BGJ4580006 รศ.ดร. จิตต์ลัดดา ศักดาภิพาณิชย์

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต
สัญญาเลขที่ BGJ4580006

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ "การศึกษาการเตรียมและพัฒนายางธรรมชาติที่มีความบริสุทธิ์สูง"

Preparation and development of highly purified *Hevea* rubber

โดย นางสาวจินตนา ยืนยงวัฒนากร และคณะ

มีนาคม พ.ศ. 2547

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

สัญญาเลขที่ BGJ4580006

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ "การศึกษาการเตรียมและพัฒนายางธรรมชาติที่มีความบริสุทธิ์สูง"

Preparation and development of highly purified *Hevea* rubber

โดย นางสาวจินตนา ยืนยงวัฒนากร และคณะ

มีนาคม พ.ศ. 2547

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต
สัญญาเลขที่ BGJ4580006

สัญญาเลขที่ BGJ4580006

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ "การศึกษาการเตรียมและพัฒนายางธรรมชาติที่มีความบริสุทธิ์สูง"

Preparation and development of highly purified *Hevea* rubber

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. จิตต์ลัดดา ศักดาภิพาณิชย์

นักศึกษาผู้ได้รับทุน น.ส.จินตนา ยืนยงวัฒนากร

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยมหิดล ถนนพระราม 6

แขวงทุ่งพญาไท กรุงเทพ ฯ 10400

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติที่ได้จากยางเฮเวีย บราซิลเลนซิส เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง และประกอบด้วยส่วนไม่ใช่ยางในปริมาณสูง เนื่องจากการมีส่วนที่ไม่ใช่ยางในปริมาณมาก ทำให้สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติมีความแปรปรวน ซึ่งสมบัติทางกายภาพนี้ขึ้นอยู่กับพันธุ์ยาง ฤดูกาล อายุของยาง รวมถึงการปลูกยาง โดยปกติยางธรรมชาติมีสมบัติทางกายภาพดี จึงนิยมนำไปใช้ในงานที่ต้องการความทนทานเป็นพิเศษ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง งานที่ต้องการการทนแรงดึงสูงและการทนต่อแรงเฉือนสูง รวมทั้ง การมีสมบัติการยืดหยุ่นดี

จุดประสงค์ข้อแรกในงานวิจัยนี้คือ เพื่อศึกษาถึงปัจจัยที่ควบคุมสมบัติความไม่แน่นอนของยางธรรมชาติ และความแปรปรวนของสมบัติทางกายภาพของยางทางการค้าระหว่างการเก็บ ข้อสองเพื่ออธิบายกลไกการเกิดโครงสร้างร่างแหและโครงสร้างแบบกิ่งก้าน โดยการศึกษาโดยวิเคราะห์โครงสร้างยางแต่ละชนิด เพื่อให้ได้วิธีผลิตยางที่มีคุณสมบัติคงที่ ข้อที่สามเพื่อเตรียมยางที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ไม่มีโปรตีน และศึกษาสมบัติทางการผลิตของยางธรรมชาติที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อที่จะพัฒนายางธรรมชาตินี้เพื่อเป็นวัตถุดิบใหม่ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

ยางทางการค้าของไทยสามชนิด ได้แก่ STR 5L STR XL และ STR CV60 ถูกแบ่งออกเป็นสามส่วน คือส่วนนอก ส่วนกลาง ส่วนในตัวอย่างยางสามชนิดนี้พบว่า STR 5L มีความแปรปรวนทางคุณสมบัติของการแปรรูปมากที่สุด ตัวอย่างของคุณสมบัติของการแปรรูปเช่น ดัชนีการเกิดออกซิเดชัน ดัชนีความแข็งตัวของยาง ความหนืด เป็นต้น สำหรับชั้นของยางที่แตกต่างกันพบว่า ปริมาณเจลของยางชั้นนอกของยาง STR XL และ STR 5L ที่เก็บไว้เป็นเวลาหนึ่งปี มีค่าต่ำกว่ายางในส่วนอื่นๆ คาดว่าเกิดจากการเกิดออกซิเดชั่นของยางชั้นนอกของยางก้อน เนื่องจากยางชั้นนอกนี้ง่ายต่อการถูกกระทำโดยออกซิเจนและโอโซน ในทางตรงกันข้าม ยาง STR CV60 มีปริมาณเจลค่อนข้างคงที่ในทุกๆส่วนของยาง ยางที่ได้จากการปั่นแยกน้ำยางและยางที่ผ่านการกำจัดโปรตีนมีค่าดัชนีการแข็งตัวของยางระหว่างการเก็บเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่ยางที่ทำการกำจัดไขมันออกและยางที่กำจัดออกทั้งโปรตีนและไขมันมีค่าดัชนีการแข็งตัวระหว่างการเก็บแทบจะคงที่ ยางที่ได้จากยางสด ยางที่ผ่านการปั่นแยก และยางที่กำจัดโปรตีนออกมีส่วนที่เกิดโครงสร้างร่างแหหรือเจลเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนหลังจากทำปฏิกิริยาการแข็งขึ้น อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนไหวของโมเลกุล (glass transition temperature) ของเจลมีค่าสูงกว่าส่วนที่ละลายได้หรือส่วนโซล (sol fraction) การเกิดโครงสร้างร่างแหและโครงสร้างกิ่งก้านระหว่างการเก็บยางธรรมชาติ สันนิษฐานว่าเกิดจากพันธะเคมี ระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่แอคทีฟในหมู่ไขมันที่มีสายโซ่ยาวของฟอสโฟไลปิดที่ปลายของโมเลกุลยาง ภายใต้สภาวะที่มีความชื้นต่ำ ปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันของน้ำยางธรรมชาติกระทำโดยเปลี่ยนค่าตัวแปรดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการดรียมยางที่มีความบริสุทธิ์สูง ปริมาณไนโตรเจนของยางมีค่าลดลงอย่างมากถึง 0.02% หลังจากทำปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันที่ความเข้มข้นของเบสเท่ากับ 7% อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-7 ชั่วโมง ปริมาณไนโตรเจนลดลงอย่างมากในช่วงเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยาและค่อยๆ ลดลงอย่างช้าๆ หลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลาสามถึงเจ็ดชั่วโมงสำหรับทุกๆ ความเข้มข้นของเบส จากผลการทดลองที่ได้ อาจเนื่องมาจากการละลายตัวอย่างช้าๆ ของโปรตีนที่ผิวของอนุภาคยางหรือ อาจเกิดจากความยากลำบากในการกำจัดโปรตีนที่ละลายตัวแล้วที่มีปริมาณเหลือน้อยมากๆ ออกจากยางโดยการปั่นแยก

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต
สัญญาเลขที่ BGJ4580006

Abstract

Natural rubber (NR) obtained from *Hevea brasiliensis* is a polymer of very high molecular weight, wide molecular weight distribution (MWD) and high amount of non-rubber constituents. Due to the presence of non-rubber constituents, the physical properties of NR may fluctuate depending on clones, season, maturation and planting process. Basically, NR has excellent physical properties for serving as a general purposed elastomer, especially for high tensile and tear strength, as well as high resilience.

First, the present work attempts to study the factor controlling the inconsistency in properties of NR and the change in physical properties of commercial NR during storage. Second, the elucidation of the mechanism of branching and gel formations by characterization the difference in structure of each kind of rubber will provide the method for making high consistency NR. Third, the preparation of highly purified NR, which is lack of allergic proteins, will be carried out. The processing properties of the highly purified NR will be investigated to develop as a new starting material for hypoallergic products. This finding will solve the allergy problems, which are the important problem in NR products.

Thai commercial rubbers, STR 5L, STR XL and STR CV60, were separated into three parts, i.e., outside, midside and inside. Among these three kind samples, STR 5L showed the largest inconsistency in processing properties such as PRI, P_0 and Mooney viscosity. For the various zone of rubber sample, the gel content of outer zone of STR XL and STR 5L after storage for one year had lower value than the other zones. These might be due to the occurrence of oxidative degradation on the outer zone of rubber bale. This zone was easily attacked with O_2 and ozone. On the other hand, the gel content of STR CV showed the same value in all of parts. The hardening plasticity index, P_H increased for fresh NR (FNR) and deproteinized NR (DPNR) under low humidity condition in the presence of P_2O_5. On the contrary, the P_H for transesterified NR (TENR) and transesterified DPNR (DPTE-NR) was almost constant, even after storage. The FNR, CFNR, and DPNR showed a clear increase in the gel fraction after the occurrence of storage hardening reaction. The formation of crosslinking and branching during accelerated storage was presumed to be due to the chemical bonding between the active functional groups in the long-chain fatty acid of phospholipids at the terminating end of rubber molecules under low humidity conditions. Saponification of latex was carried out with various reaction conditions of temperature, concentration of NaOH and reaction time to find the appropriate condition for highly purified NR. The nitrogen content of NR after was significantly decreased to 0.02% after saponification with 7% NaOH at 70°C for 1-7 hrs. The nitrogen content decreased rapidly at the initial stage of reaction and slowly at 3-7 hrs for most of the reaction conditions. This may be due to the slow decomposition of proteins on the surface of rubber particles or the difficulty of removing very small amounts of decomposed proteins by centrifugation.

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต
สัญญาเลขที่ BGJ458000

Executive Summary

The present work attempts to study the change in physical properties of commercial NR during storage and investigate the effect of protein and long-chain fatty acid esters, which are believed to link to the rubber molecule, on storage hardening under various conditions. This finding will provide the method for making high consistency NR. The preparation of highly purified NR, which is lack of allergic proteins, was carried out. This finding will solve the allergy problems, which are the important problem in NR product.

Thai commercial rubbers, STR 5L, STR XL and STR CV60, were separated into three parts, i.e., outside, midside and inside. Among these three kind samples, STR 5L showed the largest inconsistency in processing properties such as PRI, P_0 and Mooney viscosity. For the various zone of rubber sample, the gel content of outer zone of STR XL and STR 5L after storage for one year had lower value than the other zones. These might be due to the occurrence of oxidative degradation on the outer zone of rubber bale. This zone was easily attacked with O_2 and ozone while, the gel content of STR CV showed the same value in all of parts. The hardening plasticity index, P_H increased for fresh NR (FNR) and deproteinized NR (DPNR) under low humidity condition in the presence of P_2O_5. On the contrary, the P_H for transesterified NR (TENR) and transesterified DPNR (DPTE-NR) was almost constant, even after storage. The FNR, CFNR, and DPNR showed a clear increase in the gel fraction after the occurrence of storage hardening reaction. The formation of crosslinking and branching during accelerated storage was presumed to be due to the chemical bonding between the active functional groups in the long-chain fatty acid of phospholipids at the terminating end of rubber molecules under low humidity conditions. Saponification of latex was carried out with various reaction conditions of temperature, concentration of NaOH, and reaction time to find the appropriate condition for highly purified NR. The nitrogen content of NR was significantly decreased to 0.02% after saponification with 7% NaOH at 70°C for 1-7 hrs. The reaction at 3% and 5% NaOH showed a similar tendency as 7%. The nitrogen content decreased rapidly at the initial stage of reaction and slowly at 3-7 hrs for most of the reaction conditions. This may be due to the slow decomposition of proteins on the surface of rubber particles or the difficulty of removing very small amounts of decomposed proteins by centrifugation.

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต
สัญญาเลขที่ BGJ4580006

ผลงานวิจัยที่ทำในรอบปี

1. วัตถุประสงค์ (Objective)

1.1 To investigate the factor controlling the physical change of various zones of special commercial grade natural rubber, *i.e.*, STR XL, STR 5L, STR CV60, during keep under ambient condition.

1.2 To investigate the effect of protein and long-chain fatty acid esters, which are believed to link to the rubber molecule, on storage hardening under various conditions.

1.3 To elucidate the mechanism of branching formation and storage hardening in natural rubber.

1.4 To prepare the hypoallergenic natural rubber latex by saponification reaction.

2. การดำเนินงานในรอบปีที่ผ่านมา (Experimental procedures)

2.1 Investigation of the factor controlling the physical change of various zones of special commercial grade natural rubber during keep under ambient condition.

NR samples used for the present study were freshly prepared commercial grade rubber. They were taken directly from NR producers located in the south of Thailand. The NR grades were STR XL, STR5L and STR CV60. STR 5L and STR CV60 were prepared from NR latex bales with extra grades. During preparation process of samples, they were creped with continuous flow of water, washing away the excess amount of some non-rubbers and metal salt. The other type was prepared

by treated with 0.15% hydroxylamine hydrochloride. All rubber samples were keep under ambient conditions and sampling time is 0, 1, 2, 3, 6, 9 and 12 months. The samples were cut into three zones had about 5 centimeters in thickness. Each zones of NR were subjected to analysis for physical properties.

Mooney Viscosity was carried out by Mooney viscometer (TECHPRO). About 25 g of the rubber sample was divided into two equal portions. The temperature of test was 100 $^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ and large rotor size was used to measure a shear viscosity at strain rate about 2 s^{-1}. A rubber sample was preheated at 100 $^{\circ}C$ for 1 minute followed by continuous shear for 4 minutes. Mooney viscosity was obtained. Subsequently, the decay of torque was measure when the rotor was stopped. The percentage of residual torque after rotor stop for 30 seconds defines as MR30.

The Wallace plasticity (P_0) and plasticity retention index (PRI) of NR sample was determined by using Wallace Plastimeter according to the standard test method. The rubber sample was masticated through two-roll mills with the nipping gap of about 3-mm for twice times. The thickness of the rubber sheet was between 3.3-3.6 mm. Six test pellets, 13 mm in diameter, were cut from each rubber sheet by using the Wallace punch. The median of three pieces was taken as the Wallace plasticity (P_0). The plasticity retention index is given by the percentage retention of the Wallace plasticity number after 30 minutes period of oxidative aging at 140 ^{0}C.

$$PRI = P_{30} / P_0 \times 100$$

2.2 The effect of non-rubber components, such as, protein and long chain fatty acid ester on storage hardening and elucidation of the mechanism of the branching and gel formations.

Fresh natural rubber (FNR) was prepared by casting freshly tapped NR latex on to a glass plate followed by drying under reduced pressure. Deproteinized NR (DPNR) was prepared by incubating fresh latex with 0.04% w/v proteolytic enzyme and 1% w/v sodium dodecyl sulphate (SDS) at 37^{0}C for 24 h followed by centrifugation twice. Transesterification of FNR was carried out by mixing 1% w/v toluene solution of the rubber with freshly prepared sodium methoxide at room temperature for 2.5 h under N_2 atmosphere. The resulting solution was precipitated with methanol and precipitate was dried under reduced pressure.

The six test pieces were cut from the double sheet with the Wallace punch. The thickness of test pieces was between 3.2-3.6 mm. These were divided into two sets of three; one set of each for the plasticity tests before and after accelerated storage hardening. The accelerated storage hardening test was carried out by using standard test pellets of the rubber samples dried in preheated (to 60^{0}C, a 30 min) desiccators. Then, phosphorus pentaoxide (P_2O_5), sodium hydroxide (NaOH), silica gel, and distilled water were placed in each of the preheated desiccators. The desiccators were placed in the oven at 60^{0}C at various times, *i.e.*, 1, 3, 6, 10, 22, 33, and 48 h. The change in plasticity value ($\triangle$P) was used as representative data to indicate the change in accelerated storage hardening. This can be expressed as follows:

$$\triangle P = P_H - P_0$$

Where P_H is the median plasticity value of three storage hardening test pieces, P_0 is the median plasticity value of three non-storage hardening test pieces, and $\triangle P$ is the difference in plasticity units between P_H and P_0.

The gel content was determined by dissolving small pieces of rubbers, which was sampling in five different positions for one sample, in dried toluene to give a concentration of 0.1 % weigh by volume (w/v) and kept in the dark without shaking or stirring for one week at room temperature. The rubber solution was centrifuged at 8,500 rpm for 20 minutes to separate the gel. The precipitated gel fraction was recovered and dried at 50°C and weighed to calculate the gel content.

The degree of crosslinking of NR was determined by the solvent equilibrium swelling method. The modified Flory-Rehner equilibrium swelling equation was used for determining the molecular weight of the primary chain segment between crosslinks (M_c) as follows:

$$\nu = \tfrac{1}{2} M_c = - [\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2] / [\rho_r V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)]$$

Where ν is the crosslink density per gram of rubber, M_c is molecular weight between crosslinks, V_r is the volume fraction rubber, χ is the Huggins interaction constant, ρ_r is the density of rubber, V_0 is the molar volume of solvent, and ρ_s is the density of solvent. The volume fraction (V_r) was calculated from the reciprocal of the degree of swelling;

$$V_r = 1 / (1+Q)$$

Where $$Q = \frac{\text{(weight of sol in network)}}{\text{(weight of network)}} \times \frac{\rho_r}{\rho_s}$$

2.3 Preparation of hypoallergenic natural rubber latex

Appropriate reaction conditions were studied for the decomposition of proteins in NR by saponification of latex with NaOH. The effect of concentration of NaOH, reaction time and reaction temperature was analyzed from a viewpoint of residual nitrogen content and stability of latex during the saponification reaction. Field latex (FL-latex) and high ammonia latex (HA-latex), provided by Thaitex Co., were diluted to 30% DRC and incubated with NaOH (1-7 %w/v) in the presence of a surfactant (Triton X-100, 0.2 %w/v) at 50-70 $^{\circ}$C for 1-7 hrs. Decomposed protein in saponified latex was washed by centrifugation. Cream of saponified latex was dispersed in distilled water to make 30% DRC and then coagulated by 10%w/v formic acid. The resulting rubber was washed and dried at 50°C for 2 days. Nitrogen of saponified NR was determined.

The nitrogen content was analyzed by a Nitrogen Analyzer (Leco instrument, FP 528) with the sensitivity of 0.001%. High purity oxygen (99.99%) and helium gases (99.99%) were used as the combustion and carrier gas, respectively.

3. ผลที่ได้รับ (Results)

3.1 Investigation of the factor controlling the physical change of various zones of special commercial grade natural rubber during keep under ambient condition.

STR 5L and STR XL showed increase in gel content and Mooney viscosity. On the contrary, STR CV showed lower gel content and constant Mooney viscosity. However, PRI value of STR CV was highest comparable to those of the other samples. From these three kinds of samples, STR 5L rubber after storage for one year showed the largest inconsistency in processing properties such as PRI, P_0 and Mooney viscosity. For the various zones of rubber sample after keeping, the gel content of outer zone of STR XL and STR 5L had lower value than the other zones. These might be due to the oxidative degradation occurred on the outer zone of NR bale. This zone was easily attacked with O_2 and ozone. On the other hand, the gel content of STR CV showed the same value in all of parts. It may be due to the hydroxylamine reacted at aldehyde group in rubber samples and the crosslink reaction would be inhibited.

3.2 The effect of non-rubber components, such as, protein and long chain fatty acid ester on storage hardening and elucidation of the mechanism of the branching and gel formations.

Storage hardening was significantly increased in the case of FNR, CFNR, and DPNR when accelerated under low humidity conditions. On the other hand, storage hardening did not proceed in the case of TENR and DPTE-NR. The fatty acid ester groups the most importance role in causing gel formation and storage hardening of rubber under low humidity, and proteins have no effect on the

storage hardening of rubber. The molecular weight between the crosslinks of gel fractions of the sample after the storage hardening test was about 10^4 and high in gel content. This implies that the crosslinks structure of samples after stored under low humidity conditions is composed of hard gel or chemical crosslinks between the rubber chains. It can be concluded that storage hardening in FNR, CFNR, and DPNR rubbers should be due to the crosslinking reaction between the active functional groups containing fatty acid ester groups that might be linked to rubber chains and some chemical crosslinks between the rubber chains. There is no hardening of rubber samples under high humidity conditions. The plasticity index of TENR and DPTE-NR with increased storage time showed negative ΔP. This indicates that the storage hardening of any kind of the rubber samples was inhibited under high humidity.

3.3 Preparation of hypoallergenic natural rubber latex

Saponification of latex was carried out with various reaction conditions of temperature (50, 60, 70°C), concentration of NaOH (1, 3, 5, 7 %w/v), and reaction time (1, 3, 5, 7 hrs). In the saponification, NaOH can react with proteins in the latex to decompose into short-chain peptides. The decomposed compounds will dissolve in water phase and be removed by centrifugation. In this experiment, the saponified HA-latex was centrifuged to remove decomposed oligopeptides and to find an appropriate condition for getting the nitrogen content less than 0.02%.

The nitrogen content of the rubber from starting material (HA-latex) 0.268% decreased to 0.019-0.020% after saponification with 7% NaOH at 70°C for 1-7 hrs. The reaction at 3% and 5%

NaOH showed a similar tendency as 7%. The reaction at 50 °C was not strong enough to decompose proteins at a level of the nitrogen content lower than 0.03%. The nitrogen content decreased rapidly at the initial stage of reaction and slowly at 3-7 hrs for most of the reaction conditions. This may be due to the slow decomposition of proteins on the surface of rubber particles or the difficulty of removing very small amounts of decomposed proteins by centrifugation. Although the use of high concentration of NaOH and higher reaction temperature gives the rubber of low nitrogen content, these conditions could cause coagulation of the latex during saponification which will result in stopping the saponification reaction.

4. งานที่จะทำต่อในอนาคต (Future works)

4.1 Elucidation of the mechanism of branching formation and storage hardening in natural rubber.

4.2 Preparation of hypoallergenic natural rubber by saponification reaction.

5. ผลงานจากงานวิจัย

1. J. **Yunyongwattanakorn**, Y. Tanaka, S. Kawahara, W. Klinklai and J.T. Sakdapipanich, EFFECT OF NON-RUBBER COMPONENTS ON STORAGE HARDENING AND GEL FORMATION OF NATURAL RUBBER DURING ACCELERATED STORAGE UNDER VARIOUS CONDITIONS, *Rubber Chem. Technol.*, **76(5)**, 1228-1240, 2003.

2. J. Yunyongwattanakorn, J. T. Sakdapipanich, S. Kawahara and Y. Tanaka, *J. nat. Rubb. Res.*, to be submitted, THE PHYSICAL CHANGE OF VARIOUS ZONES OF COMMERCIAL GRADE NATURAL RUBBER DURING STORAGE UNDER AMBIENT CONDITION.

5.2 การเสนอผลงานมีจำนวน 4 ครั้ง ดังนี้

1. Yunyonwattanakorn, J., Kowitteerawut, T., Suchiva, K. and **Sakdapipanich, J.T.** (1999) "Study of mechanism of gel, branching and storage-hardening in natural rubber." Science and Technology Conference of Thailand 25th , 20-22 October 1998, p. 522.

2. Yunyongwattanakorn, J., **Sakdapipanich, J.T.,** Suchiva, K., Kawahara, S. and Tanaka, Y. (2001) "The chemical and physical changes in properties of commercial grade natural rubber during storage at ambient conditions." Science and Technology Conference of Thailand 27th, 16-18 October 2001, p. 828.

3. Yunyongwattanakorn, J., **Sakdapipanich, J.T.**, Suchiva, K., Kawahara, S., and Tanaka, Y., (2001) " Study of the effect of non-rubbers on storage hardening and gel formation under various conditions during accelerated storage of natural rubber." International Polymer Symposium of Thailand 2nd, 16-18 October 2001.

4. Jintana Yunyongwattanakorn, Sureerut Amnuapornsri, **Jitladda Sakdapipanich**, Seiichi Kawahara and Yasuyuki Tanaka(2003) "Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions." 8th Polymer Pacific Conference, Thailand, 24-27 November 2003.