

VOLTAJE DE ROMPIMIENTO ELECTRICO DEL CLORURO DE POLIVINILO IRRADIADO CON ELECTRONES[†]

Javier Reyes Luján* y Sergio A. Reyes Luján**
Instituto de Física, Universidad Nacional de México
(Recibido: enero 31, 1967)

RESUMEN

Se estudia la variación del voltaje de rompimiento eléctrico (VRE) de películas de cloruro de polivinilo (CPV) irradiadas con electrones de energías de 0.6 a 1.0 MeV, en el intervalo de dosis de 0.1 a 5 Mrad. Se determina, mediante la resonancia del espín electrónico (REE), la concentración relativa de radicales en las películas. Se presenta la relación de la concentración de radicales con el voltaje de rompimiento eléctrico y se analiza la variación de la concentración con el tiempo.

[†] Trabajo realizado bajo auspicio parcial del Programa de Transformaciones Químicas con Radiaciones, Comisión Nacional de Energía Nuclear, México.

* Actualmente becario de la Comisión Nacional de Energía Nuclear en el Radiation Chemistry Group, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada.

** Profesor titular "B" de tiempo parcial, Facultad de Ciencias, UNAM.

ABSTRACT

The relationship between the electric breakdown voltage and dose in electron-irradiated polyvinyl chloride (PVC) films in the range of 0.6 to 1.0 MeV and 0.1 to 5 Mrad is studied. Using electron spin-resonance techniques (E.S.R.), the relative concentration of free radicals in the films is determined. The relationship between the concentration of free radicals and the electric breakdown voltage is shown and the variation of concentration in time is analyzed.

INTRODUCCION

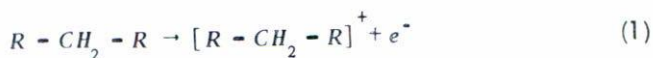
Las películas rígidas de CPV son empleadas comunmente como dosímetros para radiación gama y electrones en el intervalo de dosis de 0.5 a 6 Mrad, ya que la variación de la densidad óptica de las películas es lineal con la dosis dentro de estos límites.

Han sido estudiados ampliamente, el mecanismo de reacción¹ y el cambio de las propiedades fisico-químicas del CPV^{2,3,4} sujeto a radiación ionizante en un intervalo amplio de dosis. Este artículo presenta información acerca de la variación del VRE con la concentración de radicales formados por la irradiación con electrones de energías de 0.6 a 1.0 MeV, en el intervalo de dosis de 0.1 a 5 Mrad.

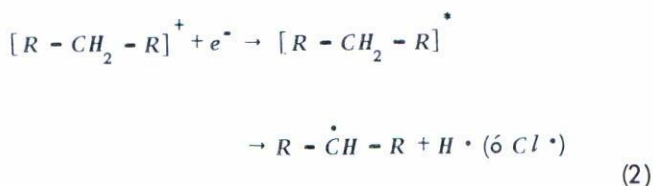
Existe una analogía^{1,5,6} entre los eventos principales de los mecanismos de las reacciones inducidas por radiación en el CPV y en el polietileno, la cual ha sugerido realizar este trabajo como una fase preliminar a la irradiación del polietileno en una mayor escala. Los cambios en algunas propiedades, principalmente mecánicas y eléctricas, del polietileno, cuando es sujeto a irradiación en el intervalo para el cual el CPV es un indicador dosimétrico, pueden ser de interés industrial.

El mecanismo de la reacción inducido en el CPV por la irradiación con electrones es el siguiente^{7,8}:

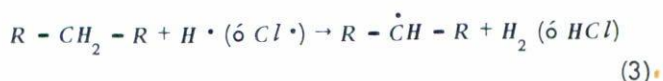
Cuando la radiación electrónica actúa sobre una molécula de CPV, un electrón es sacado de su órbita y como resultado se forma un ion positivo



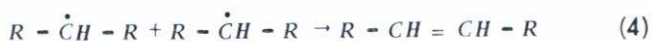
Este ion es rápidamente neutralizado por un electrón térmico y los productos de la reacción son: primero, una molécula excitada y, segundo, de la liberación de un átomo de hidrógeno o cloro, la formación de un radical libre



El átomo de hidrógeno (o cloro) reacciona con la cadena macromolecular



Y finalmente dos macroradicales se combinan para formar un enlace macromolecular



La formación de esta insaturación conjugada, similar a la producida en la irradiación del polietileno, determina la estructura final de la molécula del CPV y consecuentemente sus características.

El radical principal de la reacción es $R - \dot{C}H - R$ y su concentración relativa puede determinarse mediante la REE, para estimar posteriormente la concentración de insaturaciones contenidas en la molécula final.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se emplearon películas rígidas de CPV producidas por la compañía Bakelite con las siguientes características proporcionadas por el proveedor:

Tipo VSA 3310, sin plastizar, limpieza 31, brillo 0.3, grueso 0.01 pulgada, con una densidad promedio de 1.38 g/cc.

Estas películas están formadas por 90% de CPV y 10% de acetato de polivinilo, más una pequeña cantidad de estabilizadores que no fue determinada. Se seleccionó este tipo de película por el porcentaje de CPV en su composición y porque las curvas de calibración dosimétricas fueron determinadas previamente⁹. La presencia de acetato de polivinilo y de los estabilizadores no alteran el mecanismo de la reacción principal, aunque se forman diversos productos secundarios.

Las irradiaciones fueron hechas empleando el haz de electrones del acelerador Van de Graaff del Instituto de Física, a energías de:

$$0.6 \pm 0.05 \text{ MeV}$$

$$0.75 \pm 0.01 \text{ "}$$

$$0.85 \pm 0.01 \text{ "}$$

$$1.00 \pm 0.01 \text{ "}$$

La estabilidad del alto voltaje a energías menores de 0.7 MeV es difícil de controlar, a la corriente empleada, debido a una falla en la linealidad del circuito estabilizador del alto voltaje del acelerador.

La corriente del haz empleada en todos los experimentos fue de $10\mu\text{A}$, siendo calibrada en cada exposición mediante una caja de Faraday a un lado de las muestras y empleando la posición fija del barrido del haz (Fig. 1). La determinación de la corriente se realizó con $\pm 0.1\mu\text{A}$ de precisión.

Se empleó una amplitud de barrido del haz de 30cm a una frecuencia de 100 Hz en todos los experimentos, de tal forma que la uniformidad de la dosis en las películas, dentro de los 20cm centrales del barrido, fue de 0.05 Mrad, valor determinado con el indicador dosimétrico celofán azul producido por la compañía Du Pont y empleado rutinariamente para la determinación de esta uniformidad^{10, 11}.

Las películas se cortaron en tiras de 30x7cm, tamaño adecuado para fraccionarlas y realizar las determinaciones necesarias. Se tomaron muestras de la parte central, tal como se indica en la Fig. 2, ya que la uniformidad de la dosis varía

en los extremos debido al cambio de dirección del haz a la frecuencia de barrido empleada y también a la variación del ancho del haz con la distancia a la ventana de salida para cada energía empleada. Esta última variación se estudió previamente¹¹.

Las exposiciones variaron desde 15 segundos hasta 4 minutos y fueron realizadas al aire y temperatura ambiente, colocando las películas sobre un soporte rígido a 6 cm de la ventana de salida del haz del acelerador, de tal modo que se permitió el paso libre del haz después de incidir sobre las películas, para reducir al mínimo el efecto de los rayos X producidos por los electrones a las energías empleadas.

La dosis de cada muestra se determinó por el método sugerido por Draganic¹², empleando un espectrofotómetro Spectronic 20 (Bausch & Lomb) para medir la densidad óptica (DO) a una longitud de onda de 3950 Å. La dosis se midió de una curva de calibración obtenida aplicando la relación

$$D \text{ (Mrad)} = 4.44 \text{ DO} - 0.59$$

determinada por Artandi¹³.

Para medir las dosis con la mayor precisión posible se duplicaron las lecturas, tomando dos partes diferentes de la película irradiada y teniendo cuidado en la manipulación y limpieza de las películas, ya que la presencia de materias orgánicas altera considerablemente la lectura espectrofotométrica. La precisión con que la dosis fue determinada corresponde a una indeterminación de ± 0.1 Mrad.

La fracción de la película destinada a la determinación del VRE recibió un tratamiento térmico durante 30 minutos a $80 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ con el objeto de desarrollar completamente la reacción inducida por la irradiación y tener una muestra estable en sus características, ya que la medida del VRE destruye el material, imposibilitando una segunda lectura. Esta determinación se llevó a cabo empleando un puente probador de dieléctricos construido por la compañía Aislantes Eléctricos, S.A. Se usó el método usual de determinar el voltaje de rompimiento de la muestra colocada entre las placas paralelas del condensador de prueba del puente, elevando el voltaje lentamente para reducir el efecto térmico en la película. Cada lec-

tura tomó al menos 10 minutos. La indeterminación en la medida fue de ± 100 V. El VRE se determinó dividiendo el voltaje de rompimiento entre el grueso de la película, que se comprobó en cada muestra con un micrómetro.

La determinación de la concentración relativa de radicales y el estudio de la curva de resonancia fue realizado con el espectrómetro de resonancia paramagnética Varian, modelo V-4502-15, del Grupo de Estado Sólido del Instituto de Física, operando a una frecuencia de microondas en la banda X en la vecindad de 9.4 GHz con una modulación de campo de 100 kHz. El espectrómetro presenta en la graficadora la primera derivada de la curva de absorción en resonancia. Las medidas fueron hechas a temperatura ambiente, algunas inmediatamente después de la irradiación y otras dentro de períodos de algunas horas para determinar la variación con el tiempo de la concentración de radicales. Los cambios fueron estimados de la altura pico-pico de la primera derivada de la curva.

RESULTADOS

El espectro de REE muestra una línea simple sin estructura que al ser comparada con la señal de DPPH dió una $\Delta g \simeq 0$. Lawton¹⁴ encuentra una estructura hiperfina en muestras de CPV irradiadas y analizadas a -196°C . A temperatura ambiente esta estructura hiperfina se pierde, debido a que los radicales que la producen reaccionan instantaneamente. A -196°C la difusión de los radicales en las cadenas es considerablemente menor. En nuestras medidas la separación entre los picos de la primera derivada fue $\Delta H = 42 \pm 0.3$ gauss, valor ligeramente diferente al encontrado por Roch¹⁵. La determinación de ΔH se realizó empleando el indicador de resonancia magnética nuclear Magnion Modelo G-502.

Parte de la energía absorbida en las películas contribuye a la coloración de las películas, debido a la formación de ácido clohídrico como producto de la reacción. En la tabla 1 se muestra este desarrollo con el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente después de la irradiación.

La figura 3 muestra la variación de la concentración relativa de radicales con la dosis para energías de 0.6, 0.75, 0.85 y 1.0 MeV. La concentración relativa

esta expresada por la altura (h) pico-pico en cm de la derivada de la curva del espectro de REE. En la figura 4 se puede observar que en el intervalo de 0.1 a 1 Mrad, la concentración (C) proporcional a h es lineal con la dosis y es descrita por la relación

$$(C) = 0.62 D \quad D \text{ en Mrad.}$$

que fue obtenida ajustando una línea de mínimos cuadrados a los datos experimentales obtenidos a una energía de 0.85 MeV para la cual se irradiaron películas en intervalos cortos de tiempo correspondientes a dosis relativamente bajas.

Después de 1 Mrad, la concentración tiende a una constante, como puede apreciarse en la figura, resultado que concuerda con el encontrado por Miller¹ en la irradiación de CPV en polvo con electrones de 0.8 MeV

En la figura 5 se muestra el decaimiento de la concentración con el tiempo para dos muestras (dosis de 5.4 y 2.45 Mrad, respectivamente). Después de 200 hrs la concentración es pequeña y se dificulta la determinación por medio del REE. Las otras muestras presentan el mismo decaimiento exponencial. Lawton¹⁴ encuentra un resultado similar almacenando las muestras a -196 °C.

La figura 6 muestra la variación del VRE de las películas con la concentración de radicales. Como puede apreciarse, a medida que la concentración relativa de insaturaciones en la estructura irradiada aumenta, el VRE disminuye considerablemente. Este resultado prueba que la concentración de insaturaciones en la estructura del CPV sujeto a la radiación determina sus características, en este caso una característica eléctrica.

Como resultado inmediato al anterior, la figura 7 presenta la variación del VRE con la dosis para las películas expuestas a electrones de 1 MeV. Para otras energías el resultado es similar, con ligeras variaciones debidas al desarrollo experimental del trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los Sres. Francisco Velázquez, por su asistencia en las irradiaciones y operación del acelerador, y Pío Villalpando (Aislantes Eléctricos S.A.) por su ayuda en las determinaciones eléctricas, así mismo a los Sres. Eduardo Muñoz, Héctor Riveros y Ariel Valladares por sus sugerencias al trabajo.

REFERENCIAS

1. A.A. Miller, *J. Phys. Chem.* **63**, 1755, 1959.
2. A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems," Interscience, New York, 1962.
3. A. Chapiro, "Atomic Radiation and Polymers," Pergamon Press, New York, 1960.
4. F.A. Bovey, "The effects of ionizing radiation on Natural and Synthetic High Polymers," Interscience, New York, 1958.
5. M.G. Ormerod, *Advan. Nucl. Sci. Technol.* **2**, 107, 1964.
6. K. Hukuda, et al, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 1643, 1959.
7. D.E. Winkler, *J. Polymer Sci.* **35**, 3, 1959.
8. C. Wippler, *Nucleonics*, **18**, 8, 68, 1960.
9. J. Reyes Luján, Tesis, Fac. Ciencias, UNAM, p. 105, 1965.
10. E.J. Henley, *Nucleonics*, **12**, 9, 62, 1954.
11. J. Reyes Luján, *ibid*, p. 62, 1965.
12. I.G. Draganic, et al, Laboratory manual for some high level chemical dosimeters, *Risø* **22**, 1961.
13. C. Artandi and A.A. Stonehill, Accelerator Conference, HVEC, oct. 1958.
14. E.J. Lawton and J.S. Balditt, *J. Phys. Chem.* **65**, 815, 1961.
15. J. Roch, *Ann. Phys. (France)* **5**, 9, 1401, 1960.

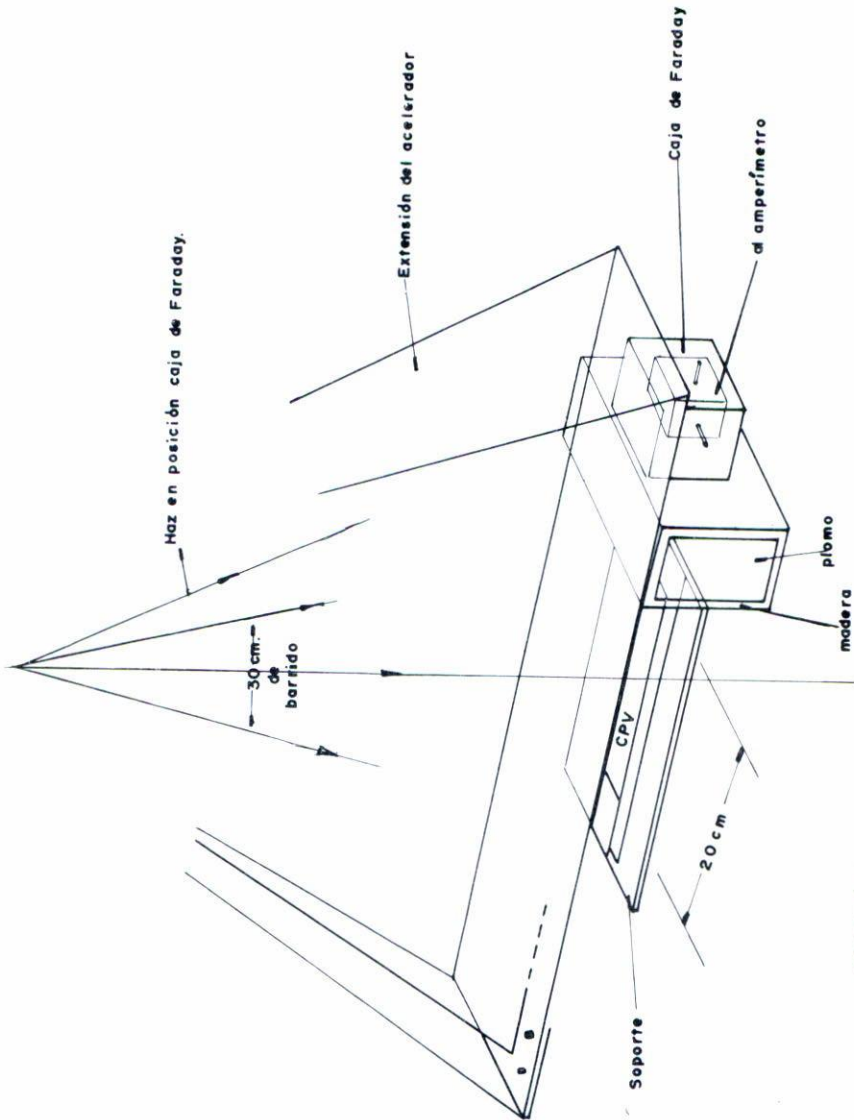


FIGURA 1

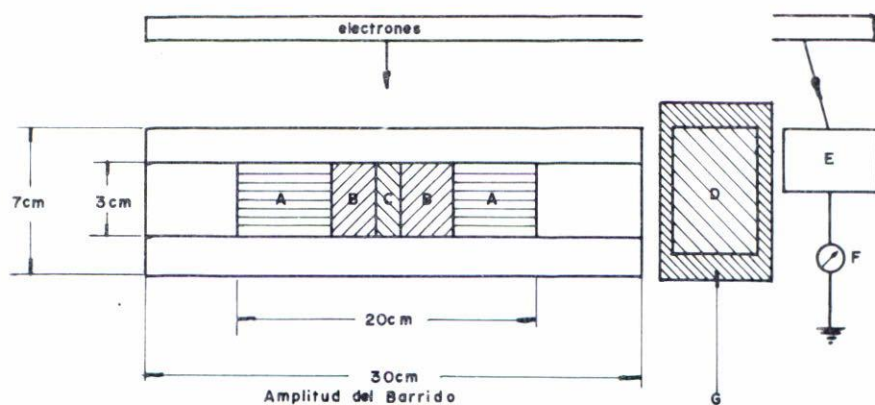
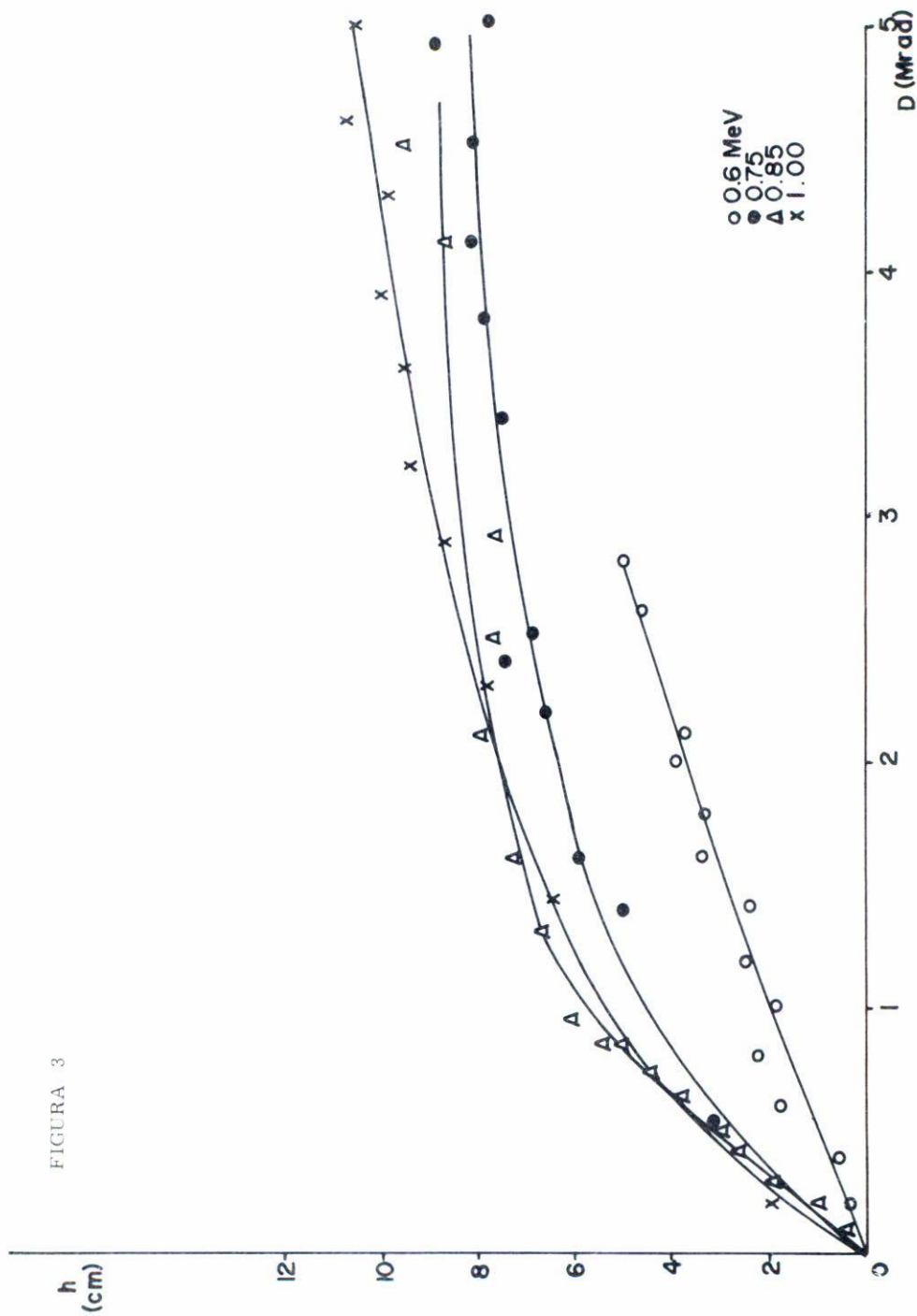


FIGURA 2

- A muestras para rompimiento eléctrico
- B muestras para dosimetría
- C muestras para R. E. E.
- D plomo para reducir el efecto de los rayos X sobre la película cuando el haz se colecta en la caja de Faraday
- E caja de Faraday
- F amperímetro
- G blindaje de madera (grosso 2 cm)

FIGURA 3



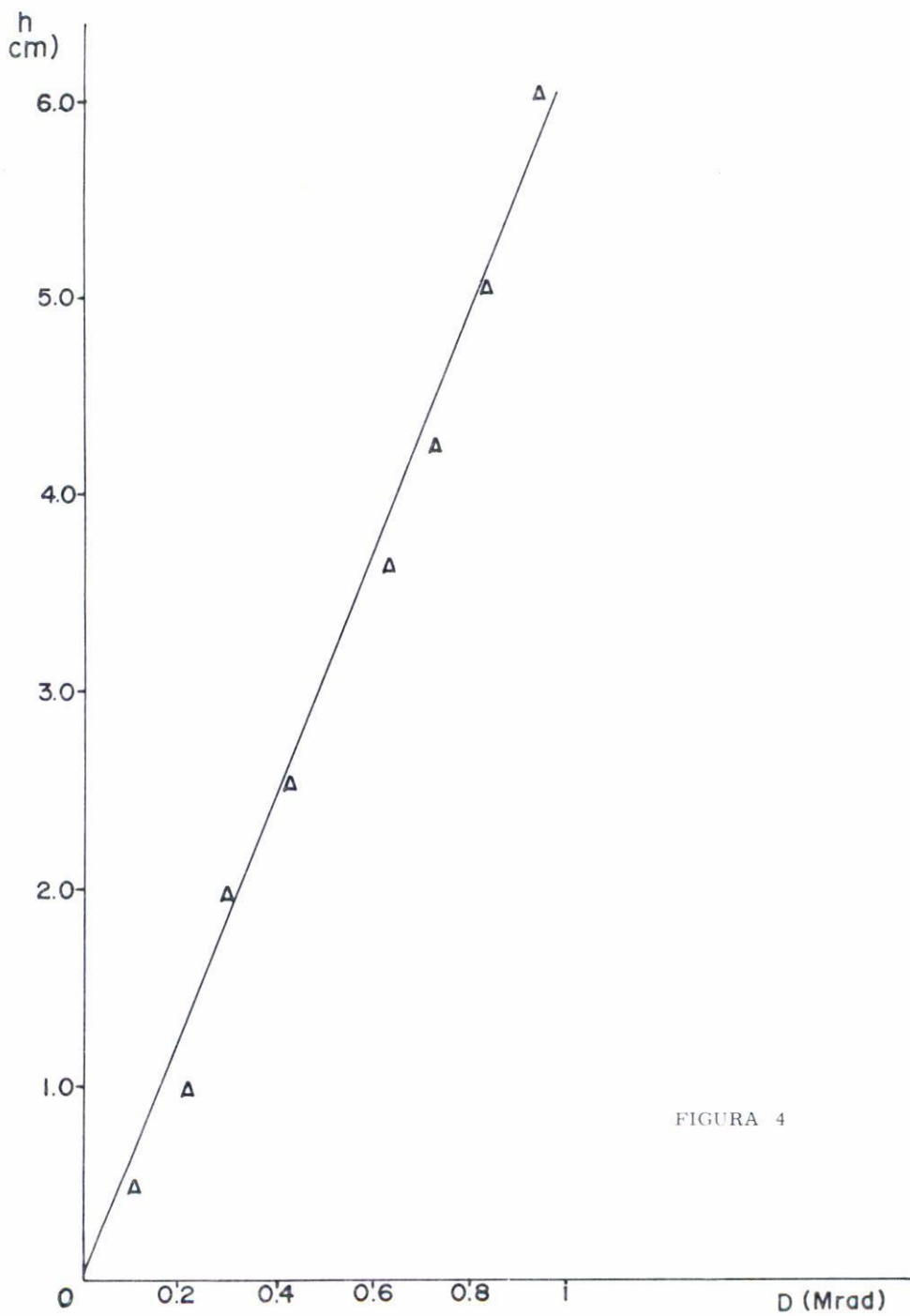
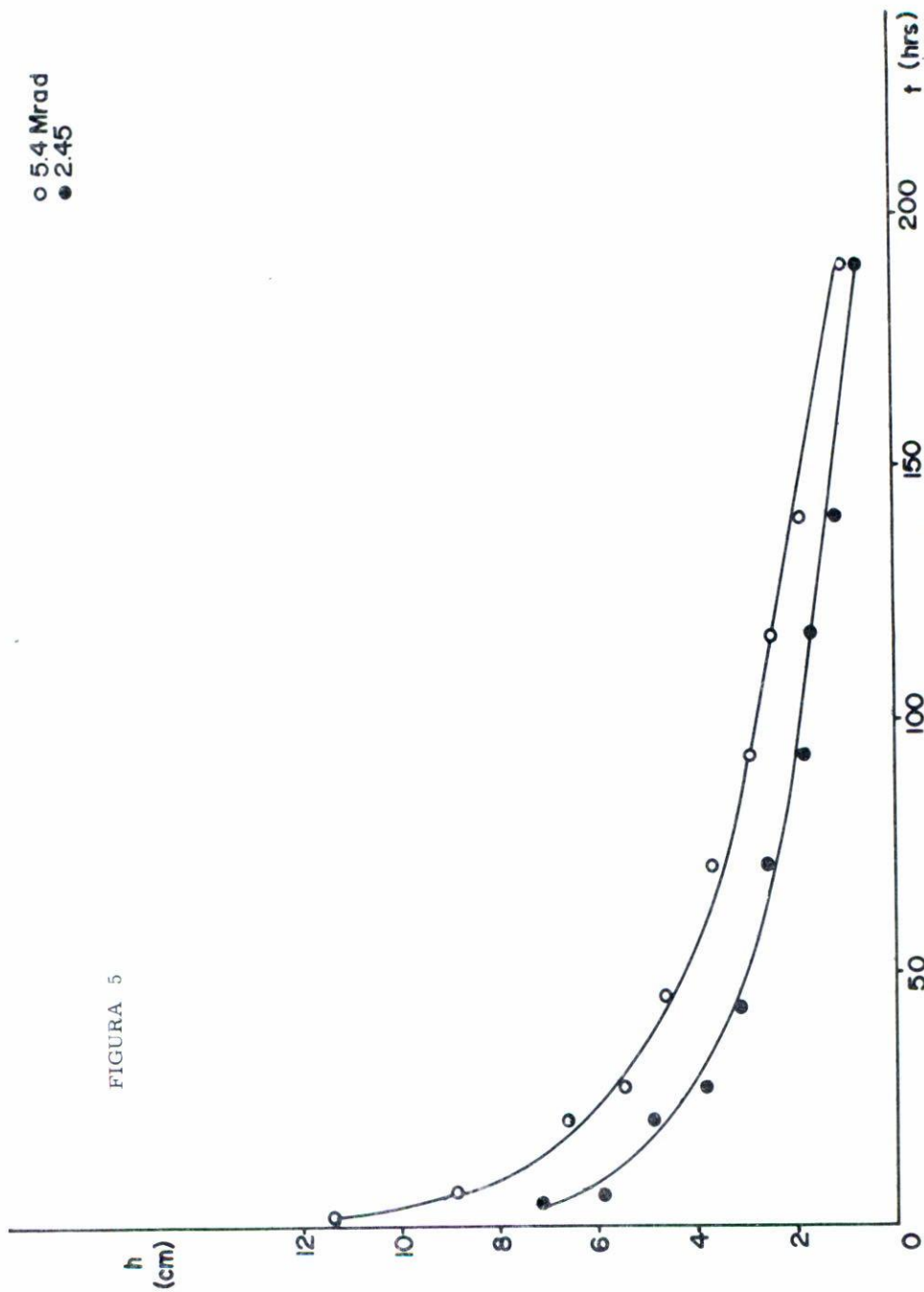


FIGURA 4

○ 5.4 Mrad
● 2.45

FIGURA 5



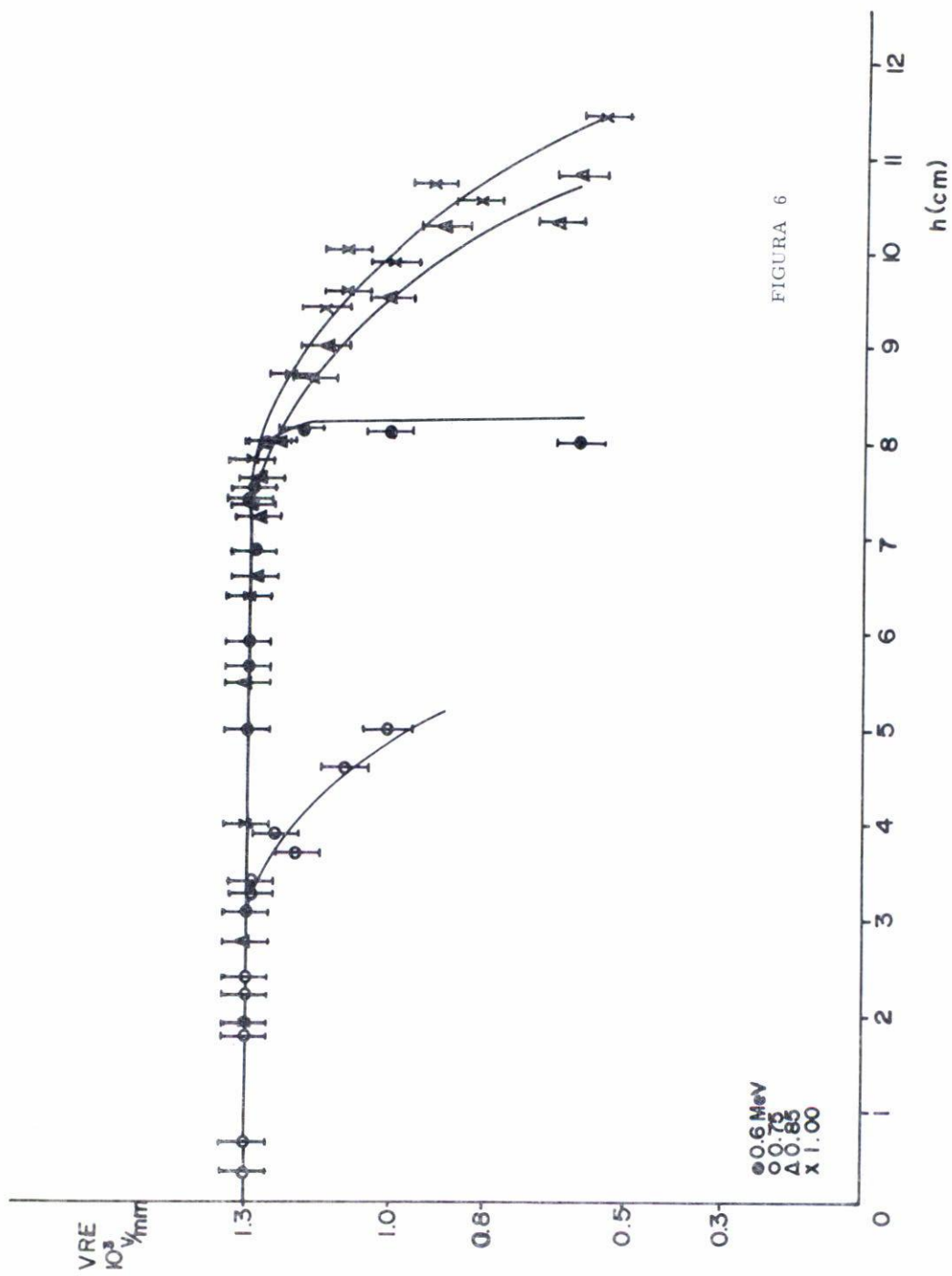


FIGURA 6

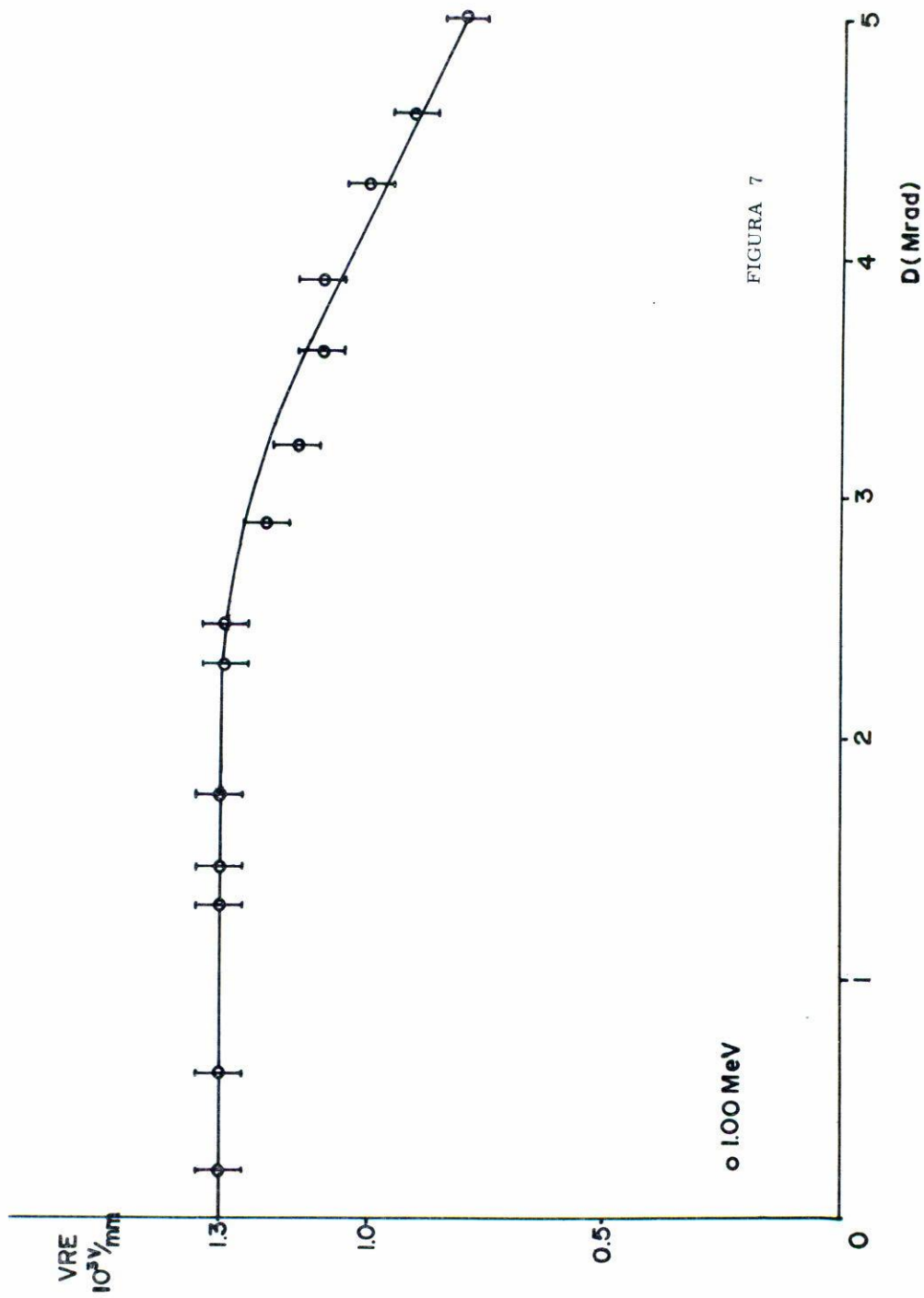


FIGURA 7

