บทที่ 3

รังสีเคมี

3.1 รังสีเคมีพื้นฐาน (Fundamentals of Radiation Chemistry)(8)

รังสีเคมีเป็นการศึกษาเกี่ยวกับรังสีพลังงานสูงที่มีต่อสารเคมี (chemical effects) ซึ่งรังสีต่าง ๆ เหล่านี้อาจเรียกว่า ionizing radiation และรวมไปถึงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ซึ่งได้แก่ รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา อนุภาคต่าง ๆ เช่น อนุภาคแอลฟา อนุภาคเบตา หรือ อิเล็กตรอน และ fission fragments

เมื่ออิเล็กตรอนความเร็วสูงวิ่งเข้าชนโมเลกุล AB มันจะไปขับให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากโมเลกุล ทำให้เกิดอิออนประจุบวกบนโมเลกุล AB

$$AB \rightsquigarrow AB^{+} + e$$

หรือเปลี่ยนตัวเป็นโมเลกุลเร้า (excited molecule)

$$AB \rightsquigarrow AB^{*}$$

(ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากรังสีมักจะแทนด้วยเครื่องหมายลูกคลื่นหัวลูกศร)

อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นใหม่จะเกิดปฏิกิริยาซ้ำซากเป็นเช่นเดิม และพลังงานของมันจะลดต่ำลงกว่าระดับ ionization หรือ excitation ขององค์ประกอบส่วนใหญ่ของสสาร ความเร็วที่ลดลงจนในที่สุดเป็น thermal energies

$$e \text{ ----------} \rightarrow e_{thermal}$$

เฉพาะอย่างยิ่ง รังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อนุภาคเบตา และลำอิเล็กตรอน จะมีผลเหมือนกัน ถึงแม้ว่าอำนาจการทะลุทะลวงจะต่างกันก็ตาม อิออนบวก AB^+ มักจะไม่เสถียร (unstable) และแยกกัน (dissociate) ดังนี้

$$AB^+ \text{ ----------} \rightarrow A^+ + B$$

เมื่อ A และ B เป็นอนุมูลอิสระ (free radicals) หรือโมเลกุลเสถียร

ปฏิกิริยาดังกล่าวมาแล้วข้างต้นเป็นการแสดงขั้นตอนของปฏิกิริยา แต่ว่าแต่ละขั้นตอนนั้นจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (rapidly) ต่อเนื่องกัน เราจึงอาจรวบขั้นตอนต่าง ๆ เหล่านั้นเป็นปฏิกิริยาเดียว ดังนี้

$$AB \xrightarrow{\sim\sim\sim} A^+ + B + e$$

อิเล็กตรอนช้า (thermal electron) จะจับตัวรวมกับอิออนบวก และรวมกันเกิดเป็นโมเลกุลเร้า (excited molecule)

$$AB^+ + e_{thermal} \text{ ---------} \rightarrow AB^*$$

การแยกตัว (dissociation) ของโมเลกุลเร้า (excited molecute) ไปเป็นอนุมูลอิสระเป็นส่วนสำคัญ

$$AB^* \text{ ----------} \rightarrow A. + B.$$

ยิ่งไปกว่านั้น อิเล็กตรอนอาจถูกจับ (capture) โดยโมเลกุลทำให้เกิดเป็นอิออนประจุลบ

$$AB + e \text{ ---------} > AB^-$$

3.2 <u>ผลของรังสีต่อโมเลกุล</u> (7)

เมื่อรังสีถูกดูดกลืนพลังงานโดยโมเลกุลของสาร ผลสองประการจะเกิดขึ้นคือ เกิดเป็น Excited Molecules และ ions โดยการเกิดลักษณะดังกล่าวนี้ จะขึ้นกับการดูดกลืนพลังงานของวัตถุและปริมาณของการเกิดจะขึ้นโดยตรงกับค่าปริมาณรังสีที่ถูกดูดกลืน ในทางวิชาเคมีแสง (Photochemistry) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแสงหรือ Visible light ก็สามารถก่อให้เกิดการ excited ของโมเลกุลได้แต่เทียบผลที่เกิดจากรังสีจะแตกต่างกันมาก Photon จาก uv แต่ละตัวจะสามารถทำให้เกิดการ Excited สมบูรณ์เพียงตัวเดียว ในขณะที่ผลจากรังสีไอโอไนซ์สามารถทำให้เกิดเส้นโมเลกุลในภาวะเร้า (excited molecule) เป็นทางยาว (Track) ซึ่งเกิดจากทั้ง Exctied และ Ionized molecules

3.2.1 Excited Molucules โดยปกติคุณสมบัติของอะตอมในภาวะเร้าหรือโมเลกุลที่ศึกษาโดยวิธีทาง spectroscopic ในสาขา Photochemistry นั้น จะพบว่าการเกิดสภาวะดังกล่าวเกิดจากการดูดพลังงานระดับ uv หรือ vis เข้าไป ในทำนองเดียวกันนี้ถ้าเป็นรังสีไอโอไนซ์ก็จะเกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นสูงขึ้นอีกระดับ ดังสมการ

ถ้ารังสีไอโอไนซ์ จะเกิดในสองลักษณะคือ โดยตรง

$$A \xrightarrow{\sim\sim\sim} A^*$$

โดยทางอ้อมโดยการสร้างสภาวะความเป็นกลางให้ ion

$$A \rightsquigarrow A^+ + e^- \text{ (หรือ } (A^+)^* + e^-)$$

$$A^+ + e^- \text{-------} > A^{**} \text{---------} > A^*$$

A^{**} เป็นสภาวะการถูกกระตุ้นที่สูงมากจะสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วโดยการชนกับโมเลกุลอื่น ๆ รอบข้าง กลับกลายเป็นโมเลกุลในสภาวะที่ถูกกระตุ้นธรรมดา A.

3.2.2 Ionization

อะตอมหรือโมเลกุล เมื่อดูดพลังงานจากรังสีไอโอไนซ์จะเกิด ionization ขึ้นโดยมีสมการทั่วไป เป็น

$$A \rightsquigarrow A^+ + e^- \text{ [หรือ } (A^+)^* + e^-]$$

3.2.2.1 ion Recombination

จากนั้นจะเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอะตอมกับพวกที่มีประจุไฟฟ้าตรงกันข้าม

$$A^+ + e^- \text{---------} > A^{**}$$

หรือ $$A^+ + A^- \text{---------} > A^* + A$$

ในขณะที่เกิดการรวมกันใหม่ ให้โมเลกุลที่มีสภาวะกระตุ้นอยู่ถ้ามีพลังงานในระดับที่สูงมากก็จะเกิดการไอไอไนซ์ตัวเองได้อีก (Spontaneous re-ionization) การแตกตัวของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นเกิดเป็นผลผลิตใหม่ขึ้นหรืออาจเป็นพวกอนุมูลอิสระ

$$A^{*} \text{ (หรือ } A^{**}) \text{ -------> } M^{*} + N$$

$$A^{*} \text{ (หรือ } A^{**}) \text{ -------> } R.^{*} + S.$$

เรดดิเคิลที่ยังอยู่ในสภาวะการถูกกระตุ้นสูง จะถูกทำให้เป็นกลาง ที่ยังเป็นเรดดิเคิลอยู่ใหม่

$$R.^{+} + e^{-} \text{------> } R.^{**} \text{ (บางครั้งเรียก Hot Radicals)}$$

ถ้าโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นที่จะรวมตัวกับโมเลกุลอื่นๆ ในรูปของ Complex และเป็นกลางขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีโมเลกุลคู่นั้นจะเกิดขึ้น

$$A.B^{+} + e^{-} \text{------> } C + D$$

3.2.2.2 Dissociation ในกลุ่มโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นโดยเฉพาะ ions ที่มีอะตอมหลายตัว (Excited polyatomic inos) จะมีการแตกตัวออก และหรือมีการจัดเรียงตัวใหม่ การแตกตัวดังกล่าวสามารถแสดงด้วยสมการ

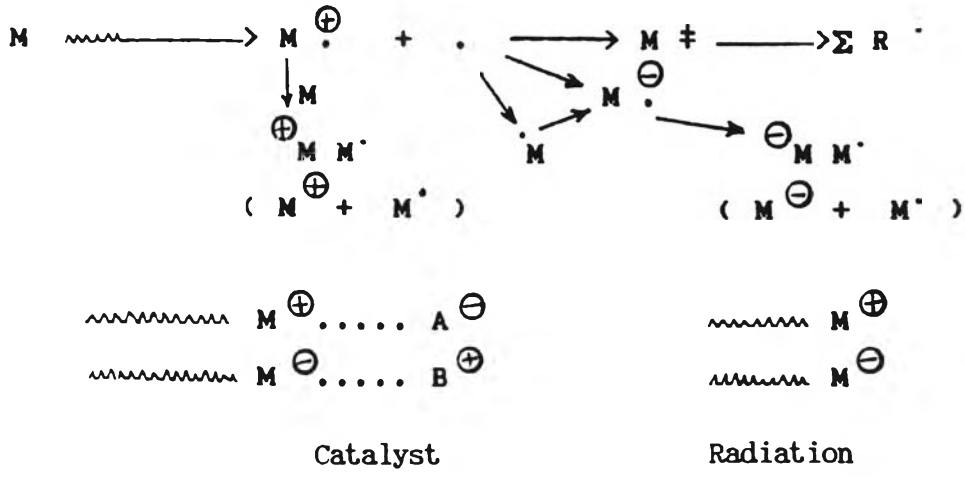
$$(A^{+})^{*} \text{ ---------> } M^{+} + N$$

หรือ

$$(A^{+})^{*} \text{ ---------> } R.^{+} + S.$$

3.3 <u>ผลของรังสีที่มีต่อโมโนเมอร์</u>(3-6,20)

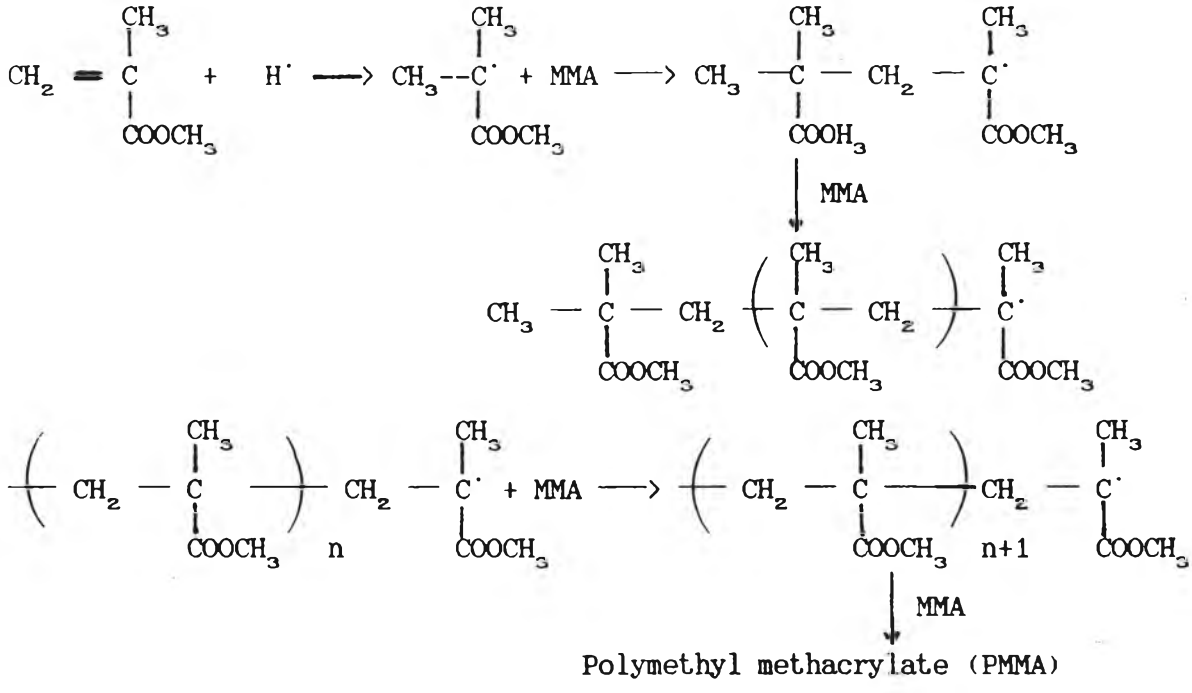
เมื่อรังสีกระทำต่อระบบของโมโนเมอร์จะเกิดพวกกลุ่มกัมมันต์ (active species) ต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิด เช่นเกิดเรดิเคิล อิออนบวก อิออนลบ ดังต่อไปนี้



· M Solvated electron

ในการเกิดปฏิกิริยา Polymerization จะเริ่มจากกลุ่มกัมมันต์ (Active Species) เช่นกลุ่มเรดิเคิล อิออนเรดิเคิล อิออนบวก อิออนลบ โมเลกุลที่ถูกกระตุ้น เป็นต้น ซึ่งกลไกลต่าง ๆ ที่จะตามมา จะขึ้นอยู่กับสถานะเงื่อนไขต่างๆ เช่น สถานะของระบบ ธรรมชาติของโมโนเมอร์ อุณหภูมิของการ Polymerization และผลจากตัวที่ผสมเข้าไป

สำหรับเมทิลเมทาคริเลต (MMA) เมื่อถูกฉายรังสีแกมมาจะเกิดเรดิเคิลโพลีเมอไรเซชัน โดยโมโนเมอร์และอนุมูลอิสระจะต่อกันเป็นลูกโซ่ให้ยาวขึ้นแบบหัวต่อหาง (head-to-tail growth) อิเล็กตรอนเดี่ยวของเรดิเคิลจะไปสร้างแขนยึด C-C (bond) ที่ตำแหน่งแขนยึดคู่ของโมโนเมอร์ตามขั้นตอนกลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ดังต่อไปนี้

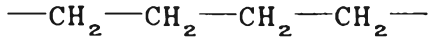
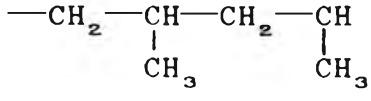
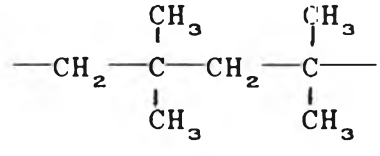
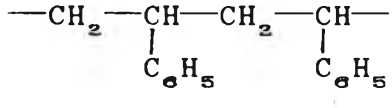
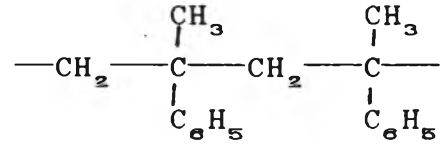
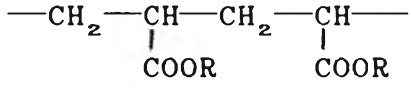
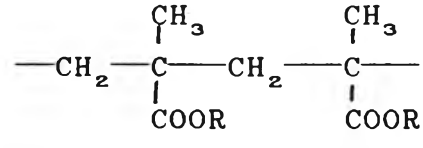
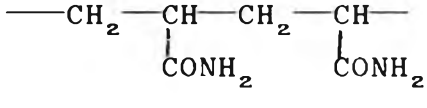
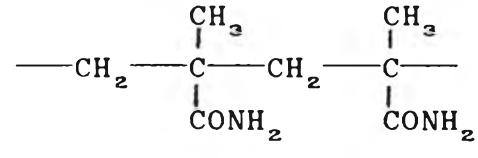
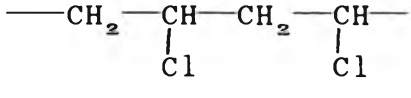
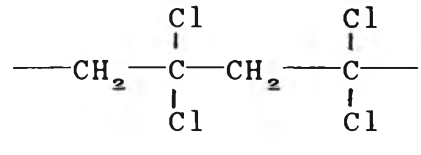


3.4 <u>ผลของรังสีที่มีต่อโพลีเมอร์ (Polymer) ที่เกิดการครอสลิงก์ขึ้น</u>

เมื่อสายโพลีเมอร์ถูกรังสีไอโอไนซ์จะเกิดผลขึ้นสองอย่างคือ การเกิดสภาพสายโซ่โพลีเมอร์เกาะกัน(Cross linking) การเกิดสภาพการขาดออกของสายโซ่โพลีเมอร์ (Degradation) ในการเกิด Cross linking เกิดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลและเกิดร่างแหหลายมิติขึ้น แต่ในการเกิด degradation น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง โอกาสในการเกิดสภาวะแต่ละอย่างนั้นแยกกัน ไม่มีกฎตายตัว แต่อย่างไรก็ตามพอจะแยกกลุ่มของโพลีเมอร์เป็นสองกลุ่มตามตารางที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นว่าโพลีเมอร์กลุ่มที่ 1 จะเกิด Crosslinked โดยรังสี และโพลีเมอร์ในกลุ่มที่ 2 จะเป็นพวกที่เกิด Degradation เป็นโมเลกุลเล็ก

เมื่อ Polymer กลุ่มที่ 1 ถูกรังสีไอโอไนซ์ จะเกิดโครงข่ายขึ้น ณ จุดที่สภาวะโครงข่ายเริ่มเกิดการไม่ละลายเป็นครั้งแรกเรียกว่า จุดเจล (gel point) และปริมาณรังสีที่มีขนาดทำให้เกิดจุดเจล เรียกว่า เจลโดสส์ (gelling dose) ถ้าในสภาวะที่โครงข่ายบางส่วนเกิดสภาพเจลแล้วแต่ยังมีบางส่วนยังสามารถละลายได้ จะเรียกว่าโซล (sol)

ตารางที่ 3.1 ผลของรังสีต่อโพลีเมอร์ (4)

Group 1 Cross-linking Polymer	Group 2 Degrading Polymer
Polyethylene 	
Polypropylene 	Polyisobutylene 
Polystyrene 	Poly-methylstyrene 
Polyacrylates 	Polymethacrylates 
Polyacrylamide 	Polymethacrylamide 
Polyvinyl chloride 	Polyvinylidene chloride 
Polyamides; Polyesters; Polyvinylpyrolidone; Natural rubber; Polysiloxanes Polyvinyl alcohol; Polyacroleine	Cellulose and derivatives Polytetrafluoroethylene Polytrifluorochloroethylene

3.5 ปฏิกิริยา Polymerization

ก. Radical Polymerization

monomer ทุกตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Vinyl monomers สามารถถูกทำให้เกิด Polymerization โดยใช้รังสีเหนี่ยวนำ radical ให้เกิด Polymerization มีดังนี้

1. เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ในการทำ Polymerization เราไม่สามารถหลีกเลี่ยงการตกค้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ใน Polymer ได้ ซึ่งตัวนี้มักเป็นตัวการที่ทำให้เกิดผลที่ไม่ต้องการได้ แต่ในการใช้รังสีเป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิด Polymerization จะไม่มีปัญหานี้

2. ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Polymerization ต้องใช้อุณหภูมิสูง ๆ เป็นการเริ่มปฏิกิริยา แต่ในการใช้รังสีทำให้เกิด radical จะไม่มีอุณหภูมิมาเกี่ยวข้อง การเหนี่ยวนำด้วยรังสีให้เกิด Polymerization สามารถทำได้แม้ในอุณหภูมิต่ำ ๆ

ค่า G-value ที่ทำให้เกิด radical	
ใน Styrene	0.2-0.8
Vinylchloride	10
Methyl methacrylate	3-7

ค่า G-value ในการเปลี่ยน monomer เป็น Polymer	
Methyl methacrylate	2,000
Methyl acrylate	600
Styrene	1,000
Acrylonitrile	40,000

ข. เทคนิคที่น่าสนใจในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน (Polymerization of Techincal interest)

ที่สถาบันทาคาซากิ (Takasaki Establishment) จะใช้วิธีทำปฏิกิริยา Polymerization ของตัว ethylene ที่อุณหภูมิต่ำเพียงอย่างเดียว ซึ่งก็หมายความว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ Polyethylene ปฏิกิริยานั้นมีกระบวนการเกิดขึ้น พร้อมกับกลไกของ radical ผลผลิตที่ได้จะเป็นแบบแป้งฝุ่นละเอียด จึงดูราวกับว่า degree ของ branching ของ polyethylene นี้ต่ำมาก ๆ ใน USA ได้ศึกษากันว่าปฏิกิริยา Polymerization ของ ethylene จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิและความดัน

การทดลองในระดับ Pilot scale ในการใช้รังสีเหนี่ยวนำปฏิกิริยา Polymerization ของตัว trioxane ทำในสถาบันทาคาซากิ (Takasaki Establishment) เป็นที่น่าสังเกตว่า สายผลึก (Crystalline) ของ trioxane เมื่อนำมาฉายรังสีโดยตรง ที่สายผลึก (Crystalline) ของสายโพลีเมอร์ (linear polymer) มันจะมี degree ของการเกิดปฏิกิริยา Polymerization สูงมาก Trioxane บริสุทธิ์ถูกนำไปฉายรังสีที่อุณหภูมิห้อง และปฏิกิริยา Polymerization เกิดขึ้นก่อนที่จะมีการฉายรังสีลงบน trioxane โดยให้ความร้อนก่อนประมาณ 50°C เกิดปฏิกิริยา Copolymerization กับ monomer ที่เหมาะสม และอุณหภูมิที่คงที่จะมีผลทำให้ได้ Polymer

ในการใช้รังสีทำให้เกิด Polymerization ใน Vinyl chloride เราสามารถใช้อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Polymerization การใช้รังสีทำการบ่ม (curing) และเคลือบ เป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาในไม่กีปีมานี่เอง ก่อนการเป็น polymers (Prepolymers) ของสาร polyesters ชนิดไม่อิ่มตัว expoxy polymers ชนิดไม่อิ่มตัว acrylic polymer ชนิดไม่อิ่มตัว และ diallyl phthalate ต่างถูกบ่ม (cure) โดยลำอิเล็กตรอนฉายลงบน monomer และ (หรือ) crosslinking agent การใช้รังสี curing สามารถใช้ได้กับวัสดุที่ไม่เหมาะสมกับการใช้ความร้อนทำ curing ซึ่งการใช้รังสีก็ให้ผลดีในการทำ curing ได้ไม่แพ้กัน

3.6 Degradation and Crosslinking

ผลของรังสีที่มีต่อโพลีเมอร์ชนิดแข็ง (Solid Polymer) ถูกสังเกตพบว่าตัว Polymer อาจเกิด Crosslink หรือ degrade ได้ตาม*ตาราง 3.1 การจำแนกกลุ่มของ Polymer ตามหลักของ A. Chapiro ซึ่งแบ่งเป็น 2 กลุ่ม Polymer กลุ่ม 1 ทั้งหมดเกิดเป็น Crosslink ภายใต้วิธีการฉายรังสีขณะที่พวก Polymer กลุ่ม 2 เป็น degrade ในกรณีของ Vinyl monomers จะเป็นไปตามตารางนี้ ทั้งนี้เพราะโครงสร้างของ Vinyl Polymer มีอะตอมของ carbon เป็นสายใหญ่ (Main chain) จับกับอะตอมของ hydrogen 1 อะตอม

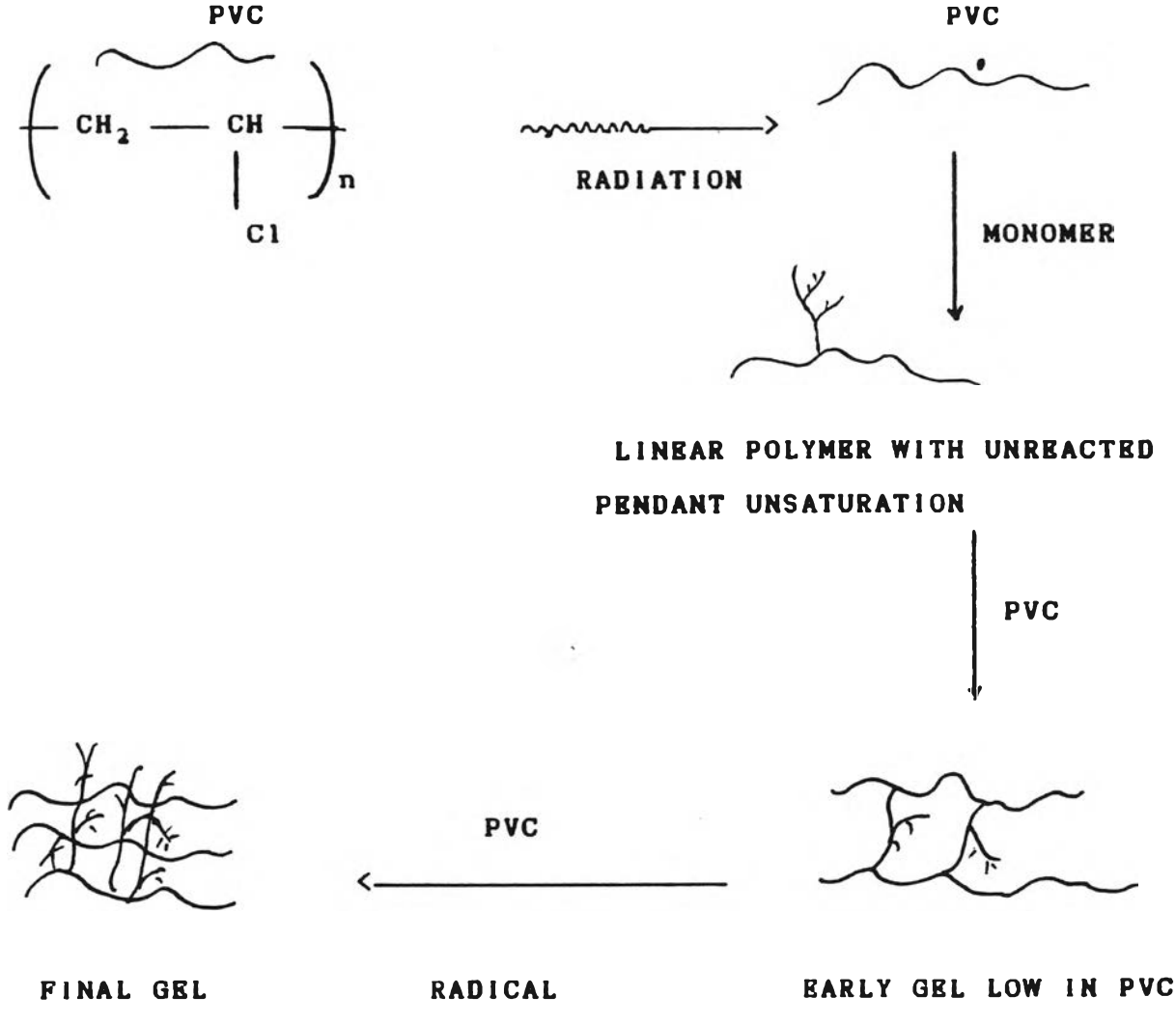
การเกิด Degradation ของวัสดุ Polymer คือการถูกทำลายโดยรังสีได้มีการศึกษากันไม่นานมานี้ เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า Polymer ที่ได้ cross-link ด้วยอุณหภูมิ จะ degrade ที่อุณหภูมิสูงกว่า ออกซิเจนในอากาศก็เช่นกันเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิด degradation Polymers ที่ได้ Cross-link ที่ไม่มี Oxygen รวมอยู่ด้วย มักจะเกิด degrade เมื่อโดนอากาศ

3.6.1 การเกิดครอสลิงก์ของพีวีซี (PVC Crosslinking) (2)

ตามปกติโพลีไวนิลคลอไรด์จะไม่เกิดครอสลิงก์ (Crosslinking) เมื่อโดนรังสี จำเป็นต้องเพิ่ม function group ไปเป็น radiation sensitizers ด้วย ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

---

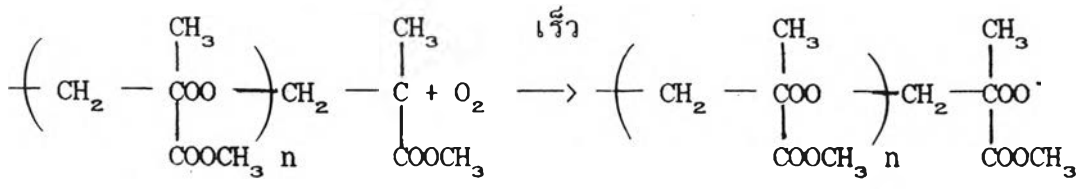
*ตาราง 3.1 อยู่หน้า 24



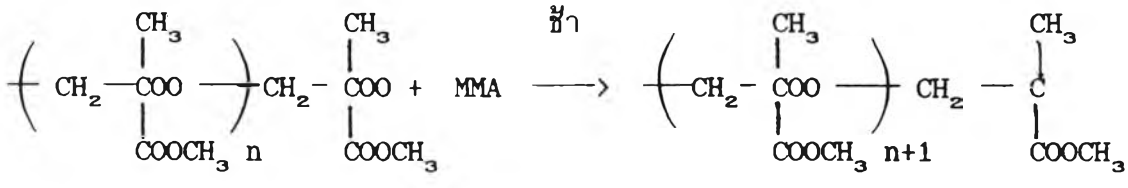
รูปที่ 3.1 การเกิดครอสลิงก์ใน PVC

3.6.2 ปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระกับออกซิเจน

อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ เมทิลเมทาคริเลต จะถูกยับยั้งให้ช้าลงเมื่อมีออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ ได้โคโพลีเมอร์ของออกซิเจนกับเมทิลเมทาคริเลต และเกิดเปอร์ออกซีเรดิเคิล ดังสมการ



ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นเร็ว แต่เปอร์ออกซีเรดิคัลสุดท้ายจะทำปฏิกิริยากับ MMA ต่อไปได้ช้า



กล่าวโดยสรุป ผลของออกซิเจนนอกจากจะทำให้ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเกิดช้าแล้ว ยังมีส่วนทำให้องค์ประกอบของโพลีเมอร์เปลี่ยนแปลงด้วย