บทที่ 2
ทฤษฎีเกี่ยวกับเคมีรังสี

2.1 ชนิดของรังสีและแหล่งกำเนิดรังสี

รังสีที่ทำให้เกิดไอออนได้ (Ionizing Radiation) หรือรังสีพลังงานสูง หมายความรวมถึงรังสีหลายชนิด เช่น ลำของอนุภาคที่มีประจุมีความเร็วสูง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการไอโอไนซ์ (Ionized) โมเลกุลของตัวกลางที่วิ่งผ่านหรืออาจจะหมายถึง กลุ่มโฟตอน (photon) หรือ กลุ่มอนุภาคที่ไม่มีประจุความเร็วสูงซึ่งไม่ก่อให้เกิดการไอโอไนซ์โดยตรงแต่สามารถถ่ายเทพลังงานให้อนุภาคประจุ แล้วอนุภาคประจุแยกตัวออกจากโมเลกุลเกิดเป็น secondary-ionizing tracks รังสีกลุ่มนี้มีสภาพเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูงมาก เช่น รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา พวกสุดท้ายคือ กลุ่มรังสีที่ไม่มีประจุแต่มีมวล คือ นิวตรอน

รังสีที่ทำให้เกิดการไอโอไนซ์โดยตรง หรือโดยอ้อม ต่อตัวกลางโดยทั่วไปดังกล่าวคือ อากาศ ซึ่งประกอบด้วย H_2O, N_2, O_2 ซึ่งมีค่า Ionization Potential ประมาณ 10-15 eV ช่วงของพลังงานของรังสีที่ทำให้เกิดไอโอไนซ์โดยทั่วไปแล้วจะมีค่าประมาณ 10-15 eV [15] ถ้าจะแยกกลุ่มโดยอาศัยธรรมชาติของรังสีเอง แบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม[16] คือ

กลุ่ม รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา
กลุ่ม รังสีเบตาและอิเลคตรอนพลังงานสูง
กลุ่ม ไอออนพลังงานสูงและอนุภาคแอลฟา
กลุ่ม นิวตรอนเร็วและนิวตรอนช้า

2.1.1 รังสีแกมมาและรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นกลุ่มคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีคุณลักษณะเหมือนกับแสงต่างๆ แต่มีความยาวคลื่นสั้นมากกว่า รังสีเอกซ์ได้จากการเร่งอิเลคตรอนให้มีความเร็วสูงมากวิ่งเข้าชนเป้า รังสีที่ได้จากการนี้จะมีลักษณะกระจายพลังงานเป็น Broad spectrum โดยพลังงานที่สูงสุดจะมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานอิเลคตรอนขณะเข้าชนเป้า รังสีแกมมาปกติจะมีธรรมชาติเหมือนกับรังสีเอกซ์ แต่เกิดจากการแผ่รังสีออกจากนิวเคลียสของไอโซโทปรังสี ที่มีในธรรมชาติหรือไอโซโทป ที่สังเคราะห์ขึ้นก็ได้ ปกติไอโซโทปรังสีจะให้พลังงานเฉพาะตัวที่แน่นอนซึ่งแสดงหรือระบุชนิดของไอโซโทปนั้น ๆ ได้ เช่น โคบอลต์-60 จะให้พลังงานออกมา 2 ค่า คือ 1.17 และ 1.33 Mev[16]

2.1.2 รังสีเบตาและอิเลคตรอนพลังงานสูง

อิเล็คตรอนพลังงานสูง (High Energy Electron Beams) จากเครื่องเร่งอนุภาคอิเลคตรอนให้มีพลังงานสูง ตั้งแต่ 0.5-20 MeV หรือมากกว่า เป็นที่นิยมและใช้อย่างกว้างขวางทั้งในอุตสาหกรรมและทางการแพทย์อิเล็คตรอนพลังงานต่ำระดับ 0.3 MeV เป็นพวก Linear Cathode Electron Generator E.B machine ที่ให้พลังงานระดับ 0.3-5.0 MeV มีอยู่หลายชนิด เช่น Transformer Type Insulated Core Transformer (ICT) Cockcroft Walton Accelerator ส่วน E.B Machine ที่ให้พลังงานสูง 5.0-10 MeV เช่นพวก Linear Accelerator (LINAC) รังสีเบตาได้จากไอโอโซโทปรังสี เช่น สตรอนเตรียม-90 ให้รังสีเบตา 0.61 MeV เป็นต้น

2.1.3 ไอออนพลังงานสูงและอนุภาคแอลฟา

รังสีกลุ่มนี้ประกอบด้วยรังสีแอลฟา หรืออิออนของธาตุฮีเลียมที่เคลื่อนที่เร็ว ปกติเกิดจากไอโซโทปรังสีธรรมชาติและลำของอนุภาคโปรตอน, ดิวทีเลียมที่ถูกเร่งโดยเครื่องเร่งประเภท electrostatic หรือ cyclotron รังสีชนิดนี้จะทะลุผิวบาง ๆ แต่จะมีการถ่ายเทพลังงานสูง เช่น พอโลเนียม (Po) ให้รังสีแอลฟามีพลังงาน 5.3 Mev. ใช้สำหรับฉาบผิวแผ่นพลาสติกบาง ๆ ในการทำ surface curing บางอย่าง

2.1.4 นิวตรอน

นิวตรอนเกิดจากกระบวนการทางนิวเคลียร์หลายอย่างเช่น จากรังสีแกมมาเป็นปฏิกิริยาแบบ (γ,n) หรือ จากการเร่งไอออน เช่น กลุ่มปฏิกิริยา (p,n) หรือกลุ่มปฏิกิริยา (d,n) แหล่งกำเนิดนิวตรอนที่สำคัญ คือ เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ที่ให้ฟลักซ์นิวตรอนพลังงานสูง และพลังงานต่ำปริมาณมากมายจากปฏิกิริยาฟิสชันของธาตุยูเรเนียม

2.2 หน่วยของรังสีและปริมาณรังสี

2.2.1 หน่วยความแรงรังสี

หน่วยคูรี (Curie) เป็นหน่วยของความแรงของสารรังสีกำหนดขึ้นจากอัตราการเปลี่ยนแปลงภายในต่อหน่วยเวลาโดยที่ 1 คูรี คือ ปริมาณสารรังสีที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลง 3.7×10^{10} ครั้งต่อวินาที (disintegrations per second, dps) ปัจจุบันตามหน่วยสากล (SI-unit) มีหน่วยเป็นเบคเคอเรล (Bq) โดยที่ 1 Bq มีค่าเท่ากับ 1 dps 1 คูรีมีค่าเท่ากับ 3.7×10^{10} Bq

2.2.2 หน่วยวัดรังสี (Radiation Dose)

หน่วย exposure dose เป็นหน่วยที่ใช้กับ x-rays เป็นหลักโดยมีหน่วยเป็น เรินต์เกน (Roentgen, R) นิยามของ เรินต์เกน คือ ขนาดของรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาวิ่งผ่านอากาศแห้ง 1 cm^3 (0.0012939 g) แล้วให้ประจุไฟฟ้ามีค่า 1 esu (electron 1 ตัว มีค่าประจุ = 4.8×10^{10} esu) หรือ 1 R จะให้ค่าประจุ = 2.083×10^9 ion pair/cm^3

หน่วย Absorbed Dose เป็นหน่วยที่แสดงถึงค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีมีหน่วยเป็นแรด (Rad) โดยมี 1 Rad มีค่าเท่ากับ 100 ergs/gram 100 Rad มีค่าเท่ากับ 1 Joule/kg

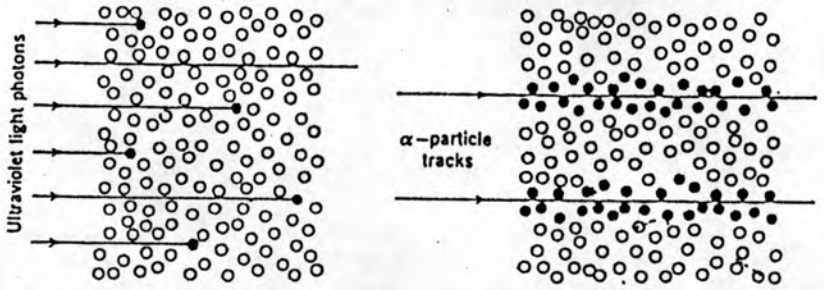
ในระบบ SI-unit ใช้หน่วย เกรย์ (Gray, Gy)

โดยที่ 1 Gy = 100 Rad

1 kGy = 0.1 MRad

2.3 ผลของรังสีต่อโมเลกุล[15-16]

พลังงานจากรังสีถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลของสาร จะมีผลสองประการเกิดเป็น excited molecules และ ions การเกิดลักษณะดังกล่าวนี้จะขึ้นกับการดูดกลืนพลังงานของวัตถุและปริมาณของการเกิดจะแปรโดยตรงกับค่า Dose ที่ถูกดูดกลืน ในทางวิชาเคมีแสง (Photochemistry) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแสงก็สามารถก่อให้เกิดการ excited ของโมเลกุลได้ แต่เมื่อเทียบกับผลที่เกิดจากรังสีจะแตกต่างกันมาก



Absorption by matter of (a) ultraviolet light photons; (b) α-particles.

รูปที่ 2.1 การดูดกลืนพลังงานแสง : และรังสีอัลฟา

จากรูป 2.1 แสดงให้เห็นว่า photon จาก ultraviolet light (UV) แต่ละตัวจะสามารถทำให้เกิดการ excited สมบูรณ์เพียงตัวเดียว ในขณะที่ผลจากรังสีสามารถทำให้เกิดเส้นโมเลกุล (Molecule lining) ในสภาวะเร้าเป็นทางยาว (track) ซึ่งเกิดจากทั้ง excited และ ionized โมเลกุลใน ทางยาว นี้

2.3.1 Excited Molecules[15-16]

สภาวะเร้าของโมเลกุล เกิดเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานระดับ UV หรือ Visible Light ในทำนองเดียวกันนี้ ถ้าเป็นรังสีที่ทำให้เกิดไอโอไนซ์ได้ ก็จะเกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นสูงขึ้นอีกระดับหนึ่งอะตอมหรือโมเลกุลที่ดูดแสงระดับ UV หรือ Visible Light แล้วอยู่ในสถานะที่ถูกเร้าแทนได้ด้วยสมการดังนี้

$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$

ถ้าดูดรังสีที่ทำให้เกิดไอโอไนซ์ได้จะเกิดในสองลักษณะ คือ

โดยตรง $\quad A \longrightarrow A^*$

โดยทางอ้อม $\quad A \longrightarrow A^* + e^-.$

$$A^+ + e^- \longrightarrow A^{**} \longrightarrow A^*$$

สำหรับ A^{**} เป็นสภาวะการถูกเร้าที่สูงมากจะสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็ว โดยการชนกับโมเลกุลอื่น ๆ รอบข้าง กลับกลายเป็นโมเลกุลในสภาวะที่ถูกเร้าธรรมดา A^*

2.3.2 Ionization

อะตอมหรือโมเลกุลเมื่อดูดกลืนพลังงานจากรังสีที่สามารถไอโอไนซ์ได้จะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนขึ้น โดยมีสมการทั่วไปเป็น

$$A \longrightarrow A^+ + e^-$$

เกิด Ion - Recombination จากการแตกตัวเป็นไอออน จะเกิดการรวมกันใหม่ของอะตอมกับพวกที่มีประจุตรงกันข้าม

$$A^+ + e^- \longrightarrow A^{**}$$

หรือ $A^+ + A^- \longrightarrow A^* + A$

ในขณะที่เกิดการรวมกันใหม่นั้นและยังมีโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะเร้ามีพลังงานในระดับที่สูงมากพอสามารถที่จะเกิดการไอโอไนซ์ด้วยตัวเองได้อีก (Spontaneous Reionization) การสลายตัวของโมเลกุลที่ถูกเร้าอาจเกิดผลผลิตใหม่ขึ้นอาจเป็นพวก Free Radical

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

$$A^{*} \text{ (หรือ } A^{**}) \longrightarrow R^{*} + S^{\cdot}$$

เรดดิเคิลที่ยังอยู่ในสภาวะเร้าสูงจะถูกทำให้เป็นกลาง และยังเป็นเรดดิเคิลใหม่อยู่

$$R^{\cdot *} + e^{-} \longrightarrow R^{\cdot **}$$

โมเลกุลที่ถูกเร้ามีแนวโน้มที่จะรวมตัวกับโมเลกุลอื่น ๆ ในรูปของ Complex และเป็นกลางขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีของโมเลกุลคู่นั้นจะเกิดขึ้นดังนี้

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

ในโมเลกุลที่ถูกเร้า ไอออนที่มีอะตอมหลายตัว (Excited Polyatomic Ions) จะมีการแตกตัวออกและมีการจัดเรียงตัวใหม่ การแตกตัวดังกล่าวสามารถแสดงด้วยสมการดังนี้

$$A^{+*} \longrightarrow M^{+} + N$$

หรือ $$A^{+*} \longrightarrow R^{\cdot +} + S^{\cdot}$$

ปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับผลผลิตจากรังสีที่สามารถ ไอโอไนซ์ ได้ ปฏิกิริยาพื้นฐานดังกล่าวสองกลุ่มคือ กลุ่ม Excited Mol eculs และกลุ่ม ions ดังนี้

$$A \longrightarrow A^{*}$$

เป็นการ excited โมเลกุลสู่สถานะเร้า

$$A^{*} \longrightarrow A$$

เป็นการคายพลังงานกลับเป็นสถานะพื้นโดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีใด ๆ เกิดขึ้น

$$A^{*} \longrightarrow A + B^{*}$$

กลุ่มที่ไม่ถูกกระตุ้นโดยรังสีได้รับการถ่ายเทพลังงาน

$$A^{*} \longrightarrow R + S^{\cdot}$$

มีการแตกตัวกลับเป็น Free radical

$$A^{*} \longrightarrow M + N^{\cdot}$$

มีการแตกตัวเป็นผลผลิตโมเลกุลใหม่

$$A^{*} + B \longrightarrow A^{+} + B^{-} \text{ (หรือ } A^{-} + B^{+})$$

เกิดการแลกเปลี่ยนอิเลคตรอน

$$A^{*} + RH \longrightarrow AH^{\cdot} + R^{\cdot}$$

เกิดการแย่งไฮโดรเจน

$$A^{*} + B \longrightarrow AB^{\cdot}$$

เกิดการรวมตัว

$$A \longrightarrow A^{+} + e^{-}$$

ไอออนเกิดไอโอไนซ์เซชั่น

$$A^{+} + e^{-} \longrightarrow A^{**} \longrightarrow A^{*}$$

เกิดรวมประจุเป็นกลางแต่อยู่ในสถานะเร้า

$$A^+ + A^- \longrightarrow A^{**} \longrightarrow A^*$$

เกิดการรวมประจุเป็นกลางโดยไอออนลบ

$$A^* \text{ หรือ } A^{**} \longrightarrow M^* + N.$$

แตกตัวกลับเป็นโมเลกุลและผลผลิตกลับตัวเป็นกลาง

$$A^* \text{ หรือ } A^{**} \longrightarrow R^{\cdot *} + S^{\cdot}$$

แตกตัวเป็น Free radical และเป็นกลาง

$$A.B^+ + e^- \longrightarrow C + D$$

รวมตัวเป็นกลางและเกิดปฏิกิริยาได้ตัวใหม่

$$A^{**} \longrightarrow M^+ + N$$

แตกตัวจากไอออนที่ถูกกระตุ้นชนิดบวกเป็นไอออนบวกและโมเลกุล

$$A^{+*} \longrightarrow R^{\cdot +} + S^{\cdot}$$

แตกตัวจากไอออนที่ถูกกระตุ้นชนิดบวกเป็นเรดิเคิลไอออนและเรดิเคิล

$$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$$

เกิดการแลกเปลี่ยนประจุ

$$A^+ + B \longrightarrow C^+ + D$$

เกิดปฏิกิริยาไอออน – โมเลกุล

$$A + e^- \longrightarrow A^-$$

เกิดปฏิกิริยาจับอิเลคตรอน

2.4 ผลผลิตทางเคมีจากรังสี (Radiation Chemical Yields)

2.4.1 Ionic Yield

Ionic Yield (M/N) ปกติใช้วัดค่า Radiation chemical yields) ในสถานะก๊าซ โดย

M หมายถึง การเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมเลกุล

N หมายถึง จำนวนไอออนที่เกิดขึ้น ซึ่งหาค่าโดยตรงไม่ได้ต้องคำนวณจากค่า W

W หมายถึง ค่าเฉลี่ยของการสูญเสียพลังงานในการรวม ion pair ในของเหลว เช่น ค่า W ของอากาศ 32.5 eV

2.4.2 ค่า G[16]

การใช้ค่า G สำหรับหาค่า yield นี้ Burton เป็นผู้เริ่มโดยการให้นิยามค่า G หมายถึง จำนวนผลผลิตใด ๆ ที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนพลังงานรังสีขนาด 100 eV เช่น $G(H_2)$ หมายถึง ปริมาณสุทธิของโมเลกุล H_2 ที่เกิดขึ้นหลังจากดูดกลืนรังสีขนาด 100 eV

ส่วนค่า G (cross-linking) หมายถึง ปริมาณครอสลิงค์ (cross linking) ต่อ 100 eV ค่า G สามารถสัมพันธ์กับค่า Ionic Yield โดยสมการ

$$G = \frac{M}{N} \times \frac{100}{W}$$

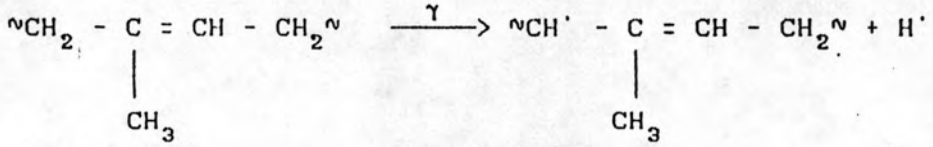
เมื่อ W เป็นพลังงานเฉลี่ยในการเกิด ion pair มีหน่วยเป็นอิเลคตรอนโวลต์ (eV)

2.5 ปฏิกิริยาของรังสีต่อโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เมื่อโมเลกุลของยางได้รับพลังงานรังสีแกมมา อะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุลของยางจะหลุดออกไปโดยเฉพาะอะตอมไฮโดรเจน ที่ตำแหน่งอัลฟาเมทธิลินเกิดเป็น เรคดิเคิลที่ไม่เสถียรและไวต่อปฏิกิริยามากเมื่อเรคดิเคิลครอสลิงค์ จะกลายเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น

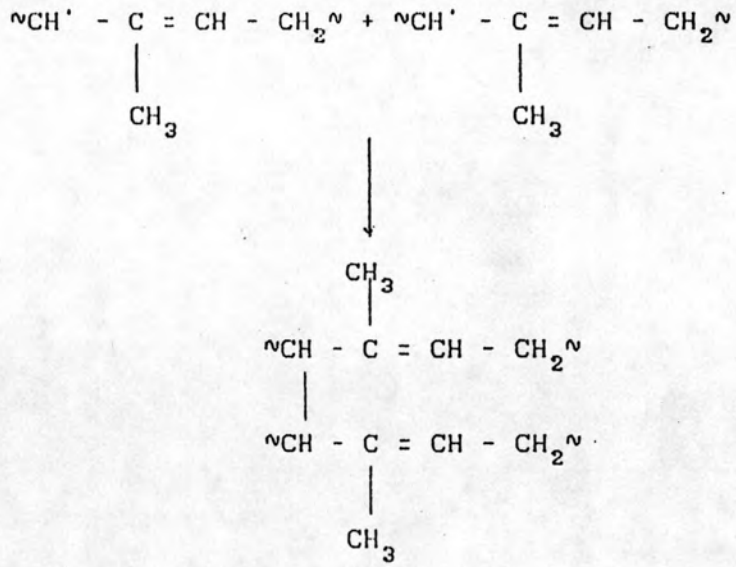
กลไกของปฏิกิริยาอธิบายได้ดังนี้

1. Innitiation

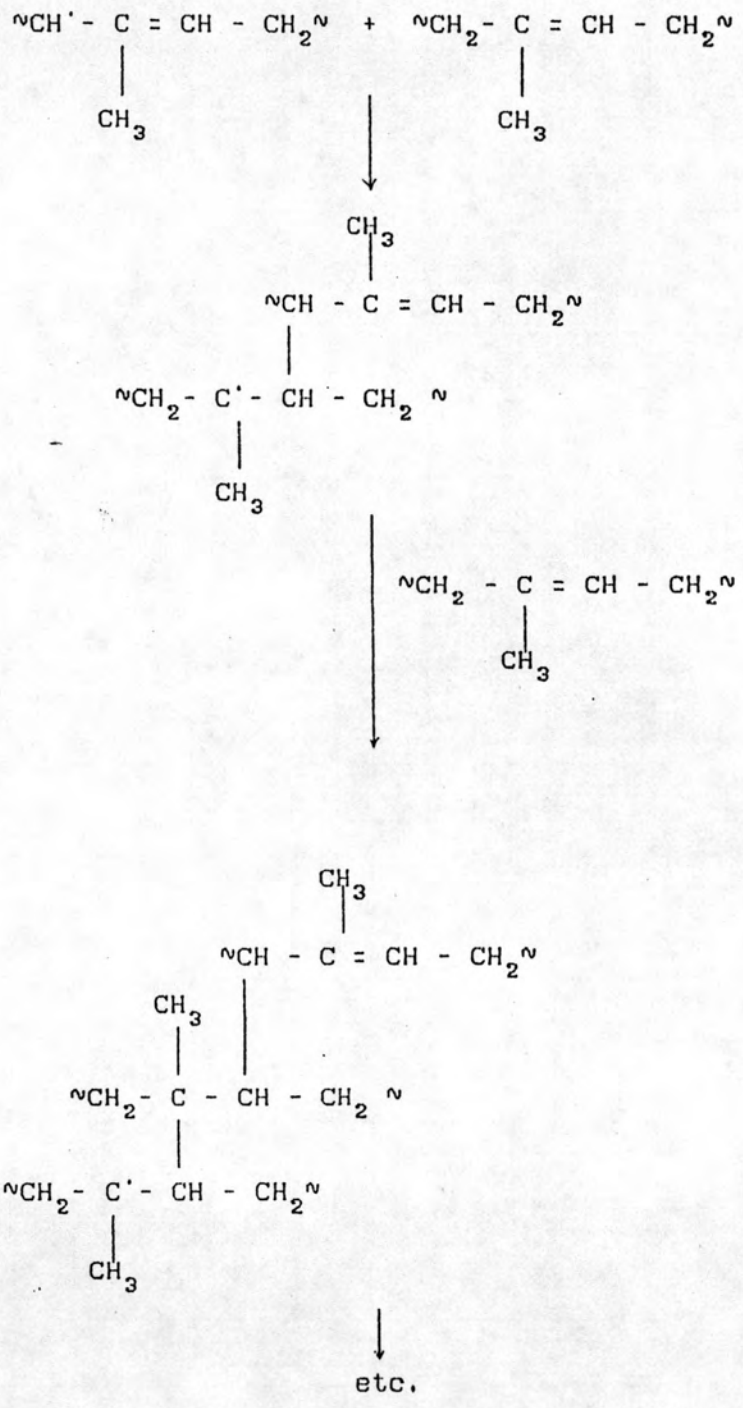


2. Combination

3. Termination



4. Polymeric radical + Natural rubber



การเกิดครอสลิงค์ในอนุภาคของน้ำยางจะเกิดได้ดี เนื่องจากน้ำในน้ำยางจะถูกไอโอไนซ์ด้วยรังสีเกิดเรดดิเคิลอีกจำนวนหนึ่ง ซึ่งจะไปช่วยทำปฏิกิริยาครอสลิงค์ โมเลกุลของน้ำยางเพิ่มขึ้นอีก

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} OH^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$OH^{\cdot} + {}^{\sim}CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2{}^{\sim} \longrightarrow H_2O + {}^{\sim}CH^{\cdot} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2{}^{\sim}$$

$$H^{\cdot} + {}^{\sim}CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2{}^{\sim} \longrightarrow H_2 + {}^{\sim}CH^{\cdot} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2{}^{\sim}$$

เมื่อสายโพลีเมอร์ถูกรังสีไอโอไนซ์จะเกิดผลขึ้นสองอย่างคือ การเกิดสภาพสายโซ่โพลีเมอร์ครอสลิงค์ และเกิดการขาดออกของสายโซ่ในโพลีเมอร์ (degradation) การเกิดครอสลิงค์ จะเกิดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลและเกิดร่างแหสามมิติ ส่วนการเกิด degradation นั้น น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง