

โพลีเมอไรเซชันด้วยรังสีแกมมา

3.1 ต้นกำเนิดรังสีแกมมา [14]

รังสีแกมมาจัดเป็นรังสีที่ก่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนโดยทางอ้อม (indirectly ionizing radiation) ในโรงงานฉายรังสีแกมมาเชิงการค้าจะใช้รังสีแกมมาจาก Co-60 เนื่องจากมีราคาถูก เมื่อเทียบกับไอโซโทปอื่น ๆ ที่แผ่รังสีชนิดเดียวกัน และมีครึ่งชีวิตที่พอเหมาะ คือ 5.25 ปี Co-60 มีความคงทนภายใต้สภาพแวดล้อมที่มีปริมาณรังสีสูงและสามารถใช้งานได้แม้กระทั่งในอุณหภูมิสูงถึง 1000°C Co-60 ให้รังสีแกมมา 2 โฟตอนต่อการสลายตัวหนึ่งนิวเคลียส โดยพลังงานโฟตอนทั้งสองเท่ากับ 1.17 MeV และ 1.33 MeV ตามลำดับ หรือคิดเฉลี่ยให้พลังงานโฟตอน 2.5 MeV ต่อการสลายตัวหนึ่งครั้ง ในกระบวนการฉายรังสีทางอุตสาหกรรมจะใช้ต้นกำเนิด Co-60 ที่ให้ความแรงรังสีระดับหมื่นหรือแสนคูรี ลักษณะของต้นกำเนิดอาจเป็นแท่งทรงกระบอก เป็นแผ่น เป็นเม็ดบรรจุในท่อเหล็กกล้าไร้สนิมหรือแบบอื่น ๆ ตามแต่ความสะดวกและความประสงค์ของผู้ใช้ กล่าวโดยสรุปความเหมาะสมของการใช้ Co-60 ในอุตสาหกรรมได้แก่การให้รังสีแกมมาที่มีอำนาจทะลุทะลวงสูง (43.2 cm ต่อ 1 MeV) ฉายรังสีได้อย่างต่อเนื่อง เสื่อมสภาพได้ช้าและไม่จำเป็นต้องเปลี่ยนเสริมต้นกำเนิดบ่อยครั้ง

3.2 ผลของรังสีแกมมาต่อไม้ [1]

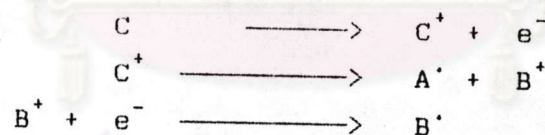
3.2.1 เติโอลิซิสของเซลลูโลส เมื่อเซลลูโลสได้รับรังสีแกมมาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลายประการ ปฏิกิริยาที่สำคัญคือการแตกหักของโซ่โมเลกุล และขณะเดียวกันก็สามารถเกิดครอสลิงค์ (cross-linking) และเอนด์ลิงค์ (end-linking) ถ้าเซลลูโลสบริสุทธิ์ได้รับปริมาณรังสีน้อยประมาณ 0.1 kGy โซ่โมเลกุลจะเริ่มแตกหัก แต่โดยทั่วไปการแตกหักดังกล่าวจะปรากฏชัดเมื่อได้รับรังสีอันดับ 10 kGy ขึ้นไป เซลลูโลสที่ผ่านการฉายรังสีแล้วจะถูกไฮโดรลิซิสด้วยกรดง่ายกว่าสารตั้งต้น ถ้าการฉายรังสีอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีออกซิเจนก็จะเกิดหมู่ = CO หรือ -COOH รวมทั้งเกิดก๊าซ CO, CO₂, H₂, และ O₂ ก๊าซ CO อาจเกิดจากการเสื่อมสลายในช่วงต่อมาของหมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตน CO₂ เกิดมาจากหมู่คาร์โบซิล ส่วน H₂ และ O₂ เกิดจากการแตกตัวของหมู่อัลกอฮอล์

กระบวนการเรดิโอลิซิสของเซลลูโลสมีโอกาสร่างโครงข่าย (network) ขึ้นใหม่ โดยอาศัยปฏิกิริยาครอสลิงค์ของเรดิคัลอิสระ (free radical) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ เรดิคัลอิสระจะปรากฏเมื่อเซลลูโลสได้รับปริมาณรังสีช่วง 10 kGy

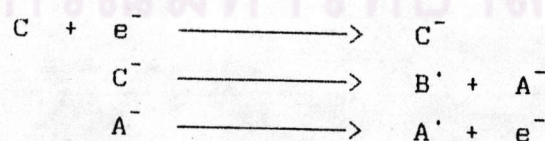
3.2.2 เเรดิโกลิซิสของไม้ ลิกนินซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญส่วนหนึ่งในเซลล์ ไม้มีคุณสมบัติทนทานต่อการถูกทำลายจากรังสีแกมมาได้มากกว่าเซลลูโลส ทั้งนี้เนื่องมาจาก โครงสร้างของลิกนินมีวงแหวนแอโรแมติกประกอบอยู่ในโมเลกุล ระบบวงแหวนแอโรแมติก จะดูดกลืนรังสีแล้วกระจายพลังงานไปทั่วทั้งโมเลกุลหรือบางส่วนของโมเลกุล ผลกระทบ ที่ได้จากรังสีจึงน้อยกว่ากรณีของหมู่ไฮดรอกซิลที่ไวต่อรังสีแต่อยู่อย่างโดดเดี่ยวโดยไม่สามารถ กระจายพลังงานออกไป ความสามารถในการกระจายพลังงานของลิกนินส่งผลช่วยป้องกันการ ทำลายของรังสีต่อเซลลูโลสในผนังเซลล์ของไม้ โดยลำพังลิกนินบริสุทธิ์จะเสื่อมสภาพ ด้วยรังสีก็ต่อเมื่อได้รับปริมาณรังสีสูงถึง 1 MGy ดังนั้นหากไม้ได้รับปริมาณรังสีสูงเกินขีด จากัดนี้ ไม้จะเสื่อมคุณภาพและความแข็งแรงของไม้จะลดลงอย่างมาก ในกระบวนการโพลี- เมอไรเซชันโดยทั่วไปจะใช้ปริมาณรังสีช่วง 1-10 kGy จึงแทบไม่มีผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและความแข็งแรงโดยลำพังของไม้ แต่ถ้าปริมาณรังสีสูงถึงระดับ 100 kGy - 1000 kGy ก็จะสามารถทำลายความแข็งแรงของโพลีเมอร์ เช่น PMMA ซึ่งนิยมใช้ในการ ผลิตไม้อัดพลาสติก

3.3 โพลีเมอไรเซชันด้วยรังสีแกมมา

3.3.1 โพลีเมอไรเซชันของ MMA เมื่อสารประกอบอินทรีย์ได้รับการฉาย รังสีแกมมาหรือรังสีไอออไนซิง (ionizing radiation) อื่น ๆ โมเลกุลของสารจะถูก กระทบทำให้แตกตัวเป็นไอออนและเรดิคัลอิสระดังต่อไปนี้ [15]



อิเล็กตรอนที่หลุดจากอะตอมอาจเข้าร่วมกับสารตั้งต้นได้แอนไอออนซึ่งจะแตก ตัวต่อไปได้ เรดิคัลอิสระตามลำดับปฏิกิริยา



เรดิโกลิซิสของสารอินทรีย์พวกโอเลฟิน (olefin) จะเกิดแคตไอออนและ เรดิคัลอิสระ ซึ่งสิ่งเหล่านี้สามารถเริ่มก่อลูกโซ่โพลีเมอไรเซชัน กระบวนการโพลีเมอไร เซชันจะเป็นแบบไอออนิกหรือแบบเรดิคัลอิสระขึ้นกับธรรมชาติของโมโนเมอร์และเงื่อนไข ประกอบอื่น ๆ แต่ส่วนใหญ่จะเป็นโพลีเมอไรเซชันแบบเรดิคัลอิสระ (free-radical polymerization) เพราะไอออนจะเสถียรและเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ดีเฉพาะ ในสภาวะอุณหภูมิต่ำ ๆ เท่านั้น



โพลีเมอร์เซชันแบบเรดิคัลอิสระเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ โดยโมโนเมอร์จะเข้าไปต่อเติมที่ปลายโซ่ด้านไวปฏิกิริยา (active site) แล้วสร้างโซ่โมเลกุลที่มีปลายไวปฏิกิริยาขึ้นใหม่อีก ดังนั้นโมโนเมอร์จำนวนมากจะถูกใช้ไปที่ปลายด้านไวปฏิกิริยาของโซ่ดังกล่าว ปฏิกิริยาโพลีเมอร์เซชันแบบลูกโซ่ประกอบด้วยกระบวนการต่าง ๆ 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ [16]

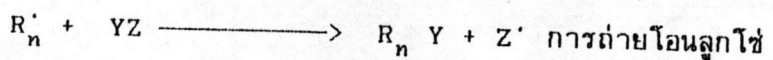
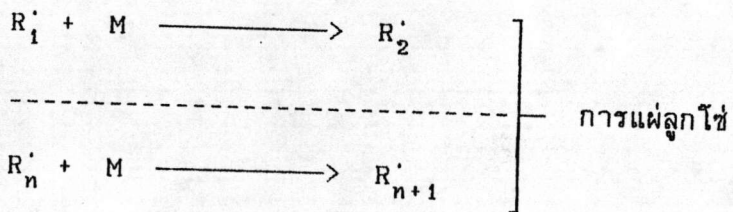
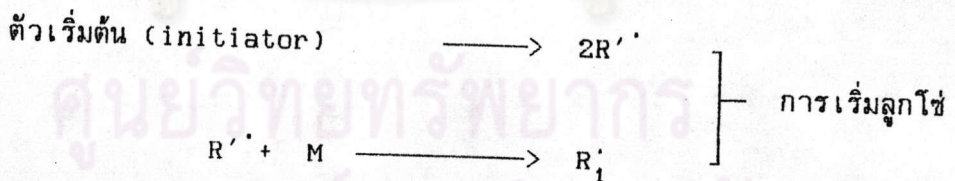
ก. การเริ่มลูกโซ่ (chain initiation) เป็นกระบวนการกระตุ้นให้เกิดโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะไวต่อปฏิกิริยาหรือที่เรียกว่ากระบวนการสร้างแอกทีฟเซนเตอร์ (active center)

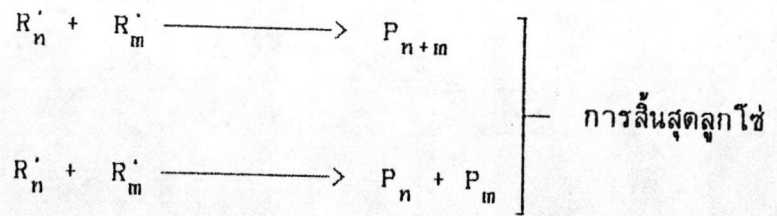
ข. การแผ่ลูกโซ่ (chain propagation) เป็นขั้นตอนการต่อเติมโมเลกุลของโมโนเมอร์เข้าที่ปลายโซ่โมเลกุลด้านไวปฏิกิริยาแล้วสร้างปลายโซ่ที่ไวปฏิกิริยาขึ้นอีก การต่อเติมโมโนเมอร์ในลักษณะนี้จะดำเนินอย่างต่อเนื่องทำให้โซ่โมเลกุลแผ่ยาวออกไปเรื่อย ๆ -

ค. การถ่ายโอนลูกโซ่ (chain transfer) เป็นกระบวนการถ่ายโอนปลายด้านไวปฏิกิริยาให้กับโมเลกุลอื่น โมเลกุลที่ถ่ายโอนด้านไวปฏิกิริยาไปแล้วจะไม่สามารถแผ่โซ่โมเลกุลให้ยาวขึ้นได้อีกต่อไป ส่วนโมเลกุลที่รับการถ่ายโอนด้านไวปฏิกิริยาเข้ามาก็จะเริ่มแผ่โซ่โมเลกุลสายใหม่ขึ้นอีก

ง. การสิ้นสุดลูกโซ่ (chain termination) เป็นปฏิกิริยาซึ่งทำให้ปลายโซ่โมเลกุลด้านไวปฏิกิริยาหมดฤทธิ์และจะไม่สร้างปลายโซ่ด้านไวปฏิกิริยาขึ้นอีก

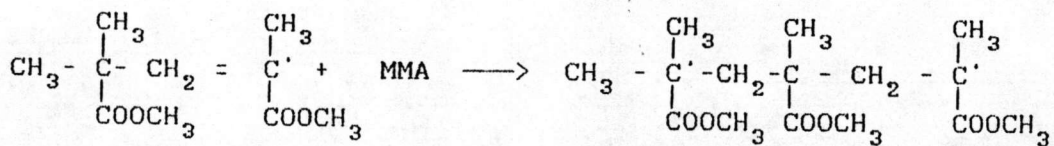
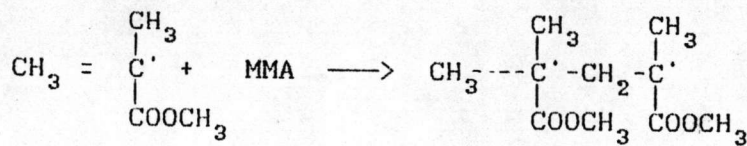
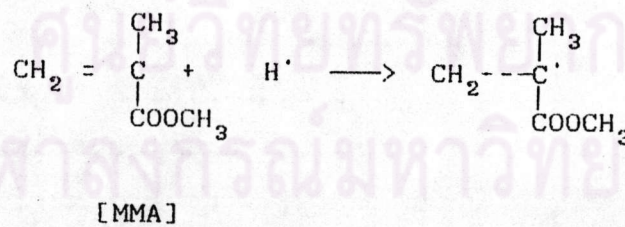
ลำดับขั้นตอนของปฏิกิริยาทั้งสี่ข้อดังกล่าวสรุปได้ดังสมการต่อไปนี้

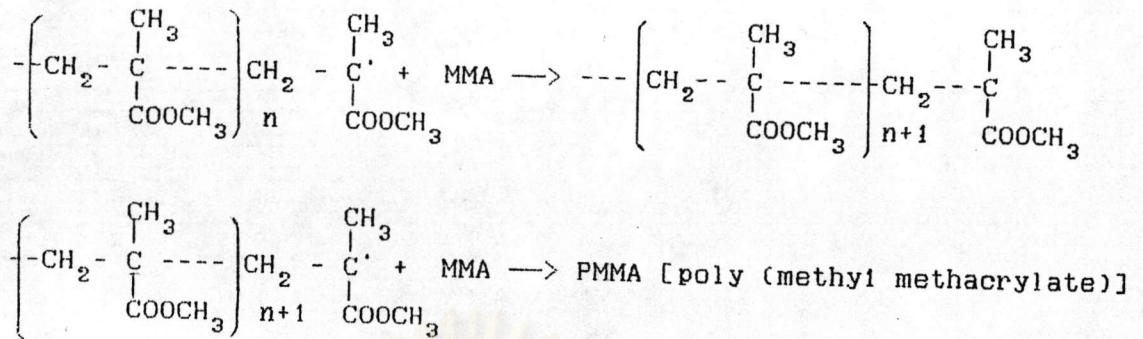




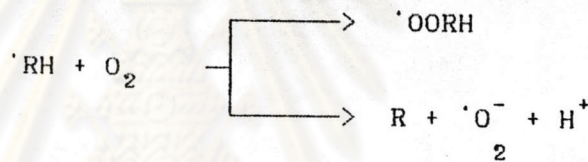
ในสมการกำหนดให้ M แทนโมเลกุลของโมโนเมอร์ R' เป็นแรดิคัลอิสระเริ่มต้นที่เกิดจากตัวเริ่มต้น ในการแผ่ฉายด้วยรังสีแกมมา R' สามารถเกิดได้โดยตรงจากโมโนเมอร์ที่ใช้หรือจากสารประกอบอื่น ๆ ที่อยู่ร่วมกัน R'_n เป็นโซ่โมเลกุลที่มีสภาวะเป็นแรดิคัลอิสระ โดยเกิดจากการต่อเติมโมโนเมอร์จำนวน n โมเลกุลเข้าด้วยกันและมีปลายหนึ่งเป็นด้านไวปฏิกิริยา YZ เป็นสารที่มีบทบาทในการรับถ่ายโอนด้านไวปฏิกิริยามาจากโซ่โมเลกุลอื่น ๆ สารนี้อาจเป็นได้ทั้งโมโนเมอร์ ตัวเริ่มต้น หรือโมเลกุลของโพลีเมอร์ และ P'_n เป็นโพลีเมอร์สุดท้ายที่ไม่ก่อลูกโซ่อีกต่อไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาโพลีเมไรเซชันด้วยรังสีขึ้นกับความเข้มข้นของรังสี ปริมาณและชนิดของโมโนเมอร์ที่ใช้ตลอดจนการควบคุมเงื่อนไขอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

สำหรับเมทิลเมทาคริเลต (MMA) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่นิยมใช้เป็นโมโนเมอร์ชนิดหนึ่งเมื่อถูกฉายรังสีแกมมาจะเกิดการระบวนการโพลีเมไรเซชันแบบลูกโซ่ โดยโมโนเมอร์และแรดิคัลอิสระจะต่อกันแบบหัวต่อหางเพิ่มความยาวของโซ่โมเลกุลขึ้นเรื่อย ๆ อิเล็กตรอนเดี่ยวของแรดิคัลอิสระจะไปสร้างพันธะ C-C ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของโมโนเมอร์ตามกลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ดังต่อไปนี้ [17]

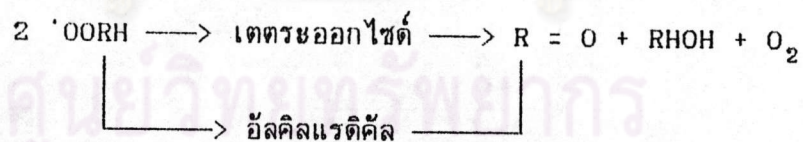




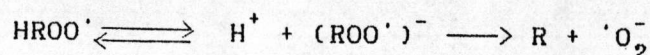
3.3.2. ปฏิกิริยาของอนุมูลเสรีกับออกซิเจน ออกซิเจนในอากาศทำปฏิกิริยากับอนุมูลเสรีได้เร็วมาก โดยเข้าร่วมตัวกับเรดิคัลอิสระแล้วกลายเป็นเปอร์ออกซีเรดิคัล (Peroxy radical) หรือรับอิเล็กตรอนเข้ามาแล้วกลายเป็นเปอร์ออกไซด์เรดิคัล, $\cdot\text{O}_2^-$, ดังสมการ



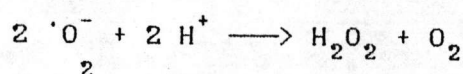
ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเร็วมาก ($k \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) เปอร์ออกซีเรดิคัลเหล่านี้จะเข้าทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกันเกิดเป็นสารประกอบขึ้นใหม่ เช่น



นอกจากนี้ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล, $\cdot\text{O}_2^-$, ที่เกิดจากปฏิกิริยา

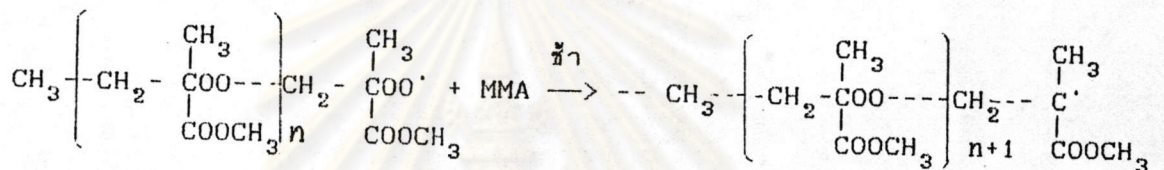
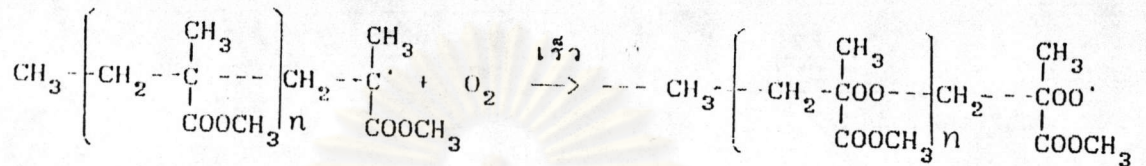


และที่เกิดมาจากออกซิเจนรับอิเล็กตรอนโดยตรง ยังทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังสมการ





ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันของ MMA ออกซิเจนที่มีเจือปนอยู่ในระบบจะเป็นตัว
หน่วงให้ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่เกิดช้าลง เพราะออกซิเจนที่เข้าไปเป็นโคโพลี-
เมอร์ (copolymer) กับเมทิลเมทาคริเลตจะสร้างเปอร์ออกซีแรดิคัล ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อ
ไปกับ MMA ได้ช้า ดังสมการต่อไปนี้ [16]



ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันของแรดิคัลอิสระ จึงต้องป้องกันไม่ให้
ออกซิเจนเข้ารบกวนในระบบ เพราะนอกจากจะหน่วงปฏิกิริยาให้ช้าลงแล้วยังเข้าไปเป็น
โคโพลีเมอร์ได้อีกด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย