II.8.3) แล้ววัดปริมาณ urea release ดังแสดงในกราฟ 3.14–3.16

วิธีที่ 1 ผสม chitosan powder กับ NR latex เป็น matrix (กราฟ 3.14)

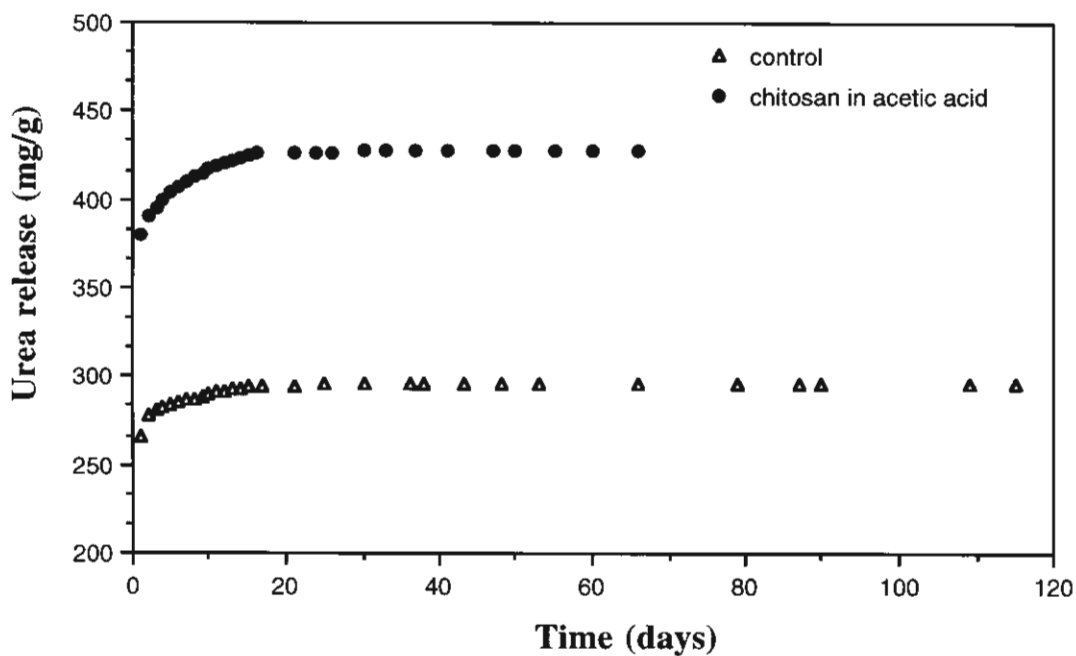
วิธีที่ 2 เติม chitosan powder เพื่อเป็น precipitating agent (กราฟ 3.15)

วิธีที่ 3 เติม chitosan powder ใช้เป็น hardening agent (กราฟ 3.16)

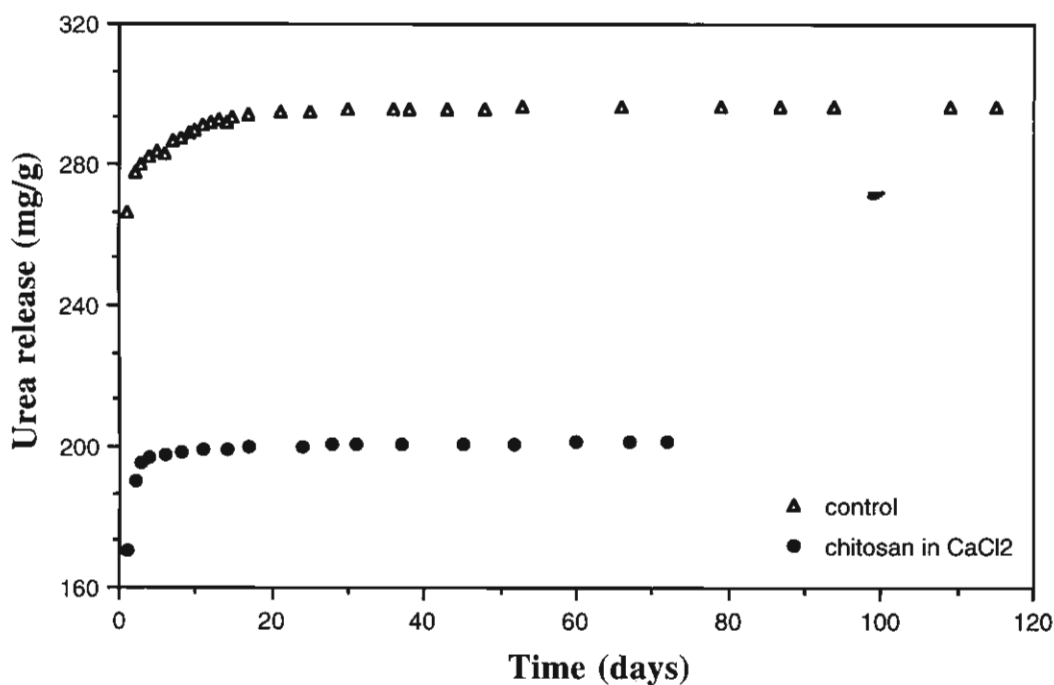
พบว่าการเติม chitosan ลงใน acetic acid ในการเตรียม capsule นั้นทำให้ปริมาณ urea ที่ release เพิ่มขึ้น อาจเนื่องจาก chitosan ไม่สามารถเข้าไปใน capsule ได้ ในขณะที่ถ้าเติม chitosan ใน NR latex matrix และใน CaCl_2 (ซึ่งมีผลต่อ coating layer) ทำให้ปริมาณ urea ที่ release ลดลง ทั้งนี้ chitosan อาจไปขัดขวางการ diffuse ของ urea ออกจาก capsule โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ chitosan ใน NR latex ให้มากขึ้นทำให้ %water uptake เพิ่ม (ตาราง 3.3) จึงทำให้ปริมาณ urea ที่ release จาก capsule เพิ่มขึ้นด้วย



กราฟ 3.14 : ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 1 (ใส่ chitosan powder ลงใน NR latex matrix)

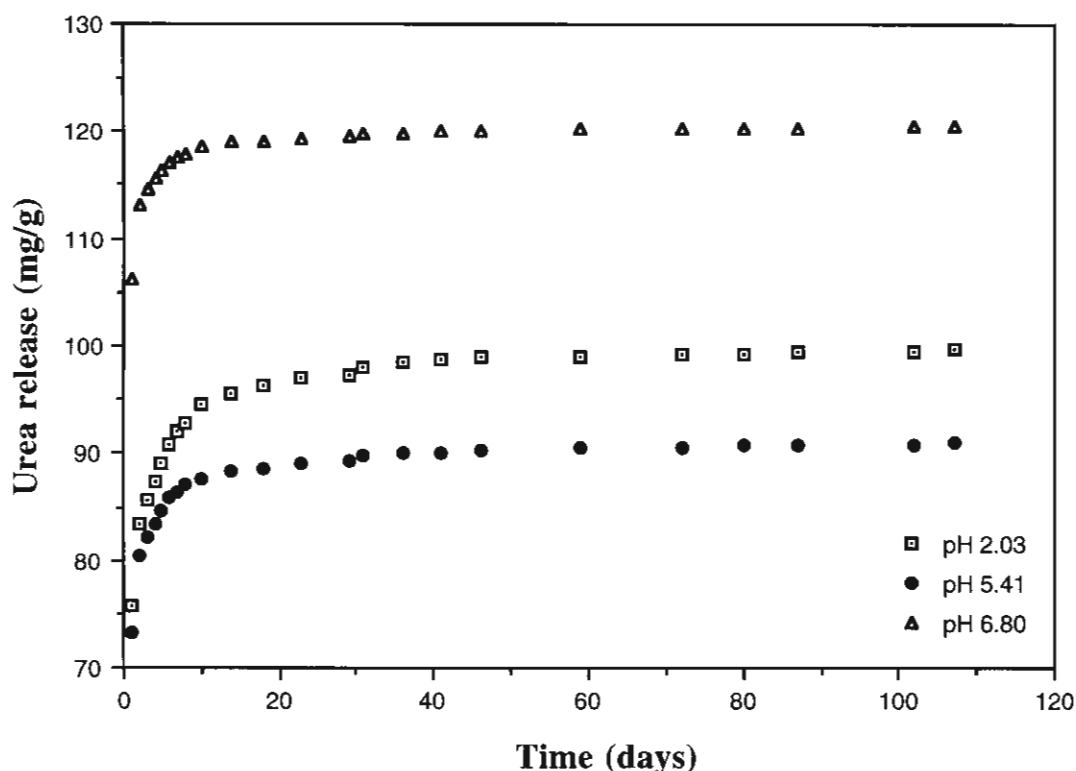


กราฟ 3.15 : ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 2 (ใส่ chitosan powder ลงใน acetic acid แล้วใช้เป็น precipitating agent)



กราฟ 3.16 : ผลของ chitosan ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule เตรียมโดยวิธีที่ 3 (ใส่ chitosan powder เป็น hardening agent)

ต่อมาได้ศึกษาผลของ pH ของ hardening agent ที่มี chitosan และ CaCl_2 ละลายใน acetic acid (วิธีที่ 3) ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule ผลการทดลองแสดงในกราฟ 3.17



กราฟ 3.17 : ผลของ pH ของ hardening agent ที่มี chitosan และ CaCl_2 ละลายใน acetic acid (วิธีที่ 3) ต่อปริมาณ urea ที่ release จาก urea/ NR capsule

ผลการทดลองแสดงว่าที่ pH 5.41 ทำให้ urea release ออกมาน้อยกว่าที่ pH อื่น สามารถอธิบายได้ว่าเกิด polyelectrolyte complex (PEC) ระหว่าง chitosan และ alginate ที่ coat บน capsule ได้มากกว่า เนื่องจาก polymers ทั้ง 2 ชนิดจะเกิด dissociation ที่ pH~5 ทำให้เมื่อ form PEC แล้วได้โครงสร้างที่เป็น linear (23) จึงทำให้ coating layer ของ urea/ NR capsule มีลักษณะ dense กว่าที่ pH อื่น ซึ่งจะเกิดเป็นลักษณะ loop (23, 24)

เอกสารอ้างอิง

- 1) TANGBORIBOONRAT P., SUCHIVA K. and KUHAKARN S., "Phase Transfer Technique for the Characterisation of Non-Crosslinked Natural Rubber Latex", *Polymer*, 1994, **35**, 5144
- 2) TANGBORIBOONRAT P., SUCHIVA K. and RIESS G., "Surface Characterisation of γ -Radiation Crosslinked Natural Rubber Latex by Phase Transfer Technique with Cationic Surfactants", *Polymer*, 1995, **36**, 781
- 3) TANGBORIBOONRAT P., SUCHIVA K., KUHAKARN S. and TUCHINDA P., "Phase Transfer Technique for the Study of Deproteinised Natural Rubber Latex", *J. nat. Rubb. Res.*, 1996, **1**, 26
- 4) HEPBURN C. and ARIZAL R., "A Controlled Release Urea Fertilizer. Part I : The encapsulation of urea fertilizer by rubber : processing and vulcanisation procedures", *Plast. & Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 129
- 5) HEPBURN C. and ARIZAL R., "A Controlled Release Urea Fertilizer. Part II : Preparation of the rubber-urea matrix and the split-feeding mixing technique", *Plast. & Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 135
- 6) HEPBURN C., YOUNG S. and ARIZAL R., "A Controlled Release Urea Fertilizer. Part III : Soil leaching and growth trials", *Plast. & Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 141
- 7) ABO-ELELA SI., HELALY FM. and ABDEL-BARY EM., "Solid and Cellular Styrene-Butadiene Urea Filled Matrices in Agriculture as a Means of Minimising Water Pollution", *Plast. & Rubber Process. Appl.*, 1990, **14**, 43
- 8) ABDEL-BARY EM., EL-SHEKEIL AG., HELALY FM., SARHAN AA. and ABDEL-RAZIK HH., "Sustained Release Natural Rubber Formulations for Urea", *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, 1992, **17**, 99
- 9) POTTS TJ., "Colorimetric Determination of Urea in Feeds", *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 1963, **46**, 303

- 10) SIRICHAIWAT C., "A Study of Preparation of Controlled Release Urea Fertiliser by Using Natural Rubber Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1996
- 11) GORTON ADT., "The Production and Properties of Pre vulcanized Natural Rubber Latex", **NR Technology**, 1979, **10**, 9
- 12) SAID MM., PENDLE TD. and BLACKLEY DC., "Peroxide Pre vulcanisation of Natural Rubber Latex", **J. nat. Rubb. Res.**, 1990, **5**, 27
- 13) TANUNCHAI T., "A Study of Preparation of Controlled Release Urea Fertiliser by Using Skim Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, *In preparation*
- 14) TEERASUT P., "Development of the Encapsulation of Urea Fertiliser by Using Natural Rubber Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1998
- 15) GAZELEY KF., GORTON ADT. and PENDLE TD., "Latex Concentrates: Properties and Composition" In **Natural Rubber Science and Technology** (ed. ROBERTS AD), Oxford Science Publications, Oxford, 1988, ch. 3
- 16) ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์, "Development of Property Studies of Natural Rubber Latex by Phase Transfer Technique", **รายงานการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรม ฉบับสมบูรณ์** เสนอ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2539
- 17) TANGBORIBOONRAT P. and SIRICHAIWAT C., "Urea Fertiliser Encapsulation Using Natural Rubber Latex", **Plast. Rubber Compos. Process. Appl.**, 1996, **25**, 340
- 18) TIYAPIBOONCHAIYA C., "Development of Toughened Polystyrene from Natural Rubber Latex Using Phase Transfer Technique" **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1998
- 19) TANGBORIBOONRAT P. and TIYAPIBOONCHAIYA C., "Novel Method for Toughening of Polystyrene Based on Natural Rubber Latex", accepted for publication in **J. Appl. Polym. Sci.**, 1998

- 20) SILER DJ., TANRIKULU MG., CORNISH K., STAFFORD AE. and MCKEON TA.,
"Composition of Rubber Particles of *Hevea brasiliensis*, *Parthenium argentatum*,
Ficus elastica and *Euphorbia lactiflua* Indicates Unconventional Surface Structure",
Plant Physiol. Biochem., 1997, 35, 881

- 21) VELIKY IA. and WILLIAMS RE., "The Production of Ethanol by *Saccharomyces*
Cerevisae Immobilized in Polycation-Stabilized Calcium Alginate Gels",
Biotechnol. Lett. , 1981, **3**, 275

- 22) SCHACHT E., VANDICHEL JC., LEMAHIEU A., DE ROOZE N. and
VANSTEENKISTE S., "The Use of Gelatin and Alginate for the Immobilization of
Bioactive Agents" in ***Encapsulation and Controlled Release*** (eds KARSA DR
and STEPHENSON RA), Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1993, pp 18-
34

- 23) HUGUET ML., GROBOILLOT A., NEUFELD RJ., PONCELET D. and
DELLACHERIE E., "Hemoglobin Encapsulation in Chitosan/ Calcium alginate
Beads", ***J. Appl. Polym. Sci.***, 1994, **51**, 1427

- 24) LEE KY., PARK WH. and HA WS., "Polyelectrolyte Complexes of Sodium
alginate with Chitosan or Its Derivatives for Microcapsules", ***J. Appl. Polym. Sci.***,
1997, **63**, 25

Output ที่ได้

- Publications

เฉพาะที่ได้จากโครงการนี้

- 1) **TANGBORIBOONRAT P.** and **SIRICHAIWAT C.**
 "Urea Fertiliser Encapsulation Using Natural Rubber Latex",
Plast. Rubber Compos. Process. Appl., 1996, **25**, 340
- 2) **TANGBORIBOONRAT P.**, **CHINDAPRASERT S.** and **TIYAPIBOONCHAIYA C.**
 "Phase Transfer Technique for Surface Characterisation of Fresh Field Natural Rubber Latex"
 submitted for publication in *Eur. Polym. J.*, June 10, 1998
- 3) **P. TANGBORIBOONRAT P.**, **TEERASUT P.** and **TANUNCHAI T.**
 (in preparation)

- Publications

ที่เกิดจากโครงการนี้แล้วทำต่อเนื่องไปเป็นอีก 1 โครงการ
 (ขอทุนพัฒนานักวิจัยปี 2541)

- 1) **TANGBORIBOONRAT P.** and **TIYAPIBOONCHAIYA C.**
 "Novel Method for Toughening of Polystyrene Based on Natural Rubber Latex"
 accepted for publication in *J. Appl. Polym. Sci.*, July 18, 1998
- 2) **TANGBORIBOONRAT P.**, **TIYAPIBOONCHAIYA C.** and **LERTHITITRAKUL C.**
 "New Evidence of the Surface Morphology of Deproteinized Natural Rubber Particles"
 accepted for publication in *Polym. Bull.*, August 24, 1998

– *Oral Presentations*

1) **ประมวล คัมภีร์รัตน์ ***

"วิจัยและพัฒนาน้ำยางธรรมชาติในรูปแบบใหม่" เสนอในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 22 กรุงเทพมหานคร 2539

(* ในฐานะที่ได้รับรางวัลนักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่ปี 2539

จากมูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์)

2) **TANGBORIBOONRAT P. and SIRICHAIWAT C.**

"Encapsulation of Urea Fertiliser Using Natural Rubber Latex"

International Conference on Materials Technology : Recent Developments and Future Potential, Chiang Mai THAILAND 1997

3) **TANGBORIBOONRAT P.,** SIRICHAIWAT C., TEERASUT P.**
and TANUNCHAI T.

"Urea Fertiliser Encapsulation Using Natural Rubber Latex"

International Rubber Conference, Paris FRANCE 1998

(** ได้รับ ทุนเผยแพร่ผลงานในต่างประเทศสำหรับนักวิจัยผู้มีผลงานดีเด่น

จาก สกว.)

- กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง

วิทยานิพนธ์นักศึกษาปริญญาโท

- 1) SIRICHAIWAT C., "A Study of Preparation of Controlled Release Urea Fertiliser by Using Natural Rubber Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1996
- 2) CHINDAPRASERT S., "Further Study to Apply Phase Transfer Technique for Surface Characterisation of Non-crosslinked Natural Rubber Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1997
- 3) TEERASUT P., "Development of the Encapsulation of Urea Fertiliser by Using Natural Rubber Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, 1998
- 4) TANUNCHAI T., "A Study of Preparation of Controlled Release Urea Fertiliser by Using Skim Latex", **M.Sc. Thesis**, Faculty of Graduate Studies, Mahidol University, *In preparation*

ภาคผนวก

Vol. 25 No. 7
ISSN 0959-81

PLASTICS RUBBER^{and} COMPOSITES

Processing and Applications

Editor: N.G. McCrum

the Institute of
Materials



Urea fertiliser encapsulation using natural rubber latex

P. Tangboriboonrat and C. Sirichaiwat

Urea fertiliser encapsulated using natural rubber latex for the controlled release of urea has been prepared. Factors affecting the release rate of urea, for example, the type of rubber matrix, the concentration of sodium alginate used as the capsule coating agent, and the initial concentration of urea, were investigated. The lowest rate of urea released from the capsules was achieved using coated urea-unvulcanised rubber, from which the release was prolonged for ~50 days. The maximum urea concentration incorporated in the coated capsules was ~80% and the morphology of the prepared capsules was studied microscopically.

PRCPA/1268

© 1996 The Institute of Materials. The authors are in the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand. Manuscript received 17 April 1996; in final form 4 June 1996.

INTRODUCTION

Agriculture is an important area of study for health, environmental pollution control, nutrition, and developmental issues. It is thought that current agricultural systems may be unable to support the exploding world population in the future. The popular method of increasing crop yield is to use fertilisers, particularly nitrogen.¹ Urea is usually used owing to its high nitrogen content and low cost. However, because it is highly soluble in water, less than half of the fertiliser applied is recovered in crops and the remainder is lost as atmospheric and water pollutants.¹⁻⁷ There has therefore been considerable interest in improving the efficiency of fertilisers using controlled release techniques.

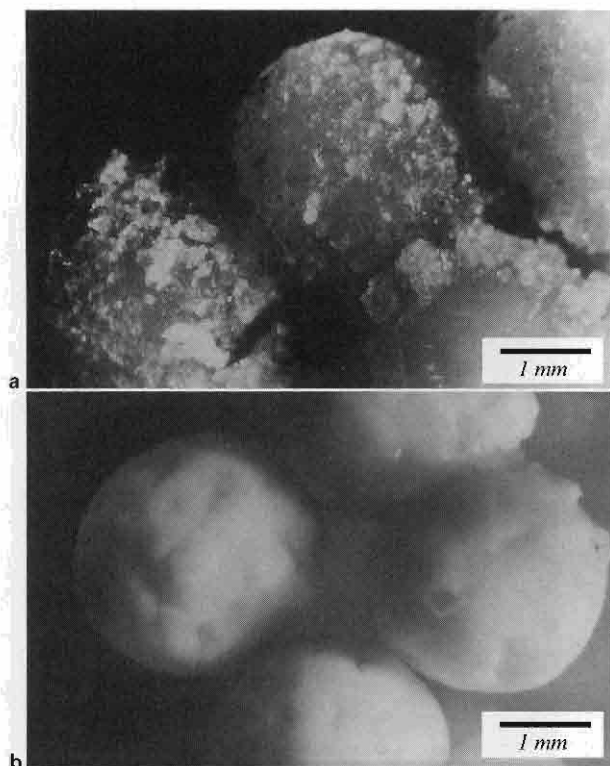
It has been found that incorporation of urea in a rubber matrix may prevent both the high leaching losses and seedling damage associated with high concentrations of free urea.²⁻⁷ Natural rubber (NR) has been found to be a suitable material for use as an encapsulant of the fertiliser because of its availability, biodegradability, and low processing cost.²⁻⁶ In addition, many microorganisms are reported to attack untreated NR in both unvulcanised and vulcanised forms.⁴ Using conventional rubber mixing equipment, NR has been used as a controlled release device to produce a slow release urea via a matrix system, which is relatively simple to prepare and free from any catastrophic failure when subjected to rough handling. However using a conventional method of mixing, the rubber did not contact well with urea particles, but a specifically devised split feeding technique, in which additional masticated NR was added to the previously mixed NR-curatives-urea masterbatch to provide an *in situ* enveloping uncured encapsulant in the vulcanisate, was found to give a superior product having considerably reduced urea extraction rates. The rubber-urea matrix under high watering regimes gave better yields and more efficient utilisation of nitrogen compared with control and commercial urea treatments. Many factors such as the method of preparation, crosslink density, mould-

ing temperature, and pressure were found to influence the rate of urea released from the rubber matrix.²⁻⁶

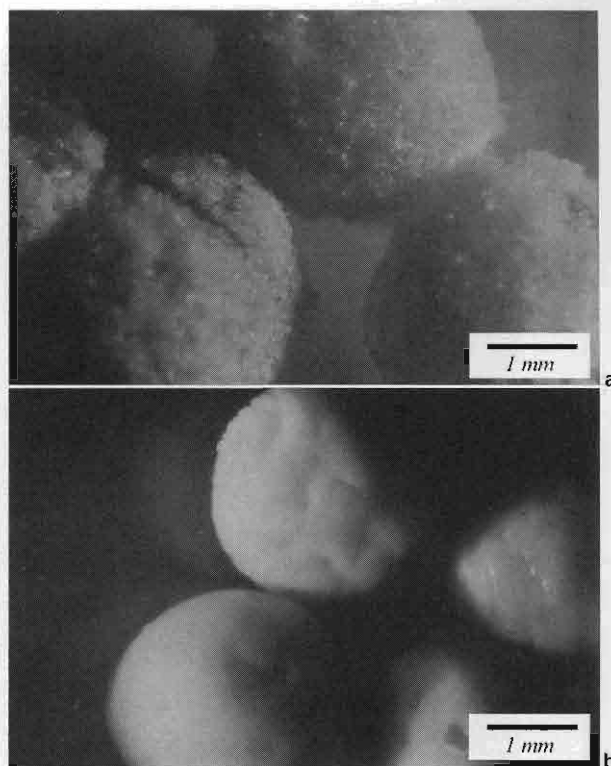
Since NR occurs in nature in a latex form, it is of interest to study the preparation of urea fertiliser directly encapsulated by a NR latex. If successful, the process would be very practical both in terms of improvement of crop yields and of utilisation of NR latex, of which Thailand is a major exporter. In the present work, the effects of crosslinked rubber (used as a matrix) and urea-NR capsules coated with sodium alginate have been investigated and the influence of the concentration of coating agent and urea on the amount of urea released from the prepared capsules has been measured. Micrographs of the capsules obtained are presented.

EXPERIMENTAL

The preparation of urea-NR capsules involved mixing 100 g urea powder (Merck, Darmstadt, Germany; pure) with 167 g commercial high ammonia preserved NR latex concentrate having ~60% dry rubber content (DRC) (Thai Rubber and Latex Co. Ltd, Thailand). The mixture was then dropped via a 2 mm diameter capillary tube into 100 mL 90% aqueous solution of acetic acid. The capsules obtained from the acid precipitation were rapidly immersed in distilled water for 30 s to leach out the acid before drying at 60°C. The capsules (1 g) were then immersed in 50 mL of distilled water at 25°C. Samples of water (5 mL) were taken at intervals to determine the urea concentration released by the *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) method developed by Potts⁸ using DMAB from Fluka, Switzerland (Puriss) as the indicator for spectrophotometric measurement, using a Jasco UVIDEK-650 spectrophotometer. The capsule sample was then resuspended in 50 mL water and the amount of urea released in the aqueous medium was determined. This procedure was repeated until the value of urea released into water was constant. Urea release was expressed as the amount of urea (mg) per weight of dry capsule sample (g) averaged over at least three determinations.



1 Optical micrographs of urea-unvulcanised natural rubber (NR) capsules (initial urea concentration 100 parts per hundred rubber, (pphr)) a before and b after release of urea



2 Optical micrographs of urea-sulphur prevulcanised NR capsules (initial urea concentration 100 pphr) a before and b after release of urea

Crosslinked NR latex was prepared by mixing 167 g NR latex with a 50% dispersion of vulcanising ingredients (commercial grade), i.e. sulphur, 2 parts per hundred of rubber (pphr), zinc diethyldithiocarbamate (4 pphr) and zinc oxide (0.4 pphr). Sulphur prevulcanised latex was prepared at 60°C for 6 h and was used to encapsulate urea by the process described above.

The wet capsules of urea-unvulcanised NR were dipped into an aqueous solution (1, 2, 3, or 4%) of sodium alginate (Fluka, AR grade) and then gelled by immersing in a 2% calcium chloride solution. The coated urea-NR capsules were dried at 60°C before determining urea release as previously described.

The morphology of samples was studied using optical microscopy (Olympus SZ-ST) and scanning electron microscopy (Hitachi S-5600).

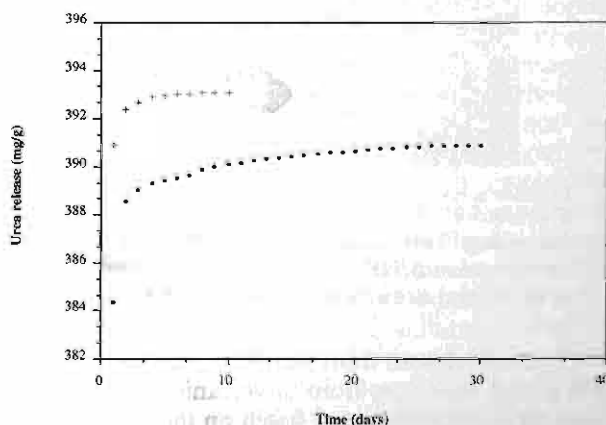
RESULTS AND DISCUSSION

Since solid NR was capable of enveloping urea fertiliser and thus acting as a controlled release device for a slow release urea, it was of interest to extend the study by preparing urea encapsulated directly by using NR in latex form. To obtain a suitable preparation technique, the following important factors were investigated.

Effect of crosslinking

When urea powder was mixed with both unvulcanised and sulphur prevulcanised NR latex during capsule preparation, it was observed that the wet capsules obtained were white spherical particles having smooth

and tacky surfaces. After drying at 60°C, the presence of considerable amounts of free urea on the surface of the dry capsules was evident (Figs. 1a and 2a). Figure 3 shows the cumulative release with time of urea from the capsules for vulcanised NR compared with unvulcanised rubber. The same trend was found in both types of capsule, i.e. when the capsules were immersed in water, almost all of the urea was released in a few days. It is suggested that the free fertiliser present on the surface of the capsules (as a result of blooming phenomena) quickly dissolved to give high values of initial leaching rate.



3 Cumulative release of urea from capsules prepared using (+) non-crosslinked and (●) crosslinked NR matrix v. time (initial urea concentration 100 pphr)



a capsule surface ($\times 30$); b capsule cross-section ($\times 30$); c capsule cross-section ($\times 150$)

4 Scanning electron micrographs of urea-unvulcanised NR capsules before release of urea (initial urea concentration 100 pphr)

The urea released from the vulcanised NR capsules was higher than that from unvulcanised NR. As has been reported previously,² based on the experience of incorporating urea into solid NR on a two roll mill, 'pure' rubber absorbs urea faster than 'non-pure' rubber (i.e. rubber that had been previously mixed with vulcanising systems). This suggested that the

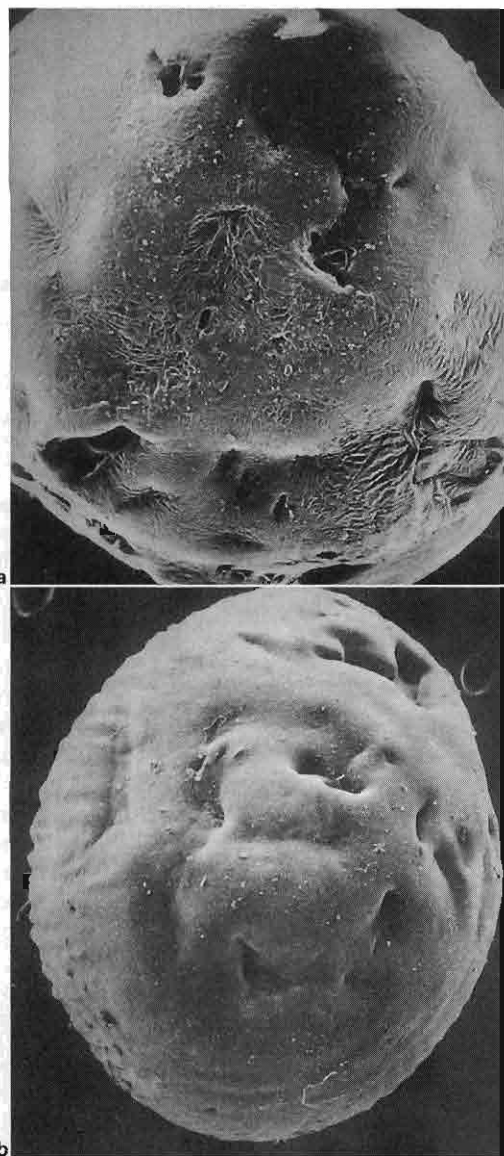


a capsule surface ($\times 37.5$); b capsule cross-section ($\times 30$); c capsule cross-section ($\times 150$)

5 Scanning electron micrographs of urea-sulphur prevulcanised NR capsules before release of urea (initial urea concentration 100 pphr)

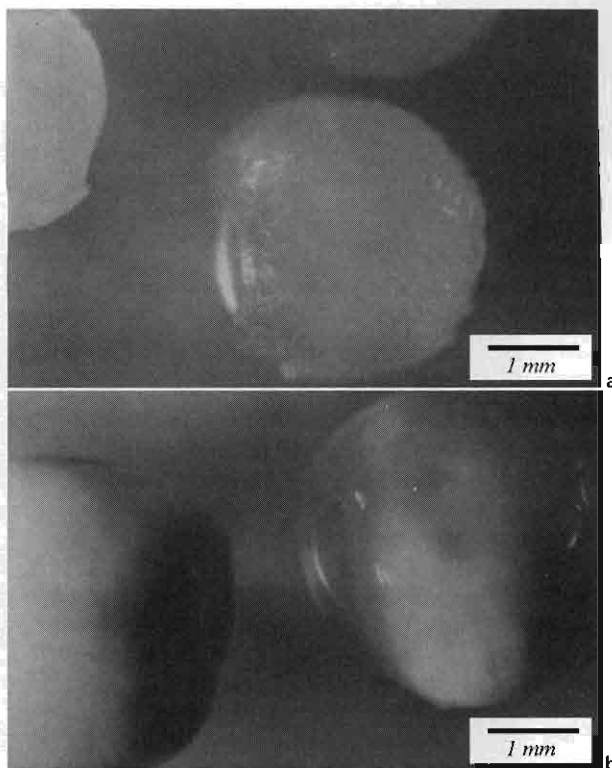
pure rubber had a particular ability to wet the urea during milling and hence the urea particles may not mix well with vulcanised NR and be more easily ejected from the urea-vulcanised NR capsules.

Figures 4 and 5 show scanning electron micrographs of capsules prepared from unvulcanised and sulphur prevulcanised NR latex, respectively.



6 Scanning electron micrographs of urea-NR capsules after 30 days release of urea (initial urea concentration 100 pphr): *a* unvulcanised NR and *b* sulphur prevulcanised NR $\times 25.5$

A substantial amount of urea on the surface of the capsules before release can be seen in Figs. 4*a* and 5*a* and the distribution of urea particles in the rubber matrix can be seen from the cross-sectional surface of the capsules in Figs. 4*b* and *c*, and 5*b* and *c*. It was evident that the capsules obtained were monolithic systems from which the release pattern of urea depended on many factors, e.g. the geometry of the system, the matrix material, and the loading agent.⁹ The urea particles appeared to be expelled from the NR matrix and the vulcanised rubber tended to form a smooth surface of the inner part of the capsule (see Fig. 5*c*). This matrix was free from porosity compared with the unvulcanised rubber (Fig. 4*c*), in which the urea particles were captured. It is probable that the crosslinking reduced chain mobility, increased the rigidity of rubber particles, and consequently the vulcanised rubber moved less freely to encapsulate urea. In addition, the phase separation between the matrix and the urea could occur when

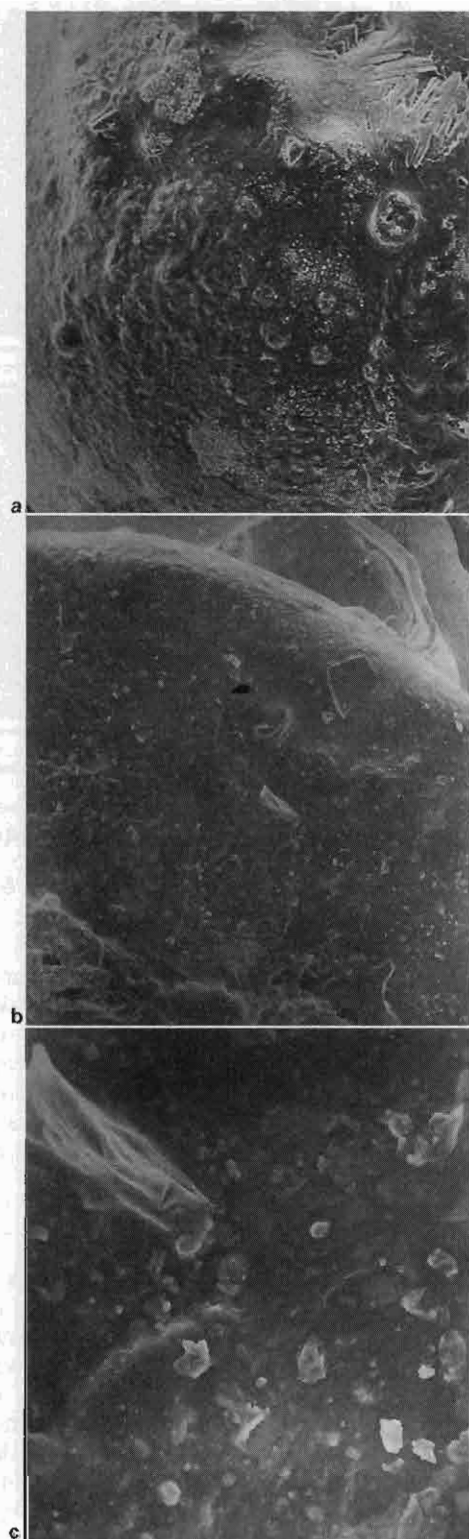


7 Optical micrographs of urea-unvulcanised NR capsules coated by dipping in 4% aqueous sodium alginate solution (initial urea concentration 100 pphr) *a* before and *b* after release of urea

the rubber was crosslinked, which would promote high urea release within a short period. The micrographs agreed well with the curves of urea release shown in Fig. 3. When the morphology of the capsules after 30 days release was examined (Figs. 1*b*, 2*b*, and 6), those using unvulcanised and vulcanised NR showed a highly wrinkled and porous capsule surface (see Figs. 6*a* and *b*).

Effect of coating

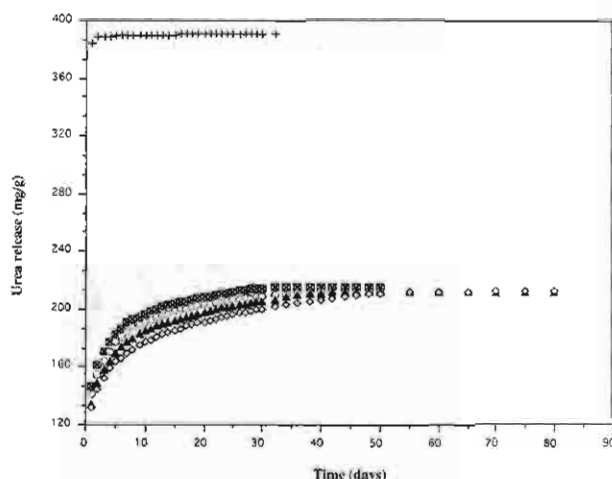
Since the split feeding mixing procedure was better than conventional procedures in slowing the release rate of urea from the matrix, presumably because the raw rubber added at the last stage of mixing enveloped the urea particles as an internal sealant, the present work was extended by coating 100 g urea encapsulated with 167 pphr unvulcanised NR. It was thought that this would improve the barrier wall. Since the basic criteria for selection of the coating material are that it must be non-reactive, essentially immiscible with the material being encapsulated, and capable of being rapidly hardened to form a film,¹⁰ sodium alginate was found to be suitable. After acid leaching the wet urea-rubber capsules were dipped into 1, 2, 3, and 4% aqueous solutions of sodium alginate to form a coating, which was hardened by aqueous calcium chloride as described above. After drying, the alginate coated urea-NR capsules obtained were generally spherical, having a smooth surface without the presence of urea as a result of blooming (see Figs. 7*a* and 8*a*). In addition, the surface became less tacky and the capsules did not adhere to one another. It



a capsule surface ($\times 37.5$); b capsule cross-section ($\times 30$); c capsule cross-section ($\times 150$)

- 8 Scanning electron micrographs of urea-unvulcanised NR capsules coated by dipping in 4% aqueous sodium alginate solution before release of urea (initial urea concentration 100 pphr)

was remarkable to note the increase of homogeneous distribution of urea in the rubber matrix (Fig. 8b and c) compared with the uncoated capsules (Fig. 4b and c).



(+) 0%, (x) 1%, (O) 2%, (▲) 3%, and (◇) 4% sodium alginate

- 9 Effect of sodium alginate concentration on cumulative release of urea from non-crosslinked NR matrix capsules v. time (initial urea concentration 100 pphr)

The effect of the sodium alginate concentration on the urea release at various time intervals is shown in Fig. 9. It is apparent that the presence of the coating agent reduced the amount of urea release from $\sim 90\%$ to $\sim 30\%$ of the incorporated urea in the initial period, i.e. the higher the concentration of sodium alginate, the slower the urea release. It was observed that the coating technique could be used to prolong the duration of urea release from capsules by up to 50 days.

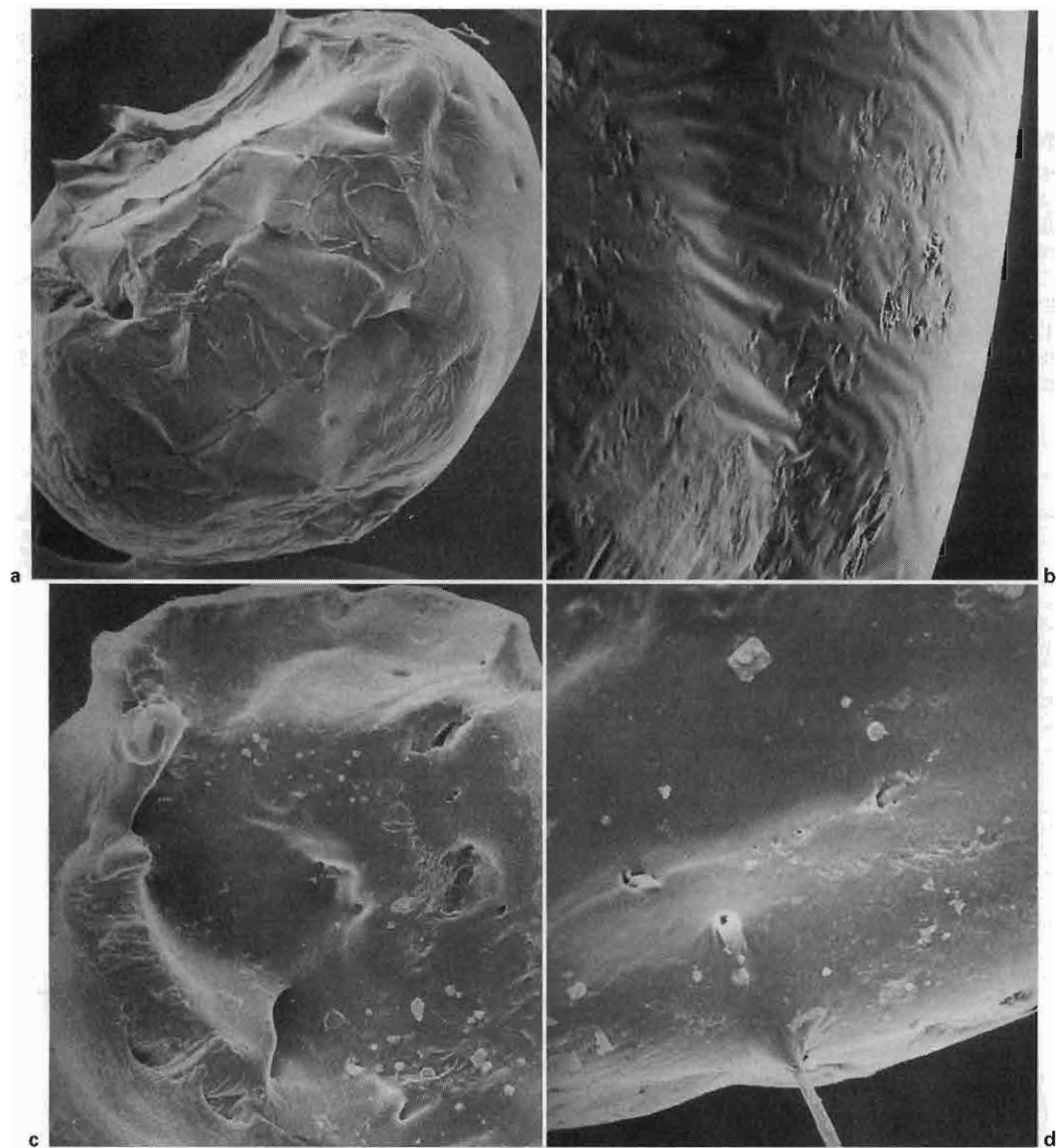
Figure 10 shows SEMs of the coated capsules after release. The capsule surface was wrinkled as for the uncoated capsules, but there were considerably fewer pores on the surface of the capsules.

Effect of urea concentration

To study the effect of urea concentration on the amount of released urea, urea-unvulcanised NR capsules coated with 4% sodium alginate were prepared by varying the initial urea concentrations, i.e. 25, 50, 75, and 100 pphr. Since the urea could be partly lost during acid precipitation, the concentration of initial urea was higher than the urea incorporated in the prepared capsules, i.e. they contained 24, 48, 66, and 80 pphr urea. Figure 11 shows the effect of initial urea concentration on the cumulative amount of urea released from the coated capsules with time. It was found that the released urea increased with the increase of initial urea concentration in the capsules. It is suggested that the amount of urea released is dependent on its hydrophilicity in addition to its solubility in water. Thus, the desired amount of urea release can be controlled by manipulation of its concentration in the matrix.⁶

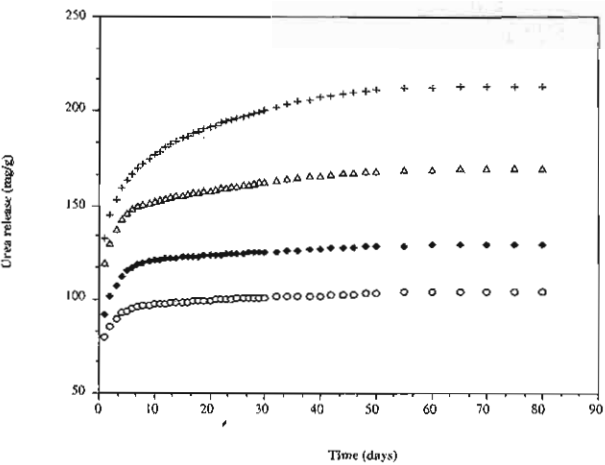
CONCLUSIONS

Natural rubber (NR) latex was used to prepare urea-rubber capsules by an acid precipitation technique. The simple binding of fertiliser into a NR matrix, which resulted in a high release rate of urea from the



a capsule surface ($\times 27$); b capsule surface ($\times 180$); c capsule cross-section ($\times 36$); d capsule cross-section ($\times 180$)

10 Scanning electron micrographs of urea-unvulcanised NR capsules coated by dipping in 4% aqueous sodium alginate solution after 30 days release of urea (initial urea concentration 100 pphr)



(○) 25; (◆) 50; (△) 75; (+) 100 pphr

11 Effect of initial urea concentration on cumulative release of urea from non-crosslinked NR matrix 4% sodium alginate coated capsules v. time

capsules when immersed in water, was not suitable for use. Coating the urea-NR capsules with sodium alginate had a pronounced effect on slow release urea fertiliser. Microscopy showed that sodium alginate could be used successfully as a barrier, to give a better distribution of urea in the rubber matrix and consequently a more efficient release of urea compared with the uncoated samples. In addition, the release rate of urea was proportional and inversely proportional to the concentration of urea and sodium alginate, respectively.

Further investigations concerning the effect of fillers and the diffusion through NR film will be published in the future.

ACKNOWLEDGEMENTS

A Thailand Research Fund Young Researcher Award to P. T. is gratefully acknowledged. The authors would also like to thank Dr K. Suchiva at the National Metal and Materials Technology Center,

National Science and Technology Development Agency, Thailand, for helpful discussions.

REFERENCES

1. A. AKELAH and A. MOET: 'Functionalized polymers and their applications', Ch. 7, 217–248; 1990, London, Chapman and Hall.
2. C. HEPBURN and R. ARIZAL: *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 129–134.
3. C. HEPBURN and R. ARIZAL: *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 135–140.
4. C. HEPBURN, S. YOUNG, and R. ARIZAL: *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1989, **12**, 141–145.
5. S. I. ABO-ELELA, F. M. HELALY, and E. M. ABDEL-BARY: *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1990, **14**, 43–47.
6. E. M. ABDEL-BARY, A. G. EL-SHEKEIL, F. M. HELALY, A. A. SARHAN, and H. H. ABDEL-RAZIK: *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, 1992, **17**, 99–107.
7. F. M. HELALY, E. M. ABDEL-BARY, A. A. SARHAN, and H. H. ABDEL-RAZIK: *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1993, **19**, 111–115.
8. T. J. POTTS: *J. Association Official Agricultural Chemists*, 1963, **46**, 303–306.
9. R. W. BAKER and H. K. LONSDALE: *Chemtech*, 1975, **5**, 668–674.
10. G. SOMERVILLE and J. GOODWIN: in 'Controlled release technologies', (ed. A. Kydoniensi), Ch. 8, 155–164; 1980, Boca Raton, FL, CRC Press.

Symposium on Structure and Properties of Glassy Polymers

to be held at

**San Francisco National Meeting
13–18 April 1997**

Sponsored by

**Division of Polymeric Materials: Science and Engineering
of the American Chemical Society
and the Engineering Properties and Structure Division
of the Society of Plastics Engineers**

Symposium Topics

- Structure of Glassy Polymers
- Physical, Thermal, and Transport Properties
- Mechanical Properties and Fracture Behaviour
- Experimental Characterisation of Material Structure and Properties
- Molecular and Phenomenological Modelling of Material Behaviour

ACS Abstracts and PMSE Preprints are due 15 November 1996. An ACS Symposium Series book is planned with chapters due 28 February 1997.

Further information

Dr Martin R. Tant
Research Laboratories
Eastman Chemical Company
PO Box 1972
Kingsport TN 37662, USA
Phone (423) 229–2147
Fax (423) 229–4558
E-mail: tant@eastman.com

Dr Anita J. Hill
CSIRO
Division of Materials Science and Technology
Private Bag 33 South Clayton MDC
Clayton, Victoria 3169, Australia
Phone (613) 9 542–2665
Fax (613) 9 544–1128
E-mail: hill@mst.csiro.au

Phase Transfer Technique for Surface Characterisation of Fresh Field Natural Rubber Latex

P. TANGBORIBOONRAT* S. CHINDAPRASERT and C. TIYAPIBOONCHAIYA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,
Rama 6 Rd., Phayathai, Bangkok 10400 THAILAND

ABSTRACT

Phase transfer technique, using benzyldimethylhexadecylammonium chloride as a titrant and toluene as a solvent, was extended to characterise the surface of fresh field natural rubber latex. The critical transfer concentration (CTC) values of the fresh latices tapped from 6 different biological clones were directly proportional to the nitrogen contents derived from the indigenous proteins. The values of CTC and nitrogen contents of the latex samples collected in rainy season were higher than those collected in winter. The effect of seasonal variations was supported by the zeta potential. However, neither clonal variations nor seasonal changes was detected by mechanical stability time (MST) measurements.

*To whom correspondence should be addressed.

INTRODUCTION

Natural rubber (NR) latex tapped from *Hevea brasiliensis* has been commercially available and exploited for a great variety of manufacturing products due to its attractive properties unmatched by most synthetic rubbers e.g., strength, elastic and dynamic properties (1). Being a natural product, it is not surprising that the composition of NR latex varies. It was reported that besides *cis*-1,4-polyisoprene in the rubber particles, the non-rubber substances such as carbohydrates, proteins, lipids and inorganic salts are constituents of the exuded latex (1, 2). These substances are reported to have significant influences to the variable properties of NR such as thermal oxidative stability, vulcanisation properties (1-3). The amount of non-rubber substances in *Hevea* latex is dependent on biological clones, soil conditions, climate and seasons. Practically, large variations of usual rubber grades can be compensated by blending of latex from various sources.

The non-rubber substances exist in various parts of NR latex e.g., in aqueous serum or at the surface of rubber particles. Many works have shown that the NR particles are stabilised by a complex layer of proteins and lipids (1-8). However, up until present, there is no complete understanding of the particle-serum interface. The previous study of proteins on the surface of rubber particles has not caught much attention as compared to that present in serum or in the other fractions. Electrophoresis only showed that the latex particles are amphoteric in nature with an isoelectric point (pI) at pH 3.8 (9). The study of enzyme deproteinised NR revealed the presence of residual proteins or amino acids bonded to the NR molecules (4). Recently, phase transfer technique has been employed for the surface characterisation of γ -radiation vulcanised natural rubber (RVNR), non-crosslinked NR and deproteinised NR (DPNR) latices at pH greater than pI (10-12). This technique, originally developed for determination of the surface charge of crosslinked synthetic latex, involves titration of the anionic stabilised latex with an aqueous solution of cationic surfactant in the presence of a water immiscible organic solvent (13). The surface charge of the particles is calculated from the amount of the added surfactant at the critical transfer concentration (CTC). For the RVNR latex, the negatively charged latex particles (pH-9) could be transferred into the organic phase by titration with cationic surfactants whose molecules bear either two long alkyl chains or one long alkyl chain and a benzyl group. In addition, the solubility parameter of the solvents must be close to that of the natural rubber. At CTC, the transfer of crosslinked NR took place immediately where two phases were noted, *i.e.*, the upper organic phase containing the swollen rubber particles and the lower rubber-free serum aqueous phase. When the technique was applied to the study of non-crosslinked NR latex by using benzyldimethylhexadecylammonium chloride as a titrant, it was found that the latex particles completely transferred and a direct correlation existed

between the CTC and the difference between the solubility parameter of organic solvent and that of natural rubber. Phase transfer of non-crosslinked NR latex resulted in three phases, the additional phase being the destabilised and suspended rubber at the interphase between organic and aqueous phases. The observed phenomenon was explained in terms of the denaturation of the proteins, linked with rubber chains, by the added cationic surfactant (10). Due to the remaining proteins, this feature was also found when the DPNR latex (treatment of NR latex with enzyme) was subsequently studied (12).

Since our previous results indicated the efficiency of phase transfer technique for characterisation of the NR latex particles surface, this technique has been extended to the study of freshly-tapped NR latices in order to understand the original nature of the surface structure of rubber particles. The effect of clonal and seasonal variations on the CTC values determined by using the phase transfer technique has also been explored. The data obtained were then compared with the zeta potential and mechanical stability time (MST).

EXPERIMENTAL

NR Latices

Fresh-field latices from 6 different clones, i.e., RRIM 600, GT 1, PB 5/51, RRIC 110, KRS 25 and SONGKLA 36, cultivated in the same area were obtained from Chachoengsao Rubber Research Center (Thailand). The latices were tapped at 4 a.m. and collected at about 8 a.m. and preserved by the immediate addition of ammonia solution (0.7% by weight). To study the effect of seasonal variations, the latices used were collected in winter (January) and rainy (June) seasons. Since the trees shed their leaves once a year during summer months, the tapping is normally suspended.

Total solid content (%TSC) and dry rubber content (%DRC) of the NR latices were determined according to the methods described in ASTM D 1076-88 (14).

Phase Transfer Procedure

Latex sample (15g, having 0.6% solid content) was diluted with distilled water (45g), and the pH of the mixture was found to be ~ 9 without any adjustment. Toluene (30g) was added and the mixture was titrated, while stirring, with 0.0121M aqueous solution of benzyldimethylhexadecylammonium chloride (BHAC), using a burette. The titration end point was observed when the mixture became translucent. Stopping the

agitation at this point immediately caused a phase separation with the appearance of a clear rubber-free serum aqueous phase.

The quantity of surface charge was calculated directly from the critical transfer concentration (CTC) by the following equation :

$$CTC = \frac{V \times C}{10 \times TSC \times m}$$

where

- CTC = critical transfer concentration
(mole of used cationic surfactant per gram of dry latex)
- V = quantity of used cationic surfactant at titration end point (ml)
- C = surfactant concentration (mole /l)
- TSC = total solid content of latex (%)
- m = weight of latex sample (g)

Electrophoresis Measurement

To determine zeta potential, the NR latex was diluted with 10^{-3} M sodium chloride solution, then the pH of latex was adjusted by adding 1 N aqueous solution of sodium hydroxide or hydrochloric acid. The zeta potential of the dispersion was determined by using particle microelectrophoresis apparatus, Zetasizer 4 (Malvern) within 20 min after mixing and pH adjustment.

Mechanical Stability Test

Mechanical Stability Time (MST) of NR latices was measured according to the method described in ASTM D 1076-88 (14) except that the %solid content of the fresh latices was less than that indicated in the ASTM (55%) as presented in Table 1.

Determination of Nitrogen Content

Nitrogen contents (%N) of the rubber sheets, cast from NR latices and dried at 50°C for 24 h, were determined by using Kjeldahl method as described in ASTM D 3533-90 (15).

RESULTS AND DISCUSSION

General Characteristics of NR Latices

The solid content of the fresh field NR latices from 6 clones, i.e., RRIM 600, GT 1, PB 5/51, RRIC 110, KRS 25 and SONGKLA 36, was determined. The data in Table 1 indicated that the total solid content (%TSC) and dry rubber content (%DRC) varied in the range of 27-40% and 23-35% respectively. The highest solid content was found in PB 5/51 whereas SONGKLA 36 indicated the lowest value. Results obtained were not surprising because it was reported that many factors including clonal origins, seasonal variations, tapping intensity and age of the rubber plants exert strong influences on the foliage and yields of rubber and non-rubbers of latices (16). It was also found that the average value of the difference between %TSC and %DRC for all latices was about 5% due to the presence of non-rubber substances (1, 2, 10).

Table 1 : Solid contents of fresh field NR latices from 6 clones

Clones	%TSC	%DRC
RRIM 600	35.9 ± 0.2	29.1 ± 0.5
GT 1	35.2 ± 0.1	30.1 ± 0.7
PB 5/51	40.2 ± 0.1	32.4 ± 0.4
RRIC 110	29.8 ± 0.1	25.8 ± 0.2
KRS 25	38.5 ± 0.1	34.7 ± 0.1
SONGKLA 36	27.1 ± 0.1	22.8 ± 0.1

The particle size of these latices was analysed by using a laser particle size analyser, Mastersizer X (Malvern), which calculates the average particle size from the measurement of the sample diffusion and diffraction. The size polydispersity of all latices was observed with the volume average particle size of about $0.8 \mu\text{m}$ and the average diameters of the particles from 6 clones were not significantly different.

Surface Characterisation of Fresh Field NR Latices

Phase transfer technique was used to characterise the surface structure of fresh field NR latices from 6 clones by determination of their CTC values. The relations between the CTC and the nitrogen contents of the latices are presented in Figure 1.

Figure 1

Results showed that CTC values and nitrogen contents of almost all of NR latices (except RRIM 600) varied in related manner. It should be noted that the nitrogen contents generally indicated the quantity of proteinaceous materials, which mainly existed at the surface of NR particles, in NR latex. This part of proteins could generate electric charges which contribute to the stability of NR latex particles. Therefore, it is reasonable to basically assume that the CTC values could be used to indicate the quantity of charges on the surface of rubber particles derived from the proteins attached to the particles.

However, apart from the proteins the negative charges on the surface of NR particles were attributed to the adsorption of natural fatty acids resulted from hydrolysis of phospholipids present in the latex. The amount of fatty acids in NR latex has been found to increase during storage as measured by the MST values (16). It is of interest to study the contribution of fatty acids to the CTC values obtained in this work. The freshly-tapped NR latices were, therefore, concentrated by using commercial centrifugation method until %DRC was *ca.* 60. The CTC values of the concentrated high ammonia (HA) latex were determined over the period of storage (100 days). The data are plotted in Figure 2.

Figure 2

The results in Figure 2 clearly indicated the influence of storage time on the CTC values of the NR latices. The CTC values rapidly decreased over the first 40 days and then significantly unaltered thereafter. This trend was completely different from the increase of MST during storage of the latices, as presented in Figure 3, which was believed to be a consequence of phospholipid hydrolysis (16).

Figure 3

At this stage it is not unreasonable to presume that the CTC values of the latices were mainly affected by the charges derived from proteins while the fatty acids influenced on the MST. The addition of small amounts of fatty acids, carboxylate, sulphate or sulphonate surfactants was reported to be able to enhance the mechanical and chemical stability of latex by adsorption at the rubber surface and thereby making the indigenous soaps more effective as stabilisers (17-20). The mechanism of phase transfer technique stated that one of the optimum conditions for a complete transfer the NR particles was the adsorption of added cationic surfactants on proteins at the surface of rubber particles (11). The efficiency of adsorption, indicated by the CTC values, depended on the alkyl chain length of the surfactants. This mechanism could be used to explain the results obtained in this work. Initially the cationic surfactant might be adsorbed on the protein-lipid membrane without any effect from fatty acids. The latter hydrolysis products of lipids, would be adsorbed on the chains of remaining proteins and would impede the exposure of proteins to the surface of rubber latex particles. The concentration of cationic surfactant required for adsorption and neutralisation of the proteins causing phase transfer would be lowered and, hence, the decrease of CTC values during the initial storage period. The constant CTC values after 40 days of storage might be due to the complete hydrolysis of lipids providing the unchanged of surface structure of rubber particles, *i.e.*, the latex has reached maturity.

The appearance of the fresh field NR latices at the end point of phase transfer was the same as that found in the case of high ammonia concentrated NR latex (10), *i.e.*, the mixture of NR latex and toluene became translucent and after stopping agitation three phases were noted; the upper toluene phase containing the soluble rubber, the destabilised and suspended rubber at the interphase between toluene and water, and the lower rubber-free serum aqueous phase. However, it is of interest to remark that the end point in the study of

fresh latices was easily detected comparing with the concentrated latex. In this case, the lower aqueous phase has become instantly very clear and the quantity of rubber coagulated in flask was quite low. This might be due to the unchanged structure of protein-lipid membrane and the lack of gel effect caused by storage hardening. Therefore, the phase transfer technique can be conveniently employed for characterisation of the freshly-tapped NR latices.

The zeta potential of the latices from 6 clones at pH ~10 was measured and the data are presented in Table 2. It should be noticed that this technique relates directly to the movement of particles in aqueous medium under influence of an applied electric field and, therefore, it can be generally employed as a powerful method for measuring the surface charge on particle and as an index of colloidal stability.

Table 2 : Zeta potential measured at pH ~10 and MST of fresh NR latices from 6 clones

Clones	Zeta potential (mV)	MST (s)
RRIM 600	-60.2 ± 0.5	341 ± 16
GT 1	-63.3 ± 0.6	324 ± 8
PB 5/51	-67.1 ± 0.4	343 ± 6
RRIC 110	-62.2 ± 0.4	328 ± 9
KRS 25	-62.9 ± 0.7	312 ± 8
SONGKLA 36	-63.5 ± 0.5	319 ± 15

Results from Table 2 indicated that the zeta potential values between 6 latices were slightly different and the surface charges on the latex particles in each rubber clone could not be significantly distinguished by the measurement of zeta potential. This incapability was also found when measuring MST as shown in Table 2. It must be noted that solid content of the fresh latices used for MST measurement was only about 27-40% (Table 1) instead of 55% of concentrated latex as indicated in the ASTM.

Seasonal effect was then investigated while other variables such as hereditary, soil or climate were eliminated by collecting the fresh field NR latices from the *Hevea* trees planted in the same area. The solid contents of 6 clones of the latices collected in winter (January) and rainy (June) seasons were firstly determined and, as expected, both %TSC and %DRC collected in the rainy season were higher than those collected in winter. This could be due to higher dissolved nutrients in the soil in the wet season thus producing higher chemical constituents. The effect of seasonal variations on the CTC values and nitrogen contents of these 6 latices were explored and results are presented in Figures 4 and 5 respectively.

Figure 4

Figure 5

From the Figures, it can be seen that the CTC values and the nitrogen contents of almost all of latices showed the same trend and they were dependent on seasons, i.e., the latices collected in June (rainy season) gave higher values than those collected in January (winter). As already mentioned, this might be because of the high activity of plant metabolism in the former season. Consequently, high amounts of rubber and non-rubber substances, including proteins, as indicated by nitrogen contents, were produced. Thus, it was reasonable to state that the phase transfer technique could suitably be used for study on the effect of clonal and seasonal variations of fresh field latex particles.

Values of zeta potential of the latices collected in both seasons are displayed in Figure 6.

Figure 6

As evident in Figure 6, the absolute values of zeta potential of all NR samples from different clones collected in rainy season were higher than those collected in winter. In general, the higher the absolute value of zeta potential corresponded to the greater amount of negative charges on rubber particles. The evidence from the zeta potential measurement, therefore, supported the CTC values in Figure 4 and the nitrogen contents in Figure 5 that the NR latices in wet season produced higher negative charges derived from proteins on the rubber particles. It should be noted that the MST of these latices were also measured in our experiments but the seasonal variations in MST, if they exist at all, are small in magnitude (16).

CONCLUSIONS

The phase transfer technique could suitably be applied for surface characterisation of freshly-tapped natural rubber (NR) latex. The end point was easily detected and the phase separation was complete. For different biological clones, the CTC values of latices were proportional to the nitrogen contents indicating the amount of negative charges derived from proteins. Both clonal and seasonal variations affected the CTC and nitrogen contents of all latices while only seasonal variation provided a significant difference between the zeta potential of the fresh latices. The variations in the MST of these latices were insignificant.

ACKNOWLEDGEMENTS

TRF Research Scholar to P. T. from the Thailand Research Fund (TRF) is gratefully acknowledged. S. C. was supported by the National Metal and Materials Technology Center (MTEC, THAILAND). We would like to thank Dr. K. SUCHIVA, Mahidol University, for stimulated discussions and very helpful suggestions. Special thanks also go to the Chachoengsao Rubber Research Center for providing the fresh field NR latices and MTEC for facilitating the use of Zetasizer 4.

REFERENCES

1. Gazeley, K.F., Gorton, A.D.T. and Pendle, T.D., *Natural Rubber Science and Technology*, (Roberts, A.D., ed), Oxford Science Publications, Oxford, 1988, pp.63-97.
2. Nair, S., *Rubber World*, 1988, **198**, 27.
3. Eng, A.-H., Kawahara, S. and Tanaka, Y., *J. nat. Rubb. Res.*, 1993, **8**, 109.
4. Eng, A.-H., Tanaka, Y. and Gan, S.-N., *J. nat. Rubb. Res.*, 1992, **7**, 152.
5. Ho, C.C. and Ng, W.L., *Colloid Polym. Sci.*, 1977, **257**, 406.
6. Cockbain, E.G., *Rubber Age*, 1948, **62**, 6.
7. Blackley, D.C. and Emengo, F.N., *Kautschuk+ Gummi. Kunststoffe*, 1982, **35**, 388.
8. Gorton, A.D.T. and Pendle, T.D., *NR Technology*, 1985, **16**.
9. Ho, C.C., *Colloid Polym. Sci.*, 1989, **267**, 643.
10. Tangboriboonrat, P., Suchiva, K. and Kuhakarn, S., 1994, *Polymer*, **35**, 5144.
11. Tangboriboonrat, P., Suchiva, K. and Riess, G., 1995, *Polymer*, **36**, 781.
12. Tangboriboonrat, P., Suchiva, K., Kuhakarn, S. and Tuchinda, P., *J. nat. Rubb. Res.*, 1996, **11**, 26.
13. Heim, Ph., *Ph.D Thesis*, Universite de Haute Alsace, Mulhouse, France, 1987.
14. Standard ASTM, vol. 9.01, 1995, Method D 1076-88.
15. Standard ASTM, vol. 9.01, 1995, Method D 3533-90.
16. Pendle, T.D and Gorton, A.D.T., *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 986.
17. Blackley, D.C. and Emengo, F.N., *Kautschuk+ Gummi. Kunststoffe*, 1983, **36**, 562.
18. Blackley, D.C. and Azas, M., *Plast. & Rubber : Mater. & Appl.*, 1980, **5**, 57.
19. Blackley, D.C. and Haynes, A.C., *Plast. & Rubber Process. and Appl.*, 1981, **1**, 73.
20. Blackley, D.C., Nor Aisah, bt A.A. and Twaits, R., *Plast. & Rubber : Mater. & Appl.*, 1979, **4**, 77.

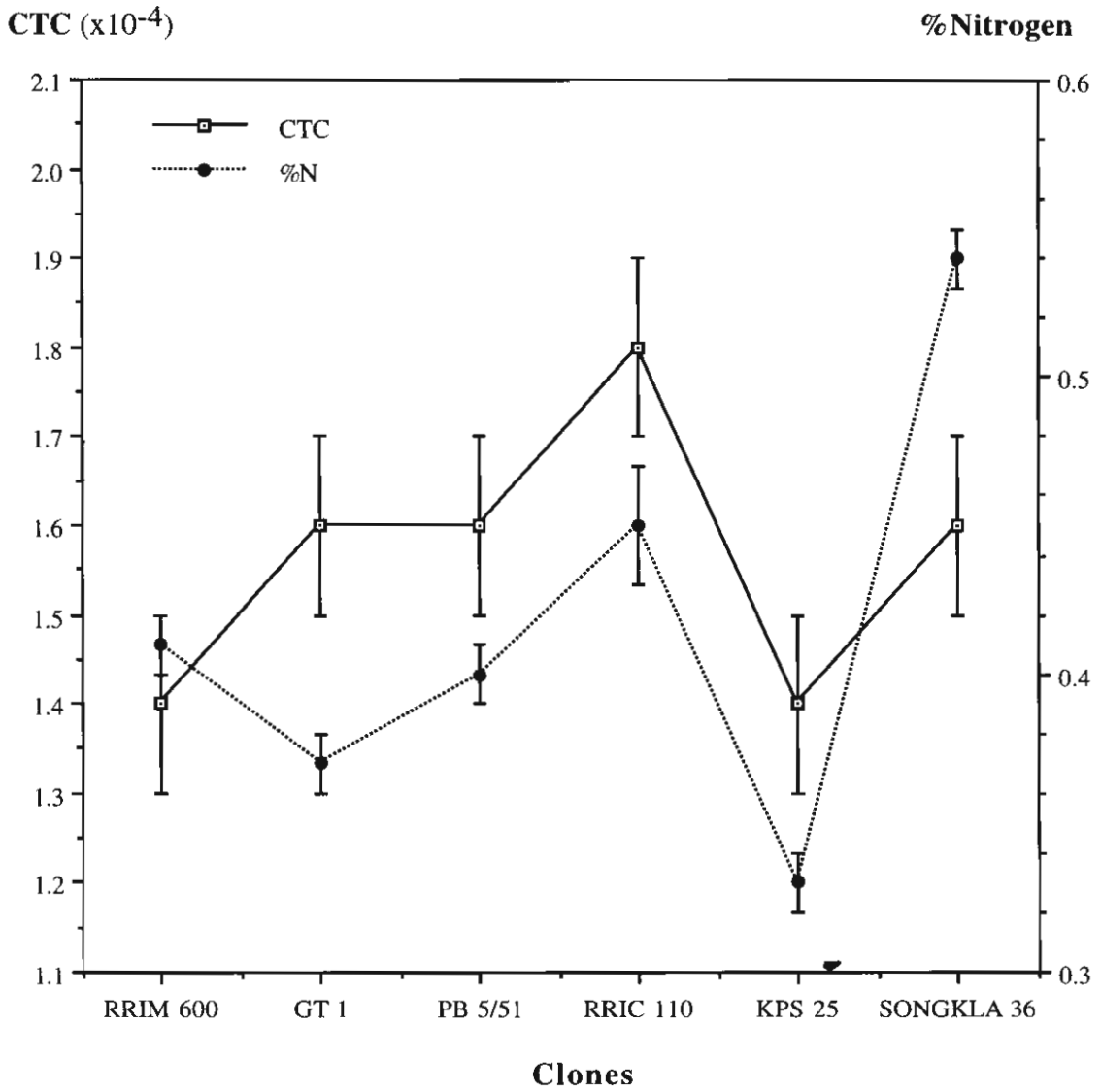


Figure 1 : CTC values and nitrogen contents of fresh field NR latices from 6 clones

CTC ($\times 10^{-5}$)

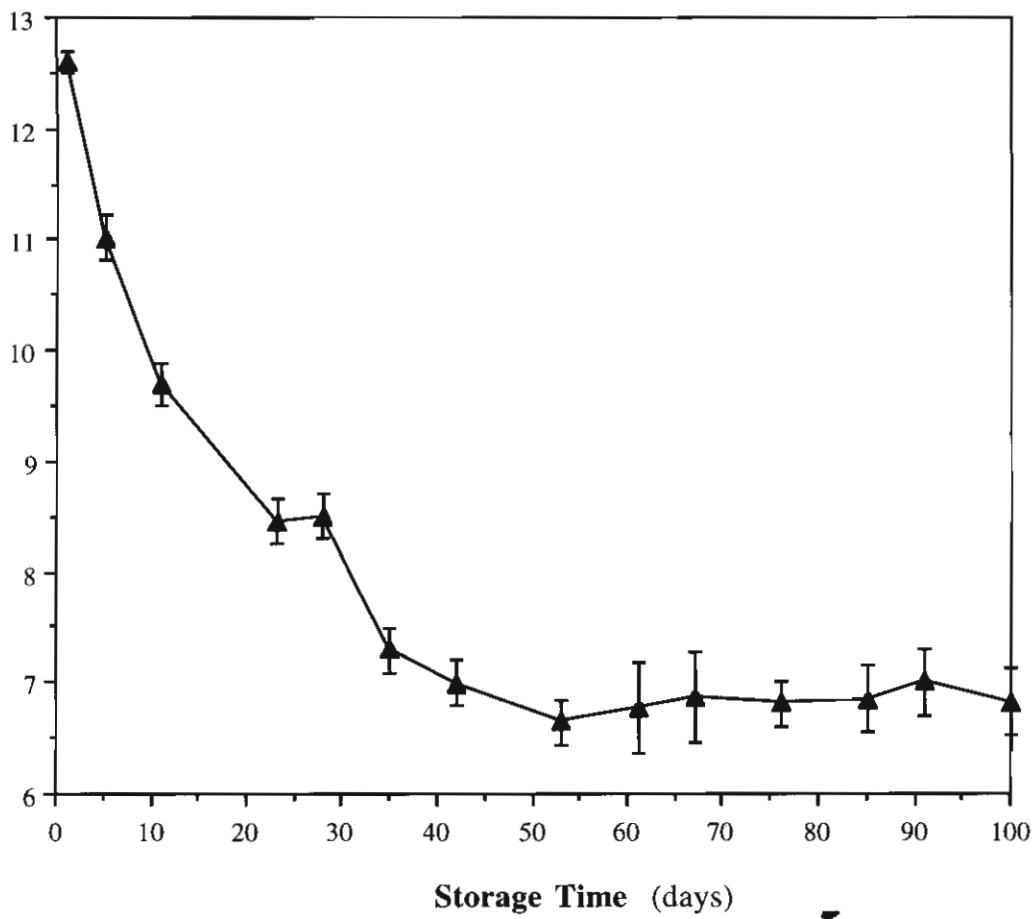


Figure 2 : Effect of storage time on CTC values of concentrated NR latex

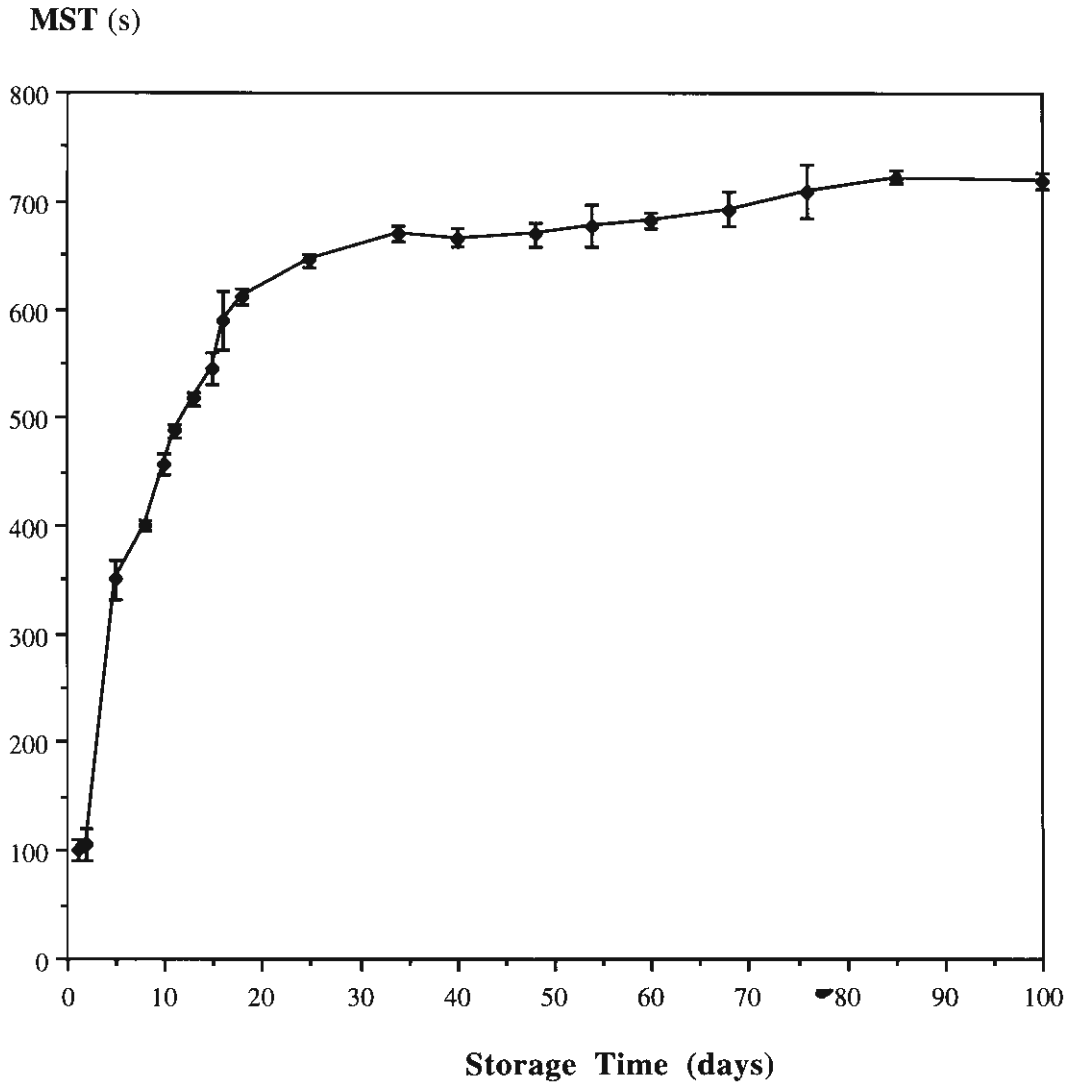


Figure 3 : Effect of storage time on MST of concentrated NR latex

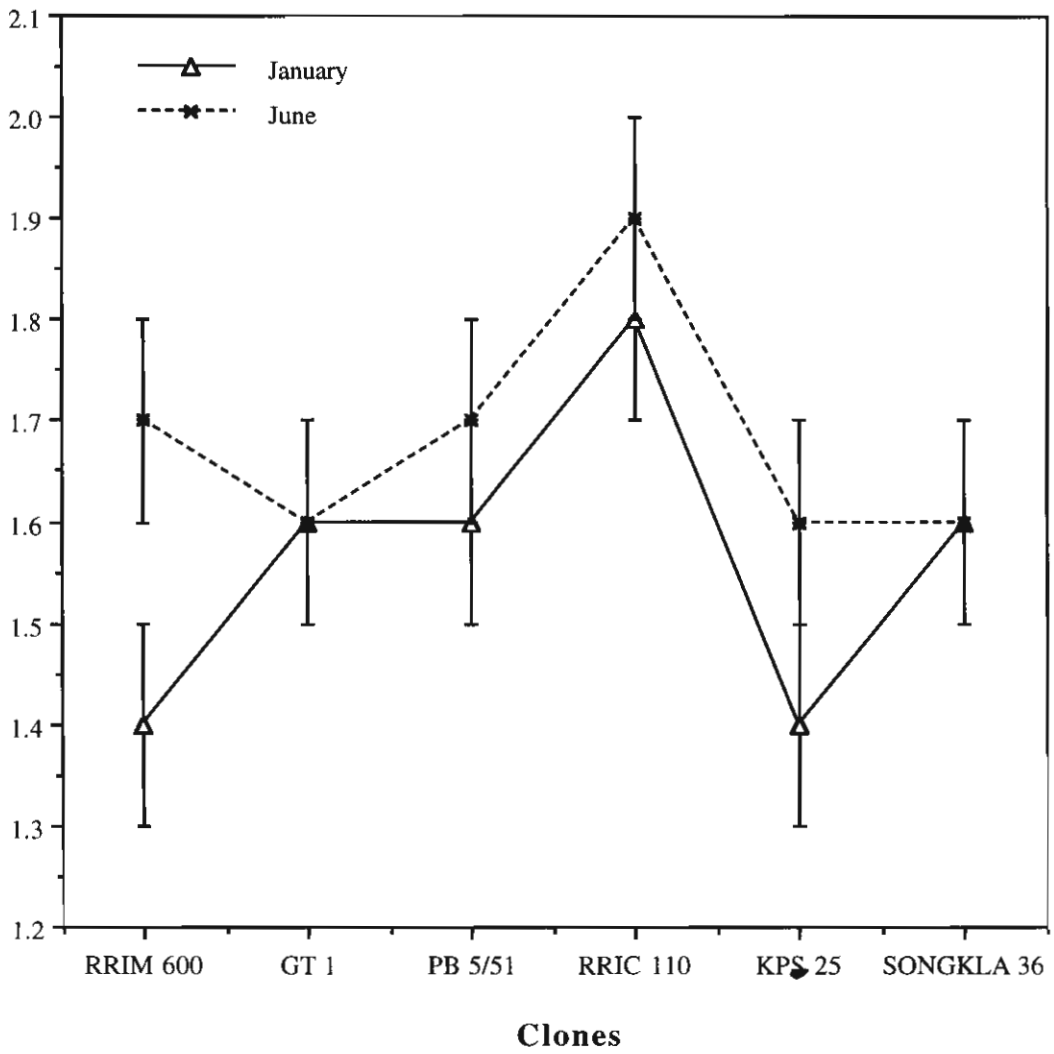
CTC ($\times 10^{-4}$)

Figure 4 : Effect of seasonal variations on CTC values of fresh field NR latices

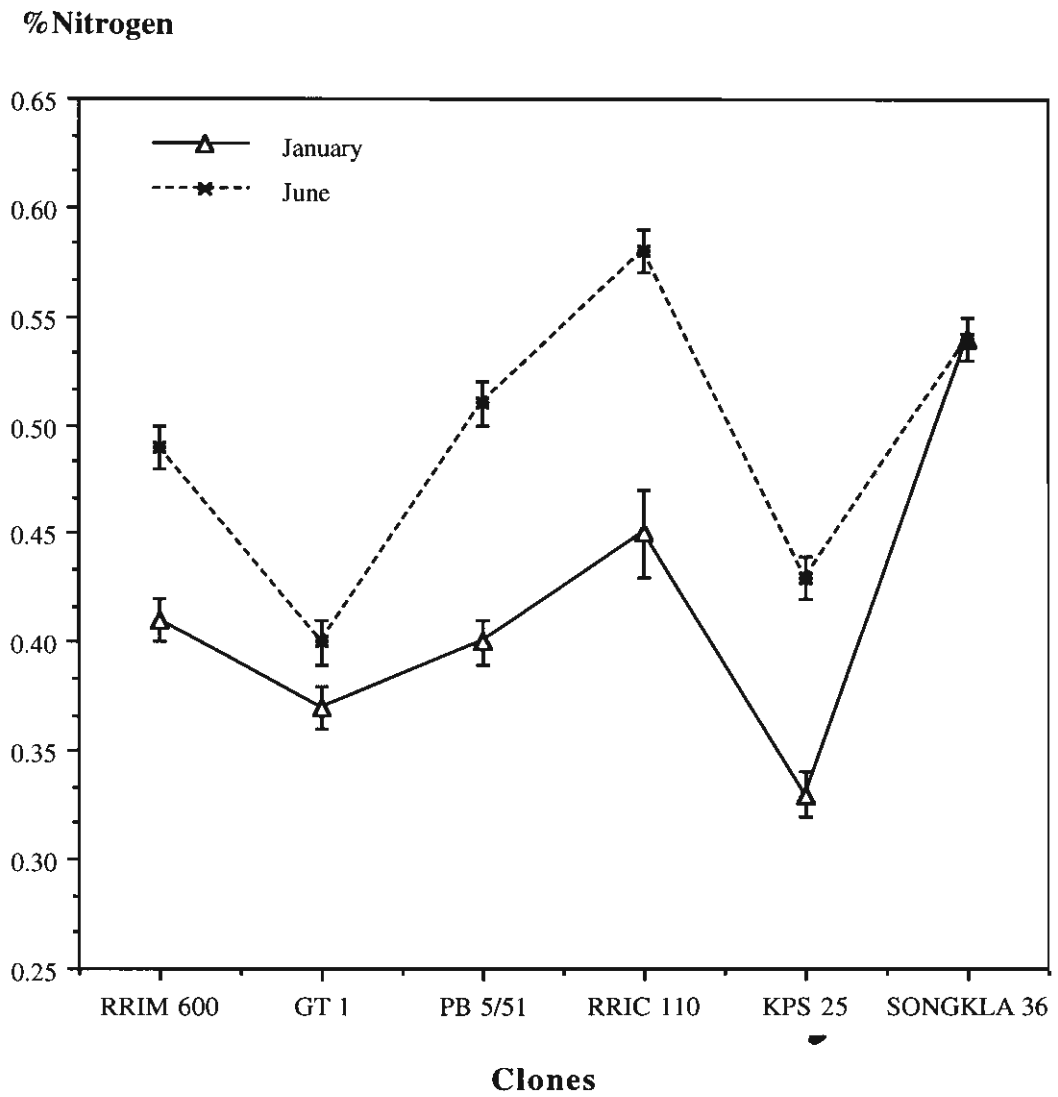


Figure 5 : Nitrogen contents of fresh field NR latices from 6 clones collected in winter (January) and in rainy seasons (June)

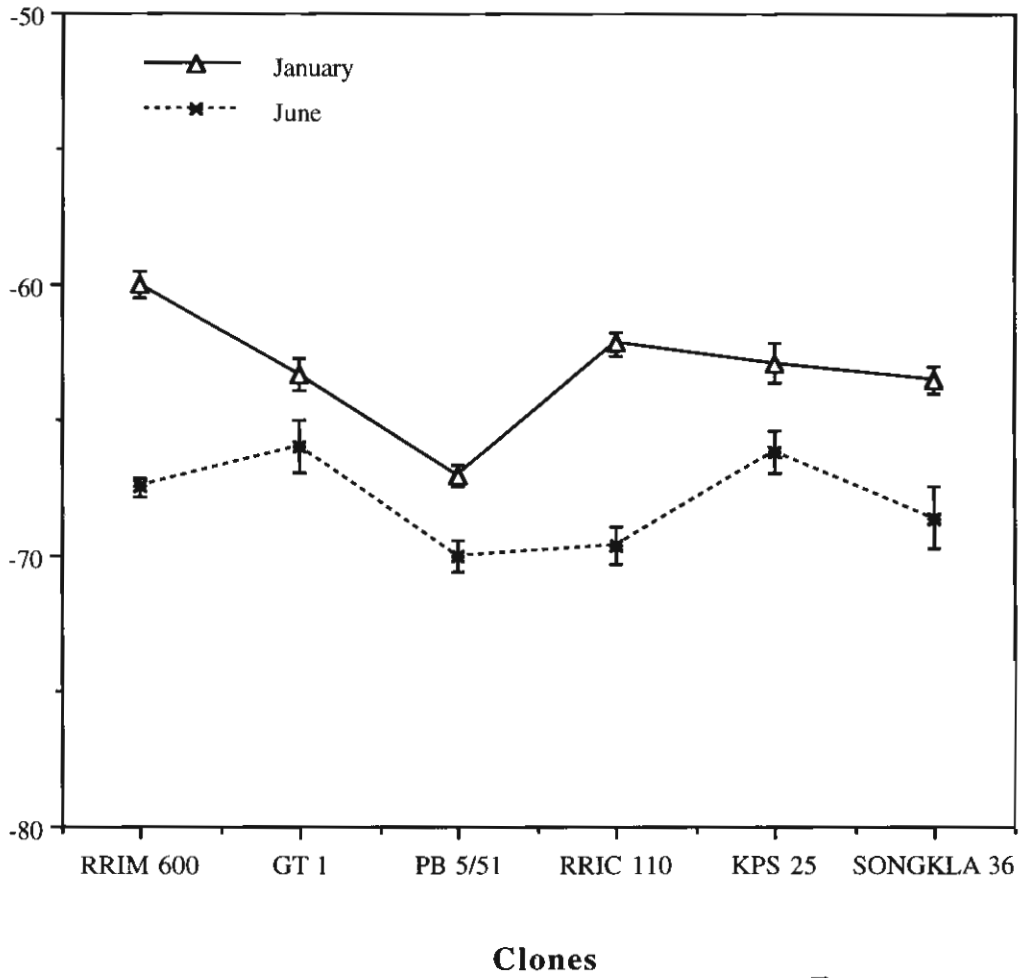
Zeta Potential (mV)

Figure 6 : Zeta potential of fresh latices collected in rainy (June) and winter (January) seasons

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 22

16-18 ตุลาคม 2539

ณ บางกอกคอนเวนชันเซ็นเตอร์
เซ็นทรัลพลาซ่า ลาดพร้าว กรุงเทพฯ

กำหนดการและบทคัดย่อ PROGRAMME AND ABSTRACTS

ISBN 974-89346-2-4

22nd Congress on Science and Technology of Thailand

16-18 October 1996
at Bangkok Convention Centre
The Central Plaza Ladprao, Bangkok



13.00-14.30

การบรรยายพิเศษ : การสนับสนุนและผลงานวิจัยของ
สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ประธาน : ปรีดา วิบูลย์สวัสดิ์

ประธานร่วม : ยอดหทัย เทพรธานนท์

P3 การสนับสนุนและดำเนินงานวิจัยของสำนักงานพัฒนา
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ยงยุทธ ยุทธวงศ์ (ผู้อำนวยการ สวทช.)

P4 ผลการสนับสนุนและการดำเนินงานวิจัยและพัฒนาของ
ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ (ศท.)

ศักรินทร์ ภูมิรัตน (ผู้อำนวยการ ศท.)

P5 ผลการสนับสนุนและการดำเนินงานวิจัยและพัฒนาของ
ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (ศว.)

กฤษฎา สุชีวะ (รองผู้อำนวยการ ศว.)

P6 ผลการสนับสนุนและการดำเนินงานวิจัยและพัฒนาของ
ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (สอ.)

ไพรัช ธัชยพงษ์ (ผู้อำนวยการ สอ.)

14.30-15.00

พัก น้ำชา-กาแฟ

15.00-16.30

Concurrent Sessions IV

Session IV-A : การเสนอผลงานวิจัยของนักวิทยาศาสตร์

รุ่นใหม่ พ.ศ. 2539

ประธาน : วิจารณ์ พานิช

ประธานร่วม : อภิชาติ สุขสำราญ

S46 การวิจัยและพัฒนาน้ำยางธรรมชาติในรูปแบบใหม่

ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์

S47 การตรวจวินิจฉัยโรคพยาธิใบไม้ในตับและโรคเมลิออยด์โดยเทคนิคทาง
อณูชีววิทยา

รศนา (วงศ์รัตนชีวิน) เสริมสุวรรณค์

S48 การศึกษาลักษณะทางพันธุกรรมของเชื้อไวรัสตับอักเสบบีและกลไก
การเกิดโรคเมะเร็งตับ

ศิริฤกษ์ ทรงศิวิไล

S49 การทำงานของเอนไซม์ทีโลเมอร์เลสในเนื้อเยื่อก่อนเกิดมะเร็งของ
ช่องปากและเนื้อเยื่อมะเร็งแบบเซลล์ชนิดสความัสของเนื้อเยื่อศีรษะ
และคอ

อภิวัฒน์ มุทิรางกูร

Research and Development of Natural Rubber Latex : A Novel Approach

Pramuan Tangboriboonrat

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

A novel research and development programme on natural rubber latex was initiated. The work centres around the applications of the phase transfer technique which involves a transfer of the negatively charged natural rubber particles to an organic phase by titrating the latex with appropriate cationic surfactants in the presence of an organic phase. This technique allows the surface properties of natural rubber particles to be characterized as well as provides novel methods for preparing rubber-toughened plastics or natural rubber/synthetic rubber blends. An understanding of the surface characteristics of natural rubber particles is important for the improvement of natural rubber latex properties, particularly those connected with its consistency.

Also studied was the preparation of controlled release system using natural rubber latex. A controlled release urea fertilizer system has been developed.

วิจัยและพัฒนาน้ำยางธรรมชาติในรูปแบบใหม่

ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพมหานคร 10400

การวิจัยและพัฒนาน้ำยางธรรมชาติในแนวทางใหม่ได้เริ่มขึ้น โดยมุ่งเน้นการนำเทคนิคเฟสทรานสเฟอร์มาประยุกต์ใช้ เทคนิคนี้เป็นการเคลื่อนย้ายอนุภาคของยางธรรมชาติที่มีประจุลบไปยังชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์โดยการไทเทรตด้วยสารลดแรงดึงผิวชนิดประจุบวกที่เหมาะสมเมื่อมีตัวทำละลายอินทรีย์อยู่ด้วย เทคนิคดังกล่าวทำให้สามารถวิเคราะห์คุณสมบัติที่ผิวของอนุภาคของยางธรรมชาติและทำให้ได้วิธีการใหม่ในการเติมยางธรรมชาติในพลาสติกเพื่อเตรียมพลาสติกเหนียวหรือในการผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ ซึ่งความเข้าใจลักษณะโครงสร้างที่ผิวของอนุภาคของยางธรรมชาตินั้น มีความสำคัญต่อการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำยางธรรมชาติ โดยเฉพาะความสม่ำเสมอของคุณภาพน้ำยาง

นอกจากนี้ยังได้นำน้ำยางธรรมชาติมาใช้ในการเตรียมแคปซูลของปุ๋ยยูเรีย เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการปลดปล่อยของปุ๋ยได้ อันเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้ปุ๋ย

INDEX KEY WORDS: Natural rubber latex, Phase transfer technique, Controlled release urea fertilizer

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL
CONFERENCE ON

**MATERIALS
TECHNOLOGY**
*RECENT DEVELOPMENTS
AND FUTURE POTENTIAL*



Encapsulation of Urea Fertiliser Using Natural Rubber Latex

P. TANGBORIBOONRAT* and C. SIRICHAIWAT†

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,
Rama 6 Rd., Phayathai, Bangkok 10400 THAILAND

Abstract

Urea fertiliser encapsulated by using natural rubber latex was prepared for a controlled release of urea. Factors affecting the release rate of urea, i.e. the concentration of sodium alginate used as capsules coating agent and the initial concentration of urea were investigated. The lowest rate of urea released from the capsules was achieved with the coated urea-rubber from which the release was prolonged for ca. 50 days. The maximum urea concentration incorporated in the coated capsules was about 80% and the morphology of capsules prepared was also studied under optical and scanning electron microscopes.

Introduction

Urea is the major synthetic fertiliser used in agriculture due to its high nitrogen content and low cost (1-2). However, less than half of the fertiliser applied is estimated to be absorbed by the crops while the rest is lost, causing water contamination (2-8). Various technologies are currently being explored to control urea release in order to supply nitrogen to crops at slow rate and prevent both the high leaching losses and seedling damage associated with concentrations of free urea. One such technology is encapsulation of the urea in a rubber matrix (3-8).

Natural rubber (NR) has been found to be a suitable material for use as an encapsulant of the fertiliser because of its availability and biodegradability (3-7). Also, many microorganisms are reported to attack untreated NR in both unvulcanized and vulcanized forms (5). Using conventional rubber mixing equipment, NR has been used as a controlled release device to produce a slow-release urea by means of a matrix system which is relatively simple to fabricate and free from any catastrophic failure when subjected to rough handling. The rubber-urea matrix, under high watering regimes, gave better yields and more efficient utilisation of nitrogen compared to control and commercial urea treatments. Many factors such as the method of preparation, crosslink density, moulding temperature and pressure were found to influence the rate of urea released from the rubber matrix (3-7).

* To whom correspondence should be addressed.

† Present address: National Center for Genetic Engineering and Biotechnology,
National Science and Technology Development Agency,
Rama 6 Rd., Phayathai, Bangkok 10400 THAILAND

Since NR occurs in nature in latex form, the preparation of urea fertilizer directly encapsulated by using NR latex is initiated. The present work reports a method in which the urea is physically incorporated in NR matrix and the urea-NR capsules are subsequently coated with sodium alginate. The influence of concentration of coating agent and urea incorporated on the amount of urea released from the capsules prepared are investigated. Micrographs of capsules obtained are also presented.

Experimental (9)

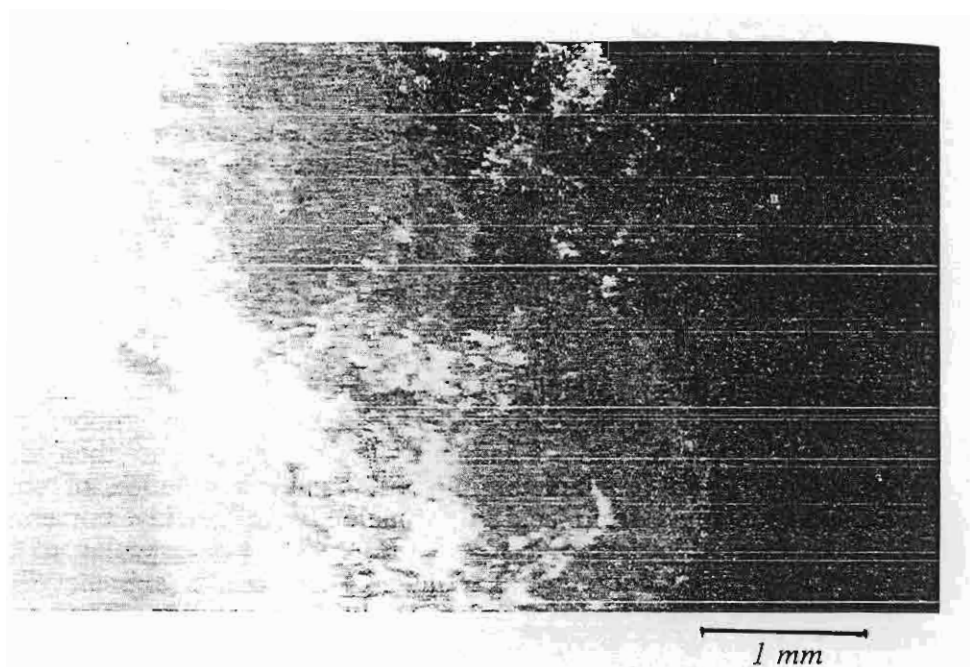
Urea powder (100 g) (Merck, pure) was mixed with commercial high ammonia preserved NR latex concentrate (167 g) having ca. 60% dry rubber content (DRC) (Thai Rubber & Latex Co., Ltd., Thailand). The mixture was then dropped *via* a capillary tube with 2 mm in diameter into 90% aqueous solution of acetic acid (100 ml). The capsules obtained from acid precipitation were quickly immersed in distilled water for 30 seconds in order to leach out acid. The wet capsules of urea-NR were dipped into an aqueous solution (1, 2, 3 and 4%) of sodium alginate (Fluka AR) and then gelled by immersing in 2% calcium chloride solution. The coated urea-NR capsules were dried at 60°C. Then the capsules (1 g) were immersed in 50 ml of distilled water at 25°C. Portions of water (5 ml) were taken at interval for determination of urea concentration released by DMAB method developed by Potts (7, 10) using *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) (Fluka, AR) as the indicator for spectrophotometric measurement (Jasco UVIDEK-650 spectrophotometer). The capsule sample was then resuspended in water (50 ml) and the amount of urea released in the aqueous medium was determined. This procedure was repeated until the value of urea released into water was constant. Urea release was expressed as the amount of urea (mg) per weight of dry capsule sample (g) averaged over at least three determinations.

The morphology of samples was studied by using optical microscopy (Olympus SZ-ST) and scanning electron microscopy (Hitachi S-5600).

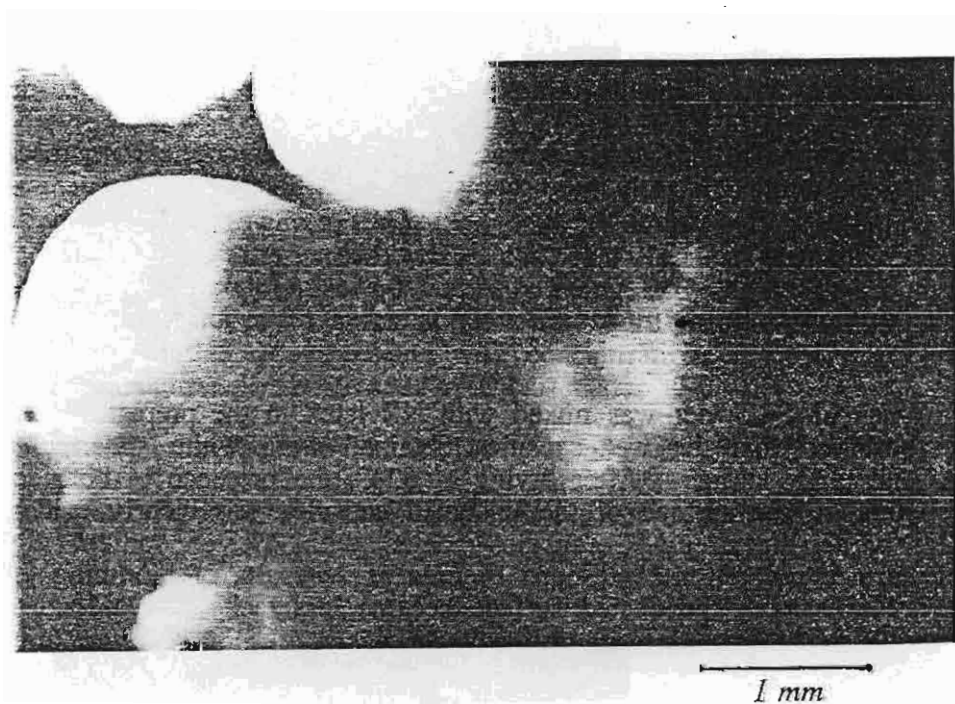
Results and Discussion (9)

When urea powder was mixed with NR latex in the preparation of the capsules, it was observed that the wet capsules obtained were white spherical particles with smooth and tacky surfaces. After drying at 60°C, the presence of considerable amounts of free urea on the surface of the uncoated capsules was clearly evident (Figures 1a and 2a) while the urea-NR capsules coated with 4% of sodium alginate showed smooth surface without the presence of urea as a results of blooming (see Figures 3a and 4a). Furthermore the coated surface became less tacky and did not adhere to one another.

Figure 5 shows the cumulative release with time of urea from the coated capsules as compared to that of uncoated ones. It was noted that almost all of the urea from uncoated capsules was released in a few days which can be explained that the free fertiliser present on the surface of the capsules quickly dissolved to give high values of initial leaching rate. This would lead to an improvement of the barrier wall by using sodium alginate which is nonreactive, immiscible with the material being encapsulated and capable of being rapidly hardened to form a film (11). It was clearly seen that the presence of the coating agent reduced the amount of urea release from



a)

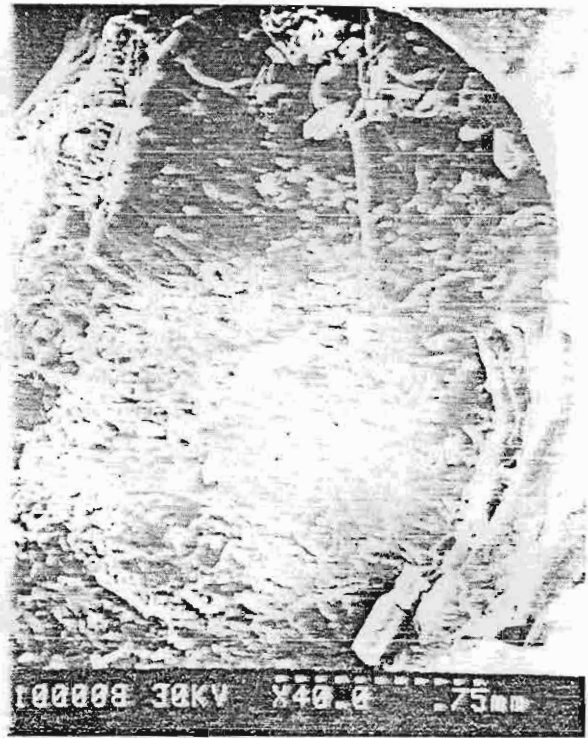


b)

Figure 1 Optical micrographs (x20) of the uncoated urea-NR capsules (initial urea concentration 100 phr) a) *before* and b) *after* the release of urea



a)

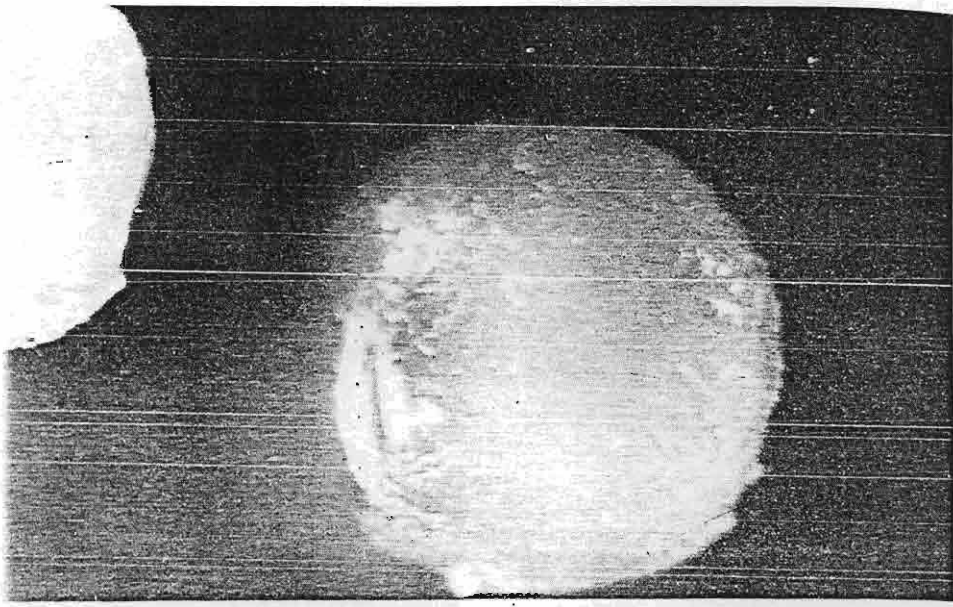


b)

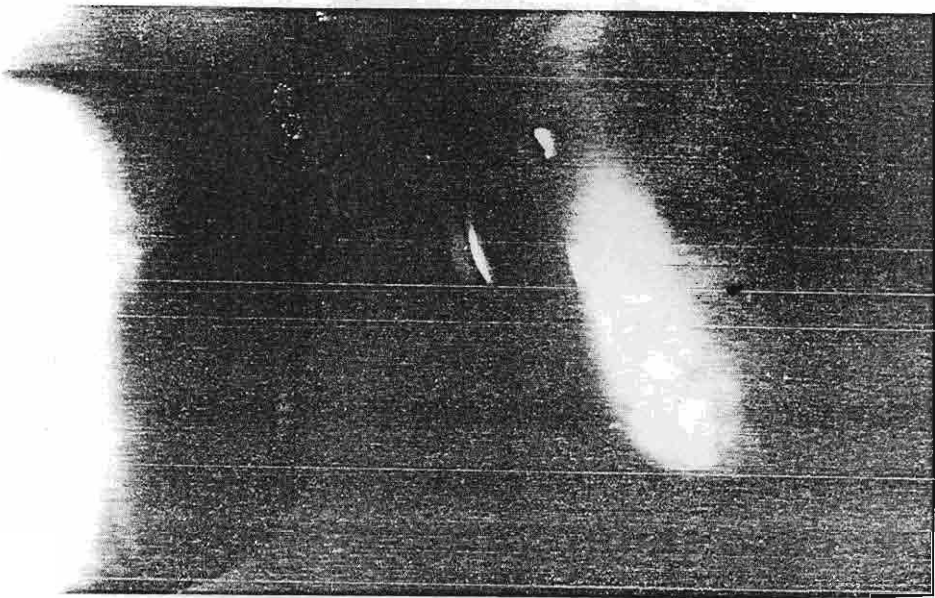


c)

Figure 2 Scanning electron micrographs of the uncoated urea-NR capsules before the release of urea (initial urea concentration 100 phr)
 a) capsule surface (x40) b) capsule cross-section (x40)
 c) capsule cross-section (x200)



a)



b)

Figure 3 Optical micrographs (x20) of the urea-NR capsules coated by dipping into 4% aqueous solution of sodium alginate (initial urea concentration 100 phr)
a) *before* and b) *after* the release of urea



a)



b)



c)

Figure 4 Scanning electron micrographs of the urea- β -R capsules coated by dipping into 4% aqueous solution of sodium alginate before the release of urea (initial urea concentration 100 phr)

a) capsule surface (x50)

b) capsule cross-section (x40)

c) capsule cross-section (x200)

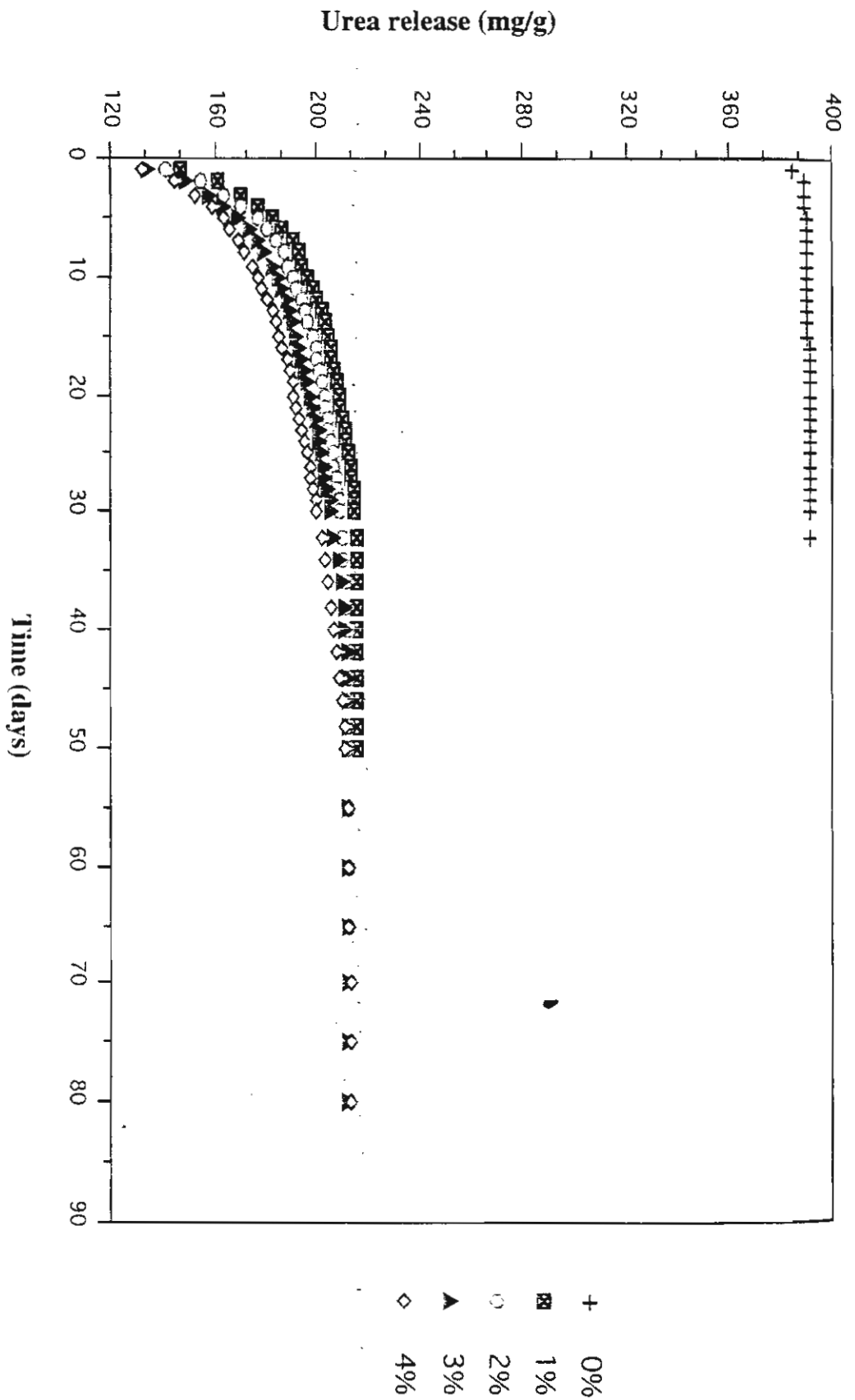


Figure 5 Effect of the concentration of coating agent (sodium alginate) on cumulative release of urea from capsules (initial urea concentration 100 phr) vs time

~90% to ~30% of the incorporated urea in the initial period, or in anotherword, the higher concentration of sodium alginate, the lower urea release. It was also exciting to observe that the coating technique can be employed to prolong the duration of urea release from capsules up until 50 days.

Figures 2 and 4 show SEM of the uncoated and coated capsules (using 4% of sodium alginate) before release. The distribution of urea particles in the rubber matrix was observed from the SEM of cross-sectional section surface of capsules (Figures 2b-c and 4b-c). It was apparent that the capsules obtained were monolithic systems from which the release pattern of urea depended on many factors i.e., the geometry of the system, the matrix material and the loading agent (12). It was remarkable to note the increase of homogeneous distribution of urea in rubber matrix of coated (Figures 4b-c) as compared to the uncoated capsules (Figures 2b-c). After release, the surface of both capsules was wrinkled (Figures 1b and 3b). However, the pores on the surface of coated capsules were remarkably decreased.

The effect of urea concentration on the amount of released urea, the urea-NR capsules coated with 4% of sodium alginate were prepared by varying the initial urea concentrations i.e., 25, 50, 75 and 100 phr. Since urea could be partly lost during acid precipitation, the concentration of initial urea was higher than that incorporated in the capsules prepared i.e., they contained 24, 48, 66 and 80 phr of urea. Figure 6 shows the effect of initial urea concentration on cumulative amount of urea released from the coated capsules with time. It was found that the released urea increased with the increase of initial urea concentration in the capsules. This could be explained that the released amount of urea is dependent to its hydrophilicity as well as its solubility in water. Thus, the desired amount of urea release can be controlled by manipulation of its concentration in matrix (7).

Conclusions

Natural rubber latex could be used to prepare urea-rubber capsules by acid precipitation technique. The simple binding of fertiliser into NR matrix which resulted in high release rate of urea from the capsules when immersed in water was not suitable for use. Coating the urea-NR capsules with sodium alginate had a pronounced effect on slow release urea fertiliser. Microscopic studies showed that sodium alginate could successfully be used as the barrier to give a better distribution of urea in rubber matrix and consequently more efficient release of urea as compared to the uncoated samples. Moreover the release rate of urea was, respectively, proportional and inversely proportional to the concentration of urea and sodium alginate.

Acknowledgements

TRF Young Researcher Award to P. T. from the Thailand Research Fund (TRF) is gratefully acknowledged. The authors would also like to thank Dr. K. SUCHIVA, National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency (THAILAND) for helpful discussions.

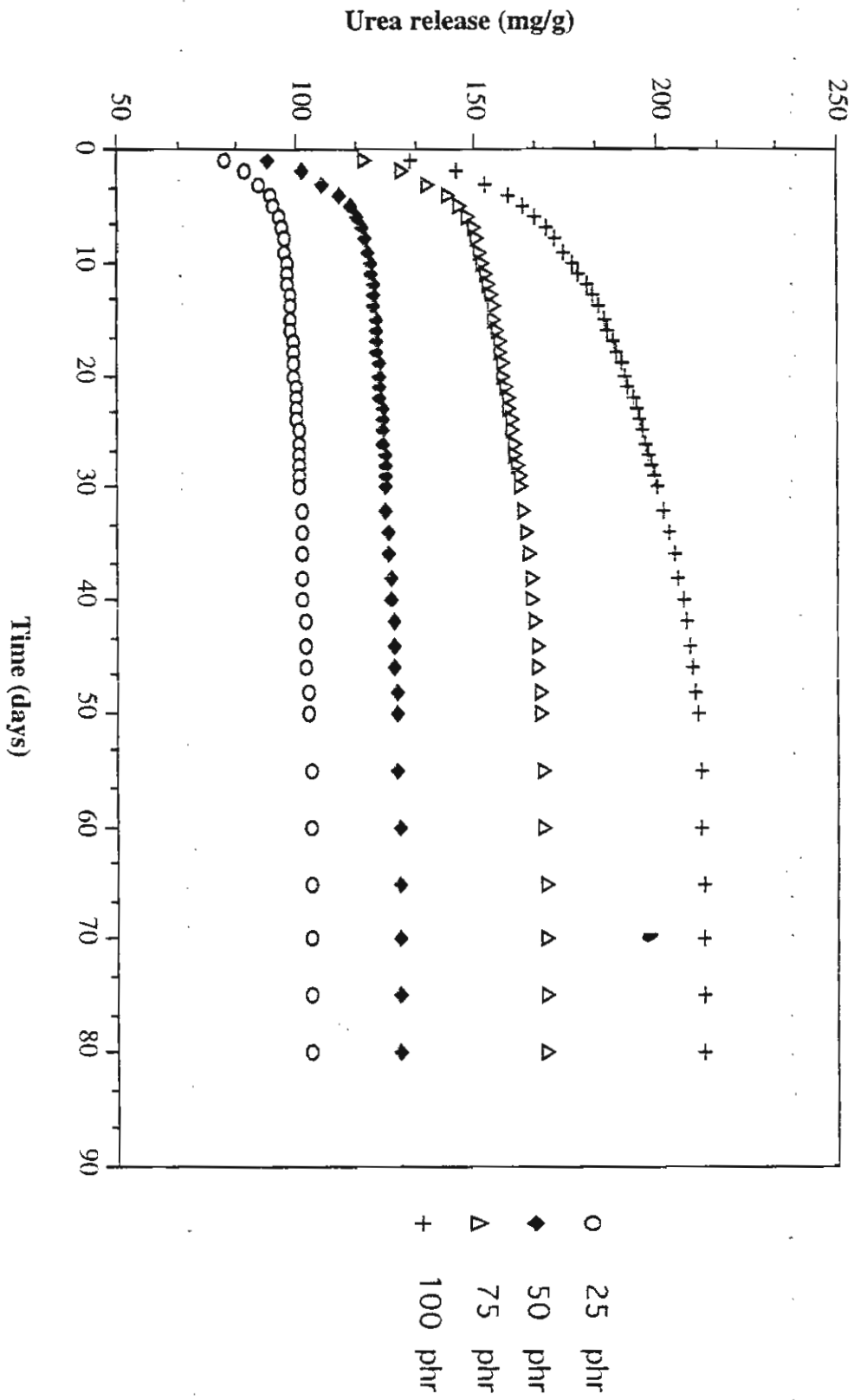


Figure 6 Effect of the initial urea concentration on cumulative release of urea from capsules coated with 4% of sodium alginate vs time

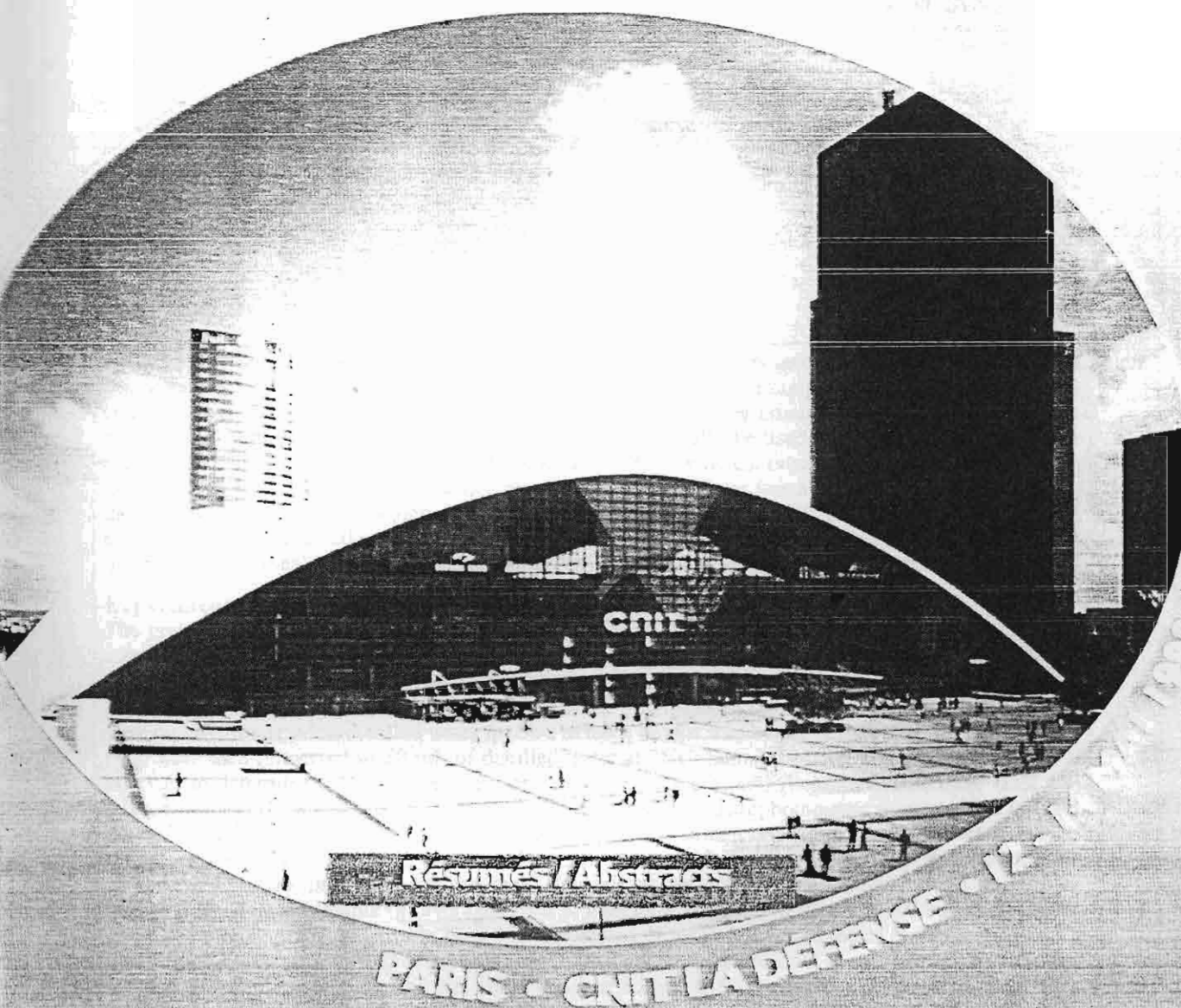
References

1. POSEY, T. and HESTER, D., *Plastic Engineering*, **50**, (1994) 19-21
2. AKELAH, A. and MOET, A., "Functionalized Polymers and Their Applications", Chapman and Hall, London, (1990) Ch. 7, 217-248
3. HEPBURN, C. and ARIZAL, R., *Plast. & Rubber Process. Appl.*, **12** (1989) 129-134
4. HEPBURN, C. and ARIZAL, R., *Plast. & Rubber Process. Appl.*, **12** (1989) 135-140
5. HEPBURN, C., YOUNG, S. and ARIZAL, R., *Plast. & Rubber Process. Appl.*, **12** (1989) 141-145
6. ABO-ELELA, S.I., HELALY, F.M. and ABDEL-BARY, E.M., *Plast. & Rubber Process. Appl.*, **14** (1990) 43-47
7. ABDEL-BARY, E.M., EL-SHEKEIL, A.G., HELALY, F.M., SARHAN, A.A. and ABDEL-RAZIK, H.H., *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, **17** (1992) 99-107
8. HELALY, F.M., ABDEL-BARY, E.M., SARHAN, A.A. and ABDEL-RAZIK, H.H., *Plast. & Rubber Process. Appl.*, **19** (1993) 111-115
9. TANGBORIBOONRAT, P. and SIRICHAIWAT, C., *Plast., Rubber Compos. Process. Appl.*, **26** (1996) 0000 (*in press*)
10. POTTS, T.J., *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **46** (1963) 303-306
11. SOMERVILLE, G. and GOODWIN, J. in "Controlled Release Technologies" (Ed. KYDONIENS, A.), CRC Press Inc., Florida, (1980) Ch. 8, 155-164
12. BAKER, R.W. and LONSDALE, H.K., *Chemtech*, **5** (1975) 668-674

IRC 98

Conférence Internationale du Caoutchouc

International Rubber Conference



STIC/EP/
rue Amber

408 Vitry-sur-Seine Cedex

Tél : 01 49 60 57 57

Fax : 01 45 21 03 50



Société de Chimie Industrielle
28, rue Saint-Dominique

F 75007-PARIS

Tél : 01 53 59 02 10

Fax : 01 45 55 40 33

UREA FERTILISER ENCAPSULATION USING NATURAL RUBBER LATEX

P. TANGBORIBOONRAT, C. SIRICHAIWAT

P. TEERASUT and T. TANUNCHAI

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Mahidol University, Rama 6 Road,
Phyathai, Bangkok 10400 THAILAND

Urea fertiliser encapsulation using natural rubber latex was prepared by acid precipitation technique for a controlled release of urea. Factors affecting the release rate of urea, for examples, the type of rubber matrix and the crosslinking density of calcium alginate used as capsules coating agent, were investigated. Microscopic studies showed that the alginate could successfully be used as the barrier to give better distribution of urea in rubber matrix and consequently a more efficient release of urea compared with the uncoated samples. The lowest rate of urea released from the capsules was achieved with the coated urea-unvulcanised rubber from which the release was prolonged for ca. 50 days. The maximum urea concentration incorporated in the capsules was about 80%. The release rate of urea was proportional and inversely proportional to the crosslinking density of rubber matrix and alginate gel, respectively.

Experimental

The preparation of urea-NR capsules involved mixing 100 g urea powder (Merck, pure) with 167 g commercial high ammonia preserved NR latex concentrate having ca. 60% dry rubber content (DRC) (Thai Rubber & Latex Co., Ltd., Thailand). The mixture was then dropped via a 2 mm diameter capillary tube into 100 mL 90% aqueous solution of acetic acid. The capsules obtained from the acid precipitation were rapidly immersed in distilled water for 30 s to leach out the acid before drying at 60°C. The capsules (1 g) were then immersed in 50 mL of distilled water at 25°C. Samples of water (5 mL) were taken at intervals to determine the urea concentration released by the *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB) method using DMAB (puriss) from Fluka, as the indicator for spectrophotometric measurement, using a Jasco UVIDEK-650 spectrophotometer. The capsule sample was then resuspended in 50 mL water and the amount of urea released in the aqueous medium was determined. This procedure was repeated until the value of urea released into water was constant. Urea release was expressed as the amount of urea (mg) per weight of dry capsule sample (g) averaged over at least three determinations. Crosslinked NR latex was prepared by mixing 167 g NR latex with 50% dispersion of vulcanising ingredients (commercial grade), i.e. sulphur, 2 parts per hundred of rubber (pphr), zinc diethyldithiocarbamate (4 pphr) and zinc oxide (0.4 pphr). The sulphur prevulcanised NR latex was carried out at 60°C for 6h and was used to prepare encapsulation of urea by the process mentioned above.

The wet capsules of urea-NR were dipped into an aqueous solution of sodium alginate (Fluka AR grade) and then gelled by immersing in a calcium chloride solution. The coated capsules were dried at 60°C before determining urea release.

The morphology of samples was studied using optical microscopy (Olympus SZ-ST) and scanning electron microscopy (Hitachi S-5600).

Results and Discussion

Effect of rubber matrix

When urea powder was mixed with the unvulcanised or the sulphur prevulcanised NR latex during capsule preparation, it was observed that the wet capsules obtained were white spherical particles with smooth and tacky surfaces. After drying at 60°C, the presence of considerable amounts of free urea on the surface of the dry capsules was evident. The cumulative release with time of urea from the capsules for vulcanised NR compared with unvulcanised rubber showed the same trend i.e., when the capsules were immersed in water, almost all of the urea was released in a few days. It suggests that the free urea present on the surface of the capsules (as a result of blooming phenomena) quickly dissolved to give high values of initial leaching rate. The urea released from the vulcanised NR capsules was higher than that from unvulcanised NR.

SEM micrographs of capsules prepared from unvulcanised and sulphur prevulcanised NR latex indicated a substantial amount of urea on the surface of the capsules before release. The distribution of urea particles in the rubber matrix observed from cross-sectional surface of the capsules revealed monolithic systems from which the release pattern of urea depended on many factors, such as, the geometry of the system, the matrix material and the loading agent. The urea particles appeared to be expelled from the NR matrix and the vulcanised rubber tended to form a smooth surface of the inner part of the capsule. This matrix was free from porosity compared with the unvulcanised rubber, in which the urea particles were captured.

Effect of coating

Urea encapsulated with unvulcanised NR was coated with calcium alginate to improve the barrier wall. After drying, the alginate coated urea-NR capsules obtained were generally spherical with smooth surface without the presence of urea as a results of blooming. In addition, the surface became less tacky and the capsules did not adhere to one another. It was remarkable to note the increase of homogeneous distribution of urea in rubber matrix compared with the uncoated capsules.

It is apparent that the presence of the coating agent reduced the amount of urea release, i.e. the higher the concentration of sodium alginate (or calcium chloride) used and the longer the gelling time, the slower urea release.

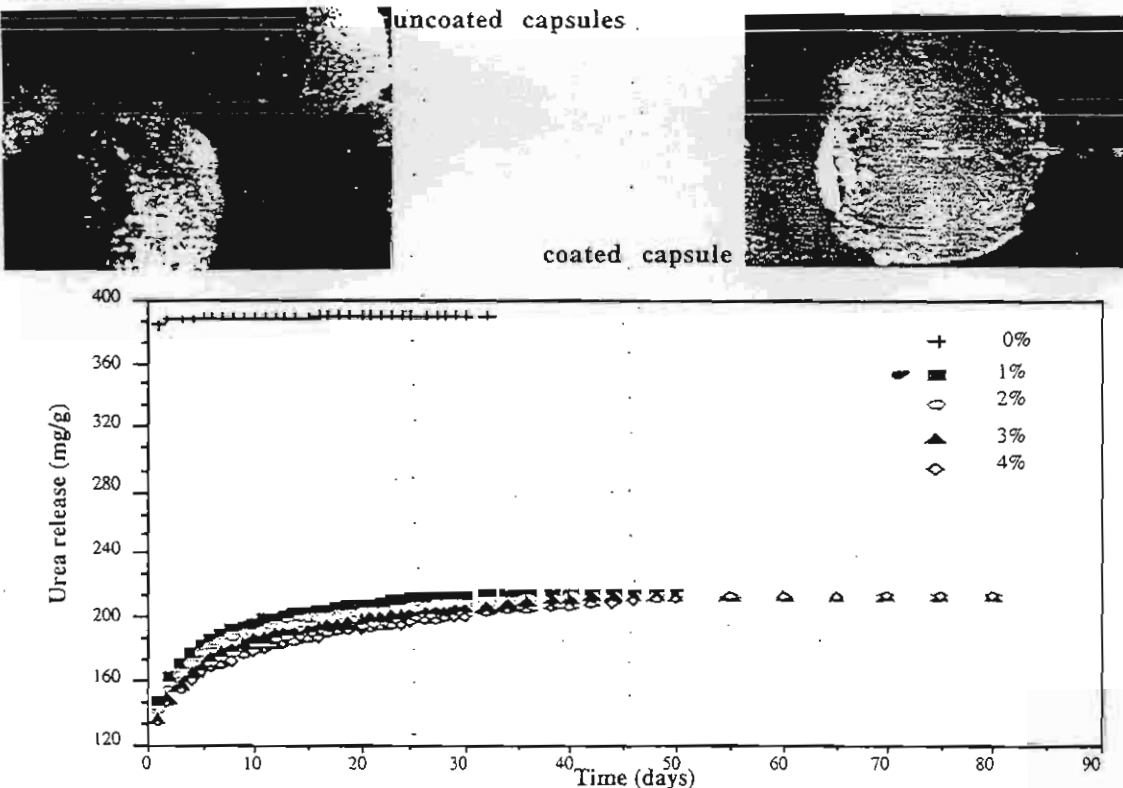


Figure Effect of sodium alginate concentration on cumulative release of urea from unvulcanised NR matrix capsules

Acknowledgement

The Thailand Research Fund (TRF) Research Scholarship awarded to P. T. is gratefully acknowledged.

Reference

P. Tangboriboonrat and C. Sirichaiwat, *Plast. & Rubber Compos. Process. Appl.*, 1996, 25, 340-346