



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

IRRADIACIÓN CON ELECTRONES:  
CARACTERIZACIÓN DOSIMÉTRICA DEL HAZ Y SU  
APLICACIÓN EN LA MODIFICACIÓN DE  
PELÍCULAS DE POLIURETANO COMERCIAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

JOSÉ ELÍAS ANGULO CERVERA



DIRECTOR DE TESIS:  
M. EN C. ESBAIDE ADEM CHAHIN

Ciudad Universitaria, México D.F.

2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## *Agradecimientos*

Quiero agradecer a la Maestra Esbaide Adem Chahin quien me inicio en el camino de la investigación científica e hizo posible la realización de esta tesis

Al Doctor Ángel Marcos Fernández que no dudo en dedicar del poco tiempo que pasaba en México para explicarme todo aquello que se me ocurriera preguntar y quien además fue imprescindible en la obtención de resultados.

A la Doctora Alejandra Ortega Aramburu tanto por el apoyo técnico en la obtención de resultados como por el tiempo que dedico a revisar y comentar esta tesis como mi sinodal.

A la Doctora María del Pilar Carreón Castro que siempre encontró espacio en su apretada agenda para brindarme su conocimiento y ayuda en todo lo que estuvo a su alcance.

A los técnicos Margarito Vázquez y Jesús Galindo que me ofrecieron su ayuda durante todo el desarrollo de este trabajo y mantuvieron el acelerador funcionando en las mejores condiciones para irradiar las muestras.

Al Doctor Jorge E. Rickards y la Maestra Patricia R. Avilés al aceptar ser mis sinodales, cuyos comentarios y tiempo dedicado a esta tesis fueron muy valiosos para mí

A la DGAPA cuyo apoyo económico mediante el proyecto DGAPA-PAPIIT IN111112 me permitió realizar esta tesis.

Finalmente pero no por eso menos importante, a la Universidad Nacional Autónoma de México, que se convirtió en mi segundo hogar.

## *D e d i c a t o r i a s*

A mi Mamá, esa mujer incansable que me crio y que quiero tanto. A mi abuela, que por más enojada que este jamás me ha dejado de apoyar. A Tate que desde niño me ha cuidado y jamás lo ha dejado de hacer. A mis tíos que siempre me han mostrado su cariño. A mi abuelo, que aunque casi no nos vemos sé que está ahí cuando lo necesite. A Mayra que me ha apoyado y empujado a ser mejor en todo. A la Maestra Esbaide cuya guía y consejo se han vuelto  
invaluables.

Aquel buen maestro cuya plática me hizo continuar cuando estaba a punto de desistir.

<b>GLOSARIO</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	<b>8</b>
<b>I GENERALIDADES</b>	<b>9</b>
<b>I.I RADIACIÓN IONIZANTE Y SU INTERACCIÓN CON LA MATERIA</b>	<b>10</b>
<b>I.II INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON MATERIA</b>	<b>20</b>
<b>I.III DOSIMETRÍA</b>	<b>24</b>
<b>I.IV LOS POLIMEROS</b>	<b>28</b>
<b>I.V EL ACCELERADOR VAN DE GRAFF</b>	<b>35</b>
<b>II DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>42</b>
<b>II.I RESUMEN</b>	<b>43</b>
<b>II.II DOSIMETRÍA</b>	<b>45</b>
<b>II.III DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LA IRRADIACIÓN DEL PU</b>	<b>57</b>
<b>III RESULTADOS Y ANALISIS</b>	<b>63</b>
<b>III.I RESUMEN</b>	<b>64</b>
<b>III.II RESULTADOS DE DOSIMETRÍA</b>	<b>65</b>
<b>III.III ANÁLISIS DE RESULTADOS EN DOSIMETRÍA</b>	<b>68</b>
<b>III.IV RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>69</b>
<b>III.V CONCLUSIONES</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>87</b>

## *G l o s a r i o*

Bremsstrahlung	Radiación electromagnética producida por la desaceleración de una partícula cargada
Crosslinking	Véase entrecruzamiento
Degradación	Proceso químico en el que se rompen los enlaces de cadenas poliméricas
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Técnica de análisis térmico)
Entrecruzamiento	Proceso químico en el que se enlazan cadenas poliméricas
Escisión	Véase Degradación
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier (Técnica de análisis para grupos funcionales)
Gel	Porción insoluble de un polímero
ICN	Instituto de Ciencias Nucleares
ICTP	Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
IF	Instituto de Física (También IFUNAM)
Ionización	Fenómeno que consiste en arrancar electrones de un átomo o molécula
kGy	Unidad para medir Dosis de energía absorbida debido a radiación ionizante

LET	Transferencia Lineal de Energía
PTR	Película de Tinte Radiocrómico
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de Vinilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Sol	Porción soluble de un polímero
$T_g$	Temperatura a la que ocurre fusión (Transición de fase de primer orden)
TGA	Análisis Termogravimétrico
$T_m$	Temperatura a la que ocurre la transición vítrea (Transición de fase de segundo orden)

## *Introducción*

La irradiación de materiales con radiación ionizante ha sido tema de estudio tanto a nivel académico como a nivel industrial, su uso va desde cosas como preservación, desinfestación y descontaminación de alimentos hasta la creación de nuevos materiales mediante la implantación de iones. Uno de los principales efectos de la radiación ionizante es la producción de radicales libres en el material en el que incide, dichos radicales interactúan con los átomos y moléculas del material produciendo cambios en sus propiedades a niveles micro y macroscópico.

En la literatura se han encontrado estudios similares al de esta tesis, aunque en general con dosis menores, que estudian los cambios macroscópicos producidos en PU mediante radiación ionizante, ya sea mediante un haz de electrones o por radiación de gammas.

Entre las investigaciones que se han hecho de irradiación de PU, tenemos que Murray et. al. (2) encontraron que ocurre entrecruzamiento al irradiar con electrones a una dosis de 200 kGy así como un aumento en segregación de fases; J. Kim, H. Im, et. al (3) reportaron haber encontrado mayor resistencia tensil y menor razón de *hinchamiento* en comparación con el PU no irradiado; Nouh y Abutalib (4) compararon el efecto de la irradiación con gammas y electrones mediante el cambio de la coloración que la radiación inducía, el estudio se hizo por medio de estudios de índice de refracción y espectroscopía; para ambos tipos de radiación hallaron que existe cambio de coloración en el PU con respecto al no irradiado y que la respuesta es mayor con electrones que con gammas; Abd El, et. al. (5) investigaron el cambio en las propiedades eléctricas del PU, reportando que debido a mecanismos de degradación, la conductividad eléctrica del PU irradiado aumenta, y que en el rango de entre 200 y 300 kGy se reduce la cristalinidad y causa fracturas de la red, lo que

provoca centros de dispersión y barreras de energía para el flujo de corriente eléctrica: sus estudios de TGA muestran degradación y un cambio en su comportamiento de fundición; Desgarding, Barthe, et. al. (6) mediante DBS investigaron la degradación inducida por EB de 200 keV, ellos reportan entrecruzamiento, el cual aumenta si la energía de los electrones aumenta; Guignot, Betz, et. al. (7) indujeron degradación mediante EB con dosis entre los 25 y 1000 kGy en un PU Tecoflex de uso médico, encontrando escisión de cadenas tanto en el segmento blando como en el segmento duro así como un aumento en el entrecruzamiento con el aumento de la dosis de irradiación.

Este trabajo de tesis es parte del proyecto de investigación DGAPA-PAPIIT IN11112 titulado “EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA IRRADIACIÓN CON ELECTRONES DEL POLIURETANO” en el cual colaboran el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) y el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del CSIC en España y con el apoyo técnico del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM. Los resultados de este trabajo fueron comparados con los reportados en la literatura y nuevos resultados son reportados, estos mayormente debidos a las altas dosis de irradiación.

## *Objetivos e Hipótesis*

### OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es estudiar las modificaciones producidas en un Poliuretano (PU) comercial mediante su exposición controlada a un haz de electrones de 1.3 MeV de energía y 6  $\mu$ A de corriente generado en un acelerador Van de Graaff. Previamente se realizó un estudio análogo con poliamida-6 (1) donde se encontró que existen efectos tanto de escisión como de entrecruzamiento relacionado con la dosis suministrada al polímero, lo que nos motiva a investigar si los efectos en el PU son análogos para dosis de irradiación altas.

### HIPÓTESIS

La radiación ionizante en polímeros produce de manera simultánea degradación y entrecruzamiento, sin embargo, en la literatura se reporta que el PU tiene una alta resistencia a la radiación ionizante hasta dosis de 200 kGy (1-7). Esperamos encontrar que a dosis mucho más altas (de hasta 4000 kGy) los efectos de la radiación en el PU sean ya importantes, pudiéndolos detectar mediante cambios tanto en sus propiedades térmicas como mecánicas.

# I. GENERALIDADES

## ***I.1 RADIACIÓN IONIZANTE Y SU INTERACCIÓN CON LA MATERIA***

**E**l estudio de las radiaciones es relativamente nuevo, su descubrimiento se remonta a finales del siglo XIX y su desarrollo teórico apenas al siglo pasado, pese a esto, el conocimiento acerca de las radiaciones es ya muy sólido y ha permitido el desarrollo de tecnología tal que su uso actual es cotidiano. Los mecanismos básicos con los cuales la radiación intercambia energía con el átomo son *ionización*, excitación, captura, dispersión y desplazamiento nuclear (8), los cuales dependen del tipo de radiación, la energía que tiene y el material en el que se deposita. Así, la radiación se puede dividir en dos grandes grupos: la radiación no ionizante y la *radiación ionizante*. En la primera categoría se encuentran, por ejemplo, los fotones de frecuencias bajas (de UV para abajo), los neutrones térmicos, o cualquier tipo de radiación que como máximo puedan excitar. En la segunda categoría se encuentran fotones de alta energía (rayos X y gamma), partículas alfa, beta, protones, neutrones y muchas otras partículas que son producidas en aceleradores de altas energías o que están presentes en la radiación cósmica.

La *ionización* consiste en liberar un electrón de su órbita atómica debido a la energía depositada por la radiación, esto produce un electrón libre y un ion positivo, es decir un átomo que ya no es neutro sino que tiene carga, los cuales por si mismos pueden o no producir ionización secundaria.

La ionización producida por partículas sin carga es indirecta pues, al no poseer carga, fotones, neutrones y cualquier otro tipo de radiación eléctricamente neutra interactúan débilmente con la materia, así, esta interacción produce partículas cargadas que son las que finalmente ionizan la materia. Los procesos más importantes que ocurren antes de la ionización en fotones son efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares; en neutrones son, por ejemplo, colisiones con los núcleos atómicos, los cuales liberan un protón de

alta energía. Los procesos nucleares están fuera de los intereses de este trabajo por lo que solo expondré brevemente los procesos importantes de los fotones.

### 1) Efecto fotoeléctrico

Este efecto se da principalmente cuando fotones de baja energía inciden en un material y es el efecto predominante en estas interacciones. El fotón incidente cede toda su energía al electrón que se encuentra la capa más superficial (el menos ligado) del átomo, la energía del fotón se gasta en romper el enlace con su átomo y en adquirir energía cinética por lo que este efecto solo se produce si el fotón incidente tiene la suficiente energía para vencer la energía de amarre y este adquiera energía cinética. La energía cinética ( $T$ ) del electrón está dada por la energía del fotón ( $h\nu$ ) menos la energía necesaria para romper el amarre con el átomo ( $E_b$ ).

El esquema de este efecto se muestra a continuación: un fotón de energía  $h\nu$  golpea a un electrón con energía de amarre  $E_b$ , al cual le transfiere toda su energía y el fotón desaparece. El electrón es emitido a un cierto ángulo  $\theta$  con una energía  $T=h\nu-E_b$ .

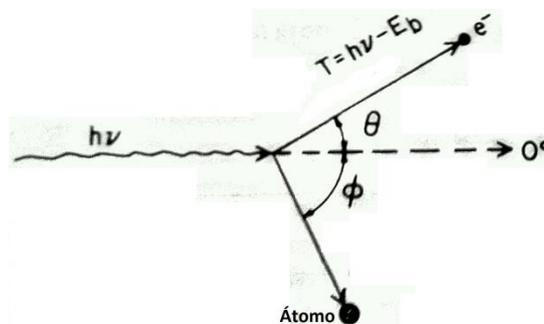


Figura 1

Fotón incidiendo sobre un electrón provoca el efecto fotoeléctrico

Cuándo los fotones comienzan a ser de energías más altas entonces surge otro fenómeno, la dispersión Compton.

### 2) Efecto Compton

En el efecto fotoeléctrico los fotones incidentes se desvanecen al entregar su energía totalmente al electrón, en el efecto Compton el electrón solo absorbe

una parte de la energía del fotón, dando lugar a emisión electrónica y dispersión del fotón incidente.

Cuándo un fotón de energía  $h\nu$  y momento  $h\nu/c$  chocan con un electrón en reposo (con respecto a un observador arbitrario) le transfiere energía y el electrón es emitido con un ángulo  $\theta$  y el fotón es dispersado a un ángulo  $\phi$  y una nueva energía (menor)  $h\nu'$  y momento  $h\nu'/c$  y los principios de conservación requieren que  $T=h\nu-h\nu'$ . Este proceso se muestra en el siguiente diagrama:

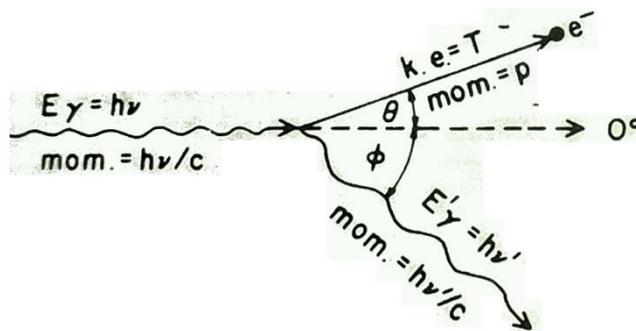


Figura 2

Fotón incide en un electrón y genera dispersión Compton

Las ecuaciones más importantes de la interacción Compton son las siguientes (9):

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + (h\nu/m_0c^2)(1 - \cos \phi)}$$

$$T = h\nu - h\nu'$$

$$\cot \theta = \left(1 + (h\nu/m_0c^2)\right) * \tan \frac{\phi}{2}$$

### 3) Producción de pares

Este fenómeno solo ocurre en campos de fuerza colombianos, casi siempre cerca del núcleo atómico y consiste en un proceso de aniquilación y emisión.

Cuando un fotón con suficiente energía pasa cerca de un núcleo atómico este decae en un par electrón-positrón el cual adquiere la energía del fotón, por lo que es necesario que la energía del fotón sea al menos igual a la de ambas masas en reposo. La energía cedida al núcleo es despreciable y por conservación tenemos que (9):

$$h\nu = 2m_0c^2 + T^- + T^+$$

donde  $T^-$  y  $T^+$  son las energías cinéticas del electrón y el positrón respectivamente, las cuales no necesariamente son iguales. El promedio de estas está dado por (8):

$$\bar{T} = \frac{h\nu - 2m_0c^2}{2}$$

y el ángulo de dispersión promedio con respecto a la dirección del fotón original es:

$$\bar{\theta} = \frac{m_0c^2}{\bar{T}}$$

Donde  $\bar{\theta}$  es el ángulo de dispersión promedio y  $m_0c^2$  tiene un valor de 0.511 MeV

Éste efecto es también producido, aunque en menor medida, en las vecindades de un electrón (electrón huésped) debido al campo eléctrico de este y es también conocido como producción de triplete. En este caso, la energía del fotón es cedida tanto al par creado como al electrón huésped y el principio de conservación queda como:

$$h\nu = 2m_0c^2 + T^- + T^+ + T^h$$

con  $T^h$  la energía cinética del electrón huésped.

Y la energía cinética promedio queda como

$$\bar{T} = \frac{h\nu - 2m_0c^2}{3}$$

Nótese que este efecto no puede producirse para fotones con energías menores a 1.02 MeV, pasando este umbral la probabilidad que este fenómeno ocurra está regido por su sección eficaz, la cual es casi proporcional al número atómico del material bombardeado.

#### 4) Sección eficaz

La sección eficaz es, en resumen, el área efectiva que rige la probabilidad de que un evento (dispersión, ionización, reacciones nucleares,...) ocurra. Para calcular la sección eficaz (también llamada sección transversal o sección diferencial, entre otros) se considera una película delgada de materia con una densidad  $n_\alpha$  de centros de interacción, que será bombardeada por un número grande de proyectiles ( $N_{inc}$ ). Una porción de estos interactuará con el blanco ( $N_{int}$ ). Si se tiene un detector que abarca un ángulo sólido  $\Omega$ , entonces la tasa  $N_{inc}/N_{int}$  es proporcional a  $\Omega$  y a la probabilidad de que un centro de interacción en el material produzca una interacción en la dirección  $\theta_1$  se le denomina  $\sigma(\theta_1)$ , Así, la sección eficaz es (10):

$$\frac{N_{int}}{N_{inc}} = \sigma(\theta_1)n_\alpha\Omega$$

#### 5) Dosis Absorbida

La dosis absorbida (D) mide la cantidad de radiación ionizante recibida por un material y se representa como:

$$D = \frac{\Delta E_D}{\Delta m}$$

Donde  $\Delta E_D$  es la energía depositada por la radiación ionizante y  $\Delta m$  es la masa de un elemento de volumen del material irradiado.

## 6) Flujo

El flujo es la cantidad de radiación que pasa por una superficie de área de la sección cruzada de una esfera  $\Delta a$ , si consideramos la radiación como partículas, es entonces la cantidad de partículas que pasan por dicha superficie:

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta a}$$

El espectro de flujo  $\phi(E)$  se define como

$$\phi(E) = \frac{\Delta n(E) dE}{\Delta a}$$

donde  $\Delta n(E) dE$  es el número de partículas con energías entre  $E$  y  $E + dE$  entrando en  $\Delta a$ . Esta definición se podría extender a una distribución radial sin embargo sale de las necesidades de esta tesis.

## 7) LET

La *transferencia lineal de energía* (**LET** por sus siglas en inglés) o *poder de frenado de colisión lineal restringido* ( $L_\Delta$ ) de partículas cargadas está definida como el cociente de  $dE$  con  $dl$ , siendo  $dl$  la distancia que atraviesa la partícula en el material y  $dE$  la pérdida de energía promedio debida a colisiones con una transferencia de energía menor a una  $\Delta$  particular:

$$L_\Delta = \left(\frac{dE}{dl}\right)_\Delta$$

Por ejemplo, si  $\Delta=1000$  entonces  $L_{1000}$  hace referencia a la transferencia de energía de 1000eV (1keV). Esta definición solo abarca las partículas cargadas que inciden sobre el material pero no los electrones secundarios, también conocidos como rayos delta, que generan en su paso a través del material.

## 8) Rayos delta (electrones secundarios)

Las partículas cargadas que pasan a través del material, como ya vimos, excitan o ionizan dicho material. Cuando esto ocurre pueden suceder dos cosas, la primera es que ocurra una excitación o ionización localizada en el camino de la partícula cargada; la segunda, que es provocada por una mayor transferencia de energía, provoca la expulsión de un electrón ligado a algún átomo del material, el cual podría llegar a provocar a su vez otras excitaciones o ionizaciones.

En la mayoría de los casos la energía transferida a los electrones secundarios es tan pequeña que no tiene gran influencia sobre el cálculo de LET, así, este y el poder de frenado son el mismo. En ciertos casos, la energía es suficiente para que estos electrones secundarios formen una traza, conocida como rayo delta, en cuyo caso LET y poder de frenado no son equivalentes.

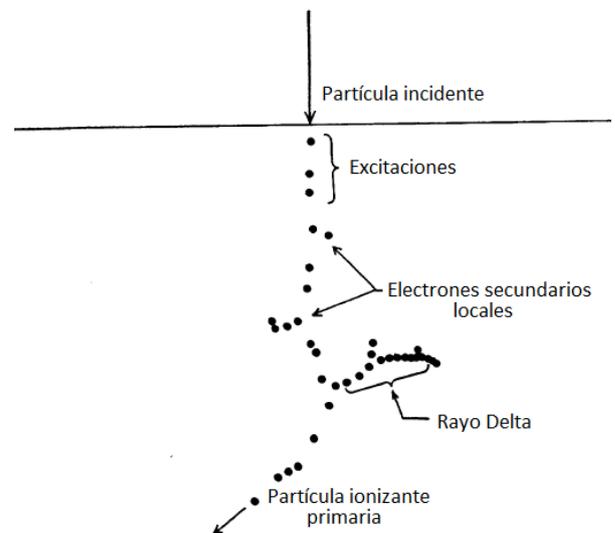


Figura 3  
Interacciones de una partícula ionizante en la materia

Los rayos delta se encuentran a un ángulo del camino de la partícula ionizante que provoco al primer electrón secundario, el cuál es:

$$\theta_{\delta} = \cos^{-1} \sqrt{\frac{Q (m_0 + M_0)^2}{E 4m_0 M_0}}$$

Donde  $M_0$  es la masa de la partícula ionizante y  $E$  su energía,  $m_0$  la masa de la partícula golpeada y  $Q$  la energía transferida.

### 9) Distribución LET

El valor de  $L$  depende de la energía de la partícula ionizante, por lo que su valor cambia conforme la partícula pierde energía en su paso por el absorbedor. La distribución de  $L$  se puede expresar en dos formas: la longitud de camino  $t(L)$  y la distribución de dosis absorbida  $d(L)$  las cuales son equivalentes:

$$d(L) = \frac{L t(L)}{\bar{L}_T}$$

Normalizadas y cuyas formas integrales están dadas como:

$$T(L) = \int_0^L t(L) dL, \quad y$$

$$D(L) = \int_0^L d(L) dL \quad .$$

Así el LET promedio asociada a la distribución de longitud de camino es:

$$\bar{L}_T = \int_0^\infty t(L) L dL$$

Y el promedio asociado con la distribución de absorción de dosis es:

$$\bar{L}_D = \int_0^\infty d(L) L dL$$

### 10) Distribución de Dosis absorbida en LET

El espectro de fluencia puede ser calculado por medio de la aproximación de frenado continuo (CSDA) que asume una pérdida de energía continua de las partículas cargadas a través de su paso por el absorbedor en concordancia con LET ignorando los efectos de naturaleza discreta provocados por los rayos delta.

En condiciones de radiación uniforme el espectro de flujo  $\phi(E)$  es:

$$\phi(E) = \frac{1}{L_\infty} \int_E^\infty n(E_0) dE_0$$

Que en función de  $L_\infty$  puede verse como:

$$\phi_\infty(L) = \phi(E) \left( \frac{dL_\infty}{dE} \right)^{-1}$$

Así, las distribuciones de dosis absorbida en términos de la energía cinética ( $\mathbf{d}_\infty(E)$ ) y de LET ( $\mathbf{d}_\infty(L)$ ) resultan ser:

$$\mathbf{d}_\infty(E) = L_\infty \phi(E) / \rho D$$

$$\mathbf{d}_\infty(L) = L_\infty \phi_\infty(L) / \rho D$$

Dónde la dosis absorbida es:

$$D = \frac{1}{\rho} \int_0^\infty L_\infty \phi(E) dE.$$

### 11) Poder de frenado másico por colisión

El poder de frenado másico por colisión en un medio con número atómico  $Z$  para una partícula cargada con energía  $E$ , es el LET dividido por la densidad del medio  $\rho$ (13):

$$\frac{L_\Delta}{\rho} = \left( \frac{dE}{\rho dl} \right)_\Delta$$

Y tiene dos términos, uno para las colisiones suaves y otro para las colisiones duras.

Las colisiones suaves son modeladas por la fórmula de Bethe, la cual es una aproximación que asume que la velocidad  $v$  de la partícula cargada es mucho mayor que la velocidad  $u$  de los electrones atómicos en el material siendo válida cuando  $(\frac{u}{v})^2 \sim (\frac{Z}{137\beta})^2 \ll 1$  siendo  $\beta$  la velocidad relativista  $v/c$ .

La fórmula de Bethe para colisiones suaves es (13):

$$\frac{L_{\Delta}}{\rho} = \frac{2Cm_0c^2z^2}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{2m_0c^2\beta^2}{I^2(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 \right]$$

Donde  $C=0.150 (Z/A)$ ,  $m_0c^2$  es la masa en reposo del electrón,  $I$  el potencial de ionización medio del material y  $z$  la carga de la partícula ionizante.

El término para colisiones duras se suma al término de colisiones suaves y es distinto para partículas pesadas que para ligeras y depende de la carga de estas. El término para electrones se trata en el siguiente capítulo.

## ***I. II INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON MATERIA***

Como se vio en el capítulo anterior, la radiación ionizante interactúa mayoritariamente con la materia por medio de colisiones, ya sean elásticas o inelásticas, así como emisión secundaria de radiación electromagnética (radiación bremsstrahlung). Sin embargo solo las colisiones inelásticas son las únicas que provocan excitación e ionización en el material siendo así la más importante en términos de modificación del material irradiado. Los electrones secundarios producidos ya sea por colisiones o radiación bremsstrahlung interactúan de igual forma que los electrones primarios aunque estos son casi siempre de menor energía que los electrones primarios.

### **1) Colisiones**

Las colisiones elásticas ocurren cuando un electrón es dispersado en el material por el campo electrostático de un núcleo sin que exista transferencia de energía. Con este tipo de colisión el electrón podría experimentar de nuevo colisiones elásticas, sobre todo si los electrones son de baja energía y/o el material es de un número atómico  $Z$  muy grande, sin perder nunca energía. Sin embargo los materiales no solo poseen núcleos atómicos sino que existen electrones ligados a estos con los que los electrones incidentes también colisionan, cuando esto ocurre se genera una colisión inelástica.

Una colisión inelástica (o dispersión inelástica) sucede cuando el electrón entra en el campo electrostático de un electrón atómico del material irradiado cediéndole a este parte de su energía por lo que el electrón incidente pierde energía y por tanto velocidad. El poder de frenado de un material para electrones depende de esta pérdida de energía por colisiones inelásticas y al ser función de la velocidad cambia con cada colisión de este tipo.

Como vimos en el capítulo anterior, para un material de densidad  $\rho$ , el poder de frenado (LET) está relacionado con el poder de frenado por colisiones de masa  $(S/\rho)_{col}$  como(13):

$$\left(\frac{S}{\rho}\right)_{col} = -\left(\frac{dE}{dl}\right)_{col} \times \frac{1}{\rho}$$

El poder de frenado depende, además de la energía, del número atómico del material irradiado y deben ser también considerados los otros mecanismos de interacción. El alcance de los electrones es también una medida de que tanto penetra un electrón en un material y existen muchas fórmulas empíricas para diversos tipos de materiales, la mayoría aproximando a cero el cambio de velocidad en los electrones con cada colisión.

## 2) Poder másico de frenado por colisión

Para los electrones y positrones el poder de frenado másico por colisión está conformado por la fórmula de Bethe para colisiones suaves más el término de colisiones duras:

$$\frac{L_{\Delta}}{\rho} + \left(\frac{dE}{\rho dl}\right)_{dur} = \frac{L_{\Delta}}{\rho} + k \left\{ \ln \left[ \frac{\tau^2(\tau + 2)}{2(I/m_0c^2)^2} \right] + F^{\pm}(\tau) - \delta - \frac{2C}{Z} \right\}$$

Donde  $k = \frac{2Cm_0c^2z^2}{\beta^2}$  y  $\tau = \frac{E}{m_0c^2}$ . Para positrones se aplica el término  $F^+$  electrones se aplica el término  $F^-$ , el cuál es:

$$F^-(\tau) \equiv 1 - \beta^2 + \left[ \frac{\frac{\tau^2}{8} - (2\tau + 1) \ln 2}{(\tau + 1)^2} \right]$$

y  $\delta$  es un término de corrección por el efecto de densidad que depende del material frenador.

### 3) Producción de radiación Bremsstrahlung (Rayos X)

Cuando una partícula cargada pasa a gran velocidad cerca de un núcleo atómico es desacelerada convirtiendo la energía perdida en radiación electromagnética conocida como *Bremsstrahlung*, la cual está en el rango de Rayos X.

La energía transferida a los rayos X es proporcional a  $(13) z^2 Z^2 / m^2$ , por lo que entre más ligera sea la partícula y mayor el número atómico del material frenador mayor será la energía del fotón emitido, es por esto que la radiación bremsstrahlung es predominante en radiación con electrones pues su masa es muy pequeña.

Para electrones con energías menores a 100 keV la radiación bremsstrahlung es despreciable, no obstante, la energía aumenta velozmente tomando importancia ya en el rango de los MeV. Este tipo de radiación casi nunca influye de manera importante a cambios en el material frenador, y aunque no produce excitación ni ionización significantes puede producir ionización en materia que se encuentre a cierta distancia del material frenador lo cual es importante en términos de seguridad radiológica o si se está investigando materiales que se colocan en la cercanía de materiales con un alto Z que pueda generar radiación bremsstrahlung de energías considerables.

La tasa de producción bremsstrahlung esta expresada en el poder másico de frenado por radiación:

$$\left(\frac{dE}{\rho dl}\right)_r = \sigma_0 \frac{N_A Z^2}{A} (E + m_0 c^2) \bar{B}_r \quad \text{MeV} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

donde la constante  $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right)^2 = 5.8 \times 10^{-28} \frac{\text{cm}^2}{\text{átomo}}$ ,  $N_A$  el número de Avogadro y  $\bar{B}_r$  una función adimensional que varía lentamente, la cual depende de Z y E, tiene valores de aproximadamente 16/3 para  $E \ll 0.5$  MeV, aproximadamente 6 para 1 MeV, 12 para 10 MeV y 15 para 100 MeV.

La razón de pérdida de energía por radiación con la de pérdida por colisiones es aproximadamente:

$$\frac{\left(\frac{dE}{dl}\right)_{col}}{\left(\frac{dE}{dl}\right)_{rad}} = \frac{EZ}{800}$$

Así, la pérdida de energía por colisiones y por radiación es la misma cuando el material frenador es plomo, aunque esto es aproximado y ocurren algo similar incluso en materiales como carbón.

### ***I. III DOSIMETRIA***

La dosimetría es el estudio de la cantidad de energía transferida por radiación ionizante a un material, es decir, la cantidad de energía que absorbe un material debido a radiación ionizante.

Cualquier material o dispositivo que sufra un cambio de cualquier naturaleza, mientras este pueda ser medido con reproducibilidad, debido a su exposición a la radiación ionizante puede ser considerado un dosímetro

#### **1) Dosis absorbida**

La dosis absorbida, también llamada llanamente dosis (D) es la cantidad de energía transferida por radiación ionizante a un material por unidad de masa de dicho material(12):

$$D = \frac{dE}{dm}$$

Tradicionalmente la unidad utilizada para medir dosis era el rad, el cuál equivalía a 0.1 Joule de radiación ionizante por kilogramo de materia (1 rad = 0.01 J/kg). Sin embargo en 1971 se estandarizo el Gray (Gy) en el SI como unidad para medir dosis absorbida.

La equivalencia de estas unidades es la siguiente:

$$1 Gy = 1 \frac{J}{kg} = 100 rads$$

#### **2) Razón de dosis**

La razón de dosis es la cantidad de energía absorbida por la materia por unidad de masa por unidad de tiempo, es decir, la dosis por unidad de tiempo:

$$\dot{D} = \frac{dE}{dm} \frac{1}{dt} = \frac{dD}{dt}$$

Esta cantidad es diferente para cada material y tipo de radiación pues cada uno interactúa de manera distinta y la rapidez con la que un material absorberá la energía de un tipo de radiación depende de su densidad y del tipo de radiación que esté recibiendo.

### **3) Dosímetros absolutos y dosímetros relativos**

Un dosímetro absoluto es aquel dispositivo capaz de medir directamente la dosis absorbida, ya sea por calorimetría, ionización, transporte de carga o cualquier otro fenómeno físico directo consecuencia de la radiación ionizante. La gran ventaja de estos dispositivos es que su reproducibilidad es muy alta, la medición que da es directa por lo que su fiabilidad es muy buena y las lecturas son inmediatas, sin embargo, la naturaleza de estos dispositivos hace que sean imprácticos para su uso en muchos casos ya sea por su tamaño o su constitución geométrica.

La dosimetría absoluta es utilizada en su mayoría para calibrar dispositivos cuya respuesta a la radiación no es directa sino producto de reacciones químicas, térmicas y de luminiscencia entre otras. A estos dispositivos cuya calibración depende de un dosímetro absoluto se les conoce como dosímetros relativos o secundarios y aunque deben ser calibrados a partir de algún dosímetro absoluto tienen la ventaja de ser más versátiles que los absolutos, ya sea por su tamaño, geometría o composición.

La elección del dosímetro dependerá tanto de la configuración del experimento, la morfología de la muestra y su densidad, además de la utilidad que cada dosímetro puede proveer.

### **4) Dosímetros Relativos: Películas de Tinte Radiocrómico (PTR)**

Las PTR son dispositivos dosimétricos relativos de respuesta química, es decir, la dosis se establece a partir de un cambio químico que se genera en sus componentes cuando estos son expuestos a radiación ionizante.

La cantidad medida en cualquier dosímetro químico es la dosis absorbida por el material del que está formado y en principio solo sería adecuada para el dosímetro mismo, sin embargo se puede obtener la dosis para cualquier material si se conocen el número ( $Z$ ) y peso atómico ( $A$ ) tanto del dosímetro como del material para el que se quiere obtener la dosimetría, pues las dosis del dosímetro ( $D_1$ ) y la dosis de dicho material ( $D_2$ ) se relacionan como:

$$D_2 = D_1 \times \frac{(Z/A)_2}{(Z/A)_1}$$

Donde el subíndice 1 corresponde al dosímetro y el 2 al material.

Los efectos químicos en el dosímetro son debido a que la radiación y los electrones secundarios producidos por esta provocan ionizaciones y excitaciones que generan un desequilibrio químico en el material.

En los primeros  $10^{-15}$  segundos después de la llegada de la radiación se producen las excitaciones y ionizaciones en las moléculas del material produciendo desequilibrio que será recuperado por las moléculas en los siguientes  $10^{-12}$  segundos transfiriendo energía a las moléculas vecinas o rompiendo ligaduras en los electrones menos ligados.

Una vez que estos electrones secundarios se liberan, pueden mezclarse con las moléculas provocando radicales libres en el material, los cuáles comienzan a mezclarse con otras moléculas ionizadas provocando entonces las reacciones químicas.

La respuesta de un dosímetro químico se espera que sea:

- Proporcional a la dosis en un intervalo amplio
- Independiente de la razón de dosis

- Independiente tanto de la energía (E) como de su transferencia lineal (LET)
- Independiente de la temperatura en cualquier momento
- Reproducible con un margen de error entre el 2 y el 5%

Aunque estas son condiciones ideales, diferentes dosímetros cumplen de alguna manera una o varias de estas condiciones y son utilizados según se requiera. Las PTR cumplen con estas condiciones en ciertos rangos, a temperatura ambiente y con cierta cantidad de dosis absorbida funcionan bastante bien como dosímetros secundarios.

Las PTR son películas plásticas transparentes bañadas en algún precursor de tinte que al ser expuesto a radiación ionizante adquiere un cierto color (es decir, comienzan a absorber alguna longitud de onda del espectro electromagnético) dando lugar a bandas de absorción que pueden ser medidas mediante el cambio en su densidad óptica (o absorbancia) en dicha banda.

Para poder relacionar este cambio en la densidad óptica con la dosis recibida es necesario calibrar esta respuesta con un dosímetro absoluto para conocer el comportamiento de las PTR que se estén utilizando. Adicionalmente es necesario conocer el rango de utilidad del dosímetro (identificando donde la respuesta de este es lineal con respecto a la dosis absorbida).

## ***I.IV LOS POLIMEROS***

La palabra polímero proviene del griego “*poly*”: muchos y “*mero*”: parte, es decir, muchas partes. Los polímeros son macromoléculas formadas por cadenas de moléculas más pequeñas llamadas monómeros y pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, las cuales cuentan con estructura de red tridimensional y se les conoce como *gel*. Los plásticos que conocemos, así como otros que desconocemos pero que están presentes en nuestra vida cotidiana son polímeros de cadena larga de alto peso molecular y estos se cohesionan principalmente por mecanismos secundarios como puentes de hidrógeno o iónicos aunque también por fuerzas de Van der Waals (dipolos permanentes e inducidos).

Una clasificación adecuada para el estudio de los polímeros es según sus propiedades térmicas, y se dividen en:

- **Termoplásticos**, que fluyen (pasan al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (vuelven al estado sólido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamiento. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo PVC y el PET.
- **Termoestables**, que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con mucho entrecruzamiento, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas. El PET es un ejemplo de este tipo
- **Elastómero**, plásticos con un comportamiento elástico que pueden ser deformados fácilmente sin que se rompan sus enlaces o modifique su estructura química. El tipo de PU que se estudio es de esta clase.

Una característica notable en los polímeros es su gran resistencia mecánica, la cual es debida a su estructura molecular de gran tamaño y el tipo de atracción intermolecular que la conforman.

### 1) Algunas cosas sobre polímeros

Los polímeros están formados por estructuras moleculares que se repiten a lo largo de toda la cadena, estas estructuras básicas se conocen como *unidades estructurales* (estos son los monómeros). El *grado de polimerización* es el número  $n$  de unidades estructurales que conforman la cadena polimérica y el *peso molecular* es el peso de esa cadena, es decir  $P_m = n * M$ , donde  $M$  es el peso molecular de la unidad estructural.

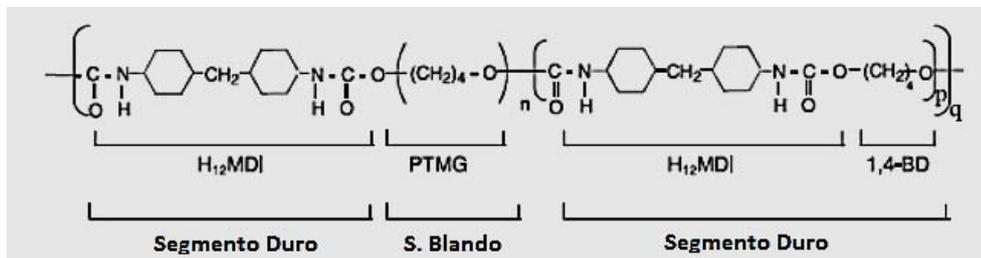


Figura 4  
Estructura Molecular del Poliuretano

En la imagen anterior vemos la unidad estructural del PU, el paréntesis indica que es una cadena con  $n$ ,  $p$  o  $q$  unidades estructurales. Se debe aclarar que los polímeros tienen cadenas de distintos tamaños por lo que el peso molecular es promedio.

Las estructuras poliméricas pueden estar en forma de cadenas lineales que aunque puede estar enmarañadas no están conectadas entre sí, una manera de visualizar esto es imaginar un estambre que fue enredado pero que no tiene nudos que unan una línea con otra, si se tiene cuidado es posible desenredar el estambre. También es posible que estas cadenas tengan ramificaciones en sus cadenas pero que tampoco estas conecten con ninguna otra; este tipo de

polímeros son los que recuperan su forma al ser calentados, es decir, los termoplásticos.

Los plásticos termofijos en cambio son aquellos que están formados por cadenas que si están interconectadas, regresando al ejemplo del estambre, es como si entre estambres se hicieran nudos lo cual imposibilita desenredarlo y regresarlo a su forma original, esto se conoce como entrecruzamiento; estos plásticos al ser calentados solo se degradan y no pueden ser disueltos.

Dependiendo del tipo de cadena, los polímeros pueden ser de dos tipo, aquellos que están formados por una sola unidad estructural y que se conocen como *Homopolímeros*; y aquellos que están formados por diferentes tipos de monómeros llamados *Copolímeros*. La combinación de diferentes unidades estructurales es con el fin de obtener en un solo material características que poseen dos homopolímeros, claro que estas características se verán reducidas o modificadas según la proporción de monómeros que tenga un copolímero. Los copolímeros pueden estar estructurados de manera azarosa, alternada, por bloques y en ramificaciones conocidas como injertos.

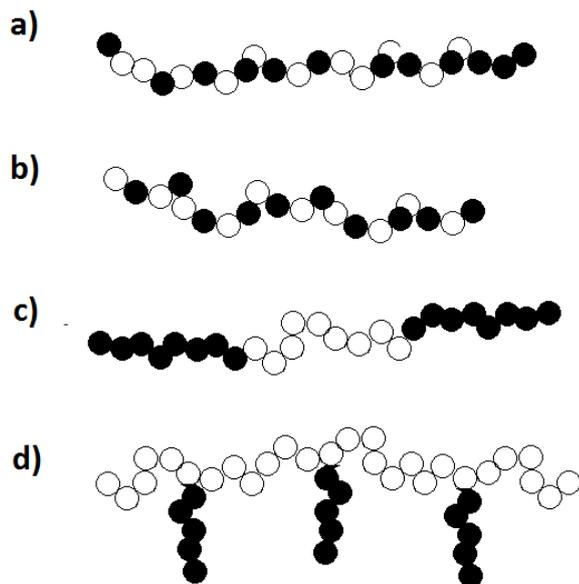


Figura 5

- a) Estructura al azar b) Alternada  
c) Bloque d) Injerto

Dependiendo del ordenamiento espacial de las unidades estructurales las propiedades macroscópicas cambian, este ordenamiento es conocido como *Tacticidad* (de *taktos*, Ordenamiento). Si las cadenas son carecen de un ordenamiento estructural se dice que son *atácticos*, son amorfos y no pueden cristalizar.

Cuando las cadenas moleculares poseen un ordenamiento estructural, estos pueden ser *isotácticos* o *sindiotácticos*. Los primeros poseen un orden estructural no alternado, es decir, su estructura se acomoda de tal forma que los mismos grupos se encuentran siempre del mismo lado de la cadena; las moléculas sindotácticas tienen sus grupos acomodados de manera alternada a lo largo de la cadena. En estos polímeros es muy fácil encontrar estructuras cristalinas, sobre todo en los isotácticos por su estructura periódica y generalmente son polímeros con muy buenas propiedades mecánicas.

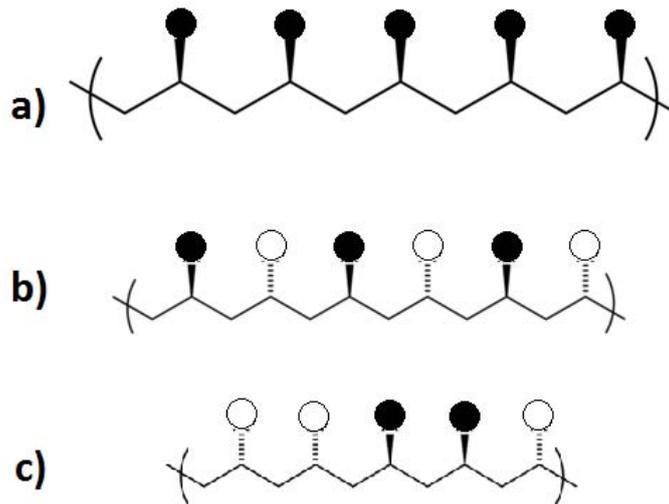


Figura 6

a) Isotáctico b) Sindiotáctico c) Atáctico

## 2) Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

Dos características importantes en polímeros son sus transiciones de fase, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) es una transición de fase primer orden igual a la que sufren otros materiales cuando las moléculas adquieren suficiente energía para desligarse y abandonar su estado ligado para convertirse en un fluido de una cierta viscosidad. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es la temperatura en la que ocurre un cambio de fase de segundo orden que solo ocurre en polímeros y otros materiales muy específicos como el vidrio. Lo que ocurre entre la  $T_g$  y la  $T_m$  es que las cadenas pueden moverse con suficiente libertad, permitiendo que estas puedan estirarse o contraerse dándole su característica elasticidad. Conforme la temperatura se acerca a  $T_m$  las cadenas pierden energía, se acercan entre sí y pierden espacio entre las moléculas, lo que limita gradualmente la capacidad de los segmentos de cadena para *girar* hasta que, al alcanzar la temperatura de transición vítrea, la pierden por completo.

Dado que por debajo de la  $T_g$  las cadenas están inmóviles, cualquier modificación que pueda sufrir el material (aparte de rotura) es conveniente estudiarlas entre la  $T_g$  y la  $T_m$  pues es cuando el movimiento de las cadenas permite que se produzcan efectos como cristalización, degradación o entrecruzamiento.

## 3) Efectos principales de la irradiación de polímeros:

### Entrecruzamiento y degradación (o escisión de cadena)

El entrecruzamiento (también conocido como crosslinking) es una unión que liga una cadena polimérica a otra ya sea por enlaces covalentes o interacciones electrostáticas. Una degradación, en cambio, es un rompimiento de la cadena

original del polímero, pudiéndose producir una escisión en los elementos más básicos que componen el polímero o en la generación de nuevos elementos a partir de los que se separaron de la cadena original. El entrecruzamiento es debido a reacciones químicas la cuales pueden ser generadas por varios motivos como son calor, presión, radiación entre otras.

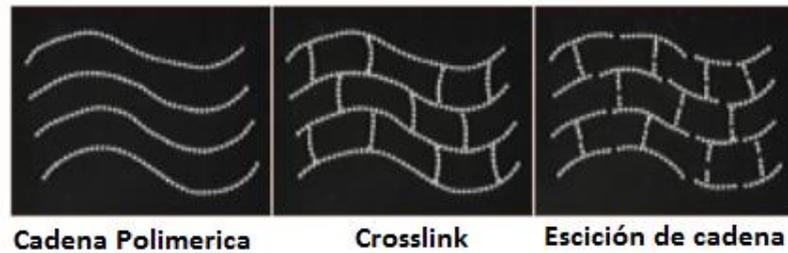


Figura 7  
Cadena de polímeros, cadena entrecruzada y  
cadena degradada

La radiación ionizante puede producir estos dos efectos en los polímeros, generalmente de manera simultánea. Cuando ocurre entrecruzamiento, el peso molecular del polímero se incrementa lentamente con la dosis y la mayoría de las cadenas se van conectando hasta que se crea una red tridimensional donde gran parte de las cadenas del polímero están conectadas entre sí. Un polímero al que le ha ocurrido entrecruzamiento comienza a comportarse de manera análoga al hule vulcanizado a temperaturas por encima de su  $T_g$ ; por otro lado, por debajo de la  $T_m$  ya no es posible obtener un fluido ni tampoco disolverlo por completo.

En polímeros termoplásticos la radiación causa entrecruzamiento y escisión de manera aleatoria, esto es descrito mediante la ecuación de Charlesby-Pinner (11):

$$s + s^{1/2} = \frac{p_o}{q_o} + \frac{1}{q_o \mu_1 d}$$

donde  $s$  es la fracción de sol,  $p_0$  es la densidad de degradación,  $q_0$  es la densidad de entrecruzamiento,  $\mu_1$  es el peso molecular inicial ( $M_n$ ), y  $d$  es la dosis absorbida. La razón de escisión,  $p_0/q_0$ , representa la eficiencia inversa de entrecruzamiento para el polímero a una dosis específica.

## ***I. V EL ACCELERADOR VAN DE GRAFF***

Un acelerador es una máquina que modifica la velocidad de las partículas cargadas mediante la combinación de fuerzas eléctricas y magnéticas, ya sea desde el reposo o velocidades no relativistas, hasta velocidades cercanas a la de la luz.

Entre los diversos tipos de acelerador de partículas se encuentran los de tipo electrostático, lineal, circular, entre otros. Entre los circulares existen los conocidos como sincrotrón y ciclotrón y hay desde pequeños hasta gigantes como el LHC. Los aceleradores electrostáticos son en su mayoría máquinas de alto voltaje que generan una diferencia de potencial agresiva y/o sucesiva que es la causante de la aceleración de las partículas; entre estas se encuentran la de Cockroft-Walton y los aceleradores Van de Graaff. Éste último es el tipo de acelerador que se encuentra en el laboratorio Van de Graaff de electrones en el Instituto de Física de la UNAM.

### **1) Principios de funcionamiento del Acelerador Van de Graaff**

El funcionamiento del acelerador Van de Graaff tiene su origen en los generadores de alto voltaje del mismo nombre. Aunque el principio de funcionamiento es muy sencillo, es lo suficientemente eficaz para acelerar partículas cargadas a velocidades cercanas a la de la luz. Dada la conservación de la energía se obtiene la energía cinética de las partículas y de ahí la velocidad que estas tienen, siendo esta

$$v = \sqrt{2 q \cdot U / m}$$

Donde  $v$  es la velocidad de las partículas,  $q$  su carga,  $m$  su masa y  $U$  el potencial que los acelera.

Sin embargo, este cálculo es clásico y solo es válido en aceleradores de iones positivos, pues la masa de estos es lo suficientemente grande como para que la

velocidad de las partículas sea no relativista, en el caso de los electrones esto no es así.

Para los efectos relativistas debemos considerar que la energía cinética del electrón ( $K$ ) está dada por:

$$K = (\gamma - 1) \cdot m_e c^2$$

Con  $\gamma$  la gamma de Lorentz,  $m_e$  la masa del electrón y  $c$  la velocidad de la luz. Por otro lado la energía de los electrones es también igual al producto de su carga por el potencial al que están sometidos, es decir:

$$E = q \cdot V$$

Igualando y despejando tenemos que:

$$\gamma = \frac{qV}{m_e \cdot c^2} + 1$$

Y la velocidad  $\beta$  de los electrones es  $\sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}}$ , la cual está dada en fracciones de  $c$  (velocidad de la luz en el vacío).

Sustituyendo los parámetros del acelerador Van de Graaff de 2 MeV del IF en las ecuaciones anteriores se obtienen las velocidades que los electrones pueden alcanzar, algunas de estas velocidades se muestran en la Tabla 1:

E (MeV)	$\gamma$	Velocidad
0.5	1.98	0.86c
0.7	2.37	0.91c
0.9	2.76	0.93c
1	2.95	0.94c
1.1	3.15	0.95c
1.2	3.35	0.95c
1.3	3.54	0.96c
1.4	3.74	0.96c
1.5	3.94	0.97c
2	4.9	0.98c

Tabla 1

Velocidad de los electrones según su energía para el acelerador Van de Graaff de 2 MV del IFUNAM

Para poder explicar los mecanismos de funcionamiento del acelerador Van de Graaff primero expondré los principios físicos de la electrodinámica por medio de los cuales las partículas son aceleradas.

Para que una partícula sea acelerada, es necesario que su momento aumente y esto se hace mediante un campo eléctrico:

$$\frac{dP}{dt} = qE$$

Esta ecuación relaciona el cambio del momento con la carga de la partícula y el campo eléctrico al que es sometido. Un ejemplo práctico es imaginar un par de placas paralelas separadas por una distancia  $d$  conectadas a una batería. Entre las dos placas existe una diferencia de potencial  $V$  y un campo eléctrico  $E$  de magnitud  $E = V \cdot d$ .

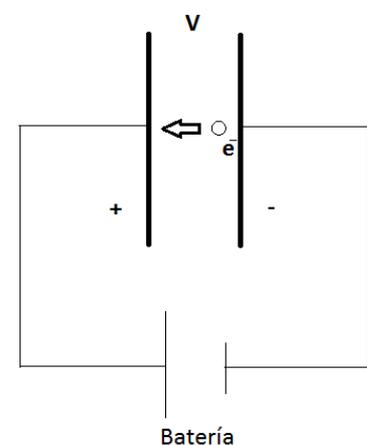


Figura 8

Electrón acelerado en presencia de una diferencia de potencial

Si un electrón es liberado de la placa negativa, este experimentara una fuerza  $E \cdot e$  y su aceleración será  $E \cdot e / m$  ( $m$  la masa del electrón), ésta es la componente eléctrica de la fuerza conocida como la Fuerza de Lorentz, cuyo enunciado completo es:

$$F = q(E + v \times B)$$

Donde  $F$  es la fuerza que experimenta la partícula,  $E$  y  $B$  son el campo eléctrico y magnético a los que está sometido la partícula. En el caso del acelerador Van de Graaff, la partícula es acelerada únicamente por el campo eléctrico, sin embargo después son usados campos magnéticos para darle dirección al haz aunque esto ya no es parte del funcionamiento propio del acelerador sino de sus componentes externas (es decir, puede funcionar sin que ningún campo magnético sea necesario).

## **2) Características y funcionamiento del acelerador Van de Graaff**

El acelerador Van de Graaff del Instituto de Física es un acelerador vertical construido por la Compañía High Voltage Engineering Corp. en Burlington, Mass. U.S.A. e instalado en los Laboratorios del Instituto de Física en 1952 como acelerador de iones positivos hasta 1962, cuando se transformó en acelerador de electrones.

Originalmente, el acelerador fue construido para generar un potencial de hasta 2MV, sin embargo actualmente solo se puede trabajar con potenciales de entre 0.5 y 1.5 MV.

El haz de electrones se produce y sale a la atmosfera a través de una película delgada de titanio de 60 micras de espesor que separa el vacío necesario para la generación del haz de la atmosfera en la que se encuentra la mesa de irradiación. Las muestras pueden ser irradiadas en dos diferentes modos, según sea requerido, conocidos como haz fijo y haz barrido. El funcionamiento del acelerador es el siguiente (puede consultarse figura 9):

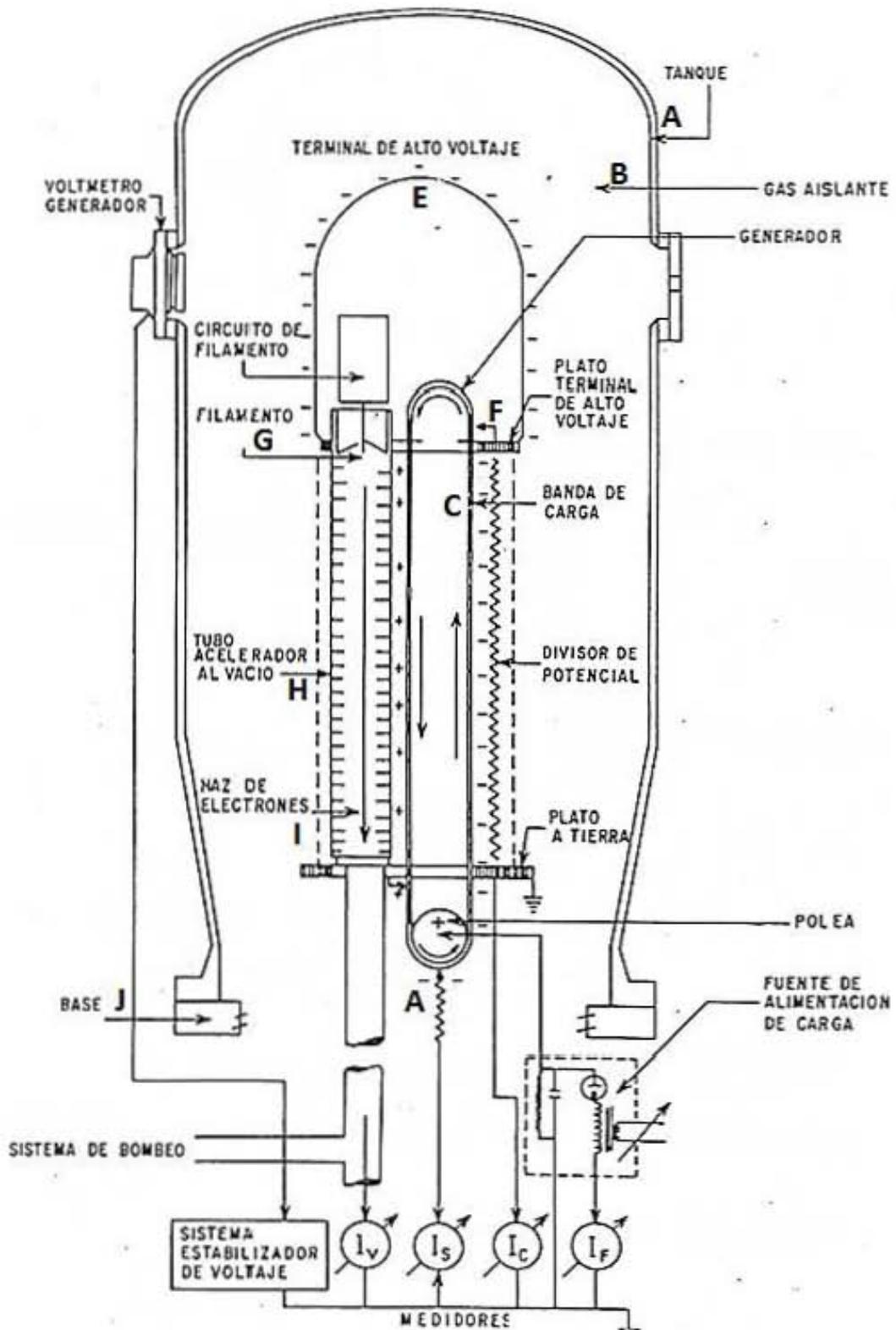


Figura 9  
 Diagrama original del acelerador Van de Graaf con las modificaciones hechas para acelerar electrones

1. El acelerador está protegido por un tanque (**A**) dentro del cual se hace vacío y se introduce una atmósfera de nitrógeno y bióxido de carbono (**B**) para evitar que la terminal de alto voltaje (**E**) descargue por fenómeno de arco en el tanque.
2. Una vez preparada la atmosfera inerte se inicia el funcionamiento del acelerador: Primero carga eléctrica es depositada por medio de la fuente de alimentación a la banda (**C**) a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor.
3. La banda mecánicamente lleva las cargas (**C**) a la terminal de alto voltaje (**E**).
4. En la parte superior, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla (**F**), que se desplaza a la terminal de alto voltaje (**E**), estableciéndose así una diferencia de potencial entre la terminal y la base del acelerador.
5. Entre la terminal de alto voltaje y la base existe una columna de platos equipotenciales que hacen gradual y dirigida la aceleración del haz.
6. En la parte interior de la terminal de alto voltaje existe un circuito que calienta un filamento de tungsteno (**G**) que produce una nube de electrones, estos son los electrones que son acelerados en el interior del tubo acelerador al alto vacío (**H**) (rodeado por los platos equipotenciales de aluminio).
7. Los electrones son acelerados (**I**) mediante el campo electrostático generado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (**J**) del acelerador.
8. El haz generado viaja por el interior del tubo y es dirigido por una bobina magnética (dispositivo barredor) que, de ser necesario, deflecta el haz de izquierda a derecha de manera periódica que en caso de no ser activado, el

haz se mantiene enfocado al centro. Para pasar del tubo al vacío a nuestra atmosfera, el haz pasa a través de una delgada placa de titanio de 60 micras de espesor, el cual aísla el vacío de la atmósfera.

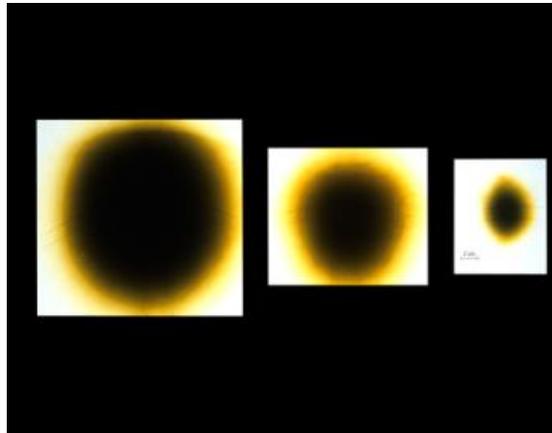


Imagen 1  
Imagen del haz fijo, generado al irradiar películas de PVC

Dependiendo de la longitud, el espesor y la dosis requerida, el haz puede ser manipulado para que su tasa de dosis sea mayor o menor según lo requerido, esto es, cambiando la intensidad del haz, su energía, el modo de barrido y la distancia a la salida del haz donde se irradian las muestras. Adicionalmente existe un sistema de control de temperatura patentado en el mismo laboratorio que permite controlar las condiciones térmicas de las muestras obteniendo un mayor control en los grados de libertad experimental.

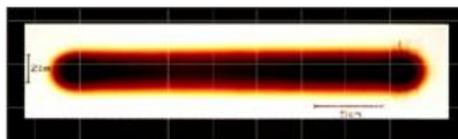


Imagen 2  
Imagen del haz en modo barrido generada al irradiar una película de PVC

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## *II.1 RESUMEN*

En este capítulo se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo previo, durante y posterior a la irradiación de los polímeros que son el objeto de estudio de esta tesis; en los siguientes párrafos se resume el proceso experimental y se divide en lo que se podrían considerar los pasos generales de este.

En primer lugar se realizó la dosimetría al haz de electrones en el que serían irradiadas las muestras tanto en modo barrido como fijo, al centro (donde las muestras serían colocadas). Así mismo se realizó dosimetría para comprobar la homogeneidad de la dosis en el caso de muestras con un espesor de 1.25 mm y la homogeneidad del haz a lo largo de la mesa de irradiación para el caso del modo barrido.

Paralelo a la dosimetría se caracterizaron las películas de PU para conocer el estado inicial y las propiedades tanto térmicas como mecánicas para así poderlas comparar y comprobar si la irradiación produce cambios en alguna de estas propiedades.

Una vez que se identificaron la tasa de dosis que el acelerador provee y las características iniciales de los polímeros se procedió a prepararlos para su irradiación, proceso que consiste entre otras cosas en cortarlos, calentarlos, empacarlos y etiquetarlos según sea necesario. El proceso de irradiación se realiza tomando en cuenta los tiempos necesarios que se deben de exponer las muestras al haz según la razón de dosis que se obtuvo en la dosimetría y procurando hacer eficiente el proceso para evitar usar por tiempos prolongados el acelerador cuando no es necesario.

Teniendo ya las muestras irradiadas e identificadas se procede a caracterizarlas de la misma forma que se caracterizaron las muestras previamente a ser

irradiadas mediante las mismas técnicas y en las mismas condiciones. De ser necesario se vuelve a caracterizar películas poliméricas no irradiadas (las que se conocen como testigo).

Estos son en resumen los procesos generales que se llevaron a cabo durante la etapa experimental de este estudio, los cuales serán detallados en las siguientes secciones.

## *II. II DOSIMETRÍA*

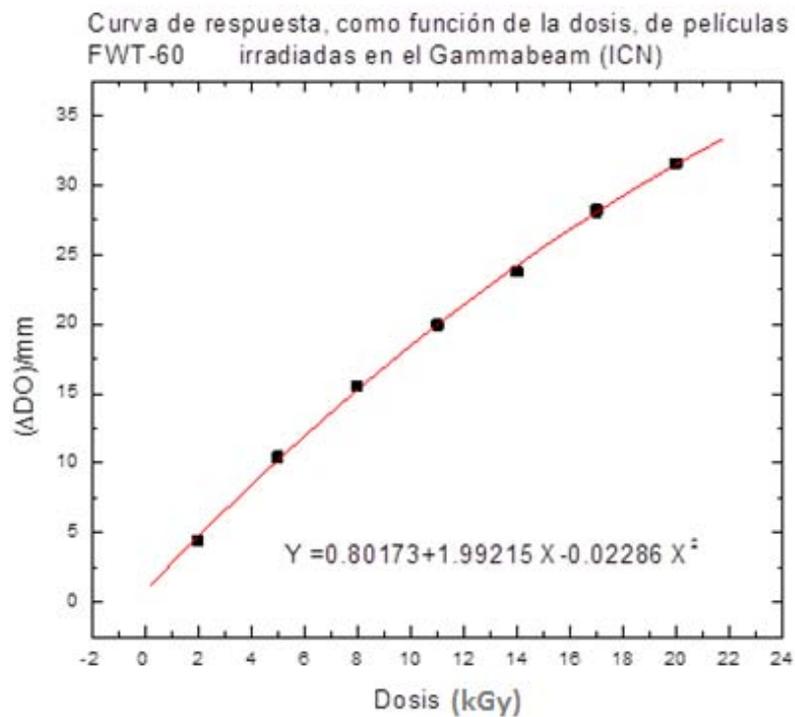
El tipo de películas de tinte radiocrómico (PTR) usado para este estudio fueron PTR FWT-60 de la compañía Far West Technology, estas películas son de nylon, saturadas con un precursor de tinte (nitrilo de hidroxietil pararosanilina) que se activa al ser expuesto a radiación. Las características generales del FWT-60 según la hoja de datos que la compañía provee son:

- Rango de Dosis: 0.5-200 kGy
- Dependencia a la razón de dosis: Independiente hasta  $10^{12}$  Gy/seg
- Sensibilidad Intrínseca: La respuesta (cambio de la absorbancia por unidad de espesor) es independiente de la unidad de espesor. Calibrarlo a un espesor es equivalente para cualquier espesor.
- Pico de color: 605 nm
- Longitudes de onda de interés: 510 nm y entre 600 y 605 nm
- Tiempo de coloración: Típicamente 1 hora
- Cambio de color: Sin irradiar: azul claro; Irradiado: azul profundo
- Sensibilidad UV: exposición a longitudes de onda  $<350$  nm.

Al ser irradiadas, las películas se oscurecen lo que provoca que su patrón de absorbancia cambie haciendo que el material absorba más luz de cierta longitud de onda (en este caso 605nm). Este fenómeno, según la calibración de las películas, es linealmente proporcional a la radiación recibida se mide con un

espectrofotómetro, el cuál mide la transmitancia o absorbancia de cualquier material traslucido.

La calibración de las FWT-60 a diferentes dosis dentro del intervalo útil de dosis fue hecha en un irradiador Gammacell 220 de  $^{60}\text{Co}$ , propiedad del ICN-UNAM, por Buenfil y Brandan; se leyeron sus densidades ópticas (DO) en el espectrofotómetro, a una longitud de onda de 605nm, y se determinaron los correspondientes valores de sus respuestas a cada valor de dosis. La curva de calibración que obtuvieron se muestra en la siguiente gráfica



Gráfica 1

Esta curva relaciona la dosis recibida con la respuesta del dosímetro:

$$R = \frac{DO_f - DO_i}{\text{espesor (mm)}}$$

Dónde R es la respuesta,  $DO_i$  es la densidad óptica de la película antes de ser irradiada y  $DO_f$  es la densidad óptica de la misma película después de haber sido irradiada. Brandan y Buenfil mencionan que en estos dosímetros es recomendable que  $DO_f$  sea medido después de 48 horas de la irradiación, para permitir que el matiz de la película se estabilice. Debe notarse que esta es una ecuación cuadrática, sin embargo para dosis por debajo de los 24 kGy la respuesta puede considerarse lineal.

La respuesta del dosímetro y la dosis D (kGy) recibida están relacionados como(16):

$$R = 0.80173 + 1.99215D - 0.02286D^2$$

Para obtener el espesor de las películas se utilizó un micrómetro Mitutoyo Elecont el cual tiene una precisión del  $\pm 5 \times 10^{-3}$  mm y para la obtención de su densidad óptica se hizo uso de un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 20 que cuenta con un software automatizado que muestra el espectro de absorción en longitudes de onda visibles y ultravioleta.

El proceso experimental inicia con la toma de datos de las FWT-60, se les etiqueta en la esquina inferior derecha con tinta permanente con un número del 1 al 9, una vez que empiezan las decenas se ocupa la orilla superior derecha para las decenas y a partir de la película 100 se ocupa la esquina superior izquierda para las centenas.

Una vez que ha sido etiquetada se mide el espesor (mm) y densidad óptica (DO), tomando el pico en 605nm como referencia, de cada una de las películas de manera individual y se empacan en sobres de papel, tres películas por sobre, una encima de la otra.

Dentro de los sobres hay tres películas ya caracterizadas en orden secuencial, es decir, en el primer sobre están las películas 1,2 y 3 y este sobre es etiquetado con el número 1, en el segundo sobre (con etiqueta 2) se encuentran las películas 4, 5 y 6; y así sucesivamente con los sobres que sea necesario. Este proceso es el mismo para todos los estudios dosimétricos que se hicieron excepto para las dosimetrías cualitativa y de homogeneidad de dosis para espesor, los cuales serán detallado más adelante

#### DOSIMETRÍA CUALITATIVA

Antes de iniciar el uso de películas PTR es prudente conocer la localización del haz en la zona de irradiación, de otro modo la colocación de las películas sería arbitraria y a ciegas. Este proceso le designamos dosimetría cualitativa y se hace mediante el uso de películas de PVC, las cuales también cambian su color después de ser irradiadas aunque en este caso el cambio se detecta a simple vista.

El proceso inicia con cortar la película de PVC de 0.27 mm de espesor según el tamaño deseado. Primero se cortó una película de 12x30 cm la cual se pega en la mesa paralela a la pantalla de titanio del sistema barredor del acelerador.

Una vez colocada la película se irradia durante una hora a la distancia deseada (en este caso 6 cm) a una energía de 1.3 MeV y una corriente de 5  $\mu$ A y se deja reposar la película durante 24 horas. Después del reposo ya se puede detectar en la película la zona más oscura que corresponde al centro del haz y proyectarla a la mesa, siendo muy cuidadosos pues será ahí donde se irradiaran las muestras y por tanto donde se hará la dosimetría cuantitativa con PTR FWT-60.

## A) DESARROLLO EXPERIMENTAL: ESTUDIO DOSIMÉTRICO

### 1) Dosimetría inicial

El primer estudio dosimétrico fue un mapeo general de razón de dosis contra corriente para haz fijo en corrientes de 2, 4, 6, 8, 10 y 15  $\mu\text{A}$  a 6 cm de distancia de la salida del haz, el cuál se hizo irradiando una película individual y un sobre entre 2 y 8  $\mu\text{A}$  y dos sobres de películas para corrientes de 10 y 15  $\mu\text{A}$

Para la irradiación se tomó una película o un sobre con tres PTR y se pegó en la mesa ajustable de irradiación en el centro que se encontró en la dosimetría cualitativa. La mesa se ajusta a una distancia de 6 cm entre la mesa y la salida del haz para, una vez desalojado el cuarto de irradiación, iniciar el proceso de irradiación durante un cierto tiempo que, aunque arbitrario, se encuentre dentro del rango de funcionalidad de las películas.



Imagen 3  
Mesa de irradiación en el Laboratorio Van de Graaff

En la siguiente tabla muestro el número de películas que fueron irradiadas para cada corriente y el tiempo que fueron irradiadas:

Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Cantidad de Películas	Tiempo de irradiacion (s)
2	4	60
4	4	60
6	4	60
8	6	45
10	6	30
15	6	20

Tabla 2  
Tiempo de irradiación de las PTR por corriente

Después de irradiadas, las películas se dejan reposar durante 48 horas para permitir su estabilización y se les vuelve a medir la densidad óptica ( $DO_e$ ) para comprobar cambios en la absorbancia del pico en 605nm y posteriormente hacer su análisis.

## 2) Dosimetría para 5 $\mu\text{A}$ a 6 cm

El resto del desarrollo experimental se planearon e hicieron para 5  $\mu\text{A}$  a una distancia de 6 cm de la salida del haz y a una energía de 1.3 MeV. La razón para esto es la experiencia de trabajo de la M. en C. E. Adem, quien durante años ha trabajado de esta forma en ese acelerador, siendo eficiente y estable el haz. Es necesario mencionar que se le hace de manera periódica dosimetría al haz de este, sin embargo por fines de completos se realizó una nueva dosimetría al haz de electrones con estas características: 1.3 MeV, 5  $\mu\text{A}$  a 6 cm de distancia, tanto en modo barrido como en modo fijo.

La diferencia con la dosimetría anterior es que en este caso, al querer mayor precisión, se utilizaron más películas por modo: 33 películas para haz Barrido y 45 para fijo. Así, el procedimiento es el mismo que en el caso anterior: Se etiquetaron películas del 1 al 78, se les midió su espesor en el micrómetro y su

densidad óptica en el espectrofotómetro tomando el pico en 605nm como referencia. Una vez tomados estos datos se empacan en sobres de papel, tres películas por sobre y se procede a su irradiación.

Dosimetrías previas a esta (17) muestran que la razón de dosis en el acelerador es menor cuando se encuentra en modo barrido que cuando está en modo de haz fijo. Tomando esto en cuenta y que las películas FWT -60 tienen un rango de funcionalidad lineal se tomaron las siguientes decisiones para irradiar las películas. Se irradiaron los sobres con tres películas cada uno de manera individual: durante 30 segundos las películas para modo fijo y durante 60 segundos para modo barrido. Al ser mayor la razón de dosis para el modo fijo se esperaba una mayor desviación estándar por lo que se irradiaron un mayor número de películas, 45 (15 sobres) para fijo y 33 (11 sobres) para modo barrido.

Una vez irradiadas las películas se dejaron estabilizar durante 48 horas, después de esto se les midió su  $DO_f$  tomando de nuevo el pico a 605nm para poder compararlo con  $DO_i$ .

### **3) Medición de la penetración del haz mediante dosimetría**

La intención de esta dosimetría es comprobar si la dosis es homogénea en el caso de espesores de mayor grosor que el de las películas de FWT-60 en las mismas condiciones que serían irradiados el PET y el PU, es decir, con una energía de 1.3 MeV, corriente de 5  $\mu$ A y a una distancia de 6 cm.

Esto se hizo en dos partes, la primera consistió en conocer cualitativamente la penetración mediante reconocimiento visual, lo cual se realizó con películas de PVC, las cuales se oscurecen al ser sometidas a cantidades importantes de radiación. Así, se colocó un conjunto de películas PVC a irradiar y con los resultados observados se decidió cuantas películas PTR se podían acumular para

hacer la dosimetría de manera que se comprobara o descartara la homogenización en nuestra muestra, el procedimiento detallado se da a continuación:

Para caracterizar el haz, primero se observó el efecto del haz en un conjunto de películas de PVC de 10x10 cm. El conjunto se compuso por 13 películas de PVC de grado industrial cuyo grosor se aproximaba a los 0.27mm cada una y se ordenaron del 1 al 13 una encima de otra, con la película 13 la que estaría en la superficie del conjunto y la 1 la que estaría en el fondo.

Para realizar la dosimetría se midieron las características de 50 películas FWT-60, es decir, su espesor y su DOI. Estas películas fueron etiquetadas del 1 al 50 y se acomodaron en dos conjuntos ordenados con 25 películas cada una, una encima de otra, el motivo de esta configuración la explicaré más adelante.

El primer conjunto de PTR, con la películas 1 al 25 de manera ordenada, se introdujo en un sobre de papel y se comprimió antes de ser cerrado, esto para asegurar la menor cantidad de aire entre las películas. Lo mismo se realizó con el segundo conjunto de películas, con las películas 26 a 30, ordenadas de manera ascendente.

Las películas de PVC fueron irradiadas durante 60 minutos, la película 13 en el extremo superior del conjunto y la 1 en el extremo inferior. Una vez que se cumplió el tiempo de irradiación se dejaron reposar durante 24 horas para poder ver el resultado.



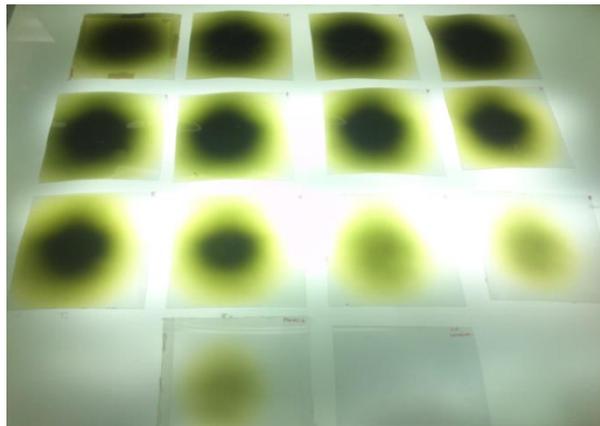
Imagen 4

Arreglo experimental: Conjunto de películas de PVC en la mesa de irradiación

Posteriormente, se colocaron las películas sobre una pantalla retroiluminada para poder ver la penetración en el conjunto de la irradiación comparando la opacidad de cada una. En la imagen 5 se muestran las películas en orden descendiente de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. La última película es un testigo sin irradiar.

Como se puede ver en la imagen 5, la penetración, a simple vista, sigue siendo razonable en las ocho primeras películas (de la 13 a la 6), sin embargo solo en las primeras 4 (de la 13 a la 10) se nota que el disco de irradiación ocupa toda el área de la película PVC. Estas 4 películas tenían en conjunto un espesor de 1.1mm, por lo cual se decidió hacer la dosimetría para una penetración de 1.25mm, lo que equivalía a poner una conjunto de 25 películas de tinte radiocromico FWT-60.

Imágen 5  
Conjunto de  
Películas PVC  
irradiadas,  
retroiluminadas  
para su  
inspección  
visual



El primer conjunto fue irradiado durante un tiempo de 60 segundos dividido en dos periodos de 30 segundos. En el primer periodo, la película etiquetada con el 1 fue la cara que quedo en la superficie del conjunto, mientras la etiquetada con el 25 quedo en el fondo del conjunto, una vez transcurridos los 30 segundos de irradiación se volteó el conjunto de películas para que esta vez quedara la 25 en la superficie y la 1 en el fondo. En la siguiente ilustración se muestra lo descrito en este párrafo

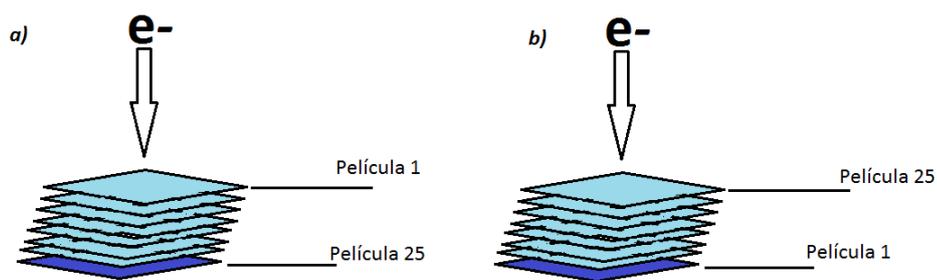


Figura 10  
Arreglo experimental del conjunto de películas FWT-60

De la misma manera se trató al segundo conjunto de películas (etiquetadas de la 26 a la 30), pero a este solo se le dio un tiempo de 15 segundos por lado, con la película 26 en la superficie los primeros 15 segundos y la película 30 en los últimos 15 segundos, como se muestra en la ilustración:

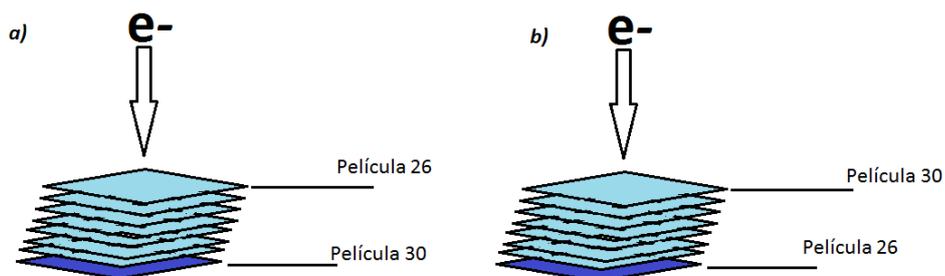


Figura 11  
Arreglo experimental del segundo conjunto de películas FWT-60

Siguiendo el procedimiento para películas FWT-60, se dejaron reposar durante 48 horas pasadas las cuales se les midió su DO<sub>f</sub> en el espectrofotómetro para su posterior análisis.

### 5) Dosimetría de homogeneidad longitudinal en modo barrido

Finalmente se quiso investigar si en el modo barrido la razón de dosis era homogénea a lo largo del scan del circuito barredor. Con este fin se volvió a irradiar una película de PVC para tener tanto el centro del haz en modo fijo como la línea central de barrido.

Una vez identificada la línea central mediante inspección, esta fue trazada sobre la mesa. Se colocaron marcas a partir del centro de la mesa cada 2.5 cm sobre la línea de barrido hacia izquierda y derecha del centro, con una distancia de 25 cm entre la primera y la última marca. Para identificación se les asignó una letra a cada marca como se muestra en la siguiente ilustración:

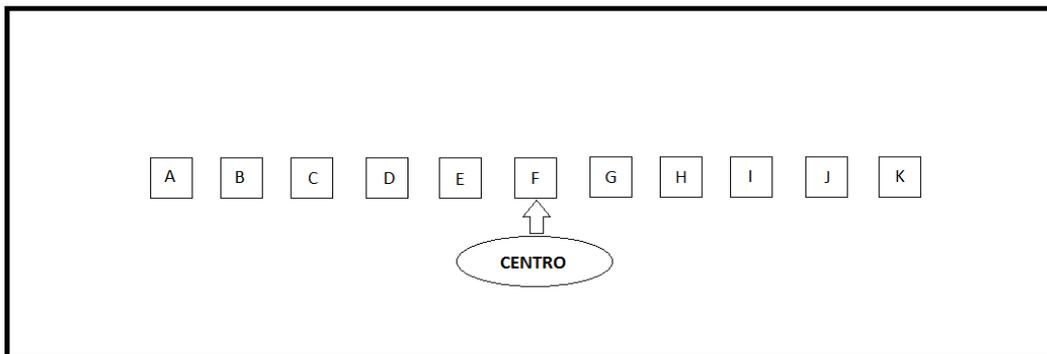


Ilustración 12

Arreglo de marcas para colocar las películas FWT-60

Se midieron y empaquetaron 126 PTR FWT-60 en 42 sobres, con 3 películas por sobre, repitiendo el mismo proceso que se hizo en las anteriores caracterizaciones dosimétricas.

Para realizar la irradiación se colocó un sobre de películas sobre la escala que se asignó colocando películas en cada marca. Una vez colocadas y fijadas se irradiaron por un periodo de 60 segundos en modo barrido con una energía de 1.3 MeV y corriente de 5  $\mu\text{A}$  a 6 cm de distancia del haz, es decir, se repitieron las condiciones que usamos en las dosimetrías anteriores. Este proceso se repitió 4 veces, obteniendo 12 películas por cada punto en la escala de la mesa.

Nuevamente, se dejaron estabilizar las películas durante 48 horas para poder obtener su DOF en el espectrofotómetro y poder iniciar el proceso de análisis.

### ***II.III DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LA IRRADIACIÓN DEL PU***

#### **1) Caracterización del Poliuretano**

Para la caracterización del PU fue necesario diverso equipo que no cuenta el laboratorio Van de Graaff, por lo que la caracterización se llevó a cabo tanto en el ICN como en el ICTP. En el Instituto de Ciencias Nucleares se hicieron estudios de análisis térmico y termogravimetría mientras que en el ICTP tanto pruebas mecánicas como térmicas. Aquí se detallan solo los estudios llevados a cabo en el ICN. Como esta tesis es parte del proyecto PAPIIT antes mencionado, los estudios en el ICTP se hicieron tanto para temperatura ambiente como para 100°C, sin embargo se concluyó que no hay diferencias significativas debido a la temperatura (18). A continuación presento las características del PU, las cuales pueden ser consultadas más ampliamente en el reporte interno del Instituto de Física (18).

#### **CARACTERÍSTICAS DEL PU TESTIGO PARA IRRADIAR**

El Poliuretano fue adquirido en la empresa Stevens Urethane, el cual venía empacado en un rollo de 1.2m de ancho y un espesor medio entre 620 y 640 micras

Lo primero que se determinó fue su estructura química mediante FTIR y RMN de proton y carbono. Las propiedades térmicas, tales como estabilidad, temperaturas de fusión y transición vítrea fueron determinadas mediante Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA), ambos a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>.

El TGA revela que la degradación se comienza a dar a los 200°C, estabilizándose aproximadamente a los 550°C. En el DSC se observa una endoterma de fusión alrededor de los 75°C, sin embargo la T<sub>g</sub> parece estar en un rango de entre -80 y 25°C con el punto medio en -27°C.

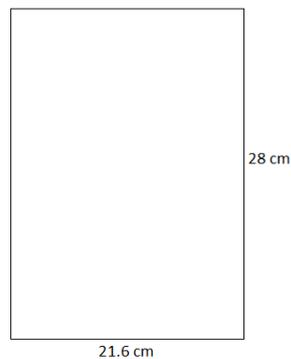
El RMN se realizó en cloroformo deuterado y reveló la existencia de Politetrametilén glicol (PTMG) en el segmento blando y grupos uretano y disocianato alifático con Isoforona y butanodiol en el segmento duro. EL FTIR confirmó la existencia de los grupos uretano y el polieter.

Las pruebas mecánicas se realizaron cortando el PU en probetas dumbell tipo 3 (norma ISO37) con velocidad de 200mm/min y se obtuvo el módulo de Young, esfuerzo a rotura y alargamiento a rotura. Las propiedades que se obtuvieron de este ensayo fueron:

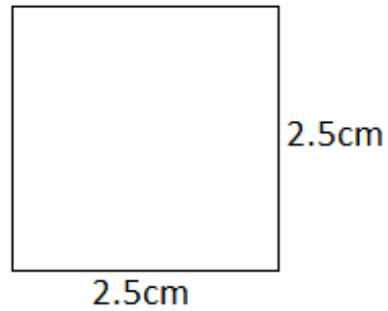
- Modulo de Young: 4.7 +/- 0.3 MPa
- Esfuerzo a rotura: 52 +/- 7 MPa
- Alargamiento a rotura: 1230 +/- 60 %

## 2) Preparación de muestras de PU

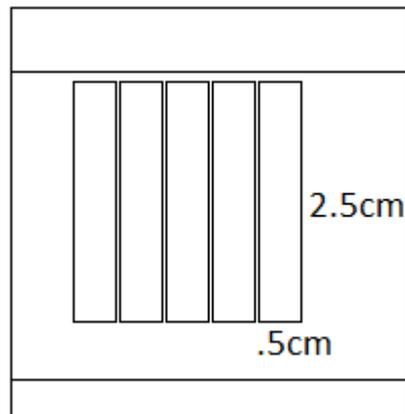
- Las muestras de PU se cortaron a partir del rollo suministrado por GoodFellow, se hicieron hojas de poliuretano de tamaño carta



- De estas hojas se cortaron cuadros de 2.5 x 2.5 cm.



- Estos cuadros fueron divididos en rectángulos de 2.5 x 0.5 cm. Los rectángulos fueron empacados y sellados dentro de una bolsa de polietileno en grupos de 5 rectángulos por bolsa. Una vez que se empacaron se procedió a su irradiación



### **3) Irradiación de las muestras de PU**

El proceso de irradiación consiste en meter las muestras empacadas en la mesa de irradiación, en el mismo punto donde se colocaron las películas PTR para así conocer la dosis que están recibiendo las películas. Las características del haz que se usaron para la irradiación de las películas fueron los siguientes:

- Energía: 1.3 MeV
- Corriente: 5  $\mu$ A
- Distancia de la mesa a la salida del haz: 6 cm

La irradiación se hizo en el modo fijo del barredor, siendo así que recibirían una tasa de dosis más alta que si se hubieran puesto en modo barrido. La temperatura se mantuvo en ambiente ya que al estar en el rango de la  $T_g$  y sobre la  $T_m$  no tenía sentido calentar las muestras mientras se irradiaban.

Las dosis de irradiación para las muestras fueron de 200, 500, 1000, 2000, 3000 y 4000 kGy

Una vez que fueron irradiadas se empacaron individualmente para proceder a sus estudios de caracterización.

### **4) Caracterización de las muestras irradiadas realizada en el ICN de la UNAM**

## TERMOGRAVIMETRÍA

La caracterización de degradación se hizo mediante TGA, la cual se llevó a cabo en un TGA Q50 para todas las muestras. Al igual que en DSC, las muestras se secaron durante un periodo de 24 horas en vacío antes de iniciar las pruebas.

La prueba se llevó a cabo a una velocidad de 10°C/min en atmosfera de N<sub>2</sub>, iniciando con temperatura ambiente y continuando hasta 600°C. El peso inicial de las muestras se detalla en la tabla 3:

Dosis aproximada (kGy)	Peso (mg)
0	6.06
500	8.38
1000	8.35
2000	10.09
3000	6.74
4000	8.40

Tabla 3  
Pesos de las muestras para TGA

Cabe mencionar que aunque los pesos iniciales son variados, lo que se mide es la pérdida de masa en porcentaje contra la temperatura por lo que esta diferencia no es relevante.

## CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Los estudios realizados en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM fueron para propiedades térmicas de la muestra, el estudio inicial fue DSC en un equipo DSC 2010 de TA Instruments y que reporta una reproducibilidad de +/-0.1°C.

Para obtener mejores resultados se metieron a desecar las muestras por 24 horas en una estufa de vacío medio previo al estudio de DSC, una vez pasadas las 24 horas se retiraron de la cámara de vacío y se cortaron en pedazos pequeños de 6mg aproximadamente, en la siguiente tabla se detallan los pesos para cada muestra:

Dosis aproximada (kGy)	Peso (mg)
0	7.3
500	6.6
1000	5.5
2000	6.5
3000	6.6
4000	6.1

Tabla 4  
Pesos de las muestras para DSC

Las pruebas fueron hechas en un ambiente de N<sub>2</sub> a una velocidad de 10°C/minuto entre la temperatura ambiente del momento (~20°C) y 300°C (excepto el testigo y 2000 kGy pues en estas se corrió hasta 250°, donde se vio que inicia una exoterma, la cual nos motivó a ampliar el rango de barrido).

### III. RESULTADOS Y ANALISIS

### *III.1 RESUMEN*

Los resultados serán presentados en partes, aquella que corresponde a la caracterización dosimétrica del haz de electrones y la otra que corresponde a los resultados en la caracterización de los polímeros irradiados (junto con su testigo no irradiado). En este capítulo solo se muestran los valores promedio de los resultados de la dosimetría.

Una vez que muestre los resultados (para cada parte del proceso experimental, primero dosimetría y después la caracterización del PU) se procede a mostrar el análisis que se hizo de estos resultados.

Adicionalmente se pondrán los resultados obtenidos en las muestras de PU que fueron hechas de manera externa al Instituto de Física, las cuales son las pruebas mecánicas que se hicieron en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid.

### ***III.II RESULTADOS DE DOSIMETRÍA***

#### **1) Estudio Dosimétrico**

En la siguiente tabla se presentan los resultados promedio con su desviación estándar, las últimas tres no se encuentran en un rango que puede ser considerado lineal.

<b>Corriente</b>	<b>Razón de Dosis</b>	<b><math>\sigma</math></b>
$\mu\text{A}$	kGy/min	(+/-)
2	7.71	0.11
4	14.37	0.64
6	21.38	1.06

Tabla 5

Resultados de la dosimetría a varias corrientes en haz fijo

#### **2) Dosimetría para 5 $\mu\text{A}$ a 6 cm**

. El promedio que se obtuvo de razón de dosis para 5  $\mu\text{A}$  es el siguiente:

- Haz Barrido:
  - 4.77 kGy/min
    - Desviación estándar: 0.25 kGy/min
    - Desviación promedio: 0.19 kGy/min

- Haz Fijo:
  - 19.27 kGy/min
    - Desviación estándar: 1.11 kGy/min
    - Desviación Promedio: 0.82 kGy/min

### **3) Medición de la penetración del haz mediante dosimetría**

El promedio de razón de dosis que recibieron todas las películas fue de 22.49 kGy/min con una desviación promedio de 1.16 kGy/min de manera homogénea.

#### 4) Dosimetría de homogeneidad longitudinal en modo barrido

En la siguiente tabla se muestra la razón de dosis promedio que recibieron las películas de tinte radiocrómico con su respectiva desviación estándar para cada punto de la mesa donde se colocaron sobres.

Posición	Razón de Dosis (kGy/min)	$\sigma$ (kGy/min)
A	1.02	0.37
B	3.00	0.66
C	5.18	0.99
D	4.98	0.25
E	4.98	0.14
F	4.75	0.27
G	5.17	0.24
H	5.58	0.63
I	7.77	1.99
J	22.15	5.92
K	34.37	5.33

Tabla 6  
Resultados de la dosimetría por posición

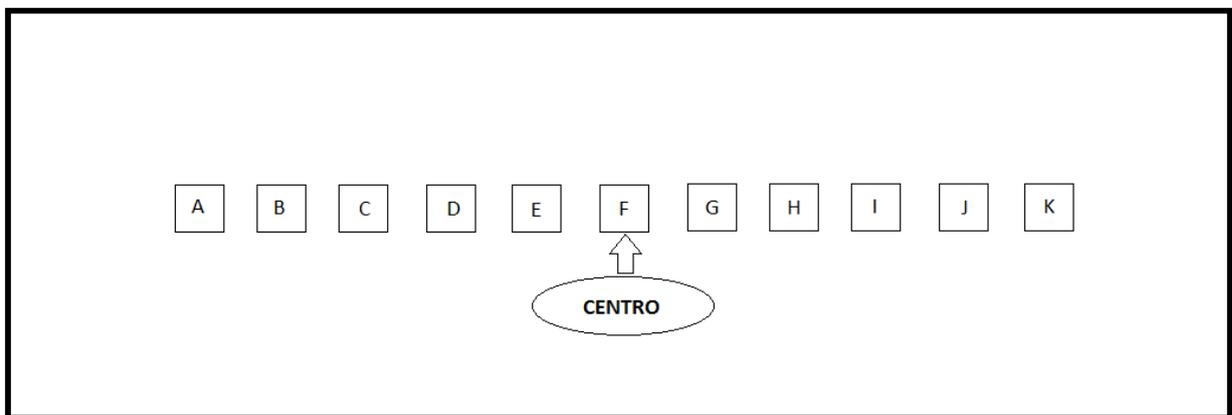


Figura 13  
Referencia sobre la posición de las películas en la mesa de irradiación

### ***III.III ANÁLISIS DE RESULTADOS EN DOSIMETRÍA***

Los resultados de dosimetría obtenidos permiten recalcular la dosis que recibieron los polímeros, haciendo la corrección tanto para haz fijo como para haz barrido.

La diferencia en las razones de dosis equivale al 18% de pérdida en la dosis que recibieron las muestras, con un 2.1% de incertidumbre, lo cual no es significativo ya que las dosis siguen estando dentro del rango que se deseaba.

Esta pérdida en la razón de dosis es debida al envejecimiento del filamento que emite los electrones al tubo acelerador. La dosimetría que se tomó como base inicial fue realizada con el filamento nuevo, sin embargo, cuando realizamos esta nueva dosimetría el filamento ya contaba con alrededor de 200 horas funcionando, las cuales provocan cierta degradación del filamento. Aunque probablemente existan otras causas para el cambio en la razón de dosis del haz, tales como ajustes en el equipo barrido o calibraciones en la tarjeta de control, son de menor importancia y no producen un cambio significativo en la razón de dosis.

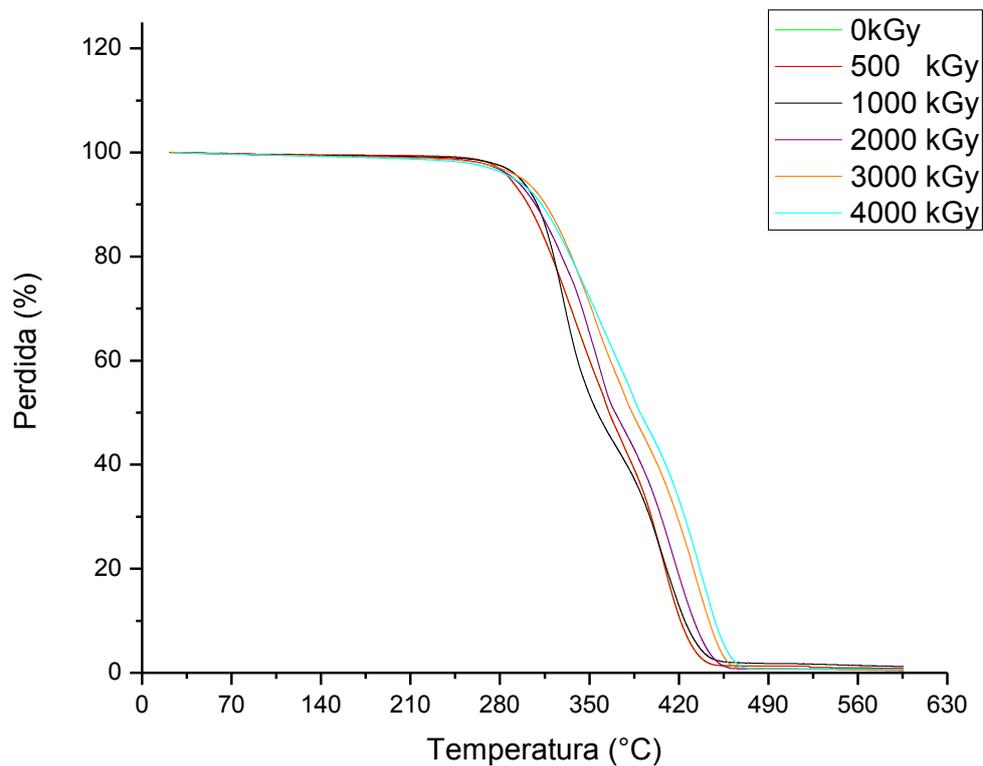
El mapeo también mostro que incluso en 6  $\mu\text{A}$  la razón de dosis es menor que la reportada anteriormente para 5  $\mu\text{A}$  en un 10%.

Finalmente, la dosimetría a lo largo de la línea de barrido revelo que la razón de dosis es homogénea entre los puntos C y G, pudiendo utilizarse para irradiar 5 muestras a la vez con un buen nivel de reproducibilidad.

### **III.IV RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN**

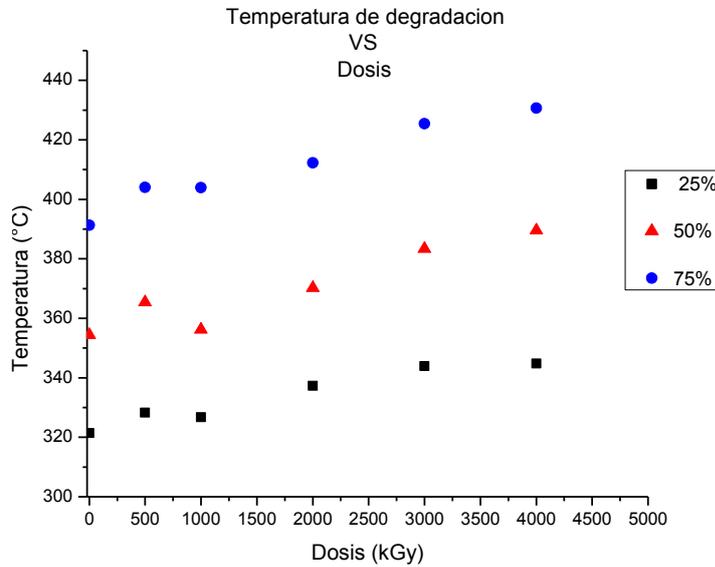
#### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los resultados del TGA nos muestran que el PU adquiere resistencia a la degradación por temperatura conforme aumenta la dosis a la que fueron expuestos:



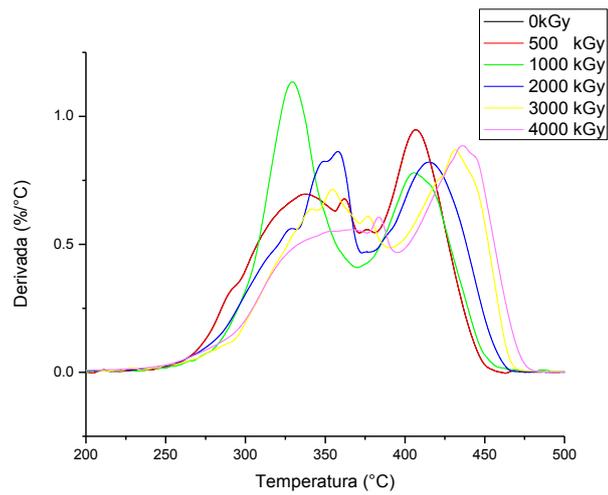
Gráfica 2  
TGA para PU irradiado a diferentes dosis

Si vemos el detalle de las temperaturas a las cuales el PU degradado al 25, 50 y 75% se comprueba que existe una tendencia a necesitar más temperatura para degradar más porcentaje del polímero si recibió una mayor cantidad de dosis:



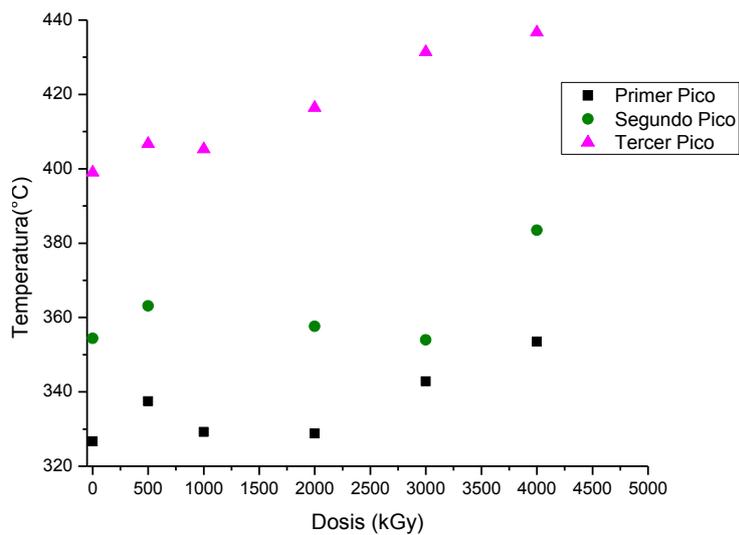
Gráfica 3  
Porcentaje de degradación según la temperatura para PU irradiado a diferentes dosis

También podemos ver que los picos de las derivadas de peso contra temperatura cambian y también siguen una tendencia a moverse a una mayor temperatura conforme la dosis recibida aumento



Gráfica 4  
Derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura en PU

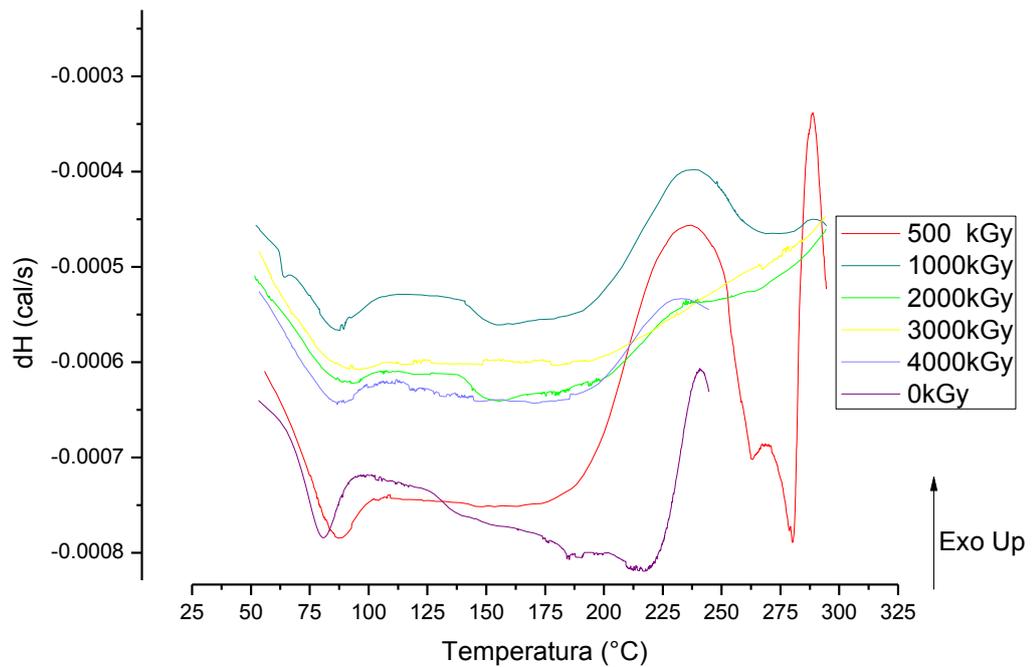
Lo cual se puede ver más claramente en la siguiente gráfica:



Gráfica 5  
Máximos en la derivada de la pérdida de masa contra dosis de irradiación

## CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

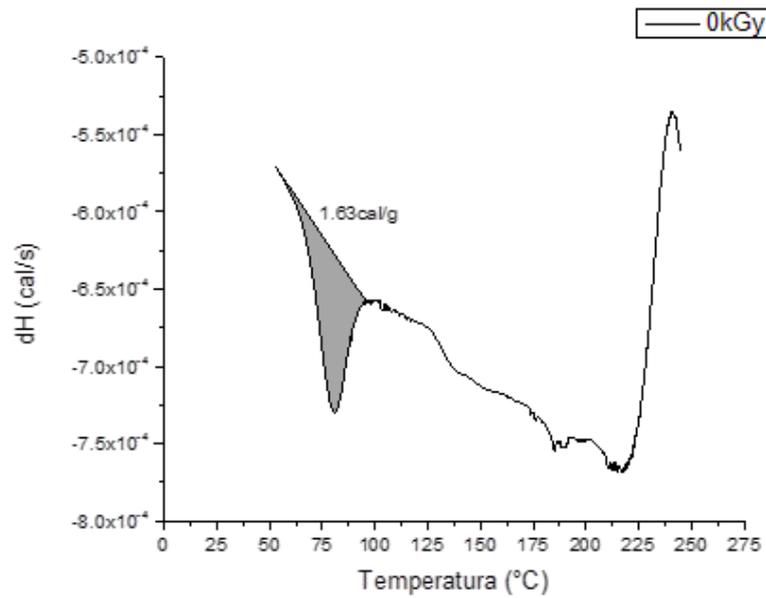
En general, los resultados en DSC muestran que si hubo cambios en el PU debido a la irradiación, mostrando cambios en la curva de entalpía contra temperatura.



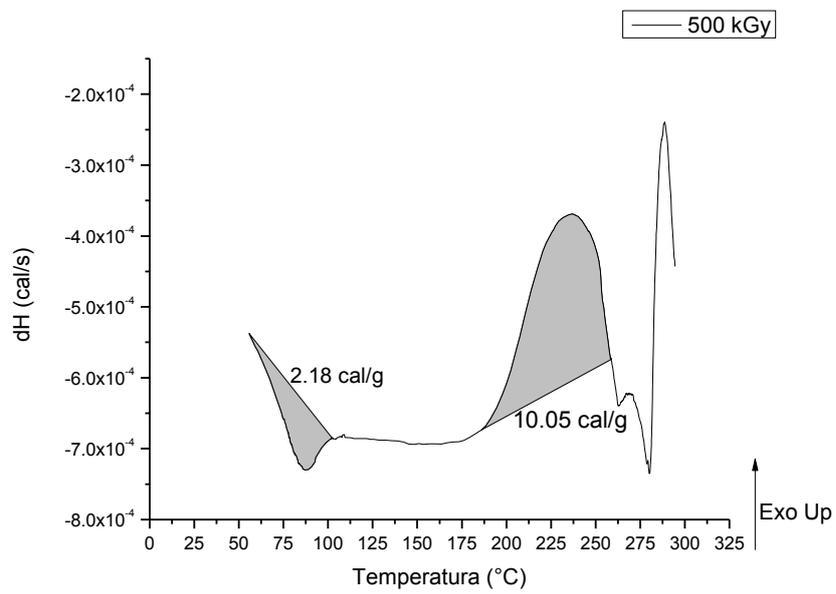
Gráfica 6

DSC para PU irradiado a diferentes dosis

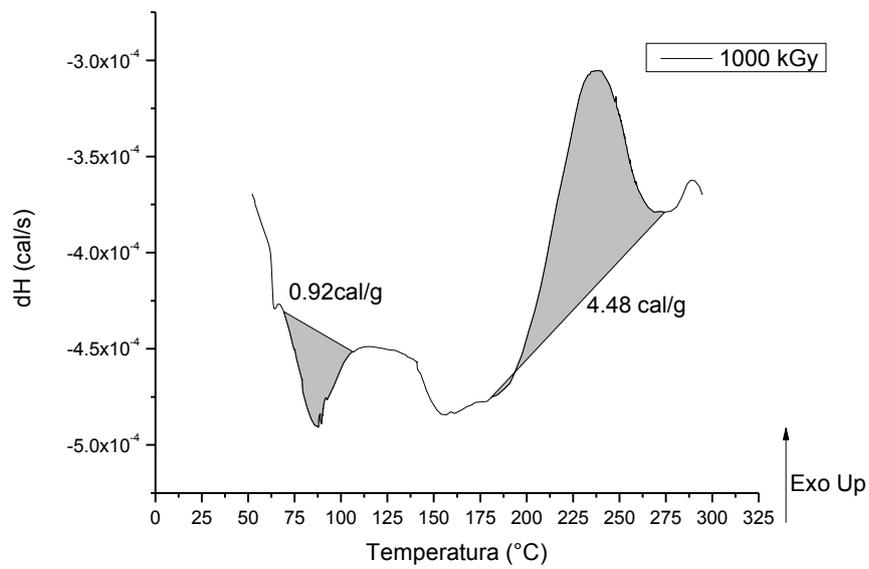
De manera más detallada, a continuación se presentan las gráficas individuales con el área de las curvas exo y endotérmicas, las cuales muestran disminuir conforme se aumenta la dosis.



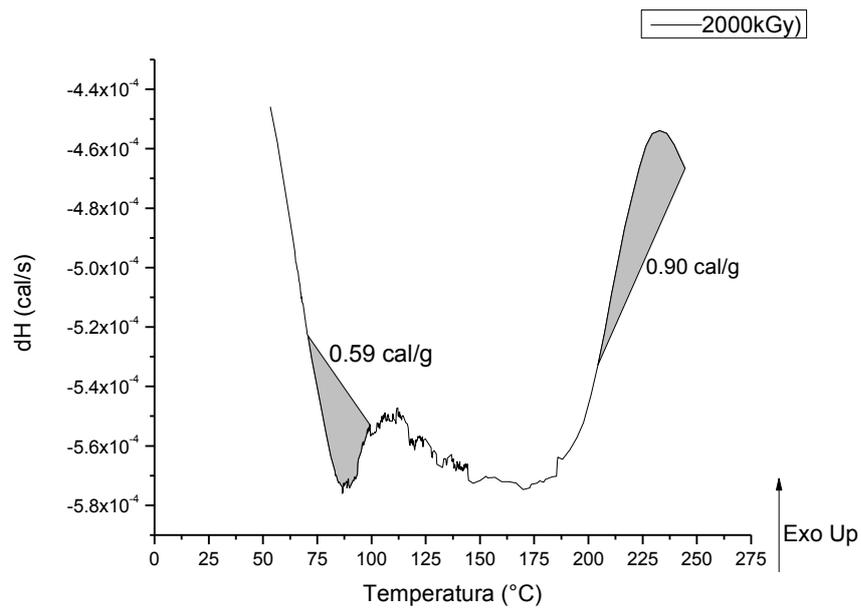
Gráfica 7  
DSC de la muestra testigo del PU (sin irradiar)



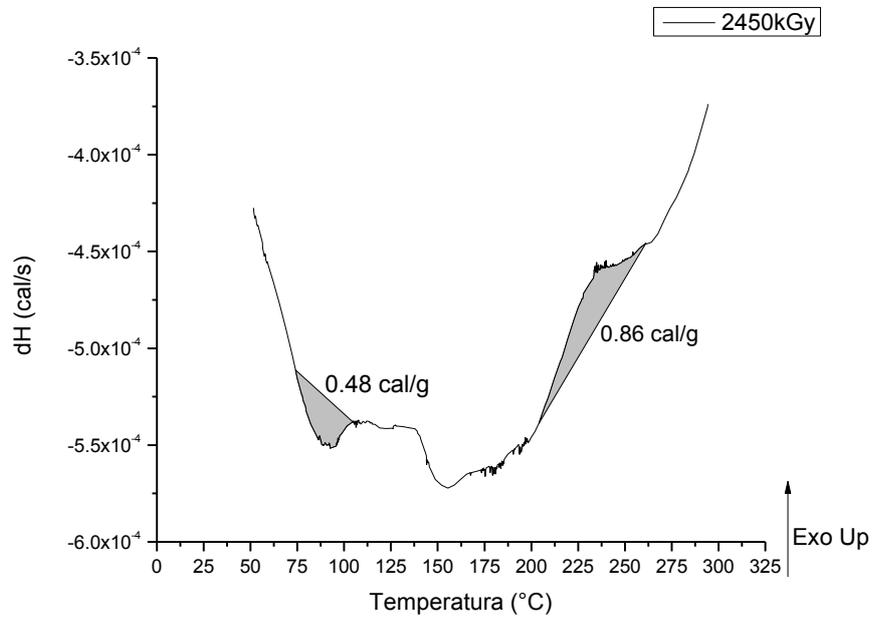
Gráfica 8  
DSC del PU irradiado a 500 kGy



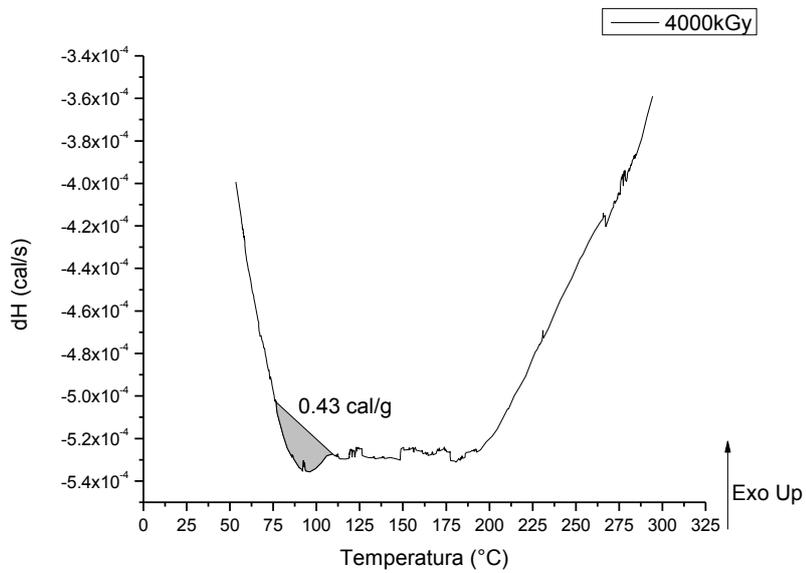
Gráfica 9 DSC del PU irradiado a 1000 kGy



Gráfica 10 DSC del PU irradiado a 2000 kGy

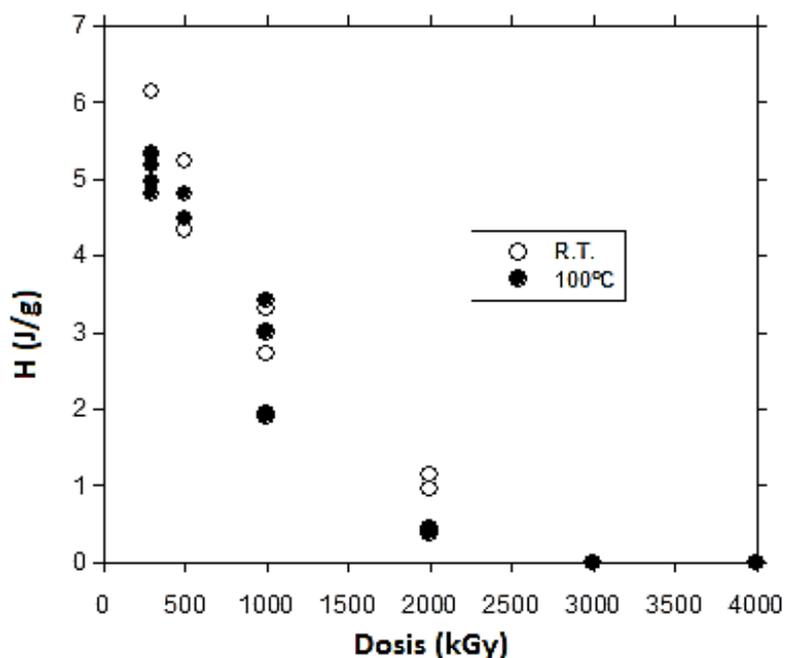


Gráfica 11 DSC del PU irradiado a 3000 kGy



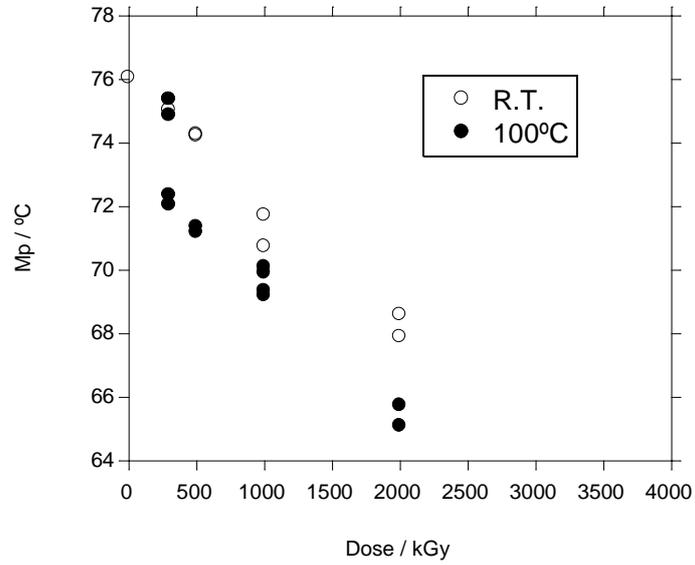
Gráfica 12 DSC del PU irradiado a 4000 kGy

Paralelamente estudios de DSC para estas mismas muestras fueron realizados en el ICTP en España (ahí se hizo distinción entre las muestras irradiadas a temperatura ambiente y a 100°C, en esta tesis se manejan de manera indiferente pues los resultados entre unas y otras no muestran diferencia significativa). La siguiente gráfica se muestra el cambio encontrado en la entalpía de la primera endoterma para las diferentes muestras, en ellas se encuentra la misma tendencia a disminuir la entalpía conforme la dosis recibida por las muestras aumenta:



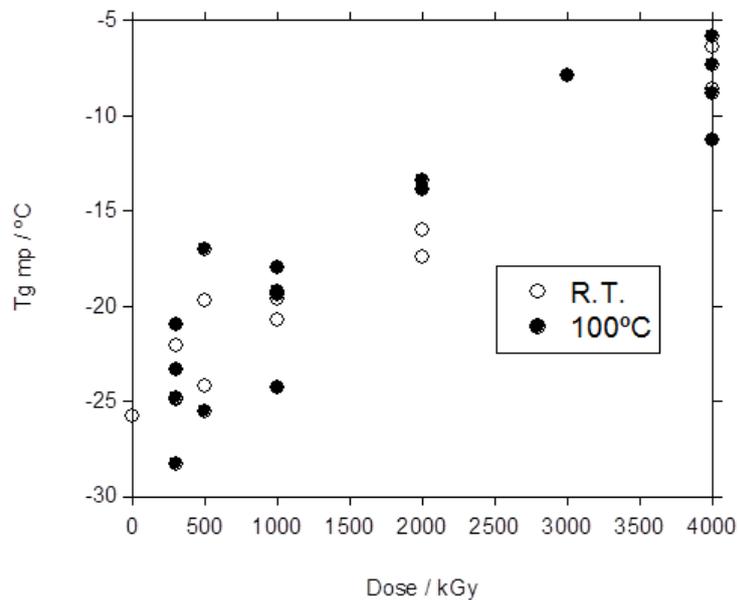
Gráfica 13  
Entalpía para la primera endoterma en PU irradiado

De igual forma se encontró la temperatura media de fusión disminuye conforme la dosis recibida por las muestras aumenta:



Gráfica 14  
Temperatura media de fusión respecto a la dosis recibida

Adicionalmente a lo que se pudo obtener en nuestros estudios de DSC, en España se obtuvo el punto medio de transición vítrea para la parte amorfa del PU y se encontró el cambio de esta con la dosis de energía absorbida por las muestras:

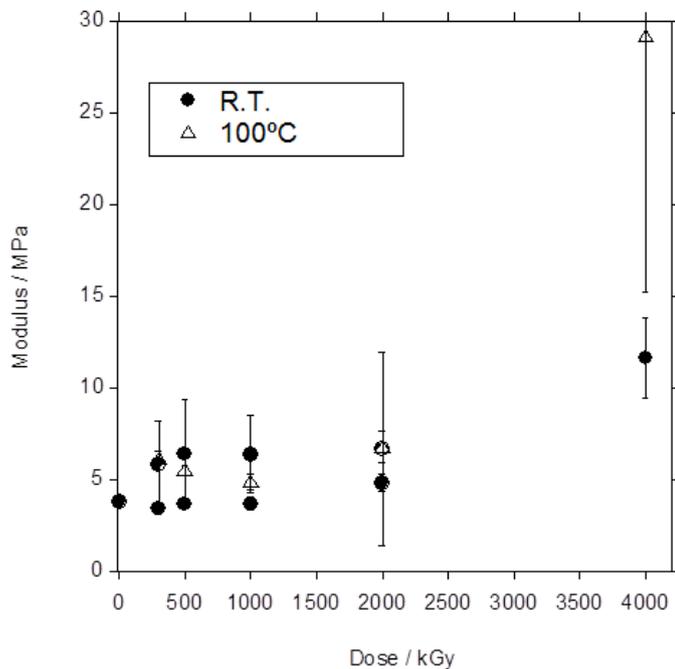


Gráfica 15  
Punto medio de la Tg contra dosis

## PROPIEDADES MECÁNICAS

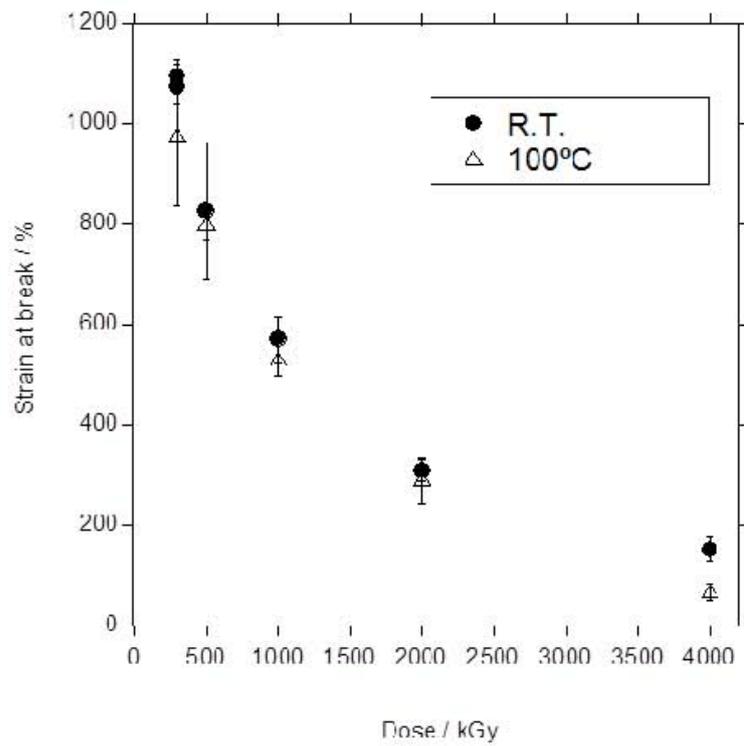
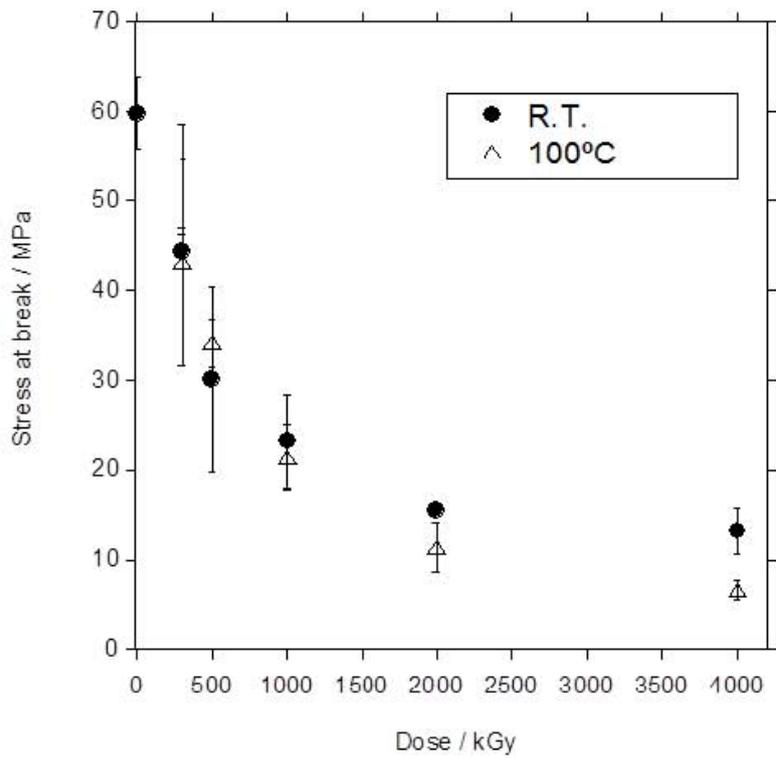
Al igual que la caracterización térmica, en el ICTP se llevaron a cabo la caracterización de propiedades mecánicas en las muestras irradiadas (así como en la testigo original) en un Instron con probetas dumbell tipo 3 para conocer el modulo de Young, su esfuerzo a rotura y la tensión a rotura.

Los cambios en el módulo son difíciles de apreciar dado que son muy pequeños y todos quedan dentro de las mismas barras de error excepto para dosis muy altas (4000 kGy) donde incluso se puede apreciar que haberse irradiado a alta temperatura pudo haber tenido alguna influencia en el cambio:



Gráfica 16  
Cambio del Módulo de Young del PU conforme a la dosis recibida

Sin embargo en los estudios de tensión y alargamiento a rotura si se nota una drástica caída en esas propiedades mecánicas conforme aumenta la dosis que recibieron las muestras de PU:

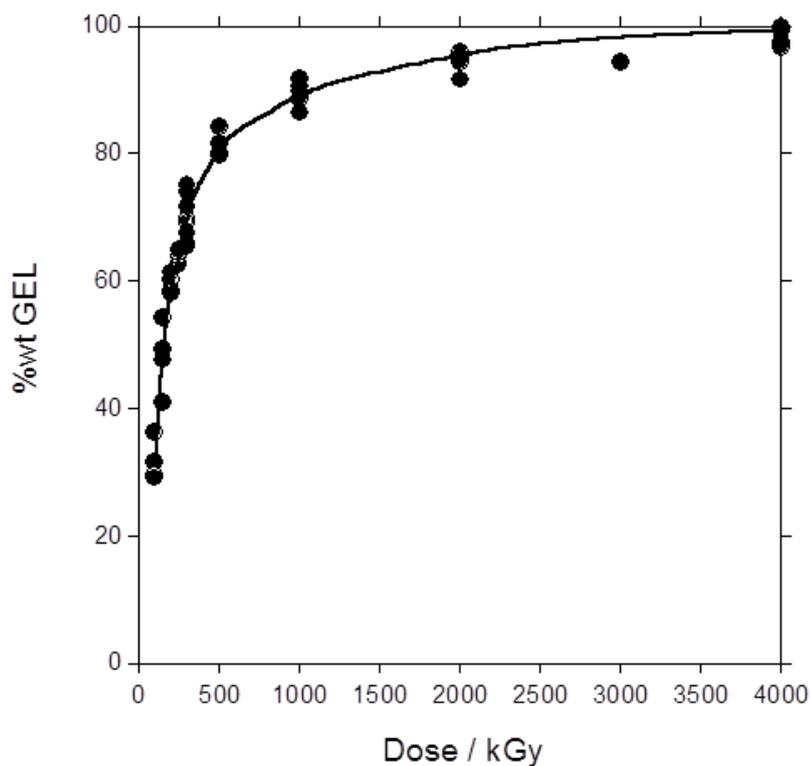


Gráficas 17 y 18  
Tensión y Alargamiento a rotura  
contra dosis

## PORCENTAJE DE GEL

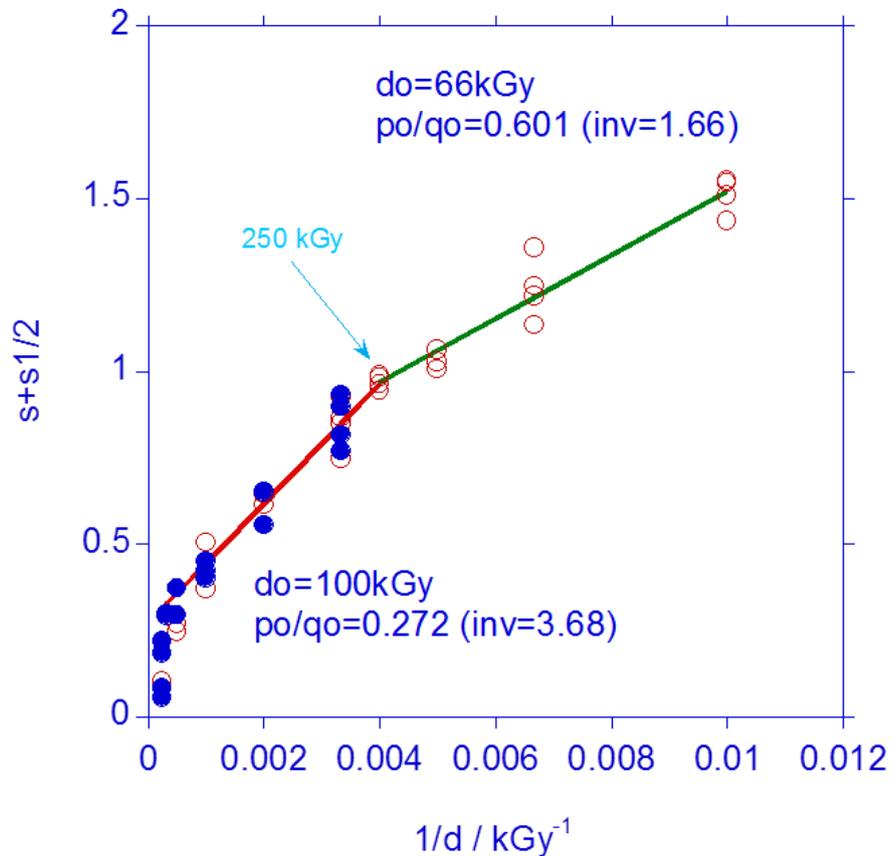
Para conocer el porcentaje de gel en las muestras de PU, estas fueron pesadas para después ser sumergidas en cloroformo durante dos horas, pasadas las cuales se extrajo la porción no disuelta y se secó para volver a ser remojadas en cloroformo durante 24 horas y se repitió el proceso de extracción y secado para ser sumergidas una última vez durante 24 horas.

Una vez extraído el resto del poliuretano no disuelto, este se pesa y se considera que la parte no disuelta es el porcentaje de gel en la muestra. Los resultados de porcentaje de gel según la dosis recibida por el PU se exhiben en la siguiente gráfica:



Gráfica 19  
Porcentaje de Gel en PU irradiado

Para conocer la aleatoriedad y predominancia entre escisión y entrecruzamiento se grafica el  $s + s^{1/2}$  contra el inverso de la dosis recibida  $1/d$  y se obtiene además mediante análisis clásico de Charlesby-Pinner la dosis mínima para gelación ( $d_0$ ) así como la eficiencia inversa de entrecruzamiento ( $p_0/q_0$ ) buscando donde la línea de tendencia interseca a  $s + s^{1/2} = 2$  y  $1/d=0$ , dando este procedimiento como resultado que el entrecruzamiento se genera a partir de los 66kGy (que concuerda con los resultados) y que para dosis superiores a los 250 kGy los efectos de entrecruzamiento se superponen a los de degradación, haciendo que el entrecruzamiento sea predominante (véase la gráfica 9).



Gráfica 20  
Análisis Clásico de Charlesby-Pinner para Sol-Gel en PU irradiado

## A) ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

El estudio de DSC evidencia una caída en la entalpía de la primera endoterma, lo cual indica pérdida en la cristalinidad del PU debido a la irradiación por el haz de electrones y aunque no se cuenta con una referencia para poder conocer el porcentaje de pérdida en la cristalinidad, para dosis muy altas la endoterma prácticamente ha desaparecido lo que significa que el PU ha perdido casi toda su cristalinidad.

Por otro lado, la pérdida de entalpía en la exoterma que está a altas temperaturas podría tratarse de cristalización, sin embargo el hecho de que este por encima de los 180°C habla más bien de degradación por temperatura, es decir, con el aumento de temperatura se empiezan a romper cadenas, sin embargo las muestras que recibieron cierta dosis ya han roto ciertas cadenas debido al haz de electrones, es por eso que a mayor dosis la entalpía de la exoterma ha disminuido pues hay menos cadenas que la temperatura pueda romper, ya que el haz de electrones ya lo ha hecho previamente, de hecho para 2450 kGy la exoterma ya prácticamente ha desaparecido y para 3266kGy está totalmente ausente.

Así, vemos que hasta ahora la radiación ha degradado el polímero mediante escisión de cadena y disminuido la cristalinidad del mismo, pero el cambio en el porcentaje de gel también nos habla de entrecruzamiento. Como se dijo antes, era de esperarse que la irradiación produjera simultáneamente escisión y entrecruzamiento, sin embargo la predominancia de alguno de ellos no es tan obvia.

El análisis del porcentaje de gel nos deja ver en primera instancia que el entrecruzamiento es predominante pues ya para dosis muy altas el porcentaje

de gel es casi 100%, es decir, se está entrecruzando toda la muestra y ya no hay porción del PU que se disuelva en el cloroformo. El análisis de la gráfica para la ecuación de Charlesby-Pinner nos muestra que la mínima dosis para entrecruzamiento esta entre 66 y 100 kGy, el coeficiente inverso de eficiencia para corsslinking muestra que este efecto es predominante y para dosis a partir de 250 kGy deja de ser aleatorio y la eficiencia de entrecruzamiento aumenta con la dosis, lo cual concuerda con el casi 100% de entrecruzamiento ya a partir de 2000 kGy.

El hecho de que las cadenas del PU se entrecuzaran coincide con la resistencia a la degradación térmica que se aprecia en las curvas de TGA, al tener las cadenas ligadas entonces es necesaria más energía para romper estos enlaces antes de degradarse, fenómeno que se confirma al ver las derivadas de la TGA, en la cual los picos altos en la velocidad de degradación también se corren a temperaturas más altas. Como se ve, la temperatura de degradación crece de manera más o menos lineal con respecto a la dosis de energía absorbida por las muestras.

La alta eficiencia en entrecruzamiento de las partes blandas del PU provoca que la irradiación convierta a este en un material más rígido conforme reciba más dosis lo que se traduce en una mayor resistencia al alargamiento: esto se comprueba en las pruebas mecánicas, en las cuales el alargamiento a rotura se reduce de manera considerable para las muestras irradiadas a dosis medias y después comienza a permanecer casi constante para las dosis altas pues el entrecruzamiento ya no aumenta pues es casi total alrededor de los 2000 kGy.

Como es de esperarse, el mismo efecto se observa en la tensión a rotura, dónde el aumento en el entrecruzamiento y su consecuente aumento en la rigidez del material provocan que este resista menos tensión mecánica antes de trozarse. El aumento en el entrecruzamiento disminuye la ductilidad y por tanto en dosis altas donde el aumento en el entrecruzamiento es menor (como ya se dijo, al estar casi todas las cadena entrecruzadas, sin importar cuanto se aumente la

dosis ya no habrá más cadenas que puedan entrecruzar) comienza a estabilizarse y parece comenzar a ser constante.

A diferencia de la tensión y alargamiento a rotura, el módulo de Young permanece prácticamente constante lo cual parece poco evidente en un principio, sin embargo si se considera que tanto el alargamiento como la tensión a rotura disminuyeron, entonces se explica el hecho de que el modulo permanezca prácticamente inalterado. Cuando se aplica tensión al PU su alargamiento es el mismo en proporción a la tensión recibida independientemente de la dosis recibida, sin embargo se troza con una tensión menor (y a un alargamiento menor).

### *III. V CONCLUSIONES*

La dosimetría en el haz de electrones demostró que la dosis depositada puede ser homogénea para muestras de hasta 1.25mm de espesor para muestras con una densidad semejante a la del Nylon-6 (material del que está hecho el dosímetro utilizado: PTR FWT-60) y que la razón de dosis es constante a lo largo de la mesa en modo de haz barrido alrededor de un radio de 7.5 cm del centro del haz (centro que se encuentra en el modo de haz fijo).

También se encontró una caída de aproximadamente el 20% en la razón de dosis debidas, entre otras cosas, al envejecimiento en el filamento de tungsteno que provee los electrones a acelerar, y en menor medida a cambios durante el mantenimiento y calibración de los circuitos electrónicos que controlan tanto el manejo del haz como los indicadores de del mismo.

Incluso si la caída en la dosis pareciera significativa, para fines prácticos de esta tesis no es relevante pues es solo importante a dosis altas, donde los efectos en polímeros ya no son importantes pues el entrecruzamiento en las cadenas poliméricas es casi total.

Aunque el efecto general de la radiación en polímeros termoplásticos es de escisión de cadena y entrecruzamiento simultáneos, en el caso del PU estudiado se sobrepone el entrecruzado y aunque no parece haber indicios de cristalinidad importante, e incluso si los hubiera, los efectos del entrecruzamiento siguen sobreponiéndose sobre cualquier otro efecto. La eficiencia de entrecruzamiento es alta y aumenta para dosis mayores a 250 kGy lo que se ve en el gráfico (gráfica 20) de Charlesby-Pinner.

Este entrecruzamiento se traduce en un aumento en la resistencia del PU a la degradación por temperatura y una pérdida en las propiedades mecánicas, las cuales se estabilizan a partir de cierta dosis al no haber más cadenas que

entrecruzar, por lo que se esperaría que la rigidez del material no aumente más a partir de 3000 kGy pues el material ha hecho entrecruzamiento totalmente.

Finalmente, aunque se considera al PU como un material con alta resistencia a la radiación, se pudo ver que sufre cambios importantes ya a partir de 50 kGy y estos cambios aumentan de manera significativa para dosis aún más grandes. Es decir, esta resistencia a la radiación parece ser solo válida para dosis menores a 50 kGy, donde la literatura muestra que los efectos son prácticamente nulos.

#### CONTINUIDAD

Sería interesante hacer pruebas a estas muestras tales como difracción de Rayos X, espectrometría de Infrarrojo (IR), Raman y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), que no se hicieron ya fuera por falta de equipo o, por ejemplo en el caso del IR, no poder hacer una adecuada interpretación de los datos obtenidos. Estos estudios podrían revelar algún resultado que ayude en la interpretación de los efectos de la dosis sobre el Poliuretano, al conocer más a fondo como cambió la estructura química del material.

De igual forma, y aunque con 4000 kGy el PU está prácticamente reticulado en su totalidad, es necesario suministrar dosis más altas al poliuretano con la finalidad de comprobar que ya se alcanzaron todos los efectos o aún puede haber cambios en las características del material.

Finalmente se comprobó que a altas dosis el PU, considerado resistente a la radiación, sufre efectos importantes en sus características por lo que sería interesante comprobar los efectos de altas dosis de irradiación en otros polímeros considerados resistentes a la radiación ionizante.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Adem, E., Burillo, G., del Castillo, L. F., Vásquez, M., Avalos-Borja, M., & Marcos-Fernández, A. (2014). Polyamide-6: The effects on mechanical and physicochemical properties by electron beam irradiation at different temperatures. *Radiation Physics and Chemistry*, *97*, 165-171.
2. Murray, K. A., Kennedy, J. E., McEvoy, B., Vrain, O., Ryan, D., Cowman, R., & Higginbotham, C. L. (2013). The influence of electron beam irradiation conducted in air on the thermal, chemical, structural and surface properties of medical grade polyurethane. *European Polymer Journal*, *49*(7), 1782-1795.
3. Kim, J., Im, H., & Kim, C. K. (2013). Characteristics of Sonar Encapsulant Materials Fabricated from Electron-Beam-Irradiated Polyurethane Elastomers Coated with UV-Curable Polyurethane Acrylates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(5), 1908-1915.
4. Nouh, S. A., & Abutalib, M. M. (2011). A comparative study of the effect of gamma and electron beam irradiation on the optical and structural properties of polyurethane. *Radiation Effects & Defects in Solids*, *166*(3), 165-177.
5. Abd El All, S. A. (2007). Investigations on the electrical and structural properties of electron-beam irradiated polyurethane. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *40*(19), 6014.
6. Desgardin, P., Barthe, M. F., Blondiaux, G., Oudot, B., Ravat, B., Grivet, M., & Liskay, L. (2002). Structural modification in electron-irradiated polyetherurethane. *Applied surface science*, *194*(1), 195-199.
7. Guignot, C., Betz, N., Legendre, B., Le Moel, A., & Yagoubi, N. (2001). Degradation of segmented poly (etherurethane) Tecoflex® induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *185*(1), 100-107.
8. Attix, F. H. (2008). *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. John Wiley & Sons.
9. Charlesby, A. (1960). *Atomic radiation and polymers* (No. EPFL-BOOK-107041). Pergamon Press.
10. Chapiro, A. (1995). General consideration of the radiation chemistry of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *105*(1), 5-7.
11. Charlesby, A., & Pinner, S. (1959). Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *249*(1258), 367-386.
12. Rickards, J. (2001). La física de las radiaciones en materia". *Dirección General de divulgación de la ciencia*, UNAM, México.

13. ICRU, L. E. T. (1970). Report 16. *International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, MD.*
14. Woods, R. J., & Pikaev, A. K. (Eds.). (1994). *Applied radiation chemistry: radiation processing.* John Wiley & Sons.
15. Ureta Barrón, E. (1989). *Polímeros, Estructura, Propiedades y Aplicaciones. México. Limusa.*
16. Buenfil, A. E., & Brandan, M. E. Respuesta de dosímetros PTR a la irradiación con electrones y rayos gama. *Revista Mexicana de Física, 34(1988), 608-613.*
17. Adem, E, Ruiz, C. (2000) Manual de operación y mantenimiento del acelerador Van de Graaff para electrones. *Reporte Interno. IFUNAM FE002*
18. Adem, E., Marcos-Fernández, A. (2013) Caracterización del PU para su irradiación. *Reporte Interno. IFUNAM*
19. Buenfil, A. 1982. Tesis Profesional, Facultad de Ciencias.
20. Mincher, B. J., & Zaidi, M. K. (1993). Calibration of Far West Technology (FWT-60) Radiochromic Dye Dosimeters. *Radiation Protection Dosimetry, 47(1-4), 571-573.*
21. McLaughlin, W. L., Puhl, J. M., & Miller, A. (1995). Temperature and relative humidity dependence of radiochromic film dosimeter response to gamma and electron radiation. *Radiation Physics and Chemistry, 46(4), 1227-1233.*
22. Ueno, K. (1990). The radiation crosslinking process and new products. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 35(1), 126-131.*
23. Ravat, B., Gschwind, R., Grivet, M., Duverger, E., Chambaudet, A., & Makovicka, L. (2000). Electron irradiation of polyurethane: some FTIR results and a comparison with a EGS4 simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 160(4), 499-504.*
24. Ravat, B., Grivet, M., Grohens, Y., & Chambaudet, A. (2001). Electron irradiation of polyesterurethane: study of chemical and structural modifications using FTIR, UV spectroscopy and GPC. *Radiation measurements, 34(1), 31-36.*
25. Patacz, C., Defoort, B., & Coqueret, X. (2000). Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions 1: FTIR monitoring of incremental irradiation. *Radiation Physics and Chemistry, 59(3), 329-337.*
26. Kumar Singh, A., Singh Mehra, D., Kumar Niyogi, U., Sabharwal, S., & Kumar Khandal, R. (2012). Effect of tackifier and crosslinkers on electron beam curable polyurethane pressure sensitive adhesive. *Radiation Physics and Chemistry, 81(5), 547-552.*