บทที่ 4

กระบวนการเกิดโพลิเมอร์แบบอีมัลชันและการออกแบบตัวควบคุม

เทคโนโลยีของสารเคลือบผิวโดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคโนโลยีของสี มีมานานพร้อมกับยุคประวัติศาสตร์เริ่มต้น และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1930 ได้เริ่มการผลิตสีน้ำ (Water-based Paint) โดยการนำเคซีน (Casein) มาผสมกับผงสีที่มีค่าดัชนีหักเหสูง สีน้ำนี้มีราคาสูง จากนั้นได้มีการนำเอาน้ำมันแห้งเร็วผสมกับสีน้ำจากเคซีนเพื่อช่วยปรับปรุงคุณสมบัติให้ดีขึ้น ยิ่งใส่น้ำมันมากเท่าใด สีน้ำก็ยิ่งเปลี่ยนสภาพเป็นอีมัลชันมากขึ้น (Emulsion) และสีอีมัลชันเป็นที่นิยมมากที่สุดในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 และเมื่อสงครามโลกครั้งที่ 2 สิ้นสุดลง ได้มีการผลิตสีลาเทกซ์สังเคราะห์ (Synthesis Latex Paint) ขึ้น ตัวอย่างเช่น สีสไตรีนบิวตะไดอีนลาเทกซ์ (Styrene-butadiene Latex) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากในการทาฝาผนัง เพราะใช้ง่ายและทำความสะอาดได้ง่าย อีกประมาณ 10 ปีต่อมา จึงได้มีการนำอะคริลิคอิมัลชันมาใช้เป็นสารยึดเกาะในสีลาเทกซ์

อะคริลิคเรซิน (Acrylic Resin) เป็นโพลิเมอร์หรือโคโพลิเมอร์ที่เตรียมหรือสังเคราะห์ขึ้นจากกรดอะคริลิค, อนุพันธ์ของกรดอะคริลิค เช่นกรดเมทาคริลิค และเอสเตอร์ของกรด เช่น เมทิลเมททาริเลต (Methyl methacrylate, $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$), นอร์มอล-บิวทิลอะคริเลต (n-Butyl acrylate, $CH_2=CHCOOC_4H_9$)

สีอิมัลชัน (Emulsion Paint) หมายถึง สีที่มีสิ่งนำสีเป็นอิมัลชันของสารยึดกับน้ำ อาจเรียกว่าสีลาเทกซ์ (Latex Paint) หรือสีน้ำพลาสติก (Plastic Paint)

อิมัลชันเป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลว 2 เฟส ที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยของเหลวเฟสหนึ่งจะถูกกระจายหรืออีมัลซีฟายในลักษณะของหยดเล็ก ๆ อยู่ในของเหลวอีกเฟสหนึ่ง ของเหลวเฟสหลังนี้จะล้อมรอบหยดเล็ก ๆ ของของเหลวเฟสแรกทุกหยด และเรียกของเหลวเฟสแรกว่าเฟสภายใน (Internal, inner or disperse phase) ส่วนของเหลวเฟสหลังเรียกว่า เฟสภายนอก (External, outer or continuous phase or disperse medium) ของเหลวทั้งสองเฟสจะไม่ละลาย หรือละลายซึ่งกันและกันได้เพียงบางส่วนเท่านั้น ในกรณีของอีมัลชัน น้ำจะเป็นของเหลวเฟสหนึ่ง ส่วนของเหลวอีกเฟสหนึ่งคือสารยึด

โดยทั่วไปอิมัลชันโพลิเมอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามเฟสใน ได้แก่ ชนิดน้ำมันในน้ำ (Oil-in-water) หรือ O/W emulsion ซึ่งประกอบด้วยน้ำมันหรือสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่ไม่ละลายในน้ำเป็นเฟสภายใน และ ชนิดน้ำในน้ำมัน (Water-in-oil) หรือ W/O emulsion ประกอบด้วยน้ำเป็นเฟสภายใน

สารยึดที่สำคัญในสีอิมัลชันมี 3 ชนิดคือ สไตรีน-บิวตะไดอีน (Styrene-Butadiene Latex) โพลิไวนิลแอซีเตตทั้งชนิดโฮโม- และโคโพลิเมอร์ และอะคริลิคโพลิเมอร์ทั้งชนิดโฮโม- และโคโพลิเมอร์ ในที่นี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของอะคริลิคโพลิเมอร์ดังนี้

อะคริลิคอิมัลชัน (Acrylic Emulsion)สามารถนำอนุพันธ์ของกรดอะคริลิคมาอิมัลซิฟายได้ง่าย โดยไม่จำเป็นต้องใส่สารทำให้ข้น อัตราการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชันของโมโนเมอร์เหล่านี้สูงมาก ดังนั้นในการทำโพลิเมอร์ไรเซชัน จึงต้องใส่สารริเริ่ม (Initiator) โดยปกติการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชันของโมโนเมอร์จะให้โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

สมบัติของสีอีมัลชัน

สีอีมัลชันหรือสีลาเทกซ์มีข้อดีหลานประการดังนี้

1. สามารถทำให้เจือจางหรือเหลวได้ด้วยน้ำ นอกจากนี้แปรงและอุปกรณ์อื่น ๆ ที่ใช้ก็สามารถล้าง ๆ ได้ด้วยน้ำ

2. ทาง่าย เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็ก

3. แห้งเร็ว โดยเกิดเป็นฟิลม์ที่ไม่หลุดง่าย พบว่าสีอีมัลชันโดยทั่วไปจะใช้เวลาในการแห้งภายใน 30 นาที ถึง 1 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสามารถทาทับได้อย่างรวดเร็ว สิ่งที่ระเหยออกมาในขณะที่สีแห้งตัว คือ น้ำและโมโนเมอร์ที่เหลืออยู่ ซึ่งไม่มีกลิ่นรุนแรง นอกจากนี้จะไม่มีอันตรายจากการติดไฟ

4. ทาได้เรียบโดยง่าย แม้ในผิวหน้าที่มีรูพรุน

5. ทนทานต่อด่างได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกลุ่มของสไตรีน-บิวตะไดอีนอีมัลชันและอะคริลิคอีมัลชัน แต่โพลิไวนิลแอซีเตต จะไฮโดรไลซ์กลายเป็นกรดได้ง่าย ดังนั้นจึงพบว่ามีความทนทานต่อด่างต่ำ

สีอีมัลชันมีจุดอ่อน คือความสามารถในการปิดบังผิวหน้าไม่สูงมากและแรงยึดกับผิวหน้าไม่ค่อยดี นอกจากนี้ไม้บางชนิดเมื่อเคลือบด้วยสีอีมัลชัน จะมีสีในเนื้อไม้ที่ละลายน้ำได้ เลอะออกมาทำให้ผิวหน้าเป็นรอยด่าง วิธีการแก้ไขในกรณีคือต้องลงสีรองพื้นโดยใช้สีน้ำมันเสียก่อน

4.1 กระบวนการเกิดโพลิเมอร์แบบอีมัลชัน

สำหรับงานวิจัยนี้จะศึกษาการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ของการโพลิเมอร์แบบอีมัลชันในกลุ่มของอะคริลิคอีมัลชัน (Acrylic Emulsion) ซึ่งใช้แจ็คเก็ตในการให้ความร้อนหรือทำความเย็น โดยปัจจุบันใช้การควบคุมแบบพีไอดี (PID Control) ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพในการควบคุมยังไม่ดี เนื่องจาก

1. ปฏิกิริยาที่เกิดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเกิดความร้อนอย่างต่อเนื่องจึงทำให้เกิดความร้อนสะสม
2. ช่วงแรกที่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิจะพุ่งสูงเกินอุณหภูมิที่ตั้ง (Set Point)
3. ในการผลิตอย่างต่อเนื่องจะเกิดคราบสกปรกสะสมที่พื้นผิวของเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้การแลกเปลี่ยนความร้อนเกิดได้ไม่ดี

4.1.1 ขั้นตอนการผลิตโพลิเมอร์แบบอีมัลชัน

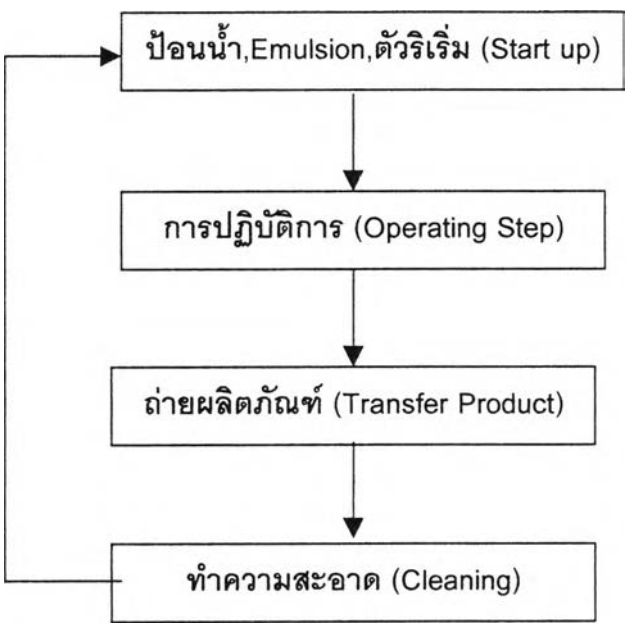
ขั้นตอนหลักๆ ของการผลิตโพลิเมอร์แบบอีมัลชันในกลุ่มของอะคริริคอีมัลชัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์ สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้น คือ

1. การเริ่มต้นการผลิต (Start up) โดยการป้อนน้ำ, อิมัลซิไฟเออร์ และตัวริเริ่มลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์ (Semi-Batch Reactor) ที่อุณหภูมิห้อง
2. ขั้นตอนการปฏิบัติการ (Operating Step) เริ่มจากการให้ความร้อนแก่สารในเครื่องปฏิกรณ์ โดยการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างสารในเครื่องปฏิกรณ์และน้ำร้อนในแจ็คเก็ตจนอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิเซ็ตพอยต์ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ หลังจากนั้นเริ่มทำการป้อนโมโนเมอร์ในอัตราเร็วและเวลาที่กำหนด โดยควบคุมอุณหภูมิภายใน

เครื่องปฏิกรณ์ที่จุดเซ็ตพอยต์นั้นตลอดการเกิดปฏิกิริยา จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ แล้วทำให้เย็นลง

3. การถ่ายผลิตภัณฑ์ (Transfer Product) โดยการถ่ายผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์ เพื่อบรรจุออกเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปเพื่อจำหน่ายต่อไป

4. การทำความสะอาด (Cleaning) ในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกันต่อเนื่อง นิยมผลิตต่อเนื่องจำนวนหลายแบตช์ ๆ แล้วจึงทำความสะอาด แต่ถ้าต้องการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ใหม่ก็ต้องล้างทันที เพื่อทำการผลิตภัณฑ์ใหม่ ๆ

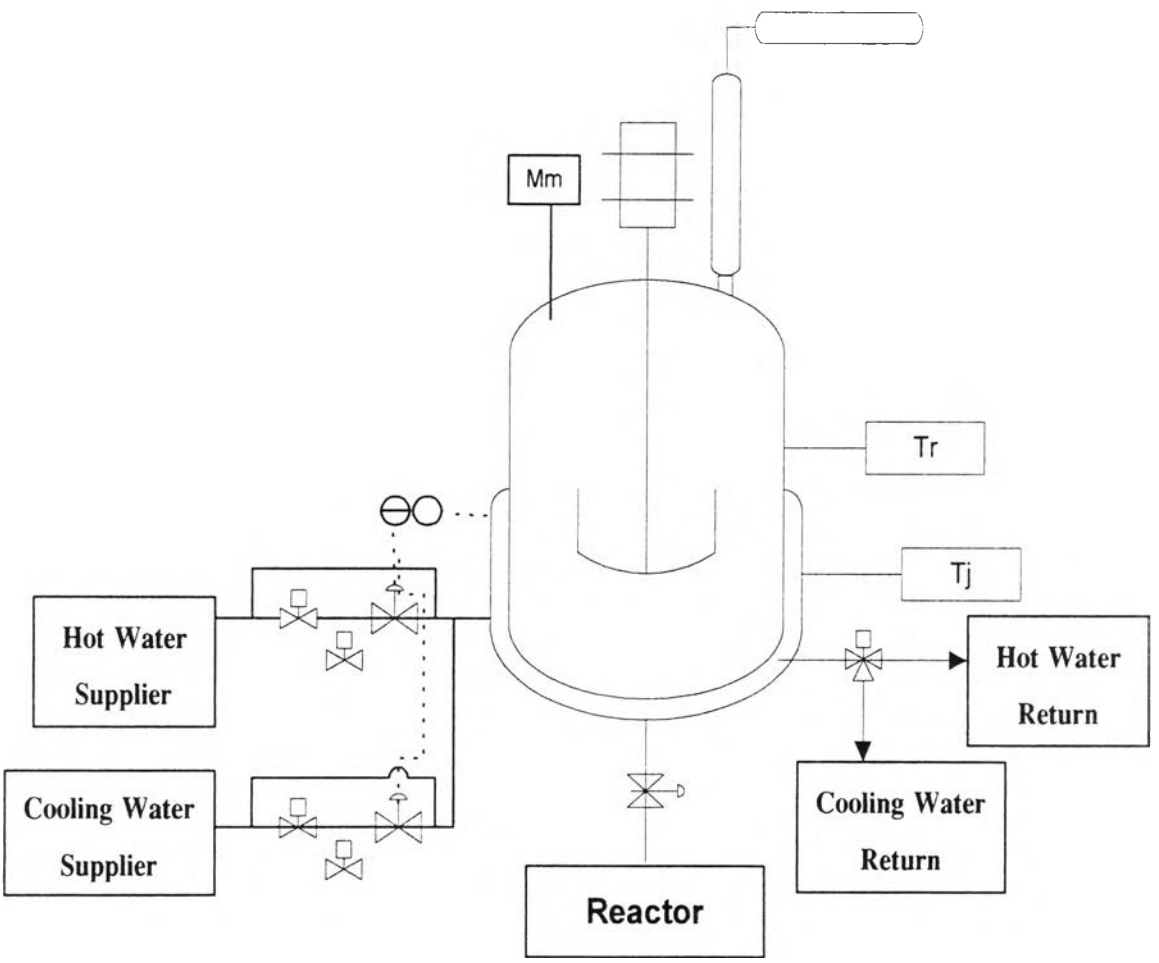


รูปที่ 4.1 ขั้นตอนการดำเนินการของกระบวนการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์

4.1.2 องค์ประกอบในกระบวนการผลิตโพลิเมอร์แบบอีมัลชัน

องค์ประกอบหลักในกระบวนการเกิดโพลิเมอร์แบบอีมัลชัน ในกลุ่มของอะคริริคอีมัลชัน ได้แก่

1. โมโนเมอร์ (Monomer) ที่ไม่ละลายน้ำ หรือละลายน้ำได้น้อยมาก
2. ตัวกลาง (Dispersing Media) ได้แก่ น้ำ
3. อิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ซึ่งทำหน้าที่ลดความตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดภาวะอิมัลชัน
4. ตัวริเริ่ม (Initiator) ที่ละลายน้ำได้ ได้แก่ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟส ($K_2S_2O_8$)



รูปที่ 4.2 โครงสร้างของระบบการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์

การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาแบบคายความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์ทำได้ยาก เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่งผลให้เกิดความไม่แน่นอนของพารามิเตอร์บางตัวในระบบ ดังนี้

1. ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาถูกปล่อยออกมาอย่างต่อเนื่องและต้องควบคุมอุณหภูมิให้เกิดการพุ่งเกิน (Overshooting) ให้น้อยที่สุด

2. แบบจำลองของกระบวนการ การเกิดโพลิเมอร์ส่วนใหญ่จะเป็นแบบไม่เป็นเชิงเส้นสูง

3. ในการผลิตอย่างต่อเนื่องจะเกิดคราบสกปรกสะสมที่พื้นผิวของเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้มีผลต่อความไม่แน่นอนของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน

4. การหาแบบจำลองของกระบวนการเกิดโพลิเมอร์แบบอีมัลชันในกลุ่มอะคริริคอีมัลชันสามารถทำได้ แต่แบบจำลองที่ให้ความถูกต้องสูงทำได้ยาก ทำให้มีความผิดพลาดในการกำหนดแบบจำลองกระบวนการได้

4.2 กลไกของการเกิดปฏิกิริยา

กระบวนการเกิดหรือการสังเคราะห์โพลิเมอร์แบบอีมัลชันในกลุ่มของอะคิริคอีมัลชันเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่หรือแบบรวมตัว (Chain or Addition Polymerization) โดยจะมีกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบฟรีแรดิกัล (ฟรีแรดิกัลคืออะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่อิเลคตรอนเดี่ยว) หรือแบบอิออนิก โดยกลไกของปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ทุกชนิดมี 3 ขั้นตอน คือ

1. อินนิทิเอชัน (Initiation) คือการเริ่มต้นของปฏิกิริยาหรือการเริ่มต้นของสายโซ่โพลิเมอร์ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

   1.1. การกำเนิดฟรีแรดิกัล (Radical Formation) คือการที่ตัวริเริ่ม (Initiator) สลายตัวทำให้เกิดฟรีแรดิกัล ($R^{\cdot}$) ขึ้นในปฏิกิริยา โดยเมื่อตัวริเริ่มได้รับความร้อนจะแตกตัวออกเป็นฟรีแรดิกัล ดังสมการ 4-A1

   1.2. การเริ่มต้นของสายโซ่โพลิเมอร์ (Iniation) คือการที่ฟรีแรดิกัล ($R^{\cdot}$) ที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ได้เป็นฟรีแรดิกัลใหม่ ($M^{\cdot}$) ดังสมการ 4-A2

2. โปรปาเกชัน (Propagation) คือการแพร่ออกไปของปฏิกิริยาหรือการยืดยาวของสายโซ่โพลิเมอร์ ซึ่งหมายถึงการที่ฟรีแรดิกัล ($M^{\cdot}$) ที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ทีละตัวอย่างรวดเร็วจนได้สายโซ่ฟรีแรดิกัล ($nM^{\cdot}$) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือประกอบด้วยโมโนเมอร์ (M) เป็นจำนวนมาก ดังสมการ 4-A3

3. เทอร์มิเนชัน (Termination) คือการสิ้นสุดหรือยุติของปฏิกิริยา หรือการสิ้นสุดหรือยุติของสายโซ่โพลิเมอร์ หมายถึงการที่สายโซ่ฟรีแรดิกัลเกิดจุดยุติ ซึ่งเกิดได้ 2 วิธี

3.1 การรวมตัว (Combination or Coupling) คือการที่สายโซ่ฟรีแรดิกัล 2 โซ่มารวมกันทำให้เกิดจุดยุติ ดังสมการ 4-A4

3.2 การแตกตัว (Disproportination) คือการที่สายโซ่ฟรีแรดิกัลแตกตัวทำให้เกิดจุดยุติ ดังสมการ 4-A5

โดยจะเกิดปฏิกิริยาแบ่งเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังนี้

ขั้นตอน	ปฏิกิริยา	
Radical Formation	$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\cdot}$	(4-A1)
Initiation	$R^{\cdot} + M \xrightarrow{k_i} M^{\cdot}$	(4-A2)
Propagation	$M^{\cdot} + M_n \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^{\cdot}$	(4-A3)
Termination by Coupling	$M_x^{\cdot} + M_y^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$	(4-A4)
Termination by Disproportination	$M_x^{\cdot} + M_y^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$	(4-A5)

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \qquad (4\text{-A7})$$

เมื่อ

I	=	ตัวริเริ่ม (Initiator)
M	=	โมโนเมอร์
R*	=	ฟรีแรดิกัลที่เกิดจากการสลายตัวของตัวริเริ่ม
M*	=	ฟรีแรดิกัลที่เกิดจากโมโนเมอร์
M_n	=	โมโนเมอร์ที่ทีสายโซ่ยาว n
M_{n+1}^*	=	ฟรีแรดิกัลที่เกิดจากสายโซ่ยาว n+1
k_d	=	ค่าคงที่เฉพาะของการสลายตัว
k_i	=	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราของขั้นตอนการริเริ่ม
k_P	=	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราโปรปาเกชัน
k_{tc}	=	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราเทอร์มิเนชันแบบการรวมตัว
k_{td}	=	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราเทอร์มิเนชันแบบแตกตัว
k_t	=	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราเทอร์มิเนชันรวม

4.3 การวิเคราะห์แบบจำลองของกระบวนการ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่ของชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์ (2527) และ F.Joseph Schort (1993) แสดงดังสมการ 4.A1 - 4.A7 โดยจะมีการกำหนดสมมติฐานหรือข้ออนุโลม ดังนี้

1. ปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดย้อนกลับ (Irreversible)
2. อนุโลมให้อัตราโปรปาเกชั่นเป็นอิสระต่อความยาวโซ่แรดิกัล
3. อนุโลมให้อัตราเทอร์มิเนชันเป็นอิสระต่อความยาวโซ่แรดิกัล
4. สำหรับกระบวนการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การกำเนิดฟรีแรดิกัลและการเริ่มต้นของสายโซ่โพลิเมอร์น้อยมากเมื่อเทียบกับการยืดยาวของสายโซ่โพลิเมอร์

$$k_i[R^\bullet]M_M << k_p M_M[M^\bullet] \qquad (4\text{-}1)$$

I19917879

5. กฎอัตราของการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่สภาวะคงตัว (Steady State Approximation) คือความเข้มข้นของฟรีแรดิกัล $\left[M^{\bullet}\right]$ คงที่ตลอดปฏิกิริยาโพลิเมอร์เซชัน ดังนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงของ $\left[M^{\bullet}\right]$ หรือ $\frac{d\left[M^{\bullet}\right]}{dt}$ เท่ากับ 0 และเพื่อให้ $\left[M^{\bullet}\right]$ มีค่าคงที่

อัตราการเกิดฟรีแรดิกัล = อัตราการหายไปของฟรีแรดิกัล

$$V_i = V_t \qquad (4\text{-}2)$$

เมื่อ V_i = อัตราการเกิดฟรีแรดิกัล

V_t = อัตราการหายไปของฟรีแรดิกัล

V_p = อัตราการโพลิเมอร์ไรเซชัน

อาศัยข้ออนุโลมทั้ง 5ข้อ สามารถพัฒนากฎอัตราการรวมตัวของโพลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีแรดิกัลได้ดังนี้

อัตราอินนิทิเอชัน V_i ตามสมการ (4-A2)

$$V_i = \frac{-d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \qquad (4\text{-}3)$$

อัตราโปรปาเกชัน V_p ตามสมการ (4-A3)

$$V_P = \frac{-d[M]}{dt} = k_i[R^{\bullet}][M] + k_P[M][M^{\bullet}] \qquad (4\text{-}4)$$

จากข้ออนุโลม (3) $\quad k_i[R^{\bullet}][M] \ll k_P[M][M^{\bullet}] \qquad (4\text{-}5)$

ดังนั้น $\quad V_P = \frac{-d[M]}{dt} = k_P[M][M^{\bullet}] \qquad (4\text{-}6)$

จากข้ออนุโลม (4) หรือสมการ (4-2) $V_i = V_t$

แต่ $$V_t = \frac{-d[M]}{dt} = 2k_t[M^\bullet]^2 \quad (4\text{-}7)$$

ดังนั้น $$2fk_d[I] = 2k_t[M^\bullet]^2 \quad (4\text{-}8)$$

$$[M^\bullet] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4\text{-}9)$$

ดังนั้น $$V_P = k_P[M]\left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} = k_P[M]\left(\frac{V_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4\text{-}10)$$

กำหนดให้ $$i = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{V_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4\text{-}11)$$

ดังนั้น $$V_P = ik_P[M] \quad (4\text{-}12)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของอัตรา, k และอุณหภูมิเป็นไปตามสมการอาร์รีเนียส ดังนี้

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4\text{-}13)$$

จาก $$V_P \propto k_P\left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4\text{-}14)$$

4.3.1 ไดนามิกส์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์

เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิ-แบตช์เปลี่ยนแปลงตลอดเวลา การดุลในเทอมของความเข้มข้นจึงทำได้ยาก ดังนั้นจึงต้องตั้งสมมติฐานเพื่อให้สามารถทำการดุลมวลสารได้ดังนี้

1. กฎอัตราของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สภาวะคงตัว (Steady State approximation)
2. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาอิเลเมนทารี และไม่สามารถผันกลับได้ (Elementary and Irreversible Reaction)
3. อัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นไม่ขึ้นกับความยาวของสายโซ่โพลิเมอร์
4. ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง
5. การกวนเกิดสมบูรณ์
6. เกิดปฏิกิริยาในเฟสของเหลวเท่านั้น

สมการอนุรักษ์มวลสาร (Material Balance)

$$\frac{dM_M}{dt} = F_M - V_P \qquad (4\text{-}15)$$

โดยที่อัตราการไหลเชิงมวลของโมโนเมอร์ (F_M) เท่ากับอัตราส่วนของอัตราการไหลเชิงมวล (m_M) และน้ำหนักโมเลกุลของโมโนเมอร์ (MW_M) ดังสมการ 4-16

$$F_M = \frac{m_M}{MW_M} \qquad (4\text{-}16)$$

จากการพัฒนากฎอัตราการรวมตัวของโพลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีแรดิกัล จากสมการ 4-12 พบว่าอัตราการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชัน (V_p) ได้ดังนี้

$$V_P = ik_P M_M \qquad (4\text{-}17)$$

โดยที่ k_p แสดงดังสมการ 4-18

$$k_P = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT_r}\right) \qquad (4\text{-}18)$$

เมื่อแทนสมการ 4-16 ถึง 4-18 ลงในสมการ 4-15 ได้

$$\frac{dM_M}{dt} = \frac{m_M}{MW_M} - i\,k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT_r}\right) M_M \qquad (4\text{-}19)$$

สมการอนุรักษ์พลังงาน (Energy Balance)

สมการอนุรักษ์พลังงาน (Energy Balance) มี 2 ส่วนคือ สมการอนุรักษ์พลังงานรอบเครื่องปฏิกรณ์ และสมการอนุรักษ์พลังงานของแจ็คเก็ต

สมการอนุรักษ์พลังงานรอบเครื่องปฏิกรณ์

$$\frac{d\left(\sum W_i Cp_i T_r\right)}{dt} = m_M Cp_M \left(T_{amb} - T_r\right) + V_p\left(-\Delta H_p\right) - UA\left(T_r - T_j\right) \qquad (4\text{-}23)$$

จัดสมการ 4-23 ให้อยู่ในรูปของ $\frac{dT_r}{dt}$ จะได้

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{m_M Cp_M \left(T_{amb} - T_r\right) + V_p\left(-\Delta H_p\right) - UA\left(T_r - T_j\right)}{W_r Cp_r} \qquad (4\text{-}24)$$

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{m_M Cp_M \left(T_{amb} - T_r\right) + Q_r + UA\left(T_j - T_r\right)}{W_r Cp_r} \qquad (4\text{-}25)$$

โดยที่ $$Q_r = V_P\left(-\Delta H_p\right) \quad (4\text{-}26)$$

$$M_r = M_M + M_W + M_S \quad (4\text{-}27)$$

$$W_r = W_M + W_W + W_S \quad (4\text{-}28)$$

$$Cp_r = \left[\frac{(Cp_M * W_M) + (Cp_W * W_W) + (Cp_S * W_S)}{W_r}\right] \quad (4\text{-}29)$$

สมการอนุรักษ์พลังงานของแจ็คเก็ต

จากสมมติฐานว่าอุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นมีค่าเดียวกันหมด และไม่ต้องใช้เวลาในการบรรจุแจ็คเก็ตเมื่อเปลี่ยนจากไอน้ำไปเป็นน้ำหล่อเย็น หรือจากน้ำหล่อเย็นไปเป็นไอน้ำ เนื่องจากปั๊มที่ทำหน้าที่วนน้ำมีความจุสูงมาก ทำให้น้ำหล่อเย็นทั้งเข้าและออกมีอุณหภูมิเท่ากันและค่าความจุความร้อนของน้ำหล่อเย็นมีค่าคงที่ ดังนั้นสมการอนุรักษ์พลังงานของแจ็คเก็ตสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j\rho_j Cp_j\left(T_{jsp} - T_j\right) - UA\left(T_j - T_r\right)}{V_j\rho_j Cp_j} \quad (4\text{-}30)$$

นอกจากนี้พื้นที่ในการถ่ายเทความร้อน (A) ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิแบตช์ เปลี่ยนแปลงตามเวลา เนื่องจากปริมาตรของส่วนผสมในเครื่องปฏิกรณ์ (V) เพิ่มขึ้น ดังนั้นให้สมมติว่าเครื่องปฏิกรณ์เป็นทรงกระบอก จึงสามารถหาปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์และพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ (A) ได้ดังนี้

$$A = \frac{2V}{R} \quad (4\text{-}31)$$

4.4 การประยุกต์ใช้การควบคุมแบบจีเอ็มซี

การประยุกต์ใช้การควบคุมแบบจีเอ็มซีในการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาคายความร้อน ของกระบวนการเกิดอีมัลชันโพลิเมอร์ในกลุ่มของอะคริริคอีมัลชัน

จากกฎของดุลพลังงาน โดยพิจารณาสมการดุลพลังงานรอบเครื่องปฏิกรณ์

อัตราการสะสมพลังงาน = พลังงานที่เข้าระบบ + พลังงานที่ออกจากระบบ + พลังงานที่เกิดขึ้น + พลังงานที่หายไป

จากสมการอนุรักษ์พลังงาน ตามสมการที่ 4-25 มาประยุกต์ใช้ในสมการจีเอ็มซีอัลกอริทึม ตามสมการ 3-11 โดยการแทนค่า Y ด้วย T_r ได้ดังนี้

สมการ 4-25
$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{m_M Cp_M (T_{amb} - T_r) + Q_r + UA(T_j - T_r)}{W_r Cp_r}$$

สมการ 3-11
$$K_1(\dot{Y} - Y) + \int_0^t K_2(\dot{Y} - Y)dt = F(x,u,t) = \frac{dY}{dt}$$

นั่นคือ
$$\frac{dT_r}{dt} = K_1(T_{rsp} - T_r) + K_2 \int_0^t (T_{rsp} - T_r)dt \qquad (4\text{-}32)$$

เพราะฉะนั้น เมื่อรวมสมการ 4-25 และสมการ 4-32 ได้ดังสมการ 4-33 ดังนี้

$$K_1(T_{rsp} - T_r) + K_2 \int_0^t (T_{rsp} - T_r)dt = \frac{m_M Cp_M (T_{amb} - T_r) + Q_r + UA(T_j - T_r)}{W_r Cp_r} \qquad (4\text{-}33)$$

โดยจากสมการ 4-33 สามารถหาสมการความสัมพันธ์ของตัวแปรปรับคืออุณหภูมิของแจ็คเก็ต (T_j) กับตัวแปรที่ต้องการควบคุมคืออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (T_r) ในรูปของสมการจีเอ็มซีได้ดังนี้

$$T_j = T_r - Q_r - m_M Cp_M (T_{amb} - T_r) + \frac{W_r Cp_r}{UA}\{K_1 (T_{rsp} - T_r) + K_2 \int_0^t (T_{rsp} - T_r)dt\} \quad (4-34)$$

การประยุกต์ในรูปแบบของการหาคำตอบของสมการ 4-34 ให้ง่ายขึ้น โดยจัดให้อยู่ในรูปแบบดิสกริต ซึ่งสามารถแสดงได้ดังนี้

$$T_j^{(k)} = T_r^{(k)} - Q_r^{(k)} - m_M Cp_M (T_{amb} - T_r^{(k)}) + \frac{W_r Cp_r}{UA}\left\{K_1 (T_{rsp} - T_r^{(k)}) + K_2 \sum (T_{rsp} - T_r^{(k)})\Delta t\right\} \quad (4-35)$$

สมการ 4-34 จะเป็นสมการที่ใช้หาอุณหภูมิทั่วไปของแจ็คเก็ต ($T_j^{(k)}$) ซึ่งไม่ใช่อุณหภูมิเซ็ตพอยต์ของแจ็คเก็ต ($T_{jsp}^{(k)}$) ที่จะทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ($T_r^{(k)}$) เข้าสู่เซ็ตพอยต์ โดยพบว่าถ้าใช้อุณหภูมิทั่วไปของแจ็คเก็ต ($T_j^{(k)}$) ในการควบคุมกระบวนการจะส่งผลให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เข้าสู่ค่าเซ็ตพอยต์ช้าหรือไม่เข้าสู่ค่าเซ็ตพอยต์เลย

อุณหภูมิเซ็ตพอยต์ของแจ็คเก็ต ($T_{jsp}^{(k)}$) สามารถหาได้โดยสมมติแบบจำลองเป็นอันดับหนึ่ง และกำหนดให้ τ_j เป็นค่าคงที่ของเวลาที่ถูกประมาณขึ้น ซึ่งสามารถแทนสมการอนุพันธ์ได้ดังนี้

$$T_j^{(k)} = T_j^{(k-1)} + \frac{\Delta t(T_{jsp}^{(k)} - T_j^{(k-1)})}{\tau_j} \quad (4-36)$$

จากสมการข้างต้นสามารถหาอุณหภูมิเซ็ตพอยต์ที่ต้องการของแจ็คเก็ตได้ ดังนี้

$$T_{jsp}^{(k)} = T_j^{(k-1)} + \frac{\tau_j (T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)})}{\Delta t} \quad (4-37)$$

เมื่อหาค่าอุณหภูมิเซ็ตพอยต์ของแจ็คเก็ต ($T_{jsp}^{(k)}$) ได้ ก็สามารถควบคุมกระบวนการโดยจะทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ($T_r^{(k)}$) เข้าสู่เซ็ตพอยต์ได้

ตัวแปรปรับคืออุณหภูมิของแจ็คเก็ต (T_j) สามารถวัดค่าได้จากกระบวนการ เพื่อใช้คำนวณเซ็ตพอยต์ของเครื่องปฏิกรณ์ ($T_r^{(k)}$) และคำนวณหาค่าอุณหภูมิเซ็ตพอยต์ของแจ็คเก็ต ($T_{jsp}^{(k)}$) ได้

4.5 การประมาณค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ใช้วิธีการประมาณค่าความร้อนออนไลน์ร่วมกับการควบคุมแบบจีเอ็มซี (On-Line Estimation of the Heat Released for the GMC Controller) ของ Cott และ Macchietto (1989) โดยการกำหนดดุลพลังงานเครื่องปฏิกรณ์ การลดปัญหาที่เกิดขึ้นโดยเลือกการประมาณค่าความร้อนในเทอม Q_{re}

สมการอนุรักษ์พลังงานรอบเครื่องปฏิกรณ์

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{m_M Cp_M (T_{amb} - T_r) + Q_r + UA(T_j - T_r)}{W_r Cp_r} \qquad (4\text{-}25)$$

โดยจัดรูปสมการ 4-25 ให้อยู่ในรูปความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา Q_r

$$Q_r = W_r Cp_r \frac{dT_r}{dt} - m_M Cp_M (T_{amb} - T_r) - UA(T_j - T_r) \qquad (4\text{-}38)$$

จากสมการ 4-25 หรือสมการ 4-38 พบว่าอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (T_r) และอุณหภูมิของแจ็คเก็ต (T_j) สามารถวัดได้โดยตรง แต่เนื่องจากเทอมอนุพันธ์ของอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ($\frac{dT_r}{dt}$) ไม่สามารถวัดได้ ดังนั้นต้องใช้วิธีการประมาณค่าความร้อนออนไลน์จากอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่วัดได้ โดยวิธีการอนุพันธ์เชิงตัวเลข (Numeric Differentiation) ซึ่งมีความว่องไวต่อความผิดพลาดจากการวัดสูงมาก แต่สามารถหลีกเลี่ยงปัญหานี้โดยการใช้สมการอนุพันธ์อันดับสูง (High-order Differentiation Equation) ซึ่งในกรณีนี้ใช้สมการความแตกต่าง

อันดับ 3 และตัวกรองเอกซ์โปรแนนเชียลกับเวลาคงที่ทุก ๆ 1 นาที โดยการวัดอุณหภูมิและการประมาณค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา Q_{re} ดังนี้

$$T_{rf}^{k} = T_{rf}^{(k-1)} + \frac{\Delta t\ (T_r - T_{rf}^{(k-1)})}{\tau_f} \qquad (4\text{-}39)$$

$$T_{jf}^{k} = T_{jf}^{(k-1)} + \frac{\Delta t\ (T_j - T_{jf}^{(k-1)})}{\tau_f} \qquad (4\text{-}40)$$

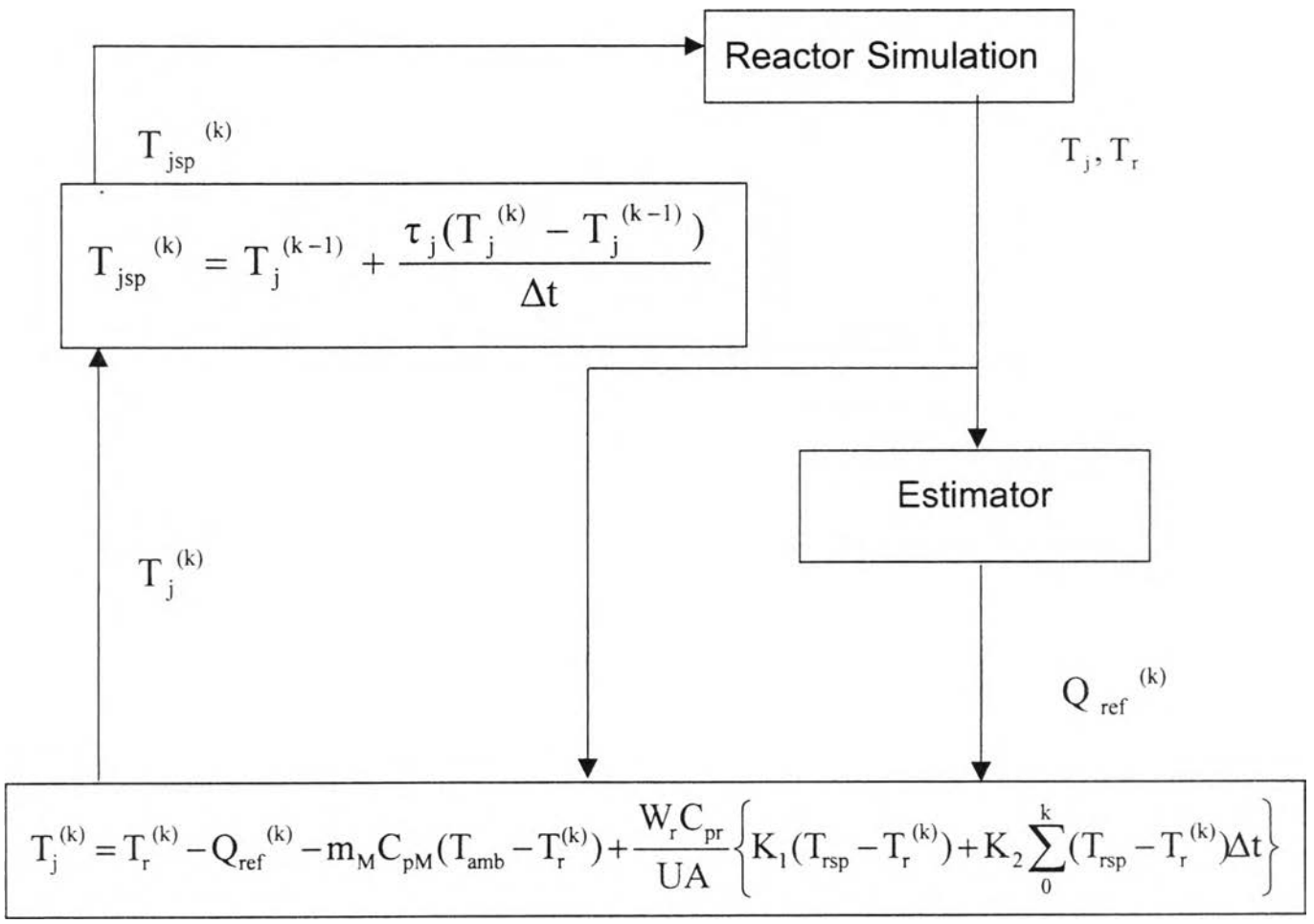
$$\frac{dT_{rf}^{k}}{dt} = \frac{3\,T_{rf}^{k} - 4\,T_{rf}^{(k-1)} + T_{rf}^{(k-2)}}{2\,\Delta t} \qquad (4\text{-}41)$$

การแทนค่าสมการ 4-39 ถึง 4-41 ลงในสมการอนุรักษ์พลังงานในรูปของค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา Q_{re} ตามสมการ 4-38 ได้ดังนี้

$$Q_{re}^{k} = W_r Cp_r \frac{dT_{rf}^{k}}{dt} - m_M Cp_M \left(T_{amb} - T_{rf}^{k}\right) - UA\left(T_{jf}^{k} - T_{rf}^{k}\right) \qquad (4\text{-}42)$$

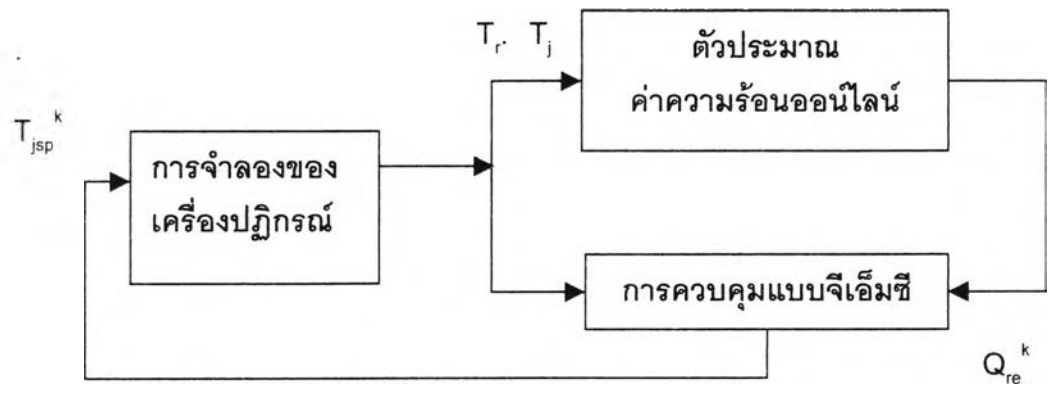
$$Q_{ref}^{k} = Q_{ref}^{k-1} + \frac{\Delta t(\,Q_r^{k} - Q_{rf}^{k-1})}{\tau_f} \qquad (4\text{-}43)$$

ซึ่งสัญลักษณ์ f ชี้ให้เห็นถึงค่าที่ผ่านตัวกรองเอกซ์โปรแนนเชียลของ T_r , T_j และ Q_{re}



รูปที่ 4.3 แสดงการควบคุมอุณหภูมิในเครื่องปฏิกิริยาแบบเซมิ-แบตช์โดยการควบคุมแบบจีเอ็มซี

การประมาณค่าความร้อนออนไลน์ร่วมกับการควบคุมแบบจีเอ็มสามารถสรุปแผนภาพได้ดังนี้



รูปที่ 4.4 แสดงการควบคุมแบบจีเอ็มซีร่วมกับการประมาณความร้อนออนไลน์

4.6 การจูนสำหรับการควบคุมแบบจีเอ็มซี

การจูนสำหรับการควบคุมแบบจีเอ็มซี คือการเลือกค่า K_1 และ K_2 ที่เหมาะสม เพื่อจะทำให้การควบคุมมีสมรรถนะที่ดีด้วย โดยอาศัยทฤษฎีตามที่กล่าวในบทที่ 3

ในกระบวนการผลิตจริงกำหนดเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์จนถึงจุดเซ็ตพอยต์มีค่าเท่ากับ 20 นาที (t = 20 นาที) ในการศึกษาการควบคุมแบบจีเอ็มซีในงานวิจัยนี้เราเลือกผลการตอบสนองการควบคุม ξ = 10 ซึ่งจากรูปที่ 3.2 สามารถอ่านค่า $t / \tau = 0.25$ ดังนั้น

จากรูปภาคผนวก ค.1 ในกรณีที่เลือก $\frac{t}{\tau} = 0.25$

นั่นคือ $\tau = \frac{20}{0.25} =$ 80 นาที

ดังนั้น $K_1 = \frac{2\xi}{\tau} = \frac{2x10}{80} = 0.25$

$K_2 = \frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{80^2} = 1.52625x10^{-4}$

นั่นคือการจูนสำหรับการควบคุมแบบจีเอ็มซีในงานวิจัยนี้ได้เลือกค่า K_1 เท่ากับ 0.25 และ K_2 เท่ากับ 1.5625 $x10^{-4}$

4.7 การทดสอบความทนทานและสมรรถนะของตัวควบคุม

การควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์การเกิดโพลิเมอร์แบบอีมัลชันโดยใช้การควบคุมแบบเจเนริกโมเดล ที่ใช้วิธีการประมาณค่าความร้อนออนไลน์ โดยทำการเปรียบเทียบสมรรถนะและความทนทานของการควบคุมแบบจีเอ็มซีกับการควบคุมแบบพีไอดี

สำหรับการทดสอบความทนทานของตัวควบคุมโดยที่ให้สภาวะการดำเนินการและ/หรือพารามิเตอร์เปลี่ยนแปลงไปจากสถานะการดำเนินการปกติ ซึ่งความผิดพลาดต่าง ๆ ที่ศึกษาสามารถแบ่งได้ดังนี้

1. การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยา
2. การเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน
3. การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมกัน
4. การเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนโมโนเมอร์

ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการจูน

ตัวแปร	ความหมาย	หน่วย	ค่าตัวแปร
K_1	ค่าคงที่ในการปรับ (Turning Parameter)	ต่อนาที	0.25
K_2	ค่าคงที่ในการปรับ (Turning Parameter)	ต่อนาที	1.52625×10^{-4}
K_C	ค่าคงที่เกน		5.0
τ_I	เวลาอินทิกรัล	นาที	10.0
τ_D	เวลาอนุพันธ์	นาที	1.0

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของการปฏิกิริยาอีมัลชันโพลิเมอร์ (Emulsion Polymer)

อธิบาย	สัญลักษณ์	หน่วย	ค่าตัวแปร
น้ำหนักโมเลกุลของโมโนเมอร์	MW_M	kg/kg-mole	100
น้ำหนักโมเลกุลของน้ำ	MW_W	kg/kg-mole	18
น้ำหนักโมเลกุลของของแข็ง	MW_S	kg/kg-mole	100
ความจุความร้อนจำเพาะของโมโนเมอร์	Cp_M	kcal/kg $^\circ$C	0.45
ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ	Cp_W	kcal/kg $^\circ$C	1.00
ความจุความร้อนจำเพาะของของแข็ง	Cp_S	kcal/kg $^\circ$C	0.75
ความร้อนจำเพาะของโมโนเมอร์	H_M	kcal/kg-mole	13800
ความหนาแน่นของโมโนเมอร์	ρ_M	kg/m^3	938.85
ความหนาแน่นของน้ำ	ρ_j	kg/m^3	1000
ความหนาแน่นของของแข็ง	ρ_S	kg/m^3	1200

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของการปฏิกิริยาอีมัลชันโพลิเมอร์ (Emulsion Polymer)

อธิบาย	สัญลักษณ์	หน่วย	ค่าตัวแปร
Impurity Factor (Dimensionless)	I	-	0.8-1.2
ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)	R	kcal/kmole $^{\circ}$K	1.9873
พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)	E_a	kcal/kmole	20
ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่ 60 $^{\circ}$C	k_0	kmole^{-1} min^{-1}	42.30

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

อธิบาย	สัญลักษณ์	หน่วย	ค่าตัวแปร
น้ำหนักของโมโนเมอร์ในสายป้อน	W_{MF}	kg	4149.5
น้ำหนักของน้ำในสายป้อน	W_{WF}	kg	1300.0
น้ำหนักของของแข็งในสายป้อน	W_{SF}	kg	159.2
สัดส่วนของโมโนเมอร์ในสายป้อน	f_{MF}		0.7398
สัดส่วนของน้ำในสายป้อน	f_{WF}		0.2318
สัดส่วนของของแข็งในสายป้อน	f_{SF}		0.0284
ความจุความร้อนจำเพาะของโพลิเมอร์	Cp_r	kcal/kg $^{\circ}$ C	
ความหนาแน่นของโพลิเมอร์	ρ_r	kg/m^3	
อุณหภูมิของสายป้อน	T_F	$^{\circ}$ C	30
อัตราการไหลเชิงมวลของสายป้อน	m_M	kgmin	31

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสารในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาเริ่มต้น

อธิบาย	สัญลักษณ์	หน่วย	ค่าตัวแปร
น้ำหนักของน้ำในเครื่องปฏิกรณ์	W_{w0}	kg	3027
น้ำหนักของของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์	W_{s0}	kg	21
สัดส่วนของโมโนเมอร์ในเครื่องปฏิกรณ์	f_{MF}		0.0000
สัดส่วนของน้ำในเครื่องปฏิกรณ์	f_{WF}		0.9931
สัดส่วนของของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์	f_{SF}		0.0069
อุณหภูมิของในเครื่องปฏิกรณ์	T_F	^oC	30
อุณหภูมิเซ็ตพอยต์ของเครื่องปฏิกรณ์	T_{rsp}	^oC	95
อุณหภูมิห้อง	T_{amb}	^oC	30

ตารางที่ 4.5 ขนาดรูปร่างและพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเครื่องปฏิกรณ์

อธิบาย	สัญลักษณ์	หน่วย	ค่าตัวแปร
เส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์	d	m	2.10
ความสูงของเครื่องปฏิกรณ์	h	m	2.38
ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์	V	m^3	10
ปริมาตรของแจ็คเก็ต	V_j	m^3	4
อัตราการไหลของน้ำในแจ็คเก็ต	Fj	m^3/min	2.69
ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำในแจ็คเก็ต	Cp_j	kcal/kg ^oC	1.00
อุณหภูมิสูงสุดของน้ำในแจ็คเก็ต	T_{jmax}	^oC	120
อุณหภูมิต่ำสุดของน้ำในแจ็คเก็ต	T_{jmin}	^oC	30
สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวม	U	kcal/m^2.min^oC	57.85