

8
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

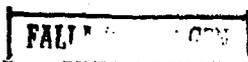
FACULTAD DE CIENCIAS

"Análisis del Comportamiento del Policloruro de
Vinilo Bajo Radiación con Protones
con la Técnica PIXE"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
Brosvel Elidio Domínguez Espinosa

MEXICO, D. F.

1992





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 1 : ANTECEDENTES.....	3
1.3 Efectos en polimeros.....	4
CAPITULO 2 : INTERACCION DE PROTONES CON MATERIA.....	6
2.1 Pérdida de energía por ionización.....	6
2.2 Alcance	11
2.2.1 Simulador TRIMM (1990).....	13
2.3 Interacción de protones con polimeros.....	15
2.3.1 Pérdida de masa.....	15
2.3.2 Rompimiento y entrecruzamiento de cadenas.....	25
2.4 Energía de enlace.....	26
2.5 Curva de energía potencial para moléculas.....	28
2.6 Energía de enlace para la molécula de PVC.....	30
CAPITULO 3 : PIXE.....	33
3.1 Aspectos fundamentales de PIXE	33
CAPITULO 4 : EQUIPO.....	46
4.1 Empastilladora.....	46
4.2 Dispositivo experimental.....	48
CAPITULO 5 : DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y CONCLUSIONES. 58	
5.1 Preparación de muestras.....	58
5.2 Irradiación de muestras.....	60
5.3 Resultados.....	61
5.4 Analisis.....	66
5.5 Conclusiones.....	71
<i>Conclusiones</i>	
REFERENCIAS.....	76

INTRODUCCION

El primer estudio de materiales por medio de iones retrodispersados fué realizado por Geiger y Marsden (1909), quienes explicaron los efectos valiéndose del modelo atómico de Rutherford (1911)[1]. En 1970 se empezaron a usar los aceleradores de baja energía (MeV) con el propósito de realizar análisis elementales por medio de la detección de los rayos-x [2]. En la actualidad existen varias técnicas para hacer estudios de análisis de superficies. Una de ellas es comunmente conocida como PIXE. Esta técnica ha tenido un amplio desarrollo y una gran aceptación por parte de los investigadores en las últimas dos décadas. Tal es su aceptación que se utiliza en diferentes ramas científicas, tales como biología, física, medicina, ciencia de materiales, etc. [2]. El interés por el estudio de los polímeros bajo radiación se da a partir de 1952 [3]. De esta fecha en adelante se ha incrementado el número de estudios debido a los fenómenos físicos y químicos interesantes que presentan estos materiales [4]. Los efectos debidos a la radiación dependen del polímero que se trate, observándose un comportamiento diferente para cada polímero, así como del tipo de radiación que se este utilizando. Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples; a esta repetición de pequeñas unidades se le conoce comunmente como cadena. Algunos de los efectos que se han observado son: entrecruzamiento y rompimiento de cadenas, polimerización, pérdida de masa [4]. En particular el policloruro de vinilo (PVC) y otros compuestos orgánicos pierden masa al estar sometidos a irradiación con electrones [12]. El estudio de los polímeros bajo radiación ionizante, así como otros tipos de radiación, ha proporcionado valiosa información del comportamiento de la materia a nivel molecular [3], y debido a que el polímero sufre modificaciones en su estructura, la

aplicación tecnológica que puedan traer estos estudios puede ser de gran importancia para la industria de los polímeros, materiales que forman parte de nuestra vida.

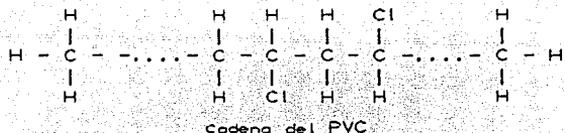
El presente trabajo de tesis está basado en los resultados del análisis que se obtuvieron al irradiar con protones el policloruro de vinilo (PVC) por medio de la técnica PIXE. La idea fundamental fue comprobar la reproducibilidad con respecto a la pérdida de masa publicado por J. Rickards y E. Zironi [4] del Instituto de Física de la UNAM. La reproducibilidad se comprobó satisfactoriamente en el presente trabajo. Se utilizaron cuatro tipos diferentes de PVC (bajo, medio, alto y muy alto peso molecular). El estudio está enfocado principalmente a tratar de comprender los mecanismos con que se realiza la pérdida de masa a nivel molecular. Para esto este trabajo discute algunos resultados previos obtenidos por otros investigadores. Después se presenta un estudio del comportamiento de la materia al ser irradiada con protones. A continuación se describen los fundamentos teóricos y experimentales en que se sustenta PIXE y por último se presenta el desarrollo experimental así como los resultados obtenidos y las conclusiones a las que se han llegado para explicar el comportamiento del PVC bajo radiación con protones.

ANTECEDENTES

El término polímero se refiere, en su sentido más amplio, a las grandes moléculas formadas por la adición consecutiva de muchas unidades moleculares, adición que se realiza a través del enlace covalente. La unidad repetitiva del polímero es casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero [5].

En muchos polímeros, las unidades fundamentales no son todas iguales, sino que están formadas por dos o más clases de moléculas similares. Tales sustancias se llaman copolímeros, para distinguirlos de los homopolímeros, que son los que tienen una sola clase de unidades fundamentales.

Por ejemplo, para el caso del policloruro de vinilo (PVC) su unidad repetitiva es $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ y a partir de esta unidad se forma lo que se conoce como cadena del polímero PVC y la cual se esquematiza como



El monómero del PVC es el cloruro de vinilo, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, es decir



el cual vendría siendo el material de partida del PVC.

La longitud de la cadena del polímero está especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. A esto se le llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva multiplicada por el grado

de polimerización. Utilizando el PVC como ejemplo, un polímero de grado de polimerización 1000 tiene un peso molecular de $62.5 \times 1000 = 62,500$.

Las cadenas de los polímeros pueden ser lineales como en el caso del PVC, o ramificadas (interconectadas) lo que da lugar a retículos tridimensionales.

El estudio de los polímeros bajo radiación ionizante ha contribuido a entender algunos procesos físicoquímicos de las moléculas, así como el comportamiento de los polímeros al encontrarse bajo los efectos de este tipo de radiación.

1.1 Efectos en polímeros

Charlesby (1952) [3], inicia el estudio de los polímeros bajo radiación ionizante. Los resultados obtenidos abrieron un nuevo campo de estudio en la ciencia de los polímeros. Dependiendo del tipo de radiación utilizado, se han encontrado fenómenos tales como: entrecruzamiento y rompimiento de cadenas, polimerización, pérdida de masa, etc. [3,4,7 - 13].

Chapiro, Charlesby y Pinner en 1957 [7], inician el estudio de modificación de polímeros por efectos de la radiación. Las fuentes utilizadas por ellos fueron radioisótopos, principalmente ^{60}Co . En la actualidad existe una gran cantidad de estudios al respecto [3,7,11].

Los fenómenos de rompimiento y entrecruzamiento de cadenas han sido observados y analizados por varios investigadores, entre ellos Charlesby [3], Nikitina [8], Venkatesan [9].

Las técnicas como RBS (Retrodispersión de Rutherford), AES (Espectroscopía de electrones Auger), PIXE (Emisión de Rayos-X Inducidos por Protones), etc., casi no se han aplicado a polímeros, pero han permitido conocer el comportamiento de algunos polímeros bajo altas dosis de radiación ionizante. Cada una de estas técnicas ha servido

como complemento a las otras más tradicionales en el estudio de los polímeros.

La pérdida de masa en polímeros bajo radiación ionizante ha sido demostrada con técnicas de microscopía electrónica, entre otros, por Lindberg et al [12], con protones a altas energías por Themner et al [11], y con protones a bajas energías por Rickards y Zironi [4], quienes emplearon protones con energías entre 250 y 750 keV en la irradiación de muestras de PVC haciendo uso de la técnica PIXE. Ellos encontraron que el PVC pierde masa en forma de ácido clorhídrico (HCl) y presentan además un modelo matemático que se ajusta a la pérdida de masa en función de la fluencia con funciones exponenciales, utilizando el concepto de pérdida media de masa, en analogía con la vida media de los materiales radiactivos. Con el fin de comprobar estos resultados, para la realización de este trabajo se usaron protones a 750 keV de energía, persiguiendo el objetivo de explicar los fenómenos que suceden a nivel molecular durante la pérdida de masa, ya que dicho mecanismo aun no está totalmente comprendido.

INTERACCION DE PROTONES CON MATERIA

El estudio de irradiación de polímeros con protones, requiere conocimientos sobre los efectos de la interacción de radiación con la materia en general. Cuando una partícula cargada con cierta energía inicial E_0 penetra un sólido, pierde energía a lo largo de su trayectoria debido a colisiones sucesivas con partículas del material. Recorre una cierta distancia dentro del mismo hasta quedar en reposo; a esta distancia se le conoce como alcance (range) de la partícula.

A continuación se analizan los conceptos de pérdida de energía y alcance. Para un tratamiento general consultar C. Lehmann [25].

2.1 Pérdida de energía y poder de frenamiento

Al interaccionar con materia las partículas cargadas pierden energía durante su trayectoria dentro de la misma debido a la interacción con las partículas constituyentes del material. La pérdida de energía es debida principalmente a las colisiones inelásticas entre las partículas incidentes y las pertenecientes al material. A esta pérdida de energía se le conoce como poder de frenamiento. Se considera que los protones siguen una línea recta dentro del material ya que son 1836 veces más pesados que los electrones, lo que provoca una pequeña pérdida de energía cinética de los protones durante la interacción [3]. La figura 2.1 muestra un esquema de pérdida de energía del protón al atravesar un material de espesor dx . La energía inicial del protón es E y después de atravesar el material es $E-dE$, siendo dE la energía perdida por el protón durante la interacción con los átomos del material.

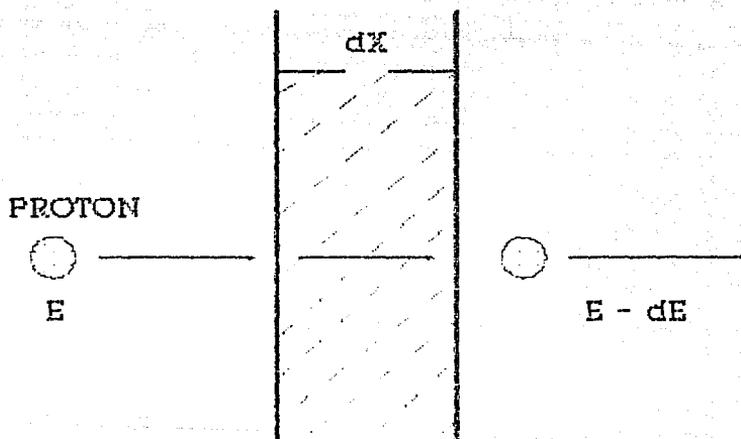


Fig. 2.1. Pérdida de energía de un protón al atravesar un material de espesor dx .

Para el caso en que la trayectoria de el proyectil sea una línea recta, el poder de frenamiento se puede escribir como

no necesariamente

$$-\frac{dE}{dx} = n \int T \sigma(T; E) dT$$

donde n es la densidad atómica del material y σ es la sección eficaz de dispersión. Las unidades del poder de frenamiento son Mev/cm, kev/cm, etc.

A la cantidad

$$S(E) = -\frac{1}{n} \frac{dE}{dx} = \int T \sigma(T; E) dT$$

se le conoce como sección eficaz de frenamiento, cuyas unidades son Mev cm², kev cm², etc.

El poder de frenamiento es función de la energía del proyectil. A altas energías predominan las colisiones electrónicas (frenamiento electrónico) y a bajas energías de las partículas incidentes predominan las colisiones nucleares (frenamiento nuclear). En el caso de los protones se considera que siguen una trayectoria recta dentro de el material y su poder de frenamiento total es

no necesariamente

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_T = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n$$

El protón pierde energía principalmente al ionizar y excitar a los átomos del sólido. De los dos efectos de pérdida de energía el principal es el debido a la ionización [3,14]. La pérdida de energía por procesos nucleares realmente es demasiado pequeña para el caso de protones a 750 kev en PVC como muestra la figura 2.2, gráfica que corresponde al poder de frenamiento en función de la energía para el protón al interactuar con átomos del policloruro de vinilo. Se observa que la pérdida de energía debida a procesos electrónicos es la que predomina, por lo que en

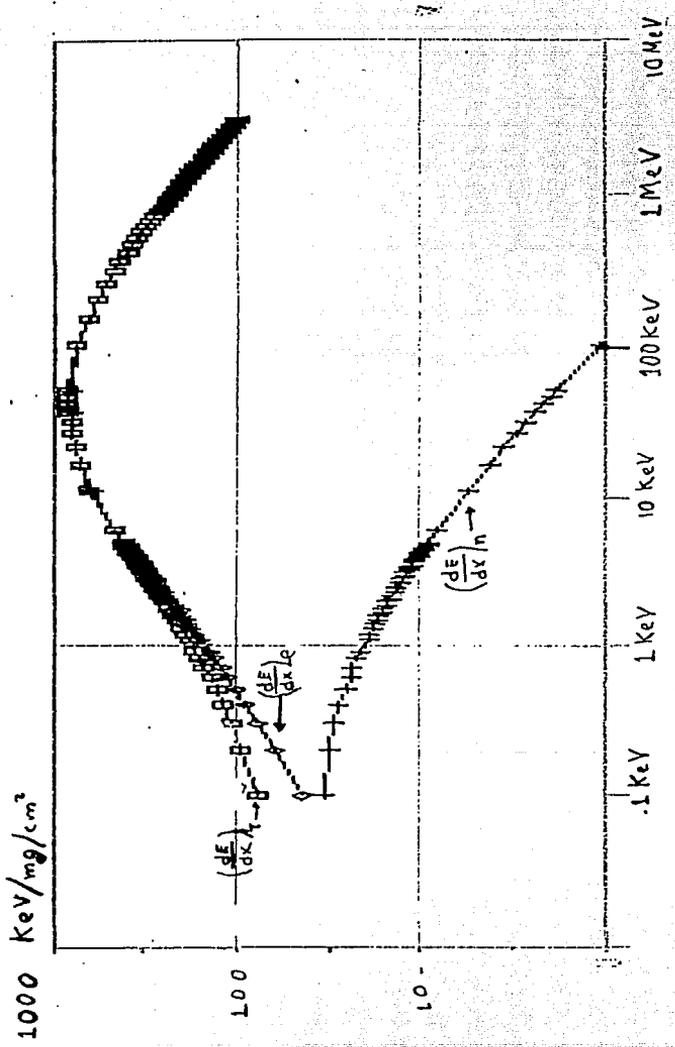


Fig. 2.2 Poder de frenamiento en función de la energía (750 KeV) del protón en PVC. Se observa que el poder de frenamiento nuclear $(-dE/dx)_n$ es despreciable en relación al poder de frenamiento electrónico $(-dE/dx)_e$. Se muestra también el poder de frenamiento total $(-dE/dx)$.

este trabajo no se considera la pérdida de energía por procesos nucleares.

El protón tiene una carga $Z_1 e$ que al interactuar con el electrón atómico por medio de el potencial de Coulomb, se describe su dispersión haciendo uso de la dispersión de Rutherford.

El poder de frenamiento electrónico es

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = (Z_1 z_1)^2 \int_{\hat{I}}^{T_m} 2\pi \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \frac{dT}{T^2}$$

donde $T_m = 4 m_1 m_e E / (m_1 + m_2)^2 \approx 4 m_e E / m_1 = 2 m_e v_1^2$ es la máxima energía que transfiere el protón durante la colisión. \hat{I} es la energía de ionización promedio (energía de enlace de un átomo) de los electrones atómicos, y la sección eficaz de dispersión esta determinada por

$$\sigma = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{m_e v_1^2 T}$$

por lo tanto

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = (Z_1 z_1)^2 2\pi \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\hat{I}} \right)$$

que se puede escribir como

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} n_2 B$$

ecuación que representa una aproximación para la pérdida de energía y donde n_2 es la densidad atómica del material, A B se le conoce como número de frenamiento y está determinada por

$$B = \frac{1}{2} Z_2 \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\hat{I}} \right)$$

Una fórmula mas completa es la desarrollada por Bethe [14,24,25] y donde



$$B = Zz \left(\ln \frac{2mev^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right)$$

la cual tiene una corrección para velocidades relativistas y donde v es la velocidad de el protón, $\beta = v/c$ es la velocidad de el protón y m_e es la masa de el electrón en reposo, siendo en este caso I la energía media de excitación del átomo.

Si el material donde penetra el protón consta de diferentes elementos, el poder de frenamiento se define en función de los poderes de frenamiento de cada uno de los elementos. Para este caso se tiene

$$\left[-\frac{dE}{dx} \right]_{\text{molécula}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i A_i \left[-\frac{dE}{dx} \right]_i}{\sum_{i=1}^n N_i A_i}$$

Ref.

conocida como ley de Bragg y donde A_i es el peso atómico del elemento i , N_i es el número por moléculas de el elemento, siendo $i = 1, 2, \dots$

2.2 Alcance

Se define el alcance de protones en la materia, como la distancia recorrida por un protón con cierta energía inicial, desde que penetra hasta un instante antes de quedar en reposo [3,25].

Debido a que los protones son mucho mas pesados que los electrones, se considera que la trayectoria que siguen es una línea recta dentro de la materia, por lo que el alcance se considera por la longitud de la trayectoria recorrida. A consecuencia de las fluctuaciones estadísticas en las colisiones individuales, el alcance de los protones con una misma energía inicial no siempre es igual. Esta variación en el alcance se conoce como esparcimiento y presenta una distribución de forma gaussiana (figura 2.3),

el alcance total en la longitud total de trayectoria



DE PARTICULAS

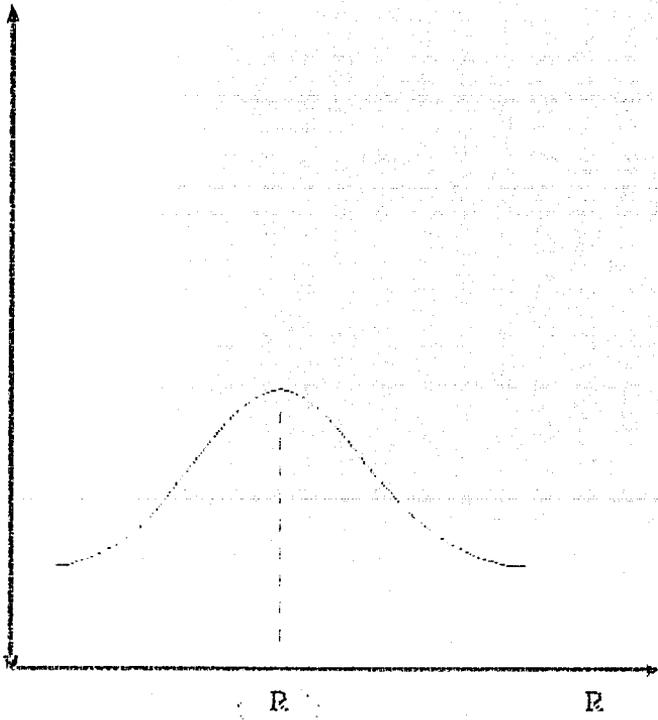


Fig. 2.3 Distribución del alcance lineal de los protones en la materia.

por lo que se puede definir un alcance promedio.

El alcance depende de la energía inicial del protón y está determinado por

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{-dE/dx}$$

La relación entre alcance, poder de frenamiento y sección eficaz de frenamiento es

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{-dE/dx} = \frac{1}{n} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}$$

2.2.1 Simulador TRIM (1990)

Retr. Jorge R.

El simulador TRIM, es un programa de computadora que simula muchos de los fenómenos que suceden cuando un ion atraviesa materia, entre ellos, el poder de frenamiento (stopping power) y el alcance (range) de protones en cualquier material, en particular el PVC. La simulación se realiza por medio del cálculo de Monte Carlo.

El simulador representa literalmente la historia de cada ion, es decir, el comportamiento del ion desde que entra en el material hasta que se detiene. En general los resultados obtenidos con el simulador TRIM concuerdan con los resultados experimentales.

La figura 2.4 representa el poder de frenamiento electrónico obtenido con TRIM para iones en PVC, observándose que al aumentar la energía el poder de frenamiento del material disminuye. Las unidades de la energía están dadas en keV y las del poder de frenamiento en keV/mg/cm².

d'que' nivel? y E?

Sólo porque E > E_{masi}. Se

a partir del valor de E por el cual $\frac{dE}{dx}$ "maximiza" ...

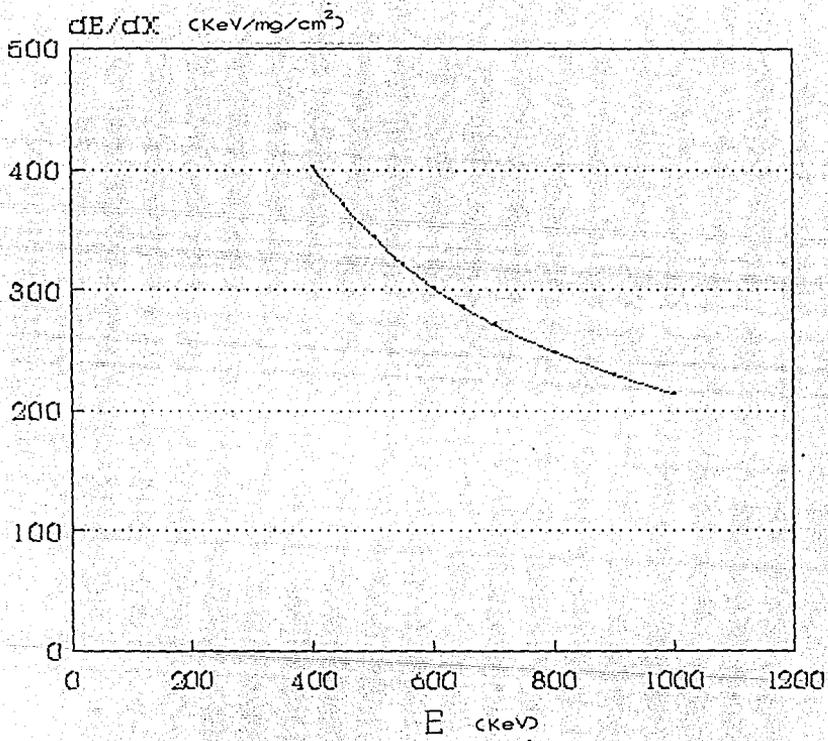


Fig. 2.4. Poder de frenamiento (TRIMM) para protones en PVC.

Energía?

La figura 2.5 muestra el alcance de protones en PVC obtenida con TRIM para una muestra de 30 μm de espesor.

Se observa que los protones con energía inicial de 750 keV tienen un alcance aproximado de 11 μm .

2.3 Interacción de protones con polímeros

Al aplicarse radiación ionizante (rayos- γ , electrones, rayos-x, partículas- α , protones, etc.) a los polímeros se han presentado diversos fenómenos tales como entrecruzamiento, rompimiento, polimerización, pérdida de masa, etc. [3,4,7,8,9,11,12,18]; así como cambios en sus propiedades físicas, por ejemplo, mecánicas [3,17].

2.3.1 Pérdida de masa

Uno de los efectos encontrados durante experimentos con el policloruro de vinilo (PVC) al ser irradiado con protones a bajas energías es el de pérdida de masa, del que se presentarán algunos resultados obtenidos por otros investigadores.

Thermer et al [11] irradiaron con fotones y protones diferentes materiales (tres polímeros, un gel y dos tipos de piel). La energía de los protones fue de 2.55 Mev y el espesor de las muestras irradiadas varió. Encontraron que todos los materiales que irradiaron perdieron masa. La figura 2.6 muestra los resultados que obtuvieron para una muestra de poliéster de 3.5 μm de espesor al ser irradiada con protones, en ella se muestra que el poliéster pierde masa en forma de hidrógeno durante la irradiación.

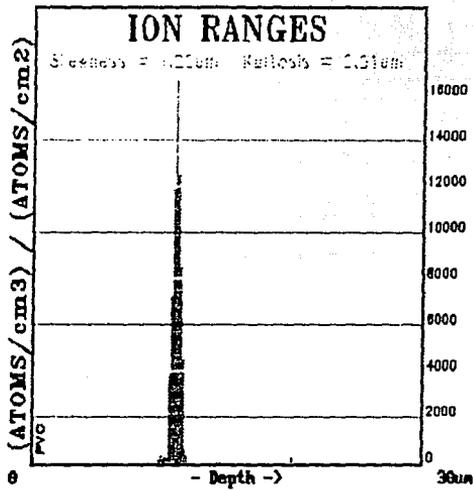


Fig. 2.5. Alcance de protones en PVC (TRIMM).

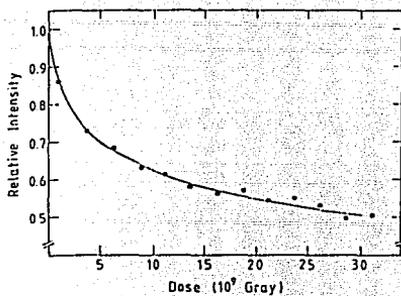


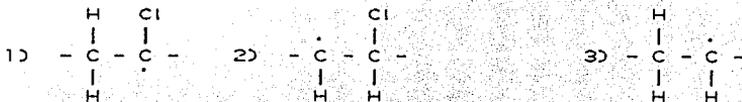
Fig. 2.6. Pérdida de hidrógeno en una película de poliéster al ser irradiada con protones.

Lindberg et al [12], al irradiar con electrones muestras de policloruro de vinilo (PVC) y policloruro de vinilideno (PVCD), encontraron que ambos perdieron masa en forma de cloro (Cl), la cual describen por medio de un modelo matemático, la figura 2.7 muestra los resultados que obtuvieron y partiendo del hecho de que las curvas obtenidas presentan un comportamiento exponencial, ajustan la pérdida de masa por medio de la ecuación

$$\frac{I}{I_0} = (1 - A) e^{-k_1 D} + A e^{-k_2 D}$$

ecuación que indica la pérdida de cloro a través de dos procesos, y donde I/I_0 se refiere a la intensidad relativa de los rayos-x detectados, A es una constante, k_1 y k_2 son pendientes asociadas a la curva, D es la carga integrada en C/cm^2 .

Miller [27], irradió PVC con electrones a altas energías y observó la pérdida de masa en forma de ácido clorhídrico (HCl). La explica a través de un proceso de radicales libres o, como le llaman Zahran et al [28], quienes analizan el comportamiento del PVC bajo radiación con ^{60}Co y hacen uso del mismo razonamiento que Miller, mecanismo zipper y el mecanismo zipper (¿) Al irradiar PVC puede ser que se separe H o Cl de la cadena polimérica, lo que puede dar lugar a tres tipos de radicales poliméricos, es decir,



y los cuales poseen valencias no saturadas. En condiciones normales los radicales libres, como regla, no pueden existir por largo tiempo [15].

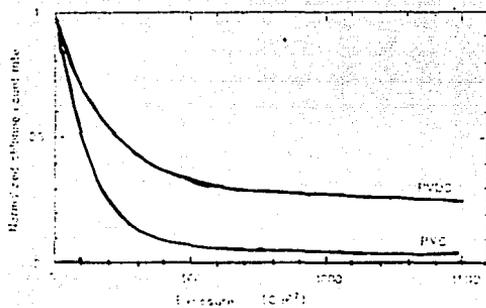


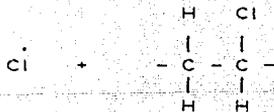
Fig. 2.7. Pérdida de cloro observada en muestras de PVC y PVCD al ser irradiadas con electrones.

Miller y Zahran sugieren que es más probable que se de el radical polimérico número 3), ya que consideran que la energía de enlace del C-Cl es menor que la energía de enlace del C-H y del C-C.

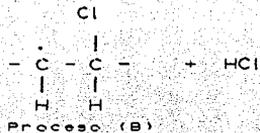
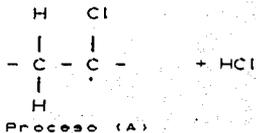
El mecanismo zipper se da cuando la radiación interactúa con las cadenas poliméricas del PVC provocando el radical 3) y un radical correspondiente al cloro, de acuerdo al siguiente proceso



donde el símbolo $\xrightarrow{\text{radiación}}$ significa radiación y el punto sobre el símbolo del elemento se refiere a un radical libre. El radical cloro al reaccionar con una molécula de PVC se puede unir a un átomo de hidrógeno a través de dos procesos, es decir, que a partir de



se puede obtener:



y según Miller, quien se basa en Winkler, la reacción (B) es la que sucede, como el radical polimérico es inestable, para estabilizarse suelta un radical cloro:



Este radical libre de cloro reacciona nuevamente con la cadena polimérica:



Se puede observar que en esta última reacción se produce de nuevo el proceso (B). Debido a esto el mecanismo actúa como una reacción en cadena, propagándose sólo si la cadena del PVC no presenta imperfecciones en su estructura, tales como dobles enlaces o ramificaciones.

Burillo et al [29], obtuvieron muestras de PVC a diferentes presiones por unidad de área y después las irradiaron, usando electrones y rayos- γ independientemente, encontraron que el proceso de pérdida de cloro se da en función de la presión sin importar el tipo de radiación utilizada y que el número de entrecruzamiento entre las cadenas del PVC, alcanzó un máximo cuando la presión fue de 7.5 ton/cm^2 . La figura 2.8 muestra los resultados que obtuvieron para dos tipos de pvc, con diferentes pesos moleculares, observándose que después de 7.5 ton/cm^2 , el entrecruzamiento disminuye, lo cual consideran se deba a que al aumentar la presión de 0 ton/cm^2 a 7.5 ton/cm^2 las distancias entre las cadenas disminuyen por lo que durante la irradiación es mucho más susceptible que suceda el entrecruzamiento.

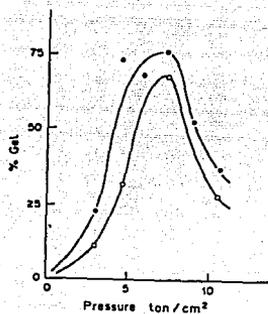


Fig 2.8. Resultados obtenidos por Burillo et al
después de irradiar PVC con electrones y
radiación- γ ,

Rickards y Zironi [4], al irradiar PVC con protones a bajas energías (750 keV) observaron la pérdida de masa en forma de ácido clorhídrico. Los protones los obtuvieron con un acelerador del tipo Van de Graaff y los hicieron incidir sobre una muestra de PVC monitoreando las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del cloro, haciendo uso de la técnica PIXE encontraron los resultados que se muestran en las figuras 2.9 y 2.10. Se observa que la razón de pérdida de cloro es grande cuando la carga acumulada es pequeña y al aumentar ésta, la razón de pérdida de cloro disminuye hasta ser casi nula. Debido a que la curva (fig. 2.9) sigue un comportamiento exponencial, ajustan los resultados con el siguiente modelo matemático, donde la cantidad proporcional N de cloro presente en la muestra es

$$N = C_1 \exp(-k_1d) + C_2 \exp(-k_2d) + C_3 \exp(-k_3d)$$

donde d es la carga expresada en μC , las k_i ($i=1,2,3$) son los valores de las pendientes (fig. 2.10) cada una de las cuales indica un proceso diferente para la pérdida del cloro, por lo que en este caso se tendrían tres procesos diferentes.

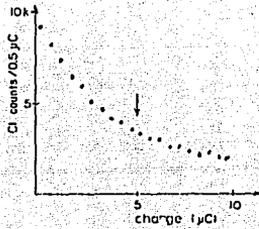


Fig. 2.9

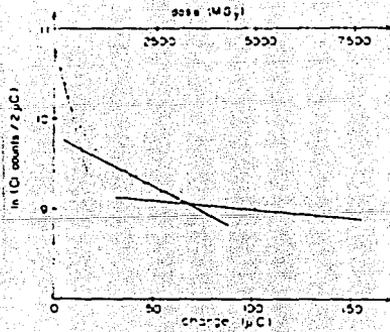


Fig. 2.10

2.3.2 Rompimiento y entrecruzamiento de cadenas

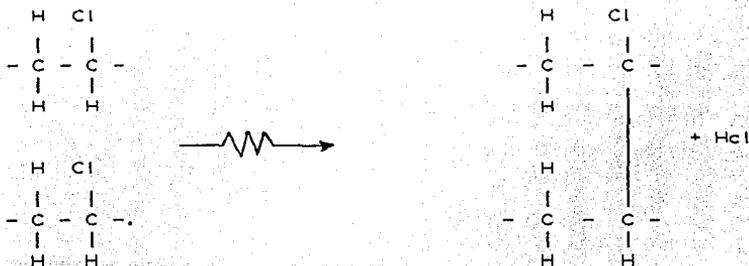
Independientemente del tipo de radiación utilizada, se han observado los siguientes fenómenos en el PVC: rompimiento y entrecruzamiento [3,8].

El rompimiento se refiere a la división de la cadena en dos o más partes.

Wilson [3] presenta el caso en que la cadena se rompe en un enlace - C - C -. Esto da lugar a que se formen dos cadenas más pequeñas que la original. En las terminales, donde se produjo el rompimiento quedan radicales de modo a que faltaría un hidrógeno.

La reacción que da lugar al entrecruzamiento en PVC la han presentado Wilson [3], Nikitina [8] y Vesely et al [27]. Nikitina presenta un posible proceso de entrecruzamiento, el cual va acompañado de la pérdida de masa en forma de HCl (ácido clorhídrico), como sigue.

Si dos cadenas poliméricas de PVC están juntas y una de ellas pierde Cl, mientras que la otra pierde H, entonces se produce un enlace entre las cadenas a través de los radicales producidos. El siguiente esquema muestra como es posible que se realice este efecto



donde el símbolo  indica radiación. Esto implica, que al producirse el entrecruzamiento se realiza la pérdida de masa en forma de HCl.

El otro proceso que presenta Nikitina, para la pérdida de masa, pero que no produce entrecruzamiento, es el siguiente



proceso que da lugar a pérdida de masa en forma de HCl con la producción de un doble enlace.

2.4 Energía de enlace

Como medida de la fuerza del enlace químico puede servir la cantidad de energía utilizada para su ruptura. La energía de formación de una molécula con más de dos átomos sería la suma de las energías de todos los enlaces. La energía de ruptura del enlace (energía de disociación) siempre es positiva; la energía de formación del enlace por su magnitud es la misma, pero tiene signo negativo [15].

Para las moléculas diatómicas la energía de enlace en magnitud es igual a la energía de disociación. Para las moléculas poliatómicas de un solo tipo de enlace, por ejemplo, para la molécula AB_n , la energía media de enlace es igual a $1/n$ parte de la energía total de formación del compuesto a partir de los átomos. Así, la energía absorbida en el siguiente proceso



es igual a 17.21 eV. Como en la molécula del metano los cuatro enlaces $\text{C} - \text{H}$ son de igual valor, la energía media de este enlace es:

$$E_{\text{C-H}} = 397/4 = 4.293 \text{ eV}$$

Supongamos ahora que se efectúa el proceso de separación sucesiva de los átomos B de la molécula AB_n. Durante una disociación tal de la molécula ocurrirá un cambio en la configuración nuclear y electrónica del sistema. Como consecuencia, cambia la energía de interacción de los átomos que entran en la molécula, por lo que sus ángulos de enlace cambian y debido a esto la energía de separación sucesiva de cada átomo B en una molécula AB_n no será igual. Además son posibles distintos casos. Si la ruptura de un enlace exige algún debilitamiento del otro, entonces la energía de separación sucesiva disminuirá. Como ejemplo sirve la molécula del agua (H₂O). La separación del primer átomo de hidrógeno exige 5.117 eV, la del segundo 4.42 eV (la magnitud de la última caracteriza la energía de enlace del radical O - H). Si la ruptura de un enlace está relacionada con la estabilización del otro, entonces la sucesión será inversa. Así, la separación de los átomos de cloro (Cl) de la molécula cloruro de aluminio (AlCl₃) está relacionada con el gasto de 3.94 eV, 4.11 eV y 5.16 eV. Son posibles otros casos mas complicados. Así la sucesiva separación de los átomos de hidrógeno del metano está unida con el gasto de energía correspondiente igual a 4.42 eV, 3.816 eV, 5.377 eV y 3.469 eV. Sin embargo para cualquier sustancia, la magnitud media aritmética, coincide con la energía media del enlace. Así pues, para el CH₄ tenemos

$$E_{c-H} = 4.42 + 3.816 + 5.377 + 3.469 / 4 = 4.29 \text{ eV}$$

La energía de separación de los átomos se conoce para pocas moléculas; por eso un cálculo semejante solo se puede realizar en ciertos casos [15,18].

Si la molécula tiene más de dos átomos diferentes, el concepto de energía media de enlace no coincide con el concepto de energía de disociación del enlace. Si en las moléculas están hay distintos tipos de enlace, entonces para cada uno de ellos en la primera aproximación se le puede dar

un valor determinado de E . Esto nos permite calcular la energía de formación de la molécula a partir de los átomos. Siguiendo este último razonamiento se calcula la energía de enlace para la unidad estructural de la molécula del PVC.

2.5 Curva de energía potencial para moléculas

Considerando dos átomos cuyos núcleos se encuentran a una distancia r uno del otro, la energía potencial del sistema cambia si cambia r . Se supone que la energía potencial del sistema es igual a cero cuando los átomos se encuentran a una distancia infinitamente grande uno del otro sin haber interacción entre ellos. Si los átomos son capaces de unirse para formar una molécula, entonces al disminuir la distancia entre ellos empiezan a actuar fuerzas de atracción y la energía potencial disminuye. Esta disminución continúa hasta cierta distancia r_0 . Durante la siguiente disminución de r la energía potencial crece de nuevo, debido a las fuerzas de repulsión de corto alcance, las cuales tienen una magnitud considerable a distancias pequeñas entre los átomos. De esta forma, la dependencia de la energía potencial con respecto a r se expresa con la curva que tiene un mínimo. La figura 2.11 representa la curva de energía potencial típica para las moléculas.

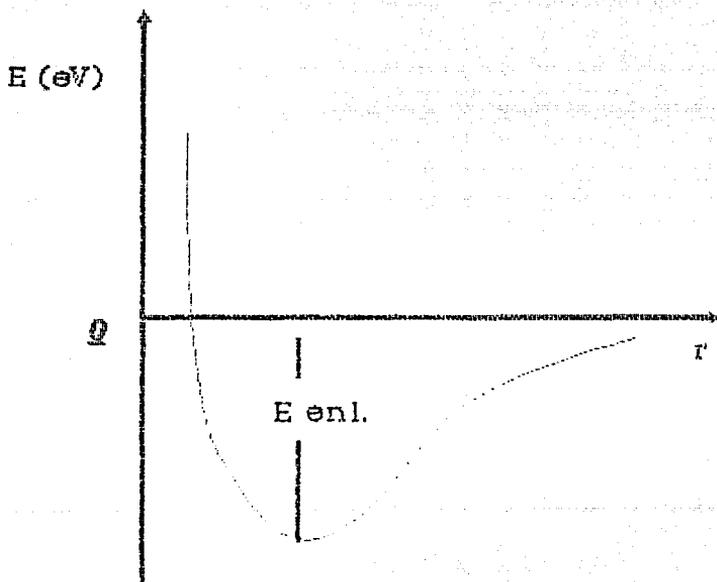


Fig. 2.11. Curva de energía potencial típica para una molécula

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

2.6 Energía de enlace para la molécula de PVC

La molécula de PVC consta de los siguientes enlaces: tres enlaces de C - H, un enlace de C - Cl y un enlace de C - C.

Las energías de enlace que se presentan a continuación se tomaron del libro de Szmant (ver ref.18). Se hace notar que la bibliografía existente presenta ciertas variaciones en los valores de energías de enlace para los casos que presentamos, así como para otros (ver tablas de energías de enlace de referencias [5] y [15]).

	C-H	C-Cl	C-C	H-Cl	C = C
	3.79	2.99	2.71	4.45	4.38
60.86 kcal/mol	3.5	4.11	6.28	4.48	

Dichos valores están dados aquí en electrón-volts (eV), pero en su fuente original se dan en unidades de Kcal/mol. (1 eV = 23.06 Kcal/mol).

De acuerdo a los valores anteriores, la energía de enlace para la molécula de PVC es

$$E = 3E_{C-H} + E_{C-Cl} + E_{C-C}$$

$$3(3.79) + 2.99 + 2.71 = 17.07 \text{ eV}$$

Después de la irradiación se pueden considerar dos casos para la pérdida de masa en forma de HCl: a) formación de doble enlace y b) entrecruzamiento de cadenas.

a) Formación de doble enlace

La molécula producto después de la irradiación es



la cual consta de los siguientes enlaces, dos enlaces C - H, un doble enlace C = C y un enlace H - Cl, por lo que la energía total se determina por la siguiente suma

$$E = 1E_{C=C} + 2E_{C-H} + E_{H-Cl}$$

cuyo valor es

$$E = (4.38) + 2(3.79) + 4.45$$

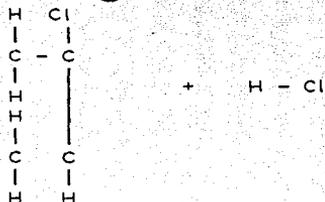
$$E = 16.51$$

La diferencia de energía de enlace entre la molécula producto y la molécula original de PVC se da a continuación

Energía de la molécula (ev) producto	original	Diferencia de energía (ev)
16.51	17.07	- 0.56

b) Entrecruzamiento

En caso de entrecruzamiento la molécula producto después de la irradiación es



Cuya energía de enlace es la energía de enlace producto más la energía de enlace del HCl, es decir

$$5E_{c-H} + 3E_{c-C} + 1E_{c-Cl} + 1E_{H-Cl}$$

cuyo valor es

$$5(3.79) + 3(2.71) + 2.99 + 4.45 = 34.52$$

En este caso la energía de enlace para la molécula original se considera dos veces la obtenida para una unidad estructural, ya que el entrecruzamiento se obtiene a partir de dos unidades pertenecientes cada una a diferentes cadenas. Por lo tanto, la energía de enlace original es

$$2(17.07) = 34.14 \text{ ev.}$$

La diferencia entre la molécula original y la molécula producto es

Energía de la molécula Producto	Molécula Original	Diferencia de energía (Ev)
34.52ev	34.14ev	+0.38 ev

De los resultados obtenidos podemos deducir que en este segundo caso la unidad estructural cede energía al sistema. lo cual indicaría que el entrecruzamiento sucede con mayor frecuencia.

PIXE

El nombre de esta técnica proviene de sus siglas en inglés (particle induced x-ray emission) o bien emisión de rayos-x inducidos por partículas cargadas. Dicha técnica es una de los diversos análisis elementales de superficies basado en los rayos x característicos. Cuando un proyectil, por ejemplo un protón proveniente de un acelerador, colisiona con algún átomo de algún blanco (muestra), el átomo del blanco puede perder un electrón en sus capas internas, provocando excitación o ionización del átomo y creandose una vacancia. Esta será ocupada por un electrón de una capa superior; al suceder esto ocurre una emisión de rayos x, o emisión de electrones por efecto Auger. Los rayos-x se usan para identificar los elementos presentes en la muestra.

La técnica PIXE, ha probado ser de un alto grado de exactitud, además de ser una técnica multielemental no destructiva para la mayoría de los materiales, pero a los polímeros los degrada a través de pérdida de masa, como es el caso del PVC [4]. La técnica puede detectar todos los elementos entre el sodio y el uranio y además puede complementar a otros metodos de análisis tales como: RBS (Retrodispersión de Rutherford), AES (Espectroscopia de Electrones Auger) [21].

3.1 Aspectos fundamentales de PIXE

PIXE en blancos gruesos consta principalmente de tres aspectos, los cuales son: pérdida de energía de las partículas al penetrar el material, producción de rayos-x a cierta profundidad, y disminución de la intensidad de los rayos-x salientes en función de la profundidad. La figura

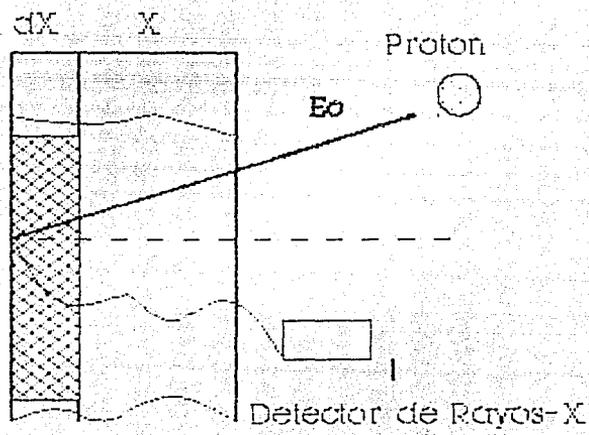


Fig. 3.1.. Esquema que representa las fases fundamentales de PIXE.

3.1 esquematiza dichas fases, observándose que al incidir un protón con energía inicial E a un ángulo θ , después de atravesar una cierta distancia dentro del material tiene una energía E_1 , la cuál es menor que la energía inicial E . El protón al interactuar con los átomos de la muestra emite rayos-x, los cuales salen a un ángulo ϕ . A continuación se analizan cada uno de dichos aspectos.

a) Pérdida de energía de las partículas al penetrar el material.

La figura 3.2 muestra la pérdida de energía para protones con energía inicial de 750 keV al interactuar con el policloruro de vinilo. Se observa que la energía disminuye conforme aumenta la profundidad a que se encuentra el protón dentro del policloruro de vinilo (PVC). Las unidades de distancia están dadas en mg/cm^2 , obtenidas al multiplicar distancia por la densidad del material (ρ).

b) Producción de rayos-x a cierta profundidad.

Al bombardear blancos de algún material con protones, los electrones atómicos del material son desplazados por las partículas incidentes, lo que provoca una vacancia en las capas internas del átomo, la cual es inmediatamente llenada por otro electrón de una capa superior, y el exceso de energía en el átomo es eliminado mediante la emisión de un fotón de rayos-x, la figura 3.3 muestra esquemáticamente dicho proceso.

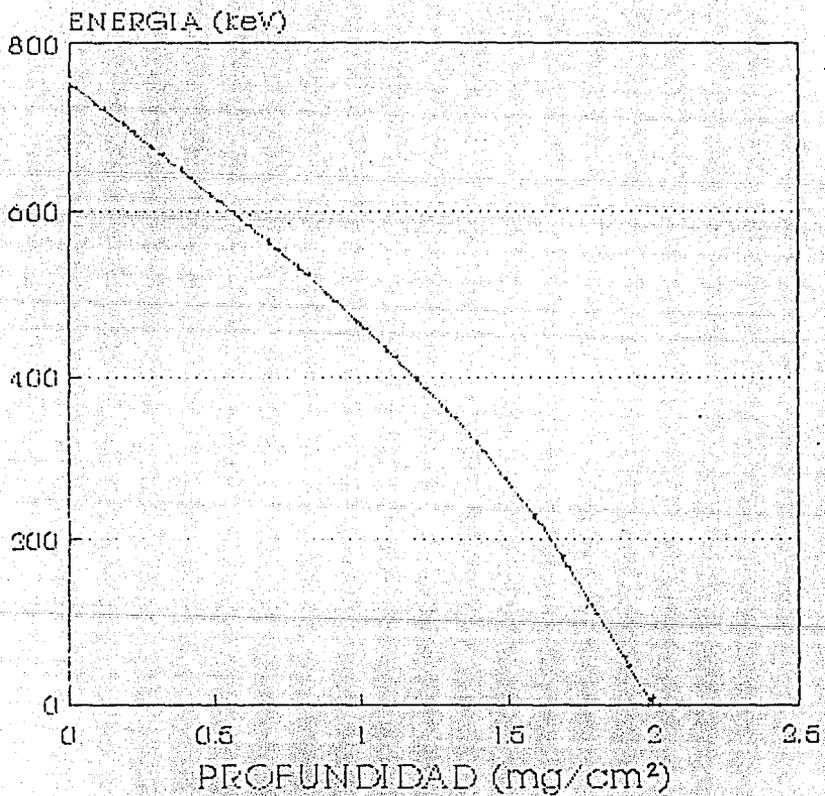


Fig. 3.2. Pérdida de energía para protones con energía inicial de 750 keV al interaccionar con PVC. Los datos se calcularon con el programa "MULTIPIX".

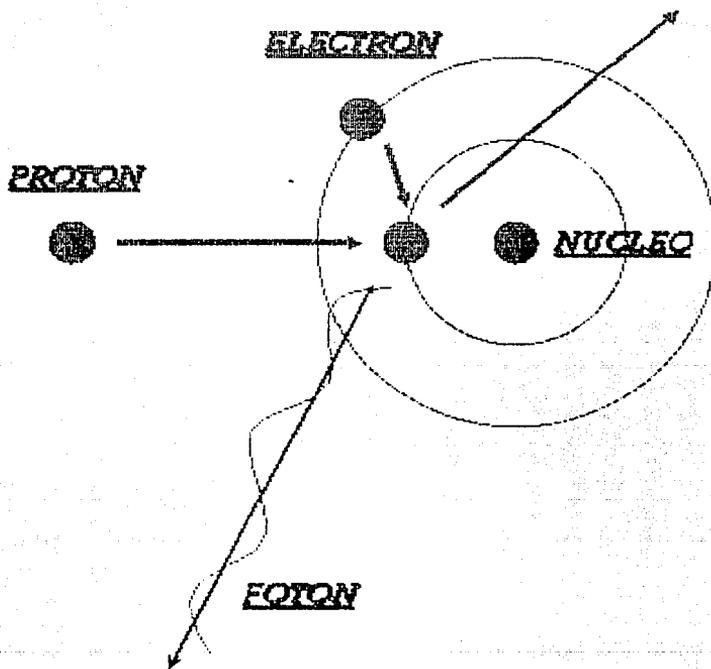


Fig. 3.3 Proceso de emisión de un fotón al desplazar un protón incidente a un electrón de la capa interna de un átomo.

Los elementos emiten rayos-x característicos cuando ocurre una de las transiciones de los electrones al desexcitarse el átomo. En las transiciones de la capa k resulta la realización de energía en forma de rayos-x de la serie k; en las transiciones de la capa L resultan los rayos-x de la serie L, y así sucesivamente. La nomenclatura de los rayos-x según la transición entre niveles se muestra en la siguiente tabla.

Nomenclatura de los rayos-x según la transición entre niveles atómicos.

Serie	Línea de rayos-x	Transición entre niveles.
K	α_1 -----	LIII----- K
	α_2 -----	LII----- K
	β_1 -----	MIII----- k
	β_2 -----	NII,NIII-- K
	β_3 -----	MII----- K
LI	β_3 -----	MIII----- LI
	β_4 -----	MII----- LI
	γ_2 -----	NII----- LI
	γ_3 -----	NIII----- LI
	γ_4 -----	OIII----- LI
LII	β_1 -----	MIV----- LII
	γ_1 -----	NIV----- LII
	γ_3 -----	NI----- LII
	γ_5 -----	OIV----- LII
	η -----	MI----- LII

Es por esto que al irradiar con protones una muestra compuesta por varios elementos, al medir la energía de los rayos-x salientes, se obtiene un espectro de picos, los cuales corresponden a cada elemento de la muestra (fig 3.4). Este espectro sirve para identificar la presencia de los elementos y cuantificar su concentración.

El número de rayos-x producidos a cada profundidad dependerá de la sección eficaz de producción de rayos-x, que a su vez es función de la energía de los protones.

La sección eficaz para la producción de rayos-x (σ_x), está relacionada con la sección eficaz de ionización para la capa k (σ_i), por medio de

$$\sigma_x = w_k \sigma_i P_i$$

donde w_k es la probabilidad de producción de rayos-x, P_i es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la línea i . La relación anterior es más compleja para capas superiores.

La figura 3.5 muestra la sección eficaz de producción de rayos-x calculada con el programa MULTIPIX para protones con energía inicial de 750 keV en función de la profundidad al interactuar con PVC. Ref. 1

La figura 3.6 muestra el número total de rayos-x producidos en función de la profundidad calculado con el programa MULTIPIX para protones a 750 keV de energía inicial al interactuar con PVC. Se observa que al aumentar la profundidad, el número total de rayos-x disminuye. Las unidades de profundidad se dan en mg/cm^2 .

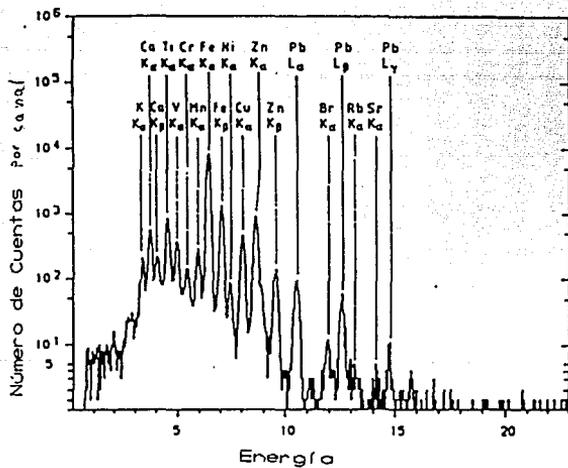


Fig. 3.4. Espectro característico de PIXE.

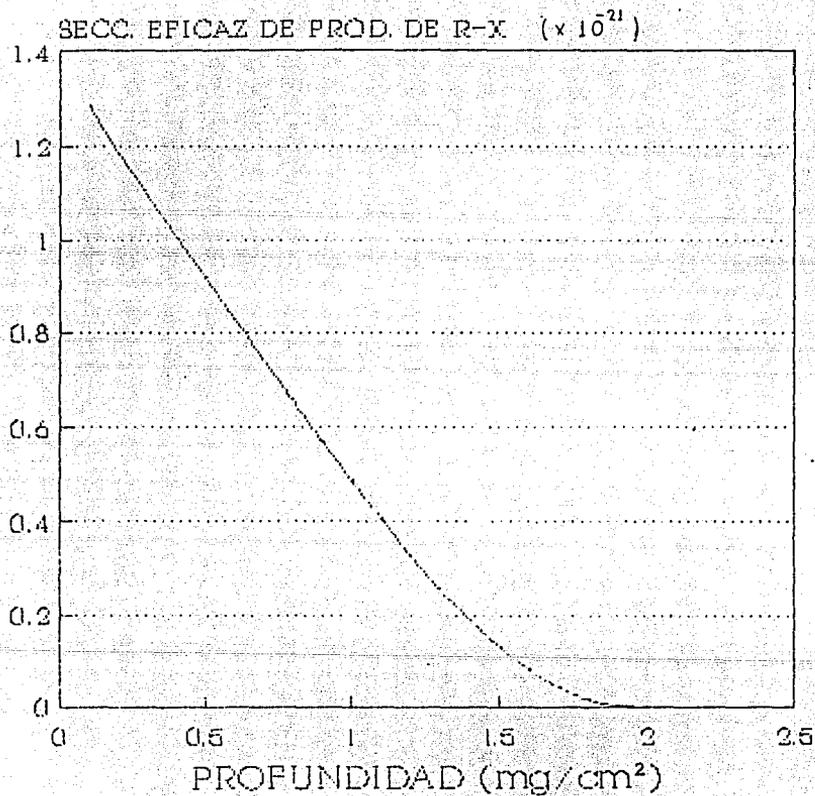


Fig. 3.5. Sección eficaz de producción de rayos-x en función de la profundidad al interaccionar protones con energía inicial de 750 keV con PVC. (MULTIPIX).

c) Coeficiente de atenuación

Los rayos-x al atravesar algún material son absorbidos, provocando una disminución en su intensidad en forma exponencial de acuerdo a la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde I_0 es la intensidad inicial de los rayos-x, x es el espesor del material atravesado y μ es el coeficiente de atenuación que se relaciona con los efectos de interacción de los rayos-x con el material a través de los efectos foto-eléctrico y Compton de tal forma que

$$\mu = \mu_{\text{foto}} + \mu_{\text{com}}$$

siendo el coeficiente de transmisión $1/I_0$.

Si la muestra de estudio se compone de varios elementos, el coeficiente de atenuación del material es un promedio pesado de los coeficientes de cada elemento.

La figura 3.6 es el resultado calculado con el programa MLTIPIX, para el coeficiente de transmisión de los rayos-x línea K del Cl en función de la profundidad en PVC. Se puede observar que con el aumento de profundidad, la transmisión de los rayos-x disminuye, es decir, que el número de rayos-x atenuados aumenta al aumentar la profundidad.

d) Número total de rayos-x

El número de rayos-x producidos por cada protón incidente en el intervalo dx , para la línea K en un elemento A de peso atómico A_A y con una concentración c_A es

$$d\eta = D_A c_A \sigma_{K,A} (E) dx$$

donde

$$D_A = N_0 \frac{w_{K,A} P_{K\alpha,A}}{A_A}$$

siendo N_0 el número de Avogadro, $w_{K,A}$ es la producción de

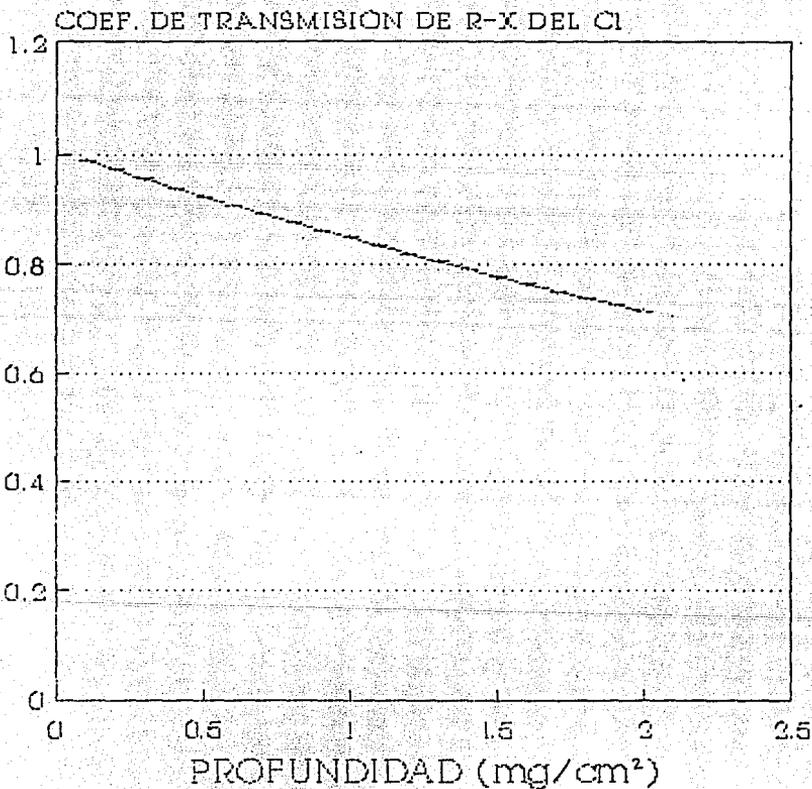


Fig. 3.6. Coeficiente de transmisión para protones de 750 keV en PVC calculado con el programa MULTIPIX.

fluorescencia para rayos-x, $P_{K,A}$ es la fracción de rayos-x emitidos como $K\alpha$ y $\sigma_{K,A}(E)$ es la sección eficaz de ionización como una función de E .

El número total de fotones detectados y que son producidos por la línea K se determina por

$$N = \frac{D_A}{4\pi} \int c_A \sigma_{K,A}(E) T_A dx$$

donde T_A es la fracción de rayos-x transmitidos, y la integración se realiza sobre el intervalo de alcance del protón [32].

La figura 3.7 muestra el número total de rayos-x producidos a diferentes profundidades con protones de 750 keV en PVC calculado con el programa MULTIPIX. Se observa que el número total de rayos-x disminuye al aumentar la profundidad, la cual está dada en mg/cm^2 .

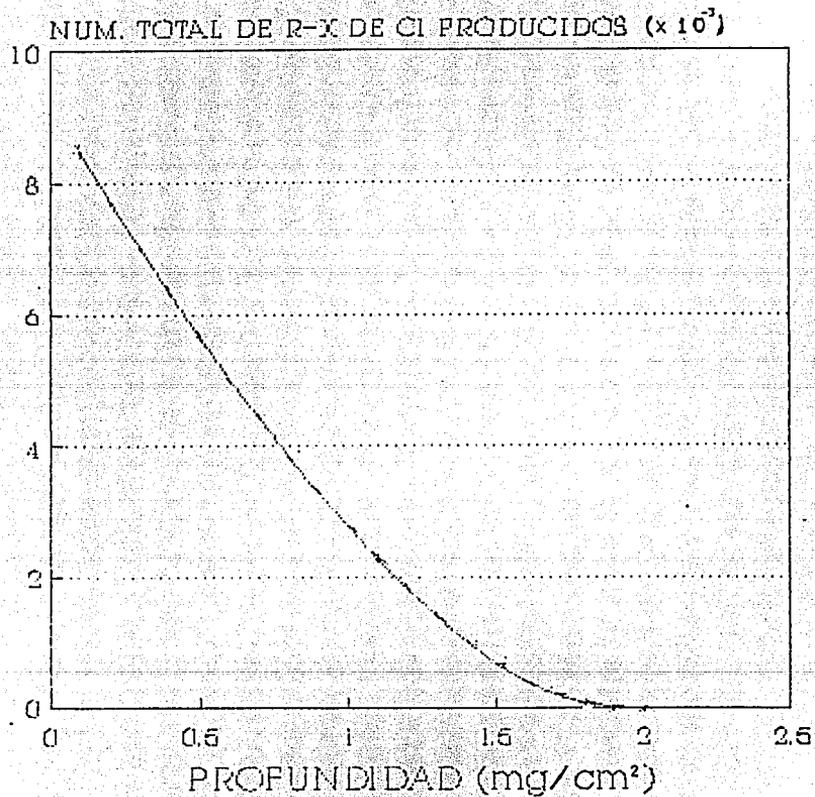


Fig. 3.7. Número total de rayes-x calculado para protones de 750 keV a diferente profundidad con el programa MULTIPIX.

EQUIPO

En el artículo publicado por J. Rickards y E. Zironi (ver ref. 4), ambos investigadores del Instituto de Física de la UNAM, presentan resultados donde analizan la pérdida de masa para el policloruro de vinilo (PVC) con protones a bajas energías con la técnica PIXE. En su análisis presentan un modelo matemático que se ajusta a los resultados de pérdida de cloro. Con la finalidad de comprobar la reproducibilidad de dicho resultado, se trabajó con el siguiente equipo experimental.

Para el estudio del PVC con la técnica PIXE, se utilizó el acelerador Van de Graaff de 0.7 Mev que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Además se diseñó y construyó una empastilladora para producir y manejar las muestras de PVC, y de la cual se hablará en primer término.

4.1. Empastilladora

Este dispositivo fué diseñado y construido con el fin de obtener muestras de PVC en forma de pastillas circulares a diferentes presiones. La presión deseada puede ser obtenida con una prensa hidráulica. Un esquema general de la empastilladora se muestra en la figura 4.1.

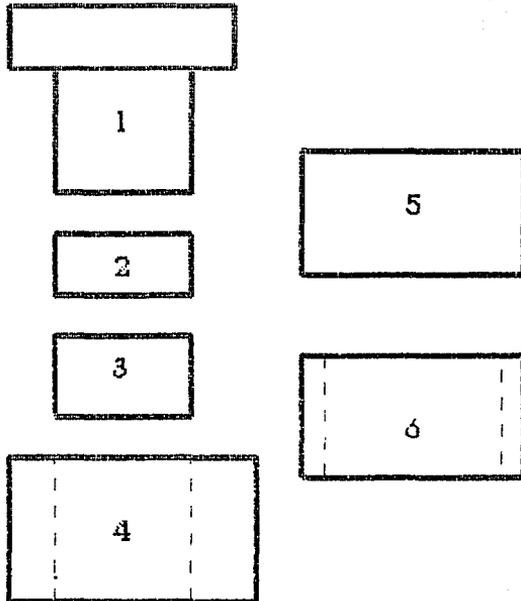


Fig. 4.1. Empastilladora. 1) Embolo. 2) Expulsor de pastillas. 3) Base para el polvo de PVC. 4) Cilindro hueco contenedor del polvo. 5) Base de 4). 6) Receptor de muestras.

4.2. Dispositivo experimental

Un esquema del dispositivo experimental utilizado durante el experimento se muestra en la figura 4.2

Las partes principales son: el acelerador Van de Graaff, el analizador magnético de partículas, la cámara de dispersión, el sistema de vacío y el sistema de detección. A continuación se da una descripción general de cada una de las partes.

Acelerador Van de Graaff

La función de este tipo de aceleradores, es impartir a los protones altas energías cinéticas al acelerarlas en un campo eléctrico. El acelerador Van de Graaff de 0.7 Mev del Instituto de Física de la UNAM modelo ANS-700, de la High Voltage Engineering Corp., fig 4.3, permite obtener un haz monoenergético de iones. Las partes principales del acelerador son las siguientes: generador de alto voltaje, terminal de alto voltaje, fuente de iones, banda, resistencias, y tubo acelerador.

La función del generador de alto voltaje es producir cargas, las cuales son recogidas por un peine colector y transportadas a la terminal de alto voltaje por medio de la banda, la cual esta hecha de material aislante. Este proceso se realiza en forma mecánica al girar la banda entre un par de poleas. La terminal de alto voltaje que contiene en su interior a la fuente de iones, se encuentra inmersa en una atmosfera de hexafluoruro de azufre, el cual tiene buenas propiedades aislantes.

La fuente de iones consiste de una cámara de ionización fabricada en cuarzo, y está diseñada para trabajar principalmente con hidrógeno y con helio. La ionización se obtiene al aplicar una radiofrecuencia por medio de unas placas de RF. La fuente de iones está

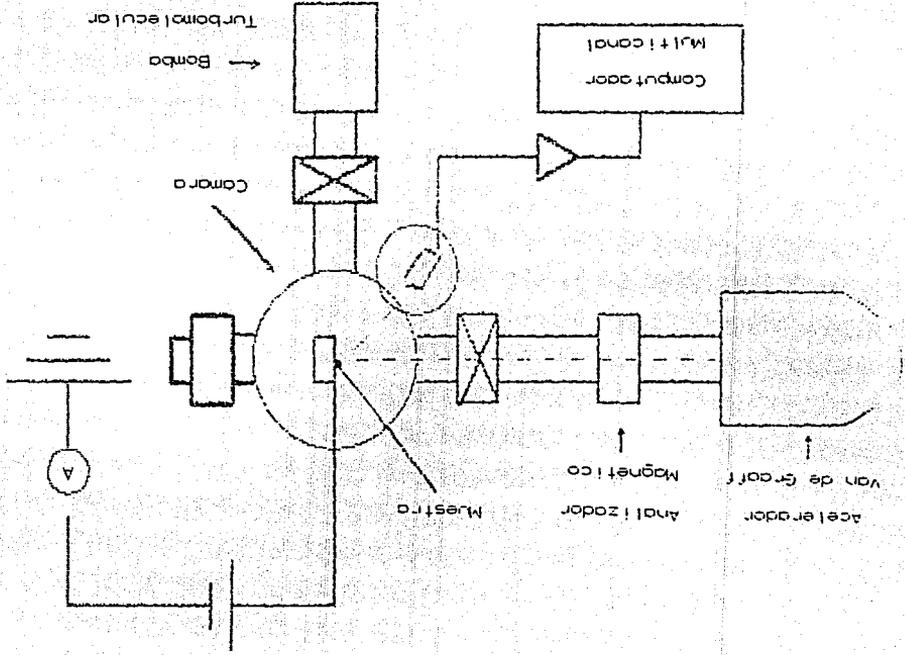


Fig. 4.2. Esquema del dispositivo experimental.

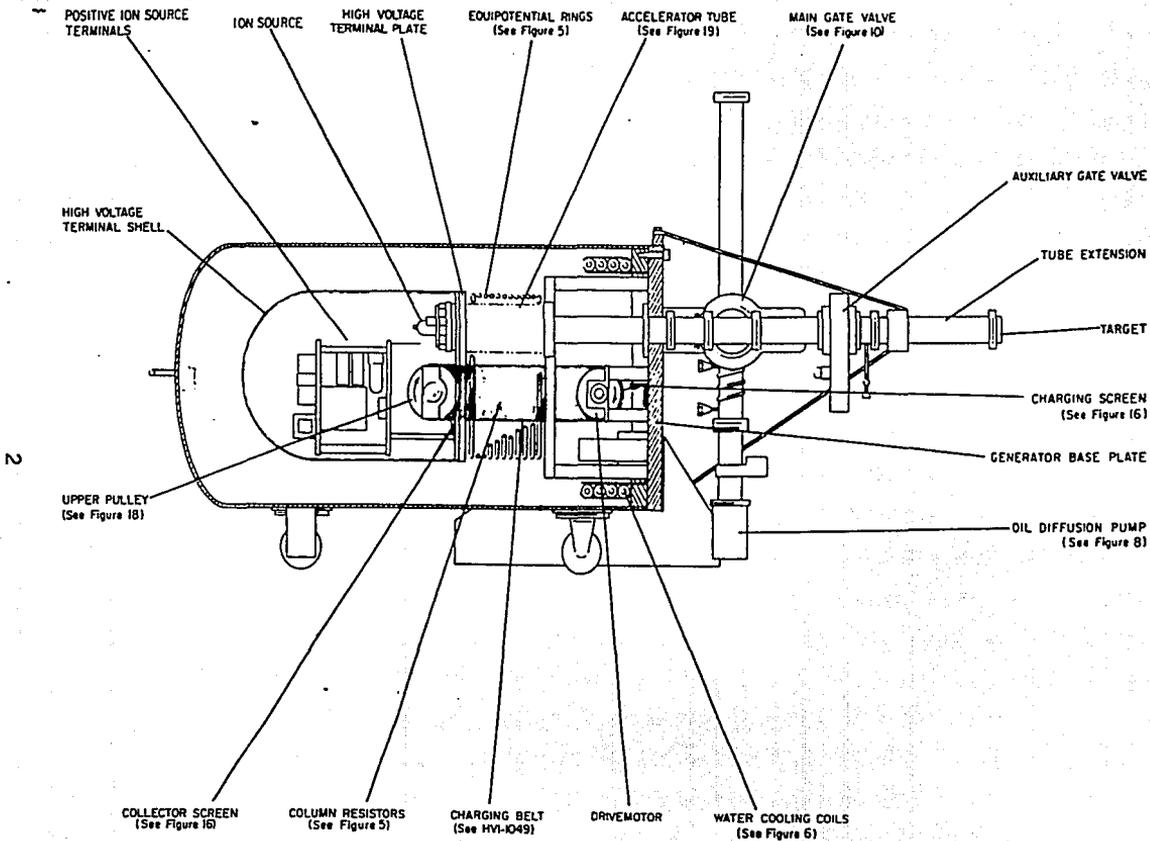


Fig. 4.3. Diagrama del acelerador Van de Graaff.

atravesada por un campo magnético fijo producido por cuatro imanes cilíndricos que rodean a la cámara y cuya función es enfocar el plasma hacia el orificio de salida que da al tubo acelerador. El alto voltaje al que se encuentra la cámara en su parte superior es positivo, con el fin de repeler a los iones hacia la salida al tubo acelerador.

Análizador magnético de partículas

La selección de las partículas producidas por el acelerador se realiza por medio de un imán selector (electroimán) del tipo segmento magnético, y que se mantiene con un campo magnético homogéneo, lo cual se mide con un fluxómetro de resonancia magnética nuclear. La relación del campo magnético selector con la energía del haz se obtiene calibrando con la reacción nuclear $F^{19}(p,\alpha)O^{16}$ que ocurre a energías de 340 keV, 483 keV y 671 keV. Se pueden utilizar diferentes reacciones nucleares para dicha calibración.

La función del electroimán es desviar los iones a la línea de conducción deseada con el fin de hacerlos incidir sobre la muestra en estudio, además de permitir la estabilización del acelerador. El sensor de retroalimentación consiste de una rejilla por donde pasa el haz de iones que se encuentra frente a la terminal del acelerador. La función del acelerador es mantener el potencial variando la corriente de las puntas de corona con la terminal de alto voltaje del acelerador.

Línea de conducción

El haz de iones, después de haber sido desviado por el analizador, es llevado a la cámara de dispersión por medio de la línea de conducción. Un esquema general de la línea de conducción se muestra en la figura 4.4, y cuyas partes principales son: la trampa de nitrógeno líquido, el sensor de retroalimentación del acelerador, las válvulas electroneumáticas, la bomba turbomolecular y la cámara de dispersión. Todas estas partes están interconectadas por medio de tuberías de acero inoxidable.

La función de la trampa de nitrógeno líquido es atrapar y condensar gases que pudieran ser ionizados o acarreados por el haz de protones y dejarlos pasar.

La bomba de vacío es una bomba turbomolecular de 0.725 KHz con una velocidad de bombeo de 110 l/s modelo TPU110 conectada a una bomba mecánica modelo DU01.5A que evacua $1.5 \text{ m}^3/\text{hr}$.

El aislamiento de la cámara de dispersión de la línea de conducción se obtiene por medio de las válvulas electroneumáticas, las cuales permiten mantener un bombeo más controlado. Ambas válvulas son automáticas y se cierran en caso de falla eléctrica.

Después de cruzar la línea de conducción el haz de protones penetra en la cámara de dispersión, la cual fue diseñada para realizar análisis PIXE [23]. Este instrumento tiene una forma circular con entradas múltiples. En total tiene nueve ventanas que están distribuidas a lo largo de la pared lateral y en las cuales se instaló el equipo de detección, medición de vacío y bombeo. La figura 4.5 muestra un esquema general de dicha cámara.

El portamuestra fue montado en un goniómetro que está graduado en grados sexagesimales, con una precisión de $\pm 0.05^\circ$, encontrándose aislado eléctricamente de la cámara por un conector de nylon, lo que permite coleccionar la

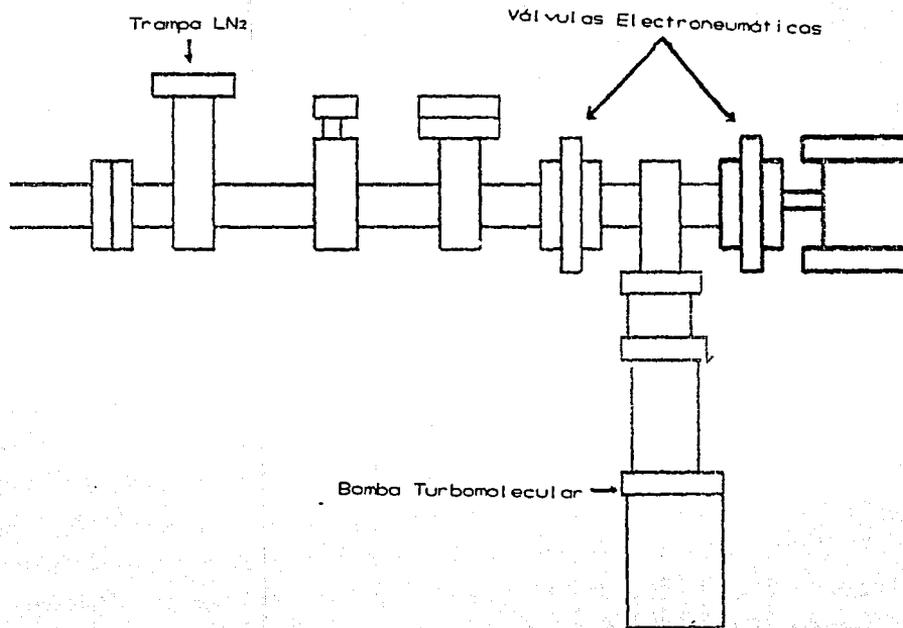


Fig. 4.4. Diagrama de la línea de conducción

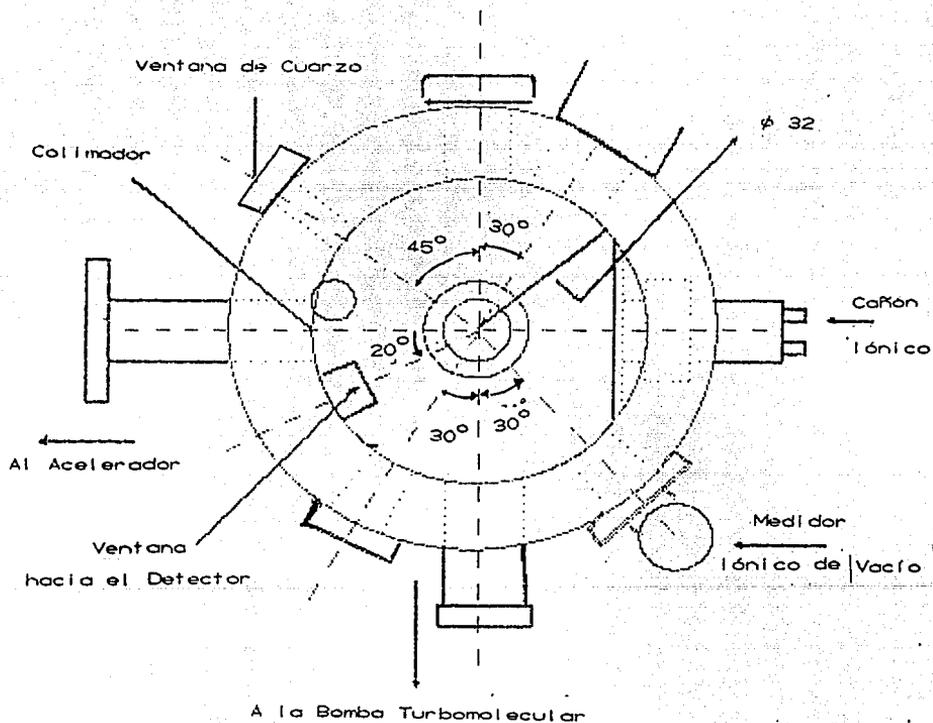


Fig. 4.5. Esquema del aspecto superior de la cámara de dispersión

carga del portamuestras conectándolo directamente al integrador de corriente. El eje principal del portamuestras forma un ángulo de 90° con la dirección del haz de protones.

Uno de los medidores de vacío es del tipo de ionización de Bayard-Alpert, el cual puede medir presiones por debajo de 10^{-3} torr, región en la que la corriente entre sus electrodos es proporcional a la presión en que se encuentra se localiza a la salida que forma 90° con el eje principal. A 90° de dicho eje se encuentra la salida mayor, a la cuál está conectada la bomba de vacío. Este dispositivo es una bomba turbo-moléculas marca Pfeiffer, modelo TPU-270, la cual es auxiliada por una bomba mecánica Pfeiffer modelo DUO12A con una velocidad de vacío de $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Ambas bombas están separadas de la cámara por una compuerta electroneumática semi automática.

Un disco de acero con un orificio circular de 1 mm de diámetro en el centro, se encuentra a la entrada del haz de protones. Su función es colimar el haz.

El detector de silicio-litio (SiLi) se localiza a un ángulo de laboratorio de 160° . Se encuentra en una entrada que penetra en la cámara, lo que permite que el detector pueda acercarse a una distancia de 9 cm del blanco [21]. Las dimensiones asociadas son 6 mm de diámetro activo, espesor de 0.5 mm. La figura 4.6 muestra un esquema del detector de Si(Li). La polarización del detector es de -1500 V.

El detector de Si(Li) al ser atravesado por un fotón, produce pares electrón-ion dentro de la red cristalina, los cuales son colectados y cuantificados electrónicamente por medio de un preamplificador, un amplificador y analizador multicanal. El pulso de corriente es captado por el preamplificador, produciendo un pulso de voltaje en la salida con altura proporcional a la energía del fotón incidente.

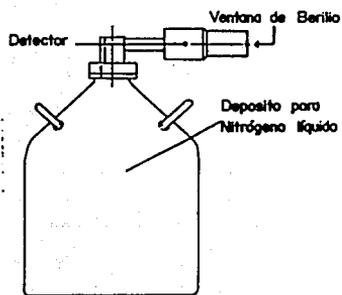


Fig. 4. 6. Detector de SiLi

El preamplificador criogénico es un ORTEC modelo 117B. El amplificador modelo ORTEC 572 se utilizó bajo los siguientes parámetros: ganancia 50 X 550, tiempo de formación de pulsos 2 μ s

El analizador de altura de pulso recibe las señales procesadas por el amplificador. Ahí son almacenados y repartidos en el número de canal correspondiente a su altura. Por lo que un espectro obtenido por el analizador de altura de pulsos representa el número de cuentas como una función de la energía.

La señal de entrada, dentro del analizador de altura de pulsos va directamente al convertidor analógico - digital, el cual mide la amplitud de cada pulso de entrada y genera una señal digital que es proporcional a la altura de pulso. Dicha señal es llevada al procesador, el cual agrega una cuenta a la dirección de memoria que representa el número de canal apropiado [25].

Como un pulso es contado de acuerdo a su altura, cae dentro de un ancho del canal. El analizador de altura de pulsos es una tarjeta microcontroladora marca ORTEC que presenta un tiempo muerto fijo, equivalente al tiempo de conversión analógico-digital.

DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para realizar el estudio del comportamiento del policloruro de vinilo (PVC) bajo radiación con protones, se utilizó la técnica PIXE, así como muestras de PVC de diferentes pesos moleculares de los laboratorios de Aldrich Chemical Company, Inc. USA y del Instituto de Investigaciones en Materiales CIIM de la UNAM. En el caso del PVC proveniente del Instituto se desconoce qué laboratorio lo produjo, por lo que en adelante se clasificarán para su análisis de la manera siguiente: PVC-Aldrich y PVC-IIM.

Uno de los objetivos de este trabajo fue comprobar la reproducibilidad de la primera parte de las curvas presentadas por Rickards y Zironi (ver ref. 4), y con la finalidad de tener una idea de dicha reproducibilidad el experimento se realizó un total de 45 veces.

5.1. Preparación de muestras

Las muestras se prepararon en forma de pastillas circulares, obteniéndose unas por medio del dispositivo mostrado en la figura (4.1) y de las cuales se pudo determinar a qué presión fue sometido el polvo de PVC, y otras obtenidas con una prensa manual del Instituto de Química de la UNAM y las cuales se presentarán como PVC prensado. En total se fabricaron 12 muestras clasificadas de la manera siguiente:

a) PVC prensado

De este tipo se fabricaron 2 muestras de las cuales una corresponde a PVC medio peso molecular y la otra a PVC alto peso molecular. El PVC proviene del Instituto de Investigaciones en Materiales.

b) PVC a 1.27 ton/cm^2

Se contruyeron 7 muestras distribuidas de la manera siguiente: un PVC-IIM de peso molecular desconocido, un PVC-IIM de bajo peso molecular, un PVC-Aldrich de bajo peso molecular, un PVC-Aldrich de medio peso molecular, un PVC-Aldrich de alto peso molecular, y dos PVC-Aldrich de muy alto peso molecular.

c) PVC a 10.18 ton/cm^2

En total se construyeron 2, clasificadas de siguiente forma: un PVC-IIM de bajo peso molecular y un PVC-IIM de peso molecular desconocido.

d) PVC a 12.73 ton/cm^2

Bajo esta condición se contruyó una muestra que correspondió a PVC-Aldrich de bajo peso molecular.

Las características generales de las muestras son las siguientes, la forma de todas ellas fué circular, el diámetro de las pastillas fué de un centímetro y el espesor varió desde 0.3 cm a 0.4 cm.

5.2. Irradiación de muestras

Para su irradiación a las muestras se les cubrió con una malla delgada de cobre con el fin de evitar problemas de descarga eléctrica y se montó cada una en el portamuestras, el cuál va instalado dentro de la cámara de dispersión. La malla está formada por una serie de pequeños alambres de cobre, de los cuales hay 199 líneas/cm², combinadas de tal forma que dan lugar a cuadrados, los cuales tienen un área de 10^{-8} cm². La transmisión de la malla es de 60 %.

La irradiación consistió de protones con energía de 750 keV provenientes del acelerador Van de Graaff de 0.7 MeV del Instituto de Física, siendo el diámetro del haz de protones incidentes sobre la muestra de 1 mm, y la corriente del haz de 10 nA.

La zona irradiada se cambió cuando se alcanzó una afluencia de 380 protones/cm². Es conveniente hacer notar que Rickards y Zironi usan como unidad la carga acumulada pero en este trabajo se presentarán los resultados con unidades de afluencia bajo la siguiente conversión: si la carga del protón es igual a 1.6×10^{-19} C, entonces .25 μ C corresponde a 1.5625×10^{12} protones. Como el diámetro del haz de protones es de 1 mm, el área del haz de protones sobre la muestra es de 7.854×10^{-3} cm². El número de protones que incide en la muestra por cm² es:

$$\frac{1.5625 \times 10^{12} \text{ Protones}}{7.854 \times 10^{-3} \text{ cm}^2} = 1.99 \times 10^{14} \text{ Protones/cm}^2$$

es decir que cada 0.25 μ C equivale en números redondos a 2×10^{14} Protones/cm².

Cada muestra se irradió sobre diferentes puntos de la misma superficie de 2 a 5 veces.

5.3. Resultados

La fotografía I obtenida con un microscopio óptico, muestra el aspecto típico de las muestra irradiadas. Se puede observar que los gránulos de PVC se pusieron negros en la zona de incidencia del haz. En la fotografía II se observa una serie de cuadros los cuales corresponden a la sombra provocada por la malla de cobre.

A través del microscopio se observó también la malla de cobre que cubrió a las muestras y se pudo ver que fué dañada, llegando incluso en una ocasión a romperse, por lo que hubo necesidad de cambiarla.

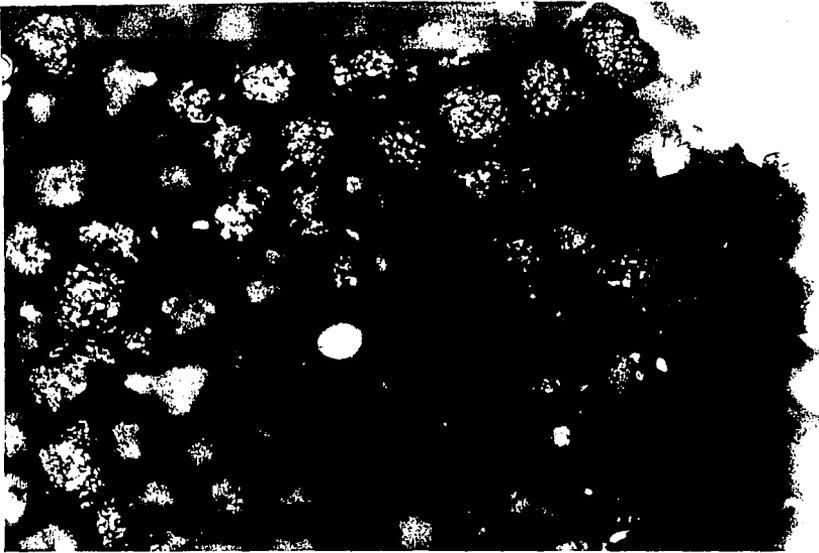
Con el multicanal se monitorearon las líneas K_{α} y K_{β} del cloro, observándose que al aumentar la afluencia el número de cuentas por intervalo disminuyó. La figura 5.1 muestra un espectro típico para el PVC, presentándose el caso de una muestra que se irradió hasta acumular una afluencia de 64×10^{14} protones/cm² y donde se observa que el pico mayor corresponde al cloro, en donde las líneas K_{α} y K_{β} del cloro no se distinguen, pero las líneas K_{α} y K_{β} del cobre aparecen con claridad. Para saber que dichos picos pertenecen a los elementos descritos se efectúa un proceso de calibración de la manera siguiente. Se toman como referencia los canales y las energías de las líneas de los K_{α} y K_{β} de algún elemento conocido; en este caso se tomó el cobre. Después se dibuja una gráfica de energía contra número de canal donde se traza una recta por los puntos de referencia. Si se quiere saber a que elemento corresponde algún pico en particular, entonces se ubica en qué canal se encuentra y en la gráfica se determina a que energía corresponde. Conociendo la energía se hace uso de tablas de emisión de rayos-x y de esta manera se puede determinar a qué elemento pertenece.

A través de un espectrómetro de masas se pudo determinar que el PVC pierde masa en forma de ácido clorhídrico [4]. A continuación se presentan los resultados y el análisis para cada tipo de PVC.

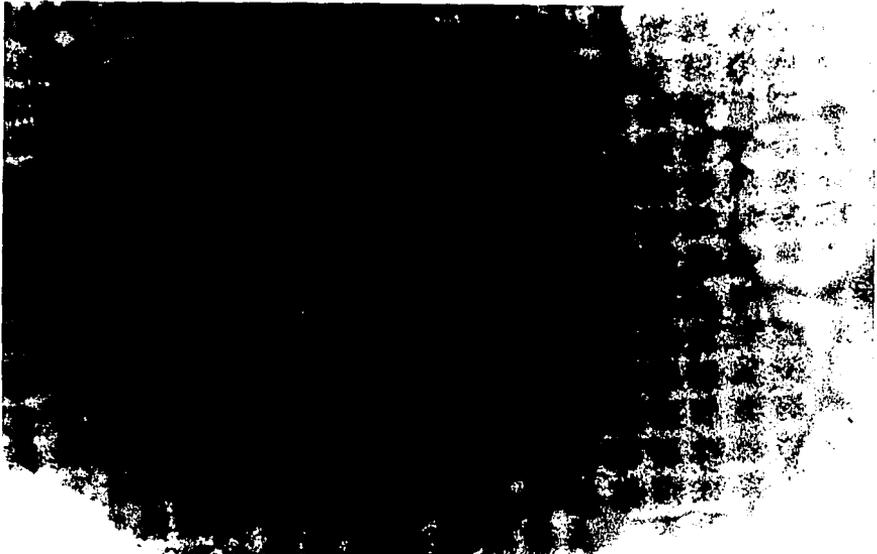
La figura 5.2 presenta todos los resultados obtenidos para los diferentes pesos moleculares en la forma siguiente: el cuadro 1 corresponde a las muestras de PVC bajo peso molecular, el cuadro 2 a las muestras de medio peso molecular, el cuadro 3 a las muestras de alto peso molecular y el cuadro 4 a las muestras de muy alto peso molecular. En la figura 5.3 se presentan los resultados obtenidos para el PVC de peso molecular desconocido.

Comparando los resultados obtenidos se puede deducir que aparentemente la pérdida de Cl no es función del peso molecular, ya que todas las curvas obtenidas presentan el mismo comportamiento.

En la figura 5.4 se presentan los resultados obtenidos para todas las muestras en función de la presión y donde el cuadro 1 corresponde al PVC prensado, el cuadro 2 al PVC a 1.27 ton/cm^2 , el cuadro 3 al PVC a 10.18 ton/cm^2 y el cuadro 4 al PVC a 12.73 ton/cm^2 . Se observa que el comportamiento de las curvas es el mismo en todos los casos, lo que indica que indica que la pérdida de cloro ←
aparentemente no es función de la presión.



Photograph 1



Photograph 2

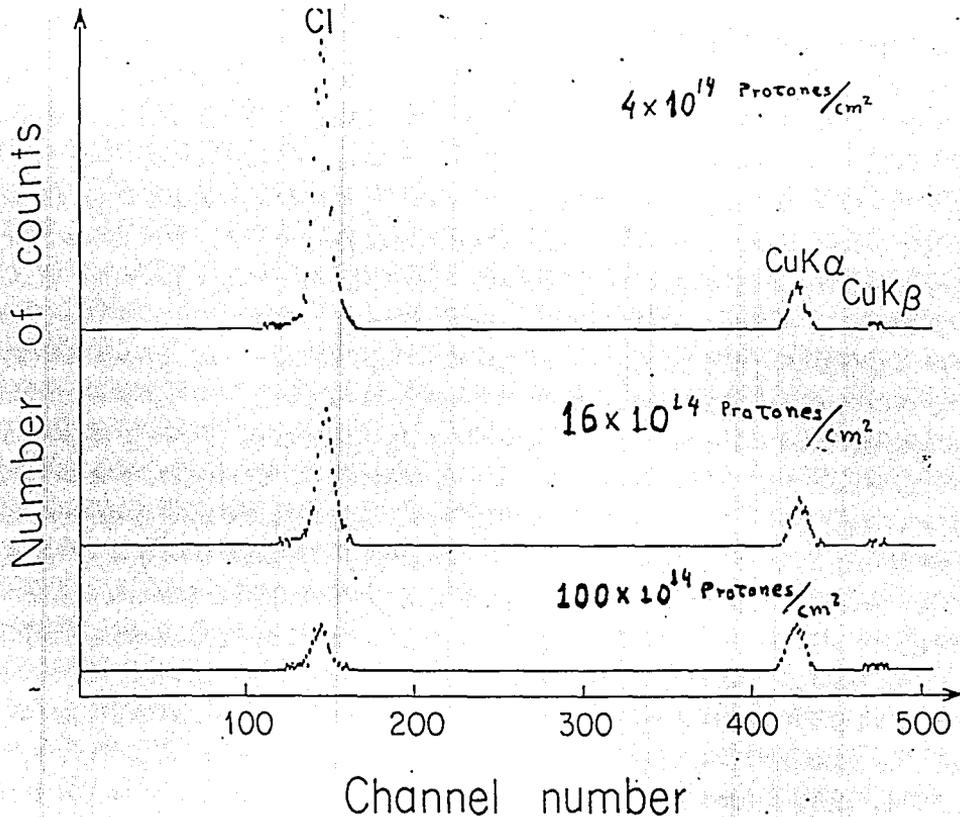


Fig. 5.1. Espectros que representan la pérdida de cloro en función de la afluencia. Se observa como disminuye el número de cuentas al aumentar la afluencia.

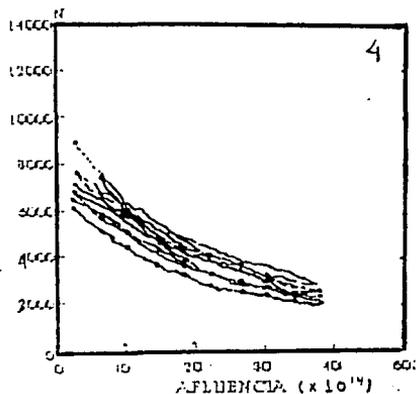
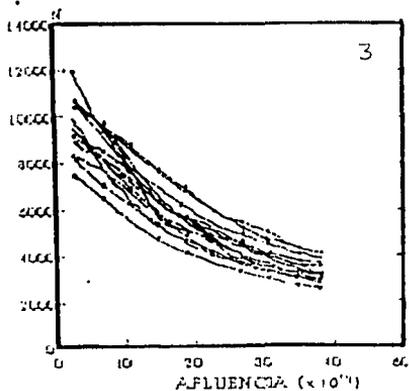
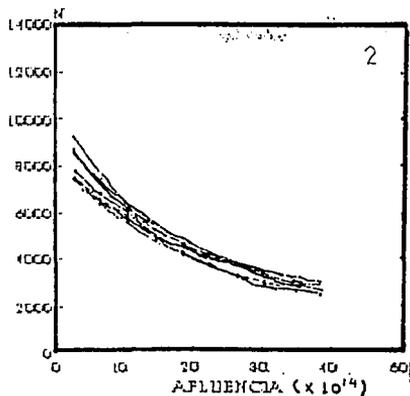
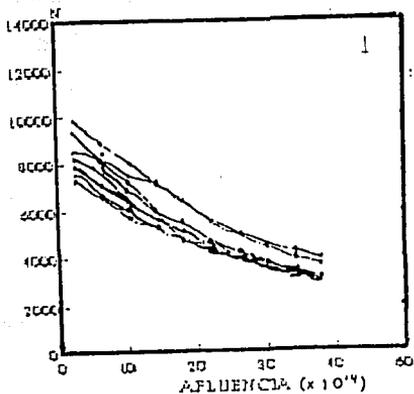


Fig. 3.2. Resultados para la pérdida de cloro en función del peso molecular para el PVC. El cuadro 1 corresponde a bajo peso molecular, el cuadro 2 a medio peso molecular, el cuadro 3 a alto peso molecular y el cuadro 4 a muy alto peso molecular.

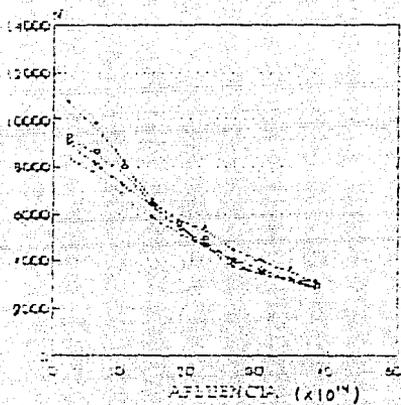


Fig. 5.2. Resultados obtenidos para todos los PVC de peso molecular desconocido

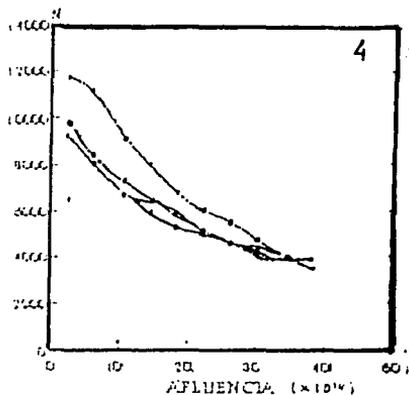
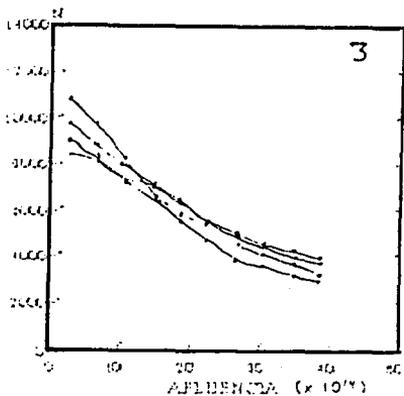
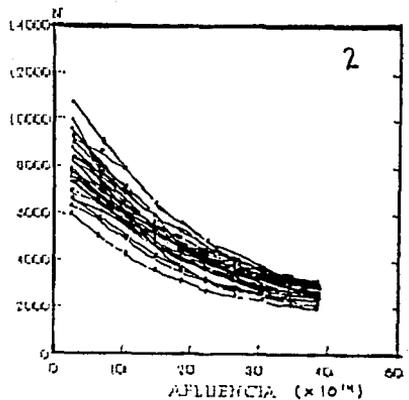
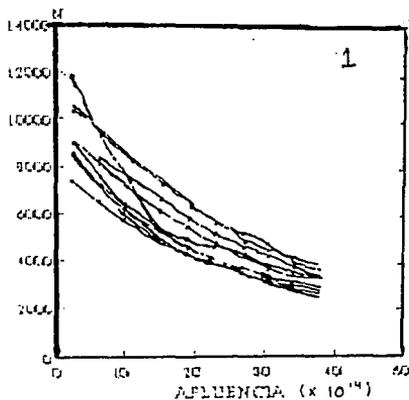


Fig. 5.4. Resultados para la pérdida de cloro para el PVC en función de la presión. El cuadro 1 corresponde a las muestras de PVC prensado, el cuadro 2 a las muestras a 1.27 ton/cm^2 , el cuadro 3 a PVC a 10.18 ton/cm^2 y el cuadro 4 a PVC a 12.73 ton/cm^2 . Se puede observar que el comportamiento de las curvas es el mismo en todos los casos.

5.4 Análisis

Con la finalidad de tener una idea de la reproducibilidad del experimento se determinó el valor promedio de los valores correspondientes a todas las primeras cuentas de cloro obtenidas, obteniéndose que dicho valor promedio es

$$\bar{N} = 8.6 \times 10^3$$

presentando una desviación estandar de 1.4×10^3 , cuyo valor en porcentaje equivale a un 16 %, por lo que el valor promedio asociado con el error porcentual es

$$\bar{N} = 8.6 \times 10^3 \pm 16\%$$

Este valor indica el porcentaje de error que se comete con esta técnica en la medición de los primeros puntos, error que puede ser debido al daño causado en la malla de cobre por el ácido clorhídrico generado durante la irradiación, a la medición de la corriente del haz y a la inhomogeneidad de las muestras. El valor promedio de los últimos puntos para las cuentas del cloro es de

$$2.9 \times 10^3 \pm 510.9$$

siendo el error porcentual equivalente a un 17 %, es decir

$$2.9 \times 10^3 \pm 17\%$$

se deduce que el error en los últimos puntos prácticamente es el mismo que en los primeros puntos.

Debido a que los resultados presentan un comportamiento exponencial, se hizo uso del método de mínimos cuadrados para el análisis de las curvas obtenidas. Para esto se obtuvo el logaritmo natural del número de cuentas de cloro para cada una de las zonas irradiadas en cada muestra, el cual se graficó contra la afluencia, obteniéndose los siguientes resultados.

Las figuras 5.5 y 5.6 presentan gráficamente algunos resultados en escala logarítmica del número de cuentas de Cl contra afluencia, obtenidos en función del peso molecular.

En la figura 5.5 el cuadro 1 corresponde a bajo peso molecular, el cuadro 2 a medio peso molecular, el cuadro 3 a alto peso molecular y el cuadro 4 a muy alto peso molecular. En la figura 5.6 se presentan los valores del PVC de peso molecular desconocido.

A cada una de estas curvas semi-logarítmicas se les asoció una recta considerando para ello los primeros cinco puntos, debido a que la pérdida de cloro está condicionada por tres diferentes procesos [4] y en el presente trabajo solo se está analizando la primer pendiente.

De los resultados presentados se puede deducir en general que la pérdida de cloro presenta un comportamiento exponencial del tipo

$$N = N_0 e^{-kx}$$

donde N es el número de cuentas de cloro en función de la afluencia x, N_0 es el número original de cuentas de cloro en la muestra, y k es un coeficiente de pérdida de cloro.

En analogía con el concepto de vida media de los materiales radiactivos, se puede definir la afluencia media $x_{1/2}$, como el valor de la afluencia correspondiente a una disminución de Cl al 50 % [4]. Cuando N es la mitad de N_0 se tiene que

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-k x_{1/2}}$$

entonces

$$\frac{1}{2} = e^{-k x_{1/2}}$$

de donde se obtiene

$$2 = e^{k x_{1/2}}$$

o bien

$$\ln 2 = k x_{1/2}$$

por lo tanto

$$x_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Esta ecuación representa la afluencia necesaria para que el PVC pierda la mitad del cloro original.

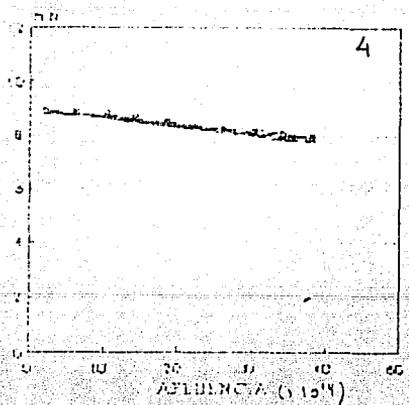
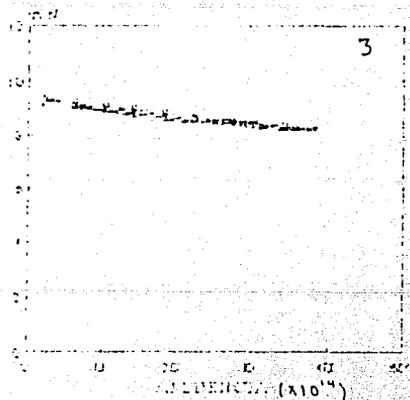
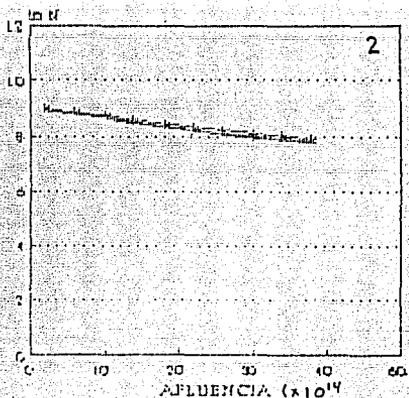
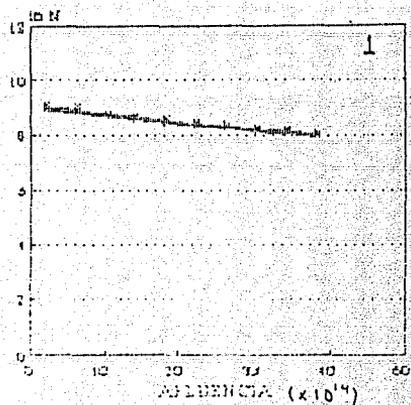


Fig. 5.5. Gráficas que presentan el $\ln(N)$ vs. Afluencia en función del peso molecular. El cuadro 1 corresponde al PVC bajo peso molecular, el cuadro 2 a medio peso molecular, el cuadro 3 a alto peso molecular y el cuadro 4 a muy alto peso molecular.

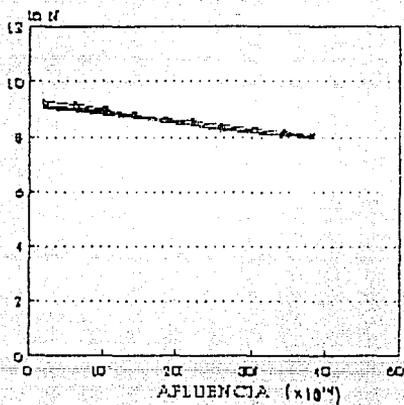


Fig. 5. 6. Gráfica correspondiente a $\ln(N)$ vs. fluencia para todas las muestras de PVC de peso molecular desconocido.

El coeficiente de pérdida de cloro se relaciona con el valor de la pendiente de los resultados obtenidos a través del siguiente análisis. Primero se procede a graficar los valores del logaritmo natural del número de cuentas del Cl ($\ln N$) contra afluencia. Después se extrapola la recta que se ajusta a los primeros puntos, y el punto que interseca la recta en el eje de $\ln N$ es el que corresponde al número de cuentas original (N_0) presente en la muestra, por lo que la mitad en el eje del $\ln N$ corresponde al $\ln \frac{N_0}{2}$, siendo su valor correspondiente en el eje de las afluencias igual a $x_{1/2}$, por lo que la pendiente asociada a la recta es

$$m = \frac{\ln N_0 - \ln (N_0/2)}{x_{1/2}}$$

pero

$$\ln N_0 - \ln (N_0/2) = \ln 2$$

por lo tanto

$$m = \frac{\ln 2}{x_{1/2}} = \frac{0.693}{x_{1/2}}$$

ecuación que representa la k obtenida anteriormente, por lo que el coeficiente de pérdida de cloro es igual a la pendiente.

El siguiente ejemplo ilustra la manera en que se obtuvieron las pendientes para cada uno de los resultados obtenidos. La figura 5.7 presenta uno de los resultados obtenidos para el PVC a 1.27 ton/cm² de muy alto peso molecular. La figura 5.8 presenta los logaritmos para el número de cuentas del cloro ($\ln N$). Al trazar una recta se observa que ésta pasa sobre los primeros 5 puntos, los cuales son:

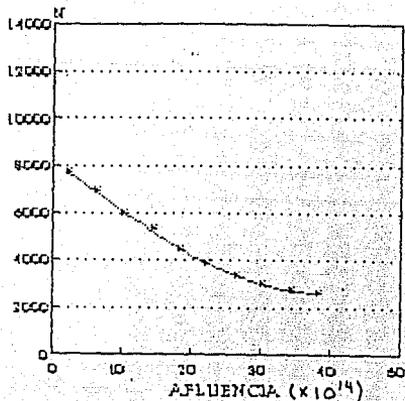


Fig. 5.7 Uno de los resultados obtenidos para el PVC a 1.27 ion/cm^2 de muy alto peso molecular

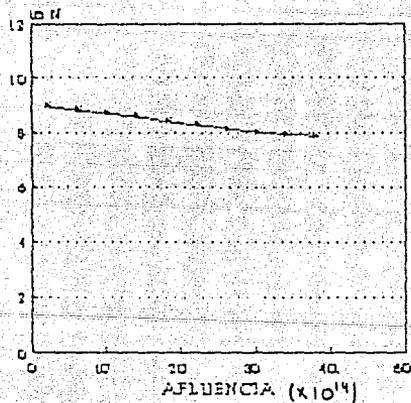


Fig. 5.8 Gráfica que representa el $\ln N$ vs. Afluencia de los resultados presentados en la fig. 5.7.

Afluencia $C \times 10^{14}$	$\ln N$
2	8.948
6	8.845
10	8.691
14	8.58
18	8.398

La pendiente asociada a la recta es:

$$k = 3.41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

valor que al sustituir en

$$x_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

se obtiene

$$x_{1/2} = 20.32 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2},$$

valor que representa la afluencia necesaria para que este tipo de PVC pierda la mitad de su cloro original.

Siguiendo este razonamiento se obtuvieron en total 45 pendientes de las que se determinó una pendiente promedio. El valor de la pendiente promedio asociada con el error es

$$k = (3.55 \pm 0.78) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

El error obtenido equivale a un 22 %, lo cual se puede deber entre otras cosas a la degradación de la malla de cobre, a la medición de la corriente del haz, y a la inhomogeneidad de las muestras.

5.5 Conclusiones:

En los resultados presentados en las figuras 5.2 a 5.4 se observa que el número de cuentas de cloro disminuye al aumentar la dosis de carga, determinándose que la pendiente promedio se ajusta a la ecuación propuesta por Rickards y Zironi [4], con respecto al primer término de la derecha. Dicha ecuación es

$$N = C_1 e^{-k_1 d_1} + C_2 e^{-k_2 d_2} + C_3 e^{-k_3 d_3}$$

es decir, los resultados obtenidos se ajustan a la ecuación

$$N = C_1 e^{-k_1 t}$$

ya que en este caso sólo se estudió y analizó el comportamiento del PVC durante los primeros minutos de afluencia.

Con respecto a la pérdida de cloro se encontró que:

1o.- No depende de la presión que se someta el PVC al preparar la muestra.

2o.- No hay una dependencia aparente con el peso molecular, es decir que no importa que sea bajo, medio, alto o muy alto peso molecular.

3o.- De acuerdo a las estadísticas se puede decir que en la repetición del experimento con este método se esperaba un error del 16 % en la medición de los primeros números, del 17 % en la medición de los últimos y un error total del 22 %. El error se puede deber entre otras causas, al daño provocado a la malla de cobre por el ácido clorhídrico producido por el PVC durante la irradiación, a la medición de la corriente del haz, así como a la inhomogeneidad de las muestras. El error estadístico en el número de cuentas en el espectro es pequeño en comparación con los resultados, por lo que se deduce que los errores experimentales son mayores el que el estadístico.

REFERENCIAS

- 1.- Ziegler, J. F., Mayer, J. W., Chu, W. A., Material Analysis by Nuclear Backscattering, IBM, N.Y.
- 2.- Cahill, T. A., Ann. Rev. Nucl. SC.30 (1980) 211.
- 3.- Wilson, J. E., Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics, Marcel Dekker, N. Y., 1974.
- 4.- Rickards, J. y Zironi, E. P., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B56/57 (1991) 687.
- 5.- Billmeyer, F. W., El Libro de los Polímeros, Reverté, Barcelona, 1978.
- 6.- Cram, D. J. y Hammond, G. S., Química orgánica, McGraw-Hill, Madrid, 1963.
- 7.- Kavanob, V. YA., Aliev, R. E. y Kudryartev, Val. N., Rad. Phys. Chem., 37 (1991) 175.
- 8.- Nikitina, T. S., Zhuravkaya, E. V., Kuzminsky, A. S., Effect of Ionizing Radiation on High Polymers, Gordon and Breach, N. Y., 1963.
- 9.- Venkatesan, T., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B7/8 (1985) 461.
- 10.- Ranby, B. y Rabeck, J. F., ESR Spectroscopy in Polymers, Springer-Verlag, N. Y., 1977.
- 11.- Themer, K., Spanne, P. y Jones, W., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B49 (1990) 52.
- 12.- Lindberg, K. A. H., Vesely, D., Bertilsson, H. E., J. of Mater. Sci. 20 (1985) 2225.
- 13.- Albarrán, G., Collins, K. E. y Collins C. H. Rad. Phys. Chem. 37 (1991) 363.
- 14.- Valkovic, V., Nuclear Microanalysis, Garland, N. Y., 1977.
- 15.- Karapetiants, M. J. y Drakin, S. J., Estructura de las Sustancias, Editorial Mir, Moscú, 1974.
- 16.- Mohler, H., Reacciones Químicas Bajo Irradiación Vol.3, Editorial URMO, 1970.

- 17.- Cahill, T. A., Metals Handbook Ninth Edition, Vol.10, Material Characterization, American For. Society For Metals, p.102.
- 18.- Szmant, Harry H., Organic Chemistry, Prentice-Hall, 1957.
- 19.- Francisco José Ruiz S., Tesis de Licenciatura, UNAM, 1990.
- 20.- Fernando Cruz A., Tesis de Licenciatura, UNAM, 1991.
- 21.- Javier Miranda M., Tesis de Licenciatura, UNAM, 1984.
- 22.- Mazarl, M., Instrumentación y desarrollo, 1 (1981) 82.
- 23.- Oliver, A., Miranda, J., López, K., Mercado, F. y Flores, A., Instrumentación y Desarrollo, 2 (1988).
- 24.- Makhlis, F. A., Radiation Physics and Chemistry of Polymers, John Wiley & Sons., N. Y., 1975.
- 25.- Lehman, Ch., Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production, North-Holland, N. Y., 1977.
- 26.- Vesely, D. y Finch, D. S., Ultramicroscopy, 23 (1987) 329.
- 27.- Miller, A. A., J. Phys. Chem. 63A (1959) 1755.
- 28.- Zaharan, A. H., Hegazy, E. A., y Ezz Eldin, F. M., Rad. Phys. Chem. 26 (1985) 25.
- 29.- Burillo, G., Adem, E. y Ogawa, T., Rad. Phys. Chem. 36 (1990) 721.
- 30.- Charlesby, A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1960.
- 31.- Johansson, S. A., y Campbell, J. L., PIXE: A Novel Technique for Analysis, John Wiley & Sons, N. Y., 1988.
- 32.- Rickards, J., y Zironi, E. P., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B29 (1987) 527.