

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**Título:
RELACION ESTRUCTURA-PROPIEDADES
DE POLI(ETILENO) Y POLI(ESTIRENO)
BOMBARDEADOS CON PROTONES
DE ALTA ENERGIA.**

TESIS QUE PRESENTA

**MARIA ESTHER MARTINEZ PARDO
No. de matrícula: 93349896**

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

8 de julio de 1999

ASESORES:


Dra. JUDITH MA. DE LOURDES CARDOSO MARTINEZ


Dr. SALVADOR A. CRUZ JIMENEZ



RELACION ESTRUCTURA - PROPIEDADES DE POLI(ETILENO) Y POLI(ESTIRENO) BOMBARDEADOS CON PROTONES DE ALTA ENERGIA.

CONTENIDO

Introducción: Importancia del estudio de la interacción de la radiación con la materia.....	1
a) Aplicaciones en diversos campos como medicina e industria, de materiales irradiados.....	1
b) Motivación de la tesis.....	2
Capítulo I Aspectos teóricos fundamentales de la interacción de haces de iones con la materia.....	4
1.1 Evolución histórica.....	4
1.2 Interacción con iones.....	5
1.3 Teoría del poder de frenamiento.....	10
1.4 Simulación mediante código de Monte Carlo TRIM.....	18
Capítulo II Cambios en estructura y propiedades de películas delgadas de PEBD y PS, inducidos por bombardeo con H ⁺	22
2.1 Antecedentes.....	22
2.2 Criterios para la selección de los polímeros blanco.....	30
2.3 Preparación de muestras.....	31
2.4 Dispositivo experimental y condiciones de bombardeo.....	31
2.5 Caracterización del material mediante técnicas analíticas: FTIR, UV-Vis, Raman, ¹³ C-NMR, ¹ H-NMR, WAXS, DSC, TGA, DMA, ERDA.....	32
Capítulo III Resultados de la irradiación protónica.....	43
3.1 Resultados y discusión.....	43
a) PEBD.....	43
b) PS.....	63
Capítulo IV Conclusiones generales y recomendaciones.....	88
Apéndice I Abreviaturas utilizadas.....	93
Referencias.....	95
Artículo 1	
Artículo 2	

AGRADECIMIENTOS

En esta líneas deseo expresar mi sincero agradecimiento a quienes con su apoyo me motivaron a iniciar y culminar los estudios del Doctorado en Ciencias, así como a la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Iztapalapa, en donde realicé mis estudios y gran parte del desarrollo experimental, y al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por las facilidades para efectuar parte del trabajo experimental.

En primer término, a la Dra. Judith Cardoso Martínez, quien aceptó dirigir el trabajo de investigación presentado en este trabajo de tesis, y con sus enseñanzas, consejos y amistad contribuyó a mi formación como investigador independiente.

Junto con mi directora de tesis doctoral, tuve la distinción de ser asesorada, sobre todo en la parte de Física, por el Dr. Salvador A. Cruz Jiménez, codirector del presente trabajo, quien pacientemente me explicó gran parte de la interacción de los iones con la materia, lo que agradezco enormemente.

Mi agradecimiento al Dr. Miguel Balcázar García por el estímulo y aliento brindado durante la ejecución del trabajo doctoral, sobre todo para iniciarlo; al Dr. Humberto Vázquez Torres, por los trabajos efectuados, discusiones estimulantes y revisiones de los artículos generados en este trabajo y al Dr. Jorge Rickards Campbell por la asesoría y los experimentos llevados a cabo en el IFUNAM.

Deseo mencionar con un afecto especial al Fís. Javier Reyes Luján, quien siempre ha sido un ejemplo en el trabajo que desempeño en el ININ. También fue muy valiosa la colaboración del M. en C. Atilano Gutiérrez, por su invaluable apoyo en espectroscopía NMR, la Quím. Lucía Martínez Ayala en los determinaciones UV-Vis, Dr. Sergio Jiménez del CINVESTAV en el análisis con Raman y al téc. Cristino Rodríguez F. por elaborar todos los dibujos aquí presentados.

Un reconocimiento muy importante para mis sinodales, los Drs. Guillermina S. Burillo Amezcua, Ricardo Vera Graziano, Emmanuel Haro Poniatowsky y Jacques A. Soullard Saintrais, quienes con sus recomendaciones y sugerencias me han ayudado a enriquecer el presente trabajo.

Finalmente, el apoyo otorgado por la Australian National University, Instituto de Física, UNAM y el CONACyT, por medio del proyecto 1405-E9207 y la beca de Cátedra Patrimonial de Excelencia nivel II que me fue otorgada para concluir mis estudios de doctorado, lo aprecio en todo lo que vale.

DEDICATORIAS

El esfuerzo que representa el haber llegado a esta etapa de mi formación profesional quiero dedicarlo con amor y cariño muy especialmente a:

Mis padres, Rita y Raúl, quienes han sido un ejemplo de trabajo y responsabilidad, y el apoyo en las distintas etapas de la vida para que pudiera alcanzar las metas que me han proporcionado tantas satisfacciones en el desempeño profesional y artístico.

Con todo el amor a José Luis, porque durante estos años ha sido la fuerza que me animó y ayudó a tolerar y superar los altibajos, además de disfrutar los momentos y logros obtenidos en todos los aspectos.

Mi hermana Dora Luz y mis sobrinos consentidos: Dora Luz, Bruno Ignacio, María José y Paloma, ya que su cariño y peripecias me hacen sentir un miembro importante de la familia.

Mis tíos: Manolo y Tere, Pepe y Betty, Pedro y Clarita, Othón y Millín, Blanquis, porque en una forma u otra me brindaron su apoyo en algunas etapas de suma importancia al término de mis estudios profesionales.

A mis amigos de las diferentes instituciones donde me he formado y desempeñado, con su amistad me han enriquecido como profesional y como persona.

Resumen

Películas delgadas de poli(etileno) de baja densidad (PEBD) comercial y de poli(estireno) grado estándar secundario (PS), se bombardearon al vacío con protones de alta energía: 1.0, 1.5 y 1.8 MeV y a tres afluencias distintas: 1×10^{14} , 1×10^{15} y 1×10^{16} cm^{-2} . El espesor de las películas se seleccionó mediante el programa TRIM, que sirve para calcular el transporte de iones en sólidos. El tamaño de muestra usado fue adecuado para hacer determinaciones de propiedades mecánicas.

Las películas no irradiadas y las bombardeadas fueron caracterizadas mediante las espectroscopías de infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR, ultravioleta-visible UV-Vis, Raman, resonancia magnética nuclear del protón ^1H NMR y ^{13}C NMR, y dispersión de rayos X a ángulo grande WAXS. El comportamiento térmico de las películas irradiadas, comparado con el exhibido por las películas control, se determinó mediante análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido DSC, termogravimetría TGA y análisis dinámico mecánico DMA. Las concentraciones de C e H fueron medidas mediante la técnica nuclear de detección de átomos desplazados por retroceso elástico ERDA.

Ambos tipos de polímeros se modifican con el bombardeo y dependen fuertemente de la energía total depositada por el haz incidente en el material blanco. En particular, el PEBD resulta más afectado, las reacciones principales son liberación de hidrógeno, formación de radicales libres y enlaces dobles, favoreciendo el proceso de entrecruzamiento de cadenas en las películas irradiadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV, así como la oxidación después de la exposición al aire, principalmente en las muestras bombardeadas a una densidad total de energía mayor. Mediante el análisis por FTIR se detectó la formación de grupos C-OH, C=O, C=C; las insaturaciones inducidas por el bombardeo ocasionan el oscurecimiento de la muestra debido a una absorción fuerte en el UV cercano. La cristalinidad del PEBD se redujo drásticamente por efecto de la irradiación. La pérdida de cristalinidad también es evidenciada por el análisis DSC, esta destrucción de cristales puede asociarse a la degradación del PEBD bajo las condiciones de bombardeo, lo que se corrobora mediante el análisis por DMA.

En el PS irradiado a las mismas condiciones, el análisis mediante FTIR, UV-Vis, Raman y ^1H NMR evidenció la formación de estructuras policíclicas tipo naftaleno y fenantreno, además de estructuras aromáticas con grupos hidroxilo y cetónico, estos últimos formados debido a la reacción con el oxígeno atmosférico. El análisis por DMA indica que el material se vuelve más rígido debido a la formación de estructuras cíclicas y entrecruzamiento, con una estabilidad térmica mayor. Ya que el bombardeo se efectuó a un valor de pérdida de energía menor a $10 \text{ eV}/\text{Å}$, no se detectó la liberación de compuestos volátiles mediante ERDA.

La contribución principal del presente trabajo es en los mecanismos de radiólisis del PEBD y PS vía radicales libres que expliquen el entrecruzamiento, la formación de las estructuras observadas mediante las técnicas analíticas empleadas y la degradación del polímero, en el caso del PEBD. Los mecanismos presentados para el PS y que complementan a los propuestos inicialmente por Wall y Brown y más recientemente por Puglisi y Calcagno, se consideran precursores para la formación de agregados con varios anillos, pudiendo llegar a la formación de estructuras tipo fullereno.

INTRODUCCION

Importancia del estudio de la interacción de la radiación con la materia.

a) Aplicaciones en diversos campos como medicina e industria, de materiales irradiados.

El interés en la modificación de polímeros inducida con radiaciones diferentes se ha intensificado en los últimos años, ya que la tecnología moderna demanda materiales con propiedades específicas, que pueden lograrse mediante el uso de la radiación ionizante “tradicional”: electrones acelerados, radiación gamma o protones, o bien utilizando la “no tradicional”, la cual comprende iones pesados con energías del orden de keV o MeV. Este tipo de radiación, que se caracteriza por un depósito muy grande de densidad de energía provocando un daño localizado, puede utilizarse para cambiar las propiedades físicas de películas delgadas, modificar las características superficiales del polímero bombardeado, etc., o en el caso de las aplicaciones en el área médica, irradiar específicamente el tejido de interés con partículas cargadas como en el caso de un tumor, sin dañar severamente el resto del tejido sano, así como otras aplicaciones en protección radiológica, radiobiología, etc.

Otras aplicaciones del bombardeo con iones se encuentran en la industria metalúrgica, ya que permite modificar algunas propiedades, como la dureza o la resistencia a la corrosión de algunas superficies metálicas, al implantar cierto tipo de iones a dosis y profundidades adecuadas. En la industria electrónica, existen aplicaciones como la limpieza de superficies mediante remoción de capas atómicas por bombardeo con haces de iones, o bien la alteración de la topología superficial de materiales utilizados como patrones empleados en la fabricación de microcircuitos, por mencionar algunos ejemplos.

La irradiación de polímeros con iones induce modificaciones en la estructura molecular, produciendo cambios substanciales en sus propiedades químicas, ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas. Estas modificaciones se deben a la alta densidad de energía depositada por procesos inelásticos a lo largo de la traza del

ion, y por colisiones elásticas, conforme procede el frenamiento del haz incidente en el polímero utilizado como blanco. Varios grupos de investigadores en distintas universidades y centros de investigación, han estudiado los efectos de la interacción de iones con polímeros, sin embargo los procesos fundamentales en la generación del daño no han sido entendidos completamente, por lo que se planteó la necesidad de realizar el presente trabajo de investigación, utilizando protones incidiendo sobre polímeros de cadenas relativamente simples, lo que contribuirá al conocimiento más completo sobre los mecanismos de radiólisis en estos polímeros. Para ello se hace uso de técnicas analíticas que permiten determinar cambios tanto en la estructura como en las propiedades, de los cuales se infieren los mecanismos mencionados.

b) Motivación de la tesis.

Basándose en lo anterior, es necesario conocer con profundidad los mecanismos de pérdida de energía del ion al penetrar en el material, haciendo énfasis en los mecanismos de radiólisis. Estos conocimientos permitirán predecir el tipo de daño y las modificaciones inducidas por el bombardeo con iones ligeros. Con la experiencia previa sobre la modificación de propiedades “casi a la medida”, al irradiar polímeros con radiación ionizante “tradicional” como la radiación γ y electrones provenientes de un acelerador, resulta atractivo incursionar en otra área complementaria del conocimiento, utilizando otro tipo de partículas cuyos efectos sobre dichos materiales son importantes.

Esta es el área de estudio a la que se avocó esta tesis, en la que se presentan resultados novedosos que contribuyen y complementan el conocimiento sobre la interacción de protones con polímeros de cadena simple, como el poli(etileno) de baja densidad PEBD, y uno con un anillo aromático pendiente, el poli(estireno) PS.

Con el objeto de entender el papel que juega la estructura del proyectil, y los efectos moleculares del blanco en el proceso de pérdida de energía del ion incidente, en el capítulo I se presentan aspectos teóricos fundamentales en la interacción de haces de iones con la materia, incluyendo una breve reseña histórica, la teoría del poder de frenamiento y la simulación mediante un código de Monte Carlo.

En el capítulo II se describen los antecedentes de las investigaciones realizadas por diferentes grupos, como la Universidad de Catania en Italia, la Universidad Claude Bernard, Lyon y el Centre Interdisciplinaire de Reserches avec les Ions Lourds en Francia, donde por medio de técnicas analíticas como FTIR, UV-Vis, RBS, GPC, ERDA, observaron los cambios en estructura y propiedades de varios polímeros,

incluidos el PEBD y el PS, bombardeados con protones y también con otros iones más pesados. Esencialmente, en este capítulo se indican los aspectos del desarrollo experimental para: la preparación de las muestras, el diseño de irradiación y una descripción corta de las técnicas analíticas que se emplearon en el presente trabajo de tesis doctoral. Este conjunto de técnicas se seleccionó con objeto de obtener un conocimiento más completo del efecto del bombardeo con protones en los polímeros señalados, tanto en la estructura como en las propiedades físicas.

Los resultados del bombardeo con protones de alta energía, a tres afluencias distintas, obtenidos con las técnicas analíticas seleccionadas, se presentan en el capítulo III, junto con la discusión de los mismos, los mecanismos de radiólisis vía radicales libres propuestos como complemento a los reportados en la literatura, comparando las evidencias experimentales con las mencionadas en otros trabajos científicos, para explicar satisfactoriamente la formación de las estructuras detectadas durante el presente estudio. Estas estructuras se consideran los precursores de los llamados “clusters” o agregados tipo anillo bencénico; los mecanismos sugeridos para el PS en esta tesis son complementarios al mecanismo sugerido por Wall y Brown a finales de los años 50, y que fue considerado por los investigadores de la Universidad de Catania, quienes propusieron el entrecruzamiento del PS a través del anillo bencénico.

Finalmente, en el capítulo IV se presentan las conclusiones generales, discutiéndose aspectos del estudio actual y futuro, junto con los conocimientos obtenidos previamente, a fin de continuar explorando en esta área tan sorprendente y fascinante de la interacción de diferentes tipos de radiación con los materiales de gran interés y desarrollo tecnológico en esta segunda mitad del siglo: los polímeros.

CAPÍTULO I

Aspectos teóricos fundamentales de la interacción de la radiación con la materia.

1.1 Evolución histórica.

Los efectos de las radiaciones ionizantes, tales como la radiación γ , rayos X y electrones de alta energía en polímeros y materiales orgánicos, han sido reportados en la literatura desde hace más de 50 años[1-3], mientras que los efectos inducidos mediante bombardeo con iones de energías entre keV y MeV en estos materiales han captado la atención de los investigadores en años recientes: Puglisi, Davenas, Marletta, Calcagno, Balanzat, Betz, Wallace, Schnabel, Cruz, Fink, etc., dadas las múltiples aplicaciones potenciales en física médica así como en diseño de nuevos materiales.

La interacción de radiación de alta energía con la materia generalmente produce un daño característico, dependiendo del tipo de radiación que se trate. En el caso de electrones acelerados y radiación gamma, los cambios inducidos en el material absorbente son menos localizados que aquellos inducidos por iones. Esto es debido a que la densidad de energía depositada es mucho mayor en el caso de estos últimos, llegando a producir zonas de daño localizado (trazas) en las que se concentran fuertes cambios conformacionales (iones, radicales libres, etc.) aparte de la emisión de electrones secundarios, que a su vez producen daño adicional más extendido. La radiación gamma y la asociada a haces de electrones produce también ionización y excitación con la consecuente formación de radicales libres y electrones secundarios, en un volumen mucho mayor. Por lo general, en tiempos de alrededor de 10^{-12} s, los iones y moléculas excitadas producen reordenaciones moleculares con la subsecuente disociación de enlaces, originando radicales libres cuyas vidas dependen de su velocidad de difusión. Así, los efectos principales en los polímeros, inducidos por la radiación, son vía radicales libres

El cambio radioquímico, o radiólisis, se produce típicamente por una mezcla de especies reactivas intermedias que incluye ambos, iones y moléculas excitadas, además de radicales libres generados en la etapa posterior al proceso de

interacción. Las diferencias entre el rendimiento de la irradiación γ y electrones y la irradiación con iones (partículas pesadas cargadas), se describen en términos de efectos de transferencia lineal de energía (Linear Energy Transfer, LET), ya que dependen de la rapidez de depósito de energía a lo largo de la trayectoria de la partícula.[4].

1.2 Interacción con iones

Las partículas cargadas como protones, deuterones, partículas α , etc., interaccionan con la materia en forma similar que los electrones de alta energía: emisión de bremsstrahlung (radiación de frenado), colisiones inelásticas y colisiones elásticas. Sin embargo, la emisión de bremsstrahlung es importante sólo a energías muy altas, del orden de 1 GeV.[4].

Cuando un ion energético penetra un sólido (material blanco), sufre una serie de colisiones con los átomos y electrones del blanco. En estas colisiones la partícula incidente pierde energía con una rapidez que depende de la energía inicial, carga nuclear y masa del ion, así como de las características del absorbedor: estructura química y estado de agregación.

El empleo de haces de iones para modificar las propiedades de los materiales, lo que ha originado un gran número de aplicaciones [24, 26-28], requiere del conocimiento de los mecanismos mediante los cuales un ion pierde energía al penetrar en el material. Al incidir un haz monoenergético de iones (proyectiles) sobre un material (blanco), cada uno de los proyectiles experimentará una serie de colisiones con los átomos del blanco conforme penetra en el material, perdiendo energía en cada una de ellas hasta termalizarse dentro del blanco a cierta profundidad, si el blanco es lo suficientemente grueso. Así, el poder de frenamiento de un medio (blanco) nos indica la tasa de pérdida de energía del proyectil en función del camino recorrido en el medio. Esta cantidad se expresa como:

$$S = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \dots\dots\dots(1)$$

siendo N el número de átomos por unidad de volumen en el blanco.

La información experimental disponible ha permitido el modelaje teórico del fenómeno, pues es sabido que el comportamiento de las curvas de pérdida de

energía en función de la energía del proyectil indica sistemáticamente tres regiones bien definidas [5], a saber: región de baja energía, en donde la pérdida de energía dE/dx es proporcional a la velocidad del proyectil; región de energía intermedia, donde se localiza el máximo de la curva, y la región de alta energías, en la que el decaimiento de la curva es de tipo logarítmico. Como se verá más adelante, el proceso de pérdida de energía comprende contribuciones elásticas e inelásticas asociadas, respectivamente, a la inercia del movimiento nuclear (frenamiento nuclear) y a la estructura electrónica (frenamiento electrónico). Una curva típica de frenamiento electrónico y nuclear para protones se muestra a continuación en la figura 1.

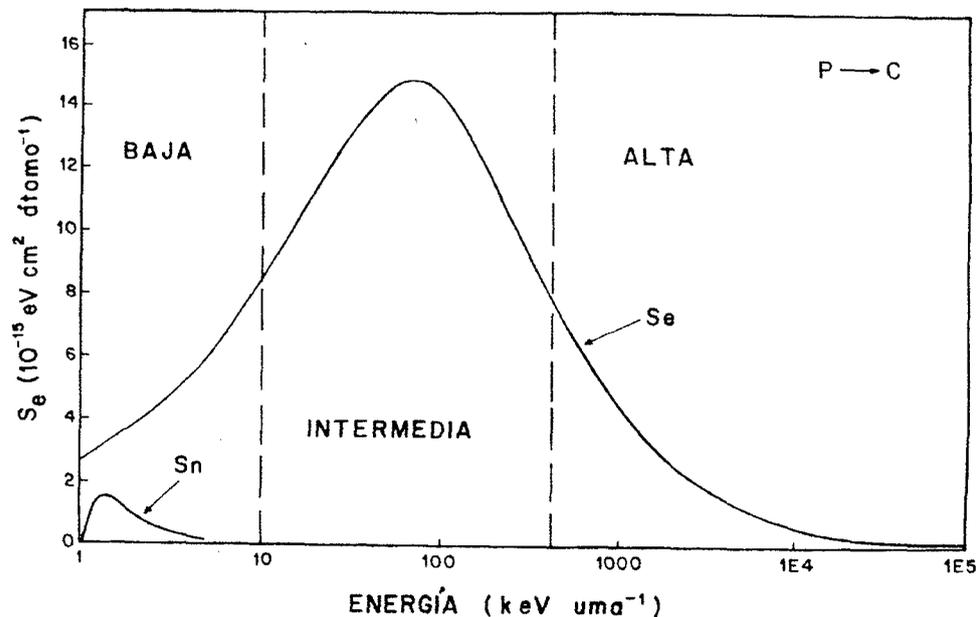


Fig. 1.- Curva típica del frenamiento electrónico y nuclear de protones incidiendo sobre un blanco de carbón, indicando las regiones de baja, intermedia y alta energía.

La penetración de partículas cargadas en la materia ha sido investigada durante más de 80 años por investigadores famosos, como Niels Bohr, quien propuso en 1915 un modelo basado en ideas clásicas, donde trata a la colisión como una excitación a osciladores armónicos cargados (electrones del medio) debido al campo eléctrico del proyectil [6]. El primer tratamiento cuántico del problema fue

realizado por Hans Bethe en 1930, válido para la región de altas energías, usando teoría de perturbaciones en la interacción proyectil-blanco y la primera aproximación de Born [7]. Otros investigadores como Fermi y Teller [8], estudiaron la pérdida de energía de partículas cargadas en materia moviéndose a energías bajas. Desde esa época hasta la fecha se ha tenido la necesidad de generar modelos que incorporen a varios niveles de aproximación tanto las características del blanco como las del proyectil.

Al penetrar un haz de iones en un material, éstos serán dispersados por los átomos del blanco obedeciendo principalmente a las interacciones binarias. Dependiendo tanto de las características del haz como de las del blanco, se tendrán electrones secundarios producidos por la ionización directa por impacto, rayos X característicos debidos a la promoción electrónica de capas internas, átomos expulsados por el material, etc. Es importante enfatizar que como el proyectil y los átomos del blanco poseen una estructura electrónica, las colisiones en el proceso de frenamiento se clasifican en elásticas e inelásticas.

Una **colisión elástica** es aquella en la que tanto el proyectil como el blanco permanecen con su misma energía interna antes y después de la colisión. Aquí, la pareja que colisiona solamente altera su estado de movimiento. En cambio, para el caso de **colisiones inelásticas**, el proyectil y el blanco, o uno de los dos, puede alterar su estado interno después de la colisión. Por ejemplo, el proyectil (blanco) puede quedar en un estado excitado, o bien, haber capturado o perdido electrones, o emitir radiación, traduciéndose todo lo anterior en el frenamiento del proyectil.

Los procesos **inelásticos** son los más frecuentes, este mecanismo es el principal responsable de la pérdida de energía de un ion al penetrar un material al inicio de su trayectoria. Las colisiones **elásticas** son dominantes a energías bajas, donde la probabilidad de ocurrencia de procesos inelásticos es mucho menor que la asociada a los elásticos. Cuando se habla de un cambio en el estado de movimiento del proyectil, se refiere a que habrá una dispersión de éste; dicha dispersión indicará que tanta energía pierde la partícula incidente.

Para un haz de partículas incidentes penetrando un material con θ centros dispersores por unidad de volumen, la probabilidad de que alguna de estas partículas sufra alguno de los eventos mencionados a una profundidad entre x y $x + \Delta x$, en general puede expresarse como [9]:

$$P = \sigma \eta \Delta x \dots \dots \dots (2)$$

σ es la sección eficaz correspondiente que establece una medida de la probabilidad de ocurrencia del suceso.

Ya que generalmente la dispersión de un haz de partículas no es isotrópica, es necesario recurrir al concepto de sección eficaz diferencial, la cual considera esencialmente la fracción de partículas incidentes dN , que sufren un suceso determinado siendo dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ por unidad de tiempo y por centro dispersor:

$$dN = \phi_p \sigma(\theta) d\Omega \dots \dots \dots (3)$$

La cantidad $\sigma(\theta)$ es ahora la sección eficaz diferencial, la cual generalmente se define por:

$$\sigma(\theta) \rightarrow d\sigma/d\Omega \dots \dots \dots (4)$$

Si la fracción de partículas dispersadas experimenta una pérdida de energía entre T y $T + \delta T$, la sección diferencial asociada es:

$$\sigma(T) \rightarrow \frac{d\sigma}{dT} dT \dots \dots \dots (5)$$

Si se desea conocer el poder de frenamiento de un material blanco con η centros dispersores por unidad de volumen, ocurrirán colisiones con las correspondientes transferencias de energía $\delta T_1, \delta T_2, \dots, \delta T_n$, conforme penetra el proyectil. Si P_i es la probabilidad de ocurrencia de una de estas colisiones, para colisiones sucesivas no correlacionadas, la secuencia puede ser tratada como estadísticamente independiente, y de acuerdo a la ecuación (2), la pérdida de energía promedio será:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_i P_i T_i = \eta \Delta x \sum_i \sigma_i T_i \dots \dots \dots (6)$$

de suerte que para un número elevado de colisiones se tiene la expresión siguiente:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} = \int T \frac{d\sigma}{dT} dT \dots \dots \dots (7)$$

Esta última ecuación es conocida como **sección de frenamiento**, la cual puede ser elástica o inelástica dependiendo del tipo de proceso que la genere. Nótese que su definición está directamente asociada a la probabilidad de ocurrencia de un evento. En caso de colisiones elásticas, se le denomina **sección de frenamiento nuclear, S_n** , ya que la pérdida de energía se debe esencialmente a la inercia de los núcleos. Para el caso inelástico, la sección es de **frenamiento electrónico, S_e** , debido principalmente a la importancia de la estructura electrónica en el mecanismo de pérdida de energía.

Al imaginar una colisión entre un proyectil sin estructura de carga Z_p y masa M_p con un blanco atómico de masa M_b y Z_b electrones, y considerando que la pérdida de energía del proyectil se debe a la interacción coulombiana con cada uno de los e^- del blanco así como con su núcleo, y sabiendo que la transferencia de energía elástica entre dos partículas es [9]:

$$T = 4 M_p M_b (M_p + M_b)^{-2} E_0 \text{sen}^2(\theta_{cm}/2) \dots \dots \dots (8)$$

Aquí E_0 es la energía del proyectil en el sistema de referencia del laboratorio, θ_{cm} el ángulo de dispersión en el sistema referido al centro de masa, el cual se relaciona con el parámetro de impacto a través de la ecuación, Rutherford muestra que esta relación de trayectoria clásica para el potencial coulombiano es [10]

$$\tan(\theta_{cm} / 2) = \frac{Z_p Z_b e^2}{2bE_0} \quad (9)$$

y la sección diferencial correspondiente a la ecuación (5) será:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{2\pi Z_p^2 Z_b^2 e^4}{M_b V^2 T^2} \dots \dots \dots (10).$$

Si el blanco sobre el que incide la radiación tiene η átomos por unidad de volumen y por tanto $\eta' = \eta Z_b$ electrones, al usar las ecuaciones 7-10 tenemos que las secciones de frenamiento electrónico y nuclear se expresan como:

$$S_e = \frac{2\pi Z_p^2 Z_b e^4}{m_e V^2} \int T^{-1} dT \dots \dots \dots (11a)$$

$$S_n = \frac{2 \pi Z_p^2 Z_b^2 e^4}{M_b V^2} \int T^{-1} dT \dots \dots \dots (11b)$$

En general, la sección de frenamiento electrónico es mucho mayor que la sección de frenamiento nuclear, del orden de $S_e \cong 2000S_n$, para un intervalo amplio de energías del proyectil: $E_0 > 10 \text{ keV uma}^{-1}$.

1.3 Teoría del poder de frenamiento.

i) Altas energías

Al observar las trazas producidas por fragmentos de fisión, se desprende que a energías altas, mayores de 500 keV uma^{-1} , el mecanismo principal de pérdida de energía es la ionización del material. Niels Bohr supuso en su tratamiento clásico a los electrones ligados armónicamente al átomo, excitados por el campo coulombiano del proyectil [6]. Al evaluar la energía transferida para colisiones distantes y cercanas, y sumando sobre todos los electrones, Bohr encontró la siguiente expresión:

$$S_e = \frac{4 \pi Z_p^2 Z_b e^4}{m_e V^2} \ln \left(\frac{1.123 m_e V^3}{Z_p \langle w \rangle e^2} \right) \dots \dots \dots (12)$$

definiendo a la frecuencia característica promedio de los electrones $\langle w \rangle$ como:

$$Z_b \ln \langle w \rangle = \sum_j f_j \ln w_j \dots \dots \dots (13)$$

con $\langle w \rangle$ tal que w_j corresponde al potencial medio de ionización del electrón j y f_j denota la tensión de oscilador de los electrones tal que:

$$\sum_j f_j = Z_b \dots \dots \dots (14)$$

La ecuación 11a representa el primer tratamiento teórico aproximado donde se evalúa clásicamente la transferencia de energía inelástica tomando en cuenta la estructura electrónica del blanco.

Como ya fue mencionado, Hans Bethe en 1930, proporcionó la solución cuántica al problema. Su modelo supone la interacción del proyectil con núcleo y electrones del blanco como una perturbación al sistema aislado, que el proyectil es suficientemente rápido, de modo que su ímpetu no cambia apreciablemente en la dirección transversal del movimiento (aproximación de Born). Al usar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, la sección diferencial de dispersión es:

$$d\sigma_n = (2\pi)^4 M_p^2 \hbar^{-4} \frac{k'}{k} |\langle n | H' | n_0 \rangle|^2 d\Omega \dots \dots \dots (15)$$

y H' corresponde a la perturbación del blanco inducida por el proyectil y está dada por:

$$\hat{H}' = Z_p Z_b e^2 R^{-1} - Z_p e^2 \sum_{j=1}^{Z_b} |R - r_j|^{-1} \dots \dots \dots (16)$$

siendo n y n₀ los estados inicial y final entre los que se origina una transición, k' es el momento final del proyectil al ser dispersado alrededor de un ángulo sólido. De la ecuación (7), la sección de frenamiento inelástico, en términos de las posibles transferencias de energía en el blanco, toma la forma siguiente:

$$S_e = \sum_n \int (E_n - E_0) \frac{d\sigma_n}{d\Omega} d\Omega \dots \dots \dots (17)$$

dσ_n / dΩ es la sección diferencial asociada a la transición n₀→n. Bethe, al introducir las cantidades correspondientes en esta última ecuación e imponiendo como condición cambios pequeños en el ímpetu del proyectil, obtuvo la sección de frenamiento electrónico, expresada como:

$$S_e = \frac{4 \pi Z_p^2 Z_b e^4}{m_e V^2} \ln \left(\frac{2 m_e V^2}{\langle I \rangle} \right) \dots \dots \dots (18)$$

En ésta, <I> es la energía promedio de ionización, que se define por:

$$\ln \langle I \rangle = \sum_n g_{n_0} \ln (h\nu_{n_0}) \dots \dots \dots (19)$$

Y g_{n_0} la tensión de oscilador para las transiciones $n_0 \rightarrow n$ correspondientes a un cambio de energía $h\nu_{n_0} = E_n - E_0$.

Es importante resaltar que la ecuación (18) ajusta los resultados experimentales con precisión de 1-5% . Esto constituyó uno de los primeros triunfos de la teoría cuántica y ha sido usada con éxito hasta la fecha, con pequeñas correcciones para tomar en cuenta la participación de los electrones de las diferentes capas atómicas, consistente con la primera aproximación de Born. El acuerdo es excelente en el intervalo para el que fue diseñada esta teoría, para cualquier pareja proyectil-blanco, por lo que el fenómeno en esa región está explicado adecuadamente.

ii) Energías intermedias.

Es claro que durante la secuencia de colisiones que sufre el proyectil, su velocidad va disminuyendo, con lo que aumenta su probabilidad de captura de electrones. Por lo general se establece un equilibrio dinámico entre pérdida y captura de electrones, siendo posible introducir un estado de carga promedio del proyectil Z^*e , que está en función de la carga nuclear del ion, $Z_p e$, así como de la población electrónica promedio q , de modo tal que $Z^*e = Z_p e - q$. El número promedio de electrones retenido por el proyectil depende principalmente de la velocidad y la densidad del medio.

El estado de carga promedio del proyectil Z^* (carga efectiva) puede estimarse siguiendo el criterio adiabático de Bohr [11], donde se supone que aquellos electrones del proyectil con velocidad orbital v_e menor que la velocidad del proyectil v son arrancados después de una colisión, mientras que los electrones cuya v_e es mayor que v , se mantienen durante la colisión. Bohr, basado en modelo del átomo de Thomas-Fermi, llegó a la expresión siguiente para determinar la carga efectiva del proyectil en la región de velocidades bajas, siendo v_0 la velocidad de Bohr:

$$Z^* \cong \frac{v}{v_0} Z_p^{1/3} \dots \dots \dots (20)$$

Una expresión semiempírica derivada experimentalmente es la de Betz [12], que tiene parámetros ajustables C y γ , con valores de 1 y 2/3, respectivamente es :

$$Z^* = Z_p \left[1 - C \exp \left(\frac{-v}{v_0 Z_p \gamma} \right) \right] \dots \dots \dots (21)$$

Para velocidades bajas y con estos valores de los parámetros, esta expresión se reduce también al resultado propuesto por Bohr:

De acuerdo a estas ecuaciones, para v mucho más elevadas que la velocidad v_e , el proyectil permanece desnudo, $Z^* = Z_p$, por lo que la pérdida de energía será descrita por la ecuación de Bethe. De este modo, es razonable asumir que para iones diferentes, moviéndose a la misma velocidad en el mismo medio, la pérdida de energía puede escalarse como función de la carga efectiva, como se ve en la expresión que se indica a continuación [5].

:

$$\frac{S_e(\text{ion pesado})}{S_e(\text{protones})} = \left[\frac{Z^*(\text{ion pesado})}{Z^*(\text{protones})} \right] \dots \dots \dots (22)$$

Así, conociendo la pérdida de energía para protones de cualquier velocidad, es posible conocer la pérdida de energía para iones pesados

iii) Baja energía.

En la teoría de Bethe, se supone que el proyectil es una partícula cargada, desnuda totalmente durante el proceso de interacción. Según va perdiendo energía, la velocidad del proyectil se hace comparable a la de los electrones atómicos y la probabilidad de capturar uno o más de ellos aumenta. Los electrones capturados de esta manera pueden perderse en la colisión siguiente, o bien, ser promovidos a un estado altamente excitado.

En la región de energía baja, donde $E < 10 \text{ keV } \text{uma}^{-1}$, el proyectil ha capturado cierto número de electrones en promedio, incrementándose la probabilidad de

$$S_e = 0.2347 \pi^2 e^2 \alpha_0 (Z_p + Z_b) \frac{V}{V_0} \dots \dots \dots (25)$$

Todos estos tratamientos están referidos a blancos monoatómicos; sin embargo, recientemente se han llevado a cabo experimentos en blancos moleculares, los cuales sugieren un tratamiento diferente que tome en cuenta el estado de agregación de la materia. Ello significa que se consideren los diferentes elementos que conforman a la molécula, analizando los grados de participación que tienen los enlaces químicos en la sección de frenamiento [16].

Resumiendo, en la **región de energía baja**, la velocidad del proyectil es menor que la velocidad orbital de los electrones del blanco, la energía de interacción induce básicamente promoción electrónica no radiativa y reajuste de las nubes electrónicas. Esto conduce a la pérdida de energía en un proceso de transferencia de momento, haciendo dicha pérdida lineal con la velocidad. A **energías intermedias**, donde la velocidad del proyectil es del orden de la velocidad orbital de los electrones del blanco, ésta es suficiente para excitar a dichos e^- , permitiendo de esta forma la emisión de radiación por promoción electrónica e intercambio de carga entre el proyectil y el blanco. El tratamiento del problema en esta región es difícil de modelar, siendo todavía un campo abierto a la investigación.

En la **región de energías altas**, la velocidad del proyectil es mucho mayor que la velocidad orbital de los electrones del blanco. El proyectil puede perder un buen número de electrones; e incluso quedar como carga desnuda, ocasionando fundamentalmente procesos de: excitación e ionización en las capas electrónicas del blanco, producción de rayos X característicos por promoción electrónica de capas internas. Esta región fue la primera que se trató teóricamente, primero por Niels Bohr, con un enfoque clásico, y posteriormente por Hans Bethe en forma cuántica.[5].

iv) Efecto de enlaces químicos en S_e a energías bajas.

Hasta hace relativamente poco tiempo, los cálculos para determinar la S_e en materiales compuestos, se limitaban a emplear la bien conocida Regla de aditividad de Bragg, propuesta en 1905 por Sir William Bragg[17], expresada simplemente como la sumatoria de las secciones de frenamiento de cada constituyente por separado:

$$S_e (\text{compuesto}) = \sum_i n_i S_{e,i} \dots \dots \dots (26)$$

siendo n_i la fracción de átomos del elemento i en la molécula y $S_{e,i}$ el poder de frenamiento del elemento i . Así, usando la regla de Bragg, el poder de frenamiento del PS, cuya fórmula condensada es C_3H_8 , es derivado del poder de frenamiento del carbón puro (típicamente el grafito) y del correspondiente al hidrógeno puro (típicamente el gas H_2), es decir: [18]

$$S_{e_{PS}} = \frac{1}{2} [S_{e(H)} + S_{e(C)}] \dots \dots \dots (27)$$

Sin embargo, el efecto debido a enlaces químicos y estado de agregación (fase física) son ignorados. Recientemente, ha habido un aumento en el interés de los investigadores sobre el efecto de los enlaces químicos en el poder de frenamiento. Esto se debe principalmente al incremento en los procesos de bombardeo con iones sobre blancos compuestos, como los materiales poliméricos, debido a las aplicaciones tan variadas, donde la estructura molecular influye de manera importante sobre S_e , así como el advenimiento de técnicas experimentales más precisas mediante las cuales ha sido posible detectar desviaciones notables respecto a la regla de Bragg.

Investigaciones recientes realizadas por D. I. Thwaites [19] muestran un análisis muy completo sobre la evidencia obtenida experimentalmente acerca de los efectos de los enlaces químicos y de los efectos de fase física en S_e para blancos compuestos. Este autor concluye que la regla de aditividad de Bragg no es adecuada para explicar los resultados experimentales, en particular para el caso de velocidades del proyectil menores y alrededor del valor máximo de la curva de frenamiento.

Otros autores, como Ziegler y Manoyan [20] han propuesto un modelo fenomenológico del poder de frenamiento, conocido como el modelo de enlaces y carozos (CAB por sus siglas en inglés: cores-and-bonds), el cual fue diseñado específicamente para materiales orgánicos. En este modelo, cada molécula orgánica es descrita como un conjunto de carozos y enlaces, en los que se distingue entre electrones internos fuertemente ligados (carozos) y aquellos que participan en la formación del enlace (electrones de valencia). De acuerdo al formalismo CAB, para un compuesto dado, el poder de frenamiento total está

determinado por la suma de las contribuciones del poder de frenamiento de los carozos y enlaces de los constituyentes del compuesto. Por ejemplo, el PS consiste de 8 carozos de C (los electrones 1s) 6 enlaces simples C-C, de los cuales se consideran dos medios enlaces C-C en los extremos de la unidad repetitiva $[C_2H_3]$ ver unidad monomérica, 3 enlaces dobles C=C y 8 enlaces C-H. Por lo tanto, el poder de frenamiento del PS es[18]:

$$Se_{PS} = 8 Se_{C(1s)} + 6 Se_{C-C} + 3 Se_{C=C} + 8 Se_{C-H} \dots\dots\dots(28)$$

Cerca del valor máximo de la curva de frenamiento, la diferencia entre la regla de Bragg y el modelo CAB puede ser tan alta como del 20%. Wallace y colaboradores encontraron que el poder de frenamiento de H⁺ en PS disminuye de 3.1 a 1.3×10^{15} eVcm²/átomo en el intervalo de energía entre 1 y 3 MeV. Dentro de la incertidumbre experimental, estos valores están en concordancia tanto con los valores predichos por la regla de Bragg como con el modelo CAB. Los dos modelos predicen esencialmente la misma sección de frenamiento, debido a que las energías de los iones incidentes son mucho mayores que la energía del máximo de la curva en el PS: ~ 0.075 MeV. Por lo que las desviaciones respecto a la regla de Bragg no son importantes para la región de altas energías.

Cuando la energía del proyectil disminuye, la transferencia de momento a los electrones del blanco no necesariamente produce ionización, sino excitación. En este caso, la participación de los enlaces que conforman la molécula puede ser determinante en la manera en que la energía es absorbida. En estudios recientes, basados en el uso de orbitales moleculares localizados [16] se ha encontrado que el efecto del entorno químico es notorio cuando se determina la energía media de excitación (I_{2k}) para el mismo tipo de enlaces, pero en moléculas de estructura diferente. Por ejemplo, el valor de I_{2k} para el enlace C-C en una estructura anular simple, como el ciclopropano, difiere del que tiene su isómero alqueno, el propileno.

Por otra parte, en caso de proyectiles con bajas energías (< 10 keV/uma), teóricamente se prevee que en una misma molécula, los valores de la energía media de excitación de cada enlace son distintos: $I_{C-H} < I_{C-C} < I_{C=C} < I_{C\equiv C}$. Conociendo los valores de I , éstos pueden usarse para determinar el poder de frenamiento electrónico S_e y obtener la sección de frenamiento electrónico del enlace molecular. Esto es importante dado que para materiales en los que abundan

este tipo de enlaces, como es el caso de los polímeros bajo estudio en este trabajo, la energía depositada por el proyectil se distribuirá de manera diferente.

1.4 Simulación mediante Código de Monte Carlo TRIM.

J. P. Biersack, J. F. Ziegler y V. Littmark [21] desarrollaron un programa para calcular tablas de frenamiento y alcance de iones en sólidos. Este código de Monte Carlo se basa en el método de cálculo CAB para el frenamiento de los iones en compuestos, empleando el escalamiento del frenamiento del protón debido a la suma de los carozos y enlaces químicos en el compuesto. Este programa, llamado TRIM, (the TRansport of Ions in Matter), calcula el transporte de iones (10 eV-2 GeV/amu) en sólidos utilizando la información teórica y experimental disponible sobre frenamiento de iones incorporando S_e y S_n [22]. Este cálculo es muy eficiente debido al uso de algoritmos estadísticos, los cuales permiten hacer un seguimiento del proyectil entre las colisiones calculadas y luego promediar los resultados de las colisiones sobre el espacio participante.

El ion tiene un intervalo de interacciones grande, creando excitaciones electrónicas y vibracionales dentro del blanco. Estos son descritos incluyendo la estructura atómica y molecular del blanco así como incorporando la participación de los enlaces. El estado de la carga del ion dentro del blanco se representa usando el concepto de carga efectiva.

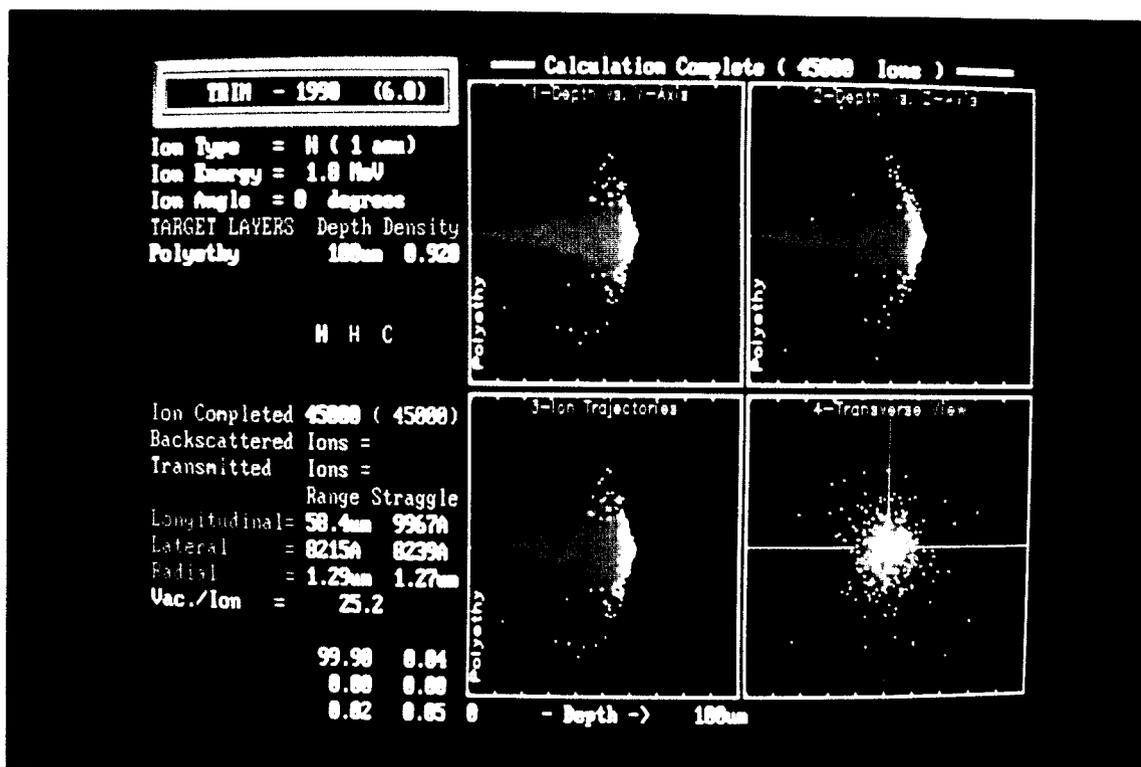
TRIM calcula la distribución de los iones en tres dimensiones y también todo el fenómeno cinético asociado con la pérdida de energía del ion: daño del blanco, espurreo, ionización y producción de fonones en blancos complejos. Los tipos de cálculo que efectúa este código son, entre otros: distribución final de los iones en el blanco, pérdida de energía de ionización por el ion dentro del blanco, energía transferida a los átomos del blanco en retroceso y su distribución, iones dispersados y transmitidos, cálculo de la superficie espurreada, etc.

Los datos de entrada que requiere TRIM para iniciar los cálculos son: nombre del ion (O, He), masa (amu) energía (keV), tipo de blanco (gas o sólido), composición, estratificación, espesor (Å), estequiometría (Si(1) O(2) para SiO₂), densidad de la capa (g/cm³), nombre, etc. Los parámetros de cálculo son: número de iones (hasta 99999), ángulo de incidencia del ion, energía de enlace superficial, energía de desplazamiento, energía de enlace de la red, etc.

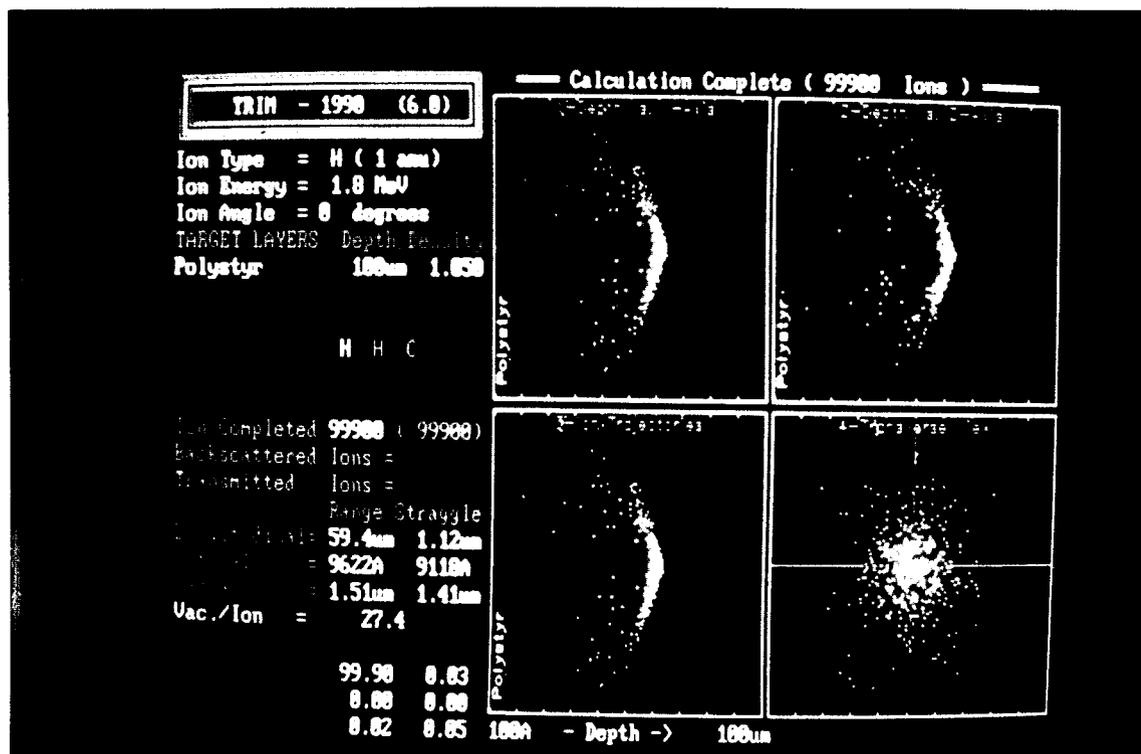
Las fotografías 1-3 muestran los resultados de un cálculo hecho con TRIM para conocer el alcance de protones de 1.8 MeV en PEBD y PS, y de 1.5 MeV en PS. Se puede ver claramente la trayectoria que siguen los iones, la vista transversal de los mismos donde se aprecian los iones retrodispersados, el número de iones con los que se realizó la simulación, el alcance longitudinal, lateral y radial de éstos, así como los datos básicos de entrada para este tipo de cálculo: tipo de ion, energía, ángulo de incidencia, material blanco, densidad de éste y profundidad del implante.

Estas simulaciones se utilizaron para seleccionar el espesor de las películas de PEBD y PS que se emplearon en esta investigación. Por ejemplo, para protones de 1.8 MeV incidiendo sobre un blanco de PEBD, el alcance es de 58.4 μm , si se desea que las partículas atraviesen la película, el espesor será menor de 50 μm , de preferencia entre 30 y 40 μm . En cambio, si se desea implantar los proyectiles en el blanco, entonces el espesor adecuado mayor que el alcance, preferentemente entre 70 y 80 μm . Este criterio aplica también al caso de protones incidiendo sobre PS. Estos cálculos se realizaron para todas las energías de las partículas empleadas en este estudio, sobre los dos materiales poliméricos de interés.

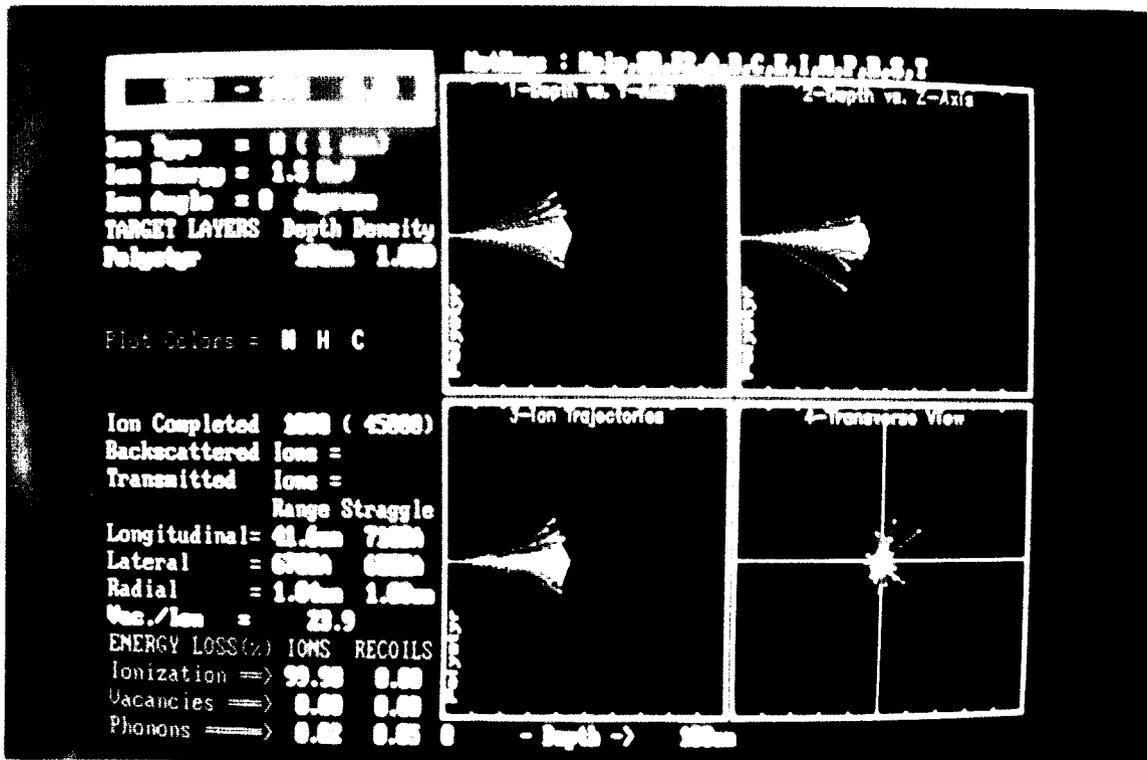
La fotografía 4 muestra otra de las pantallas con la información sobre la ionización producida por H^+ de 1.8 MeV sobre blanco de PS, donde se aprecia el pico de Bragg claramente. De aquí se puede determinar la ionización producida en la película de acuerdo al espesor de la misma.



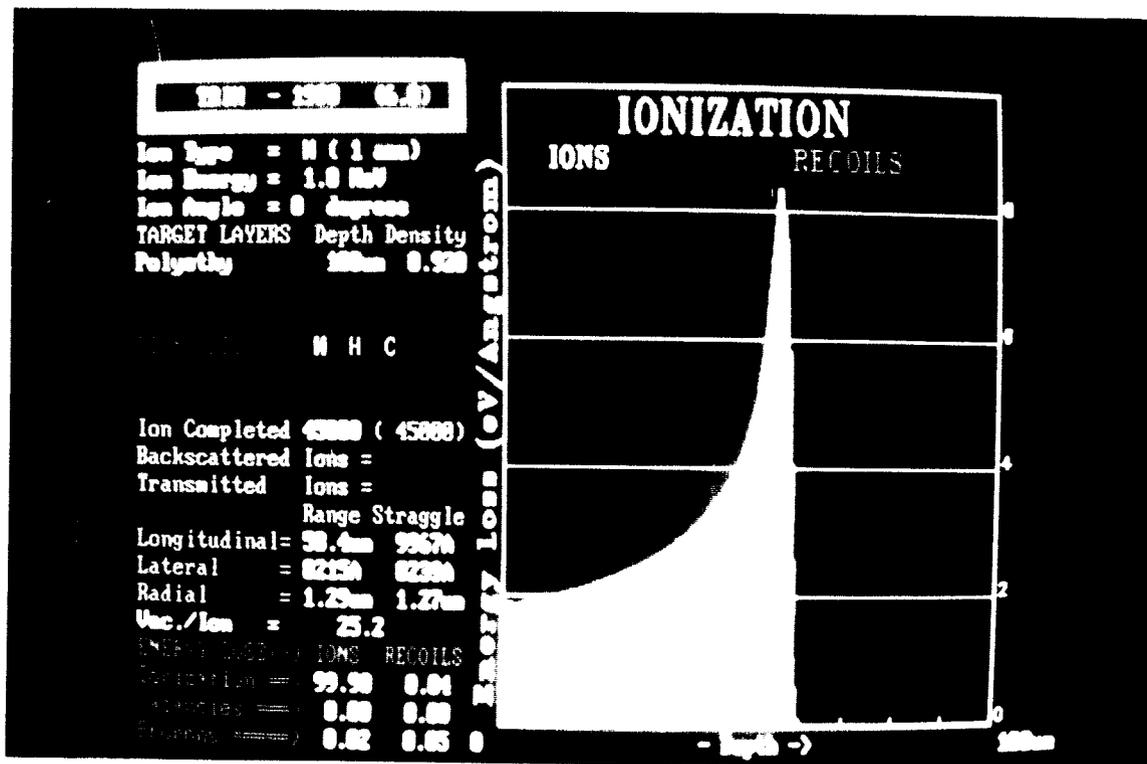
Fotografía 1.- Simulación mediante TRIM del alcance de H⁺ de 1.8 MeV sobre PE.



Fotografía 2.- Alcance de H⁺ de 1.8 MeV incidiendo sobre PS, calculado por TRIM.



Fotografía 3.- Alcance de protones de 1.5 MeV en un blanco de PS, obtenido por TRIM



Fotografía 4.- Ionización producida por H⁺ de 1.8 MeV incidiendo sobre PS.

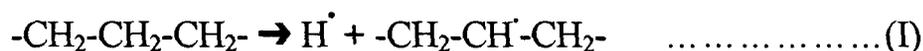
CAPITULO II

Interacción de haces de iones con poli(etileno) de baja densidad PEBD y poli(estireno) PS.

2.1 Antecedentes

Los trabajos de Charlesby[1] y Chapiro[2] son fundamentales para la comprensión de las modificaciones químicas que ocurren en los polímeros cuando son sometidos a radiaciones ionizantes de baja o alta energía. En particular, los efectos observados en el poli(etileno) PE irradiado con γ , rayos X o e^- rápidos, los cuales producen un depósito de energía de baja densidad, son presentados brevemente a continuación.

La reacción química dominante en la radiólisis del PE es:



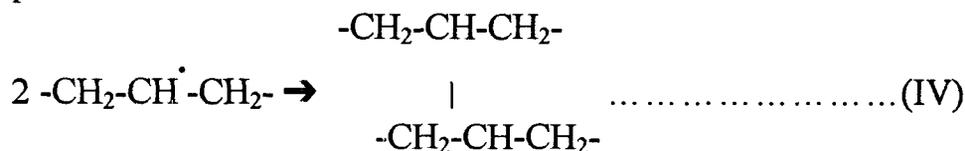
El átomo de hidrógeno generado en este proceso abstraerá un hidrógeno de una molécula vecina:



O del grupo metileno más cercano dentro de la misma molécula:



Los fragmentos poliméricos formados en las dos primeras ecuaciones se combinan para dar:



Formando un enlace entrecruzado o reticulado. Además del entrecruzamiento, que es el proceso predominante, también se ha observado la evolución de gases, (H_2), formación de insaturaciones y degradación oxidativa. Desde los primeros estudios

de la radiólisis del PE, se observó una cantidad apreciable de gases liberados durante el proceso, compuestos principalmente de hidrógeno (98%) y cantidades pequeñas de metano, etano, propano y butano, entre otros. Esta evolución preferencial de compuestos de C₂, C₃ y C₄ fueron considerados por los primeros investigadores como indicativos de un rompimiento selectivo de las cadenas laterales del polímero, ya que es sabido que las ramas más frecuentes en el PEBD contienen menos de 4 átomos de carbón. El cambio en las insaturaciones fue observado por un gran número de investigadores utilizando IR : vinilo (909 cm⁻¹), vinilideno (885 cm⁻¹) y trans-vinileno (964 cm⁻¹). La mayoría de los PE comerciales contienen una proporción pequeña de insaturaciones vinilo y vinilideno, los cuales desaparecen durante la irradiación. Por el contrario, a dosis bajas se ha encontrado que la formación de enlaces dobles tipo trans-vinileno es lineal con la dosis, y el rendimiento de esta reacción es prácticamente independiente de la temperatura dentro de un intervalo amplio, desde -196°C hasta +150°C. Este cambio hace posible utilizar al PE como dosímetro secundario, previa calibración contra un dosímetro químico adecuado.

Cuando la radiación ionizante es absorbida en la materia, los precursores de todas las transformaciones químicas subsecuentes son iones y radicales libres. Estos últimos son el resultado del rompimiento de enlaces. Cuando un polímero es irradiado arriba de su T_g, la gran movilidad de los segmentos poliméricos favorece el encuentro de las diversas especies reactivas. En cambio, si es irradiado en el estado vítreo, la movilidad se reduce considerablemente y los iones y radicales atrapados están siempre presentes. Su vida media se vuelve extremadamente larga, de semanas o meses. Los iones y radicales atrapados absorben luz y pueden ser los responsables de la decoloración del material [23].

La cristalinidad del polímero es determinante para atrapar las especies transientes, en particular los radicales. Una vez más, si el polímero está por arriba de su T_g, la movilidad de los segmentos poliméricos es lo suficientemente grande para que las valencias libres se muevan fuera de las zonas cristalinas, usualmente mediante la transferencia de un átomo inter e intramolecular (hidrógeno).

Así, los cambios más obvios en las propiedades del PE irradiado, el cual es un polímero cristalino parcialmente, son el incremento del peso molecular, debido a la reticulación, así como el aumento del módulo de Young y la dureza, además de impartir al material un comportamiento térmico tal que no se funde, pues arriba de su T_m el polímero entrecruzado no fluye, sino que exhibe una elasticidad parecida al

hule. Al aumentar la temperatura, el polímero no se funde sino que tiende a degradarse (carbonizarse).

Los polímeros son una clase de aislantes covalentes de una gran importancia tecnológica, los cuales han llamado gran atención en la década pasada debido a sus aplicaciones potenciales en la tecnología microelectrónica, tal como el dopaje y la litografía por haces de iones [24]. Estos materiales son esenciales para el desarrollo de la era espacial y el diseño de reactores de fusión. Ya que en esos ambientes los materiales están sujetos a iones de alta energía y neutrones, se requiere evaluar la resistencia o tolerancia a la radiación de los materiales poliméricos para una selección y aplicación adecuada. Esta resistencia ha sido investigada y estudiada ampliamente para el caso de radiación γ y haces de e^- acelerados (EB), pero los efectos de la irradiación entre estos dos tipos de radiación “tradicional” se asumen diferentes a los inducidos por haces de iones. Esto se debe a la diferencia de la transferencia lineal de energía LET, es decir, la energía promedio depositada en el material por una partícula (proyector) a lo largo de su trayectoria. En general, el LET de un ion es mucho mayor que el de la radiación γ y de los EB.[25]

Recientemente, los polímeros han encontrado un uso muy amplio en el ámbito del espacio aéreo, debido a su peso muy ligero y a sus propiedades mecánicas y térmicas superiores. En la órbita baja de la tierra, todas las embarcaciones aéreas están sujetas a muy variados así como destructivos componentes, tales como radiación ionizante: electrones con energías de keV, protones energéticos del orden de MeV, fotones ultravioleta, etc., y otros factores como variaciones de temperatura extremas, actuando simultáneamente sobre los polímeros [26]. Con el incremento en el uso de dichos materiales para aplicaciones aeroespaciales, la degradación de polímeros en el espacio se está volviendo un problema crítico [27]. Los iones, los cuales son acelerados por campos eléctricos elevados, causarán un daño en las superficies sobre las que se impacten, por lo que algunos investigadores como Zhang y colaboradores, han estudiado los efectos del impacto iónico sobre la superficie de polímeros de naves espaciales, tales como poliimida y teflón.

Como conclusiones, ellos indican que ambos polímeros mostraron cambios en la estructura química y transmitancia espectral después del bombardeo con iones (O^+ y N^+). Para el caso de poliimida, observaron reacción de adición y desorción de O_2 y N_2 ; para el teflón, lo más significativo fue el rompimiento de la cadena principal y la desorción del flúor [28]

En cuanto a las modificaciones en estructura y propiedades inducidos por irradiación con iones, G. Marletta, de la Universidad de Catania [29], ha reunido una

información muy valiosa acerca de la interacción de iones pesados con polímeros, la cual involucra diferencias con respecto a los efectos inducidos con la radiación considerada como “tradicional”: radiación γ , rayos X, electrones acelerados y neutrones, debido a las diferencias entre el depósito de energía y el mecanismo de depósito. Estos efectos han sido racionalizados en términos de unos cuantos tipos de modificaciones químicas inducidas por irradiación.

Las evidencias disponibles sugieren que las grandes modificaciones en las propiedades físicas y el cambio completo de la estructura química original de los polímeros bombardeados con iones son producidas por reacciones químicas sucesivas en varios pasos, donde cada uno va modificando en un modo característico los productos de la interacción inmediata precedente. La interacción de iones energéticos con polímeros orgánicos incluye varias diferencias relevantes con respecto a aquellas inducidas por otros proyectiles ionizantes, como rayos X, fotones γ , neutrones y electrones. Los factores relevantes son los siguientes:

- a).- La cantidad relativa de energía depositada, es decir el LET, el cual es mayor para los iones que para cualquier otro tipo de radiación ionizante.
- b).-Al menos dos mecanismos de depósito de energía actúan simultáneamente: excitaciones electrónicas S_e y colisiones binarias S_n .
- c).-La distribución espacial de los precursores reactivos para los iones es bastante homogénea, y las reacciones intra trazas son las predominantes, generando un rendimiento muy alto de eventos químicos, el llamado valor G (rendimiento radioquímico), en comparación con los valores obtenidos al emplear fotones o electrones.

Es sabido que para energías altas, ~ 1 MeV/amu, el haz de iones incidente sufre pérdida de energía por proceso electrónico principalmente. Este produce especies altamente excitadas, moléculas ionizadas y excitaciones colectivas, mientras que las colisiones binarias en el régimen de baja energía generan principalmente desplazamiento de átomos y produce fragmentos y radicales. De acuerdo con los incisos a y b, la concentración, la naturaleza y la distribución espacial de las especies reactivas a lo largo de la traza del ion están determinadas por el LET total y el proceso de frenamiento predominante. Estos conceptos señalan que la interacción ion-polímero es esencialmente un evento no lineal, cuya característica es el depósito elevado de densidad de energía.

Este investigador (Marletta), propone que la interacción ion-polímero induce reacciones químicas “suaves” bien definidas, donde la suma de las interacciones primarias produce un sistema químico diferente que tiene grupos funcionales nuevos,

cadena y estructura electrónica diferentes, con las consecuentes diferencias en las propiedades físicas. Dichas modificaciones ocurren a afluencias bajas y los materiales producidos son diferentes químicamente con respecto al material bombardeado a afluencias elevadas. Por tanto, tipos de radiación diferente pueden producir modificaciones físicas y químicas distintas, pues los mecanismos de depósito de energía y las reacciones inducidas por la radiación cambian con la naturaleza y energía de los proyectiles.

Las reacciones químicas primarias que ocurren en el llamado régimen de saturación de trazas de iones son: modificación de los grupos funcionales, ya sea los que involucran la modificación del estado químico o aquellos donde eventualmente se tiene pérdida de los átomos presentes en la estructura polimérica, tales como O, N, S, etc. ; la destrucción de la aromaticidad de los anillos aromáticos presentes o su hidrogenación parcial; la formación de una red tridimensional compacta, vía un proceso extenso de reacomodación de la cadena principal y entrecruzamientos, llevando a una densificación de la capa polimérica irradiada; y la formación de especies moleculares volátiles, debido a la fragmentación de la estructura monomérica.

Todos los procesos mencionados están relacionados unos con otros y pueden ocurrir simultáneamente, de modo que la modificación del polímero bombardeado es la resultante de todos los procesos citados. Estos dependen no solo de los parámetros físicos, como energía total depositada, poder de frenamiento electrónico y nuclear, afluencia, sino también, y de una forma crítica, de la estructura química primaria del polímero. Estas relaciones se aplican también a varias propiedades que dependen de la estructura, como densidad, dureza, propiedades ópticas y estructura electrónica. Sus investigaciones han presentado algunas evidencias sobre la presencia de reacciones químicas “suaves” y un primer intento para describir y entender la relación general entre mecanismos de depósito de energía y reactividad química.

J. Davenas y colaboradores han caracterizado los enlaces químicos y analizado las propiedades nuevas inducidas en varios polímeros irradiados con iones diferentes [30]. Este grupo de investigadores franceses han estudiado la relación entre la estructura y las propiedades eléctricas y ópticas mediante las técnicas analíticas bien conocidas de espectrometría de retrodispersión de Rutherford RBS, análisis de átomos desplazados por retroceso elástico ERDA, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR, espectroscopía Ultravioleta-visible UV-Vis y espectroscopía fotoelectrónica. Para el PE irradiado con iones de N₂⁺ de 150 keV a una afluencia baja menor de 10¹⁵ iones cm⁻², encontraron bandas nuevas en IR a

1640 y 1730 cm^{-1} , las cuales ellos atribuyeron a la formación de enlaces tipo $-\text{C}=\text{C}-$ y al inicio de la oxidación del polímero, respectivamente. A afluencias entre 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} , encontraron que la banda en IR a 1460 cm^{-1} correspondiente a la vibración tijera del CH_2 , desaparece rápidamente. También en el PS irradiado con He a 150 keV observaron una banda nueva grande en la región de 1680-1620 cm^{-1} , la cual podría ser debida a la formación de enlace doble $-\text{C}=\text{C}-$ en la cadena.

De estos resultados, se desprende que polímeros como el PE y el PS se modifican por irradiación a través de oxidación y pérdida de H_2 , ocasionando la formación de enlaces dobles tipo $-\text{C}=\text{C}-$, los cuales permiten el entrecruzamiento (XL) entre cadenas debido a la formación de radicales. Estos autores, Davenas y colaboradores, observaron también una modificación fuerte en la apariencia de los polímeros: su espectro óptico muestra que el oscurecimiento se debe al incremento de absorción en el UV cercano, desplazándose gradualmente hacia la región roja del espectro visible. Otro aspecto interesante es que los polímeros (PE y PS) irradiados a una afluencia elevada, que inicialmente eran aisladores buenos, exhibieron una conductividad realzada por el bombardeo con Xe^+ . Como una regla general es posible decir que la aparición de insaturaciones, es decir, enlaces dobles, es el origen del incremento de la conductividad observada en dichos polímeros.

J. Davenas y P. Thevenard [31] han estudiado los aspectos múltiples de la modificación de aislantes con haces de iones, en los que han observado cambios abruptos en las propiedades de los polímeros. Ellos consideran que las consecuencias de las interacciones de los iones energéticos con los materiales aislantes abarcan muchos aspectos, los cuales pueden dividirse en tres categorías, considerando las interacciones presentes:

- Las excitaciones y ionizaciones de los electrones del sólido (blanco) son preponderantes a velocidades altas y surgen para todas las energías del ion. Las consecuencias de las excitaciones electrónicas son importantes en los polímeros ó en aislantes altamente iónicos, en los cuales resultan en la producción de defectos intrínsecos, generación del par electrón- agujero, luminiscencia, cambio en el estado de valencia de las impurezas, espurreo, formación de moléculas nuevas, rompimiento de enlaces químicos, emisión de electrones secundarios y emisión de radiación.
- Las colisiones atómicas asociadas con la transferencia de momento directa de los iones incidentes a los átomos del material blanco son preponderantes a energía baja. Las consecuencias de las colisiones nucleares comprenden la producción de defectos

intrínsecos, mezclado atómico, formación de moléculas espurreadas o descomposición molecular.

- El proceso de dopaje, que se presenta cuando las partículas han perdido toda su energía en el sólido. De este proceso de implantación de iones pueden resultar compuestos nuevos o la formación de una fase nueva.

A pesar del gran número de artículos publicados que se relacionan con la creación de defectos y los efectos de la implantación de iones en este tipo de materiales, los procesos fundamentales no están bien entendidos, pues solo se habían estudiado empleando técnicas analíticas como FTIR, UV-Vis, RBS, ERDA, sin determinar los cambios en las propiedades mecánicas, debido al tamaño de la muestra tan pequeño.

Davenas y Thavenard consideran que las modificaciones permanentes de una estructura molecular están controladas principalmente por procesos de recombinación. El PS es un polímero que ha sido sujeto de amplios estudios, los cuales muestran que se entrecruza a través de la transformación de los grupos fenilos en puentes de ciclohexadienil, sin liberación de hidrógeno. Este comportamiento lo han confirmado también el grupo de investigadores de la Universidad de Catania, en películas de PS bombardeadas con iones. En particular, han establecido una correlación entre la disminución de la solubilidad y de la intensidad de la banda en IR a 1493 cm^{-1} , indicando la implicación del grupo fenilo en el proceso de reticulación.

El entrecruzamiento y la fragmentación molecular inducen modificaciones significativas en la distribución del peso molecular; lo anterior ha sido estudiado por O. Puglisi [32] y también por Licciardello y colaboradores mediante cromatografía de permación en gel (GPC) de películas de PS irradiadas con iones de He^+ con energías de 100 y 200 keV. [33]. La formación de una red de moléculas reticuladas conlleva el desarrollo de un componente insoluble en el polímero, el cual han estimado en un 14% para $5 \times 10^{12}\text{ He}^+\text{ cm}^{-2}$, que aumenta al 42% cuando la afluencia es del orden de 10^{13} cm^{-2} . También detectaron un cambio en el régimen de transformación del polímero al incrementar la densidad de energía depositada. Observaron un aumento rápido en el rendimiento de la evolución de gases cuando la pérdida de energía se vuelve mayor que 20 eV\AA^{-1} , que es el caso para iones de He^+ de 500 keV.[34].

Un grupo de investigadores de la Universidad de Catania, L. Calcagno y colaboradores [35], ha realizado trabajos de investigación acerca de los cambios en

las propiedades ópticas y reológicas de películas delgadas de PS, irradiadas a afluencias bajas con iones de energía alta diferentes, entre ellos H⁺ de 300 keV. Ellos encontraron una modificación muy intensa en la banda de absorción a 260 nm después del bombardeo, la que correlacionaron con la producción de nuevos defectos o modificaciones químicas inducidas por el haz incidente. Los enlaces nuevos son responsables del entrecruzamiento y de la absorción óptica fuerte.

En otro trabajo, Calcagno y Foti [36] publicaron la síntesis de red tridimensional de carbono a partir de películas delgadas de PS bombardeadas con iones de Ar y He a afluencias altas. Estos autores reportaron el entrecruzamiento y la degradación en PS irradiado con protones de 300 keV afluencia baja: $\Phi = 1 \times 10^{14}$ iones·cm⁻². Esta es también la afluencia crítica que ellos determinaron para H⁺ de 1.5 MeV, la cual fue utilizada en esta investigación. Además, reportan que el rendimiento radioquímico, llamado también valor G y definido como el número de moléculas o átomos producidos por cada 100 eV de energía absorbida, depende del tipo de cadena polimérica y del valor de la pérdida de energía del ion. Para el caso de PE, se ha observado una gran cantidad de H₂ liberado, con un valor $G(\text{H}_2) = 2$, disminuyendo lentamente con la pérdida de energía. En el PS, solamente son emitidas cantidades muy pequeñas de H₂ con $G = 0.04$, para un valor de pérdida de energía bajo, pero G aumenta hasta un valor de 0.5 a valores de pérdida de energía de 15 eV/Å.

Este grupo de investigación italiano ha estudiado la radiólisis del PS, tomando en consideración el primer mecanismo propuesto por Wall y Brown [37], quienes irradiaron a este polímero con radiación γ en presencia de aire, enfatizando el hecho de que el rendimiento de entrecruzamiento es notablemente más alto que el de la evolución de H₂ y de esto concluyeron que algunos de los átomos de H son añadidos al anillo fenilo. Calcagno y colaboradores utilizaron protones, mientras que el Prof. O. Puglisi y su grupo, también de la Universidad de Catania, emplearon iones más pesados, mencionando en su mecanismo de radiólisis el entrecruzamiento a través del anillo benzénico, formando estructuras tipo fenilciclohexadieno sin emisión de H₂.

Estudios recientes efectuados por Balanzat y colaboradores [38], quienes investigaron las modificaciones químicas inducidas por iones pesados acelerados: "swift heavy ions" en PS utilizando espectroscopía FTIR, demostraron que el poder de frenamiento electrónico alto provoca una destrucción del polímero. En el caso de PE, la rapidez de destrucción es casi independiente del $(dE/dx)_e$. El efecto tan marcado del $(dE/dx)_e$ alto se asume que viene de la inestabilidad del grupo fenilo debido a la ionización múltiple del anillo. También observaron la creación de grupos

no saturados diferentes, que corresponden a la frecuencia de vibración de alquino, aleno, vinilideno, vinilo y trans-vinileno. Más aún, la emergencia de una banda ancha sin ninguna estructura alrededor de 1600 cm^{-1} (vibración $\nu\text{ C}=\text{C}$), revela la presencia de enlaces dobles con grados de conjugación diferentes.

Bajo este panorama, se decidió investigar los efectos de la interacción de protones de energía elevada sobre blancos poliméricos delgados, o sea películas, de poli(estireno) y poli(etileno) de baja densidad, analizando los resultados con numerosas técnicas analíticas, descritas brevemente en el punto 2.4. Esto permitiría obtener más información para completar la disponible, así como tener un conocimiento más completo sobre las modificaciones inducidas por irradiación tanto en la estructura como en las propiedades físicas de ambos materiales, con la finalidad de proponer mecanismos de radiólisis, complementarios a los reportados en la literatura internacional por otros grupos de investigadores, que expliquen satisfactoriamente los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

2.2 Criterios para la selección de los polímeros blanco.

Con objeto de facilitar el análisis de los cambios en la estructura y las propiedades del material polimérico bombardeado con este tipo de ion ligero: H^+ , se decidió iniciar el estudio con uno de los polímeros de estructura mas simple, una cadena lineal de carbonos e hidrógenos, como el PE ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Este polímero, clasificado como reticulable ó entrecruzable, ha sido estudiado ampliamente en su radiólisis frente a la radiación γ y e^- , además de iones. En este trabajo se pretende llegar a tener una visión mas completa de los cambios inducidos por el bombardeo con iones, que incluyera el análisis mediante técnicas físicas y químicas. El PS consta también de una cadena principal de C e H, con un grupo pendiente (colgante) de tipo anillo con electrones deslocalizados, lo cual lo hace una estructura mas complicada que la del PE. Se sabe que la aromaticidad confiere cierta “protección” contra los daños por radiación siendo mas estable frente a ésta. Este polímero también se clasifica como entrecruzable. [1,2]

Recientemente, Balanzat y colaboradores [38] han demostrado que lo anterior es cierto a $(dE/dx)_e$ bajo, requiriéndose dosis muy altas del orden de MGy para observar un decrecimiento ligero en las bandas del infrarrojo. A valores altos de $(dE/dx)_e$, como al irradiarlo con iones pesados a velocidades altas (swift heavy ions), el PS se afecta de igual manera que una poliolefina simple como el PE, perdiendo la resistencia (tolerancia) conferida por el grupo fenilo lateral.

2.3 Preparación de muestras.

En este estudio se utilizó poli(etileno) de baja densidad PEBD, cuyas características físicas se describieron ampliamente en un trabajo anterior [39] se describe brevemente dicha caracterización. Debido a la escasa información disponible acerca del PEBD comercial, PX20020X, manufacturado por PEMEX, este material fue caracterizado en el Instituto Mexicano del Petróleo, determinándose índice de fluidez: 1.8 g/10 min de acuerdo al ASTM-D 1238; peso molecular: 22700 g/mol, determinado por viscosimetría, uniformidad regular y procesabilidad de la resina, buena, mediante reometría; densidad: 0.92 g/cm³ (ASTM-D 1505) y contaminación metálica (negativo), corte (normal) y color (arroz gris) según ALK-TM-48.

Las películas delgadas de PEBD, se prepararon mediante moldeo de los gránulos (pellets), colocados en un molde de acero inoxidable, usando una prensa hidráulica Noramex a 126 kg·cm⁻², a temperatura de 433 K durante cinco minutos, seguido por enfriamiento con agua corriente durante 10 min. El espesor de las películas, entre 50-60 μm, ver tabla I, se seleccionó después de cálculos efectuados mediante el programa TRIM-90, tomando en cuenta el tipo de ion, energía y ángulo, además de los parámetros del polímero usado como blanco: material y densidad. Como es sabido, este código de Monte Carlo sirve para simular el paso de iones, en nuestro caso protones de alta energía, a través de la película, calculando el frenado y el alcance de los iones en el sólido [21].

Por otra parte, se eligió como material blanco un PS estándar secundario (Aldrich Chem. Co.) con peso molecular $M_w = 239,700$ y $M_n = 119,628$ y densidad de 1.050 g cm⁻³. Se prepararon películas delgadas de aproximadamente 40-60 μm de espesor a partir de soluciones diluidas de tetrahidrofurano grado reactivo (J. T. Baker), vaciadas sobre una placa de vidrio. Estas se cubrieron parcialmente para permitir la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, con secado al aire.

2.4 Dispositivo experimental y condiciones de bombardeo.

Las muestras de 2.5 x 3.0 cm fueron colocadas en marcos de aluminio para su irradiación al vacío (5×10^{-7} torr) con protones de 1.0, 1.5 y 1.8 MeV de energía, a tres afluencias (Φ) diferentes: 1×10^{14} , 1×10^{15} y 1×10^{16} iones·cm⁻². Este tamaño de muestra permite efectuar los análisis considerados en este trabajo, para poder tener un conocimiento más completo del efecto del bombardeo con protones en la estructura/propiedades del material blanco; el flujo varió entre 0.44 y 2.05 μA·cm⁻².

Las irradiaciones se hicieron en la Australian National University, empleando un acelerador tandem NEC 5SDH, 1.7MV, con fuente de iones SNICS con cátodo de TiH. El haz de protones fue barrido para obtener una mayor superficie irradiada [40]. El tamaño de la muestra es muy importante, pues permitió realizar el análisis térmico, en particular el dinámico mecánico, donde se requiere que la muestra tenga al menos 2 cm de longitud para poder detenerla con las mordazas. En la tabla I se indican las condiciones de irradiación para estas películas.

Muestra (espesor, μm)	Energía, MeV (alcance, μm TRIM)	Afluencia, iones $\cdot \text{cm}^{-2}$	Flujo, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Comentarios
S-10 (50)	1.0 (21.5)	1×10^{14}	1.8 ± 0.1	Intacta, incolora
S-11 (50)	1.0	1×10^{15}	1.99 ± 0.08	intacta, amarillo pálido
S-12 (55)	1.0	1×10^{16}	2.08 ± 0.08	Mayoría intacta, naranja quemado
S-13 (60)	1.5 (42.6)	1×10^{14}	1.01 ± 0.04	Intacta, incolora
S-14 (60)	1.5	1×10^{15}	1.06 ± 0.04	Mayoría intacta, amarillo pálido
S-15 (55)	1.5	1×10^{16}	1.02 ± 0.04	Fragilizada, naranja quemado
S-18 (50)	1.8 (58.4)	1×10^{14}	0.45 ± 0.02	Intacta, incolora
S-17 (55)	1.8	1×10^{15}	0.46 ± 0.02	Intacta y amarilla
S-16 (40)	1.8	1×10^{16}	0.47 ± 0.02	Café y rizada

Nota: Las muestras irradiadas a 1.5 y 1.8 MeV se enfriaron a temperatura inferior a -20°C .

Tabla I. Condiciones de irradiación de películas delgadas de polietileno de baja densidad, 40-60 μm de espesor.

2.5 Caracterización del material mediante técnicas analíticas.

Para la caracterización del cambio estructural de las películas irradiadas y sin irradiar (control o prístina), se emplearon las espectroscopías convencionales siguientes: infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta-visible (UV-Vis), efecto Raman (Raman), resonancia magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C -NMR), resonancia magnética nuclear del protón (^1H -NMR), dispersión de rayos X a ángulo grande (WAXS). Su comportamiento térmico se determinó a partir del análisis térmico, que comprende calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA). Las concentraciones

de C e H durante el bombardeo se determinaron mediante la técnica nuclear de detección de átomos desplazados por retroceso elástico (ERDA)

Los equipos y condiciones fueron las siguientes:

- ◆ Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1600, en modo de transmisión desde 4400 hasta 400 cm^{-1} (UAM-I).
- ◆ Espectrofotómetro UV-Vis Unicam 8700, desde 200 hasta 700 nm (ININ).
- ◆ Espectrómetro micro Raman Dilor con láser de He-Ne, $\lambda = 6,328 \text{ \AA}$, resolución de 1 cm^{-1} (CINVESTAV Unidad Querétaro).
- ◆ Espectrómetro NMR Bruker de sólidos, aplicando la técnica de CP-MAS a una velocidad del rotor de 4 kHz, temperatura ambiente, desde -40 hasta 300 ppm (UAM-I).
- ◆ Espectrómetro NMR Bruker modelo DMX 500 a 298 K (25 °C) y 500 MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente (UAM-I).
- ◆ Equipo de difracción de rayos X Philips, con fuente de $\text{CuK}\alpha$, acoplado a un discriminados-integrador (rate-meter), en el intervalo de 3 hasta 60° (UAM-I).
- ◆ Calorímetro diferencial de barrido DSC 910S TA Instruments, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 260 °C y con flujo de N₂ de 50 ml·min⁻¹ (UAM-I).
- ◆ Analizador termogravimétrico TGA 951 DuPont Instruments, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500 °C y flujo de N₂ igual al del DSC (UAM-I).
- ◆ Analizador dinámico mecánico DMA-7 Perkin Elmer, con barrido de temperatura de 5 °C·min⁻¹ desde 30°C hasta 180°C y frecuencia de 1 Hz. Las películas se analizaron tal como se recibieron, efectuando las mediciones en el modo de tensión a la frecuencia indicada, en atmósfera de nitrógeno y a una carga estática de 50 mN (CICY).

A continuación se describen en forma breve cada una de las técnicas analíticas empleadas para la caracterización fisicoquímica de las macromoléculas.

FTIR

Entre las técnicas analíticas mas empleadas está la espectroscopía de infrarrojo, que comprende el análisis del espectro electromagnético en la región entre 4000-666 cm^{-1} (2.5-15 μm). Las moléculas se encuentran excitadas a un estado de energía mas elevado cuando ellas absorben la radiación infrarroja. Esto corresponde a cambios

de energía del orden de 2 a 10 kcal/mol. Solamente aquellos enlaces que tengan un momento dipolar serán capaces de absorber la radiación IR.

La presencia de bandas características de ciertos grupos de átomos en la molécula permite obtener información acerca de la estructura química de la muestra en estudio. El uso del espectro infrarrojo en conjunción con otros datos espectrales sirve para determinar la estructura molecular. La radiación infrarroja de frecuencias menores a 100 cm^{-1} (longitudes mayores a $100 \mu\text{m}$) es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de rotación molecular. Esta absorción es cuantizada; así, un espectro de rotación molecular consiste de líneas discretas. La frecuencia o longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Las posiciones de las bandas en el espectro infrarrojo se presentan ya sea como longitud de onda (λ , en μm) o número de onda (ν , en cm^{-1}). Las intensidades se expresan ya sea como transmitancia (T) o absorbancia (A)[41]. Los modos más simples de movimiento vibracional de una molécula son el de estiramiento o tensión (stretching) simétrico y asimétrico y el de deformación y torsión: de tijera (scissoring), torcido (twisting), rocking, balanceo y aleteo (wagging).

Las exigencias de las nuevas técnicas de muestreo han hecho que tecnológicamente los equipos vayan evolucionando. La espectroscopía infrarroja basada en la transformada de Fourier difiere de la espectroscopía convencional principalmente en que las intensidades de todas las frecuencias son muestreadas al mismo tiempo. El espectrofotómetro de transformadas de Fourier (FTIR) es llamado así porque en lugar de dispersar la luz utiliza un interferómetro, del que se obtiene una señal denominada interferograma, la cual mediante una computadora y utilizando como herramienta las ecuaciones de la transformada de Fourier, convierte a la radiación en un espectrograma.

El espectrofotómetro de FTIR consiste básicamente de la fuente luminosa que emite luz infrarroja policromática, la cual llega a un divisor del haz de radiación IR, hecho normalmente de KBr o CsI, colocado en una posición de 45° y con un recubrimiento de Ge en la parte posterior. La función de éste es dividir el haz procedente de la fuente en dos partes iguales: la primera de ellas se refleja en el cristal debido a la inclinación de éste y al recubrimiento de Ge hacia una espejo fijo colocado en la parte superior, y cuya función es la de volver a reflejar este haz luminoso hacia el divisor del haz. El segundo haz no se refleja, sino que pasa a través del divisor de

haz hacia un espejo que tiene un movimiento lineal, el cual servirá para introducir una variable llamada diferencia de paso óptico.

Los dos haces se recombinan de nuevo en el divisor del haz interfiriéndose constructiva y reestructivamente, dependiendo de la diferencia de paso óptico entre el divisor del haz y los espejos. La radiación recombinada pasa a través de la muestra hacia el detector. En el trayecto del haz IR corre paralelamente un rayo láser de He-Ne que proporciona la exactitud en la frecuencia. La señal que se obtiene al final de este proceso es un interferograma, que por las ecuaciones de la transformada de Fourier y la ayuda de la computadora se convierte al final en un espectrograma.

Entre las ventajas que tiene la espectroscopía FTIR es que el interferograma completo se registra en unos cuantos segundos y se almacena en la memoria de la computadora. Además, la ventaja de Fellgett, llamada también de multifrecuencias, se refiere a que el detector en un equipo FTIR puede “observar” todas las frecuencias que emite la fuente de radiación IR simultáneamente, lo que redundará en ahorro de tiempo de análisis.

La ventaja de Jaquinot, conocida como ventaja de energía, consiste en que ya no existen rejillas ni colimadores en el camino del haz, por lo que toda la energía que emite la fuente es dirigida hacia el compartimiento de muestras. Gracias a esta ventaja, es posible el análisis de muestras por la técnica de reflexión y las interfaces a cromatografía. [42].

El láser de He-Ne usado como referencia interna para el sistema de promediación de la señal, se considera como otra ventaja, la de Connes, que tienen los interferómetros sobre los instrumentos dispersivos. La estabilidad alta de la frecuencia del láser asegura un muestreo muy preciso de la retardación del interferograma, que es la base para la escala de frecuencias en el espectro. Es por ello que todas las frecuencias de absorción son muy reproducibles de corrida en corrida; generalmente su exactitud es mejor que 1 cm^{-1} .

Otras ventajas son la simplicidad mecánica, no hay calentamiento de la muestra, se tiene continuidad en el espectro y sobre todo, la velocidad de respuesta tan rápida del instrumento. La espectroscopía FTIR se aplica a la identificación de muestras en forma sólida: polvos, gránulos, películas, fibras; líquidos transparentes u opacos y gases [43].

UV-Vis

La región entre 199.90 y 800 nm del espectro electromagnético corresponde a la llamada región ultravioleta (UV) y visible (Vis). En el caso de la espectroscopía UV-Vis, las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía. Las diferencias de energía entre los niveles electrónicos de la mayoría de las moléculas varían entre 30 a 150 kcal/mol.

En espectroscopía UV-Vis, se usa la expresión conocida como la Ley de Lambert-Beer: $\log(I_0/I) = \varepsilon c l$, para una longitud de onda dada, donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I la intensidad de la luz reflejada, c la concentración molar del soluto, l la longitud de la celda (cm) y ε la absorptividad molar. El término $\log(I_0/I)$ se conoce como densidad óptica (OD); la absorptividad molar (conocida antiguamente como coeficiente de extinción molar) es una propiedad de la molécula que está experimentando una transición electrónica. La energía característica de una transición y la longitud de onda de la radiación absorbida es propiedad de un grupo de átomos más que de los electrones mismos. Este grupo de átomos es llamado cromóforo.

La posición e intensidad de una banda de absorción de un cromóforo puede ser modificada por los grupos sustituyentes unidos a su estructura básica, en lugar del hidrógeno, son los llamados auxocromos. Otros sustituyentes pueden producir desplazamientos del pico de absorción máxima, produciendo los efectos conocidos como batocrómico, hipsocrómico, hiper e hipocrómico.[44]. La elección del disolvente adecuado es muy importante, éste en principio no debe absorber radiación UV en la misma región que la muestra en estudio.

Raman

El efecto descubierto por C.V. Raman en 1928 dio origen a la espectroscopía Raman. Esta y la de IR conforman la espectroscopía vibracional y como tal están relacionadas con las vibraciones moleculares; ambas técnicas son complementarias. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de luz: si un haz de luz altamente colimado y monocromático incide sobre una muestra perfectamente transparente y se analizan las frecuencias de la luz dispersada en un monocromador, se encontrará que la mayor parte de ella ha sido dispersada sin cambios, esto es, su frecuencia es la misma antes y después del choque con la muestra. Este proceso se conoce como efecto Rayleigh. Cuando una fracción pequeña de la luz incidente se dispersa con cambios en su frecuencia original, se encontrarán entonces frecuencias con valores

mas altos y mas bajos con respecto a esta frecuencia original. Estas nuevas frecuencias son las llamadas frecuencias Raman.

Estos desplazamientos Raman son independientes de la frecuencia de la radiación incidente, el único requisito es que dicha frecuencia no corresponda a ninguna transición electrónica de la molécula. Entre las ventajas de la espectroscopía Raman, se pueden mencionar las siguientes: el espectro Raman completo, comprendido entre $4000-10\text{ cm}^{-1}$, se obtiene en un solo instrumento; el tamaño de muestra es de mg- μg ; la intensidad de una banda es directamente proporcional a la concentración; el uso de láseres de pulso como fuente de excitación permite obtener el espectro Raman en unos cuantos milisegundos. Además, como en esta técnica no es necesario hacer un tratamiento previo de la muestra, no se pierden los antecedentes térmicos de ella.

Un espectrómetro Raman está compuesto básicamente de las siguientes partes: fuente de radiación monocromática, cámara de iluminación de la muestra, monocromador, sistema de detección y amplificación, además de un sistema de registro del espectro. El láser usado para este estudio fue de He-Ne, cuya longitud de onda es de $6,328\text{ \AA}$, de color rojo y 80 mW de potencia.[45].

NMR

Después de la espectroscopía IR, la resonancia magnética nuclear es el método espectroscópico disponible mas importante. Mientras que el IR revela información acerca de los tipos de grupos funcionales presentes en una molécula, la resonancia magnética nuclear (NMR) da información acerca del número de cada tipo de hidrógeno. También proporciona información sobre el ambiente inmediato de cada uno de estos tipos de hidrógenos. A menudo, la combinación de los datos de IR y de NMR son suficientes para determinar completamente la estructura de una molécula desconocida.

Algunos núcleos tienen un momento angular cuantizado, spin, y un momento magnético. El fenómeno de NMR ocurre cuando un núcleo alineado con un campo magnético aplicado es inducido a absorber energía y cambiar su orientación de spin con respecto al campo aplicado, el momento magnético es alineado con el campo magnético. La absorción de energía es un proceso cuantizado y la E absorbida debe ser igual a la diferencia de E entre los dos estados involucrados. Cuanto mayor es el campo magnético aplicado, será mayor la diferencia de E entre los estados de spin posibles.

La magnitud del nivel de separación de E también depende del núcleo particular en cuestión. Cada núcleo (hidrógeno, cloro, etc.), tiene una razón diferente de su momento magnético a su momento angular, ya que cada uno tiene carga y masa diferentes. Esta razón, llamada magnetogiro γ , es constante para cada núcleo y determina la dependencia de la energía sobre el campo magnético. La resonancia del protón y la del ^{13}C son las más empleadas por los químicos orgánicos.

Los elementos básicos de un espectrómetro de NMR son un imán fuerte cuyo campo homogéneo puede ser variado continua y precisamente sobre un intervalo relativamente estrecho. Esto puede realizarse mediante el generador de radiofrecuencia, junto con el oscilador de RF, el detector de RF, el registrador, calibrador e integrador y un tubo de vidrio donde se coloca la muestra, 10-50 μg , en el disolvente adecuado. Este no debe contener protones en su estructura, ser barato, con punto de ebullición bajo, inerte y no polar. Usualmente se emplean el CCl_4 y un compuesto deuterado, CDCl_3 , pureza isotópica del 98-99.8%. Como referencia interna se usa universalmente el tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, TMS, debido a que los protones de sus grupos metilos están más protegidos que los de otros compuestos orgánicos conocidos. El conteo del protón es útil a menudo para determinar la pureza de la muestra y en trabajos analíticos cuantitativos.

El ^{13}C tiene un spin nuclear de $I = \frac{1}{2}$ y puede ser observado por NMR a una frecuencia de 10.705 MHz, campo de 10 kG. El análisis está limitado debido a la abundancia tan baja de este isótopo (1.1%). También su momento magnético es bajo, por lo que las resonancias de los átomos del ^{13}C es 6000 veces más débil que la del hidrógeno. Sin embargo, mediante la utilización de instrumentos especiales (FT) es posible observar esta resonancia, con la cual es posible determinar el número de carbonos diferentes en una molécula, permitiendo un reconocimiento de equivalencias o elementos de simetría. En el análisis de muestras poliméricas es muy usado la ^{13}C -NMR porque se muestran más señales que pueden diferenciarse con relativa facilidad. [41].

WAXS

Una de las técnicas analíticas para determinar la cristalinidad presente en los polímeros es la llamada dispersión de rayos X a ángulos grandes, WAXS. Cuando electrones de energía alta chocan con un blanco metálico, como Fe, Cu, Mo, se genera radiación electromagnética llamada rayos X. En estudios de polímeros, la radiación CuK_α filtrada con Ni es la de mayor utilidad. Al incidir sobre una muestra un haz de rayos X monocromático, se pueden observar dos procesos:

a) Si la muestra tiene una estructura periódica (regiones cristalinas), los rayos X son dispersados coherentemente. Este proceso ocurre sin cambio de longitud de onda y sin pérdida de la relación de fase entre los rayos incidentes y dispersados. Dicho proceso se denomina efecto de difracción de rayos X y se mide por difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS)

b) En cambio, si la muestra tiene una estructura que posee densidades electrónicas diferentes, es decir, regiones cristalinas y amorfas, el rayo X es dispersado incoherentemente (Dispersión Compton). Aquí hay cambios en la longitud de onda y en la relación de fase, el proceso se conoce como efecto de difracción difusa de rayos X (dispersión) y se mide por dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS).

Un difractómetro de rayos X consiste básicamente de: fuente de rayos X, colimador, cristales monocromadores, goniómetro para montar la muestra en forma de películas, láminas o fibras, contador de rayos X (Geiger-Müller para SAXS, proporcional o de centelleo), amplificador, analizador de altura de pulso y sistema de registro. Un análisis cualitativo de los patrones de WAXS permite conocer, entre otros, la morfología de la muestra en estudio, cantidad aproximada de la fracción cristalina, orientación preferida de los cristales, grado de alineación y orientación, etc. El análisis cuantitativo proporciona información para determinar el grado de cristalinidad en los polímeros. Así, por medio de esta técnica es posible obtener información valiosa para la identificación de los cristales del polímero (tamaño y perfección), analizar la orientación cristalina, determinar el tipo y grado de orientación cristalina, etc. [46].

Análisis Térmico: es un conjunto de técnicas en las cuales alguna propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción, se mide como función de la temperatura cuando la sustancia se somete a un calentamiento programado. Por ejemplo, en la tabla siguiente se presentan algunos de los tipos de análisis térmicos más usados en un gran número de laboratorios en la industria o institutos de investigación.

Propiedad física	Nombre de la técnica	Abreviatura
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Energía	Calorimetría de Barrido Diferencial	DSC
Dimensión	Termodilatometría	DMA

Características

Mecánicas

Análisis Termomecánico

TMA

DSC

La técnica DSC puede ser definida como la observación del comportamiento de un material cuando éste se somete a un régimen de calentamiento programado previamente. Generalmente corresponde a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo. EL calorímetro diferencial de barrido DSC es un instrumento que permite calentar una muestra y una referencia, midiendo la diferencia de energía necesaria para mantenerlas a la misma temperatura, independientemente de las transformaciones físicas o químicas que ocurran en la muestra. La referencia es una sustancia que no sufre transformaciones físicas o químicas con el calentamiento, en el intervalo de temperaturas del estudio. Los cambios físicos o químicos que ocurran en la muestra se mostrarán en un *termograma* como picos exotérmicos o endotérmicos.

La instrumentación consiste básicamente de:

- 1.- Horno, con soportes para la muestra y la referencia, fuente de calor y sensores.
- 2.- Sistema de control de temperatura diferencial y promedio.
- 3.- Programador de temperatura.
- 4.- Sistema de control de atmósfera (N₂, He, O₂, aire).
- 5.- Amplificador y registrador.

Las principales aplicaciones del DSC en el campo de polímeros se encuentran en la determinación de temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m , intervalo de fusión, por ciento de cristalinidad, pureza, etc.

TGA

La temperatura a la cual ocurre la descomposición del material, ó el tiempo necesario para la descomposición a una temperatura dada, se obtiene mediante la técnica de TGA. Debido a su capacidad para controlar en forma precisa la temperatura y la atmósfera en la zona de la muestra, el análisis por TGA es una herramienta de análisis muy utilizada. Mediante ésta, es posible obtener información sobre la temperatura mas alta a la que se puede emplear el material de estudio. En un análisis termogravimétrico, primeramente se separan los componentes de un polímero o una formulación elastomérica de acuerdo a sus estabilidades térmicas relativas. Así, se determinan cuantitativamente: polímero, humedad, plastificante, rellenos, residuos carbonosos, etc.[47]. El equipo de TG consta de una microbalanza y un microhorno.

DMA

El análisis dinámico mecánico DMA examina las propiedades mecánicas de los materiales en función del tiempo, temperatura, esfuerzo, deformación y/o la frecuencia. Un gran número de pruebas estándares usan el DMA para medir las propiedades de tensión, flexión y compresión de los materiales. Este equipo puede trabajar en varios modos para deformar la muestra en forma oscilatoria o en *rampa de fuerza* mientras varía alguno de los parámetros mencionados y manteniendo los otros constantes.

El DMA consiste de un tren analítico mecánico vertical donde el transductor de fuerza, el sensor de posición, la muestra y el sistema del horno están colocados en forma colineal. Con esta disposición, se minimizan los efectos inerciales, fricción y otros errores mecánicos. Por supuesto, este equipo está dotado de mordazas de precisión y de un control preciso de esfuerzos bajos y deformaciones. El esfuerzo dinámico aplicado a la muestra depende del espesor, en el caso de películas, o del diámetro, en el caso de fibras [48].

ERDA

Entre las técnicas nucleares usadas en la determinación de pérdida de masa durante el bombardeo de muestras poliméricas está la denominada análisis de átomos desplazados por retroceso elástico (elastic recoil displaced atoms, ERDA). Esta técnica fue desarrollada originalmente para la detección de H [49]. Las bases físicas que le han dado el nombre al método es la dispersión elástica de iones incidentes sobre la superficie de una muestra y la detección de los átomos de retroceso de la muestra, típicamente en una geometría de reflexión. La energía transferida E_2 por los iones del proyectil de masa m_1 y energía E_1 a los átomos de la muestra de masa m_2 retrocediendo a un ángulo ϕ con respecto a la dirección incidente está dado por la ecuación siguiente:

$$E_2 = \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \cos^2 \phi \dots \dots \dots (30)$$

La sección transversal diferencial de retroceso elástico σ_{ERD} está dada por [50]:

$$\sigma_{ERD} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_1} \right)^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right)^2 \cos^{-3} \phi \dots \dots \dots (31)$$

Por esta técnica puede determinarse la concentración de C e H mediante la dispersión del protón hacia adelante y hacia atrás. Para ello se colocaron detectores de barrera superficial a ángulos de laboratorio de 30° y 150° con respecto al haz incidente, este arreglo se aprecia en la figura 2. Los resultados obtenidos al analizar el PEBD y el PS modificados por irradiación protónica, mediante todas estas técnicas analíticas, se describen a continuación en el capítulo III.

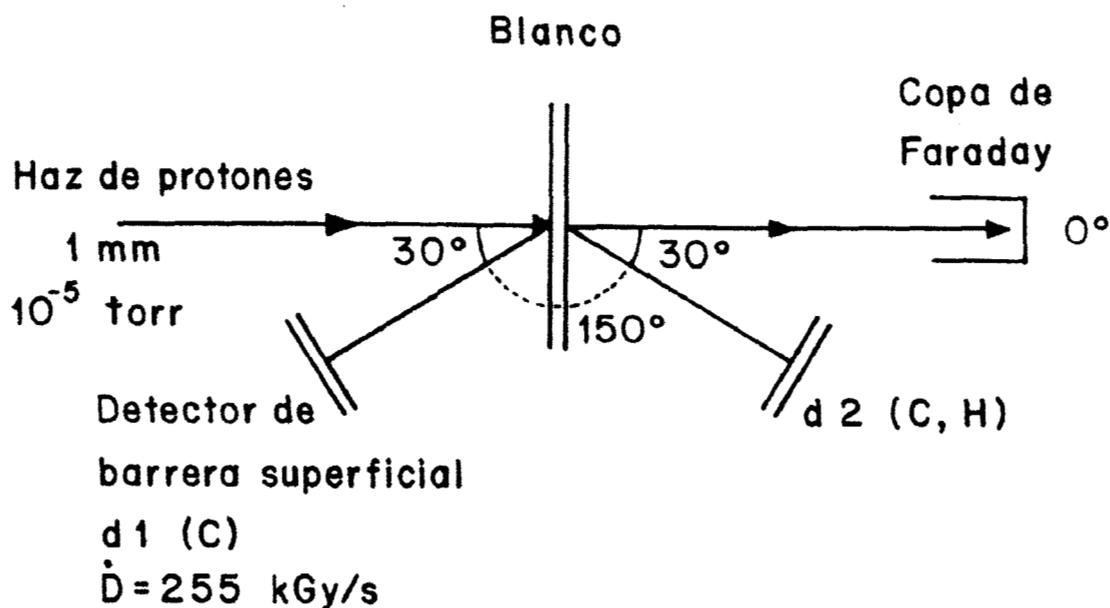


Fig. 2.- Arreglo experimental utilizado para la determinación de la concentración de C e H mediante la técnica ERDA.

CAPITULO III

Resultados de la irradiación protónica.

3.1 Resultados y discusión

En primer lugar, se observó que ambas clases de películas, PE y PS, irradiadas a fluencia relativamente baja ($1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) permanecieron intactas con una coloración amarillenta ligera. En contraste, las muestras irradiadas a la dosis y fluencia mas alta: ($E = 1.8 \text{ MeV}$ y $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) exhibieron una coloración mas intensa. Para hacer mas ágil la presentación y discusión de los resultados obtenidos, se mencionarán por separado los correspondientes a cada técnica y polímero estudiado.

a) PEBD

Como era de esperarse, un polímero de cadena lineal como el PE se afecta seriamente con el bombardeo. La irradiación de PE produce una combinación de ruptura de enlaces C-C, es decir, degradación, así como la formación de enlaces entrecruzados C-C, acompañados por la formación de insaturaciones [4]. La exposición al aire del polímero irradiado conduce a la formación de compuestos oxigenados tipo éter, carbonilos e hidroxilos, además de formación de agua.

En el caso de las películas irradiadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV, todas las partículas se frenaron en la muestra, ya que el espesor promedio, de 50 y 60 μm respectivamente, es mayor que el alcance calculado mediante el programa TRIM-95: 21.5 μm para H^+ de 1.0 MeV y 42.6 μm para los de 1.5 MeV. Esto indicaría que el daño inducido por el bombardeo es mayor en este caso que cuando las partículas atraviesan la muestra completamente, perdiendo su energía únicamente mediante eventos de ionización. Esta situación se presentó en el caso de las muestras irradiadas con protones más energéticos, de 1.8 MeV, pues el espesor de las películas usadas fue de 55 y 40 μm , que es menor que el calculado por TRIM 95: 58.4 μm .

En la presente investigación, donde los valores de afluencia y energía usados son muy cercanos, los cambios que se observen serán similares. Recordando que la pérdida total de energía es la suma de los componentes electrónico y nuclear, y conociendo que la dE/dx_n es muy baja para las partículas y energías utilizadas: 0.0022, 0.0015 y 0.0013 eV/Å para protones con energías de: 1.0, 1.5 y 1.8 MeV, éstas se consideran despreciables y por lo tanto la pérdida de energía se deberá únicamente a procesos de ionización y excitación principalmente.

FTIR

El espectro infrarrojo del polietileno prístina, es decir, sin irradiar, es muy simple y la mayoría de los defectos creados por la irradiación inducen bandas nuevas en la región desocupada del espectro. Debe mencionarse que el entrecruzamiento, el cual es una de las modificaciones más importantes en el PE inducidas por irradiación y e^- , es casi indetectable por espectroscopía IR. Al analizar los cambios en el espectro IR del PEBD, comparados contra el de la prístina, dichos cambios fueron mas dramáticos a la energía depositada más alta. La aparición de bandas nuevas a 3442, 1712, 1449 y 973 cm^{-1} , y asignadas a grupos OH, C=O, ciclohexano y transvinileno, acompañadas con un incremento de la absorción en la región de 1400-700 cm^{-1} , se muestra en la figura 3.

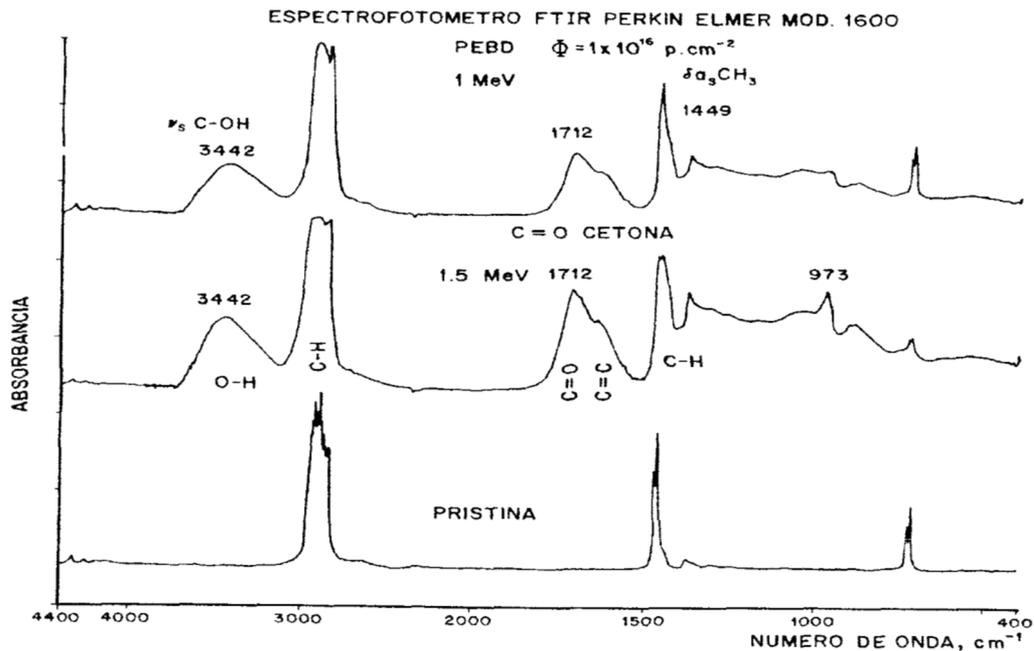


Fig. 3.- Espectros FTIR de películas delgadas de PEBD, control e irradiadas con protones a la afluencia y energías indicadas. En ellos se aprecia la aparición de bandas nuevas correspondientes a grupos OH, C=O, C=C.

En esta figura se presentan los espectros IR de muestras irradiadas a dos energías diferentes, 1.0 y 1.5 MeV, comparados contra el espectro de la prístina. Los espectros IR de estas películas bombardeadas con protones también muestran las señales reportadas por Davenas et al. [30] en la región de 2900-2840 y 1460-1370 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones del tipo $-\text{CH}_2-$. Este grupo de investigadores concluye que olefinas como el PE se modifican por irradiación a través de oxidación y pérdida de H_2 , ésto provocando la formación de enlaces dobles $-\text{C}=\text{C}-$, los cuales permiten el entrecruzamiento de los materiales vía formación de radicales.

La presencia de bandas a 1890, 1472 y 730 cm^{-1} en las muestras estudiadas es indicativa de que un proceso de degradación, es decir, rompimiento de cadenas, también está presente. Lo anterior ha sido reportado también por Balanzat y colaboradores, quienes observaron que el bombardeo del PE con iones veloces (SHI) induce una destrucción total del polímero, ocasionando una disminución en el contenido de metilenos (720 y 1460 cm^{-1}) y amorfización de las regiones cristalinas del polímero: bandas a 730, 1472 y 1890 cm^{-1} [51]. En este contexto, la destrucción total del polímero significa la disminución de la cantidad de los monómeros constituyentes inicialmente. Esta destrucción causa la disminución de la intensidad de las bandas de IR presentes en el espectro de la prístina.

En general, los procesos de reticulación o entrecruzamiento de cadenas y el de degradación se encuentran presentes simultáneamente; según las condiciones de irradiación y características químicas del material blanco, se favorece uno u otro de estos procesos.

En la figura 4 se observa el espectro IR de películas de PE bombardeadas con protones de 1.0 MeV y afluencias de 1×10^{14} , 1×10^{15} y $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Aquí puede verse que la muestra bombardeada a la energía y afluencia más bajas se comporta de manera muy similar a la prístina, sin que esto signifique que el polímero no haya sido afectado.

Las bandas correspondientes a los grupos OH (3442 cm^{-1}), C=O (1712 cm^{-1} cetona) y C-H₂ (1460-1370 cm^{-1}) aparecen indicadas claramente en los espectros correspondientes a las películas irradiadas con partículas de la misma energía pero con afluencias mayores: 1×10^{15} y $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Lógicamente, en estas muestras donde el depósito total de energía es mayor, se observa un aumento en las señales correspondientes a los grupos mencionados.

de insaturaciones, es decir, enlaces dobles, son el origen del incremento en la conductividad. Las insaturaciones detectadas por una absorción fuerte a 253, 263 y 274 nm pueden ser de anillo aromático con absorción a 255 y 266, tipo o,p substituido.

En la figura 5 se presentan los espectros UV-Vis de muestras irradiadas con protones de 1.0 MeV de energía y afluencias de 1×10^{14} y $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, donde se observa el desplazamiento hacia la región visible del espectro electromagnético. Cabe señalar que todos los espectros se tomaron teniendo al de la prístina como referencia, y se restó éste a cada muestra. V. Svorčík *et al.* obtuvieron gráficas semejantes cuando bombardearon PE con iones de F^+ [52].

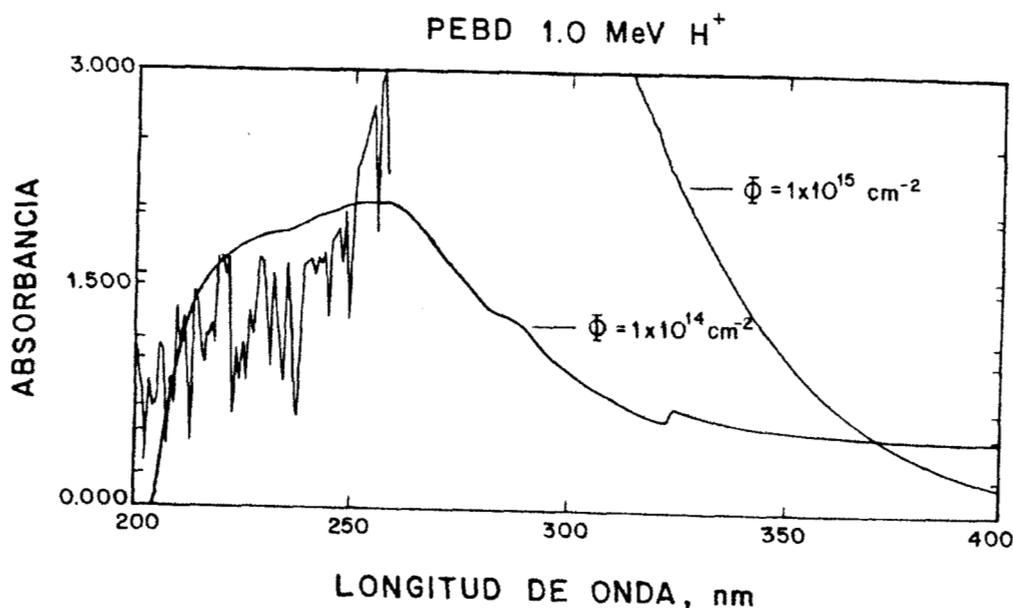


Fig. 5.- Espectros UV-Vis de blancos de PEBD bombardeados con H^+ de 1.0 MeV a dos afluencias distintas. Se observa el desplazamiento hacia la región visible del espectro de la muestra más dañada.

WAXS

Algunos polímeros orgánicos presentan una fase cristalina, la cual sufre la fusión al estado amorfo a una temperatura de fusión T_m bien definida. En un polímero semicristalino, como el PEBD, las regiones cristalinas tienen a menudo una estructura lamelar, con las lamelas en forma esferulítica frecuentemente. La fase cristalina ha estimulado un gran interés porque es un parámetro importante determinante de la mayoría de las propiedades físicas [53].

El grado de cristalinidad de un polímero es cambiado substancialmente por el bombardeo con iones: estudios diversos han demostrado que un polímero semicristalino sujeto a irradiación con iones pierde su habilidad para cristalizar y a una afluencia crítica las cadenas se vuelven completamente amorfas. Este proceso se ha sido estudiado por técnicas analíticas como difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido, las cuales dan información acerca de la cristalinidad del polímero.

Los difractogramas del PE bombardeado con H^+ de 1.0 y 1.5 MeV y a la afluencia mas alta revelan una pérdida de cristalinidad importante, comparados con el de la prístina. Esta situación es una evidencia del proceso de degradación o rompimiento de cadenas presente en este polímero. El porcentaje de cristalinidad decrece drásticamente: de 42 % para el material blanco hasta un 8 % para la mas dañada, es decir, la muestra bombardeada a la energía y afluencia más elevadas. En la figura 6 se puede observar un ensanchamiento acompañado de decrecimiento de los picos de difracción. De acuerdo a la teoría de Hosemann, estos cambios pueden interpretarse como distorsiones de segundo orden en la fase cristalina del PE, implicando además el rompimiento de la cadena principal [54].

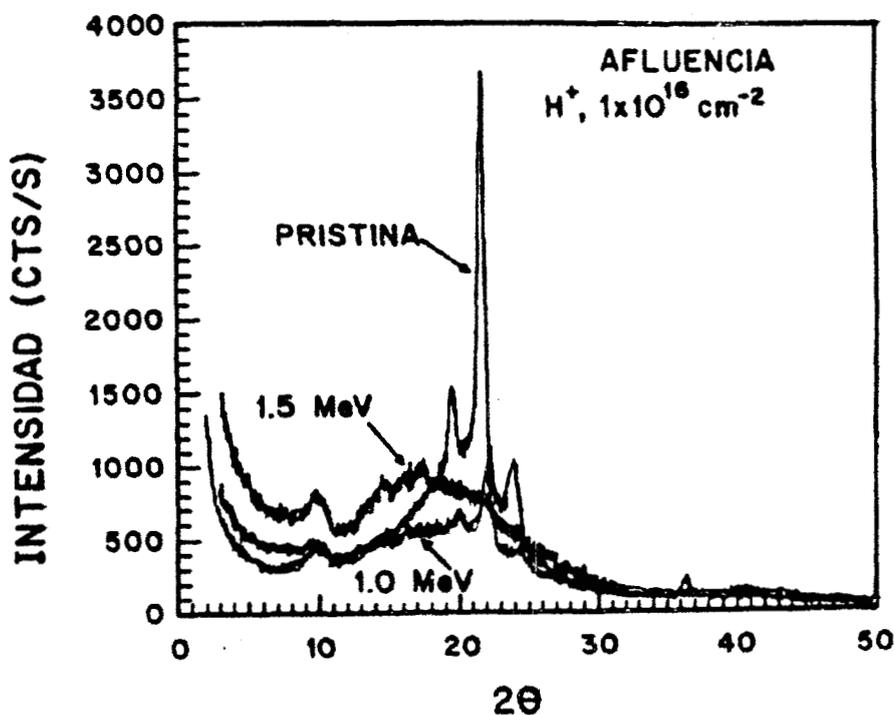


Fig. 6.- Difractograma de películas de PEBD bombardeado con protones de 1.0 y 1.5 MeV comparado con la prístina.

Distorsiones de primera clase son exhibidas por celdas cristalinas, donde existe un intervalo de orden grande y las celdas estructurales muestran fluctuaciones estadísticas en sus posiciones, al ser comparadas con aquellas de una celda ideal, resultando en un decremento de la intensidad de los picos en los difractogramas WAXS. Por otro lado, las llamadas distorsiones de segunda clase corresponden a fluctuaciones pequeñas en la distancia de separación entre unidades monoméricas, lo que da por resultado tanto un decremento en la intensidad como un ensanchamiento de los picos de difracción [65]. En caso de traslape de varios picos, se observa un corrimiento del máximo de intensidad debido a la combinación de estos efectos.

DSC

La entalpía de fusión, determinada por calorimetría diferencial de barrido DSC, tiende a disminuir conforme aumenta la energía total depositada en el blanco, como ha sido reportado por Calcagno [53]. A pesar de que la cristalinidad de las muestras más dañadas por irradiación es casi despreciable mediante WAXS, debido a la distorsión elevada producida en los cristales, los termogramas DSC exhibieron los picos endotérmicos asociados con el proceso de fusión cristalina. Resultados similares han sido reportados para el óxido de polietileno después de irradiación gamma [55].

En las muestras objeto de este estudio, la entalpía para esta transición disminuye claramente conforme aumenta la afluencia y energía de las partículas incidentes, es decir, la energía total depositada en el polímero bombardeado. Estos resultados se muestran en la tabla II. Esta mejor resolución de la técnica de DSC, aún para el caso de cristales muy imperfectos y distorsionados ampliamente, puede ser usada con ventaja para aumentar cuantitativamente la extensión del entrecruzamiento posterior a la irradiación.

Como ejemplo, la figura 7 es el termograma correspondiente al PEBD prístina, donde se indica la ΔH correspondiente, 408.1 J g^{-1} ; la figura 8 muestra el termograma de una película de PEBD bombardeada con protones de $E = 1.0 \text{ MeV}$, a una afluencia de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, en donde la ΔH disminuyó hasta un valor de 137.4 J g^{-1} . Los valores de las demás muestras se indican en la tabla II.

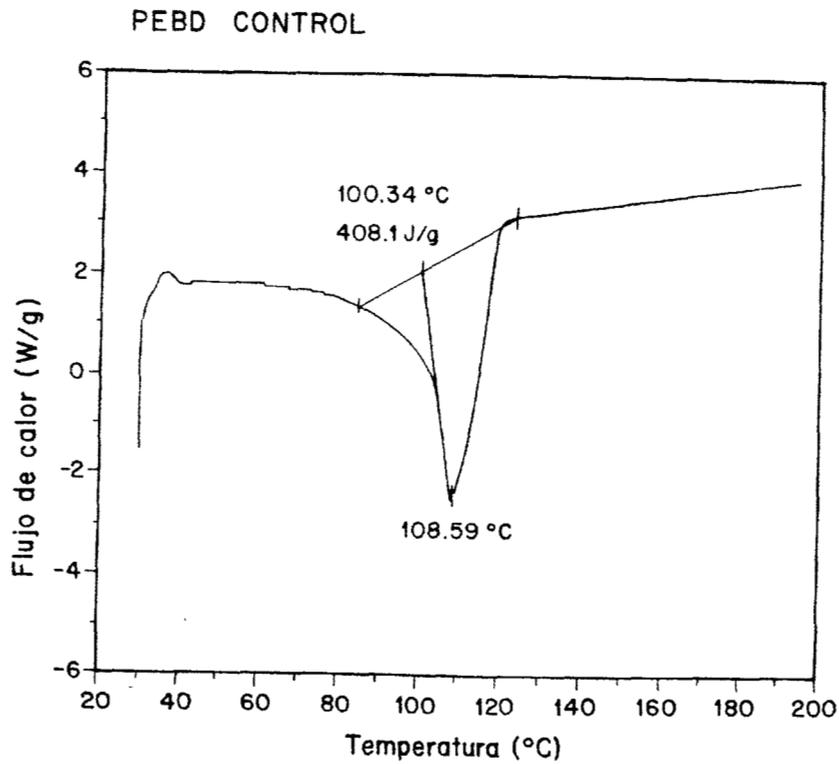


Fig. 7.- Termograma de película de PEBD prístina.

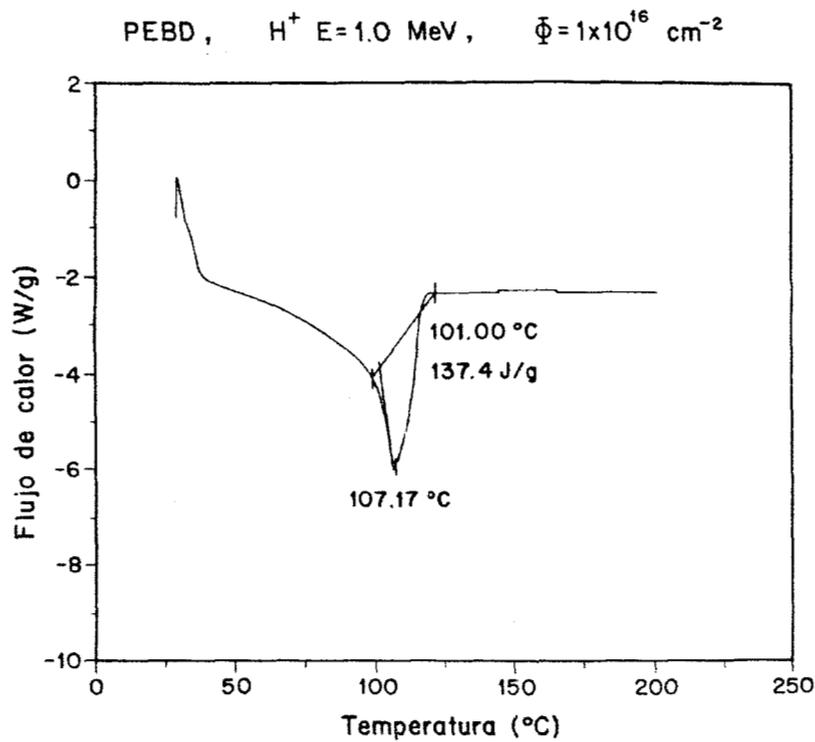


Fig. 8.- Termograma de PEBD bombardeado con protones de 1.0 MeV y afluencia de $1 \times 10^{16} cm^{-2}$, donde se observa una disminuci3n de la ΔH .

ENERGIA, MeV (MUESTRA)	AFLUENCIA (cm ⁻²)	TEMP. DE DESCOMPO- SICION INICIAL, °C	RESIDUO a 500°C, %	T _m , °C	ΔH, J/g
0 (Pristina)	0	430	0	109	408
1.0 (S-10)	1 x 10 ¹⁴	428	5	107	196
1.0 (S-11)	1 x 10 ¹⁵	438	4	107	171
1.0 (S-12)	1 x 10 ¹⁶	430	23	107	137
1.5 (S-13)	1 x 10 ¹⁴	446	0	110	669
1.5 (S-14)	1 x 10 ¹⁵	443	4	109	60
1.5 (S-15)	1 x 10 ¹⁶	428	37	109	16
1.8 (S-18)	1 x 10 ¹⁴	446	2	108	17
1.8 (S-17)	1 x 10 ¹⁵	441	3	---	---
1.8 (S-16)	1 x 10 ¹⁶	412	13	---	---

Tabla II.- Comportamiento térmico, determinado por DSC y TGA, de películas de PEBD control y bombardeadas con protones a las energías y afluencias señaladas. Las condiciones usadas fueron:

$v = 10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$; $m_{\text{avg}} = 4.04 \pm 0.75 \text{ mg}$ (DSC), $m_{\text{avg}} = 3.36 \pm 0.37 \text{ mg}$ (TGA).

Es bien sabido que la reticulación de polímeros irradiados tiene lugar en la fase amorfa solamente [1]. Entonces, si las muestras irradiadas son tratadas térmicamente por encima del punto de fusión, como en las corridas de DSC, la recristalización durante el enfriamiento daría cristales conteniendo una mezcla de cadenas emergiendo de ambos, los cristales antiguos fundidos previamente y la fase amorfa entrecruzada. Esta mezcla se espera que contenga una proporción de cadenas no reticuladas y extremos terminales libres capaces de cristalizar.

Aquí es importante enfatizar que el PE en masa tiene enlaces interlamelares entre las lamelas de PE que interconectan cristales [56]. Por tanto, habrá muchas cadenas participando en las dos regiones existentes por arriba del punto de fusión. Una de ellas es la fase amorfa original, reticulada eventualmente en alguna extensión como resultado de la irradiación. La otra es la fase nueva proveniente de los cristales fundidos. Ya que el entrecruzamiento reduce la movilidad de las cadenas y afecta la cinética de cristalización, esos cristales serían menores en número y mas pequeños en tamaño que los cristales antiguos o de aquellos obtenidos en ausencia de reticulación.

Como consecuencia, la entalpía de fusión correspondiente en una segunda corrida de DSC sería reducida en proporción a la extensión del entrecruzamiento. Este comportamiento fue observado claramente en las muestras bombardeadas, como se

ve en la tabla II. De aquí puede inferirse que la reticulación aumenta más con la energía que con la afluencia. Estos resultados concuerdan con el comportamiento de las muestras irradiadas, medido por DMA, en las cuales la presencia del entrecruzamiento es evidente.

TGA

Por medio de esta técnica de análisis térmico, se puede detectar la presencia de entrecruzamiento y degradación del PE. La temperatura de descomposición inicial de las películas irradiadas con protones de $E = 1$ MeV y a las tres Φ señaladas, medida por termogravimetría, muestra un incremento, comparada con la temperatura correspondiente a la prístina. Es sabido que un polímero reticulado presenta una elevación de la temperatura, ya que se trata de una estructura mas estable térmicamente, que no se funde, porque pasa de termoplástico a termofijo. En cambio, las muestras irradiadas a energías más altas y a las afluencias seleccionadas, presentan una disminución en la temperatura de descomposición inicial. Los termogramas presentados en las figuras 9 y 10 corresponden al PEBD control (sin irradiar) y a la película bombardeada con H^+ de 1.8 MeV de energía, y afluencia de $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, donde se indican las temperaturas de descomposición inicial de cada una.

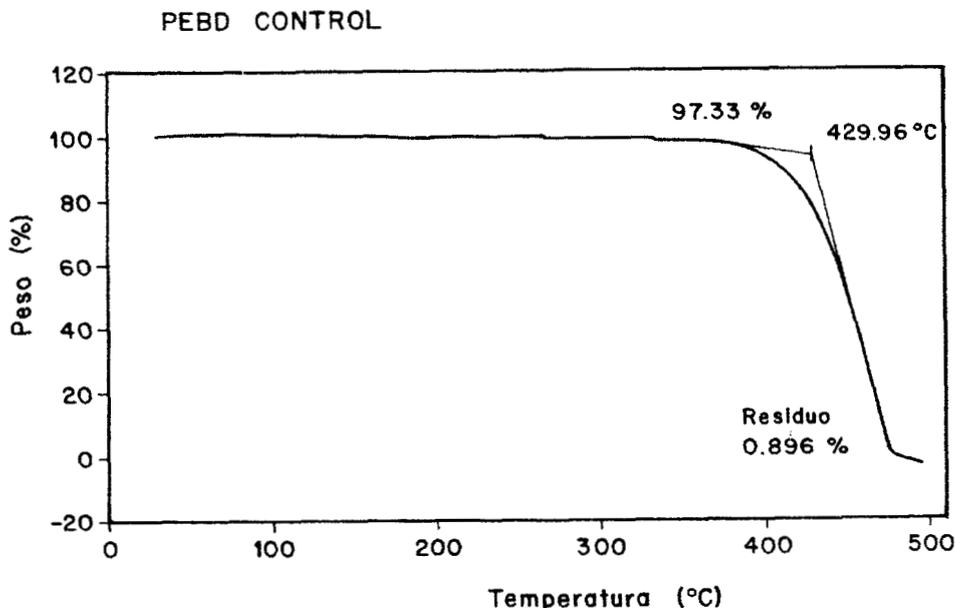


Fig. 9.- Termograma TGA de PEBD prístina, mostrando una temperatura de descomposición inicial de 430 °C.

La muestra que exhibió una reducción mas drástica fue la bombardeada con protones de 1.8 MeV de energía y afluencia de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, lo cual es indicativo de un

proceso de degradación o rompimiento de cadenas, originada por una ionización elevada.

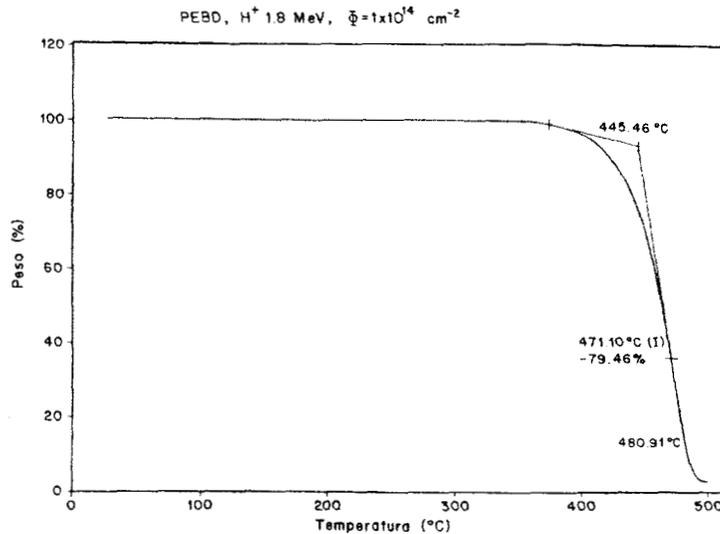
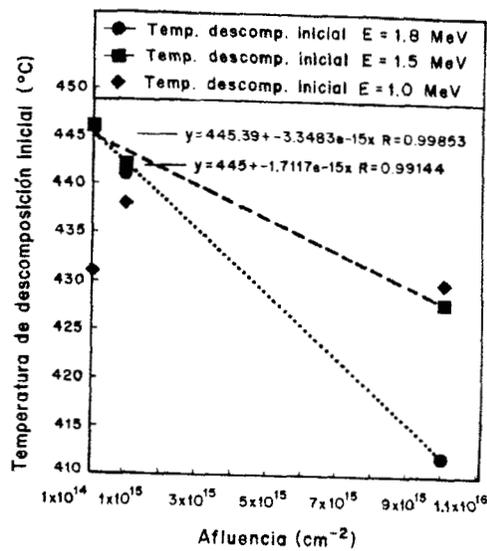


Fig. 10.- Termograma TGA de película delgada de PEBD, irradiada a una $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ p cm}^{-2}$, con energía de 1.8 MeV. La temperatura de descomposición inicial es de 445 °C.

La gráfica correspondiente a las temperaturas de descomposición inicial de todas las muestras de PEBD analizadas en este trabajo se muestra en la figura 11. Las temperaturas de descomposición inicial de las películas de PE analizadas se indican en la tabla II.



PEBD: $T_{di} = 430 \text{ °C}$

Fig. 11.- Temperatura de descomposición inicial de películas delgadas de PEBD irradiadas con protones a las afluencias y energías citadas.

DMA

Entre los parámetros que se obtienen mediante análisis dinámico mecánico DMA, se encuentran la tangente delta ($\text{Tan } \delta$), el módulo de pérdida E'' y el módulo de almacenamiento E' . $\text{Tan } \delta$ es una medida del amortiguamiento o factor de disipación, definido como la razón entre E'' y E' . El módulo de pérdida E'' es un parámetro que está relacionado con la disipación viscosa de un material sufriendo deformaciones cíclicas pequeñas. E'' es una medida de la energía disipada por el material en procesos moleculares de vibración, rotación y traslación. El módulo de almacenamiento E' es el parámetro relacionado con el comportamiento elástico del material cuando está sujeto a deformaciones cíclicas pequeñas [57]. El módulo E' es una medida de la rigidez o elasticidad del material, depende de la temperatura y la estructura de éste.

Para el caso de polímeros a temperaturas bajas, se “congela” (frena) el movimiento molecular de los segmentos de la cadena. De esta forma, se comportan de manera similar a un resorte que almacena energía y no la disipa como calor, dando como resultado un material rígido que tiene un amortiguamiento bajo y un módulo de almacenamiento E' elevado.

Conforme se incrementa la temperatura, se alcanza el punto en el cual algunos segmentos de la cadena están libres para moverse, mientras otros no lo están. Esta es la región de transición caracterizada por un incremento en el amortiguamiento debido a un aumento en la disipación de energía mecánica como calor, de los segmentos que pueden moverse (disipación viscosa), llamado módulo de pérdida E'' .

Un aumento en la energía disipada da lugar a transiciones (picos) de diferentes tipos y el área bajo la curva es proporcional a la energía disipada. Las transiciones más comunes y visibles son las llamadas transición α y α' . La transición de temperatura más común de un polímero amorfo es la llamada transición α , T_α , la cual está muy relacionada con la bien conocida temperatura de transición vítrea T_g , la transición α' corresponde a la temperatura de fusión T_m , aunque sus máximos dependen de la frecuencia usada al realizar las pruebas dinámico-mecánicas.

Al analizar por DMA las muestras irradiadas, se aprecia que el módulo de almacenamiento E' cambia con la energía del haz de protones incidente. Por ejemplo, a la misma $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, E' disminuye conforme aumenta la energía. Al comparar las muestras bombardeadas a $E = 1 \text{ MeV}$ con la prístina, se observó que el módulo de almacenamiento es más alto que el del material sin irradiar. Este

comportamiento se atribuye a un proceso de entrecruzamiento, donde las cadenas se encuentran unidas, formando una estructura tipo malla que le confiere mejores propiedades mecánicas (módulos altos). Por otra parte, los valores de E' obtenidos para las muestras irradiadas a mayor energía depositada ($\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E = 1.5$ y 1.8 MeV), son evidencia de que el proceso de degradación, es decir, rompimiento de cadenas, está presente en este tipo de polímero.

De la figura 12, donde se muestran los módulos E' de la prístina y de varias películas irradiadas a diferentes energías y a la afluencia menor, se puede comentar lo siguiente: Para la prístina, E' a temperatura ambiente tiene un valor inicial cercano a $9 \times 10^7 \text{ MPa}$. A esta misma temperatura la película bombardeada con protones de 1 MeV tiene un módulo E' de $1.1 \times 10^8 \text{ MPa}$, indicando un proceso de entrecruzamiento inducido por irradiación. En cambio, la muestra irradiada con protones de 1.5 MeV tiene un E' inicial de $6.5 \times 10^7 \text{ MPa}$, menor que el correspondiente a la prístina. Una disminución mayor es la que exhibe la película sometida al bombardeo de protones de 1.8 MeV : el módulo E' es de $3 \times 10^7 \text{ MPa}$ señalando la presencia del proceso degradativo del rompimiento de cadenas inducido por el bombardeo protónico.

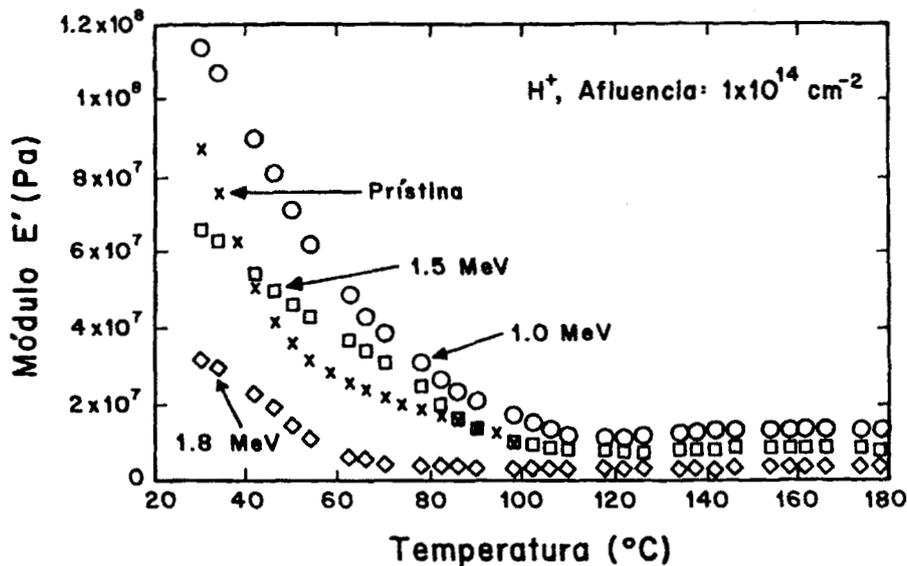


Fig. 12.- Módulos de almacenamiento E' de película de PEBD sin irradiar e irradiadas con protones a las energías indicadas y $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

En el intervalo de temperatura utilizado para el análisis DMA del PE irradiado, la transición esperada es la fusión. El material virgen aquí estudiado presenta esta transición a 110°C [58]. La película cede debido al esfuerzo aplicado justo cuando

inicia la fusión. Por arriba de esta temperatura el material fluye puesto que es un termoplástico, es decir, no está reticulado. En cambio, el material irradiado no funde a esta temperatura y al aumentar la afluencia, E' se incrementa un orden de magnitud, como se indicó líneas arriba. Las película irradiadas con una $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (S10, S13 y S18) exhiben un ligero aumento en el módulo E' después de 125°C . Este es un comportamiento típico del PE reticulado [36]; en la literatura también se ha reportado esta clase de comportamiento del PE reticulado por irradiación [59]. Este módulo disminuye al aumentar la energía del haz incidente y a mayor energía, se produce una degradación mayor en la muestra, probablemente en sus regiones cristalinas.

La película prístina de PE sólo muestra la cedencia de la muestra al llegar a la temperatura donde se espera la fusión del material. El análisis de la $\text{Tan } \delta$ de las películas irradiadas también indica que el material bombardeado se vuelve mas rígido debido a la reticulación en la fase amorfa.

Los resultados obtenidos anteriormente con las técnicas analíticas aquí descritas orientan para inferir un mecanismo de irradiación vía radicales libres para el PE bombardeado en las condiciones indicadas.

En un trabajo anterior[58] con este mismo polímero, se presenta una discusión sobre su radiólisis. La radiación origina radicales alquilo que se pueden mover a lo largo de la cadena polimérica ó en una cadena terminal mediante una reacción de migración del protón. Esto facilita un entrecruzamiento posterior debido a que este tipo de reacción aumenta la probabilidad de que un radical libre de una macromolécula encuentre un sitio activo en otro radical. También pueden formarse enlaces dobles bien sea por una reacción de transferencia o una de desproporciónación.

El radical alquilo, que es un radical primario, reacciona con el oxígeno del medio ambiente, o sea el aire, formándose grupos tipo alcohol, carbonilo y éter, como se observó por FTIR en las muestras bombardeadas. Dos radicales primarios pueden reaccionar uno con otro para formar un anillo bencénico, detectado por UV-Vis a 266 nm (o,p substituido), liberando 3 moles de H_2 por cada anillo mediante una reacción de pirólisis. Los radicales H^\cdot y OH^\cdot son muy reactivos y reaccionan para formar H_2O ; el oxígeno puede generar cetonas alifáticas, las cuales se registraron por FTIR y UV-Vis. Para explicar la formación de las estructuras detectadas, se proponen los mecanismos mostrados en las figuras 13, 14 y 15.

La primera de ellas, fig. 13, es un mecanismo que se propuso para explicar la formación de alqueno sustituido: señal en IR a 1640 cm^{-1} , así como la de un ciclohexano con señales en IR a $3100\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ para el C-H y a 1452 cm^{-1} para la vibración de tijera del C-H. Mediante evolución de H_2 puede formarse un anillo tipo bencénico, el cual se detecta por las señales en IR a 1625 y $900\text{-}675\text{ cm}^{-1}$ y a 254 nm por UV-Vis.

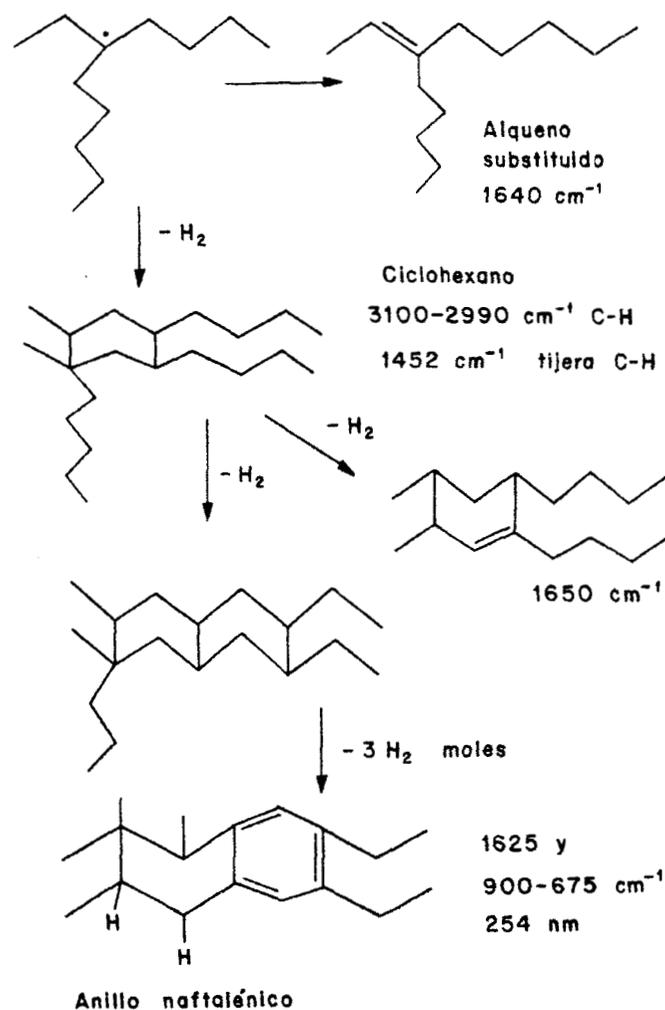


Fig. 13.- Mecanismo de radiólisis del PEBD bombardeado con protones a densidad de energía diferente, indicando la formación de las estructuras indicadas.

La figura 14 muestra el mecanismo propuesto para la formación de alqueno mediante evolución de H_2 . Esta estructura presenta una banda débil en IR entre $1667\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$. En esta figura también se indican las reacciones sucesivas entre el O_2 atmosférico y el radical primario alquilo, para formar una estructura tipo éter,

corroborada por las señales en IR entre $1150-1085\text{ cm}^{-1}$ y a 200 nm en UV-Vis. Cuando dos radicales primarios alquilo se encuentran próximos el uno al otro, mediante la liberación de H_2 pueden ciclarse para originar un anillo bencénico, con bandas de absorción en el UV-Vis a 255 nm y a 266 nm el o,p substituido.

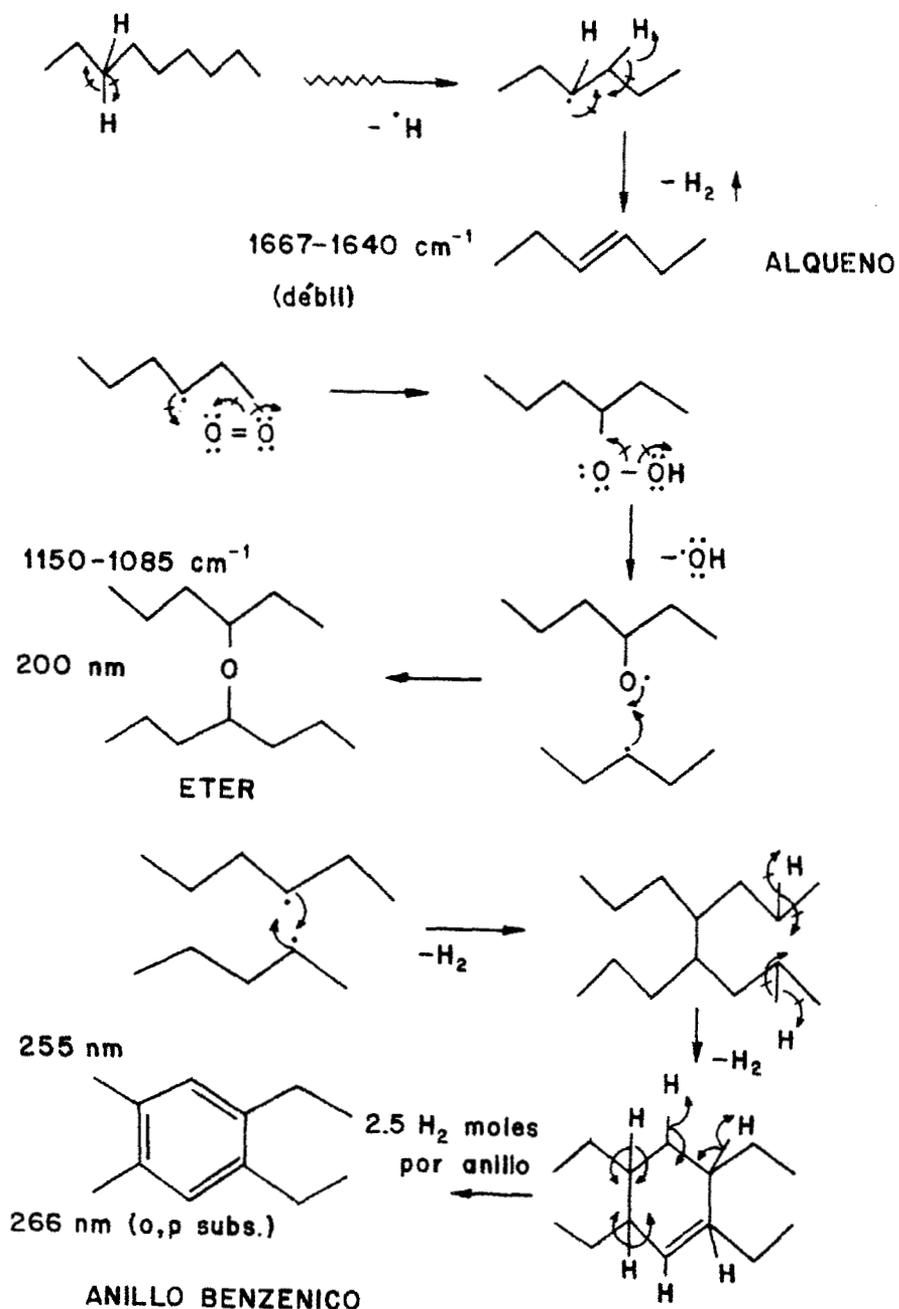


Fig. 14.- Mecanismo de radiólisis de PEBD sometido a bombardeo con protones, propuesto para la formación de estructuras tipo alqueno, éter y anillo bencénico.

Una estructura tipo alcano sustituido, con bandas en IR a 1200-800 y a 724-785 cm^{-1} aparece indicada en la figura 15. En ésta se muestra además la formación de alcohol secundario por la presencia de banda IR a 1124-1087 cm^{-1} . La evolución de 3 moles de H_2 genera estructuras con absorciones fuertes en el UV-Vis a 253, 263 y 274 nm.

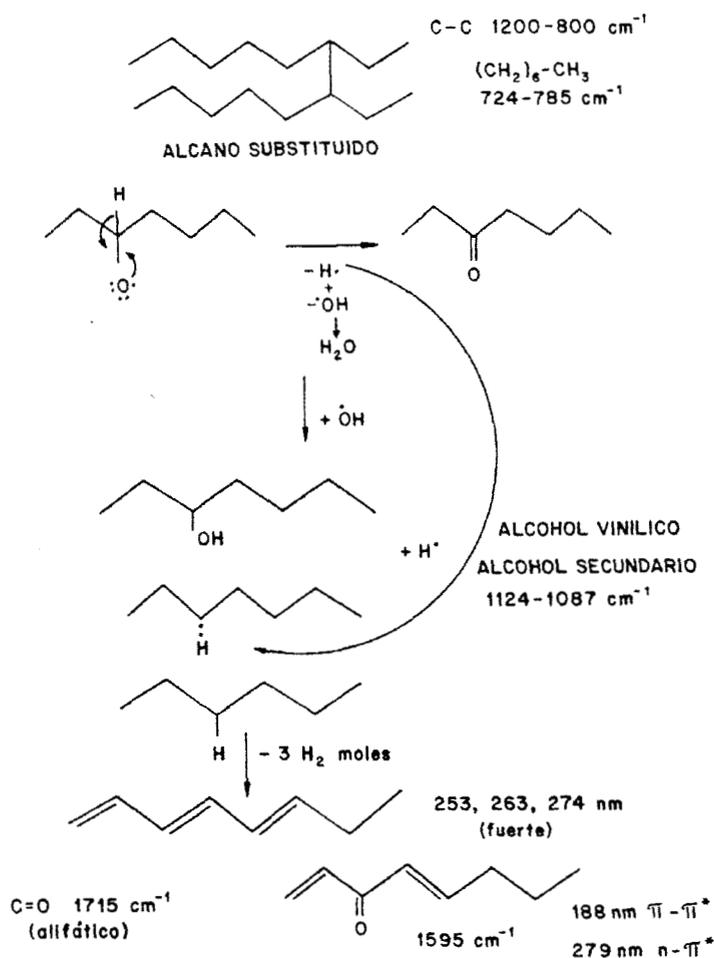


Fig. 15.- Mecanismo propuesto para la formación de compuestos tipo alcohol y cetona alifática, originados por el bombardeo del PEBD con protones de energías y afluencias diferentes.

Al comparar los mecanismos de radiólisis del PEBD propuestos en las figuras 13, 14 y 15 con los resultados experimentales, tanto los obtenidos en este trabajo como los reportados por otros investigadores, se puede comentar lo siguiente:

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 13.

Señales reportadas		Señales experimentales	
FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)	FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)
1640 [30,41], alqueno substituido		Señal ancha en la región 1650-1600	
3100-2990, 1452 [41], ciclohexano		Banda nueva a 1449	
1625, 900-675 [41], anillo bencénico	255 (orto), 266 (para), [41]	Incremento en la absorción a 1400-700	Absorción muy intensa a partir de 250

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 14.

Señales reportadas		Señales experimentales	
FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)	FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)
1667-1640 [30, 41] alqueno		Incremento de la señal ancha en la región 1650-1600	
1150-1085 [41] éter	200 [41]	Incremento en la absorción a 1400-700	desde 200 se tienen señales que aumentan en intensidad, desplazándose hacia la región visible
1625 [41] anillo bencénico	255 (orto), 266 (para), [41]	Incremento en la absorción a 1400-700	Absorción muy intensa a partir de 250

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 15.

Señales reportadas		Señales experimentales	
FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)	FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)
1200-800, 785-724 [41] alcano substituido.		Incremento en la absorción a 1400-700	
1124-1087 absorción del C-O de alcohol secundario, 3600-3436 del grupo hidroxilo [41]		Incremento en la absorción a 1400-700, aparición de una banda nueva correspondiente al grupo OH a 3442	desde 200 se tienen señales que aumentan en intensidad, desplazándose hacia la región visible
1715 [41,30,75] cetona	255, 263, 274 [41]	Banda nueva a 1712	Absorción muy intensa a partir de 250
1595 [41]	188, 279 [41, 52]	Aumento en la intensidad de las bandas a 1650-1600	Absorción muy intensa a partir de 250

Es importante indicar que la disminución de la banda en FTIR entre 1460-1450 cm⁻¹ indica pérdida de cristalinidad, lo que fue observado en este trabajo y reportado por Foti [75], Balanzat [51] y Davenas [30]. Dicha pérdida de cristalinidad fue confirmada por WAXS y por DSC en la presente investigación. La aparición de una banda nueva en IR a 973 cm⁻¹ en las muestras aquí estudiadas, bombardeadas con protones, se asocia a la formación de insaturación tipo trans-vinileno, en concordancia con lo reportado por Balanzat [51].

Calcagno [72] señala que la evolución del H₂ es debida al entrecruzamiento y a la formación de enlaces C=C. El valor G_H depende del tipo de polímero y del poder de frenamiento del ion incidente.

Es importante recordar que los protones de 1.0 y 1.5 MeV de energía se frenaron en el PEBD porque el alcance de éstos: 21.5 y 42.6 μm respectivamente, es menor que el espesor de las películas bombardeadas con ellos (50 y 60 μm). En estas condiciones se tendría una contribución debida al S_n muy pequeña, observándose principalmente el entrecruzamiento del polímero.

Los protones de 1.8 MeV, cuyo alcance es de 58.4 μm , atravesaron las muestras de PEBD, pues su espesor promedio fue de 50 μm . En esta situación solamente se tiene la contribución debida al S_e , sin embargo, la ionización y excitación producida por la energía total depositada en estas películas fueron suficientes para orientar la reacción hacia la degradación del material blanco.

b) PS

Las condiciones de bombardeo de estas películas se presentan a continuación en la tabla III.

Muestra (espesor, μm)	Energía, MeV (alcance, μm TRIM)	Afluencia, iones $\cdot \text{cm}^{-2}$	Flujo, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Comentarios
S-6 (47)	1.0 (22.8)	1×10^{14}	1.8 ± 0.1	Intacta, incolora
S-5 (67)	1.0	1×10^{15}	2.05 ± 0.08	Intacta en su mayoría, descolorida ligeramente
S-4 (40)	1.0	1×10^{16}	1.92 ± 0.08	Mayoría intacta, amarillo oscuro
S-7 (60)	1.5 (41.6)	1×10^{14}	0.92 ± 0.04	Intacta, incolora
S-8 (80)	1.5	1×10^{15}	0.98 ± 0.04	Intacta, amarillo pálido
S-9 (70)	1.5	1×10^{16}	0.98 ± 0.04	Intacta, amarillo oscuro
S-10 ^a (50)	1.8 (59.4)	1×10^{14}	0.44 ± 0.02	Intacta, incolora
S-11 ^a (20)	1.8	1×10^{15}	0.48 ± 0.02	Amarillo pálido
S-12 ^a (20)	1.8	1×10^{16}	0.48 ± 0.02	Amarillo oscuro

Nota: Las muestras irradiadas a 1.5 y 1.8 MeV se enfriaron a temperatura inferior a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla III. Condiciones de irradiación de películas delgadas de poliestireno 40-60 μm de espesor promedio.

FTIR

El espectro IR del PS sin irradiar, es decir, la prístina, es muy rico en señales que en principio pudieran servir para monitorear la destrucción del polímero. Por ejemplo, Balanzat, Netz y Bouffard [51] han encontrado que el bombardeo de PS con iones veloces SHI induce una disminución homogénea de las bandas asociadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos CH_2 , localizadas a 2849 y 2923 cm^{-1} , respectivamente, así como las correspondientes a la vibración del CH del anillo aromático pendiente: bandas a 3102 , 3082 , 3060 y 3001 cm^{-1} .

Los espectros IR de las muestras del PS irradiadas con protones de energía alta, muestran que el cambio estructural inducido por el bombardeo tiene una dependencia fuerte con la energía total depositada en el material. En estas muestras se observaron bandas nuevas a 3468 , 1715 y 1263 cm^{-1} , las cuales se asignaron a los grupos OH (hidroxilo), C=O (tipo cetónico) y C-O (éter), respectivamente. A la misma energía, la intensidad de estas bandas fue mas pronunciada conforme la Φ aumentó. A pesar que la irradiación se llevó a cabo a un vacío de la línea de 5×10^{-7}

torr, los compuestos oxidados se presupone que fueron creados al entrar las muestras en contacto con el aire, posterior a la irradiación. El oxígeno del ambiente reacciona con los radicales inducidos por el bombardeo originando enlaces tipo C-O, C=O y OH, lo que está de acuerdo con lo observado en este estudio.

Tal como fue señalado por Balanzat [38,51] y Puglisi [60], la presencia de bandas en IR a $3120-3025$ y a 2923 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones del C-H aromático y al C-H asimétrico, fueron también observadas en estas muestras. De acuerdo con lo observado por Davenas [30], las bandas en IR a $760-700\text{ cm}^{-1}$ disminuyen y la banda a 1452 cm^{-1} se desvanece regularmente. Balanzat *et al.*[38] reportan una señal a 966 cm^{-1} , ésta corresponde a una banda nueva de insaturación transvinileno.

Otras bandas que pudieran estar asociadas a la presencia de fenileno di y tri sustituido, se observaron en la región IR de $900-840$ y $760-745\text{ cm}^{-1}$, disminuyendo la banda a 1492 cm^{-1} (correspondiente a un anillo aromático mono sustituido). En la figura 16 se presentan los espectros IR de películas de PS irradiadas con protones de 1 MeV a las tres afluencias usadas para este estudio, donde aparecen señaladas las bandas asociadas al grupo OH (alcohol) a 3468 cm^{-1} y al C=O (cetona) a 1716 cm^{-1} . En la muestra con una energía depositada mayor puede verse el desvanecimiento de las cuatro bandas a 2000 cm^{-1} , que son características del PS.

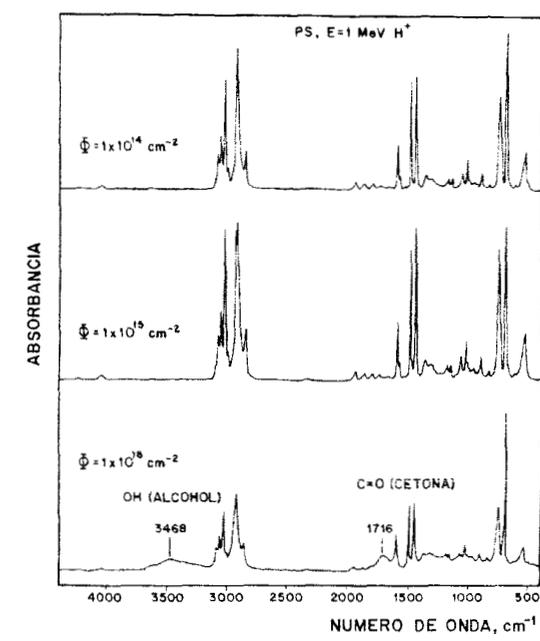


Fig. 16.- Espectros FTIR de PS irradiado con protones de 1.0 MeV a las afluencias señaladas.

UV-Vis

Por esta técnica espectroscópica puede determinarse una absorción intensa a 260 nm, la cual está presente en todas las muestras irradiadas. Nuevamente la intensidad de esta banda se intensifica con la energía total depositada en el material por el haz de iones incidente. Los sistemas conjugados tienen una absorptividad molar muy grande, por lo que la intensidad de la banda es muy fuerte debido a un desplazamiento hipercrómico. También es bien conocido que el color de la mayoría de los polímeros sometidos a irradiación se torna de amarillento a café y eventualmente se vuelve casi negro.

La figura 17 presenta el espectro UV-Vis de la prístina; en la figura 18 se muestran los espectros UV-Vis correspondientes a películas de PS irradiadas con protones de 1.0 MeV de energía y afluencias de 1×10^{14} y $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

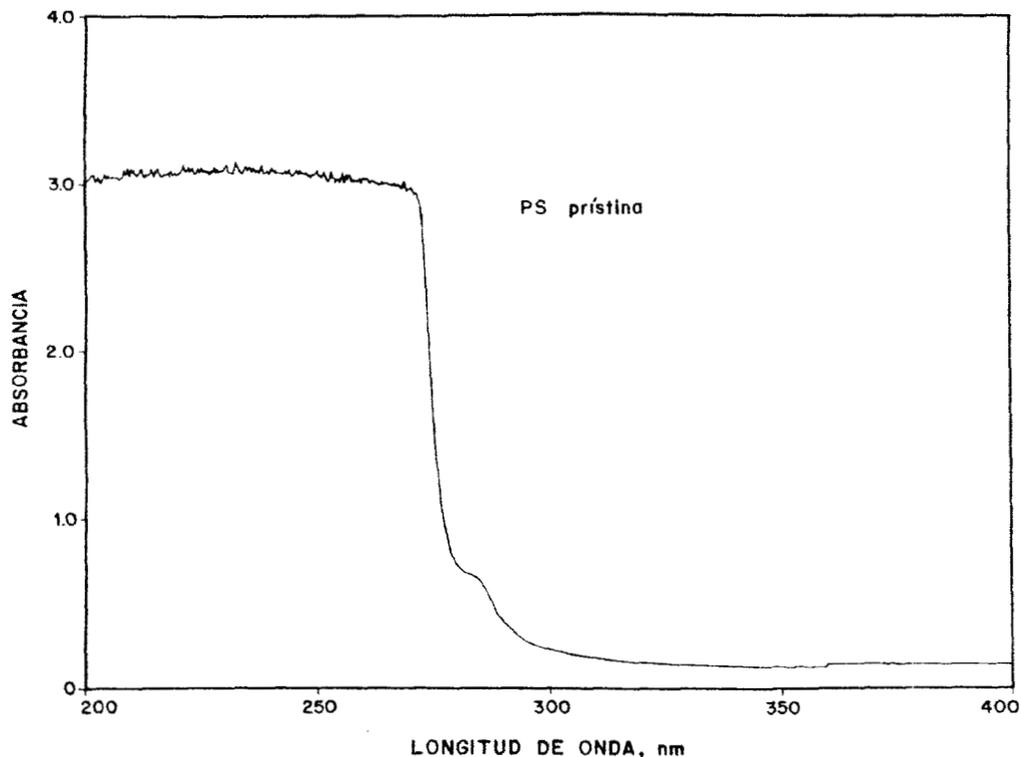


Fig. 17.- Espectro UV-Vis de película de PS virgen.

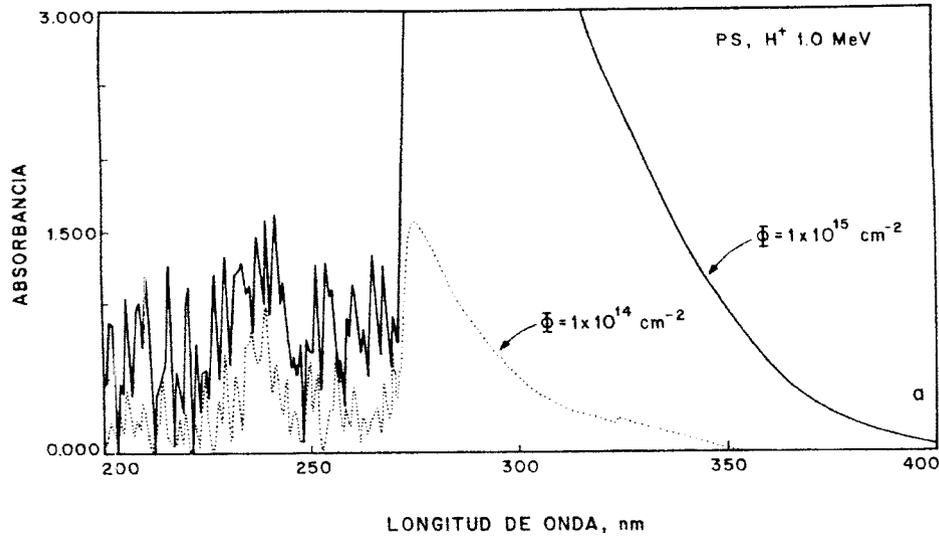


Fig. 18.- Espectros UV-Vis de películas de PS irradiadas con H^+ de 1.0 MeV a las afluencias indicadas. Se observa una absorción más intensa en la muestra más dañada.

La figura 19, que es similar a la anterior, muestra los espectros UV-Vis de películas delgadas de PS bombardeadas con protones de 1.5 MeV, a $\Phi = 1 \times 10^{15}$ y 1×10^{16} . En cada muestra, se restó el espectro correspondiente a la prístina. Esta situación podría ocasionar un aumento de la relación señal-ruido, enmascarando las señales de las estructuras diénicas propuestas por Wall y Calcagno, las cuales absorben en el intervalo de 215-250 nm.

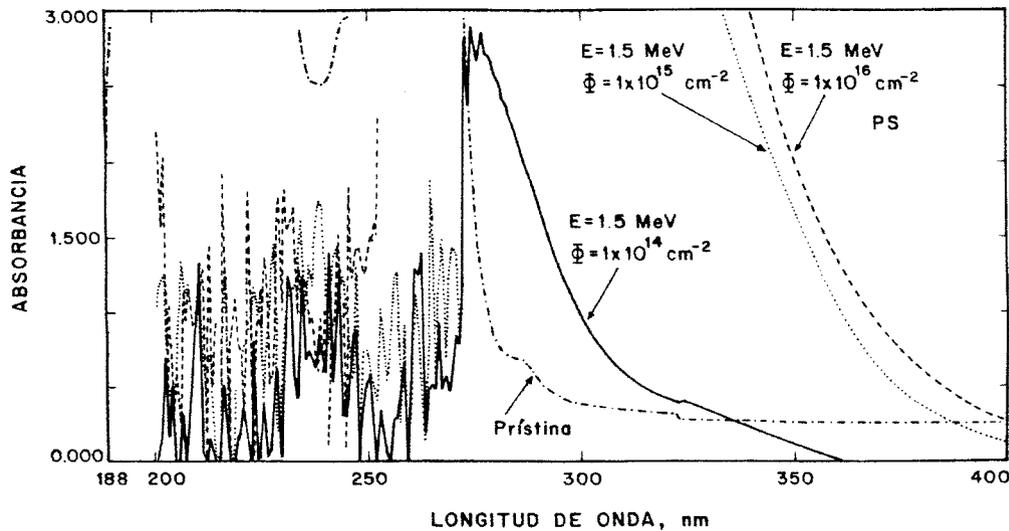


Fig. 19.- Espectros UV-Vis de PS prístina y bombardeado con protones de 1.5 MeV a las tres afluencias utilizadas en esta investigación.

Los espectros UV-Vis también evidencian la formación de estructuras policíclicas, de tipo naftalénico, fenantrénico y antracénico. Estas estructuras han sido reportadas con una absorción fuerte en el intervalo de 260-420 nm [41]. Esta absorción puede observarse en la figura 20, en la cual el espectro de la muestra S-4, que se irradió con protones de 1.0 MeV de energía a una $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, se incluye como comparación con los correspondientes a este tipo de estructuras.

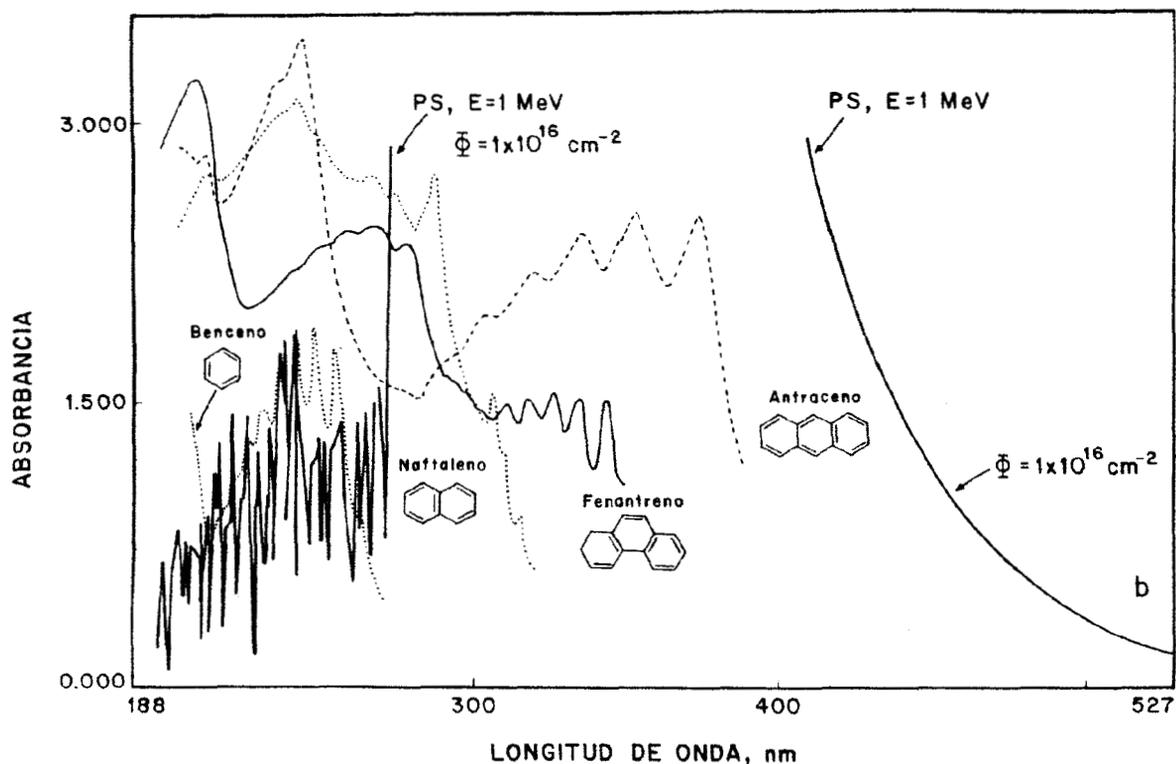


Fig. 20.- Absorción UV-Vis de compuestos policíclicos; el correspondiente al benceno se desplazó ligeramente para mayor claridad de la figura. Se incluye también el espectro correspondiente a la muestra irradiada con H^+ de 1.0 MeV y $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Por la técnica espectroscópica UV-Vis se observaron cambios químicos que tienden a incrementar la formación de estructuras policíclicas en las películas de PS bombardeadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV, así como una dependencia de la energía del haz incidente: el máximo de absorción se desplaza hacia la región visible del espectro conforme aumenta la energía de las partículas.

La radiación puede inducir la formación de enlaces no saturados en los polímeros y de este modo, contribuir a la coloración, ya que por regla general, los enlaces dobles conjugados son los responsables del color de la mayoría de los compuestos orgánicos [61]. Muestras de un color amarillo oscuro se obtuvieron al irradiarlas

con protones a la afluencia más alta, independiente de la energía del haz incidente, ya que los valores de energía usados en el presente estudio fueron muy cercanos.

NMR

Para reforzar los resultados obtenidos por las técnicas analíticas de FTIR y UV-vis, se efectuaron análisis de resonancia magnética electrónica de polarización cruzada con giro, a ángulo mágico de ^{13}C en estado sólido (^{13}C CP-MAS NMR), y también en líquidos por resonancia del protón (^1H -NMR). Mediante la primera, la señal obtenida a 145 ppm podría sugerir la formación de una estructura policíclica como el fenantreno, puesto que la literatura indica que esta clase de estructura tiene señales entre 125 y 145 ppm. [62]. Sin embargo, esta técnica no resultó de mucha utilidad debido a las señales débiles obtenidas. Esto propició el empleo de ^1H -NMR de líquidos para las muestras mas dañadas durante el bombardeo (S-9, S-12a).

Los espectros NMR obtenidos para estas películas muestran señales que corresponden a estructuras policíclicas aromáticas: dos o tres anillos (estructuras tipo naftaleno y/o fenantreno). La región para identificar este tipo de anillos es entre 8 y 6 ppm. En el espectro NMR de la muestra S-9 (irradiada con protones de 1.5 MeV, $\Phi = 1 \times 10^{16}$), tiene protones asignados en el intervalo entre 8.08 hasta 7.35 ppm, ver figura 21.

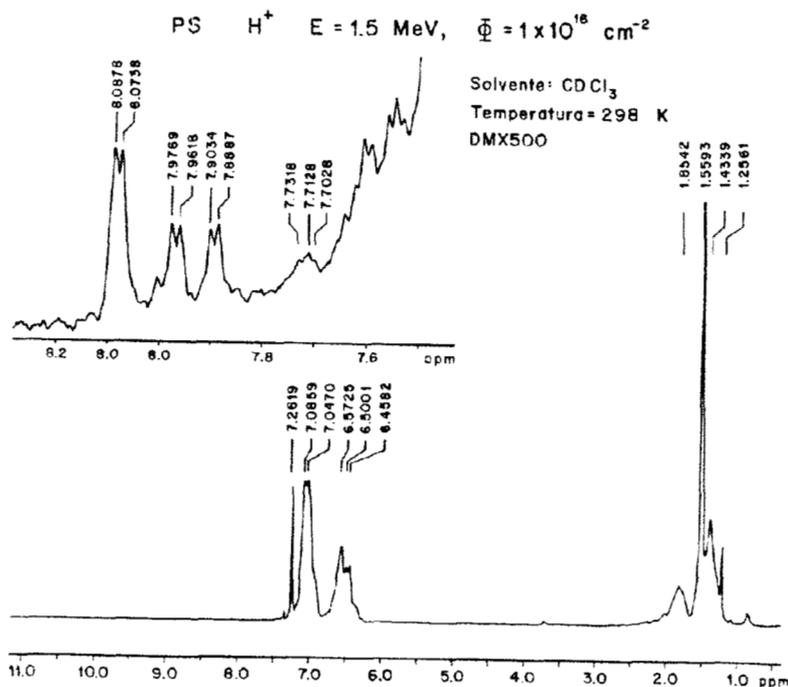


Fig. 21.- Espectro NMR de PS irradiado con protones a la energía y afluencia indicada, donde se observan señales correspondientes a estructuras policíclicas aromáticas.

En una estimación aproximada, las modificaciones inducidas por la radiación fueron menores del 1%, según la sensibilidad del equipo utilizado. En la literatura se tienen reportados espectros de estructuras tales como 1-metilfenantreno y dimetilnaftaleno, mostrados en las figura 22 y 23, y son muy similares a los obtenidos en este estudio [63]. La técnica de NMR es única porque permite la identificación plena de la estructura química de la muestra en estudio, asegurando que las estructuras nuevas encontradas en las películas bombardeadas en las condiciones descritas anteriormente, son al menos, del tipo anillo bencénico. La presencia de estas estructuras fue observada en las muestras donde se frenaron los protones: las irradiadas con $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, a energías de 1.0 y 1.5 MeV.

40338M

1-METHYLPHENANTHRENE

C ₁₅ H ₁₂	Mol. Wt. 192.26	PRISM NO.	67431
M. P. 120 °C		SOLVENT	CDCl ₃
		REFERENCE	TMS
		SWEEP OFFSET	—

NMR © 1985 Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc.

ASSIGNMENTS

a	2.71	f	2.08, 7.10 (mgs)	k	_____	p	_____
b	7.20-7.90	g	_____	l	_____	q	_____
c	8.46	h	_____	m	_____	r	_____
d	8.56	i	_____	n	_____	s	_____
e	1.40 H ₂ O	j	_____	o	_____	t	_____

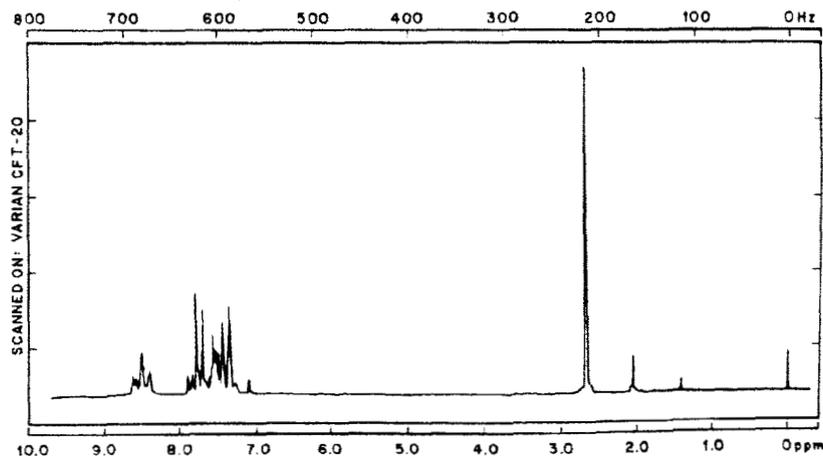
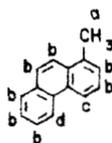


Fig. 22.- Espectro NMR de 1-metilfenantreno, tomado de la referencia 63.

48286M

1,8-DIMETHYLNAPHTHALENE

C₁₂H₁₂

Mol. Wt. 156.23

PRISM NO. 75288

M. P. 59-61°C

SOLVENT CDCl₃

REFERENCE TMS

SWEEP OFFSET —

NMR ©1989 SADTLER RESEARCH LABORATORIES. Division of Bio-Rad Laboratories, Inc.

ASSIGNMENTS

a	2.84	f	_____	k	_____	p	_____
b	7.10-7.35	g	_____	l	_____	q	_____
c	7.59	h	_____	m	_____	r	_____
d	_____	i	_____	n	_____	s	_____
e	_____	j	_____	o	_____	t	_____

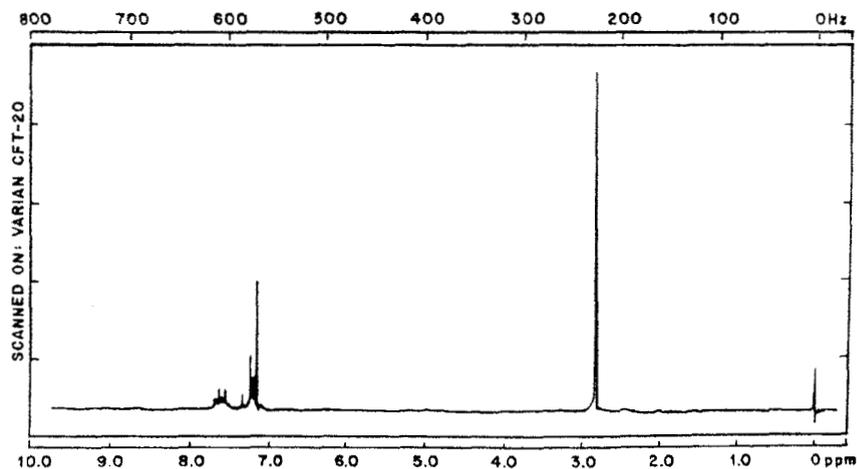
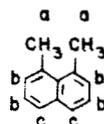


Fig. 23.- Espectro NMR del 1,8 dimetilnaftaleno, tomado de la referencia 63.

Raman

Para obtener mas evidencia de la formación de estructuras anilladas, se analizaron por espectroscopía Raman la pristina y dos muestras irradiadas a la misma fluencia $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pero diferentes energías: 1.0 y 1.8 MeV. La película del PS sin bombardear no presenta ninguna luminiscencia y su espectro Raman, que se puede apreciar en la figura 24, tiene una banda de absorción intensa a 1002 cm^{-1} , que se

asigna al modo de vibración del anillo tipo breathing. Otra banda de intensidad bien definida se tiene a 1612 cm^{-1} , perteneciendo al anillo bencénico, además también se observa la presencia de una banda de intensidad débil a 1596 cm^{-1} .

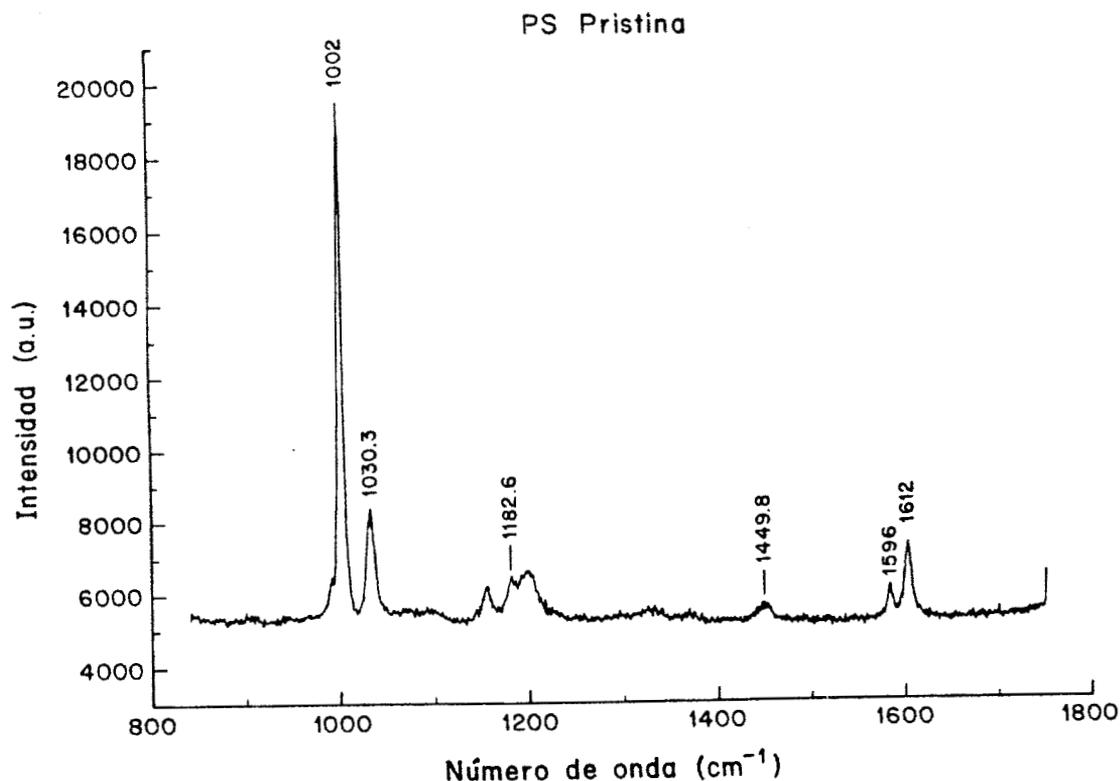


Fig. 24.- Espectro Raman del PS virgen, mostrando señales intensas a 1002, 1030 y 1612 cm^{-1} .

En contraste con lo anterior, las películas bombardeadas exhibieron en su espectro Raman la luminiscencia inducida por la radiación. En el espectro correspondiente a la muestra S-12a se nota la luminiscencia de fondo y la señal a 1602 cm^{-1} es mas ancha e intensa. Como consecuencia del traslape de señales, la banda a 1596 cm^{-1} se torna en un hombro pequeño. También se detectó la aparición de una señal nueva débil a 1290 cm^{-1} , como puede verse en la figura 25. Los resultados obtenidos en el presente estudio son similares a los reportados por Contreras [45], donde se indica la presencia de benceno monosustituido, además la formación de anillos tipo bencénico, los cuales han sido referidos como agregados o clusters [36]. De acuerdo con Kinoshita, la emergencia de un pico Raman a 1620 cm^{-1} se asocia con la presencia de defectos estructurales en grafito [64].

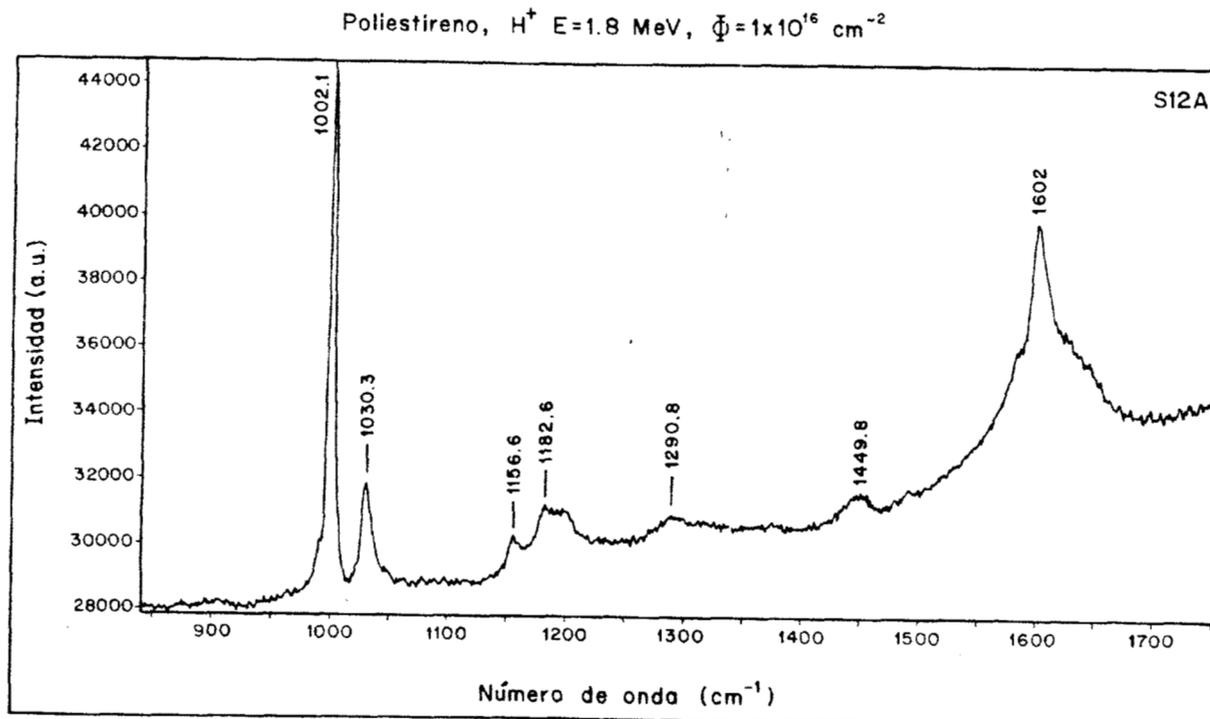


Fig. 25.- Espectro Raman de la película de PS más dañada, donde se aprecia la luminiscencia inducida por el bombardeo con protones de 1.8 MeV, $\Phi = 1 \times 10^{16}$ cm^{-2} . La señal a 1602 cm^{-1} es más ancha y grande que la exhibida por la prístina.

Para el caso de las películas de PS bombardeadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV de energía, las partículas se frenaron en las muestras debido a que el espesor promedio de ellas es mayor que el alcance longitudinal calculado mediante el programa TRIM, como se aprecia en la tabla siguiente:

Energía del protón, MeV	Alcance calculado por TRIM, μm	Espesor promedio real, μm
1.0	22.8	40
1.5	41.6	70
1.8	59.4	31

Consecuentemente, el daño inducido por la radiación sería mayor en este caso, en el que las partículas se frenan en la muestra, que cuando los protones atraviesan las películas, perdiendo energía solamente por eventos de ionización. En las muestras bombardeadas con las partículas más energéticas, es decir, 1.8 MeV, los protones atravesaron completamente las películas, ya que el espesor promedio real de éstas es de 31 μm , en contraste con el calculado por el TRIM para frenarlos completamente:

59.4 μm . Sin embargo, debido al tipo de partícula, energías y afluencias seleccionadas para este trabajo de investigación, las modificaciones de las películas, inducidas por la irradiación, son muy similares debido a que el poder de frenamiento nuclear no contribuye en forma significativa. Para este caso particular, el espesor de las muestras sólo es importante debido a la dependencia de la absorción en el espesor, tanto en IR como en UV.

WAXS

El análisis mediante la técnica de dispersión de rayos X a ángulo grande (WAXS) se efectuó tanto en las muestras irradiadas como en la prístina, observándose una modificación en los patrones de difracción conforme aumenta la afluencia. Al incrementar la energía de las partículas incidentes se registraron cambios pequeños, por ejemplo la muestra S-4, bombardeada con protones de $E=1$ MeV y $\Phi = 1 \times 10^{16}$ cm^{-2} presenta un desplazamiento de la dispersión máxima hacia un ángulo más bajo de 15° , mientras que la prístina exhibe la máxima dispersión a 18.5° , como se muestra en la figura 26.

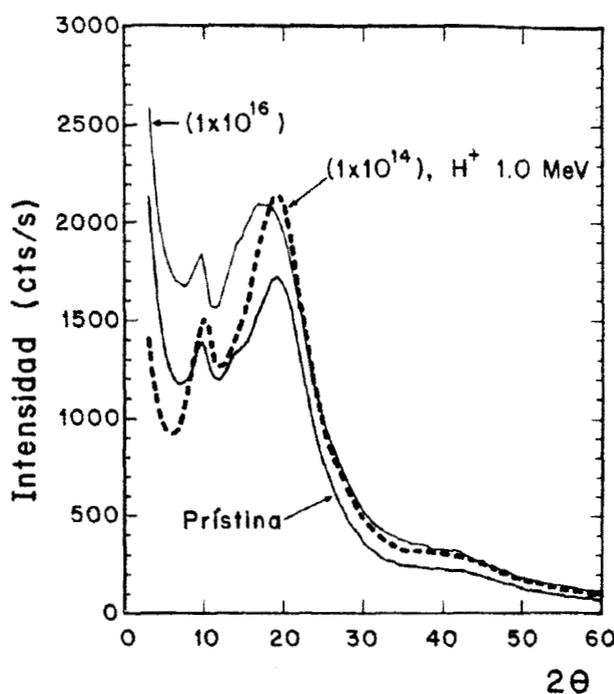


Fig. 26.- Difractogramas WAXS de películas de PS, prístina e irradiadas con protones de 1.0 MeV a las afluencias indicadas.

El desplazamiento observado en la película irradiada puede ser explicado basándose en el teoría de paracrístales de Hosemann [54]. Según ésta, los polímeros

semicristalinos muestran dos tipos de distorsiones cuando son comparados con una celda cristalina ideal perfectamente ordenada.

Basándose también en esta teoría de Hosemann, Nucui y colaboradores [66] así como Porai-Koshits [67,68], han explicado los cambios en el difractograma del estado vítreo de los materiales cerámicos, en donde un intervalo de orden corto ha sido estimado en 17 Å. Estas consideraciones pueden extenderse a la fase amorfa de los polímeros, donde se encuentran en estado vítreo, o sea, a una temperatura por abajo de su temperatura de transición vítrea T_g .

Siguiendo los argumentos antes expuestos, el desplazamiento del máximo del pico hacia ángulos más bajos presentado por la muestra analizada S-4, puede ser atribuido a un engrandecimiento de la heterogeneidad en los microdominios que tienen un intervalo de orden corto diferente, causado por el daño localizado inducido por la irradiación protónica. La caracterización de la distribución del tamaño de las mencionadas zonas dañadas o microdominios, requeriría del empleo de la técnica de dispersión de rayos X a ángulo bajo SAXS.

Refiriéndose nuevamente a los difractogramas exhibidos por las películas irradiadas a la misma energía ($E= 1.0 \text{ MeV}$) pero a $\Phi= 1 \times 10^{14}$ y $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, prácticamente son muy similares a la prístina, es decir, la densidad del daño es menos intensa en esas muestras. Ya que no se observó cristalinidad en el PS mediante esta técnica de WAXS, la variación en el patrón de difracción pudiera atribuirse a modificaciones químicas en la fase amorfa, lo cual puede dar como resultado la formación de agregados.

DMA

Las propiedades mecánicas reflejan en forma más drástica cómo se ven afectadas por el bombardeo con protones de alta energía. Los resultados del análisis por DMA de películas de PS revelan cambios en la posición y forma de la curva de la $\text{Tan } \delta$, como se observa en la figura 27, donde se muestran los efectos de la energía total depositada en el PS irradiado, comparado con la prístina. En las películas irradiadas a la afluencia más baja (S6, S7 y S10a), se observó la relajación correspondiente a la transición α , T_{α} , de este polímero en el rango esperado, con un máximo perfectamente definido a una temperatura de aproximadamente 110°C , lo que indica que desde el punto de vista termodinámico, estas muestras no sufrieron cambios severos en sus propiedades atribuibles al bombardeo y su comportamiento es similar al de la prístina.

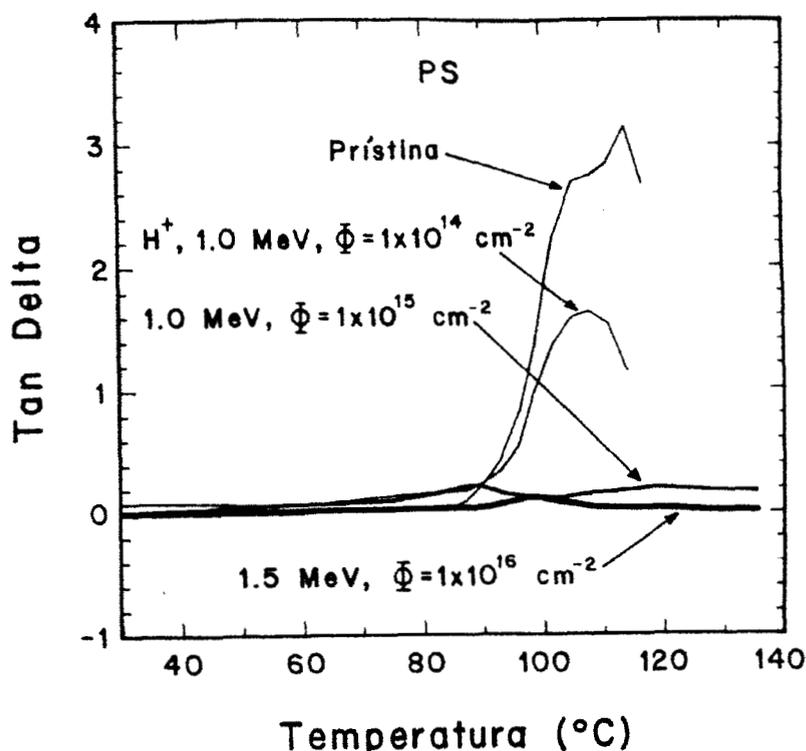


Fig. 27.- Efecto de la densidad de energía depositada por protones de las energías y afluencias indicadas, sobre la $Tan \delta$ del PS.

En las muestras S5 y S8, irradiadas a la afluencia intermedia, se presentan cambios notables en la transición α , observándose una disminución en la amplitud de esta relajación y dos transiciones, una con máximo a 95°C y otra en 120°C . Estos cambios se atribuyen a que la energía total depositada (dosis) produce una degradación del polímero mas allá de un valor crítico del peso molecular, por lo que la T_{α} se desplaza hacia temperaturas menores (95°C). La aparición de una segunda relajación a 120°C parece indicar que existe una rigidización del material ocasionada por entrecruzamiento o ciclación. La muestra S9 ($\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) presenta una disminución mayor de la relajación en la $\tan \delta$ e indica un mayor grado de rigidez.

Los resultados observados en la $\tan \delta$ son corroborados por el comportamiento obtenido en los módulos de almacenamiento E' de las muestras irradiadas. Las bombardeadas a la Φ más baja (S6, S7 y S10a) se comportan de manera similar a la prístina: a 110°C hay una disminución drástica del módulo E' de dos órdenes de magnitud. Al aumentar la afluencia, E' sólo decrece en un orden de magnitud, significando que el material se rigidiza, es decir, es un material entrecruzado, con cambios en la estructura química. Esto está de acuerdo con los resultados reportados por Calcagno y Foti en el PS [36]. Finalmente, las muestras irradiadas a la afluencia

mas elevada se vuelven mas rígidas. Por tanto, puede decirse que el PS se convierte en un material mas tenaz debido a la formación de grupos químicos rígidos, como las estructuras de varios anillos, y al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

La figura 28 presenta el módulo E' del PS no irradiado (control o prístina), comparado con los valores exhibidos por algunas de las muestras bombardeadas a diferentes energías y afluencias. La reticulación es evidente en la muestra irradiada a la energía y afluencia más alta, por ejemplo, en la muestra S9, la cual se irradió con protones de 1.5 MeV y $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, no fluye a la temperatura de fusión del PS control porque ya es un material reticulado.

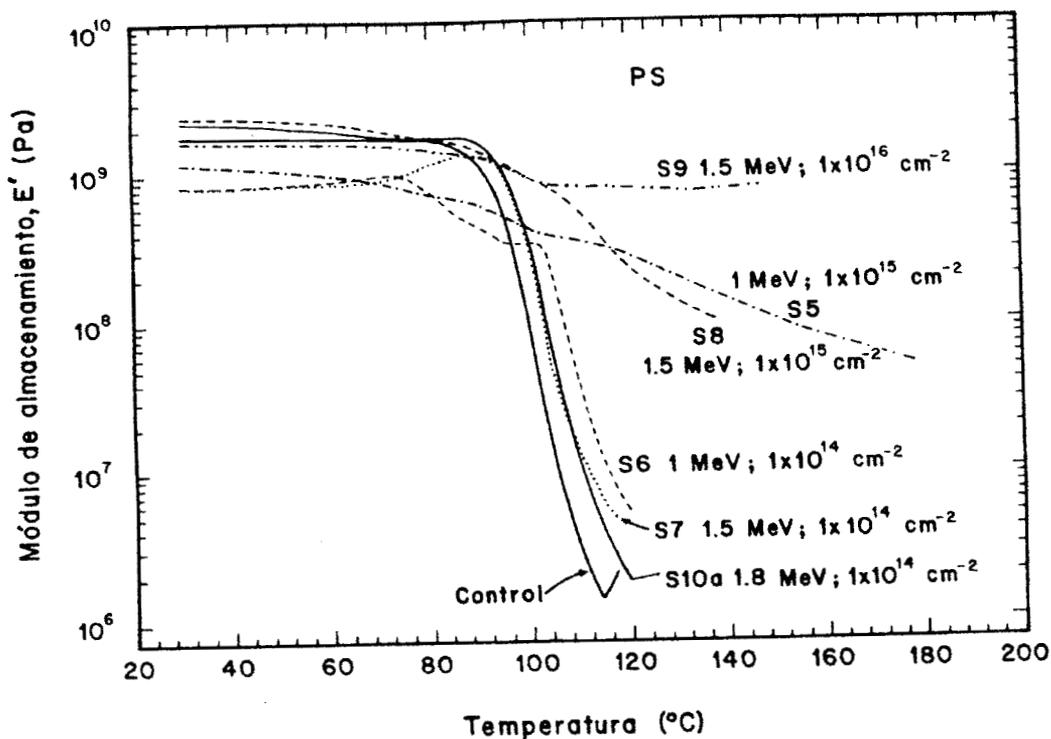


Fig. 28.- Módulos de almacenamiento de varias películas de PS bombardeadas con protones a las afluencias y energías señaladas, comparado con el correspondiente a la prístina.

TGA

La estabilidad térmica de las muestras irradiadas, determinada por análisis termogravimétrico TGA, fue mayor para la película S4, bombardeada con protones de 1.0 MeV de energía y afluencia de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, comparada con la prístina. Para todas las muestras irradiadas a la afluencia mas elevada ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) y a las tres energías aquí estudiadas, el porcentaje de residuo carbonoso a 500°C fue

extremadamente alto: hasta de un 25%, mientras que la muestra sin irradiar tuvo solamente un 2%.

Estos resultados están de acuerdo con la generación de estructuras policíclicas y grupos carbonilos, detectados por espectroscopía en este trabajo de investigación, así como por Davenas y colaboradores [30]. Este tipo de anillos tiene mayor estabilidad térmica que las cadenas lineales.

En la tabla IV se presenta el comportamiento térmico de las películas control e irradiadas, determinado mediante las técnicas de DSC y TGA. La masa promedio utilizada para las corridas de DSC fue de 4.15 ± 0.57 mg; para el análisis por TGA, la masa promedio empleada fue de 3.52 ± 0.65 mg.

La temperatura de descomposición inicial de las películas irradiadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV es incrementada a la fluencia mayor, es decir, tienen una estabilidad térmica mayor que la exhibida por las muestras irradiadas a las mismas energías pero fluencia mas baja [69]. Sin embargo, las películas irradiadas a la mayor energía conservaron casi la misma temperatura de descomposición inicial; ésto podría atribuirse al hecho de que los protones atravesaron las películas, provocando eventos de ionización solamente y por ello un daño menor.

ENERGIA, MeV (MUESTRA)	AFLUENCIA cm^{-2}	TEMP. DE DESCOMPOSICION INICIAL, °C	RESIDUO a 500 °C, %	T _g , °C 2' CORRIDA	ΔT, °C
0 (Pristina)	0	383	2	99	8
1.0 (S-6)	1×10^{14}	387	3	101	9
1.0 (S-5)	1×10^{15}	389	2	100	4
1.0 (S-4)	1×10^{16}	405	25	100;176 (endo)	6
1.5 (S-7)	1×10^{14}	380	8	99	9
1.5 (S-8)	1×10^{15}	379	3	98	7
1.5 (S-9)	1×10^{16}	404	20	103	4
1.8 (S-10A)	1×10^{14}	387	14	100	8
1.8 (S-11A)	1×10^{15}	389	14	103	15
1.8 (S-12 A)	1×10^{16}	387	17	101	8

Tabla IV.- Comportamiento térmico de películas de PS control e irradiadas con protones a las fluencias y energías indicadas, determinado por DSC y TGA. Condiciones de análisis: $v=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $50 \text{ ml}\cdot\text{min N}_2$, $m_{\text{avg}}=4.15 \pm 0.57 \text{ mg(DSC)}$; $m_{\text{avg}}=3.52 \pm 0.65 \text{ mg(TGA)}$.

Con el fin de correlacionar los cambios inducidos por bombardeo protónico en la estructura del PS, se efectuaron determinaciones de la concentración de C e H simultáneamente durante la irradiación. En esta parte del trabajo de investigación se empleó el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se prepararon películas de PS de espesor variable, entre 18 y 29 μm y se irradiaron con protones de 1.8 MeV, densidad de flujo de $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, a un vacío de 10^{-5} torr. El espesor de estas muestras fue elegido de tal manera que los protones pudieran atravesarlas, puesto que el alcance de éstos a esa energía es de 56 μm . Este espesor se determinó mediante el programa TRIM-95; en estas condiciones la dosis debida al frenamiento nuclear es eliminada.

En este experimento el haz fue colimado a 1 mm de diámetro y la corriente fue medida con una copa de Faraday colocada a 0° . El poder de frenamiento es constante esencialmente sobre el espesor de la película, y se calculó en 2.1 eV/Å. Basándose en este número, área bombardeada, densidad del polímero, afluencia y corriente del haz se calculó la dosis: 510 MGy; la rapidez de dosis calculada es de 255 kGy/s. La evolución tanto de C como de H fue monitoreada con detectores de barrera superficial colocados a ángulos de 150° y 30° . Así, la concentración de estos elementos se midió por dispersión de protones hacia adelante y hacia atrás.

Aún a dosis de 510 MGy, no se pudo observar pérdida de masa alguna. El detector de barrera superficial colocado a un ángulo de laboratorio de 150° detectó la evolución de C. Ya que el PS contiene sólo dos elementos, C e H, en este detector solamente se observó C, puesto que el H no retrodispersa a los protones.

La figura 29 muestra el espectro de los protones retrodispersados en el C para este lote de muestras; la zona de bombardeo fue de 1mm de diámetro, siendo el comportamiento del espectro un reflejo de la variación de la sección diferencial sobre el intervalo de energía perdida por los protones en el blanco. En la figura 30 se presenta el espectro colectado por un detector semejante colocado hacia adelante a 30° , observándose dos máximos. El pico de mayor energía corresponde a la dispersión por el C, mientras que el segundo pico, mas pequeño, se debe al H. Puesto que se conoce el comportamiento de la sección de dispersión de protones tanto en C como en H a estas energías, cada pico puede ser identificado con relativa facilidad [70]. Con este arreglo experimental se acumularon espectros de dispersión hacia adelante y hacia atrás se colectaron en pasos de 1 μC , lo que corresponde a dosis parciales de 25.5 MGy hasta acumular una dosis total de 510 MGy. Las áreas bajo cada pico indican la concentración de los respectivos elementos [71].

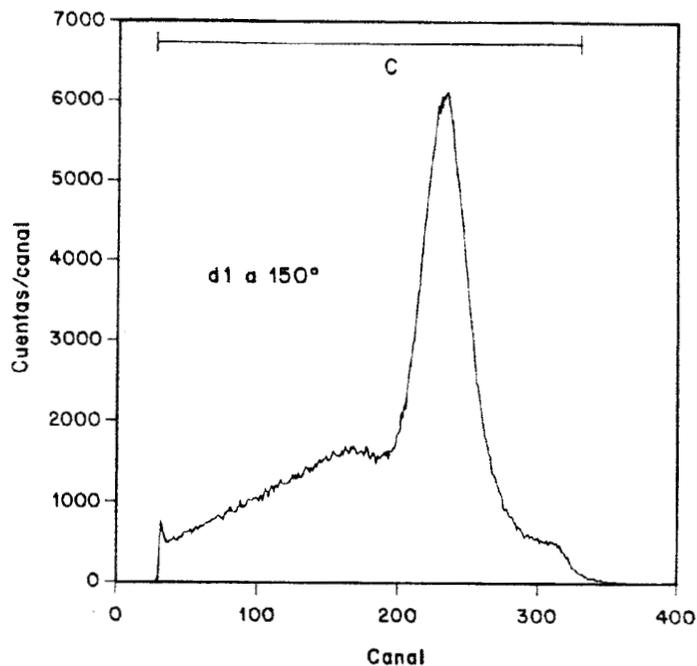


Fig. 29.- Espectro de los protones retrodispersados del C, ángulo de laboratorio de 150°, en PS irradiado con H^+ de $E=1.8$ MeV y $\Phi = 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

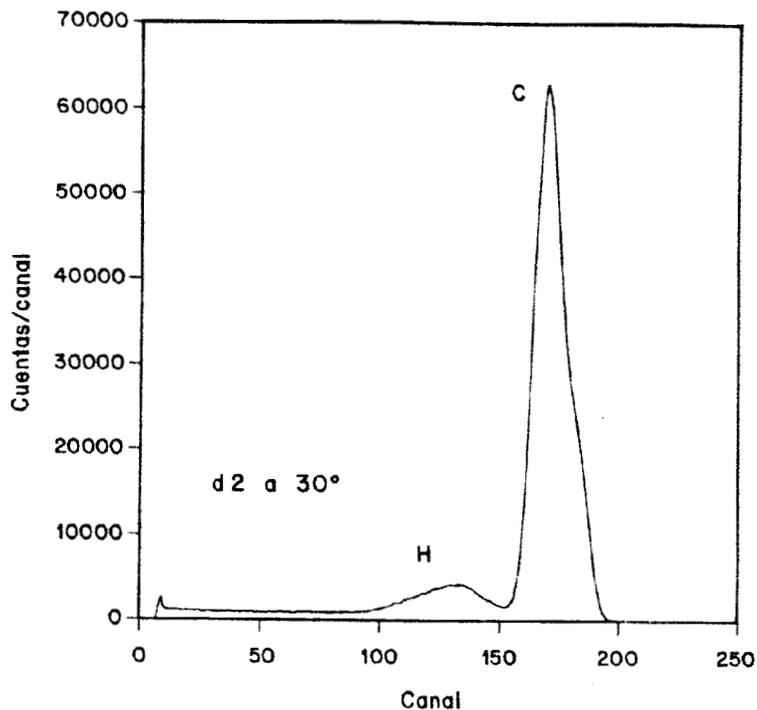


Fig. 30.- Espectro de los protones dispersados a un ángulo de laboratorio de 30°, donde se muestran los picos correspondientes a C e H, separados por cinemática, en la misma muestra de PS.

A pesar de que se efectuaron los experimentos anteriormente descritos, usando tres películas de PS irradiadas con protones de 1.8 MeV de energía y a la afluencia mayor, utilizando la técnica de análisis de átomos desplazados por retroceso elástico (elastic recoil displaced atoms ERDA), no fue observada ninguna evolución de H_2 . Esto se aprecia en las figuras 31 y 32, donde aparecen la variación del C y la relación H/C con la dosis de exposición en una de ellas.

En ambos casos se observa que ni el C ni el H cambiaron apreciablemente durante el experimento. La dispersión de los puntos se debe a pequeñas variaciones de las condiciones experimentales, como corriente de haz, producción de electrones secundarios, inhomogeneidades de la muestra y del haz, etc., pero no a variaciones estadísticas del conteo, pues siempre el número de cuentas fue muy elevado, de 5×10^{14} a 10^{16} .

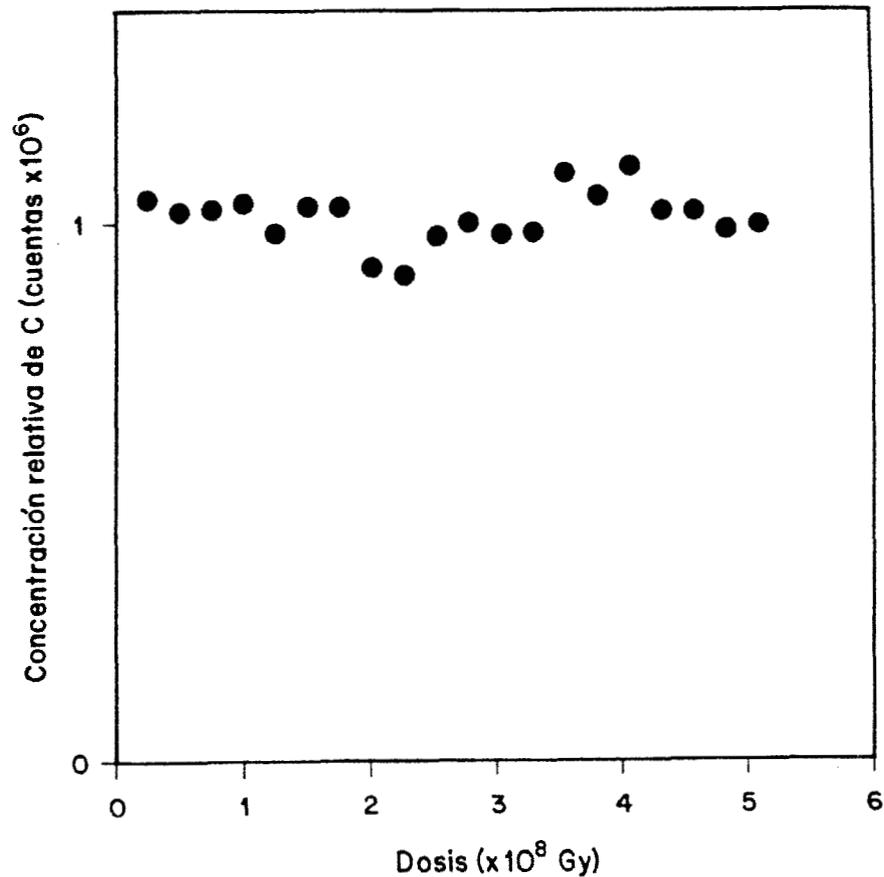


Fig. 31.- Variación de la concentración de C en la muestra más dañada de PS; datos obtenidos del espectro retrodispersado.

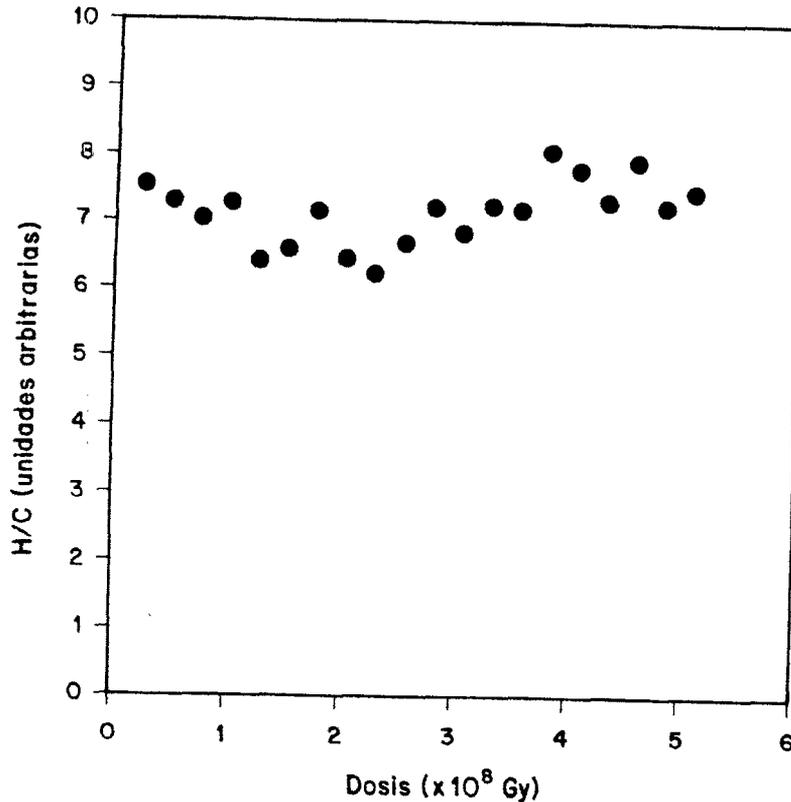


Fig. 32.- Variación de la relación C/H en función de la dosis.

De acuerdo a Venkatesan y colaboradores [34], se ha detectado la emisión de H_2 y de $C_2 H_2$ cuando la energía depositada en el material blanco excede un valor umbral de 20 eV/\AA . Las condiciones experimentales del presente estudio estuvieron por abajo de este valor, por lo que en concordancia con lo reportado, no fue posible observar pérdida de masa.

Cuando un haz de iones positivos choca con un material blanco, se producen muchos efectos, tales como dispersión, reacciones nucleares, rayos X, radiación γ y emisión de electrones secundarios. Todo ello puede usarse para inferir las propiedades del material blanco, especialmente si se trata de polímeros.

Entre los primeros mecanismos de radiólisis del PS, propuesto por Wall y Brown [37], quienes emplearon radiación γ de ^{60}Co , y más recientemente considerado por Calcagno y colaboradores [72], que utilizaron protones, así como Puglisi y su grupo, usando iones pesados [60], proponen el entrecruzamiento a través del anillo bencénico, formando estructuras de fenilciclohexadieno sin evolución de H_2 , tal como se muestra en la figura 33. La síntesis de una red tridimensional de PS

irradiado con Ar y He a afluencias mayores de 10^{14} iones·cm⁻² fue demostrada por Calcagno y Foti [36].

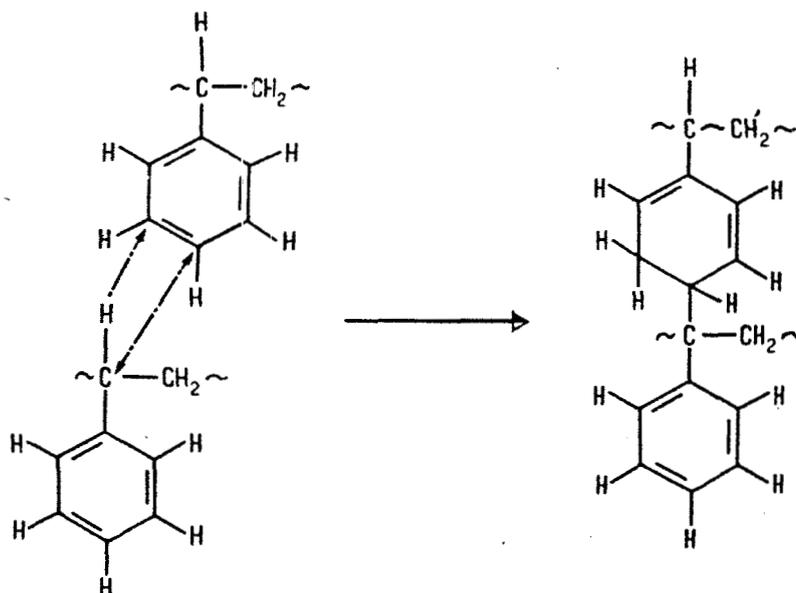


Fig. 33.- Mecanismo propuesto por Puglisi y Calcagno para el entrecruzamiento del PS a través del anillo bencénico.

Tomando en consideración todos los resultados obtenidos con las técnicas analíticas descritas líneas arriba, se propone como la contribución principal de este trabajo, los mecanismos vía radicales libres que permitan explicar satisfactoriamente la formación de las estructuras detectadas mediante las diversa técnicas empleadas.

Debe recordarse que los mecanismo reportados por Wall y Brown datan de fines de la década de los 50's y el mecanismo más reciente reportado por Puglisi y Calcagno data de 1987.

En la figura 34 se muestra paso por paso, el mecanismo de irradiación sugerido para generar estructuras policíclicas tales como naftaleno sustituido y en la figura 35 la formación de fenantreno, donde dos H₂ son liberados por cada anillo formado. El hidrógeno podría ser consumido mediante una reacción de hidrogenación sobre el grupo dieno aromático, como en el mecanismo propuesto por Calcagno y Puglisi, pero en esta investigación no fue posible detectar la evolución del H₂.

MECANISMO DE FORMACION DE ANILLOS AROMATICOS

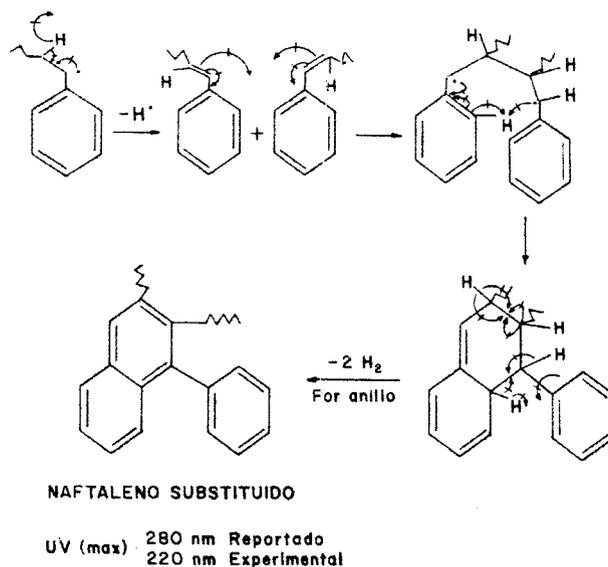


Fig. 34.- Mecanismo de radiólisis del PS bombardeado con protones de alta energía, donde se indica la formación de una estructura policíclica como naftaleno sustituido

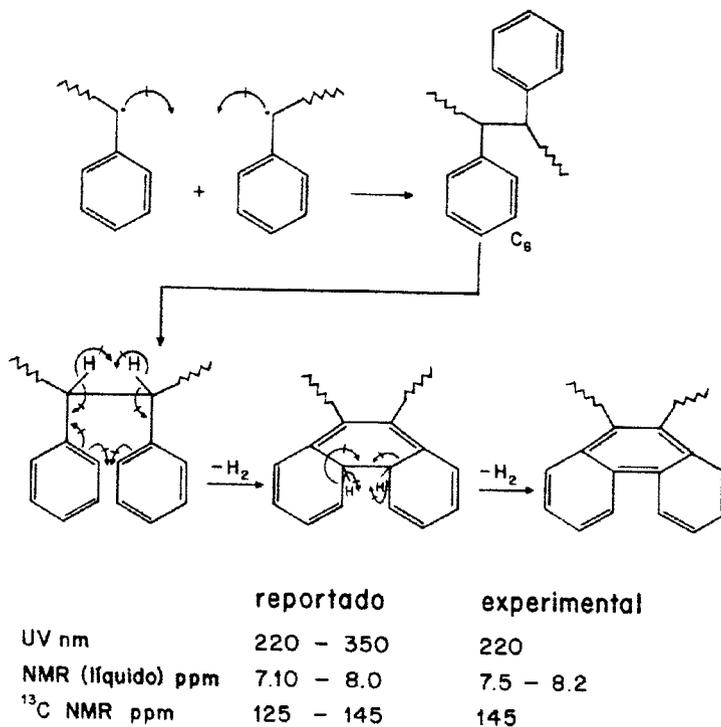


Fig. 35.- Mecanismo de radiólisis por radicales libres, propuesto para indicar la formación del fenantreno a partir de películas de PS bombardeado con H⁺ de alta energía.

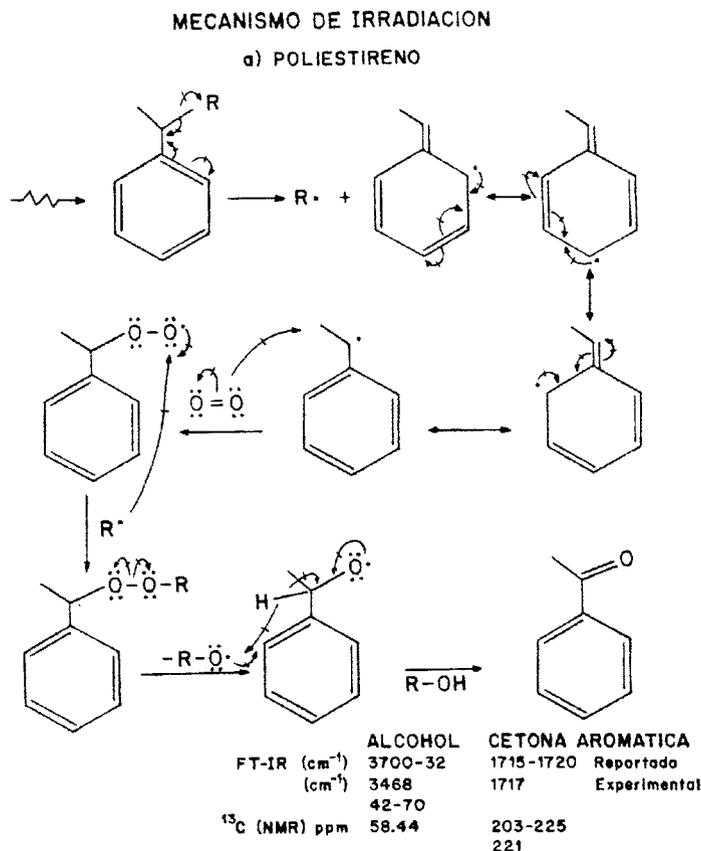


Fig. 36.- Formación de estructuras tipo alcohol y cetona aromática mediante reacciones de radicales tipo bencilo con el O₂ del aire.

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 34.

Señales reportadas		Señales experimentales	
FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)	FTIR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)
La señal característica de absorción de una estructura polinuclear resulta de la vibración rocking del C-H en la región entre 900-675 [41].	280 [41]	Se observa un incremento en la absorción en la región comprendida entre 1100 y 700.	Desde 200 se tienen señales que aumentan en intensidad, desplazándose hacia la región visible. Véase la comparación de la absorción de una de las muestras bombardeadas y las correspondientes a las estructuras polinucleares de la fig. 20.

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 35.

Señales reportadas			Señales experimentales		
¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)	UV-Vis (nm)	¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)	UV-Vis (nm)
7.10 - 8.0 [63]	125-145 [62]	220 - 350 [41]	7.5 - 8.2	145	220

El hidrógeno liberado según estos mecanismos pudiera ser consumido mediante una reacción de hidrogenación sobre el grupo dieno aromático, tal como sucede en el mecanismo sugerido por Puglisi y Calcagno, por lo que no se tendría liberación de H₂, como lo reporta el análisis ERDA. Debe recordarse que el ciclohexadieno es una estructura menos estable con un calor de hidrogenación de 55.4 kcal [76].

Dichos investigadores, Puglisi y Calcagno [60 y 72], al igual que Marletta [29] han señalado que la liberación de H₂ es casi despreciable, pues a dE/dx bajos se emiten pequeñas cantidades de este gas. Balanzat [38] observó que a dE/dx muy altos, el PS se comporta como una poliolefina, esto concuerda con lo propuesto en los mecanismos, ya que el H₂ liberado durante la formación de las estructuras cíclicas se consume en la hidrogenación de los anillos aromáticos, como sucede en el mecanismo de la figura 33.

Análisis del mecanismo mostrado en la figura 36.

Señales reportadas			Señales experimentales		
FTIR (cm ⁻¹)	¹³ C- NMR (ppm)	UV-Vis (nm)	FTIR (cm ⁻¹)	¹³ C- NMR (ppm)	UV-Vis (nm)
3700-3250 alcohol, 1715-1720 cetona aromática [41]	42-70 [62]	203-225 [41]	3468 alcohol, 1717 cetona aromática	58.44	221

Davenas [31] y Calcagno [72] también observaron bandas nuevas a 220, 230 y 260 nm (Davenas) y entre 200-350 nm con un pico intenso a 260 nm (Calcagno) en el UV-Vis, que corresponde a absorciones de estructuras policíclicas, tal como se corroboró en este trabajo. Licciardello [33] También detectó una absorción a 262 nm

con desplazamiento a frecuencias mayores, modificándose en forma, energía e intensidad, como fue el caso en las muestras más dañadas aquí estudiadas.

Mediante análisis por FTIR de las películas de PS irradiadas con protones, se observa que las señales a $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ del anillo fenilo y $3100\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (C-H estiramiento) disminuyen en intensidad, presentando ensanchamiento, como también fue indicado por Puglisi [60]. Este autor, al igual que Balanzat [38] observó que la banda a 1493 cm^{-1} disminuye debido al entrecruzamiento inducido por el bombardeo, lo que origina también una disminución en la solubilidad. El decrecimiento de las bandas a 2923, 2851, 1450 y en la región entre $760\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, reportado por Davenas [30, 31'] fue observado en las muestras objeto de este estudio.

Las investigaciones llevadas a cabo por Licciardello [33'], Bouffard [74], Puglisi [32] y Calcagno [36] muestran que la modificación del PS bombardeado con protones y He^+ origina poca fragmentación molecular, que se asocia a rompimiento de cadenas (S) para dar compuestos con peso molecular menor que el de la prístina, con la formación de gel insoluble, indicativo del entrecruzamiento (XL) inducido por el bombardeo.

CAPITULO IV

Conclusiones generales y recomendaciones.

Del trabajo de investigación realizado sobre los efectos del bombardeo con protones de energía elevada incidiendo sobre películas delgadas de poli(etileno) de baja densidad PEBD y poli(estireno) PS, se puede concluir lo siguiente:

En general, ambos polímeros se afectan con la irradiación, presentando cambios en su estructura y modificando sus propiedades, algunas en forma significativa. En particular, el PEBD resulta más afectado que el PS; las reacciones principales son liberación de hidrógeno, formación de radicales libres y enlaces dobles, favoreciendo el proceso de entrecruzamiento de cadenas en las películas irradiadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV, así como la oxidación después de la exposición al aire, principalmente en las muestras bombardeadas a una densidad total de energía mayor. Mediante el análisis por FTIR se detectó la formación de grupos C-OH, C=O, C=C; las insaturaciones inducidas por el bombardeo ocasionan el oscurecimiento de la muestra debido a una absorción fuerte en el UV cercano.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos por WAXS mostraron que del 42% de cristalinidad que presenta la prístina, se tuvo un decremento hasta del 8% en la muestra más dañada, es decir la bombardeada con H^+ de 1.8 MeV y $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. La pérdida de cristalinidad también es evidenciada por el análisis DSC, ya que claramente se presenta una disminución de la entalpía de fusión conforme aumenta el depósito de energía en las muestras estudiadas: de 408 J/g que exhibe la prístina hasta 17 J/g determinado en la película irradiada a $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ y energía de 1.8 MeV. Esta destrucción de cristales puede asociarse a la degradación del PEBD bajo estas condiciones de bombardeo, lo que se corrobora mediante el análisis por DMA, donde se señala claramente una disminución drástica del módulo de almacenamiento de las muestras más dañadas, es decir, las bombardeadas con protones de 1.8 MeV y a la afluencia mayor: $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, tal como fue mostrado en la figura 12.

De lo anterior se concluye que la cristalinidad del PEBD disminuye por la irradiación con protones, ésto es evidente a altas energías depositadas asociada a la degradación del polímero.

Mediante el análisis térmico se determinó la presencia del entrecruzamiento y degradación inducidos por la irradiación protónica: para el caso de las muestras bombardeadas con protones de 1.8 MeV, predomina la degradación de las mismas. En cambio, para las muestras irradiadas con los protones menos energéticos, es decir, con 1.0 y 1.5 MeV, se presentan los dos procesos: (XL) y (S). También se observó que la temperatura de descomposición inicial disminuye al aumentar la fluencia; en cambio la entalpía de fusión decrece en función de la energía total depositada. Finalmente, el módulo de almacenamiento de las películas bombardeadas con protones de 1.5 y 1.8 MeV y a las fluencias más altas, disminuye conforme aumenta la energía total depositada en las muestras estudiadas, de 9×10^7 Pa que presenta la prístina hasta 3×10^7 Pa medido en la muestra más dañada, en contraste con el XL exhibido por las muestras irradiadas con protones de 1.0 MeV, cuyo módulo E' alcanza un valor de 1.1×10^8 Pa. La conclusión es que la irradiación con protones menos energéticos favorece el XL del PEBD, en cambio, a la energía total depositada más alta predomina la degradación.

Para los dos polímeros investigados, debe recordarse el hecho de que en las muestras irradiadas con protones de 1.0 y 1.5 MeV y a las tres fluencias, las partículas se frenaron en el blanco, pues el espesor de éste fue mayor que el alcance de los protones en cada tipo de polímero. En cambio, en los blancos bombardeados con los protones más energéticos, éstos atravesaron las muestras, perdiendo energía solamente por procesos de ionización, ya que debido al tipo de partícula, el S_n es despreciable.

Basándose en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación y como la contribución principal del mismo, es posible proponer los mecanismos de radiólisis del PEBD que expliquen la formación de las estructuras observadas mediante las técnicas analíticas empleadas.

Estos mecanismos de radiólisis vía radicales libres, propuestos para explicar las estructuras tipo alqueno substituido, ciclohexano y anillo bencénico indicadas en la figura 13, y el de la figura 14 que corresponde a estructuras tipo alqueno, éter y anillo bencénico, se fundamentan principalmente en: señales experimentales obtenidas mediante FTIR y UV-Vis, así como en la mayor estabilidad térmica que presentan las estructuras anilladas y entrecruzadas, evidenciada en el análisis

térmico realizado en las películas de PEBD. El mecanismo presentado en la figura 15, el cual explica la formación de un alcano sustituido, alcohol y cetona también se apoya en los resultados obtenidos por FTIR y UV-Vis.

Así se concluye que estos mecanismos se basan en la presencia de radicales libres, originando la formación de: nuevos grupos funcionales, que pueden conducir al entrecruzamiento del PEBD; a mayor energía depositada, predomina el rompimiento a través de los grupos formados. Este comportamiento está basado en las evidencias experimentales aquí presentadas.

El comportamiento del PS bajo las condiciones de bombardeo seguidas en este estudio, fue diferente al del PEBD. La irradiación de este polímero con protones de alta energía conduce a reacciones definidas que involucran la modificación gradual de la estructura química original. Mediante las espectroscopías de FTIR, UV-Vis, Raman y ^1H NMR, se detectó la formación inducida por la irradiación protónica de estructuras policíclicas tipo naftaleno, fenantreno, así como estructuras aromáticas con grupos hidroxilo y cetónico

En los patrones de difracción de rayos X se observó un desplazamiento del máximo de dispersión, hacia ángulos menores, de la muestra irradiada con protones de 1.0 MeV y $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: el máximo en 15° , comparado con 18.5° de la prístina. En las propiedades mecánicas de las muestras bombardeadas se observó un cambio importante: en la $\text{Tan } \delta$: por ejemplo, la película bombardeada con H^+ de 1.0 MeV y $\Phi = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ exhibió una disminución en la $\text{Tan } \delta$ (108°C , en comparación con la de la película control, a 113°C), y este efecto se acentuó en las muestras irradiadas con mayor densidad de energía: la $\text{Tan } \delta$ estuvo entre 87 y 100°C . Además del abatimiento, la señal prácticamente desaparece en estos dos últimos casos, lo que puede ser interpretado como una rigidización del material. El análisis por DMA también señala el hecho de que el material se vuelve más rígido en función de la afluencia de protones. El porcentaje de los residuos carbonosos, determinado mediante análisis TGA, fue mayor para todas las muestras irradiadas a la afluencia más elevada usada en esta investigación.

Como conclusión, el bombardeo del PS con protones ocasiona rigidez del material debida al entrecruzamiento del mismo, con la formación de nuevos grupos funcionales y estructuras polinucleares rigidizando al polímero.

Nuevamente, la contribución más importante del presente trabajo de investigación es el hecho de englobar todos los resultados obtenidos mediante las técnicas analíticas

aquí utilizadas, que no habían sido usadas en su conjunto anteriormente, para sugerir los mecanismos de radiólisis del PS vía radicales libres. El mecanismo presentado en la figura 34 está basado en la información obtenida mediante FTIR y UV-Vis; en cambio el mecanismo mostrado en la figura 35 se apoya en las señales registradas por las técnicas de NMR (^1H y ^{13}C) y por el UV-Vis. La espectroscopía de NMR fue fundamental para la confirmación de la presencia de estructuras policíclicas señaladas en los mecanismos sugeridos en esta investigación.

Finalmente, el mecanismo indicado en la figura 36, correspondiente a la formación de compuestos tipo alcohol y cetona aromática se soporta en los resultados por FTIR, UV-Vis y ^{13}C -NMR.

Resumiendo, los mecanismos vía radicales libres presentados en esta investigación se consideran mecanismos precursores para la formación de estructuras policíclicas, que pudieran generar agregados o “clusters” al aumentar la energía de los iones incidentes. Estas estructuras podrían considerarse como precursoras de estructuras más complejas como los fullerenos. Además, los mecanismos aquí presentados complementan los mecanismos anteriores propuestos por diferentes grupos de investigación reconocidos mundialmente, vía formación de estructuras tipo fenilciclohexadieno. Ambos mecanismos fueron observados en las muestras de PS, mostrando las estructuras indicadas en los dos mecanismos, y siendo competitivos, por lo cual no fue observado el desprendimiento de H_2 .

A título de recomendación, este tema de investigación aún está abierto para complementarlo con el estudio comparativo de efectos inducidos con el mismo depósito de energía, pero por un ion ligeramente mas pesado, como He^{2+} , que es el trabajo que está en proceso actualmente. Con objeto de generar estructuras más complejas de varios anillos que conduzcan a la formación de fullerenos, se propone utilizar este ion a valores de pérdida de energía de 10 y 25 eV/Å y afluencias altas, para determinar un depósito de energía tal que permita la generación de las estructuras mencionadas con tiempos de irradiación aceptables. De esta forma pudieran obtenerse materiales de alta tecnología con mayor valor agregado a partir de materiales más sencillos.

Ya que actualmente se cuenta con un acelerador tipo Pelletron en el IFUNAM, con el cual es posible bombardear muestras de hasta 10 x 10 cm con diferentes tipo de iones a energías elevadas, es conveniente tomar ventaja de este equipo tan versátil para continuar los trabajos de investigación. Para ello puede proponerse realizar trabajo experimental para ampliar el mecanismo y determinar la eliminación de

compuestos volátiles *in situ*, bombardeando por arriba del umbral de pérdida de energía señalado por los investigadores de la Universidad de Catania, es decir, entre 15 y 20 eV/Å. Las reacciones post-irradiación pueden monitorearse por FTIR, mediante la aparición de bandas nuevas y su evolución con el tiempo, para observar los cambios estructurales.

La identificación de los radicales libres inducidos por la irradiación y su comportamiento a través del tiempo puede seguirse mediante la técnica de EPR; también es deseable determinar la conductividad y dureza del polímero bombardeado, para contribuir a un mayor conocimiento de las modificaciones debidas a la interacción ion-polímero, su mecanismo del depósito de energía y el de radiólisis, pudiendo emplearse iones más pesados y utilizar técnicas analíticas más sofisticadas disponibles en otras instituciones de investigación, para complementar dicho conocimiento.

El conocimiento adquirido durante el desarrollo de esta investigación resulta importante para poder elucidar el comportamiento de otros polímeros al ser bombardeados con iones, con lo que podrían generarse materiales diferentes que pueden encontrar nuevas aplicaciones. El área de biomateriales resulta muy atractiva, pues podría modificarse la superficie de un polímero adecuado para este tipo de aplicación para propiciar un mejor comportamiento biológico del mismo y mejorar su adhesión. Además, la experiencia adquirida en el manejo de estas técnicas y la interacción con otros grupos de investigación, resultó de gran beneficio para generar proyectos de investigación con objeto de conocer el efecto de la radiación en tejidos biológicos.

ANEXO I

Abreviaturas utilizadas.

- PEBD:** Poli(etileno) de baja densidad.
- PE:** Polietileno.
- PS:** Poli(estireno).
- LET:** Transferencia lineal de energía (Linear Energy Transfer).
- S_e:** Poder de frenamiento electrónico.
- S_n:** Poder de frenamiento nuclear.
- E:** Energía.
- CAB:** Carozos y enlaces (Cores And Bonds).
- I:** Energía de excitación.
- TRIM:** Transporte de iones en la materia (Transport of Ions in Matter).
- T_g:** Temperatura de transición vítrea.
- T_m:** Temperatura de fusión.
- EB:** Haz de electrones acelerados (Electron Beam).
- Valor G:** Número de transformaciones químicas ocurridas por cada 100 eV de energía absorbida.
- RBS:** Retrodispersión de Rutherford (Rutherford Backscattering).
- SHI:** Iones veloces pesados (Swift Heavy Ions).
- M_w:** Peso molecular medio en peso.
- M_n:** Peso molecular medio en número.
- FTIR:** Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).
- UV-Vis:** Ultravioleta-visible.
- ¹³C CP NMR:** Resonancia magnética nuclear del Carbono-13 a ángulo mágico de giro y polarización cruzada (¹³C Cross Polarized Nuclear Magnetic Resonance).
- ¹H NMR:** Resonancia magnética nuclear del protón (¹H Nuclear Magnetic Resonance).
- WAXS:** Difracción de rayos X a ángulo amplio (Wide Angle X-ray Scattering).
- DSC:** Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry).
- TGA:** Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis).
- DMA:** Análisis dinámico mecánico (Dynamic Mechanical Analysis).
- ERDA:** Análisis por detección de átomos de retroceso (Elastic Recoil Detection Analysis).
- UAM-I:** Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.
- ININ:** Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

CINVESTAV: Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

CICY: Centro de Investigación Científica de Yucatán.

Tan δ : Tangente delta.

T_{α} : Temperatura de transición α .

E' : Módulo de almacenamiento.

E'' : Módulo de pérdida.

(XL): Entrecruzamiento (Crosslinking).

(S): Rompimiento, degradación (Scission).

REFERENCIAS

- [1] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, (Pergamon Press Ltd., 1960) p. 248
- [2] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, XV (Interscience, New York, 1962) p. 446.
- [3] Dole, Malcolm editor, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, (Academic Press, New York, 1972).
- [4] Spinks, J.W.T. and Woods, R.J., *Introduction to Radiation Chemistry*, third edition (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990) p. 468, p 37.
- [5] Remigio Cabrera Trujillo, *Tesis de Maestría en Física*, UAM-I, 1994.
- [6] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, *Segunda edición*, Cap. 13 (Wiley, New York, 1975).
- [7] H. A. Bethe, *Intermediate Quantum Mechanics* (Benjamin New York 1964).
- [8] E. Fermi and E. Teller, *Phys. Rev.* **72** (1947) 399.
- [9] Salvador A. Cruz, *Radiat. Eff.* (1986) **88**, 159.
- [10] E. Rutherford, *Phil. Mag.* **21** (1911) 669.
- [11] N. Bohr, K. Dan, *Vidensk Selsk, Mat. Fys. Medd.* **18** (1948).
- [12] H. D. Betz, *Rev. Mod. Phys.* **44** (1972) 465.
- [13] P. Sigmund, *Energy Loss of charged Particles in Solids*, NATO series, editado por C. H. S. Dupuy, 1975.
- [14] J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.* **124** (1953) 128.
- [15] O. B. Firsov, *Sov. Phys. JETP* **9** (1959) 1076.
- [16] R. Cabrera-Trujillo, S. A. Cruz and J. Soullard, *Nucl. Instr. & Meth. B* **93** (1994) 166-174.
- [17] W. H. Bragg and R. Kleeman, *Philos. Mag.* **10** (1905) 318.
- [18] W. E. Wallace, J. B. Rothman and R. J. Composto, *Nucl. Instr. & Meth. B* **84** (1994) 1.
- [19] D. I. Thwaites, *Nucl. Instr. & Meth. B* **69** (1992) 53.
- [20] J. F. Ziegler and J. M. Manoyan, *Nucl. Instr. & Meth. B* **35** (1988) 215.
- [21] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- [22] James F. Ziegler, TRIM version 95.4.
- [23] A. Chapiro, *Nucl. Instr. and Meth. B* **32** (1988) 111.
- [24] H. Mazurek, D. R. Day, E. W. Maby, J. S. Abel, S. D. Senturia and M. S. Dresselhaus, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **21** (1983) 537.
- [25] H. Kudoh, T. Sasuga and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.* Vol **48**, No. 5, (1996) pp. 545.
- [26] A. Houdayer, G. Cerny, J.E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *NIM B* **131** (1997) 335.
- [27] NASA/SDIO Space Environment Effects on Materials Workshop, NASACP-3035, 1989.
- [28] Lulu Zhang, Kazumasa Takata, Toshiaki Yasui, Hirokazu Tahara, Takao Yoshikawa, *Materials Chemistry and Physics*, **54**, (1998) 98.
- [29] G. Marletta, *Nucl. Instr. and Meth. B* **46** (1990) 295.

- [30] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux and D. Sage, Nucl. Instr. and Meth. B 39 (1989) 754.
- [31] J. Davenas and P. Thevenard, Nucl. Instr. and Meth. B 80/81 (1993) 1021.
- [31'] J. Davenas, P. Thevernard, G. Boiteux, M. Fallavier and X. L. Lu, Nucl. Instr. and Meth. B 46 (1990) 317.
- [32] O. Puglisi, Matls. Sci. and Eng. B2 (1989) 167.
- [33] A. Licciardello, O. Puglisi, L. Calcagno and G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 39 (1989) 769.
- [33'] Ibid, Nucl. Instr. and Meth. B 32 (1987) 131.
- [34] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman and G. Foti, en P. Mazzoldi and G.W. Arnold (eds.), Ion Beam Modification of Insulators, vol. 2 (Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 312.
- [35] L. Calcagno, G. Compagnini and G. Foti, Physical Review 46 (17) (1992) 10573.
- [36] L. Calcagno and G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 59/60 (1991) 1153.
- [37] L. A. Wall and D. W. Brown, J. Phys. Chem. 61 (1957) 129.
- [38] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, J. Devy, Chr. Gaté; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 116 (1996) 159.
- [39] María Esther Martínez Pardo, Tesis de Maestría en Ciencias, Fac. de Ciencias, UNAM, 1990.
- [40] R. G. Elliman, private communication.
- [41] R. Silverstein, G. Clayton Bassler and T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1974) pp. 252-253.
- [42] Lilia Palacios L., notas del curso de espectroscopía del infrarrojo, diplomado en IR, IPN.
- [43] Judith Cardoso M. y Humberto Vázquez T., notas del taller de infrarrojo, UAM-I, 14-18 octubre, 1996.
- [44] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman and George S. Kriz, Jr., *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*, Saunders Golden Sunburst Series, 1979.
- [45] J. G. Contreras K., *Espectroscopia Raman y estructura molecular*, Monografía PNUD/UNESCO N° 2, 1987
- [46] L. E. Alexander, X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York, 1969, chap. 7.
- [47] M. P. DiVito, K.J. Fielder, G.H. Curran and M.S. Feder, American Laboratory, January 1992.
- [48] Buce Cassel and Benjamin Twombly, the Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut, USA.
- [49] B. L. Doyle, P. S. Percy, T. J. Gray, C. L. Cocke and E. Justiniano, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-30 (1983) 1252.
- [50] W. Assmann, H. Hubeer, Ch. Steinhausen, M. Dobler, H. Glückler, A. Weidinger, Nucl. Instr. and Meth. B 89 (1994) 131.
- [51] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 105 (1995) 46.
- [52] Svorčík, V. Rybka, R. Endrst, V. Hnatowicz, J. Kvítek and P. Sidle; J. Appl. Polym. Sci., 49 (1993) 1939.
- [53] L. Calcagno, Nucl. Instr. and Meth. B 105 (1995) 63.
- [54] R. Hosemann, J. Polym. Sci. Part C 20 (1967) 11.
- [55] L. Minkova, R. Stamenova, C. Tsvetanov and E. Nedkov, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 27 (1989) 621.
- [56] F. H. Keith, F. J. Padden Jr. and R.G. Vadimsky, J. Polym. Sci. A 2, (4) (1966) 267.
- [57] Garth L. Wilkes, Encyclopedia of Physical Science and Technology, vol. II, (Academic Press, Inc. 1987) p. 61.

- [58] Ma. Esther Martínez-Pardo and Ricardo Vera-Graziano, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1) (1995) 93.
- [59] C. W. Delay, J. A. Saucer and A. E. Woodwind, *J. Appl. Phys.*, 29 (1958) 1415.
- [60] O. Puglisi, A. Licciardello, S. Pignataro, L. Calcagno and G. Foti, *Rad. Eff.* 98 (1986) 161.
- [61] G. Földiák, *Industrial Application of Radioisotopes*, (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986) p. 416.
- [62] L. G. Wade, Jr., *Química Orgánica*, 2da Ed. (Prentice Hall 1993) p. 579.
- [63] 4038M and 48286M spectra, NMR Sadtler Research Laboratories, (1989).
- [64] K. Kinoshita, *Carbon*, (John Wiley and Sons, New York, 1988) chap. 3.
- [65] B. Crist, J. B. Cohen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 17 (1979) 1001.
- [66] A. Nucui, H. Tagai, H. Morikawa and S. I. Iwai, *J. Am. Ceramic Soc.* 61 (1978) 174.
- [67] E. A. Porai-Koshits, *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 86.
- [68] E. A. Porai-Koshits, in *Glass Science & Technology* vol. 4A (Academic Press, San Diego, 1990) chap. 1.
- [69] J. Cardoso, Ma. E. Martínez P., H. Vázquez y M. Aguilar, *Caracterización de películas de poliestireno irradiadas con protones*, Memorias VIII Congreso de la Soc. Polimérica de México, Guanajuato, Gto. (1995) 6-9 noviembre, 203.
- [70] J. C. Armstrong, M. J. Baggett, W. R. Harris, V. A. Latorre, *Phys. Rev.* 144 (1966) 823.
- [71] Ma. Esther Martínez-Pardo, J. Cardoso, H. Vázquez, M. Aguilar, J. Rickards, E. Andrade, *Nucl. Instr. and Meth. B* 131 (1997) 219.
- [72] L. Calcagno, G. Compagnini and G. Foti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 65 (1992) 413.
- [73] Ma. E. Martínez-Pardo, D. McHerron and G. L. Wilkes; "Effects of chain orientation on the radiation response of atactic polystyrene", IX Simposio Internacional sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones, Cuernavaca, Mor. 16-21 agosto 1992.
- [74] S. Bouffard, E. Balanzat, C. Leroy, J. P. Busnel, G. Guevelou, *Nucl. Instr. and Meth. B* 131 (1997) 79.
- [75] G. Foti, *Radiat. Eff. Def. Solids* 112 (1990) 61.
- [76] Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd, *Organic Chemistry*, Second edition, Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1971, p. 316-317.

Reprinted from

NIM B

Beam Interactions with Materials & Atoms

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131 (1997) 219–225

Characterization of MeV proton irradiated PS films

Ma. Esther Martínez-Pardo ^{a,*}, J. Cardoso ^b, H. Vázquez ^b, M. Aguilar ^c,
J. Rickards ^d, E. Andrade ^d

^a *ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México, D.F., Mexico*

^b *UAM-I, CBI, Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D.F., Mexico*

^c *CICY, Apdo. Postal 87 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., Mexico*

^d *IFUNAM, Apdo. Postal 20364, 01000 México, D.F., Mexico*



ELSEVIER



ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131 (1997) 219–225

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atoms

Characterization of MeV proton irradiated PS films

Ma. Esther Martínez-Pardo ^{a,*}, J. Cardoso ^b, H. Vázquez ^b, M. Aguilar ^c,
J. Rickards ^d, E. Andrade ^d

^a *ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México, D.F., Mexico*

^b *UAM-I, CBI, Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D.F., Mexico*

^c *CICY, Apdo. Postal 87 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., Mexico*

^d *IFUNAM, Apdo. Postal 20364, 01000 México, D.F., Mexico*

Abstract

Poly(styrene) PS thin films were irradiated under vacuum with protons of three different energies and fluences. Radiation can induce polycyclic structures formation, as could be observed by UV and NMR. To support these observations, H-NMR and C, H concentration measurements were performed. The film becomes more rigid due to the possible formation of cyclic chemical groups and crosslinking. PS is known for its great stability to ionizing radiation and other degradation processes. Indeed, we studied the mass loss during bombardment, measuring the C and H concentration by proton scattering (back and forward). With dose up to 510 MGy, no mass loss was observed. Based on the results obtained in this study, a free radicals mechanism for PS is suggested, with the goal to explain the modifications induced by MeV proton irradiation.

Keywords: Polystyrene; Radiation; Proton; Physical-chemical changes

1. Introduction

Poly(styrene) PS, an aromatic polymer, contains a large number of benzene rings, which are known to have a “protective” action in many radiation-chemical processes. PS is one of the most stable polymers with respect to radiation and other degradation processes, very large doses are required to produce any noticeable change [1]. However, ion irradiation of polymers containing aromatic rings, which behave as an energy sink [2] induces crosslinking rather than scission; at high-fluence, irradiation of PS induces a complete change of the original structure.

For energies of keV–MeV, the incident ion beam undergoes electronic energy loss. The electronic term produces highly excited species, ionized molecules and collective excitations, while binary nuclear collisions produce fragments, excited species and radicals. It is evident that different types of radiation may produce distinct chemical and physical modifications, since energy deposition mechanisms and consequent radiation induced chemical reactions change with the nature and energy of the projectiles. Consequently, most of the properties of polymers e.g., optical, electrical, mechanical, etc., are modified together with its chemical behaviour [3]. Most polymers undergo mass loss as one of the main effects of irradiation. This has been studied by several techniques, particularly mass spectroscopy of the emissions during irradiation [4]. When a positive ion

* Corresponding author. Fax: +52-5-521-9408; email: memp@nuclear.inin.mx

beam strikes a target, many effects are produced, like scattering, nuclear reaction, X-ray, γ radiation and secondary electron emission, etc. All these emissions can be used to deduce the target materials properties, in particular for polymers. An earlier PS radiolysis mechanism, proposed by Wall and Brown (γ radiation) [5] and more recently considered by Calcagno et al. (protons) [6] as well as by Puglisi et al. (heavier ions) [7], shows a crosslinking through the benzenic ring forming phenylcyclohexadiene structures without H_2 evolution. Calcagno and Foti [8] demonstrated the tridimensional carbon network synthesis from PS films irradiated with Ar and He at fluences greater than 10^{14} ions \cdot cm $^{-2}$.

This paper presents the results obtained by proton irradiation of PS thin films, detected by liquid state high resolution NMR experiments as well as the modification and simultaneous analysis of PS under proton bombardment, with good experimental reproducibility. C and H concentration measurements were made with the aim to correlate the changes in the structure with the properties. Other polymers, as PVC [9] and poly-vinylidene chloride (PVDC) [10], which were also bombarded with protons, have been studied by these scattering techniques. We used the results obtained in previous work [11], to get a better understanding of the PS radiolysis mechanism that could explain the formation of benzene-like rings or clusters structures. In addition, a free radical mechanism for irradiated PS is suggested to elucidate the formation of the new different structures after irradiation.

2. Experimental

The samples were made by dissolving PS (Aldrich secondary standard) in tetrahydrofuran THF (J.T. Baker analytical grade) and solution casting films on a glass plate. The polymer used was of a molecular weight M_w of 239,700, M_n of 119,628 and density of 1.05. The films were air dried and their average thickness was 40–60 μ m (first lot). The thickness to stop the particles was selected after calculations by using a TRIM-90 Monte Carlo program, taking into account the ion type, energy and angle as well as target parameters: material and density.

All samples for the first set of experiments (2.5 \times 3.0 cm size, 40–70 μ m average thickness) were mounted on an aluminium frame, then irradiated under vacuum with protons of 1.0, 1.5 and 1.8 MeV at fluences of 1×10^{14} , 1×10^{15} and 1×10^{16} ions \cdot cm $^{-2}$. In previous work [11], the implanter and irradiation conditions were described in details. Implant conditions are summarised in Table 1. The second part of the experiments, e.g. the proton irradiations and in situ detection of carbon and hydrogen were performed by using a 5.5 MeV Van de Graaff accelerator at Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México. PS films of variable thickness between 18–29 μ m, mounted on aluminium frame, were irradiated with protons of 1.8 MeV energy. The thickness was chosen so that all protons can pass through the sample, because the 1.8 MeV proton range is 56 μ m. TRIM-95 was the

Table 1
Proton irradiation conditions of Poly(styrene) thin films

Sample	Energy (MeV)	Fluence (cm $^{-2}$)	Flux (μ A \cdot cm $^{-2}$)	Thickness (μ m)	Comments
S-6	1.0	1×10^{14}	1.8 ± 0.1	47	Colourless, intact
S-5	1.0	1×10^{15}	2.05 ± 0.08	62	Mostly intact, slightly discoloured
S-4	1.0	1×10^{16}	1.92 ± 0.08	40	Mostly intact, deep yellow
S-7	1.5	1×10^{14}	0.92 ± 0.04	60	Colourless, intact
S-8	1.5	1×10^{15}	0.98 ± 0.04	80	Intact and pale yellow
S-9	1.5	1×10^{16}	0.98 ± 0.04	70	Intact, deep yellow
S-10a	1.8	1×10^{14}	0.44 ± 0.02	55	Colourless, intact
S-11a	1.8	1×10^{15}	0.48 ± 0.02	20	Pale yellow, melted into a blob
S-12a	1.8	1×10^{16}	0.48 ± 0.02	20	Deep yellow, melted into a blob

Note: The sample stage was cooled (-20°C) for all samples irradiated at 1.5 and 1.8 MeV.

program utilized for that purpose. This means that the dose due to nuclear stopping is essentially eliminated.

The beam was collimated to 1 mm diameter and the beam current was measured with a Faraday cup at 0° . The stopping power is essentially constant over the film thickness, and was calculated to be $2.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. Based on this number, the dose rate is obtained to be 255 kGy/s . The irradiation was carried out under vacuum (10^{-5} Torr), at a flux density of $8 \times 10^{15} \text{ protons} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. C and H evolution was monitored with a surface barrier detector at angles of 150° and 30° .

The first set of experiments were done to correlate the changes in the structure with properties [11]. In that work, the irradiated and unirradiated films were characterized by FTIR spectrophotometer (Perkin Elmer 1600 model) in transmission mode from 4400 to 400 cm^{-1} . UV-Vis analysis (UNICAM 8700 spectrophotometer) in the wavelength range from 200 to

700 nm was performed. In order to support some results, the second set of films were analysed by liquid NMR performed on a Bruker DMX 500 model NMR spectrometer at 298 K (25°C) and 500 MHz . We also used the Correlation Spectroscopy (COSY) technique. The films were crushed and swelled into deuterated chloroform.

3. Results and discussion

NMR spectra of irradiated films exhibit signals that correspond to polycyclic structures. The region to identify these type of rings is between 8 and 6 ppm . Fig. 1 shows the NMR spectra of PS film bombarded with protons of $E = 1.5 \text{ MeV}$ and a Φ of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The proton assignments found in that sample are in the range of 7.35 to 8.08 ppm , as can be seen in Fig. 1. Radiation induced modifications are estimated to be less than 1% , based on the

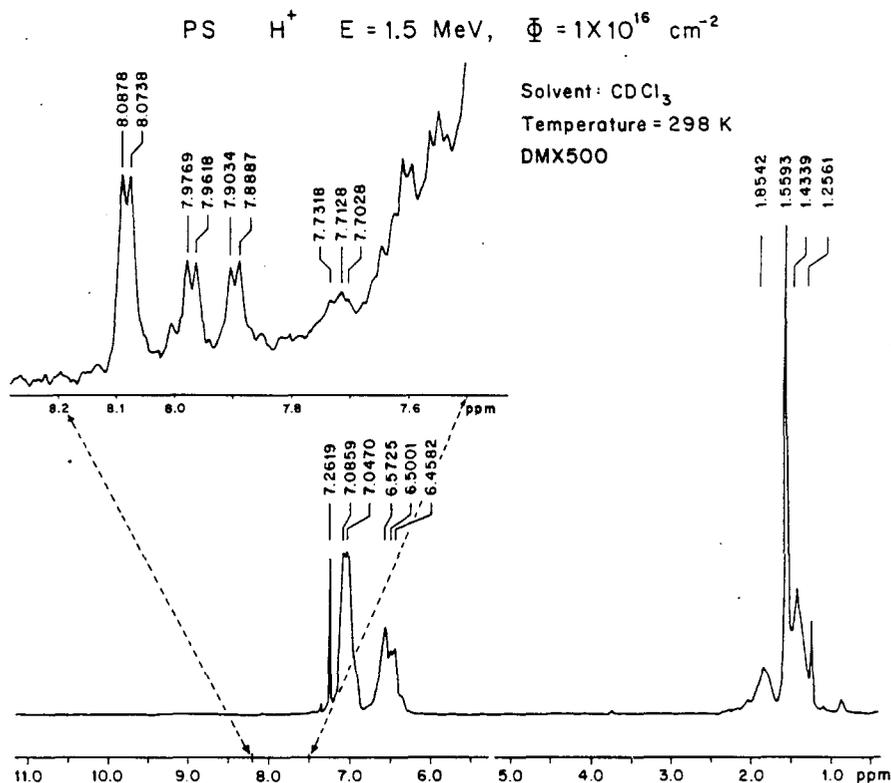


Fig. 1. NMR spectra of PS irradiated with protons of $E = 1.5 \text{ MeV}$ and $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. For convenience, the region between 7.5 and 8.2 ppm of the spectrum, shown at the left top, has been enlarged.

NMR apparatus sensitivity. Our NMR spectra are quite similar to those corresponding to linked rings, two or three, named naphthalene and phenanthrene, respectively. As a comparison, aromatic protons in 1-methylphenanthrene, obtained with the same solvent, e.g., CDCl_3 , are present between 7.20 and 7.90 ppm [12]. Also the 1,8-dimethylnaphthalene has signals in the same region: 7.10–7.35 and 7.59 ppm for similar protons. Our results are in agreement with these multiple rings structures, so we can speak about formation of that kind of structures induced by proton irradiation. In addition, we analysed the 2.5–6 ppm region to corroborate the presence of phenylcyclohexadiene structure. S-9 COSY spectrum gives the evidence of the correlation between proton–proton of this type of crosslinking through benzenic rings.

In previous work [11], FTIR spectra of irradiated PS samples exhibited new bands at 3468, 1715 and 1263 cm^{-1} , which were assigned to hydroxyl, ketone and C–O groups, respectively. These groups are created when the sample is in contact with the air after irradiation due to the existence of free radicals. UV-Vis analysis reveals a strong absorption at higher λ than 260 nm for all irradiated samples. An enlargement of the absorption in the near UV region was detected, its maximum is gradually displaced to-

wards the visible region as the fluence increases. Fig. 2 presents this behaviour in films irradiated at 1.5 MeV and fluences of 1×10^{14} , 1×10^{15} and 1×10^{16} cm^{-2} . For each one, the pristine spectrum was subtracted. It could cause a noise-signal ratio enhancement. This situation masks the signals corresponding to dienic structures formed (215–250 nm), proposed by Wall and Calcagno. In fact, pristine spectrum taken with air as reference in a CARY 5E UV-Vis spectrophotometer (Varian), has two well defined bands in the range between 200–280 nm. In contrast, S-7 and S-8 irradiated samples spectra taken at identical conditions, have a plateau at higher absorbance in the same region. This could be attributed to several unsaturated structures absorbing at very close wavelength. UV-Vis spectra also suggest polycyclic structures formation (aggregates) like naphthalene, phenanthrene and anthracene. Most of the structures of aromatic carbon structures have absorption in the range of 260–420 nm. Due to projectile type and energy used in this investigation, the induced damage is caused by ionization and excitation of the material, mainly because the nuclear stopping power (dE/dx_n) is negligible, followed by scission, de-excitation, crosslinking, free radicals, recombinations and others chemical effects [4].

The strongest effect of the fluence is more drastic

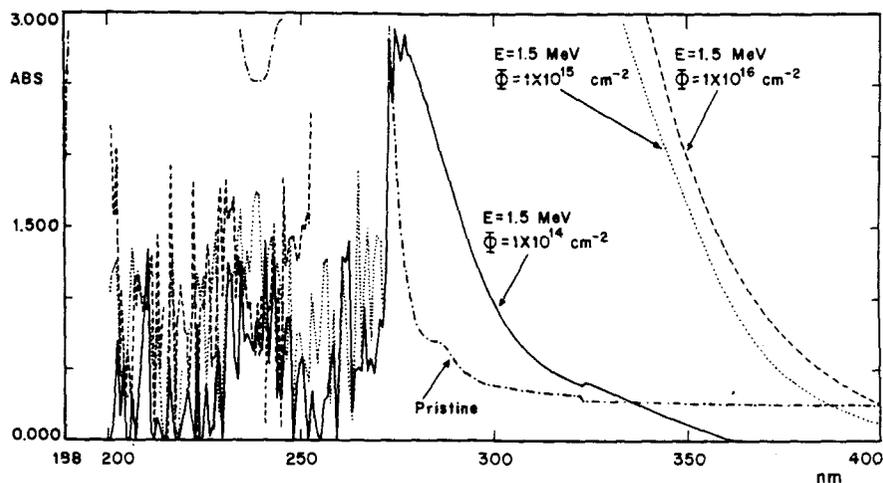


Fig. 2. UV-Vis spectra of PS thin films, bombarded with protons of energy = 1.5 MeV at different fluences. The spectrum of the pristine, which was subtracted from each irradiated sample, is also shown.

when the irradiated polymer mechanical properties are characterized [11]. $\tan \delta$ is a measure of the damping or dissipation factor defined in this case as the ratio between the loss modulus E'' and the storage modulus E' . DMA results exhibited changes in position of the $\tan \delta$ curve. At higher fluence, $\tan \delta$ peaks with less intensity and wider signal were obtained and the storage modulus E' increases in value with the fluence. The film becomes more rigid due to the possible formation of rigid chemical groups and crosslinking. This is in agreement with the results reported by Calcagno and Foti [8] on PS. Thermal stability of irradiated samples, measured by DSC and TGA, is greater than that of pristine. These results agree with the idea of generation of polycyclic structures and carbonyl groups detected by spectroscopy in our investigation as well as by Davenas et al. [13]. It is well known that this type of rings are more thermally stable than linear chains.

4. C and H measurements

PS is known for its great stability to ionizing radiation and other degradation processes. Indeed, we studied the mass loss during bombardment, measuring the C and H concentration by proton scattering (back and forward). With dose up to 510 MGy, no mass loss was observed. A surface barrier detector was placed at 150° laboratory angle to monitor C evolution. Since PS contains only two elements, C

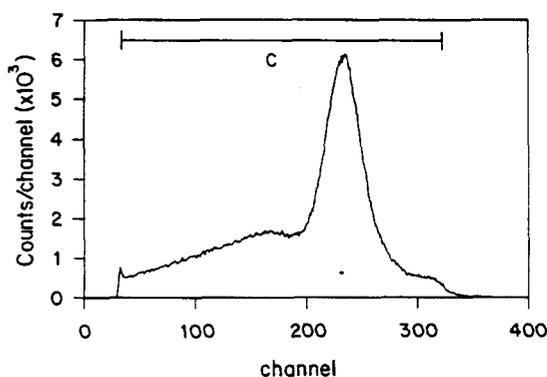


Fig. 3. Spectrum of protons backscattered from C at a laboratory angle of 150° . The shape is due to resonance scattering.

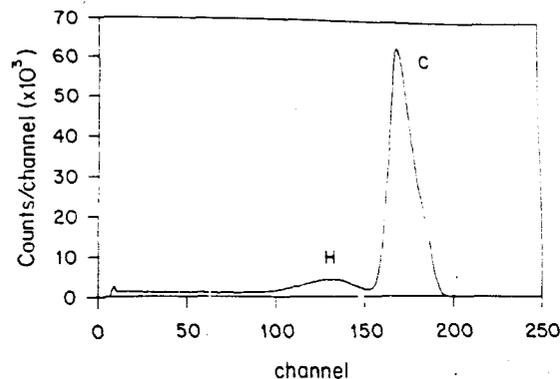


Fig. 4. Spectrum of protons scattered at 30° , showing the C and H peaks, separated by kinematics.

and H, this detector in the backward direction sees only C, since H does not backscatter protons. Fig. 3 shows the backscattered proton spectrum of the second batch of samples (1 mm diameter circle bombarded), with a shape due to resonance scattering over the proton energy range in the target. Fig. 4 shows the spectrum from the forward detector at 30° , showing two peaks. The higher energy peak corresponds to C, while the second smaller peak is due to H. With the scattering kinematics, and since the behaviour of the cross section for proton scattering in C and H are known, each peak can be clearly identified [14].

Scattering spectra (forward and back) were collected at $1 \mu\text{C}$ steps, which correspond to partial doses of 25.5 MGy up to an accumulated total dose

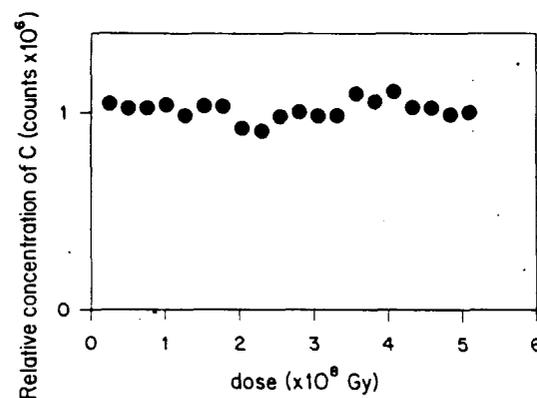


Fig. 5. Variation of the C concentration with dose, obtained from backscattered spectra.

III. PHOTON/ELECTRON/PROTON IRRADIATION

of 510 MGy. Although thin polymer targets are in general unstable to ion irradiation, an estimated of the dose and dose rate is obtained from the known stopping power, the irradiated volume and the material density. The areas under the peaks are proportional to the concentration of each element. Three runs on different targets were carried out, in order to confirm the results. As an example, Fig. 5 and Fig. 6 show the variation of C and the H/C ratio with dose for one target. Neither C nor H change appreciably during the experiment. This does not happen in other irradiated polymers, in which some elements are stable, but others are lost, probably due to emission of volatile compounds. The scatter of the data is due to small variations of the experimental conditions, as beam current, secondary electron production, and inhomogeneities in the beam and target, but not to statistics, since the number of counts was always large (5×10^4 to 10^6). In previous studies of irradiation of PS by positive ions, an emission of H_2 and C_2H_2 was observed when the rate of deposit of energy exceeds $20 \text{ eV}/\text{\AA}$ [15]. In the present case the rate of deposit of energy was below this value. Therefore, in agreement with those measurements, no mass loss is observed.

According to our results, we can envisage to suggest a free radical mechanism that could explain the formation of the structures mentioned above. Fig. 7 shows, step by step, the irradiation mechanism to generate polycyclic structures such as phenanthrene. UV-Vis absorption, reported [16] and observed, H-

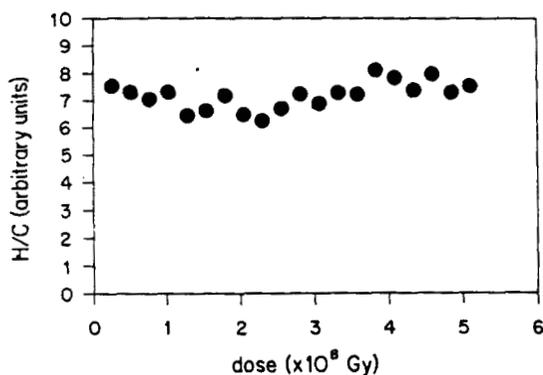
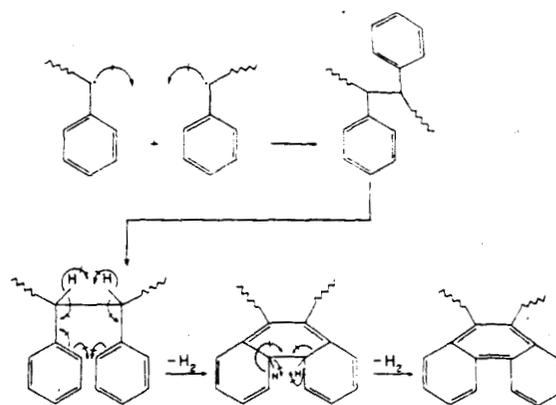


Fig. 6. H/C ratio measured as a function of dose, as explained in the text.



	reported	experimental
UV nm	220 - 350	220
NMR (liquid) ppm	7.10 - 8.0	7.5 - 8.2
^{13}C NMR ppm	125 - 145	145

Fig. 7. Proposed free radicals precursor mechanism in PS films irradiated with protons, suggesting the formation of polycyclic structures.

NMR values [12] and ^{13}C -NMR reported [17] and experimental data are also indicated in Fig. 7. Interaction of radiation with a polymer having a linear saturated chain with a pendant group, produces a C-H break in the chain and a primary radical, e.g., benzyl radical, is generated by hydrogen abstraction. This radical can react with other radicals to form a crosslink between chains by C-C bonds. When the PS films were put in contact with air after irradiation, the radicals, stabilized by resonance in the ring, also reacted with the oxygen from the air forming peroxides. These decompose easily giving aromatic structures with hydroxyl group (alcohol) and aromatic ketone as was confirmed by FTIR [11].

Hydrogen evolution, about three moles per ring formed, could be consumed by hydrogenation reaction over the dienic group, without H_2 emission. Besides that, the rate of deposited energy in our work is under $20 \text{ eV}/\text{\AA}$. Therefore, it is not possible to detect H_2 evolution by proton scattering technique. Above that threshold, H_2 and low molecular weight compounds are released because of a huge quantity of tridimensional carbon networks formed. This is a result of reorganization processes of chemically reactive polymeric fragments [18].

5. Conclusions

High energy proton irradiation of PS leads to defined reaction involving the gradual modification of the original chemical structure, as well as rheological and thermal properties. Based on the results from analytical techniques here discussed, it was proposed an alternative free radicals mechanism involving polycyclic aromatic structures, in order to explain the earlier cluster formation in proton irradiated PS without invoking hydrogen evolution. It was also confirmed, by NMR spectroscopy, the formation of phenylcyclohexadiene in this polymer, which has been previously proposed for explaining crosslinking in lower energy irradiated PS. From this, we inferred that crosslinking of PS, when irradiated at relatively high energies and fluences, occurs through both mechanisms, the free radicals and the mentioned phenylcyclohexadiene structure formation. Hence, crosslinks are formed via aliphatic–aliphatic and phenyl–aliphatic groups, respectively.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully acknowledge R.G. Elliman (ANU) for sample irradiations; Atilano Gutiérrez (UAM-I) for NMR determinations, C. Rodríguez (ININ) for drawings; L. Martínez A. (ININ) for UV-Vis measurements. J.L. González M. (ININ) for the Table and final manuscript form. The technical support of R. Trejo-Luna, J.C. Pineda and E. Pérez Zavala, the financial support of Dirección General de Asuntos del Personal Académico, U.N.A.M. and from CONACyT 1405-E9207 project are also acknowledged.

References

- [1] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, XV (Interscience, New York, 1962) p. 446.
- [2] A. Chapiro, *Nucl. Instr. and Meth. B* 32 (1988) 111.
- [3] G. Marletta, *Nucl. Instr. and Meth. B* 46 (1990) 295.
- [4] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman and G. Foti, in: *Ion Beam Modification of Insulators*, eds. P. Mazzoldi and G.W. Arnold (Elsevier, Amsterdam, 1987) p. 301.
- [5] L.A. Wall, D.W. Brown, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 129.
- [6] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 65 (1992) 413.
- [7] O. Puglisi, A. Licciardello, S. Pignataro, L. Calcagno, G. Foti, *Radiat. Eff.* 98 (1986) 161.
- [8] L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 59/60 (1991) 1153.
- [9] J. Rickards, R. Trejo-Luna, E. Andrade, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1995) 629.
- [10] J. Rickards, 13th Int. Conf. on the Application of Accelerators in Research and Industry, Denton, Texas (Nov. 1994).
- [11] Ma. Esther Martínez-Pardo, J. Cardoso, H. Vázquez and M. Aguilar, Characterization of proton irradiated PS and LDPE thin films, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, submitted.
- [12] 40338M NMR Sadtler Research Laboratories Collection (1985).
- [13] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instr. and Meth. B* 39 (1989) 754.
- [14] J.C. Armstrong, M.J. Baggett, W.R. Harris, V.A. Latorre, *Phys. Rev.* 144 (1966) 823.
- [15] J.R. Bird and J.S. Williams, eds., in: *Ion Beams for Materials Analysis* (Academic Press, New York, 1989).
- [16] R.M. Silverstein, G. Clayton Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Wiley, New York, 1974) p. 253.
- [17] L.G. Wade Jr., *Química Orgánica*, 2da. Ed. (Prentice Hall, New York, 1993) p. 579.
- [18] D. Fink, W.H. Chung, R. Klett, A. Schmoldt, J. Cardoso, R. Montiel, H. Vázquez, L. Wang, F. Hosoi, H. Omichi, P. Goppelt-Langer, *Radiat. Eff. Def. Solids* 133 (1995) 193.

Reprinted from

NIM B

Beam Interactions with Materials & Atoms

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 140 (1998) 325–340

Characterization of MeV proton irradiated PS and LDPE thin films

Ma. Esther Martínez-Pardo ^{a,*}, J. Cardoso ^b, H. Vázquez ^b, M. Aguilar ^c

^a *ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México D.F., Mexico*

^b *UAM-I, CBI, Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D.F., Mexico*

^c *CICY, Apdo. Postal 87, Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., Mexico*

Received 11 April 1996; received in revised form 15 July 1997



ELSEVIER

Characterization of MeV proton irradiated PS and LDPE thin films

Ma. Esther Martínez-Pardo ^{a,*}, J. Cardoso ^b, H. Vázquez ^b, M. Aguilar ^c

^a *ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México D.F., Mexico*

^b *UAM-I, CBI, Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D.F., Mexico*

^c *CICY, Apdo. Postal 87, Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., Mexico*

Received 11 April 1996; received in revised form 15 July 1997

Abstract

Polystyrene PS and commercial low density polyethylene LDPE thin films were irradiated under vacuum with protons of three different energies and fluences. LDPE was more affected by radiation than PS. To correlate the change in structure with properties, the irradiated and unirradiated samples were characterized by FTIR, Raman, UV-Vis, ¹³C NMR, liquid H-NMR and WAXS spectroscopy as well as by thermal analysis: DSC, TGA and DMA. Obtained changes are strongly dependent on the total deposited energy of the incident ion beam. Radiation induced polycyclic structures were detected by IR, Raman and UV-Vis for PS samples. Hydroxyl (OH) and carbonyl (C=O) groups were also recorded by FTIR in both kind of polymers. More drastic changes were observed in LDPE mechanical properties. Based on the results obtained by the analytical techniques used in this study, a free radicals mechanism for PS and LDPE is proposed, with the aim to explain the earlier formation of polycyclic structures, that could be the precursors for clusters or benzene-like ring aggregates. The mechanism suggested for PS presumes crosslinking not only through the main chain but also through the benzenic ring, based on the evidences given by UV-Vis, ¹H-NMR as well as properties modification induced by proton irradiation. © 1998 Elsevier Science B.V.

Keywords: Polyethylene; Polystyrene; Radiation; Proton; Physical-chemical changes

1. Introduction

Ion irradiation of polymers has been widely studied over the last decade because it can be used to change, in a controlled way, the physical and chemical properties of thin films [1]. Modern tech-

nologies demand polymers with specific properties that can be achieved by using “traditional” ionizing radiation: gamma radiation, energetic electrons and protons or “non-traditional”: heavy ion beams of keV or MeV energy [2].

Poly(styrene) PS, an aromatic polymer, contains a large number of benzene rings, which are known to have a “protective” action in many radiation chemical processes. PS is one of the most sta-

* Corresponding author. Tel.: 525 3297201 ex2271; fax: 525 329 7332; e-mail: meimp@nuclear.inin.mx.

ble polymers with respect to radiation and very large doses are required to produce any noticeable change [3]. However, ion irradiation of polymers containing aromatic rings, which behave as an energy sink [4] induces crosslinking rather than scission; at high-fluence irradiation of PS induces a complete change of the original structure.

When a polyolefin like low density poly(ethylene) LDPE, or an aromatic polymer such as PS are exposed to high energy radiation, the main effects are the formation of new bonds, free radicals, double bonds, etc., which can react with other atoms or molecules to modify the original polymeric structure.

Marletta [5] has gathered valuable information about the interaction of heavy ions with polymers, which involves differences with respect to radiation induced effects with gamma radiation, X-rays, electrons and neutrons. The relevant factors are:

- (a) The relative amount of deposited energy (linear energy transfer, LET) is higher for ions than for other ionizing radiations.
- (b) At least two basically different energy deposition mechanisms act simultaneously as slowing down of the incoming ions takes place: electronic excitation and nuclear collisions.

For high energies (~ 1 MeV/amu), the incident ion beam undergoes electronic energy loss. The electronic term produces highly excited species, ionized molecules and collective excitations, while binary nuclear collisions in the low-energy regime generate mainly atom displacement and produce fragments and diffusing radicals. It is evident that different types of radiation may produce distinct chemical and physical modifications, since energy deposition mechanisms and consequent radiation induced chemical reactions change with the nature and energy of the projectiles.

Primary phenomena associated with ion-polymer interaction are chain aggregation, chain scission, double bond formation and molecular emission [6]. All these effects are strongly dependent on target parameters: chemical structure, molecular weight, composition, temperature, etc., as well as on the ion beam parameters: type, energy and fluence. Consequently, most of the properties of polymers, e.g., optical, electrical, mechanical,

etc., are modified together with its chemical behavior [7].

Chemical bond characterization and new induced properties in several polymers irradiated with different ions have been analyzed by Davenas et al. [8]. This group studied the relation between structure and electrical and optical properties by means of Rutherford backscattering spectrometry (RBS), elastic recoil displaced atoms (ERDA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and photoelectron spectroscopy. For PE irradiated with N_2^+ at 150 keV, they detected new bands at 1640 and 1730 cm^{-1} , which can be attributed to $-C=C-$ formation and polymer oxidation, respectively. Also a new large band in the field of 1680-1620 cm^{-1} for PS irradiated with He at 500 keV was observed; this could be due to double bond $-C=C-$ formation in the chain.

From these results, polymers like PE and PS are modified under radiation through oxidation and hydrogen loss, causing the formation of $-C=C-$ double bonds, which allow the reticulation, i.e., crosslinking (XL) between chains of the material by formation of radicals. These authors also observed a strong modification in the appearance of the polymers: their optical spectra show that the darkening is due to the increase of absorption in the near UV, shifting gradually towards the red region of the visible spectrum.

Calcagno et al. [9] performed an investigation about the changes in the optical and rheological properties of PS thin films after low-fluence irradiation of different high-energy ions, e.g. 300 keV H^+ . They observed a modification of the intense 260 nm band that takes place after irradiation, and it is correlated to some new defect production and/or chemical modifications induced by the ion beam. The new bonds are responsible for crosslinks and for the strong optical absorption.

Calcagno and Foti [10] revealed the tridimensional carbon network synthesis from PS thin films, bombarded with Ar and He ions at high fluences. These authors reported crosslinking (XL) and chain scission (S) in PS irradiated with 300 keV protons at low fluence (Φ): 1×10^{14} ions cm^{-2} . They also report that fluence as critical for 1.5 MeV H^+ . We used these values for our inv-

estigations. Catania University research group had worked on PS radiolysis: the earlier mechanism proposed by Wall and Brown [11], based on gamma irradiation of PS in presence of air, was considered by that group. Calcagno et al. [12] used protons whereas Puglisi et al. [13] employed heavier ions and their PS radiolysis mechanism shows crosslinking through the benzenic ring, forming phenylcyclohexadiene structures without H_2 emission.

This paper presents the results obtained by proton irradiation of PS and LDPE thin films, with the aim to correlate the changes in the structure with the properties. For that purpose, we used several analytical techniques to get a better understanding of what is happening in the irradiated polymers. In addition, a free radical mechanism for irradiated PS and LDPE is suggested; it could explain the formation of the new different structures after irradiation. In the case of PS, the polycyclic structures here found could be considered as precursors for the formation of clusters or benzene-like ring aggregates. The free radicals mechanism proposed for PS infers crosslinking through the main chain, forming the earliest cyclic structures that can generate clusters formation.

2. Experimental

The samples were made by dissolving PS (Aldrich secondary standard) in tetrahydrofuran THF (J.T. Baker analytical grade) and solution casting

films on a glass plate. The polymer used was of a molecular weight M_w of 239,700, M_n of 119,628 and density of 1.05 kg m^{-3} . The films were air dried and their average thickness was 40–60 μm . In contrast, LDPE thin films were prepared by pressing the pellets of commercial LDPE (PX 20020X, manufactured by Petróleos Mexicanos) in a Noramex hydraulic press at 126 kg cm^{-2} and 433 K for 5 min, following by cooling with water for 10 min. The thickness to stop the protons was selected after calculations by using a TRIM-90 Monte Carlo program, taking into account the ion type, energy and angle as well as target parameters: material and density.

All samples ($2.5 \times 3.0 \text{ cm}$ size) were mounted on an aluminum frame, then irradiated under vacuum with protons of 1.0, 1.5 and 1.8 MeV at fluences of 1×10^{14} , 1×10^{15} and $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$. Flux was varying from 0.44 up to $2.05 \mu\text{A cm}^{-2}$. The irradiation was kindly done at the Australian National University, Research School of Physical Sciences and Engineering. The implanter used is a NEC 5SDH, 1.7 MV tandem accelerator, using a SNICS ion source with a TiH cathode. The scanned surface was $2.86 \times 3.37 \text{ cm}$. Other implant conditions are summarized on Table 1 for PS and on Table 3 for LDPE [14].

To correlate the changes in the structure with properties, the irradiated and unirradiated films were characterized by FTIR, UV-Vis, WAXS and ^{13}C NMR spectroscopy, and thermal analysis: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Dynamic

Table 1
Proton irradiation conditions of Poly(styrene) thin films, 40–60 μm average thickness

Sample	Energy MeV	Fluence cm^{-2}	Flux $\mu\text{A/cm}^2$	Comments
S-6	1.0	1×10^{14}	1.8 ± 0.1	Colorless, intact
S-5	1.0	1×10^{15}	2.05 ± 0.08	Mostly intact, slightly discolored
S-4	1.0	1×10^{16}	1.92 ± 0.08	Mostly intact, deep yellow
S-7	1.5	1×10^{14}	0.92 ± 0.04	Colorless, intact
S-8	1.5	1×10^{15}	0.98 ± 0.04	Intact and pale yellow
S-9	1.5	1×10^{16}	0.98 ± 0.04	Intact, deep yellow
S-10a	1.8	1×10^{14}	0.44 ± 0.02	Colorless, intact
S-11a	1.8	1×10^{15}	0.48 ± 0.02	Pale yellow and melted into a blob
S-12a	1.8	1×10^{16}	0.48 ± 0.02	Deep yellow and melted into a blob

Note: The sample stage was cooled (-20°C) for all samples irradiated at 1.5 and 1.8 MeV.

Mechanical Analysis (DMA). FTIR spectra were recorded in a Perkin Elmer FTIR 1600 model spectrophotometer in transmission mode from 4400 to 400 cm^{-1} . New chromophoric groups have been characterized in a UV-Vis Unicam 8700 spectrophotometer, in the wavelength range from 200 to 700 nm. WAXS data were collected by using a X-ray diffraction equipment Philips with a monochromator ($\text{CuK}\alpha$ wavelength) coupled to an integrator-discriminator system (rate-meter) from 3° to 60° . Solid state high resolution ^{13}C P-MAS NMR was performed on a Bruker NMR-300 spectrometer at 4 kHz spinning speed and ambient temperature, from -40 up to 300 ppm.

Additionally, Raman spectroscopy was also performed in a micro Raman Dilor with He-Ne laser, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, with 1 cm^{-1} resolution. Further characterization by liquid ^1H -NMR [15] was done by employing a Bruker DMX 500 model NMR spectrometer at 298 K (25°C) and 500 MHz, to corroborate the presence of polycyclic-like structures. For that purpose, the films were crushed and swelled in deuterated chloroform.

To characterize the thermal behavior of proton irradiated thin films, a DSC 910S TA Instruments differential scanning calorimeter was employed, with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ up to 260°C and 50 ml min^{-1} N_2 flow. Thermal stability measurements were performed on a TGA 951 DuPont Instruments thermogravimetric analyzer at same heating rate (up to 500°C) and N_2 flow than the DSC. To analyze the mechanical properties of the polymeric materials, a Perkin Elmer DMA-7 dynamic mechanical analyzer was used at 5°C min^{-1} up to 180°C and 1 Hz frequency. The films, pristine and irradiated, were analyzed as received and the dynamic mechanical properties were tested in the tension mode under nitrogen atmosphere at a static load of 50 mN.

3. Results and discussion

First of all, we observed that both kinds of films, PS and LDPE, irradiated at relatively low fluences, i.e., $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, remained intact with a slight coloration. On the other hand, the samples

irradiated at high energy and fluence showed deep yellow color as expected.

3.1. PS

3.1.1. FTIR analysis

FTIR spectra pointed out that the structural change induced by protons have a strong dependence on the total deposited energy [16]. The irradiated samples exhibited new bands at 3468, 1715 and 1263 cm^{-1} which were assigned to hydroxyl ($-\text{OH}$), ketone ($\text{C}=\text{O}$) and ether ($\text{C}-\text{O}$) groups, respectively. At some energy, the intensity of these bands were more pronounced as the fluence was increased. Even though the irradiation was carried out in vacuum, the above oxydized compounds are supposed to be created when the samples were put in contact with the air after irradiation. The oxygen from air reacts with the radiation-induced radicals to give $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ and $\text{C}-\text{O}$ bonds, which agrees with our observations. As Balanzat [17,18] and Puglisi [13] pointed out, the bands in the range $3120-3025$ and 2923 cm^{-1} , corresponding to $\text{C}-\text{H}$

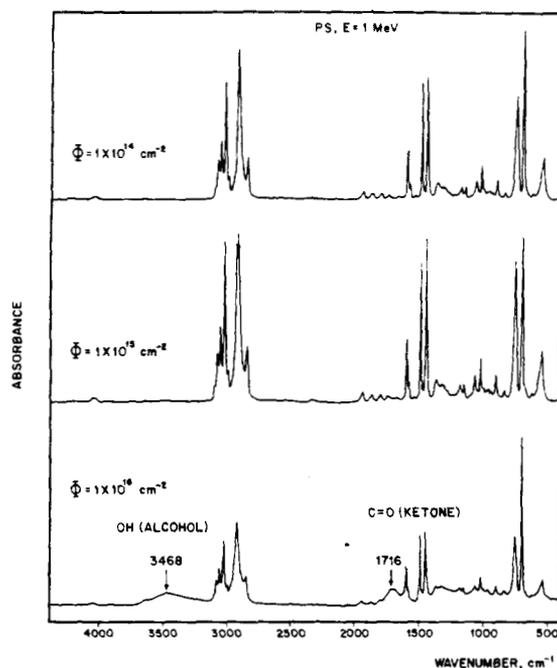


Fig. 1. FTIR spectra of PS irradiated with protons of $E = 1.0 \text{ MeV}$ and $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, showing new bands at 3468 and 1716 cm^{-1} .

aromatic and C–H asymmetric, were also observed in our samples. In close agreement with Davenas [8], the bands at 760–700 cm^{-1} decrease and the band at 1452 cm^{-1} vanish regularly. Certainly, the bands at 2923 and 1493 cm^{-1} are present in the spectra of our irradiated films.

Other bands, which might be associated to di- and tri-substituted phenylene, were observed by FTIR in the range 900–840 and 760–745 cm^{-1} . Ac-

cordingly, the band at 1492 cm^{-1} for mono-substituted aromatic ring decreased with fluence. In Fig. 1 an example of FTIR spectra of a PS film irradiated with protons of 1.0 MeV energy and different fluences is shown.

3.1.2. UV-Vis analysis

UV-Vis analysis reveals a strong absorption at 260 nm for all irradiated samples. The intensity of

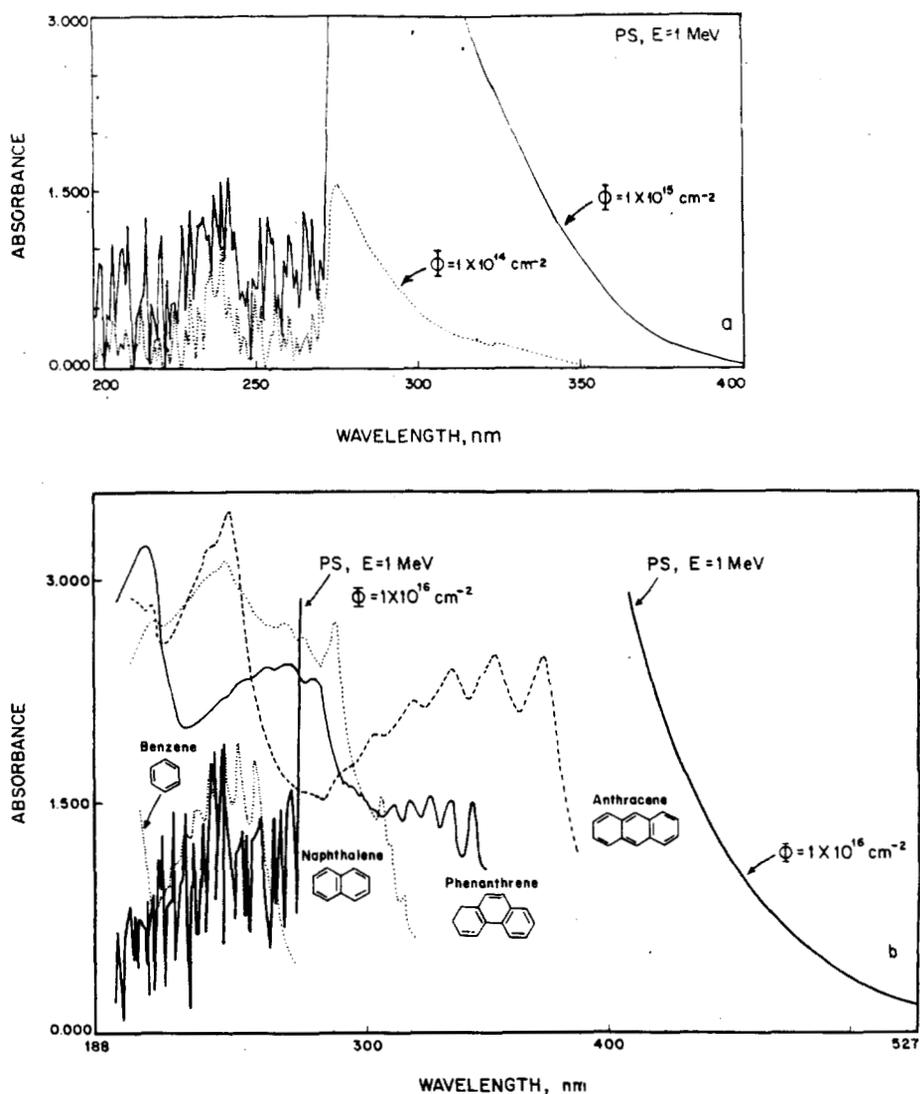


Fig. 2. (a) UV-Vis spectra of PS thin films, bombarded with protons of 1 MeV energy at different fluence. (b) UV-Vis absorption spectra of polycyclic structures (see Ref. [17]). For convenience, Benzene spectrum was slightly shifted. For comparison, S-4 sample spectrum, obtained in this study, is shown in wide solid line.

this band is also increased again with the fluence rather than the energy of the incident ion beam. Conjugated systems have very large molar absorptivity. Therefore, the band intensity is very strong due to an hyperchromic shift. Generally speaking, the large modification in the appearance of the polymer corresponds to the strongest chemical changes. The color of most polymers turns yellow to brown (eventually dark) under irradiation.

Fig. 2(a) presents the UV-Vis spectra of films irradiated at 1.0 MeV and fluences of 1×10^{14} and 1×10^{15} cm^{-2} . For each one, the pristine spectrum was subtracted. This could produce an enhancement of the noise-signal ratio, masking the dienic structures signals proposed by Wall and Calcagno, which absorb in the range 215–250 nm. UV-Vis spectra also evidence the formation of polycyclic structures: naphthalenic, phenanthrenic and anthracenic type. These structures are reported to strongly absorb in the range 260–420 nm [19], as can be observed in Fig. 2(b), in which the spectrum of the PS film irradiated with protons of $E=1.0$ MeV at the highest fluence (1×10^{16} cm^{-2} , sample S-4) is included for comparison. By UV-Vis spectroscopy we observed chemical changes that tend to rise the polycyclic structures formation in films irradiated at 1.0 and 1.5 MeV as well as an energy dependence: the maximum absorption is displaced towards the visible region as the energy increases.

Radiation can induce the formation of unsaturated bonds in polymers and these contribute to coloration since, as a rule, conjugated double bonds are responsible for the color of most organic compounds [20]. Deep yellow samples were obtained at a fluence of 1×10^{16} cm^{-2} , without distinction of the proton energies because they were too close in value.

3.1.3. NMR analysis

To support the FTIR and UV-Vis results, we performed ^{13}C CP-MAS NMR solid state spectroscopy as well as liquid ^1H -NMR analysis [15] of samples irradiated at the highest fluence hereby studied. By ^{13}C CP-MAS NMR, a signal at 145 ppm suggested us the formation of a polycyclic structure like phenanthrene, since the literature indicates that this type of structure has signals be-

tween 125 and 145 ppm [21]. However, this technique was not so useful for us due to the weak signals obtained. Therefore, liquid ^1H -NMR of the most damaged samples was performed.

Liquid ^1H -NMR spectra exhibit signals that correspond to polycyclic aromatic structures: two or three rings (naphthalene and/or phenanthrene-like structures). The region to identify these type of rings is between 8 and 6 ppm. For instance, the film irradiated with protons of $E=1.5$ MeV at a fluence of 1×10^{16} cm^{-2} (sample S-9) has proton assignments in the range 8.08–7.35 ppm. Roughly estimated, radiation induced modifications were less than 1%, based on NMR apparatus sensitivity. In fact, the NMR spectra of S-9 and S-4 [15] samples are quite similar to those reported for 1-methylphenanthrene and dimethylnaphthalene [22], which ensure us that the new formed structures are, at least, benzene-like rings.

3.1.4. Raman analysis

To obtain more evidence of polycyclic structures formation, Raman spectroscopy was performed in pristine PS and films irradiated at $\Phi=1 \times 10^{16}$ protons cm^{-2} and energies of 1.0 and 1.8 MeV. Unirradiated PS film does not have any luminescence and its Raman spectrum, shown in Fig. 3, has a very strong band near 1012 cm^{-1} , that was assigned to the ring breathing mode [23]. One well defined medium intensity band at 1602 cm^{-1} , which belongs to benzene ring, and a weak band at 1596 cm^{-1} are also present. On the contrary, bombarded films show up radiation in-

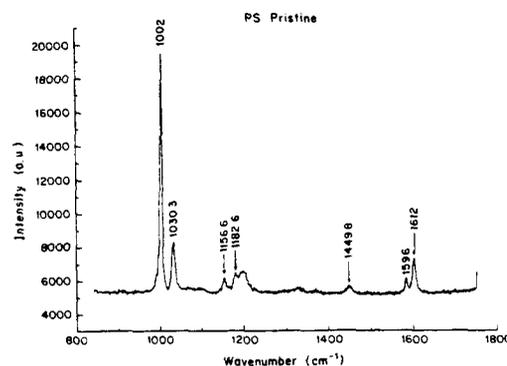


Fig. 3. Raman spectrum of pristine PS thin film.

duced luminescence. The sample irradiated at high energy and fluence reveals luminescence as background, but the signal at 1602 cm^{-1} is broad and more intense. As a consequence of overlapping, the band at 1596 cm^{-1} turns on a small shoulder. Also a new weak signal at 1290 cm^{-1} was detected, see Fig. 4. These results are similar to those reported indicating the presence of monosubstituted benzene [24] and formation of benzene-like rings that has been referred to as clusters [10]. The emergence of a Raman peak at 1620 cm^{-1} is associated with the presence of structural defects in graphite, in close concordance with Kinoshita [25].

For PS films irradiated with protons of $E = 1.0$ and 1.5 MeV , all particles were stopped in the samples because their average thickness: $40\text{ }\mu\text{m}$ for 1.0 MeV and $70\text{ }\mu\text{m}$ for 1.5 MeV , was higher than the longitudinal range calculated by TRIM: 22.8 and $41.6\text{ }\mu\text{m}$, respectively. Consequently, the radiation induced damage in this case should be greater than when the protons pass through the film, losing energy only by ionization events. This was the situation for H^+ of $E = 1.8\text{ MeV}$ because the average film thickness: $31\text{ }\mu\text{m}$ was lower than the calculated range to stop them ($59.4\text{ }\mu\text{m}$). However, because of the type of particles, fluences and energies used in this study, the radiation induced modifications in these samples are similar because of the nuclear stopping power is not significant. In this case, the thickness is only important due to the dependence of IR and UV absorption on it.

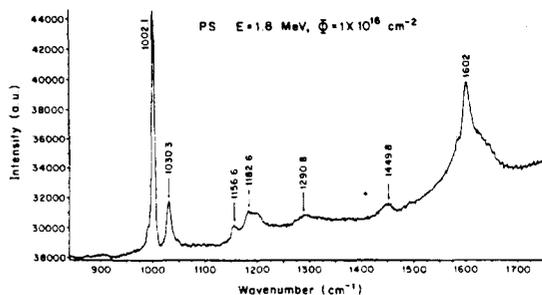


Fig. 4. Raman spectrum of PS thin film irradiated with protons of 1.8 MeV energy and at fluence of $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$. Radiation induced luminescence can be noted.

3.1.5. WAXS analysis

Wide angle X-ray scattering WAXS was performed for irradiated and unirradiated PS films. The diffraction patterns are also modified by the fluence. Only small changes were observed when the energy of the protons was increased. The sample irradiated at $E = 1.0\text{ MeV}$, $\Phi = 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ (S-4 sample) has its maximum scattering displaced to lower angle: 15° , while the pristine has it at 18.5° , as can be seen in Fig. 5. The observed shifting can be explained on the basis of the Hosemann's paracrystals theory [26]. According to this, semicrystalline polymers point out two types of distortions as compared to an ideal, well ordered crystalline cell. First class distortions are exhibited by crystalline cells, in which long-range order exists and structural units show statistical fluctuations in their positions as compared to those of an ideal crystalline cell, resulting in a decrease of peaks intensity in WAXS diffractograms. On the other hand, second class distortions correspond to small fluctuations in the separation distance between monomeric units, which result in both a decrease in intensity and a broadening of the diffraction peaks [27]. In the case of several overlapping peaks, a shifting of the maximum is due to a combination of these effects.

Based on Hosemann's theory, Nucui et al. [28] and Porai-Koshits [29,30] have explained the changes in the diffractogram of glassy state of ceramics,

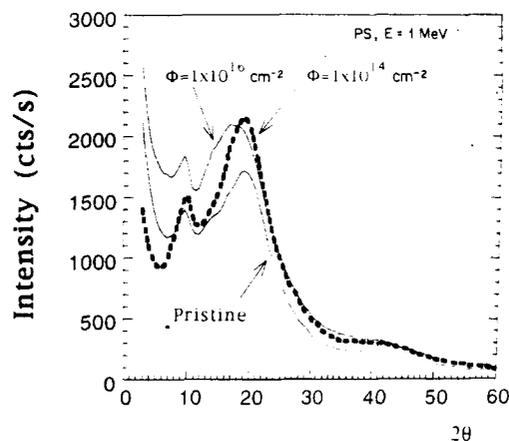


Fig. 5. WAXS diffractograms of PS films, pristine and irradiated with protons of 1.0 MeV at fluence as indicated.

where short-range order has been estimated to be of 1-7 Å. These considerations are extended to the amorphous phase of polymers, when they are in the glassy state, i.e., at temperature below its glass transition temperature T_g .

As determined by the above discussion, the displacement or shifting of the maximum peak towards lower angles of S-4 sample may be ascribed to an enlarge of heterogeneity in microdomains having different short-range order caused by the localized damage induced by proton irradiation. Further characterization of size distribution of the mentioned damaged zones or microdomains requires small angle X-ray scattering (SAXS) measurements, that will be a continuation of this work.

Concerning WAXS diffractograms of films irradiated at the same energy but fluences of 1×10^{14} and $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, they look like practically equal to the pristine, i.e., the damage density is low in these irradiated specimens. Since PS crystallinity was not observed in any film, the variation in the diffraction pattern could be attributed to a chemical modification in the amorphous phase, which may result in the formation of aggregates.

3.1.6. DMA analysis

The strongest effect of the fluence is more drastic when the irradiated polymer is characterized in its mechanical properties. Fig. 6 shows the energy as well as the fluence effects on the $\tan \delta$ behavior of pristine and irradiated PS films. The $\tan \delta$ is a measure of the "damping or dissipation factor", defined in this case as the ratio between the loss

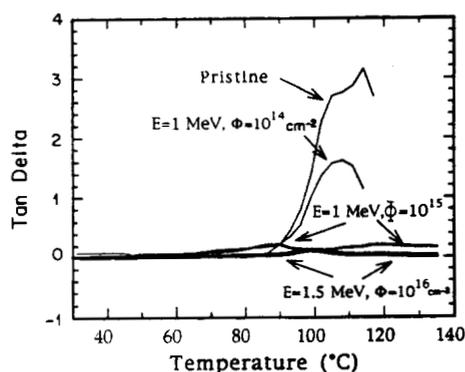


Fig. 6. Energy and fluence effects on the $\tan \delta$ of PS films.

modulus E'' and the storage modulus E' . Loss modulus [31] is a parameter that is related to the viscous dissipation of a material undergoing small cyclic deformations. Storage modulus is the parameter related to the elastic behavior of a material when undergoing small cyclic deformations. These parameters are obtained by dynamic mechanical spectroscopy. In the case of polymers at low temperatures, the molecular motion of the chain segments is frozen in. Thus, they behave close to a perfect elastic spring that storage energy and does not dissipate it as heat, giving a rigid material that has low damping and high storage modulus, E' .

As the temperature increases, a point is reached where some chain segments are free to move while others are not. This is a transition region characterized by an increment in the damping due to an increase in the dissipation of mechanical energy (viscous dissipation), named loss modulus E'' , as heat for the chain segments that become free to move. The most common transition temperature of amorphous polymer is the α -transition, T_α , which is closely related to the glass transition temperature T_g , although it also depends on the frequency.

DMA results exhibited changes in position and shape of the $\tan \delta$ curve. At higher fluence, $\tan \delta$ peaks with less intensity and wider signal were obtained. PS films storage modulus, E' , also increases in value with the fluence and its decrease at the α -transition is less abrupt. Films irradiated at

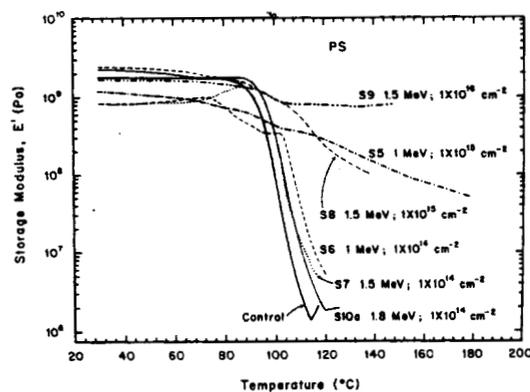


Fig. 7. Pristine PS storage modulus E' , compared with the E' of samples irradiated at different fluences and energies. S-9 sample is the most crosslinked.

$\Phi = 1 \times 10^{14}$ protons cm^{-2} have the α -transition, T_x , in the expected range with the maximum well defined at 110°C. From the thermodynamic point of view, this means that the samples were not significantly affected by radiation and behave similar to the pristine PS.

For higher fluences, T_x presents noticeable changes in the amplitude as well as two transitions: one with its maximum at 95°C and other at 120°C. The first one could be ascribed to degradation in the main chain and the relaxation at 120°C is an indication of inter or intramolecular crosslinking, which is macroscopically showed up as material rigidity, increasing the maximum relaxation temperature. At highest fluence, $\tan \delta$ diminishes even more in intensity indicating a greater rigidity.

Storage modulus E' of irradiated samples (low fluence) are similar to the unirradiated PS: at 110°C they have a drastic drop, two magnitude order. At $\Phi = 1 \times 10^{15}$ cm^{-2} , E' value decreases only one magnitude order meaning a crosslinked, rigid material. This is in agreement with the results reported by Calcagno and Foti [10] on PS. Finally, the film bombarded at highest fluence is more rigid. Therefore, PS thin films become more stiff after proton irradiation due to the formation of rigid chemical groups and crosslinking. Fig. 7 presents a plot of the storage modulus E' of the unirradiated PS (control) compared with the E' values of some irradiated PS samples. Crosslinking is evident in samples irradiated at highest fluence and energies. For instance, S-9 sample (irradiated with protons

of 1.5 MeV energy and at fluence of 1×10^{16} cm^{-2}) does not flow at the melting temperature of the control, because it is a crosslinked material.

3.1.7. TGA analysis

Thermal stability of irradiated samples, measured by TGA, was higher for the film irradiated at 1.0 MeV and 1×10^{16} proton cm^{-2} , compared with the pristine. For all samples irradiated at the highest fluence and the three different energies, the percentage of carbonaceous residue at 500°C was extremely high: up to 25%, while the unirradiated film had 2%. These results agree well with the generation of polycyclic structure; and carbonyl groups detected by spectroscopy in our investigation as well as by Davenas et al. [8]. This type of rings have higher thermal stability than linear chains. Table 2 shows the thermal behavior of the irradiated and pristine PS, determined by DSC and TGA. The average mass used for DSC runs was 4.15 ± 0.57 mg; for TGA, the average mass was 3.52 ± 0.65 mg. The initial decomposition temperature of irradiated samples ($E=1.0$ and 1.5 MeV) is risen at the highest fluence; they have higher thermal stability than the samples irradiated at the same energies and lower fluences [16]. However, films irradiated at 1.8 MeV keep almost the same initial decomposition temperature; this could be attributed to the fact that protons passed through the specimens causing ionization only and less damage.

Table 2

Thermal behavior (TGA, DSC) of proton irradiated and unirradiated PS thin films ($v=10^\circ\text{C min}^{-1}$, $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$, $m_{\text{avg}} = 4.15 \pm 0.57$ mg (DSC); $m_{\text{avg}} = 3.52 \pm 0.65$ mg (TGA))

Energy, MeV (Sample)	Fluence (cm^{-2})	Initial decomposition temp. °C	Residue at 500°C, %	T_g , °C 2nd run	ΔT , °C
0 (Pristine)	0	383	2	99	8
1.0 (S-6)	1×10^{14}	387	3	101	9
1.0 (S-5)	1×10^{15}	389	2	100	4
1.5 (S-4)	1×10^{16}	405	25	100;176 (endo)	6
1.5 (S-7)	1×10^{14}	380	8	99	9
1.5 (S-8)	1×10^{15}	379	3	98	7
1.5 (S-9)	1×10^{16}	404	20	103	4
1.8 (S-10A)	1×10^{14}	387	14	100	8
1.8 (S-11A)	1×10^{15}	389	14	103	15
1.8 (S-12A)	1×10^{16}	387	17	101	8

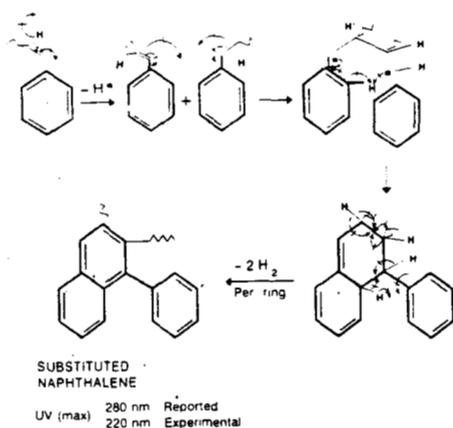


Fig. 8. Proposed free radicals mechanism in PS films irradiated with protons, indicating the formation of polycyclic structures such as a substituted naphthalene.

Taking into account the results obtained with all the analytical techniques hereby described, we can envisage to propose a free radical mechanism that could explain the formation of the structures mentioned above. Fig. 8 shows, step by step, the irradiation mechanism suggested to generate polycyclic structures such as substituted naphthalene and phenanthrene, where two H_2 are evolved per each ring formed. Hydrogen could be consumed by hydrogenation reaction over the aromatic diene group according to Calcagno and Puglisi's mechanism, and we were unable to observe H_2 evolution.

Interaction of radiation with a polymer having a linear saturated chain with a pendant group, produces a C–H break in the chain and a primary

radical, e.g., benzyl radical, is generated by hydrogen abstraction. This radical can react with other radicals to form a crosslink between chains by C–C bonds. When the PS films were put in contact with the air after irradiation, the radicals, stabilized by resonance in the ring, also reacted with the oxygen from the air forming peroxides. These decompose easily giving aromatic structures with hydroxyl group (alcohol) and aromatic ketone, which was detected by FTIR.

When the benzyl radical undergoes homolytic cleavage, a double bond is formed (aliphatic unsaturation). The subsequent reaction of this structure with a similar one can generate a substituted naphthalene for example, shown by 1H -NMR and UV-Vis spectroscopy, and two H_2 are evolved per each ring formed (Fig. 8). Again, these H_2 molecules could react with the dienic group.

Even though ERDA experiments were done with three PS samples, irradiated with protons of $E=1.8$ MeV and $\Phi=1 \times 10^{16}$, the H_2 evolution was not observed. According to Venkatesan et al. [32], H_2 and C_2H_2 emission has been observed when the deposited energy exceeds a threshold value of 20 eV/Å.

Our experimental conditions were lower than this value. Therefore, H_2 evolution could not be observed [15]. The mentioned H_2 and C_2H_2 are released up of that threshold, probably because more total deposited energy is required to make preponderant the dehydrogenation ring reaction. This is the previous step for cluster formation. Same careful thought had been taken into consid-

Table 3
Proton irradiation conditions of low density poly(ethylene) thin films, 40–60 μm average thickness

Sample	Energy MeV	Fluence cm^{-2}	Flux $\mu A/cm^2$	Comments
S-10	1.0	1×10^{14}	1.8 ± 0.1	Colorless, intact
S-11	1.0	1×10^{15}	1.99 ± 0.08	Intact, pale yellow
S-12	1.0	1×10^{16}	2.08 ± 0.08	Mostly intact, burnt orange
S-13	1.5	1×10^{14}	1.01 ± 0.04	Colorless, intact
S-14	1.5	1×10^{15}	1.06 ± 0.04	Mostly intact and pale yellow
S-15	1.5	1×10^{16}	1.02 ± 0.04	Brittle, burnt orange and falling apart
S-18	1.8	1×10^{14}	0.45 ± 0.02	Colorless, intact
S-17	1.8	1×10^{15}	0.46 ± 0.02	Intact and yellow
S-16	1.8	1×10^{16}	0.47 ± 0.02	Brown, curled up and falling apart

Note: The sample stage was cooled ($<-20^\circ C$) for all samples irradiated at 1.5 and 1.8 MeV.

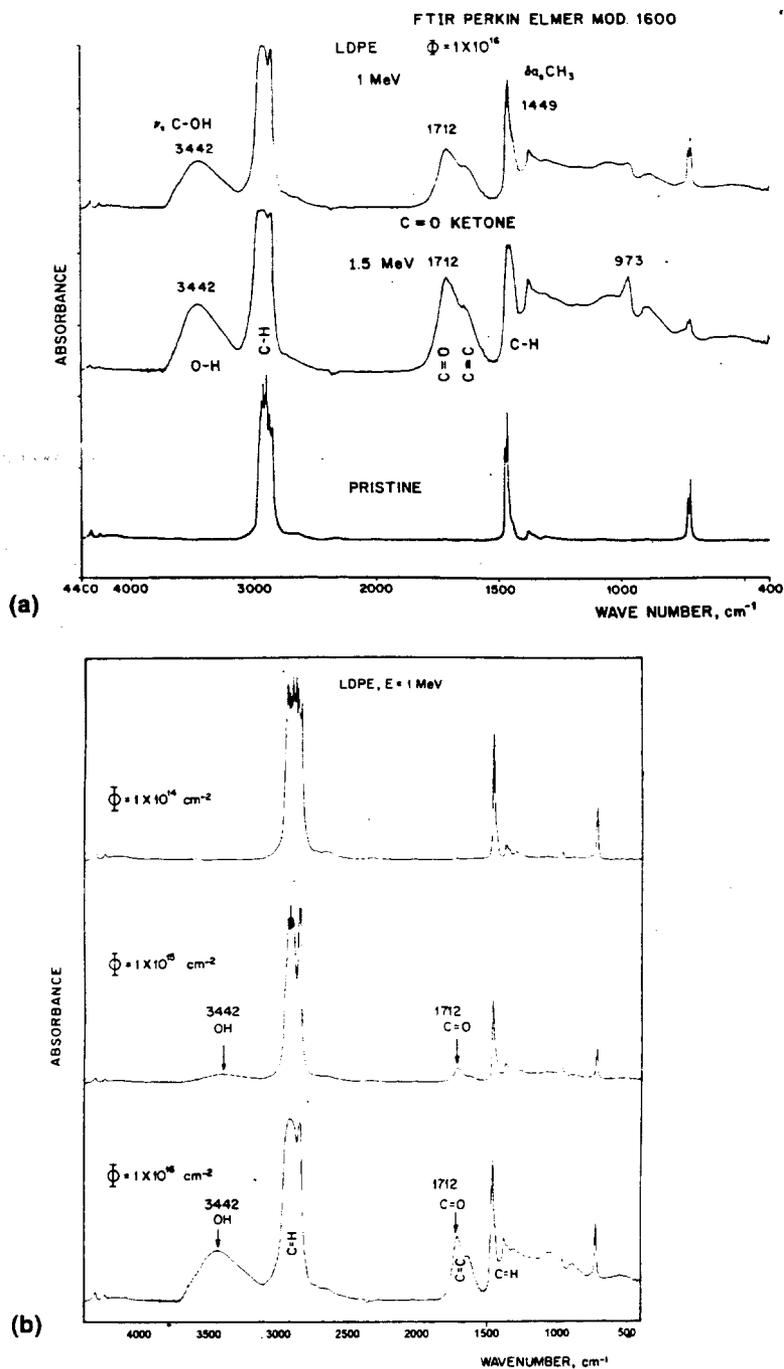


Fig. 9. (a) FTIR spectra of LDPE, control and irradiated with protons of 1.0 MeV at $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, showing new bands as well as an absorption increase in the 1400–700 cm^{-1} . (b) FTIR spectra of LDPE, irradiated with protons of 1.0 MeV and three different fluences, the new bands show up the presence of OH and C=O groups.

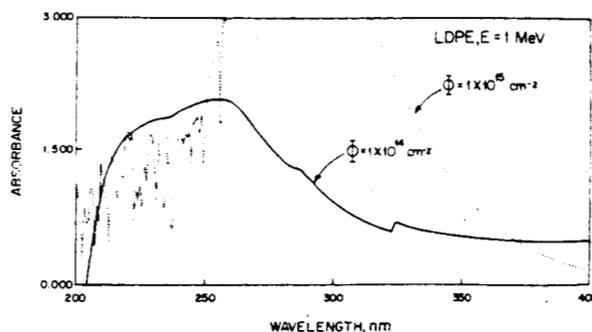


Fig. 10. UV-Vis spectra of LDPE thin films irradiated with protons of 1 MeV energy and fluence as indicated.

eration to explain the formation of phenanthrene, based on UV-Vis, ^{13}C -NMR and liquid ^1H -NMR results. We would like to emphasize that the free radicals mechanism suggested in this work, conceived as a precursor mechanism for clusters formation, had been taking into account hydrogenation and deshydrogenation competing reactions. This is not the unique mechanism; in fact, it could be regarded as a complement of the mechanisms proposed by Wall, Calcagno and Puglisi. This free radicals mechanism considers as main reactions the rings formation and the scission of conjugated dienes, which are hydrogenated in a posterior reaction.

3.2. LDPE

LDPE thin films were also bombarded with protons under the same conditions than PS. As expected, the polymer with linear standard chain, i.e., LDPE, was more seriously affected by radiation than PS because the ring protects it against radiation. This is valid only at low electronic stopping power $(dE/dx)_e$, since the radiation resistance conferred to PS by the phenyl side group is lost at high value of $(dE/dx)_e$, when the polymer undergoes swift heavy ion irradiation [18]. Irradiation of LDPE gives a combination of C-C bond rupture (degradation) as well as C-C bond formation (crosslinking), accompanied by the formation of unsaturated products [33]. The exposure of irradiated polymer to air after irradiation gives to ether, carbonyl and hydroxyl compounds as well as water. Table 3 presents the irradiation conditions for LDPE samples.

3.2.1. FTIR analysis

At highest fluence, more dramatic changes in FTIR spectra were observed: new bands appeared at 3442, 1712, 1449, 973 cm^{-1} which are accompanied with an absorption increase in the 1400–700 cm^{-1} range, as shown in Fig. 9(a). The bands reported by Davenas et al. [8] at 2900–2840 and 1460–1370 cm^{-1} (CH_2) and Balanzat et al. [18] at 966 cm^{-1} , the new band of transvinylene unsaturation, are present in the spectra of our films. The presence of bands at 1890, 1472 and 730 cm^{-1} indicate a scission process. The FTIR spectra of LDPE samples, irradiated at 1.0 MeV and three different fluences, can be seen in Fig. 9(b). The bands for OH, C=O (ketone) and C-H are clearly shown.

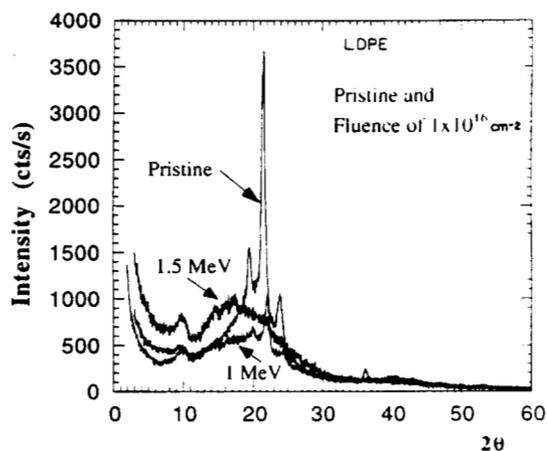


Fig. 11. WAXS diffractograms of LDPE, pristine and irradiated with protons of same fluence and different energy.

Table 4

Thermal behavior of unirradiated and proton irradiated LDPE thin films as determined by DSC and TGA ($\nu = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, 50 ml min^{-1} N_2 ; $m_{\text{avg}} = 4.04 \pm 0.75$ mg (DSC), $m_{\text{avg}} = 3.36 \pm 0.37$ mg (TGA))

Energy, MeV (Sample)	Fluence (cm^{-2})	Initial decomposition temp. $^\circ\text{C}$	Residue at 500 $^\circ\text{C}$, %	T_m , $^\circ\text{C}$	ΔH , J/g
0 (Pristine)	0	430	0	109	408
1.0 (S-10)	1×10^{14}	428	5	107	196
1.0 (S-11)	1×10^{15}	438	4	107	171
1.0 (S-12)	1×10^{16}	430	23	107	137
1.5 (S-13)	1×10^{14}	446	0	110	69
1.5 (S-14)	1×10^{15}	443	4	109	60
1.5 (S-15)	1×10^{16}	428	37	109	16
1.8 (S-18)	1×10^{14}	446	2	108	17
1.8 (S-17)	1×10^{15}	441	3	–	–
1.8 (S-16)	1×10^{16}	412	13	–	–

3.2.2. UV-Vis analysis

Concerning UV-Vis analysis, radiation-induced unsaturation causes darkening due to a strong absorption in the near UV, shifting gradually towards the red region of the visible spectrum. This is due to unsaturations, detected by a strong absorption at 253, 263 and 274 nm, and may be aromatic ring with absorption at 255 and 266 (o, p substituted). The strong absorption is shown in Fig. 10, where the spectra of films irradiated with protons of 1.0 MeV energy and different fluences: 1×10^{14} and 1×10^{15} can be seen. The spectra were recorded taking the pristine LDPE as reference. Similar UV-Vis plots were also shown by Svorcik et al. when they bombarded PE with F^+ ions [34].

3.2.3. WAXS analysis

WAXS diffractograms of pristine and bombarded LDPE reveal a loss of crystallinity in films irradiated with protons of 1.5 and 1.0 MeV, and fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; this is an evidence of radiation induced degradation. The crystallinity percentage is drastically reduced: from 42% for the unirradiated film up to 8% for the sample bombarded at the highest conditions of both, energy and fluence. Fig. 11 shows the corresponding diffraction patterns of these samples. Also in this figure, high broadening and decreasing of diffraction peaks can be appreciated. Such changes can be interpreted in the light of Hosemann's theory as second class distortions in the crystalline phase of LDPE, implying chain scission.

3.2.4. DMA analysis

DMA analysis indicates that the storage modulus E' changes with the energy of the incident proton beam: at same fluence, e.g. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, E' diminishes as the energy increases: 1.5 and 1.8 MeV. Samples irradiated at 1.0 MeV have higher E' values than the pristine. This could be due to a crosslinking process, where the chains are hooked together. On the other hand, the E' values obtained in films irradiated at high energy are an evidence that scission is also present in this kind of polymer. Fig. 12 is a plot of the storage modulus E' of the pristine and the samples irradiated at fluence mentioned above and different energies.

In the temperature range used to analyze the LDPE samples by DMA, the expected transition is the melting. Pristine film has this transition at 110 $^\circ\text{C}$; the film yields due to the applied tensile strength just when the melting starts. Above this temperature the material flows because it is not crosslinked. In contrast, the irradiated films do not flow at that temperature. Indeed, for samples bombarded at low fluence, the storage modulus is equal or slightly lower than the pristine. When the fluence is risen, E' increases in almost one magnitude order. These differences are attributed to crosslinking and scission process, based on the following: first, E' for samples irradiated at $\Phi = 1 \times 10^{14}$ protons cm^{-2} exhibits a slight increment after 125 $^\circ\text{C}$. This is a typical behavior for crosslinked PE [10]; the literature also pointed out this type of behavior for radiation crosslinked polyethylene [35]. Second, the storage modulus de-

creases as the energy of the incident beam is risen: higher energy produces higher scission, i.e., degradation in the sample, probably in its crystalline regions. The $\tan \delta$ analysis indicates that the irradiated material becomes more rigid due to crosslinking in the amorphous phase.

3.2.5. TGA analysis

Thermal analysis also contributed to demonstrate that crosslinking and scission are present in irradiated LDPE. For instance, the initial decomposition temperature, measured by TGA, of films irradiated at 1.0 MeV and different fluences, has an increase while samples irradiated at 1.5 and 1.8 MeV present a reduction in this temperature. This reduction is more drastic for films irradiated at high energy, it could be attributed to a high ionization that produces chain scission. As in the case of PS, the percentage of carbonaceous residues at 500°C is larger at high fluence for all energies tested here (see Table 4).

3.2.6. DSC analysis

The fusion enthalpy, as determined by DSC, tends to decrease as the fluence and energy rise. Even though the crystallinity of more damaged irradiated films was almost negligible by WAXS, due to the high distortion produced in the crystals, DSC thermograms exhibited the corresponding endothermic peak associated with the crystals melting process. Similar results were reported for poly(ethylene oxide) after gamma irradiation [36]. In our samples, the enthalpy (ΔH) for this

transition clearly decreases as higher the energy or the fluence, see Table 4. This better resolution of DSC technique, even for the case of very imperfect and highly distorted crystals, can be used in advantage to qualitatively bring up the extent of crosslinking after irradiation of PE.

As it is well known, crosslinking of irradiated polymers takes place in the amorphous phase only [37]. Then, if irradiated samples are thermally treated above its melting point, as in DSC runs, recrystallization on cooling would give crystals containing a mixture of chains coming up from both, the old previously melted crystals and the crosslinked amorphous phase. The mixture is expected to have a proportion of uncrosslinked chains and free ends able to crystallize.

In this regard, it is important to emphasize that bulk PE has interlamellar link between PE lamellae which interconnects crystals [38]. Therefore, there will have many chains participating in a sort of two regions existing above its melting point. One of them is the original amorphous phase, eventually crosslinked in some extent as a result of irradiation; other is the new phase becoming from melted crystals. Since (XL) reduces the chains mobility and affects the kinetics of crystallization, these crystals will be lower in number and smaller in size than the older ones or those obtained in the absence of (XL).

As a consequence, the corresponding melting enthalpy in a DSC second run will be reduced in proportion to the crosslinking extent. Indeed, this behavior of DSC second run enthalpy was observed for irradiated samples (Table 4), from which can be inferred that crosslinking increases more with radiation energy rather than with fluence. This result agrees very well with the mechanical performance of the same irradiated samples, as tested by DMA, in which the presence of (XL) is evident.

The results described above can be gathered to infer an irradiation mechanism via free radicals for LDPE, irradiated with protons at energies and fluences cited. In previous work [39] with this type of LDPE, a discussion about its radiolysis was commented. Radiation creates alkyl radicals that can move along the polymer chain or in a chain end by a proton migration reaction. It facilitates

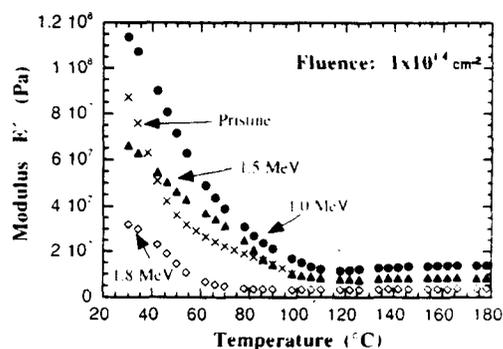


Fig. 12. Plot of the storage modulus E' of pristine and irradiated LDPE.

further crosslinking because proton migration increases the probability that a free radical of a macromolecule meets an active site in another radical. Double bonds can also be formed by a transfer reaction or by disproportionation.

Alkyl radical (primary) reacts with oxygen from the surrounding atmosphere to form alcohol, carbonyl and ether groups. Two primary radicals can react to each other to form a benzenic ring, detected by UV-Vis signal at 266 nm (o, p-substituted), and evolving 3 H₂ moles per each ring by pyrolysis reaction. The H• and •OH radicals are very reactive and produce H₂O; oxygen can also generate aliphatic ketone, it was detected by FTIR and UV-Vis. The suggested mechanism that explains the formation of substituted alkene, cyclohexenic and benzenic rings is shown in Fig. 13. As was mentioned above, these structures were detected by FTIR and UV-Vis.

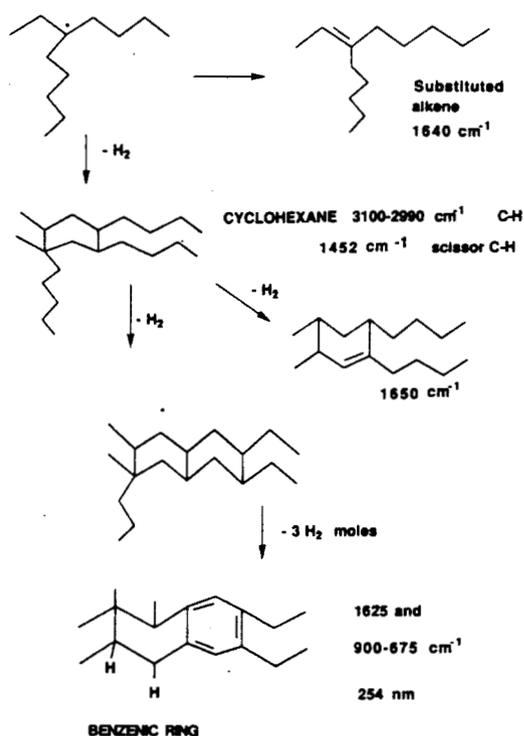


Fig. 13. Suggested free radicals precursor mechanism of proton irradiated LDPE, showing some of the structures formed.

4. General conclusions

In general, olefins such as LDPE and PS are modified by proton irradiation. Main reactions are loss of hydrogen, free radicals and double bond formation, which enhances crosslinking process and oxidation after air exposure. A competitive hydrogenation reaction over dienic structures is also present. However, scission is also present and becomes very important at high energy and fluence.

Specifically, polycyclic structures formation in Polystyrene was detected by FTIR, UV-Vis, Raman and NMR spectroscopies. Furthermore, the experimental results obtained by WAXS, DSC, TGA and DMA give support to a free radicals mechanism as a precursor for the formation of polycyclic structures. These results can be summarized as follows:

- Morphological changes, forming short length ordered aggregates can be assumed from WAXS.
- DMA analysis pointed out the fact that irradiated material becomes more rigid as a function of the fluence. Any important change was observed if the energy is increased due to the small energy range used.
- Percentage of carbonaceous residues, determined by TGA, is increased for all irradiated material at high fluence.

Concerning to Low Density Polyethylene and the experimental irradiation conditions used in this investigation, very important changes in the structure are shown by FTIR and UV-Vis. WAXS results indicate a drastic reduction of crystallinity percent: from 42% for the pristine up to 8% for the bombarded samples at the highest dose. This means a radiation induced degradation process.

Thermal analysis are also conclusive that crosslinking and scission are the main radiation induced processes. In this study, irradiation with protons of 1.8 MeV energy shows that scission is the dominant process, while for energies of 1.0 and 1.5 MeV, both crosslinking and scission processes are present. TGA shows that initial decomposition temperature decreases as the fluence rises; the fusion enthalpy, measured by DSC, diminishes as a function of the fluence and energy. On the other

hand, the modulus decreases as the ion energy increases (DMA data).

In summary, the polymers studied here, PS and LDPE, are strongly dependent on the total deposited energy of the proton beam. Our study suggests that polycyclic structures can be formed via a competitive free radicals mechanism.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully acknowledge R.G. Elliman (ANU) for sample irradiations; S. Cruz J. (UAM-I) and L.T. Chadderton (ANU) for their helpful suggestions and comments; C.E. Domínguez A., C. Rodríguez F. and N. Macedo (ININ) for draws; L. Martínez A. (ININ) for UV-Vis measurements; A. Gutiérrez (UAM-I) for NMR runs; and Dr. S. Jiménez (CINVESTAV) for Raman analysis. Financial support from CONACyT 1405-E9207 project is also acknowledged.

References

- [1] P. Mazzoldi, G.W. Arnold (Eds.), *Ion Beam Modification of Insulators*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [2] G. Marletta, S. Pignataro, A. Tóh, I. Bertóti, T. Székely, B. Keszler, *Macromolecules* 24 (1991) 99.
- [3] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, vol. XV, Interscience, New York, 1962, p. 446.
- [4] A. Chapiro, *Nucl. Instr. and Meth. B* 32 (1988) 111.
- [5] G. Marletta, *Nucl. Instr. and Meth. B* 46 (1990) 295.
- [6] T. Venkatesan, *Nucl. Instr. and Meth. B* 7/8 (1985) 461.
- [7] T. Venkatesan, W.L. Brown, C.A. Murray, K.J. Marcantonio, B.J. Wilken, *Polymer Eng. Sci.* 40 (1984) 681.
- [8] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instr. and Meth. B* 39 (1989) 754.
- [9] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, *Phys. Rev.* 46 (17) (1992) 10573.
- [10] L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 59/60 (1991) 1153.
- [11] L.A. Wall, D.W. Brown, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 129.
- [12] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 65 (1992) 413.
- [13] O. Puglisi, A. Licciardello, S. Pignataro, L. Calcagno, G. Foti, *Rad. Eff.* 98 (1986) 161.
- [14] G. Elliman, private communication.
- [15] Ma. Esther Martínez-Pardo, J. Cardoso, H. Vázquez, M. Aguilar, J. Rickards, E. Andrade, *Proc. IRaP-96, Nucl. Instr. and Meth. B* 131 (1997) 219.
- [16] J. Cardoso, Ma.E. Martínez P., H. Vázquez, M. Aguilar, *Caracterización de películas de poliestireno irradiadas con protones*, Memorias VIII Congreso de la Soc. Polimérica de México, Guanajuato, Gto., 6–9 Noviembre 1995, p. 203.
- [17] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, *Nucl. Instr. and Meth. B* 105 (1995) 46.
- [18] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, J. Devy, Chr. Gaté, *Nucl. Instr. and Meth. B* 116 (1996) 159.
- [19] R. Silverstein, G. Clayton Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1974, p. 252.
- [20] G. Földiák, *Industrial Application of Radioisotopes*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986, p. 416.
- [21] L.G. Wade, Jr., *Química Orgánica*, 2nd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993, p. 579.
- [22] 4038M and 48286M Spectra, NMR Sadtler Research Laboratories, 1989.
- [23] P.P. Hong, F.J. Boerio, S.J. Clarson, S.D. Smith, *Macromolecules* 24 (17) (1991) 4770.
- [24] J.G. Contreras K., *Espectroscopía Raman y Estructura Molecular*, Proyecto PNUD UNESCO CHI84/006 Monografía No. 2, Concepción, Chile, 1987, p. 106.
- [25] K. Kinoshita, *Carbon*, Chap. 3, Wiley, New York, 1988.
- [26] R. Hosemann, *J. Polym. Sci. C* 20 (1967) 11.
- [27] B. Crist, J.B. Cohen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 17 (1979) 1001.
- [28] A. Nucui, H. Tagai, H. Morikawa, S.I. Iwai, *J. Am. Ceramic Soc.* 61 (1978) 174.
- [29] E.A. Porai-Koshits, *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 86.
- [30] E.A. Porai-Koshits, *Glass Science and Technology*, vol. 4A, Chap. 1, Academic Press, San Diego, 1990.
- [31] Garth L. Wilkes, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, vol. II, Academic Press, New York, 1987, p. 61.
- [32] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, in: P. Mazzoldi, G.W. Arnold (Eds.), *Ion Beam Modification of Insulators*, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 301.
- [33] J.W.T. Spinks, R.J. Woods, *Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd edition, Wiley, New York, 1990, p. 468.
- [34] V. Svorcik, V. Rybka, R. Endrst, V. Hnatowicz, J. Kvitek, P. Sidle, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 1939.
- [35] C.W. Delay, J.A. Saucer, A.E. Woodwind, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 1415.
- [36] L. Minkova, R. Stamenova, C. Tsvetanov, E. Nedkov, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 27 (1989) 621.
- [37] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 248.
- [38] F.H. Keith, F.J. Padden, Jr., R.G. Vadimsky, *J. Polym. Sci. A* 2 (4) (1966) 267.
- [39] Ma.E. Martínez-Pardo, R. Vera-Graziano, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1) (1995) 93.