

บทที่ 2

ทฤษฎีเกี่ยวกับเคมีรังสี

2.1 เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับรังสี2.1.1 ชนิดของรังสี และแหล่งกำเนิดรังสี

ตามปกติรังสี (Ionizing Radiation) หรือรังสีพลังงานสูงจะหมายความรวมถึงรังสีหลายชนิด เช่นลำของอนุภาคที่มีประจุมีความเร็วสูง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการไอออไนซ์ (Ionize) โมเลกุลของตัวกลางที่วิ่งผ่าน หรือ อาจหมายถึง กลุ่มโฟตอน (Photon) หรือกลุ่มอนุภาคที่ไม่มีประจุความเร็วสูงซึ่งไม่ก่อให้เกิดการไอออไนซ์โดยตรงแต่สามารถถ่ายเทพลังงานให้อุณหภูมิประจุแล้วอนุภาคประจุแยกตัวออกจากโมเลกุลเกิดเป็น Secondary-ionizing tracks รังสีกลุ่มนี้มีสภาพเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า พลังงานสูงมาก เช่น กลุ่มรังสีเอกซ์ หรือ รังสีแกมมา พวกสุดท้ายคือกลุ่มรังสีที่ไม่มีประจุแต่มีมวลคือ นิวตรอน จากความหมายของไอออไนซ์ คือ รังสีที่ทำให้เกิดการไอออไนซ์โดยตรงหรือโดยทางอ้อม ต่อตัวกลางซึ่งโดยทั่วไป คือ อากาศที่ประกอบด้วย น้ำ, N_2 , O_2 ซึ่งมีค่า Ionization Potential ประมาณ $10-15 \text{ eV}^{19}$ ทำให้ได้ข้อจำกัดทางพลังงานของรังสีพลังงานต่ำจนถึงพลังงานสูงโดยใช้พลังงานประมาณ $10-15 \text{ eV}^{19}$ เป็นตัวกำหนดพลังงานของรังสีไอออไนซ์ ถ้าจะแยกกลุ่มโดยอาศัยธรรมชาติของตัวมันเองจะได้เป็นสี่กลุ่ม²⁰ คือ

กลุ่ม	รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา
กลุ่ม	รังสีเบตา และ อิเล็กตรอนพลังงานสูง
กลุ่ม	ฮีลอน พลังงานสูงและ อนุภาคแอลฟา
กลุ่ม	นิวตรอนเร็ว และ นิวตรอนช้า

2.1.1.1 รังสี เอกซ์ X-RAYS

เป็นกลุ่มคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีธรรมชาติเหมือนกับแสงต่างๆแต่มีความยาวคลื่นสั้นกว่ามากรังสีเอกซ์จะได้รับการเร่งอิเล็กตรอนให้มีความเร็วสูงมากวิ่งเข้าชนเป้า รังสีที่ได้จากการนี้จะมีลักษณะกระจายพลังงานเป็น Broad Spectrum โดยพลังงานที่สูงสุดจะมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานอิเล็กตรอนขณะชนเป้าพลังงานยังผล (Effective energy) ประมาณเท่ากับครึ่งหนึ่งของพลังงานสูงสุดความยาวคลื่นยังผล (Effective wavelength) นิยามให้เท่ากับรังสีพลังงานเดี่ยวที่ให้ค่า Half Value Layer เท่ากันบนแผ่นกั้นทองแดงรังสีแกมมา ปกติจะมีธรรมชาติเหมือนกับรังสีเอกซ์ แต่ต้นกำเนิดจะได้รับการกระจายออกจากนิวเคลียสของ ไอโซโทปรังสี ที่มีในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นก็ได้ ปกติไอโซโทปรังสีแต่ละชนิดจะให้พลังงานประจำตัวของมันเอง เช่น Cobalt-60 . ให้พลังงานสองค่า 1.17 และ 1.33 MeV ²⁰

2.1.1.2 รังสีเบตาและอิเล็กตรอนพลังงานสูง

ปกติรังสีเบตาจะได้จากไอโซโทปที่เป็นสารรังสีเช่นสตรอนเตียม 90 ให้รังสีเบตา 0.61 MeV มีค่าครึ่งชีวิต 19.9 ปี ส่วนพวกอิเล็กตรอนพลังงานสูง High Energy Electron Beams หรือ E.B. ได้จากเครื่องเร่งอนุภาคอิเล็กตรอน ให้มีพลังงานสูงตั้งแต่ 0.5 ถึง 20 MeV . หรือกว่านี้ และเป็นที่ยอมรับและมีใช้อย่างกว้างขวางทั้งในทางอุตสาหกรรมและการแพทย์ E.B. ที่ให้พลังงานต่ำ ระดับ 0.3 MeV . ได้จาก Linear Cathode Electron Generator E.B. ที่ให้พลังงานระดับ $0.3-5.0 \text{ MeV}$. มีหลายชนิดเช่น Transformer Type, Insulated Core Transformer (ICT), Van de Graaff Accelerator, Cockcroft Walton Dynamitron ส่วน E.B. ที่ให้พลังงานระดับสูง $5.0-10 \text{ MeV}$. เช่นพวก linear accelerator (LINAC)

2.1.1.3 รังสีกลุ่มนี้ประกอบด้วยรังสีแอลฟาหรืออ็อนของธาตุฮีเลียมที่เคลื่อนที่เร็วปกติเกิดจากไอโซโทปรังสีธรรมชาติและลำของอนุภาคโปรตอน, นิวตรอนที่เคลื่อนที่เร็วโดยเครื่องเร่งประเภท electrostatic หรือ cyclotron รังสีชนิดนี้จะทะลุผิวบาง ๆ แต่จะมีการถ่ายเทพลังงานระหว่างทางสูง เช่น พอลิเอทิลีน ให้รังสีแอลฟาที่มีพลังงาน 5.3 MeV ใช้สำหรับอบผิวแผ่นพลาสติกบาง ๆ ในการทำ Surface curing บางอย่าง

2.1.1.4 นิวตรอนเกิดจากกระบวนการทางนิวเคลียร์หลายอย่างเช่นจากรังสีแกมมา เป็นปฏิกิริยาแบบ (γ, n) หรือจากการเร่งอ็อนหนักเช่นกลุ่มปฏิกิริยา (p, n) หรือกลุ่มปฏิกิริยา (d, n) อย่างไรก็ตามแหล่งกำเนิดนิวตรอนที่สำคัญมากคือจากเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูที่ได้นิวตรอนพลังงานสูงจากปฏิกิริยาแตกตัว (fission) ของธาตุยูเรเนียม

2.1.2 กลไกการถ่ายพลังงานของรังสีแต่ละประเภท

ปกติรังสีเมื่อตกกระทบหรือวิ่งผ่านวัตถุใด ๆ จะมีการถ่ายพลังงานไปสู่โมเลกุล, อะตอม หรืออนุภาคที่เล็กกว่าอะตอม ในทางที่รังสีนั้น ๆ วิ่งผ่านแต่กลไกการถ่ายเทพลังงานในรังสีแต่ละชนิดก็ไม่เหมือนกันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของรังสี

2.1.2.1 การดูดกลืนของกลุ่มรังสีเอกซ์และรังสีแกมมาเมื่อพวกรังสีเคลื่อนแม่เหล็กไฟฟ้ากลุ่มนี้วิ่งผ่านวัตถุความเข้มจะลดลงทั้งนี้เป็นผลจากการกระเจิง (Scattering) และการดูดกลืนโดยโมเลกุลตามปกติจะเกิดปรากฏการณ์สามอย่างขึ้นคือ

- ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect)
- ปรากฏการณ์กระเจิงแบบคอมตัน (Compton Scattering)
- ปรากฏการณ์เกิดคู่อิเล็กตรอน (Electron Pairs Production)

2.1.2.1.1 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมา มีพลังงานคว้นต่ำ ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลแล้วให้อิเล็กตรอนออกมาและรังสีเอกซ์โดยมีสมการคือ

$$\text{Electron kinetic energy} = h\nu - Q$$

โดย Q คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้จะ

เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความยาวคลื่นของรังสีเพิ่มและเมื่อเลขอะตอม (Z) ของเป้าเพิ่มโดยโอกาสของการเพิ่มจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\lambda^2 Z^3$.

2.1.2.1.2 ปรากฏการณ์กระเจิงแบบคอมตัน กรณีที่รังสี

เอกซ์และรังสีแกมมาสูงพลังงานจะถ่ายสู่ Compton recoil electrons พลังงานจะเหลืออยู่ที่โฟตอนอีกส่วนหนึ่งมีผลให้โฟตอนดังกล่าวมีความยาวคลื่นมากขึ้นและมีมุมเปลี่ยนไปจากเดิม และ Compton electron จะมีค่าพลังงานเป็นแถบพลังงานกว้าง หาได้จากสมการของ Klein และ Nishina²⁰

$$E = h\nu \left(\frac{\delta\lambda}{\lambda + \delta\lambda} \right)$$

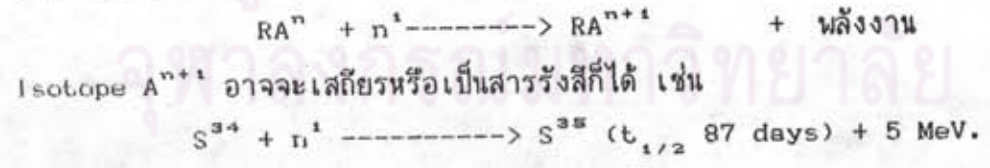
$h\nu$ and λ เป็นของรังสีตกกระทบ $\delta\lambda$ การเปลี่ยนของความยาวคลื่นหาจากสูตร

$$\delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$$

2.1.2.3 ปรากฏการณ์เกิดคูอิเล็กตรอน ปรากฏการณ์ที่เกิดเมื่อรังสีมีพลังงานมากกว่า 1.02 MeV. ในกรณีนี้รังสีจะเปลี่ยนเป็น negatron และ positron ที่มีพลังงานเท่ากัน ปกติค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ของปรากฏการณ์นี้เป็นสัดส่วนตรงกับ $(Z)^2$ และเพิ่มเมื่อรังสีมีพลังงานเพิ่มขึ้น

2.1.2.2 การดูดกลืนของกลุ่มรังสีนิวตรอน

เนื่องจากรังสีนิวตรอนไม่มีประจุ การจะถ่ายเทพลังงานในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจึงเกิดไม่ได้ การถ่ายเทพลังงานอาศัยการชนกับอนุภาคอื่น ในขณะที่มีการวิ่งผ่านวัสดุหนา ๆ และพลังงานลดลง (thermalized) ซึ่งยังคงสามารถทำอันตรกิริยากับนิวเคลียสของอะตอมทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไอโซโทปหรือปฏิกิริยานิวเคลียร์อื่น ๆ ได้อีก ในกลุ่มนิวตรอนเร็ว ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า 1 MeV. การลดพลังงานจะอาศัยการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collisions, นิวตรอนช้า ซึ่งมีพลังงานต่ำอยู่แล้วจะไม่เกิดการชนแบบยืดหยุ่น แต่ตัวมันเองจะมีโอกาสเกิดการถูกจับโดยอะตอมอื่น ๆ เป็นผลให้เกิด Isotope ขึ้น



2.1.3 หน่วยของรังสีและปริมาณรังสี¹⁹

2.1.3.1 หน่วยคูรี (Curie) เป็นหน่วยของความแรงของสารรังสี กำหนดขึ้นจากอัตราการเปลี่ยนแปลงภายในต่อหน่วยเวลา โดยเทียบให้ 1 คูรี คือปริมาณสารรังสีที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลง 3.7×10^{10} ครั้งต่อวินาที (disintegrations per second) หรือมี

การเปลี่ยนแปลงเทียบเท่ากับน้ำหนักเรเดียมหนึ่งกรัมปัจจุบันตามหน่วยสากล(SI unit) มีหน่วยเป็น เบคเคอเรล (Bq) ใช้ โดย 1 Bq มีค่าเท่ากับ 1 dps

$$1 \text{ Curie มีค่าเท่ากับ } 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

2.1.3.1 หน่วยรังสี (Radiation dose)

2.1.3.1.1 หน่วย Exposure dose เป็นหน่วยที่ใช้กับ X-Rays เป็นหลักโดยมีหน่วยเป็นเรนต์เกน (Roentgen, R) : นิยามของเรนต์เกน คือ ขนาดของรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา รังผ่านอากาศแห้งปริมาตร 1 cc (0.0012939) แล้วให้ ประจุไฟฟ้ามีค่า 1 e.s.u. (electron 1 ตัว มีค่าประจุ = 4.8×10^{-10} e.s.u.) หรือ 1 R. จะให้ค่าประจุ = 2.083×10^9 ion pair/cm³

2.1.3.1.1 หน่วย Absorbed dose เป็นหน่วยที่แสดงถึงค่า การดูดกลืนพลังงานของรังสี มีหน่วยเป็น Rad. นิยามจากการดูดกลืนพลังงานรังสีมีค่าเท่ากับ 100 ergs/gram.

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ ergs/gm}$$

$$100 \text{ rad} = 1 \text{ joule/kg}$$

$$\text{กรณีในอากาศ R} = 0.87 \text{ Rad.}$$

ในระบบหน่วย SI ใช้หน่วย Gray (Gy)

$$\text{โดย } 1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad.}$$

$$10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad.}$$

2.1.4 การวัดปริมาณรังสี (Radiation Dosimetry)¹⁹⁻²⁰

การวัดปริมาณรังสีเพื่อจะรู้ปริมาณของพลังงานจากรังสีที่ถ่ายเทให้กับวัตถุตัวกลาง ในการวัดปริมาณรังสีไอโอไนซ์ จึงสามารถแยกประเภทกว้าง ๆ เป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่มการวัดแบบ สมบูรณ์ (Absolute Method) กลุ่มการวัดโดยทางอ้อม (Secondary Method) ในกรณีการ วัดแบบสมบูรณ์จะประกอบด้วยการวัดการดูดกลืนค่าทางกายภาพโดยตรง ยกตัวอย่างเช่น วัดการ ดูดกลืนพลังงานโดยใช้เครื่องวัดความร้อน (Calorimetry) หรือวัดปริมาณผลการไอโอไนซ์ก๊าซ หรือการพาประจุไฟฟ้า ระบบการวัดแบบสมบูรณ์นี้จะไม่ใช้งานในงานจริงแต่จะใช้เป็นมาตรฐาน ปรับเทียบ การวัดโดยทางอ้อมหรือระบบวัดแบบ (Secondary Method) จะเป็นระบบวัดที่ใช้ งานจริง ๆ เช่น แบบ Thimble ionization chambers และแบบ Chemical dosimeters แต่ในระบบหลังนี้จะใช้งานได้เมื่อได้รับการปรับเทียบกับแบบสมบูรณ์

2.1.4.1 Calorimetry ในระบบการวัดนี้จะวัดค่าพลังงาน ของรังสีจากลำรังสีโดยการวัดค่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นของวัตถุที่ขวางลำรังสีวิธีการดังกล่าวนี้ Curie และ Labarde ใช้วัดอัตราการปล่อยพลังงานของการสลายตัวของธาตุเรเดียม วิธีการนี้ สามารถใช้หาทั้งความเข้มของรังสี (Intensity) และปริมาณการดูดกลืน (absorbed dose) Radak และ Markovic พบว่าสามารถจะวัดค่าการดูดกลืนโดยวิธีนี้ได้ในช่วง 10^{-17} Wg⁻¹

(36 rad hr⁻¹) ถึง 10 Wg⁻¹ (10⁶ rads sec⁻¹)

2.1.4.2 Standard Free - Air Chamber ในกรณีที่ต้องการวัดค่าไอโอไนซ์สมบูรณจะใช้ free-air chamber ในระบบนี้ลำรังสีจะผ่านเข้าห้องอากาศทาง diaphragm ที่มีขนาดหน้าตัดที่แน่นอน จากนั้นจะผ่านเข้าสู่แผ่นอิเล็กโทรด คู่ขนานที่ถูกความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงมากคร่อมอยู่ ระหว่างแผ่นคู่ขนานนี้จะเป็นส่วนที่เรียกว่า sensitive volume เป็นบริเวณที่ ions เกิดขึ้น ถ้าสภาวะเหมาะสมทุกอย่างค่าประจุที่เกิดขึ้น (esu) ต่อ ค่า sensitive volume (cm³) จะมีค่าเป็นค่า exposure dose ในหน่วย Roentgens ถ้าควบคุมสภาวะในห้องอากาศให้ได้ที่ NTP แล้ว dose ที่ได้จะมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่า 1% ตามปกติ Free-Air Chamber จะใช้วัดค่า exposure dose ของรังสีเอกซ์ ในช่วงระหว่าง 10 ถึง 300 kv

2.1.4.3 Chemical dosimetry¹⁹ เป็นระบบวัดที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงของผลทางเคมี การคำนวณหาค่า dose จะได้จากค่า G. ของปฏิกิริยาเป็นหลักและจะต้องปรับเทียบผลกับ absolute dosimeter แบบใดแบบหนึ่งด้วยเนื่องจาก chemical dosimetry มีหลายชนิดในการจะเลือกใช้จะต้องคำนึงถึงความเหมาะสมต่าง ๆ เช่น มีความสัมพันธ์กับ dose ช่วงกว้างประมาณ 10-10¹⁰ rads, ไม่ขึ้นกับอัตราของ dose (Dose Rate), ไม่ขึ้นกับพลังงานและการดูดกลืนเชิงเส้น, ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ, สามารถทำซ้ำ ๆ กันได้ และให้ความถูกต้องในช่วง 1% ถึง 5% ถ้า (Dd) หมายถึงค่า absorbed dose ค่า G(product) คือ ปริมาณโมเลกุลที่เกิดขึ้นเมื่อ absorb พลังงานไป 100 eV และ 1 rad มีค่าการดูดกลืนพลังงาน = 0.01 J.kg⁻¹ เมื่อ P คือ ความหนาแน่นระบบ (g.cm⁻³)

$$\text{จะได้ } D_d = 9.647 \times 10^9 \times \frac{\text{Mole Product formed/litre}}{G(\text{Product})} \quad \text{rads}$$

$$\text{หรือ } D_d = 9.647 \times 10^9 \times \frac{\Delta A}{\Delta E \cdot l \cdot P \cdot G}$$

ถ้าอ่านจาก spectrophotometer

เมื่อ ΔA = ค่า optical density ระหว่างสารที่โดนและไม่โดนรังสี

ΔE = สัมประสิทธิ์ผลต่างของจำนวนโมลที่หายไป (litre.Mol⁻¹.cm⁻¹)

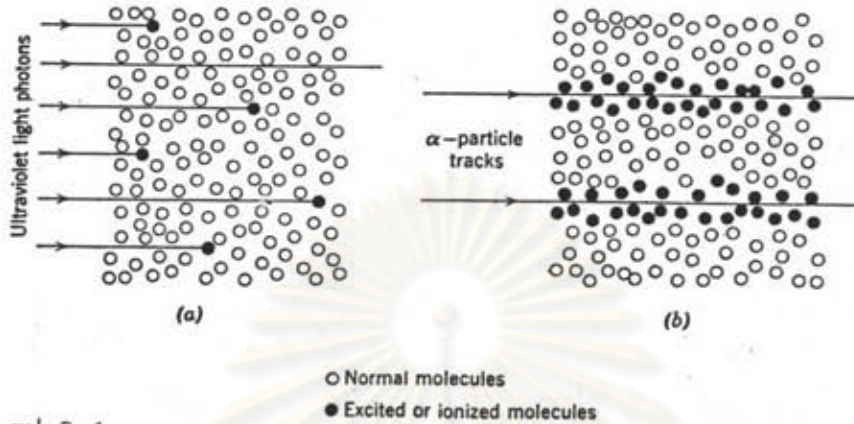
l (cm) = ค่าระยะ Path length ของ Sample

ในกรณีเป็นพวก Fricke (Ferrous Sulfate) Dosimetry จะอาศัยการเปลี่ยนค่า oxidation สารละลายของ Ferrous Sulfate เป็น Ferric Sulfate Salt หรือ Fe²⁺ → Fe³⁺

2.2 ผลของรังสีต่อโมเลกุล¹⁹⁻²⁰

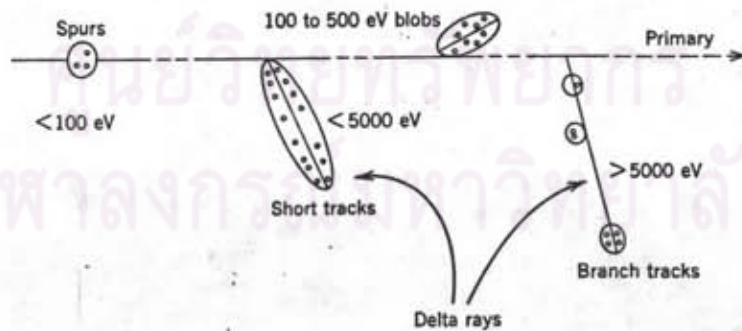
เมื่อรังสีถูกดูดกลืนพลังงานโดยโมเลกุลของสาร ผลสองประการจะเกิดขึ้นคือ เกิดเป็น Excited Molecules และ ions โดยการเกิดลักษณะดังกล่าวนี้จะขึ้นกับการดูดกลืนพลังงานของวัตถุและปริมาณของการเกิดจะขึ้นโดยตรงกับค่า dose ที่ถูกดูดกลืนในทางวิชา Photochemistry

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแสง Visible light ก็สามารถก่อให้เกิดการ excited ของโมเลกุลได้แต่เมื่อเทียบกับผลที่เกิดจากรังสีจะแตกต่างกันมาก ตามรูป 2.1



รูป 2.1 Absorption by matter of (a) ultraviolet light photons; (b) α -particles.

ซึ่งจะเห็นว่า Photon จาก UV แต่ละตัวจะสามารถทำให้เกิดการ Excited สมบูรณ์ เพียงตัวเดียวในขณะที่ผลจากรังสีไอโอไนซ์สามารถทำให้เกิดเส้นโมเลกุลในภาวะเร้า (excited molecule) เป็นทางยาว (Track) ซึ่งเกิดจากทั้ง Excited และ Ionized Molecules ใน track นี้ และ track effects ดังกล่าวนี้อาจมีความสำคัญมากในสภาวะของ หลอกรังสีที่ทำให้เกิด Ionized ได้ อิเล็กตรอนออกมามีขนาดน้อยกว่า 100 eV จะทำให้มี ค่า พิสัย ในของเหลวเกิดเป็นกลุ่ม ของ cluster หรือ spur ของ Excited และ ionized species ถ้าอิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานสูงพอจะสามารถวิ่งออกจากเส้นทางเดิมได้ มากจะเกิดเป็นรังสี delta (δ) รายละเอียด ตามรูปที่ 2.2

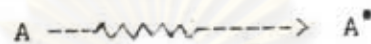


รูปที่ 2.2 Distribution of ions and excited molecules in the track of a fast electron (not to scale). Several types of energy deposition are associated with the passage of a primary energetic electron through a condensed medium. Only positive ions are indicated by the dots; neither the associated (germinate) electrons nor possible (associated) excited species present in spurs, blobs, and tracks are shown

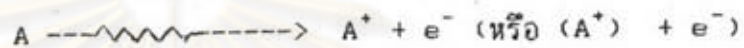
2.2.1 Excited Molecules¹⁹⁻²⁰ โดยปกติคุณสมบัติของอะตอมในภาวะเร้า หรือโมเลกุลที่ศึกษาโดยวิธีทาง spectroscopic ในสาขา Photochemistry นั้น จะพบว่า การเกิดสภาวะดังกล่าวเกิดจากการดูดพลังงานระดับ uv หรือ vis เข้าไป ในทำนองเดียวกันนี้ ถ้าเป็นรังสีไอโอไนซ์ก็จะเกิดสภาวะที่ถูกกระตุ้นสูงขึ้นไปอีกระดับ โดยปกติจะอยู่ในระดับ triplet ซึ่งถ้าแสงธรรมดาจะไม่สามารถที่จะกระตุ้นสูงขึ้นไปอีกระดับโดยปกติจะอยู่ในระดับ triplet อะตอมหรือโมเลกุลที่ดูดแสงระดับ UV , VIS แล้วอยู่ในสถานะที่ถูกกระตุ้นแทนได้ด้วยสมการ



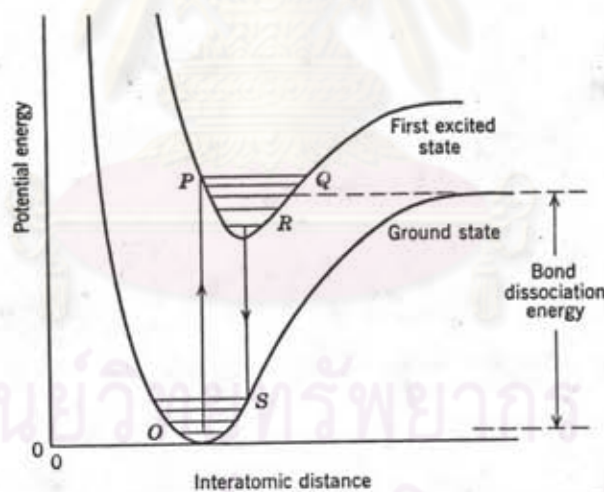
ถ้ารังสีไอโอไนซ์ จะเกิดในสองลักษณะคือ โดยตรง



โดยทางอ้อมโดยการสร้างสภาวะความเป็นกลางให้ ion



A^{*+} เป็นสภาวะการถูกกระตุ้นที่สูงมากจะสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วโดยการชนกับโมเลกุลอื่น ๆ รอบข้าง กลับกลายเป็นโมเลกุลในสภาวะที่ถูกกระตุ้นธรรมดา A^* กลไกการเกิดการกระตุ้นดังกล่าวสามารถอธิบายจากแบบจำลองโมเลกุลชนิดอะตอมคู่ ตามรูป 2.3



รูป 2.3 Potential-energy curves for a diatomic molecule in its ground state and in an electronically excited state.

จากรูปพลังงานศักย์ของโมเลกุลกับระยะระหว่างนิวเคลียสที่สถานะปกติที่เส้นของสถานะพื้นฐาน จะมีสภาวะการสั่นที่น้อยที่สุดและที่ค่า quantum number ของการสั่นเป็นศูนย์ โมเลกุลจะมีสภาวะการสั่นที่ศูนย์ (โมเลกุลไม่สั่น) ถ้ามีการดูดพลังงาน ระดับพลังงานของโมเลกุลจะสูงขึ้นในระดับ P ระยะเวลาที่อยู่ในสภาวะนี้จะมีค่าประมาณ 10^{-15} วินาทีถ้าโมเลกุลมีการชนกันและด้วยพลังงานบางส่วนมาที่ระดับ R จะคายพลังงานออกมาส่วนหนึ่งปกติยังมีโอกาสอย่างอื่นขึ้นอีก

ในกรณีการเกิด Intersystem Crossing ตามรูปที่ 2.4

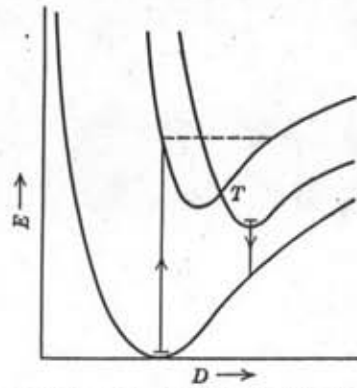
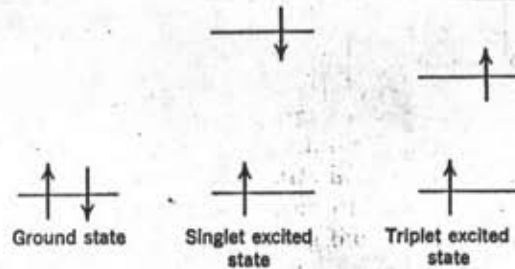


FIGURE 4.3 Intersystem crossing from singlet to triplet excited state.

รูปที่ 2.4



Electron distribution and spin in molecules in the ground (singlet) state, excited singlet, and excited triplet states.

รูปที่ 2.5

ตามปกติการกระตุ้นจะเกิดที่ Singlet States และกรณี Triplet excited จะเกิดจาก Intersystem Crossing ตามรูป 2.5 การจะกระตุ้นให้ขึ้นสู่ Triplet State โดยแสงนั้นเป็นสิ่งที่เกิดไม่ได้ ตามปกติ Triplet State จะมีอายุมากกว่า 10^{-4} - 10^{-3} วินาที จากนั้นกลับสู่สถานะ ground state ปล่อย พลังงานแรงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า fluorescence เรียกว่า Phosphorescence โมเลกุล Triplet excited จะมีความสำคัญกับ Radiation chemistry มาก ทั้งจากผลของอายุที่ยาวกว่า และลักษณะเรดิคัลคู่ (Diradical) จะเหมาะสมในด้านกลไกของปฏิกิริยาก่อนถ่ายเทพลังงานออกในรูป Phosphorescence และ internal conversion และเหมาะสมในแง่การเกิด tracks โดยรังสีมากกว่าในทางเคมีแสง

2.2.2 Ionization

อะตอมหรือโมเลกุล เมื่อดูดพลังงานจากรังสีไอโอไนซ์ จะเกิด ionization ขึ้น โดยมีสมการทั่วไป เป็น



2.2.1.1 ion Recombination

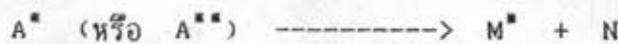
จากนั้นจะเกิดการรวมกันใหม่ของอะตอมกับพวกที่มีประจุตรงกันข้าม



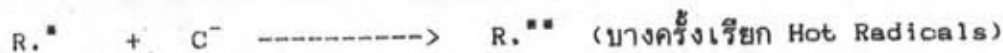
หรือ



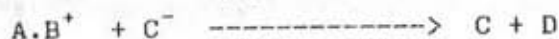
ในขณะที่เกิดการรวมกันใหม่ ให้โมเลกุลที่มีสภาวะถูกกระตุ้นอยู่ถ้ายังมีพลังงานในระดับที่สูงมากอยู่ (อาจจะเป็น Singlet หรือ Triplet) ซึ่งมีพลังงานสูงพอที่จะเกิดการไอโอไนซ์ตัวเองได้อีก (Spontaneous re-ionization) การแตกตัวของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นเพื่อเกิดผลผลิตใหม่ขึ้นหรืออาจเป็นพวก Free Radical



เรดิคัลที่ยังอยู่ในสภาวะการถูกกระตุ้นสูง จะถูกทำให้เป็นกลาง ที่ยังเป็นเรดิคัลอยู่ใหม่



ถ้าโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกับโมเลกุลอื่น ๆ ในรูปของ Complex และเป็นกลางขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีของโมเลกุลคู่นี้จะเกิดขึ้น



2.2.1.1 Dissociation ในกลุ่มโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น โดยเฉพาะ ions ที่มีอะตอมหลายตัว (Excited Polyatomic Ions) จะมีการแตกตัวออก และหรือมีการจัดเรียงตัวใหม่ การแตกตัวดังกล่าวสามารถแสดงด้วยสมการ



ซึ่งผลอาจจะเป็นโมเลกุลทั้งคู่หรือ Free Radicals ทั้งคู่ก็ได้ แต่จะต้องให้ประจุบวกและพวกมีประจุจะมีค่า ionization potential ต่ำกว่า ค่า ionization potential ของสารทั่วไปอยู่ตารางที่ 1²⁰

ตารางที่ 2.1 ค่าไอออไนซ์เซชันของธาตุและสารประกอบบางตัว
Ionization Potentials*

Atoms			
H	13.6	He	24.6
F	17.4	Ne	21.6
Cl	13.0	Ar	15.8
Br	11.8	Kr	14.0
I	10.4	Xe	12.1
Molecules			
H ₂	15.4	Cl ₂	11.5
N ₂	15.6	Br ₂	10.6
O ₂	12.1	I ₂	9.3
CO	14.0	HCl	12.7
CO ₂	13.8	HBr	11.6
SO ₂	12.3	HI	10.4
H ₂ O	12.6	NO	9.2
NH ₃	10.2	N ₂ O	12.9
CH ₄	13.0	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	9.6
C ₂ H ₆	11.7	C ₂ H ₂	11.4
C ₃ H ₈	11.1	C ₆ H ₆	9.2
n-C ₄ H ₁₀	10.6	C ₆ H ₅ -CH ₃	8.8
iso-C ₄ H ₁₀	10.6	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	8.8
C ₂ H ₄	10.5	Naphthalene	8.1
C ₃ H ₆	9.7	Cyclohexane	9.9
CHCl ₃	11.4	CH ₃ OH	10.9
CH ₃ Cl	11.3	HCHO	10.9
CH ₃ Br	10.5	HCOOH	11.1
CH ₃ I	9.5	CH ₃ COCH ₃	9.7
Radicals			
·OH	13.7	·C ₂ H ₅	8.7
·O ₂ H	11.5	·C ₄ H ₉ (t)	6.9
·CH ₃	10.0	·C ₆ H ₅	9.9

* In volts.

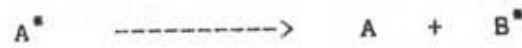
ปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับผลผลิตทางรังสีไอโอไนซ์ สรุปลงเป็นสองกลุ่ม¹⁰ คือ
 กลุ่ม Excited Molecules



เป็นการ Excited โมเลกุลสู่สถานะ Singlet หรือ Triplet



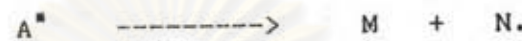
เกิดการคายพลังงานกลับเป็นสถานะพื้นฐานโดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีใด ๆ เกิดขึ้น



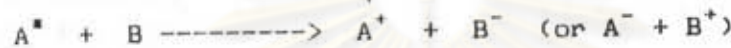
กลุ่มที่ไม่ถูกกระตุ้นโดยรังสีได้รับการถ่ายพลังงาน



มีการแตกตัวกลับเป็น Free radicals



มีการแตกตัวเป็นผลผลิตโมเลกุลใหม่



เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน



เกิดการแย่งไฮโดรเจน



เกิดการรวมตัว



เกิดปฏิกิริยา Stern - Volmer

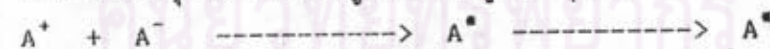
กลุ่ม ions



เกิดไอโอไนซ์เชน



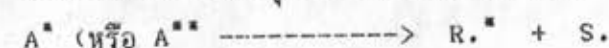
เกิดรวมประจุเป็นกลางแต่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้นใน Singlet หรือ Triplet



เกิดการรวมประจุเป็นกลางโดยอ้ออนลบ :



แตกตัวกลับเป็นโมเลกุล และผลผลิตกลับตัวเป็นกลาง



แตกตัวเป็น Free Radicals และเป็นกลาง



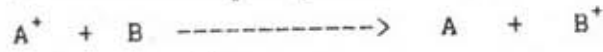
รวมตัวเป็นกลางและเกิดปฏิกิริยาได้ตัวใหม่



แตกตัวจากอ็อกซิเจนที่ถูกกระตุ้นชนิดบวกเป็นอ็อกซิเจนบวกและโมเลกุล



แตกตัวจากอ็อกซิเจนที่ถูกกระตุ้นชนิดบวก เป็นเรดิคัลอ็อกซิเจน และ เรดิคัล



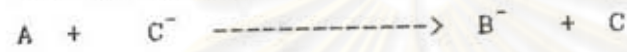
เกิดการแลกเปลี่ยนประจุ



เกิดปฏิกิริยา อ็อกซิเจน-โมเลกุล



เกิด ปฏิกิริยาการจับอิเล็กตรอน



เกิดปฏิกิริยาการจับอิเล็กตรอน และแตกตัว

2.3 ผลผลิตทางเคมีจากรังสี (Radiation Chemical Yield) ²⁰⁻²⁴

2.3.1 Ionic Yield หรือ Ion-pair Yield (M/N) ปกติใช้วัดค่า Radiation Chemical Yields ในสถานะก๊าซ แต่ก็หมายรวมถึงในสถานะของเหลวด้วย โดย M หมายถึง การเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมเลกุล N หมายถึงจำนวนอ็อกซิเจนที่เกิดขึ้นซึ่งหาค่าโดยตรงไม่ได้ต้องคำนวณจากค่า W ค่าเฉลี่ยของการสูญเสียพลังงานในการรวมคู่อ็อกซิเจนในของเหลว แต่ของอากาศ W มีค่า = 32.5 eV.

2.3.2 ค่า G^{30}

การใช้ค่า G สำหรับหาค่า yield นี้ Burton เป็นผู้เริ่มโดยการนิยามค่า G หมายถึงค่าทางเคมีใด ๆ ที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนพลังงานรังสีขนาด 100 eV. เช่น $G(H_2)$ หมายถึง ปริมาณสุทธิของโมเลกุล H_2 ที่เกิดขึ้นหลังดูดกลืนรังสีขนาด 100 eV. $G(CH_3)$ ปริมาณ Methyl radical ต่อ 100 eV. $G(\text{Cross-link})$ หมายถึงปริมาณ Crosslink ต่อ 100 eV. ค่า G ดังกล่าว สามารถสัมพันธ์กับค่า Ionic Yield โดยสมการ

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

เมื่อ $w(\text{eV.})$ หรือพลังงานเฉลี่ยในการเกิดคู่อ็อกซิเจนในวัสดุที่ถูกรังสี ถ้า ion yield หาจาก $W = 32.5 \text{ eV.}$ (ของก๊าซ)

$$G = \frac{3M}{N}$$

ตารางที่ 2.2 เป็นตารางแสดงค่า G ของผลผลิตโมเลกุลของน้ำ และ ไอ้ที่ได้จากรังสีต่างชนิดกัน

ตารางที่ 2.2

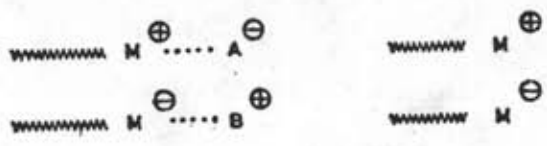
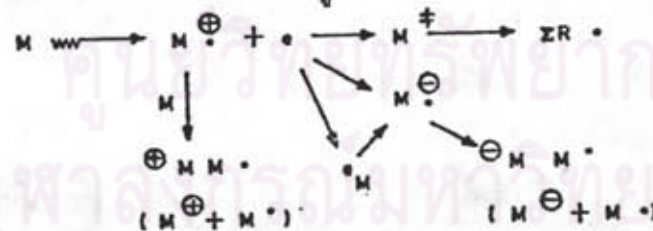
Radical and Molecular Product Yields in Irradiated Water and Water Vapor

Radiation	pH	G_{-H_2O}	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	$G_{e_{aq}^-}$	G_H	G_{OH}	G_{HO_2}
Water vapor x or γ -Rays, electrons		8.2	0.5	0	($G_{e^-} = 3.0$)	7.2	8.2	
Liquid water								
γ -Rays and fast electrons with energies in the range 0.1 to 20 MeV	0.46	4.45	0.40	0.78	0	3.65	2.90	0.008
	3-13	4.08	0.45	0.68	2.63	0.55	2.72	0.026
(D ₂ O solutions) ^e	1.3	4.32	0.32	0.66	3.67		3.00	
(D ₂ O solutions) ^f	4-13	4.12	0.36	0.66	2.96	0.43	2.84	
Tritium β -particles (E_{av} , 5.7 keV)	1	3.97	0.53	0.97	0	2.91	2.0	
32 MeV He ²⁺	~7	3.01	0.96	1.00	0.72	0.42	0.91	0.05
12 MeV He ²⁺	~7	2.84	1.11	1.08	0.42	0.27	0.54	0.07
Polonium α -particles (5.3 MeV)	0.46	3.62	1.57	1.45	0	0.60	0.50	0.11
¹⁰ B(n, α) ⁷ Li recoil nuclei	0.46	3.55	1.65	1.55	0	0.25	0.45	
Particle with infinitely high LET, extrapolated from results with accelerated ¹² C and ¹⁴ N ions	0.46	~2.9	~1.45	~1.45	0	0	0	

^e For D₂O, D should replace H where the latter appears in each of the column headings.

2.4 ผลของรังสีต่อ Monomer และปฏิกิริยา Polymerization²⁰⁻²⁴

เมื่อรังสีกระทบต่อระบบของ Monomer จะเกิดกลุ่มว่องไวปฏิกิริยา (Active Species) ต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิด ตามรูป 2.6²⁰ เช่นเกิดเรดิเคิล, อีออนบวก, อีออนลบ



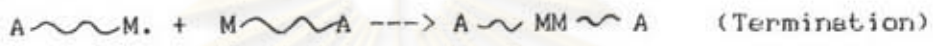
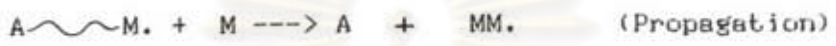
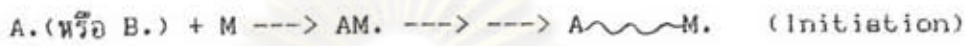
^e M Solvated electron

รูป 2.6 Primary process of radiation-induced polymerization.

015287

ในการเกิดปฏิกิริยา Polymerization จะเริ่มจากกลุ่มไวปฏิกิริยาเช่น กลุ่มเรดิคัล, อีออนเรดิคัล, อีออนบวก, อีออนลบ, โมเลกุลที่ถูกกระตุ้น เป็นต้น ซึ่งกลไกต่าง ๆ ที่จะตามมาจะขึ้นอยู่กับสถานะเงื่อนไขต่าง ๆ เช่น สถานะของระบบ, ธรรมชาติของ Monomer อุณหภูมิของการ Polymerization และผลจากตัวที่ผสมเข้าไป โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยา Polymerization โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งอย่างหยาบ ๆ จะมีสองพวกคือ กลไกแบบ radical และกลไกแบบ การเหนี่ยวนำโดยคู่อีออน

กลไกแบบ radical เริ่มจาก $A-B \rightarrow A \cdot + B \cdot$ (Radical Polymerization)



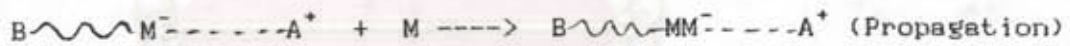
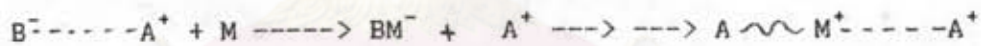
กลไกแบบการเหนี่ยวนำจากคู่อีออน เริ่มจาก



กรณี Cationic Polymerization



กรณี Anionic Polymerization



จากระบบดังกล่าวมานี้ถ้าเทียบกับปฏิกิริยาที่ได้จากการเหนี่ยวนำด้วยรังสีไอโอไนซ์จะ

มีลักษณะเฉพาะ สามประการ²⁰ คือ

- (I) จะเกิดปรากฏการณ์ร่วมจาก Radical และ Ionic
- (II) ขั้นตอนการดำเนินไป (Propagation) จะเกิดจาก Free Ions
- (III) Ion Radical จะเป็นส่วนช่วยปฏิกิริยา ขั้นตอน Propagation

อย่างไรก็ตามกลไกการเกิด Polymization จากรังสีแบบ Ionic เป็นกลุ่มที่น่าสนใจมากกว่าแต่พบว่ากลุ่ม Ionic ว่องไวเหล่านี้จะถูกขจัดไปอย่างรวดเร็วถ้ามีปริมาณสิ่งแปลกปลอมน้อย ๆ เช่น น้ำ ฉะนั้นตั้งแต่ปี 1957 เป็นต้นมาจึงเบนความสนใจไปที่ กลุ่ม Free Radical

2.4.1 Polymerization ที่เกิดจากกลไก Free Radical²⁰⁻²⁴

2.4.1.1 Polymerization แบบ Bulk เป็นเทคนิคแบบ

หนึ่งของการทำโพลีเมโรเซชัน ซึ่งระบบมีเพียงโมโนเมอร์หรือคู่มอโนเมอร์เท่านั้น กลไกของปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

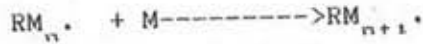
ขั้น Initiation



อัตราการเกิดริยา $= R_i$

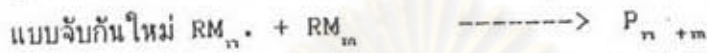
$$R_i = K_c (RM_n)^2 \text{ ในสภาพเสถียร}$$

ขั้น Propagation



อัตราการเกิดริยา $R_p = K_p (RM_n.) (M.)$

ขั้น Termination แบ่งเป็น 2 พวก



$$\text{อัตราการเกิดริยา } R_t = K_t + (RM_n.)^2$$

ขั้น Propagation จะกำหนดอัตราการเกิดริยา

$$\text{อัตราการรวมการเกิดริยา } R = R_p = K_p (RM_n.) (M) = K_p \cdot K_t^{-1/2} \cdot R_i^{1/2} (M)$$

$$\text{ในกรณีแบบพอลดี } R_i = M_i (M)$$

เมื่อ (M) อัตราการผลิต Free Radicals ใน Monomer คิดเป็น $\text{Mole.litre}^{-1} \cdot \text{dose}^{-1}$

1 คือ อัตรา dose ที่ให้กับระบบ

รูป 2.7 คือความสัมพันธ์ระหว่าง dose rate กับ การเกิดโพลิเมอไรเซชัน

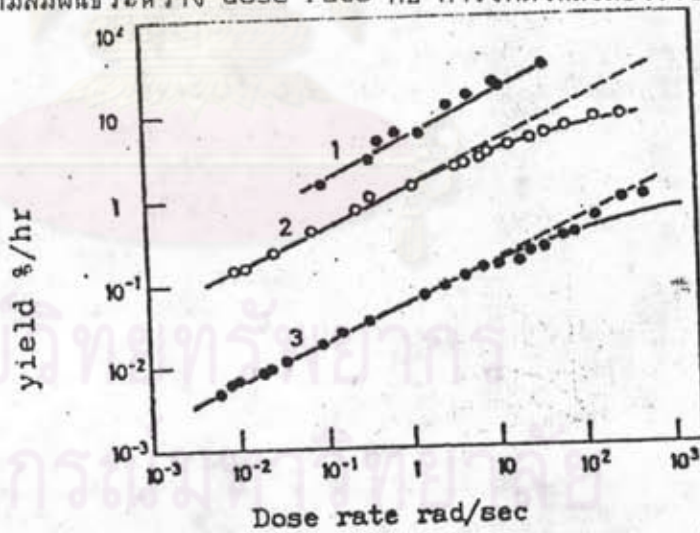


Fig. 2 Polymerization rate as a function of dose rate, 20°C

1. Vinyl acetate
2. MMA
3. Styrene

รูป 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง dose rate กับ การเกิดโพลิเมอไรเซชัน

2.4.1.2 Polymerization แบบสารละลาย ²²⁻²⁴ ในระบบจะเห็นว่า

ทั้ง Monomer และสารละลาย จะเป็นตัวเริ่มต้นในขั้นเริ่มปฏิกิริยา



อัตราปฏิกิริยาในขั้นเริ่มต้นจะเป็น $R_i = I (\phi_M [M] + \phi_S [S])$

เมื่อแทนในสมการแบบบัลค์ (4) จะได้อัตราปฏิกิริยาของทั้งหมดเป็น

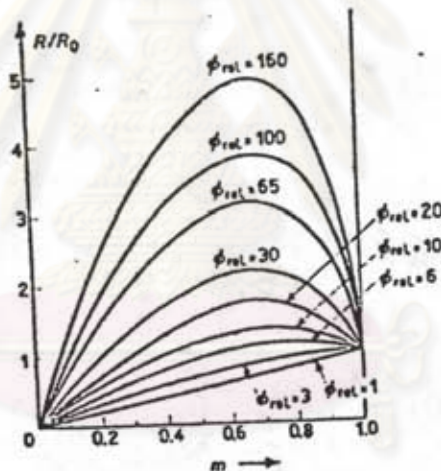
$$R = k_p k_t^{-1/2} I^{1/2} (\phi_M [M] + \phi_S [S])^{1/2} [M]$$

เมื่อระบุความเข้มข้นในหน่วยเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์เป็น m และได้ v_m และ v_s เป็น Molar Volumes ของ Monomer และสารละลายจะสามารถหาอัตราส่วน R/R_0 ได้เป็น

$$R/R_0 = \left(\frac{1}{m + (1-m)(v_s/v_m)} \right)^{3/2} \left(1 + \phi_{rel} \frac{1-m}{m} \right)^{1/2} m^{3/2}$$

$$\phi_{rel} = \phi_S / \phi_M$$

ถ้า Plot R/R_0 เป็นฟังก์ชันของเศษส่วนโมล m จะได้ตามรูปที่ 2.8



Theoretical plots of the relative rates of polymerization R/R_0 as a function of the mole fraction of monomer based on equation (2). The curves pertain to the values of ϕ_{rel} shown in the figure.

รูปที่ 2.8

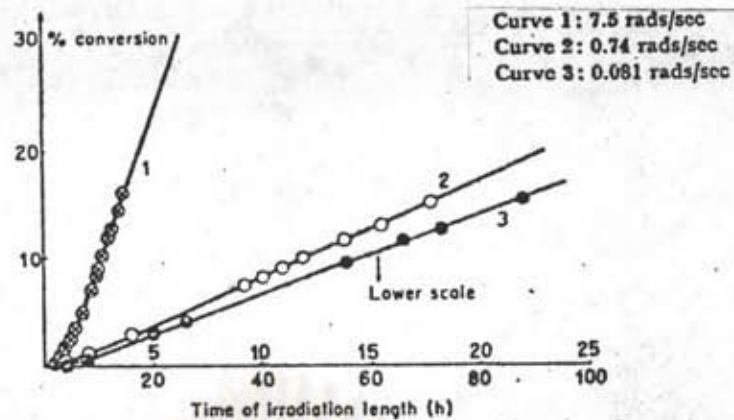
ถ้า ϕ_{rel} มากกว่า 6 จะแสดงให้เห็นว่าอัตราปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรซ์แบบสารละลายนี้จะสูงกว่าแบบบัลค์

2.4.1.3 Polymerization ในระบบเนื้อผสม จากโพลิเมอร์ในระบบแบบบัลค์ที่ไม่ละลายในโมโนเมอร์จะแยกต่อ เป็นเนื้อละเอียดเล็ก ๆ ทำให้เกิดเป็นเนื้อผสมสองตามรูป 2.9 แสดงให้เห็นว่าอัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเทียบกับเวลา

2.5 ผลของรังสีต่อ Polymer ที่เกิดการ Crosslinking ขึ้น ^{20-22, 28-29}

เมื่อสายโพลิเมอร์ถูกรังสีไอโอไนซ์จะเกิดผลขึ้นสองอย่างคือ การเกิดสภาพสายโซ่โพลิเมอร์เกาะกัน (Crosslinking) การเกิดสภาพการขาดออกของสายโซ่โพลิเมอร์

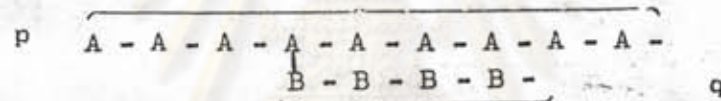
(Degradation) ในการเกิด Crosslinking เกิดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลและเกิด



รูป 2.9 Conversion curves of the polymerization of acrylonitrile initiated with gamma-rays at 20°C with the following dose-rates:

ว่างแหหลายมิติขึ้นแต่ในการเกิด degradation น้ำหนักโมเลกุลจะลดลงโอกาสในการเกิดสภาวะแต่ละอย่างนั้นแยกกัน ซึ่งไม่มีกฎตายตัว แต่อย่างไรก็ตามพอจะแยกกลุ่มของโพลีเมอร์เป็นสองกลุ่มตามตารางที่ 2.3 จากตารางจะเห็นว่าโพลีเมอร์กลุ่ม I จะเกิด Crosslinked โดยรังสี และโพลีเมอร์ในกลุ่มที่ II จะเป็นพวกที่เกิด Degradation เป็นโมเลกุลเล็ก

โครงสร้างเกิด Crosslinked Polymer - $A_p - A_q$ - แสดงด้วยโครงสร้างต่อไปนี้



เมื่อ A_p และ A_q คือสายโพลีเมอร์เดิมโดยได้ p , q คือ ความหนาแน่นของโพลีเมอร์²³⁻²⁴ ปกติตำแหน่งของ Crosslinkings จะปรากฏในลักษณะสุม และผลทางน้ำหนักโมเลกุลและการละลาย , ค่าการยืดหยุ่น , ค่าการบวมตัว จะสามารถบ่งชี้ถึงจำนวน การเกิด Crosslinks ต่อโมเลกุล

จำนวนการเกิด crosslinks ต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนจะหมายถึงค่าดัชนีที่บ่งชี้การเกิด crosslinks แทนด้วย γ

จำนวนการเกิด crosslinks ต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักหมายถึงสมประสิทธิการเกิด crosslinks แทนด้วย δ

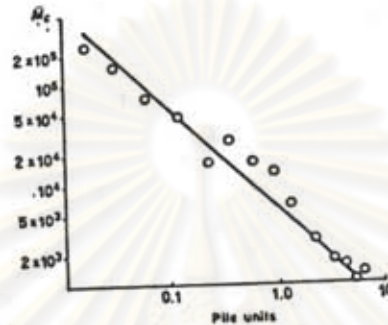
เมื่อ Polymers กลุ่ม I ถูกรังสีไอโอไนซ์ ทั้ง γ และ δ จะมีค่าสูงขึ้นและเกิดการเกิดโครงข่ายขึ้น ณ. จุดที่สภาวะโครงข่ายเริ่มเกิดการไม่ละลายเป็นครั้งแรกเรียกว่าจุดเจล (gel point)²⁴ และปริมาณรังสีที่มีขนาดทำให้เกิดจุดเจล เรียกว่า เจลโดส (gelling dose) แทนด้วย R_{gel} ถ้าในสภาวะที่โครงข่ายบางส่วนเกิดสภาพเจลโดส (gelling does) แทนด้วย R_{gel} ถ้าในสภาวะที่โครงข่ายบางส่วนเกิดสภาพเจลแล้วแต่ยังมีบางส่วนยังสามารถละลายได้ จะเรียกว่าโซล (sol)

ตารางที่ 2.3 Radiation effects on various polymers

Group I Cross-linking polymer	Group II Degrading polymers
<p>Polyethylene</p> $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	
<p>Polypropylene</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$	<p>Polyisobutylene</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$
<p>Polystyrene</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & \end{array}$	<p>Poly-methylstyrene</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & \end{array}$
<p>Polyacrylates</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{COOR} & & \text{COOR} & \end{array}$	<p>Polymethacrylates</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{COOR} & & \text{COOR} & \end{array}$
<p>Polyacrylamide</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{CONH}_2 & & \text{CONH}_2 & \end{array}$	<p>Polymethacrylamide</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{CONH}_2 & & \text{CONH}_2 & \end{array}$
<p>Polyvinyl chloride</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{Cl} & & \text{Cl} & \end{array}$	<p>Polyvinylidene chloride</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{Cl} & & \text{Cl} & \\ & & & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---} \\ & & & & \\ & \text{Cl} & & \text{Cl} & \end{array}$
<p>Polyamides Polyesters Polyvinylpyrrolidone Natural rubber Polysiloxanes Polyvinyl alcohol Polyacroleine</p>	<p>Cellulose and derivatives* Polytetrafluoroethylene Polytrifluorochloroethylene</p>

ในกลุ่มยาง Polyisoprene และ Polybutadiene เมื่อเกิดสภาพการ crosslinks จะมีสถานะหลายอย่างเกิดขึ้นพร้อมกัน

ค่า G ของ Cross-linking $G (Cl)$ จากการศึกษาของการเกิด Crosslink โดยใช้ทฤษฎีของ Flory และ Rehner ทำให้ทราบค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่าง Crosslinking (\bar{M}_c) โดย \bar{M}_c จะลดลงเมื่อ dose สูงขึ้นซึ่งจะแสดงว่า การเกิด Crosslinking สูงขึ้นตาม dose ของรังสี ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ตามรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10

Influence of the dose of reactor radiation on the average molecular weight between cross-links \bar{M}_c for smoked sheets of natural rubber (120).

อิทธิพลของ additive^{20.2b} พบว่าสารละลายชนิดนี้มีผลต่อการเกิด Crosslink ด้วยรังสีเช่น Sulphur เป็นสาร Vulcanizing ในระบบความร้อนแต่เป็นตัวหน่วงในระบบรังสี สาร Tetramethylthiuram disulphide มีพฤติกรรมเป็นตัวยับยั้ง (Inhibitor) การเกิด Crosslink กลุ่ม ZnO , carbon black มีสภาพเป็นตัวช่วย (Promoting) สำหรับยางธรรมชาติ และ Polybutadiene

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย