



บทที่ ๓

การผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

โพลีเมอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เกิดขึ้นเองในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นมา ประกอบด้วยหน่วยเคมีเล็ก ๆ ซึ่งเหมือน ๆ กันเรียกว่า โมโนเมอร์ (monomer) มาต่อกันด้วยพันธะเคมี (chemical bond) กระบวนการรวมตัวระหว่างโมโนเมอร์เพื่อให้เกิดสารโพลีเมอร์ เรียกว่าโพลีเมอไรเซชัน (polymerization) โครงสร้างของโมเลกุลอาจเป็นแบบโซ่ตรง (linear chain) หรือโซ่ที่มีกิ่งก้านสาขา (branch) หรือร่างแหสามมิติ (three dimension network)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลีเมอร์ (polymerization reaction) แบ่งได้เป็น ๒ แบบ คือ

๑. โพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัว (addition polymerization หรือ chain-reaction polymerization) เป็นปฏิกิริยาการรวมตัวของโมเลกุลโมโนเมอร์ โดยไม่มีสารข้างเคียง (by products) เกิดขึ้น โมเลกุลที่ได้ใหม่จะไม่สลายตัวและสามารถทำให้เกิดการเพิ่มขนาดของโมเลกุลต่อไป เช่น การสังเคราะห์โพลีไวนิลอะซิเตท

๒. โพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization หรือ step-reaction polymerization) เป็นปฏิกิริยาของโมโนเมอร์สองหมู่มาเชื่อมต่อกัน โดยอาจมีการขจัดโมเลกุลเล็ก ๆ ที่เกิดจากการรวมตัวของอะตอมออกจากโมเลกุลของโมโนเมอร์ที่รวมตัวกัน ปฏิกิริยาแบบนี้ใช้ในการสังเคราะห์เรซินชนิดไนลอน (nylon) ฟีนอลิก (phenolic) และอะมิโน (amino) รวมทั้งโพลีเอสเตอร์ (polyester)

๑. กระบวนการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

เนื่องจากไวนิลแอลกอฮอล์ในรูปโมเลกุลเดี่ยว (monomer) ไม่มีเสถียร (unstable) ในสภาพธรรมดาเหมือนโมเลกุลเดี่ยวของสารโพลีเมอร์ทั่วไป การเตรียมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ จึงต้องเตรียมในรูปโพลีเมอร์ของสารอื่น แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนจากโพลีเมอร์ของสารที่เกิดขึ้นนั้นให้กลายเป็นโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

ในอุตสาหกรรมการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ จะตั้งต้นจากสารไวนิลอะซิเตท โดยมีลำดับขั้นตอนการผลิต ๒ ขั้นตอน ดังนี้

กระบวนการแอลกอฮอล์ซิสส์นี้ เป็นกระบวนการที่ใช้กันในอุตสาหกรรมผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ คิดค้นโดย เฮอร์มานน์ ฮีเนล และ เบอร์ก (Hermann, Hachnel and Berg) ในปี ค.ศ. ๑๙๓๒

๒. แบบของการผลิต

การผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จากไวนิลอะซิเตท จำแนกได้เป็น ๒ แบบ คือ

๑. กระบวนการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง กระบวนการผลิตแบบนี้จะแยกการผลิตเป็น ๒ ระบบ คือ

- ระบบแรกเป็นการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตท เพื่อให้เกิดสารโพลีไวนิลอะซิเตท (ซึ่งจะนำไปใช้ในการผลิตของระบบที่สอง)

- ระบบที่สองเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงอนุมูลอะซิเตทในโครงสร้างของโพลีไวนิลอะซิเตทให้กลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ทำให้เกิดสารใหม่ คือ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ แต่ละระบบยังสามารถเลือกทำการผลิตได้ทั้งแบบต่อเนื่อง หรือแบบไม่ต่อเนื่องก็ได้ การผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์แบบไม่ต่อเนื่องนี้สามารถนำเอาโพลีไวนิลอะซิเตทที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นได้สะดวก เช่น อุตสาหกรรมการผลิตสี (paint)

๒. กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง กระบวนการผลิตลักษณะนี้จะรวมเอาขั้นตอนการผลิตทั้งสองขั้นตอนเข้าไว้ในระบบเดียวกัน โดยเริ่มต้นตั้งแต่การโพลีเมอไรเซชันไวนิลอะซิเตทให้กลายเป็นโพลีไวนิลอะซิเตท จนถึงการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงได้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ออกมา การผลิตแบบนี้จะนำเอาโพลีไวนิลอะซิเตทที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ ได้ยาก แต่มีข้อดีที่สะดวกและประหยัดค่าใช้จ่ายได้มากกว่าการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง

๓. หลักการการผลิต

๑. หลักการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตท

ไวนิลอะซิเตทสามารถทำให้เกิดการโพลีเมอไรเซชันให้กลายเป็นสารโพลีไวนิลอะซิเตทได้ง่ายด้วยตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบ ฟรี-ราดิคัล* (free-radical initiator)

* ฟรี-ราดิคัล หมายถึง ส่วนของโมเลกุลหรืออะตอมที่มีอิเล็กตรอนอิสระซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก

วิธีการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตททำได้ ๔ แบบด้วยกัน คือ วิธีการโพลีเมอไรเซชันแบบ บัลด์ (bulk), แบบสารละลาย (solution), แบบอิมัลชัน (emulsion) และแบบซัสเพนชัน (suspension) ซึ่งแสดงความแตกต่างพอสังเขปได้ดังนี้

ก. บัลด์ โพลีเมอไรเซชัน ไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์จะถูกโพลีเมอไรซ์ ในสถานะที่มีแต่ไวนิลอะซิเตท สารซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และสารซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) เท่านั้น

ข. โซลูชัน โพลีเมอไรเซชัน (หรือการโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย) เป็นวิธีการโพลีเมอไรเซชันที่มีการเติมตัวทำละลาย (solvent) ลงไป เพื่อทำให้ไวนิลอะซิเตทอยู่ในสภาพที่เป็นสารละลาย และช่วยลดความหนืดของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

ค. อิมัลชัน โพลีเมอไรเซชัน ไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์จะถูกโพลีเมอไรซ์ในลักษณะที่เป็นอิมัลชัน หรือเป็นหยดเล็ก ๆ ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยมีการเติมสารอิมัลซิฟายเออร์เพื่อรักษาสภาพที่เป็นอิมัลชัน สารลดแรงตึงผิว (surfactant) ต่าง ๆ เช่น โซเดียม ลอริลซัลเฟต (sodium lauryl sulphate) เมซิลเซลลูโลส (methyl cellulose) โพลีไวนิลแอลกอฮอล์

ง. ซัสเพนชัน โพลีเมอไรเซชัน ไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์จะถูกทำให้เป็นหยดเล็ก ๆ (droplet) แต่มีขนาดใหญ่กว่าอิมัลชัน แขนวลอย (suspend) อยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ ในขณะที่เกิดการโพลีเมอไรเซชัน

การเลือกวิธีการโพลีเมอไรเซชัน ขึ้นกับวัตถุประสงค์ที่จะนำเอาโพลีไวนิลอะซิเตทไปใช้ประโยชน์ วิธีการโพลีเมอไรเซชันแต่ละแบบจะให้โพลีไวนิลอะซิเตทที่มีคุณสมบัติแตกต่างกัน ซึ่งเมื่อนำไปใช้ในการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ จะมีผลต่อคุณสมบัติของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ด้วย

ความสัมพันธ์ระหว่างวิธีการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตทต่อคุณสมบัติของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ดังได้แสดงไว้ในตารางที่ ๓.๑

ตารางที่ ๓.๑

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวิธีการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตดที่มีผลต่อคุณสมบัติของ
โพลีไวนิลแอลกอฮอล์

วิธีการ โพลีเมอไรเซชัน	การควบคุมกระบวนการ โพลีเมอไรเซชัน	การควบคุมระดับของ การโพลีเมอไรเซชัน	การเตรียมการ ก่อนไฮโดรไลซิส	วิธีการ ไฮโดรไลซิส	คุณสมบัติของ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์
บัลค์ (Bulk)	ยาก	เติมสารเคมีที่เป็น ตัวทรานสเฟอร์ (transfer agent)	ทำให้แห้งจากนั้น ละลายในเมธิล แอลกอฮอล์	แอลกอฮอล์ ไลซิส	มีโครงสร้างที่แตก กิ่งก้านสาขามากและ มีอนุภาคบอกลอยอยู่ ที่ปลายมาก
โซลูชัน (Solution)	ง่าย	เติมสารละลาย	ทำต่อไปได้ทันที	แอลกอฮอล์ ไลซิส	ดีมาก
อิมัลชัน (Emulsion)	ง่าย(ด้วยการเติม สารอิมัลซิฟายเออร์)	เติมสารเคมีที่เป็น ตัวทรานสเฟอร์	ทำต่อไปได้ทันที	ไฮโดรไล ซิส	มีโครงสร้างกิ่งก้าน สาขามาก มีสีคล้ำ
ซัสเพนชัน (suspension)	ง่าย(ด้วยการเติม สารซัสเพนชัน)	เติมสารเคมีที่เป็น ตัวทรานสเฟอร์	ทำให้แห้งจากนั้น ละลายในเมธิล แอลกอฮอล์	แอลกอฮอล์ ไลซิส หรือ ไฮโดรลิซิส	มีโครงสร้างที่แตกกิ่ง ก้านสาขามาก และมี อนุภาคบอกลอยอยู่ ที่ปลายมาก

ที่มา CA.Finch, Polyvinyl Alcohol Properties and Applications. London :
John Wiley & Sons., 1973.

จากตารางที่ ๓.๑ แสดงให้เห็นว่าวิธีการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตดแบบ
โซลูชันเป็นวิธีการเหมาะสมที่จะนำมาใช้เตรียมโพลีไวนิลอะซิเตด เพื่อผลิตเป็นโพลีไวนิลแอลกอฮอล์
เนื่องจากสามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสได้ทันที และจะได้ผลิตภัณฑ์คือ โพลีไวนิล
แอลกอฮอล์ที่มีคุณสมบัติที่ดีกว่าวิธีการโพลีเมอไรเซชันแบบอื่น ๆ

๒. หลักการเปลี่ยนอนุมูลอะซิเตทเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล

โพลีไวนิลอะซิเตทที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรกจะถูกนำมาใช้ในการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ โดยปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนอนุมูลอะซิเตทให้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ในอุตสาหกรรม การผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นโดยกระบวนการแอลกอฮอล์ซิส แอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นนอกจากจะมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาแล้ว ยังช่วยทำให้สารละลายที่ทำปฏิกิริยามีความเจือจางลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีขึ้น

๔. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิต

๑. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตท^(๑)

ก. อุณหภูมิ (temperature)

กระบวนการโพลีเมอไรเซชันเกิดได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -๔๐ องศาเซลเซียส จนถึง $+๑๔๐$ องศาเซลเซียส เอ.อี.บราชมาน (A.E.Brachman) กล่าวไว้ในสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกาหมายเลข ๓,๐๐๐,๘๓๗ ว่าช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม คือ ตั้งแต่ ๒๐ ถึง ๗๐ องศาเซลเซียส

ข. ความดัน (pressure)

กระบวนการโพลีเมอไรเซชันได้ในสภาวะความดันตั้งแต่ความดันบรรยากาศปกติ (atmospheric pressure) จนถึงความดัน ๔๐๐ เท่าของบรรยากาศ แต่กระบวนการนี้จะเกิดได้ดีที่สภาวะความดันใกล้เคียงกับความดันบรรยากาศ ดับลิว คิล และคณะ (W.Keil et al) ให้ข้อคิดเห็นไว้ในสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกาหมายเลข ๓,๒๑๕,๕๐๖ ว่าสภาพความดันที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้จะต้องเป็นความดันที่พอเพียงที่จะป้องกันมิให้ไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์แยกตัวโดยการระเหยเป็นไอในขณะที่เกิดการโพลีเมอไรเซชัน ความดันที่เหมาะสม คือ ความดันที่ระดับ ๑.๖ เท่าของความดันบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ ๗๐ ถึง ๘๐ องศาเซลเซียส

ค. เวลา (time)

เวลาที่ใช้ในการโพลีเมอไรเซชันไวนิลอะซิเตทแบบไม่ต่อเนื่อง ใช้เวลาในช่วงตั้งแต่ ๒ ถึง ๒๔ ชั่วโมง

ง. ตัวกลางของปฏิกิริยา (reaction medium)

แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการนี้ เค.ฟูจิว และคณะ (K.Fujii et al) ใช้เมธานอลในกระบวนการนี้ตั้งสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกา หมายเลข ๓,๑๐๕,๐๖๕

จ. ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator)

ในอุตสาหกรรมการโพลีเมอไรเซชันของไวนิลอะซิเตท แบบบัลค์ (bulk) โซลูชัน (solution) และซัสเพนชัน (suspension) ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้คือ ไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (dibenzoyl peroxide) หรือไดอะเซทิลเปอร์ออกไซด์ (diacetyl peroxide) และสำหรับวิธีการอิมัลชันโพลีเมอไรเซชัน (emulsion polymerization) ใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้ เช่น โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate) หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) การใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นเปอร์ออกไซด์โดยทั่ว ๆ ไปใช้ในปริมาณร้อยละ ๐.๑ - ๓ โดยน้ำหนักเปรียบเทียบกับน้ำหนักของโมโนเมอร์ สารเปอร์ออกไซด์มักมีข้อเสียตรงที่สารนี้อาจจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันในขั้นตอนการโยกย้ายโซ่ (chain transfer reaction) ซึ่งจะทำให้โพลีเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติแตกต่างออกไป

อะโซไดโซบิวไทโรไนไตรล์ (azodiisobutyronitrile) หรืออะโซบิสไอโซบิวไทโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีส่วนร่วมในขั้นตอนการโยกย้ายโซ่น้อยกว่าพวกเปอร์ออกไซด์ แต่มักจะทำให้สารที่เกิดขึ้นมีสีค่อนข้างเหลือง

สารเหล่านี้จะสลายตัวด้วยความร้อน หรือจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีแสงสว่างแล้วจะแตกตัวให้ฟรี-ราดิคัลประมาณร้อยละ ๕๐-๖๐ ซึ่งจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเกิดขึ้น

๒. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิส^(๒)

ก. การเตรียมวัตถุดิบ (feed specification)

วัตถุดิบในการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ จะต้องไม่มีน้ำปะปนอยู่ด้วย หากมีน้ำปะปนมาจะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลงและจะเกิดโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในลักษณะที่เป็นเมือกเหนียว ซึ่งแยกออกได้ยากด้วยวิธีการกรองเนื่องจากโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ละลายน้ำ

ข. อุณหภูมิ (temperature)

ปฏิกิริยาเกิดได้ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ ๒๐ องศาเซลเซียส ความเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ๑๐ องศาเซลเซียส ดับลิว เอห์มาน และ เอ. คูห์ลแคมป์ (W.Ehamann and A.Kuhlkamp) กล่าวไว้ในสิทธิบัตรของสหรัฐอเมริกา หมายเลข ๓,๐๒๕,๓๗๔ ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ คือ อุณหภูมิในช่วงระหว่าง ๖๕-๘๕ องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยานี้ คือ ๔๐ องศาเซลเซียส^(๓)

ค. ความดัน (pressure)

ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไอซิส กระทำกันในภาวะบรรยากาศ

ง. เวลา (time)

จะใช้เวลาในช่วงเพียงไม่กี่นาทีจนถึง ๓๐ นาที

จ. ตัวกลางของปฏิกิริยา (reaction medium)

ที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ แอลกอฮอล์ซึ่งจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาด้วย โดยปกติจะใช้เมธานอลที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (anhydrous methanol) ในอัตราส่วน ๓-๔ ส่วนของโพลีไวนิลอะซิเตท

ฉ. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีทั้งที่เป็นกรดและเป็นด่าง แต่ที่เหมาะสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เป็นด่าง (alkaline catalysts) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (acid catalysts) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ากว่าและยังทำให้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นมีอีเธอร์ลิงเกจ (ether linkages) มากขึ้น (เนื่องจากการแยกตัวของน้ำระหว่างอนุโมลไฮดรอกซิล ๒ หมู่)

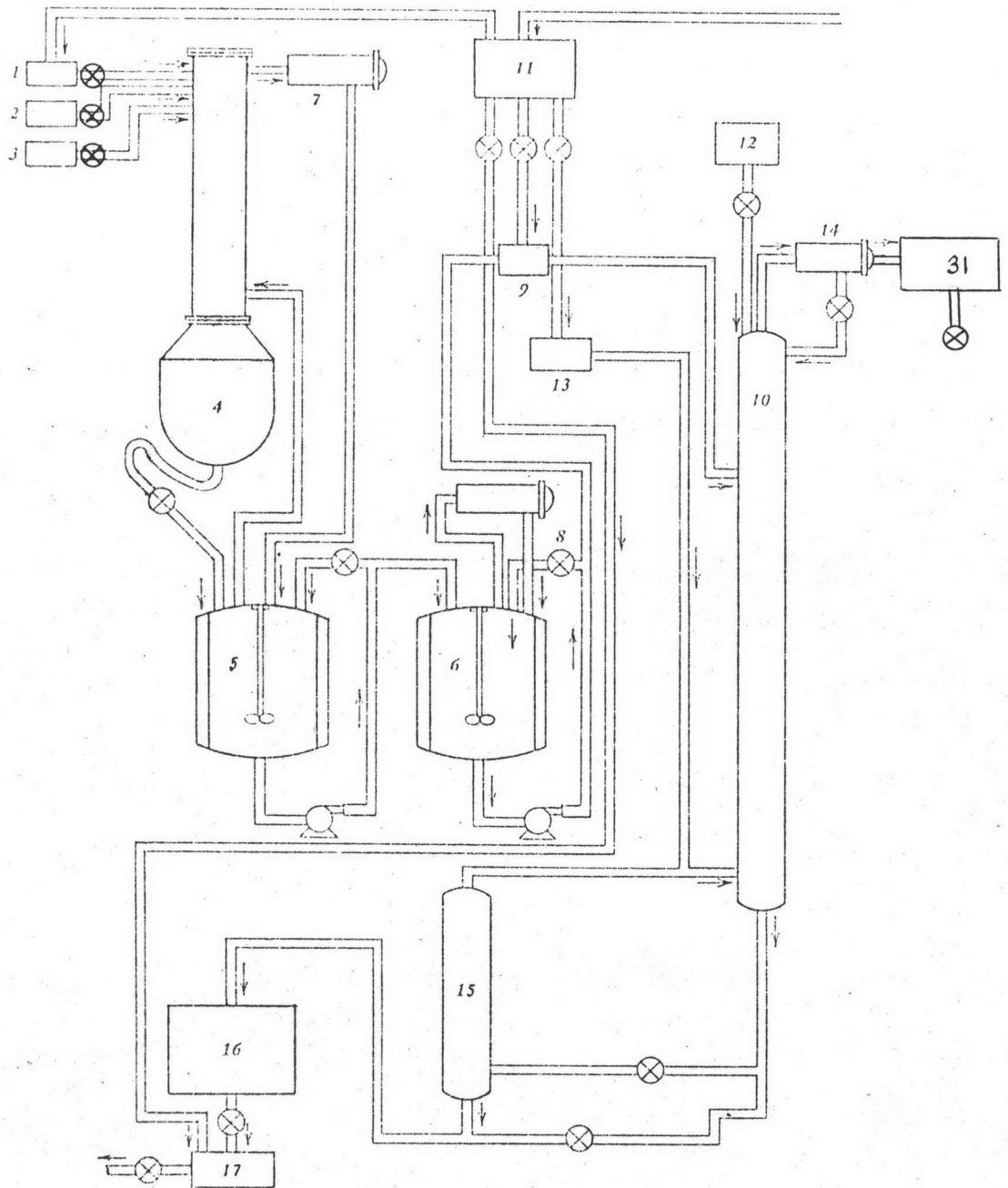
๕. ตัวอย่างการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

๑. การผลิตแบบต่อเนื่อง^(๔) โดยตั้งต้นจากสารโวนิลอะซิเตท มีวิธีการดังรูปที่ ๓.๑ การผลิตเริ่มต้นจากการปล่อยวัตถุดิบทั้ง ๓ ชนิด ได้แก่ เมธานอล โวนิลอะซิเตท และสารเริ่มปฏิกิริยา คือ อะซิโบลิสโอโซบิวโทโรไนโตรล จากถังเก็บ (หมายเลข ๑, ๒ และ ๓) ให้เข้ามารวมกันอยู่ในถังอุ่น (preheater) (หมายเลข ๔) แล้วปล่อยของผสมนั้นเข้าสู่รีแอกเตอร์ (หมายเลข ๕) ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น (หมายเลข ๗) หลังจากที่โวนิลอะซิเตทเกิดการโพลีเมอไรซ์ประมาณร้อยละ ๒๕ ก็จะถูกปล่อยเข้าสู่รีแอกเตอร์ (หมายเลข ๖) ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น (หมายเลข ๘) เพื่อให้กระบวนการโพลีเมอไรซ์ดำเนินต่อไปจนกระทั่งโวนิลอะซิเตทถูกโพลีเมอไรซ์ให้เป็นโพลีไวนิลอะซิเตทประมาณร้อยละ ๕๐ โดยใช้เวลาในการเกิดโพลีเมอไรเซชันประมาณ $๓\frac{๑}{๒}$ ชั่วโมง ในขั้นนี้ของเหลวซึ่งประกอบด้วยเมธานอล โวนิลอะซิเตท และโพลีไวนิลอะซิเตท จะถูกผ่านเข้าสู่ถังผสม (mixing chamber) (หมายเลข ๙) โดยมีท่อนำเมธานอลจากถังเก็บ (หมายเลข ๑๑) ต่อเข้าไว้สำหรับเติม เมธานอลเพื่อให้ของผสมนั้นมีความเจือจางลง ของผสมนี้จะถูกผ่านต่อไปยังหอกลั่น (rectification column) (หมายเลข ๑๐) โดยมีการเติมน้ำจาก

ถังเก็บ หมายเลข ๑๒ ลงไปเพื่อช่วยในการแยกเอาไวโนลอะซิเตทโมโนเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากของผสม และจะปล่อยให้ไอของเมธานอลจากภาชนะที่ทำให้เมธานอลเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอ (หมายเลข ๑๓ และ ๑๕) เข้าสู่ทางด้านล่างของหอกลั่น ไวโนลอะซิเตทโมโนเมอร์ และเมธานอลจะถูกควบแน่นที่เครื่องควบแน่น (หมายเลข ๑๔) ทั้งไวโนลอะซิเตทและ เมธานอลที่แยกออกมาสามารถนำกลับไปใช้ในปฏิกิริยาได้อีก โปล์ไวโนลอะซิเตทในลักษณะกึ่งแข็งกึ่งเหลวคล้ายแป้งเปียก (paste) จะถูกปล่อยออกจากหอกลั่น (หมายเลข ๑๐) มาเก็บไว้ในถังเก็บ (หมายเลข ๑๖) แล้วสูบ (pump) เข้าสู่ภาชนะ (หมายเลข ๑๗) เพื่อทำให้เจือจางด้วยเมธานอล แล้วจึงผ่านเข้าสู่ภาชนะ (หมายเลข ๑๘) ผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มาจากถังเก็บ (หมายเลข ๑๔) ของผสมนี้จะถูกผ่านเข้าสู่ภาชนะ (หมายเลข ๒๐) เพื่อทำให้เกิดกระบวนการซาปอนิฟายในภาชนะนี้จะมีสกรูซึ่งทำหน้าที่ทั้งทำให้เกิดการผสมของของเหลวและเป็นเครื่องมือลำเลียง (conveyor) ด้วย เมื่อเกิดการซาปอนิฟิเคชันแล้วจะมีเจลเกิดขึ้น จึงผ่านเข้าสู่เครื่องบด (crusher) (หมายเลข ๒๑) เพื่อไล่เอาของเหลวออกเป็นบางส่วนและเครื่องบด (หมายเลข ๒๒) ตามลำดับ ของผสมจะผ่านมากลี่ยู่ที่ถัง (หมายเลข ๒๓) แล้วจึงสูบเข้าสู่เครื่องกรอง (หมายเลข ๒๔) ล้างตะกอนที่กรองได้ด้วยเมธานอลที่มาจากถังเก็บ (หมายเลข ๒๕) แล้วกำจัดเอาของเหลวบางส่วนออกด้วยเครื่องบีบ (screw press) (หมายเลข ๒๖) จากนั้นนำเอาส่วนของแข็งมาบดในเครื่องบด (หมายเลข ๒๗) ต่อด้วยการอบให้แห้งที่เครื่องอบ (หมายเลข ๒๘) แล้วจึงนำมาเก็บไว้ในถังเก็บ (หมายเลข ๓๐) เพื่อรอการบรรจุต่อไป

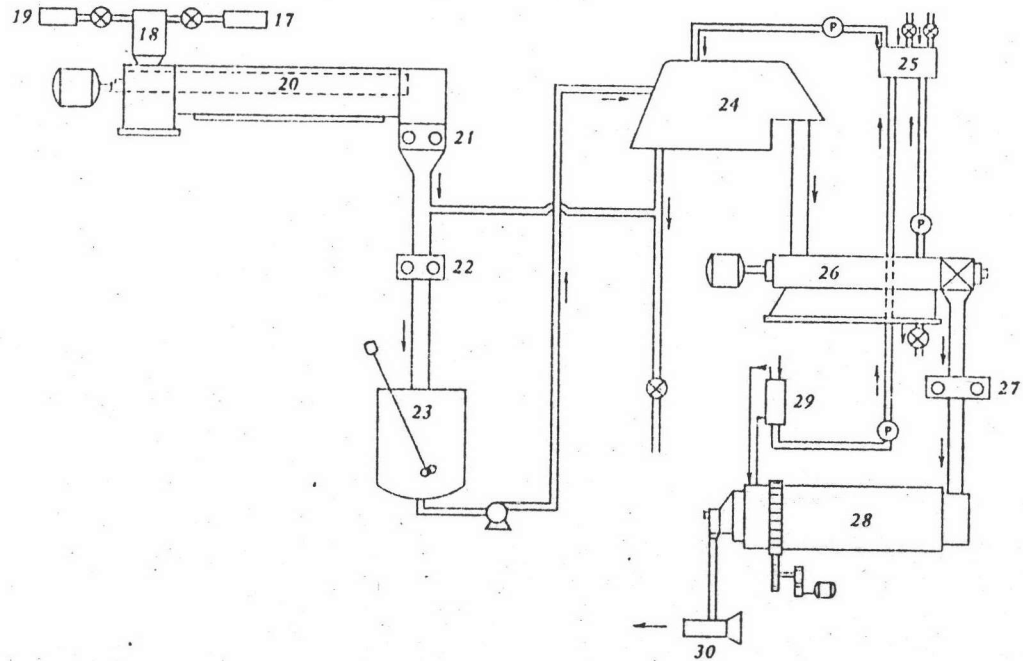
รูปที่ ๓.๑

แสดงกระบวนการผลิต โพลีไวนิลแอลกอฮอล์จาก ไวนิลอะซิเตทแบบต่อเนื่อง



รูปที่ ๓.๑ (ต่อ)

แสดงกระบวนการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จากไวนิลอะซิเตทแบบต่อเนื่อง



- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. methanol reservoir | 16. poly(vinyl acetate) paste storage vessel |
| 2. vinyl acetate reservoir | 17. paste dilution vessel |
| 3. initiator reservoir | 18. mixing vessel |
| 4. preheater | 19. sodium hydroxide storage vessel |
| 5. polymerization kettle 1 | 20. saponifier |
| 6. polymerization kettle 2 | 21. crusher |
| 7. reflux condenser for kettle 1 | 22. grinder |
| 8. reflux condenser for kettle 2 | 23. slurry tank |
| 9. mixing chamber | 24. vacuum filter |
| 10. rectification column | 25. methanol reservoir |
| 11. methanol reservoir | 26. screw press |
| 12. water reservoir | 27. grinder |
| 13. methanol vaporizer | 28. rotary drum dryer |
| 14. vinyl acetate-methanol condenser | 29. methanol condenser |
| 15. methanol vaporizer | 30. poly(vinyl alcohol) storage |
| | 31. vinyl acetate monomer receiver |

ที่มา Martin K.Lindemann "Poly(vinyl alcohol)" Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 14(1971), P.152-154.

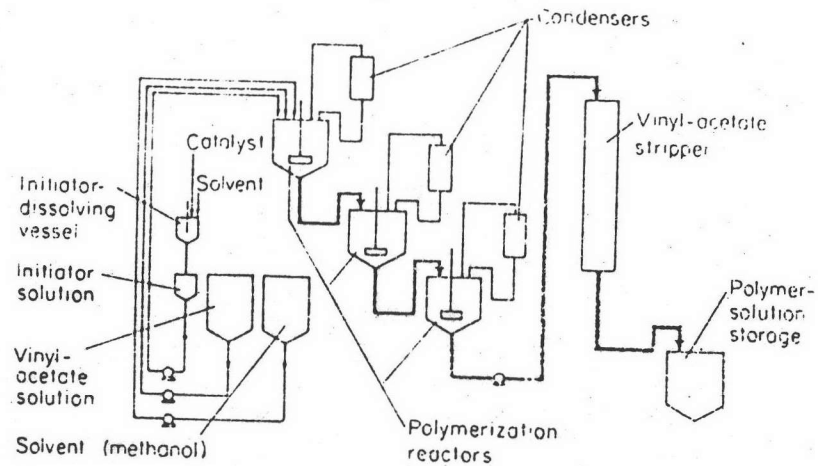
๒. การผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง

๒.๑ กระบวนการโพลีเมอไรเซชัน ตัวอย่างการผลิตโพลีไวนิลอะซิเตทจาก ไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์อย่างต่อเนื่องด้วยวิธีการโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย มีวิธีการผลิตดังรูปที่ ๓.๒ เริ่มจากไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์และตัวทำละลายคือเมธานอลจะถูกสูบ จากถังเก็บ เข้าสู่รีแอกเตอร์พร้อมกับสารเริ่มปฏิกิริยาและสารเร่งปฏิกิริยาภายในรีแอกเตอร์จะมีใบพัดกวนเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสม่ำเสมอ การผลิตโพลีไวนิลอะซิเตทอย่างต่อเนื่องมักจะใช้รีแอกเตอร์ต่อเนื่องเป็นชุดกัน ๒-๓ ตัว เนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ทั้ง เมธานอลและไวนิลอะซิเตท เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย รีแอกเตอร์แต่ละตัวจึงต้องปิดสนิทและต่อเข้ากับ เครื่องควบแน่นเพื่อทำให้ไอของไวนิลอะซิเตทและ เมทานอลกลั่นตัว เป็นของเหลว กลับเข้าทำปฏิกิริยาในรีแอกเตอร์ ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเริ่มเกิดขึ้นในรีแอกเตอร์ตัวแรกจนถึงระยะเวลาหนึ่ง ก็จะถ่ายของเหลว ทั้งหมดเข้าสู่ในรีแอกเตอร์ตัวที่ ๒ หลังจากนั้นก็ถ่ายสู่ตัวที่ ๓ จนปฏิกิริยาลิ้นสุดลงตามที่ต้องการ เมื่อกระบวนการโพลีเมอไรเซชันสิ้นสุดลงอาจจะมีไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์บางส่วนที่เหลืออยู่ใน สารละลาย ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นจึงมีอุปกรณ์สำหรับแยกไวนิลอะซิเตทโมโนเมอร์ (vinyl-acetate stripper) ต่อเข้ากับรีแอกเตอร์ตัวสุดท้ายก่อนที่จะนำเอาโพลีไวนิลอะซิเตท ในรูปสารละลายออกมาใช้

สำหรับวิธีการโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย โดยการผลิตอย่างต่อเนื่องก็มีวิธีการเช่นเดียวกัน แต่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นและสิ้นสุดลงภายในรีแอกเตอร์ตัวเดียว การผลิตด้วยกระบวนการนี้จึงสามารถผลิตได้ในปริมาณไม่มากนัก

รูปที่ ๓.๒

แสดงกระบวนการโพลีเมอไรเซชันโพลีไวนิลอะซิเตทแบบต่อเนื่อง



ที่มา C.A. Finch, Polyvinyl Alcohol Properties and Applications.

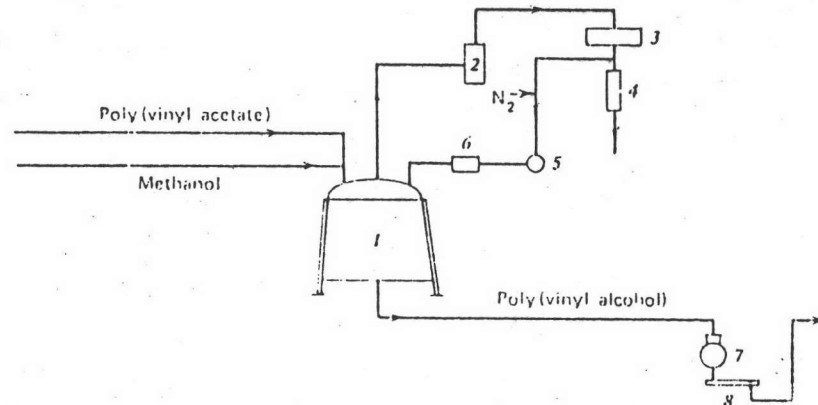
London : John Wiley & Sons, 1973.

๒.๒ กระบวนการแอลกอฮอล์ซิส ในอุตสาหกรรมมีทั้งแบบต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง การผลิตแบบไม่ต่อเนื่องเหมาะสมกับการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ประเภทต่าง ๆ ตามต้องการ ส่วนการผลิตอย่างต่อเนื่องก็มีข้อดีที่สามารถผลิตได้คราวละมาก ๆ และประหยัดกว่าการผลิตอย่างไม่ต่อเนื่องเป็นวิธีการผลิตที่เก่าแก่และยังคงมีใช้อยู่ในยุโรป เช่น ที่โรงงานแวกเกอร์-เคมี (Wacker-Chemie) โดยใช้เครื่องนืดเตอร์ (Kneader) กระบวนการผลิตแบบนี้จึงมีชื่อเรียกว่ากระบวนการนืดเตอร์ (Kneader process) ดังเครื่องมือที่แสดงในรูปที่ ๓.๓ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ประเภทที่ถูกไฮโดรไลซ์เพียงบางส่วน ซึ่งผลิตโดยวิธีการนี้มีคุณสมบัติในการอิมัลซิฟาย* (emulsify) ที่ดี จึงนำมาใช้เป็นสารรักษาความเสถียรของอนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particle) ในอิมัลชัน เช่น ใช้ในการผลิตโพลีไวนิลอะซิเตทแบบอิมัลชัน

* คือ คุณสมบัติในการกระจายตัวของเหลวชนิดหนึ่งให้เป็นหยดเล็ก ๆ กระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอ ในตัวกลางที่เป็นของเหลวอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งของเหลวทั้งสองชนิดนี้ไม่สามารถรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้

รูปที่ ๓.๓

แสดงวิธีการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการนิตเตอร์



- | | |
|-------------------|-----------|
| 1. kneader | 5. blower |
| 2. dust separator | 6. heater |
| 3. condenser | 7. mill |
| 4. cooler | 8. sieve |

ที่มา Martin K. Lindemann "Poly(vinyl alcohol)" Encyclopedia of Polymer Science and Technology . 14(1971) p.156.

วิธีการมีดังนี้ โพลีไวนิลอะซิเตทและเมธานอลถูกป้อนเข้าสู่เครื่องนิตเตอร์

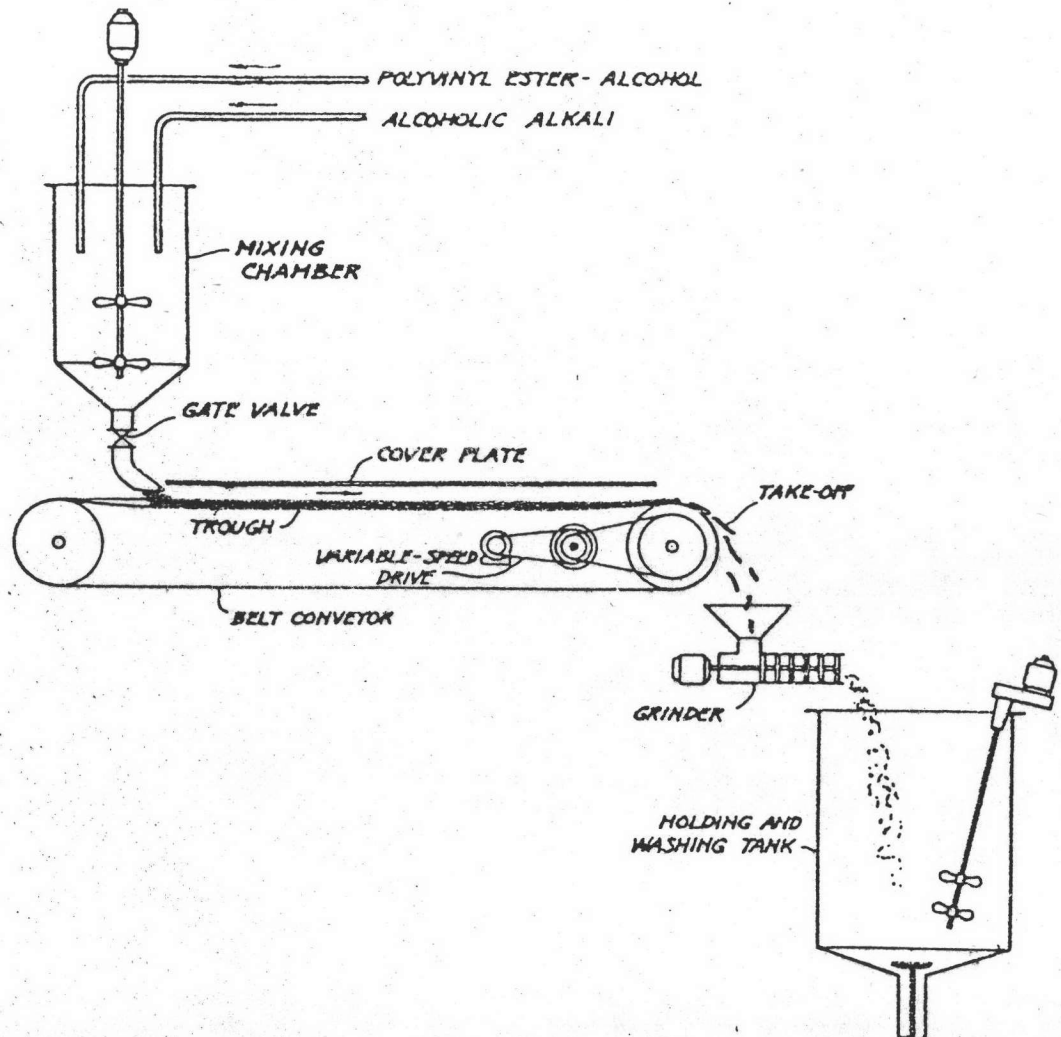
(หมายเลข ๑) ซึ่งมีการสูบเอาก๊าซไนโตรเจนเข้าไปแทนที่อากาศตลอดเวลาการผลิต จากนั้นเติมโซเดียมเมทิลเลท (sodium methylate) ที่ละลายอยู่ในแอลกอฮอล์ ปริมาณโซเดียมเมทิลเลทที่เพิ่มขึ้นอยู่กับระดับของการไฮโดรไลซิส (degree of hydrolysis) ที่ต้องการ สารที่ใช้จะถูกปล่อยให้ผสมอยู่ในเครื่องนิตเตอร์ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา ๔ ชั่วโมง จากนั้นนำเอาสารละลายมารองเพื่อแยกเอาเมทิลอะซิเตท และเมธานอลออก ส่วนที่เหลือคือโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

การผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จากโพลีไวนิลอะซิเตทอย่างต่อเนื่อง ที่มีใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธีด้วยกัน ซึ่งมักมีชื่อเรียกตามเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตได้แก่ วิธีการเบลท์ (Belt process) วิธีการคาสเคด (Cascade system) และวิธีการสกรูคอนเวเยอร์ (Screw conveyor process)

วิธีการเบลท์ (Belt process ตำราบางเล่มเรียก Belt saponifier) เป็นวิธีการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ของบริษัท ชาวินิกาน (Shawinigan Chemical Company) ซึ่งมีรายละเอียดดังรูปที่ ๓.๔

รูปที่ ๓.๔

แสดงการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเบลท์ (belt process)



ที่มา Martin K.Lindemann "Poly(vinyl alcohol)" Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 14(1971), p.155.

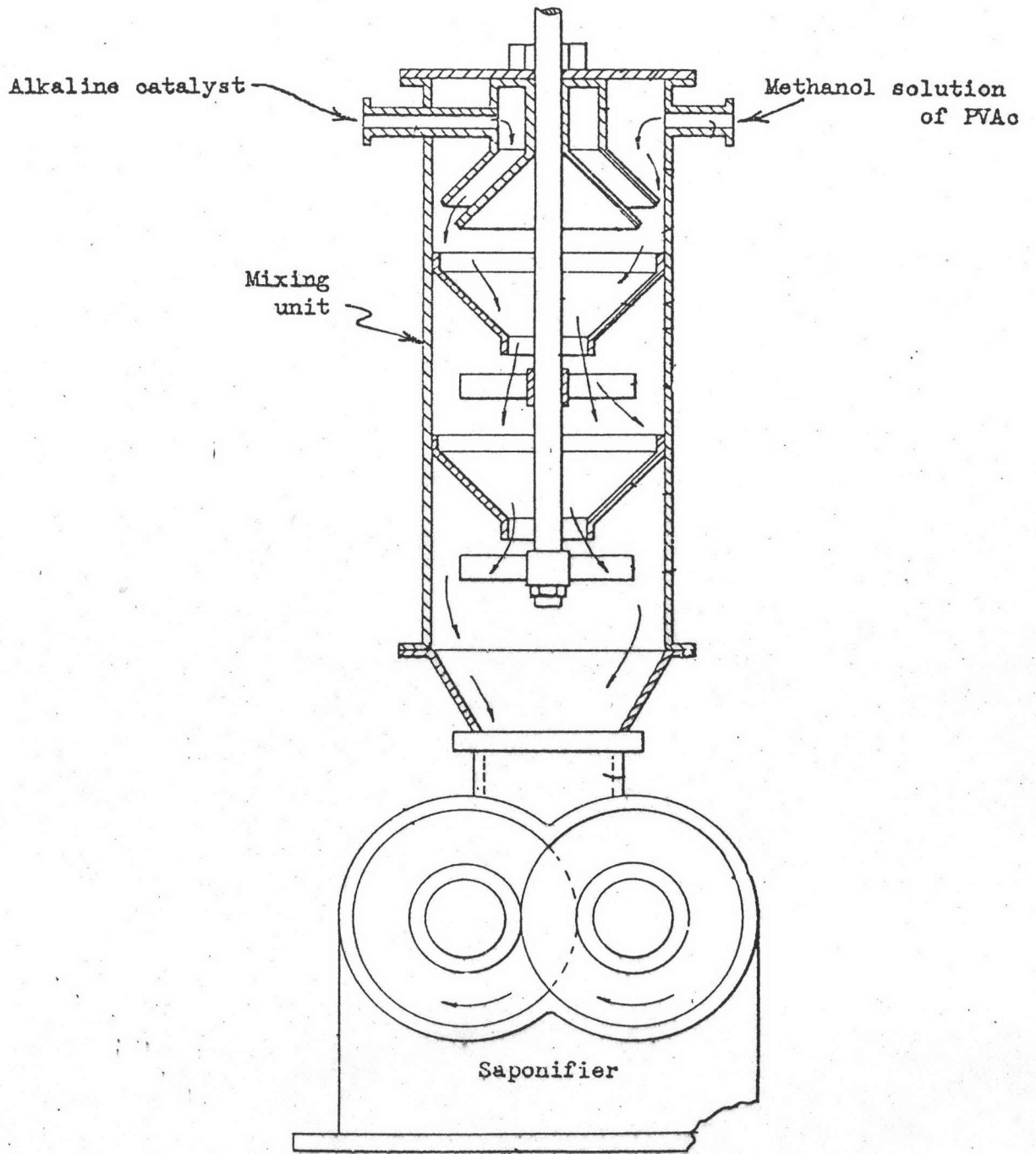
การผลิต เริ่มต้นด้วยการปล่อยสารละลายโปสไฟฟอสเฟตที่ละลายอยู่ใน เมธานอล ซึ่งมีความเข้มข้นร้อยละ ๓๐ เข้าสู่ภาชนะผสม (mixing chamber) พร้อมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งละลายอยู่ในแอลกอฮอล์เช่นเดียวกัน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันได้ดีขึ้น ภายในภาชนะผสมจึงมีใบพัดกวนให้ของเหลวเกิดการผสมกัน จากนั้นจะปล่อยของผสมลงสู่สายพานลำเลียง (belt conveyor) ส่วนผสมดังกล่าวจะเกิดเป็นเจล (gel) แล้วเจลจะค่อย ๆ แห้งบนสายพาน หลังจากนั้นจึงส่งเข้าเครื่องบด นำมาล้างในถังล้าง (holding and washing tank) กรอง แล้วทำให้แห้งจะได้โปสไฟฟอสเฟตแอลกอฮอล์ในสถานะที่เป็นของแข็ง

กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องอีกวิธีการหนึ่งซึ่งมีวิธีการเหมือนกันแต่เครื่องมือต่างกัน โดยทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสในดับเบิลสกรู คอนเวเยอร์ (double-screw conveyor) (ดูรูปที่ ๓.๕) รายละเอียดของวิธีการนี้คือ ผสมสารละลายโปสไฟฟอสเฟตที่ละลายอยู่ในเมธานอล ด้วยความเข้มข้นร้อยละ ๒๐ กับตัวเร่งปฏิกิริยา ให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยภาชนะผสม (mixer) จากนั้นปล่อยเข้าสู่ดับเบิล สกรู คอนเวเยอร์ เพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ ๕๐ องศาเซลเซียส เวลา ๒-๓ นาที จะทำให้เกิดเจลขึ้น นำเจลไปบดในเครื่องบด (cutting mill) ล้างของเหลวที่ติดมา กรองแล้วทำให้แห้งจะได้โปสไฟฟอสเฟตแอลกอฮอล์ในสถานะที่เป็นของแข็ง

การทำให้โปสไฟฟอสเฟตแอลกอฮอล์แห้งจะใช้วิธีอบด้วยลมร้อน โดยใช้อากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ระหว่างร้อยละ ๑๒ ถึง ๑๕ อุณหภูมิระหว่าง ๕๐-๑๑๕ องศาเซลเซียส ตามวิธีการของจี.เอส. สโตมาตอฟฟ์ (G.S. Stomatoff) ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่ายและไม่ทำให้สีของโปสไฟฟอสเฟตแอลกอฮอล์เปลี่ยนแปลงไป

รูปที่ ๓.๕

แสดงการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเป็ล-สกรู คอนเวเยอร์



ที่มา Sittig, Marshall. Vinyl Monomers and Polymers. Park Ridge N.J., Noyes Development Corp., 1966.

๓. การนำเอาของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยามาใช้ใหม่ (solvent-recovery process)

ในขั้นตอนการผลิตโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ทั้งแบบต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง จะมีของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยา เมื่อแยกเอาโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นออกไปใช้ประโยชน์แล้วของเหลวนี้นสามารถนำมากลับมาใช้ในกระบวนการผลิตได้อีก ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยลดค่าใช้จ่ายลง ของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยาประกอบด้วย เมทานอล เมธิลอะซิเตท และโซเดียมอะซิเตทในปริมาณเล็กน้อย ของผสมระหว่าง เมทานอลและ เมธิลอะซิเตทสามารถนำไปใช้เป็นตัวทำละลาย (solvent) ในอุตสาหกรรมการผลิตสี (paint) การแยก เมทานอลออกจาก เมธิลอะซิเตททำได้โดยการกลั่นของผสมระหว่าง เมทานอลกับ เมธิลอะซิเตทลงในหอกลั่นแยกส่วน (extractive distillation column) พร้อมกับน้ำ เมธิลอะซิเตทและน้ำจะกลั่นตัวอยู่ทางด้านบนของหอกลั่น และ เมทานอลกับน้ำจะอยู่ทางส่วนล่างของหอกลั่น

เมธิลอะซิเตทจะถูกไฮโดรไลซ์ต่อ โดยผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (ที่ cation-exchange resin column) หรือไฮโดรไลซ์ในภาวะที่มีกรดแก่จะทำให้กลายเป็นกรดอะซิติก และ เมทานอล กรดอะซิติกที่ได้นำไปทำให้เข้มข้นโดยวิธีการกลั่น (azeotropic distillation)

โซเดียมอะซิเตทจะถูกเปลี่ยนไปเป็นโซเดียมซัลเฟตและกรดอะซิติก โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเติมกรดซัลฟูริก

เมทานอลที่ได้จากของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยาจะมีอะเซตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) อยู่ในปริมาณเล็กน้อย ดังนั้นก่อนนำไปใช้ต้องผ่านวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (โดย cation exchange resins) เพื่อเปลี่ยนจากอะเซตัลดีไฮด์ให้อยู่ในรูปของอะเซตัล (acetal) ซึ่งจะไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการโพลีเมอไรเซชันของโวนิลอะซิเตท