

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***DESARROLLO DE NANOCOMPÓSITOS DE ELASTÓMERO DE
FLUROSILICONA Y ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Magíster en Química y Memoria para optar al Título de Químico por:**

Ernesto Felipe Aguila Toledo

Director de Tesis: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Director de Tesis: Dr. Héctor Aguilar Bolados

Santiago-CHILE

Abril 2023

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

ERNESTO FELIPE AGUILA TOLEDO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química y Título de Química

Director de Tesis:

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Director de Tesis:

Héctor Aguilar Bolados

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Ximena Briones

Dr. Bruno Urbano

Dr. Domingo Ruiz

Agradecimientos

En primer lugar, doy gracias a mi familia, en especial a mi mamá y papá, quienes fueron mi sustento y quienes me criaron con todo su amor para ser quien soy hoy en día, a mi tía Patricia quien me recibió en su casa todos estos años en Santiago, lejos de mi querido Puerto Montt, donde nunca me faltó nada. También doy gracias a mi hermana Nadia, quien siempre creyó en mí. Agradecido con mis perros, Toby y Junior, que me esperaban con todo el entusiasmo y amor que ellos pueden entregarme, ellos son gran parte de mi felicidad e inspiración para terminar cada semestre.

A quien es mi compañero de vida, me ha tenido paciencia en todo este proceso y por todo el amor que me ha entregado, muchas gracias, Yerko. Doy gracias al incontable cariño que he recibido de mis amigos y quienes han sido mi soporte en tanto años de estudio, con los cuales he crecido como persona. Mi mejor amigo desde los 6 años, Andrés, muchas gracias por estar. Estoy agradecido con quienes aprendí de la vida y a pesar de la separación luego de salir del colegio seguimos en contacto y en apoyo mutuo, mis amigos Valentina, Aracely, Ignacio, Francisca y Valeria, después de todos estos años los sigo queriendo mucho.

Estaré eternamente agradecido de haber conocido a tanta gente linda en la universidad, con quienes nos apoyamos luego de tantas noches de estudio, de risas, juntas, frustraciones y penas. Gracias por escucharme y acudir a mi cuando lo necesitan. Mis queridas Cote, Nacha y Maca, no sé qué habría sido de mi sin ustedes en los primeros años, son y fueron mi familia en Santiago. Gracias Nacho y José por enseñarme otra perspectiva de la vida universitaria, un abrazo. Una de las pocas cosas de las que me arrepiento no fue haberlos conocido antes como amigos, Ananda, Naty, Matí, Javi y Javo, gracias por acompañarme en estos últimos años de Universidad no habría sido igual sin ustedes. Muchas gracias por su amistad a todos quienes he compartido y me han alentado con una palabra de apoyo.

Por último, estoy agradecido de quienes me formaron académicamente desde la enseñanza prebásica hasta la superior, recordando con cariño a mi profesora de química en la enseñanza media, Verónica. Muchas gracias también a quienes me acogieron desde el año 2019 en el laboratorio de polímeros, agradecido con Héctor y el profesor Mehrdad que bajo su tutela fue posible llegar a este punto y lograrlo.

Financiamiento

Este trabajo de tesis ha sido financiado por el proyecto ANID-FONDECYT de iniciación N°11200437 y el proyecto ANID-FONDECYT regular N°1191566.

Índice

1	Resumen	1
2	Introducción.....	3
3	Marco teórico	5
4	Hipótesis	12
5	Objetivo general.....	12
6	Objetivos específicos	12
7	Materiales	13
8	Metodología.....	13
8.1	Preparación del óxido de grafeno.....	13
8.2	Preparación de óxido de grafeno funcionalizado con viniltrimetoxisilano	14
8.3	Preparación de óxido de grafeno funcionalizado con alil isocianato	14
8.4	Caracterización de los materiales grafénicos	14
8.5	Preparación de los nanocompuestos de fluoroelastómeros basados en materiales grafénicos.....	15
8.6	Caracterización de los compósitos fluoroelastómeros basados en materiales de grafeno funcionalizados.....	16
9	Resultados y discusiones	18
9.1	Caracterización del grafito y óxido de grafeno.....	18
9.1.1	Microscopía electrónica de barrido.....	18
9.1.2	Espectroscopía Raman	18
9.1.3	Difracción de rayos X.....	20
9.1.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	21
9.2	Caracterización del GN 25 μm	22
9.2.1	Microscopía electrónica de barrido.....	22
9.2.2	Espectroscopía Raman	22
9.2.3	Difracción de rayos X	23
9.2.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	24
9.3	Caracterización de los óxidos de grafenos funcionalizados.....	25
9.3.1	Microscopía electrónica de barrido.....	25
9.3.2	Espectroscopía Raman	25
9.3.3	Espectroscopía FTIR.....	26
9.3.4	Difracción de rayos X	27

9.3.5	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	28
9.4	Caracterización y desempeño de los nanocompuestos de fluorosilicona reforzada con óxidos de grafeno funcionalizados.....	30
9.4.1	Reometría.....	30
9.4.2	Difracción de rayos X.....	33
9.4.3	Dureza.....	34
9.4.4	Compresión set.....	35
9.4.5	Resistencia a la abrasión.....	36
9.4.6	Resiliencia.....	36
9.4.7	Propiedades mecánicas.....	37
9.4.8	Microscopía electrónica de barrido.....	40
9.4.9	Análisis termogravimétrico.....	41
9.4.10	Calorimetría diferencial de barrido.....	44
9.4.11	Resistencia química de la fluorosilicona y sus nanocompuestos.....	45
10	Conclusiones.....	48
11	Bibliografía.....	51

Índice de Figuras

Figura 1. Reacción de oxidación del grafito.....	3
Figura 2. Esquema representativo de los óxido de grafeno funcionalizados con viniltrimetoxisilano y alil isocianato.	4
Figura 3. Entrecruzamiento de la fluorosilicona con el material de relleno GO-VTMS (a) o el GO-alil (b).....	4
Figura 4. Estructura general de siliconas	6
Figura 5. Reacciones de entrecruzamiento de un polímero insaturado por un peróxido orgánico	8
Figura 6. Reacciones de entrecruzamiento entre un polímero y un coagente (TAIC) por un peróxido orgánico	9
Figura 7. Forma de sector circular de las muestras utilizadas para determinar la resistencia química de compósitos.	17
Figura 8. Imágenes SEM de grafito (a y b) y de GO (c y d).	18
Figura 9. Espectros Raman de grafito y GO.....	19
Figura 10. Patrones de DRX de grafito (a) y óxido de grafeno (b).	20
Figura 11. Imágenes SEM de GN.....	22
Figura 12. Espectro Raman de GN.....	23
Figura 13. Patrón DRX de GN 25 μm	24
Figura 14. Imágenes SEM del óxido de grafeno funcionalizado con VTMS (a, b) y alil isocianato (c, d).....	25
Figura 15. Espectros Raman de los óxido de grafeno funcionalizado.....	26
Figura 16. Espectros FTIR del GO y los GO funcionalizados.	27
Figura 17. Patrón de DRX de los óxido de los óxido de grafeno funcionalizados.....	28
Figura 18. Señal Si2p del espectro XPS del GO-VTMS.....	29
Figura 19. Señal N1s del espectro XPS del GO-alil.....	29
Figura 20. Comparativa de las reometrías de la fluorosilicona, el nanocompósito con 1 phr de GO y los diferentes nanocompósitos.	31
Figura 21. Fotografía del nanocompósito NC 7	32
Figura 22. Fotografía de diferentes nanocompósitos de fluorosilicona.	32
Figura 23. Difractogramas de Rayos X del fluoroelastómero y de los nanocompósitos.....	34
Figura 24. Dureza, resistencia a la abrasión, compresión set y resiliencia de rebote de la fluorosilicona y los distintos nanocompósitos.	37
Figura 25. Curvas de tensión-elongación representativo de la fluorosilicona y de cada uno de los nanocompósitos.	39

Figura 26. Valores de elongación máxima (A) y tensión máxima (B) determinados a partir de la prueba de tensión.	39
Figura 27. Imágenes SEM de las secciones transversales de rotura de muestras de FS (a), NC 4 (b), NC 5 (c) y NC 6 (d).....	40
Figura 28. Curvas de TGA para T ₁₀ del fluoroelastómero y de los nanocompuestos.....	42
Figura 29. Curvas de DSC del fluoroelastómero y los nanocompuestos con diferentes tipos de relleno.	45

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición de los nanocompósitos en phr.	16
Tabla 2. Resultados de análisis de difracción de rayos X de grafito y GO.	21
Tabla 3. Composición determinada por XPS.....	21
Tabla 4. Parámetros de GN 25 μm obtenidos por DRX.....	24
Tabla 5. Composición de GN determinada por XPS.....	24
Tabla 6. Parámetros de GO-VTMS y GO-alil obtenidos por DRX.....	28
Tabla 7. Composición determinada por XPS.....	29
Tabla 8. Parámetros obtenidos de las reometrías realizadas al fluoroelastómero y nanocompósitos. Donde M_L y M_H son el torque mínimo y máximo alcanzado por la reometría, respectivamente.	33
Tabla 9. Resultados obtenidos a partir de DRX de los nanocompósitos con el relleno GN a 1, 5 y 10 phr.	34
Tabla 10. Resultados del análisis termogravimétrico del fluoroelastómero y los diferentes nanocompósitos.	41
Tabla 11. Temperatura de transición vítrea (T_g) del fluoroelastómero y los compósitos de fluorosilicona con diferentes tipos de relleno.	44
Tabla 12. Porcentaje de hinchamiento de los nanocompósitos al estar sumergidos en diferentes reactivos por 7 días.	47
Tabla 13. Variación de masa (Δm) en porcentaje de los nanocompósitos al estar sumergidos en diferentes reactivos por 7 días.....	47

Abreviaturas

ASTM	:	American society for Testing and Materials
DCP	:	Peróxido de dicumilo
DRX	:	Difracción de Rayos X
DSC	:	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	:	Derivada del análisis termogravimétrico
FS	:	Fluorosilicona
FTIR	:	Infrarrojo por transformada de Fourier
GN	:	Nanoplaquetas de grafeno
GO	:	Óxido de grafeno
GO-alil	:	GO funcionalizado con alil isocianato
GO-VTMS	:	GO funcionalizado con viniltrimetoxisilano
HPLC	:	Cromatografía líquida de alta eficiencia
NC 1	:	FS/GO-VTMS 1 phr
NC 2	:	FS/GO-alil 1 phr
NC 3	:	FS/GN 1 phr
NC 4	:	FS/GO-VTMS 5 phr
NC 5	:	FS/GO-GO-alil 5 phr
NC 6	:	FS/GN 5 phr
NC 7	:	FS/GO-VTMS 10 phr
NC 8	:	FS/GN 10 phr
phr	:	partes por cada cien de elastómero
PTFPMS	:	poli(3,3,3-trifluoropropilmetilsiloxano)
SEM	:	Microscopía electrónica de barrido
STEM	:	Microscopía electrónica de barrido por transmisión
TAIC	:	Triálil isocianurato
TGA	:	Análisis termogravimétrico
VTMS	:	Viniltrimetoxisilano
XPS	:	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

1 Resumen

Para este estudio se sintetizaron óxidos de grafeno vinilofuncionalizados con viniltrimetoxisilano (GO-VTMS) y alil isocianato (GO-alil) para ser utilizados como rellenos en un elastómeros de fluorosilicona. También se utilizó nanoplaquetas de grafeno (Graphene nanoplatelets) como control para determinar la influencia de los grupos vinílicos presentes en GO-VTMS y GO-alil. La oxidación de grafito mediante el método de Hummers modificado permitió sintetizar el óxido de grafito. La presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de las láminas gráficas se confirmó mediante SEM, espectroscopía Raman, DRX y XPS, indicando que el porcentaje de oxígeno aumento desde un 3,9% en el grafito, a un 41,5% en el GO, además de se confirma la exfoliación de las capas de grafeno al oxidar el grafito.

La funcionalización del óxido de grafeno fue confirmada mediante las mismas técnicas que la oxidación del grafito y también utilizando espectroscopía FTIR. Los espectros Raman y FTIR confirmaron que la funcionalización ocurrió por medio de la reacción del VTMS o alil isocianato con los grupos funcionales oxigenados del GO, al no haber un aumento considerable de la densidad de defectos en ninguno de los dos materiales grafénicos y por la disminución en la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a los grupos hidroxilos, carboxilos y epóxidos, al comparar los espectros del GO con los GO funcionalizados. La composición elemental de los rellenos, obtenida por XPS, indica que el contenido de grupos silanos en el GO-VTMS es de 9,8% y el porcentaje de nitrógeno presente en el GO-alil alcanza un 3,6%, además que el contenido de oxígeno disminuyó.

La vulcanización de los nanocompósito de elastómero de fluorosilicona se realizó a 170°C por 10 min, parámetros que se estipularon mediante reometría. El mejor desempeño en propiedades mecánicas lo obtuvieron los nanocompósitos con 1 phr de GN y 5 phr de GO-VTMS. Estos nanocompósitos aumentaron la tensión máxima alcanzada por el fluoroelastómero de 111,0 MPa a 194,2 y 204,6 MPa, respectivamente. La elongación máxima de la fluorosilicona aumentó de 3,1% a 6,4% con 1 phr de GN y a 5,1% con 5 phr de GO-VTMS. El análisis térmico de los nanocompósitos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró que los rellenos en general no tuvieron influencia en la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero. El análisis termogravimétrico (TGA) de los

nanocompósitos demostraron que aumentó la estabilidad térmica del fluoroelastómero con la incorporación de los rellenos. Los rellenos GO-VTMS y GN a 5 phr, demostraron ser mejores en la disminución del hinchamiento de la fluorosilicona por solventes. No obstante, 5 phr de GO-VTMS logró disminuir el hinchamiento de la fluorosilicona inmersa en acetona, lo cual no fue posible con ningún otro relleno u otra concentración. La disminución del hinchamiento en acetona del elastómero fue desde 63,9% en la fluorosilicona pura a 48,7% con 5 phr de GO-VTMS.

2 Introducción

En este trabajo se utilizaron tres tipos de materiales grafénicos como relleno en un elastómero de fluorosilicona para estudiar el efecto de los grupos funcionales de estos grafenos en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del fluoroelastómero. Los tres materiales grafénicos escogidos para este estudio fueron, nanoplaquetas de grafeno de 25 μm y dos óxidos de grafeno funcionalizados, uno con viniltrimetoxisilano y otro con alil isocianato. Los nanoplaquetas de grafeno corresponden a material gráfítico con pocas láminas apiladas [1]. La oxidación del grafito y las posteriores reacciones generales para la obtención de los grafenos funcionalizados con grupos vinílicos terminales se demuestran en las Figura 1 y Figura 2, respectivamente. La funcionalización del óxido de grafeno con compuestos vinílicos facilitaría el entrecruzamiento del fluoroelastómero mediante la formación de enlaces covalentes entre el material reforzante y la matriz polimérica (Figura 3). El compuesto relleno con nanoplaquetas de grafeno permite evaluar el efecto del material gráfítico sin funcionalizar sobre las propiedades del fluoroelastómero en comparación al efecto obtenido con los rellenos funcionalizados.

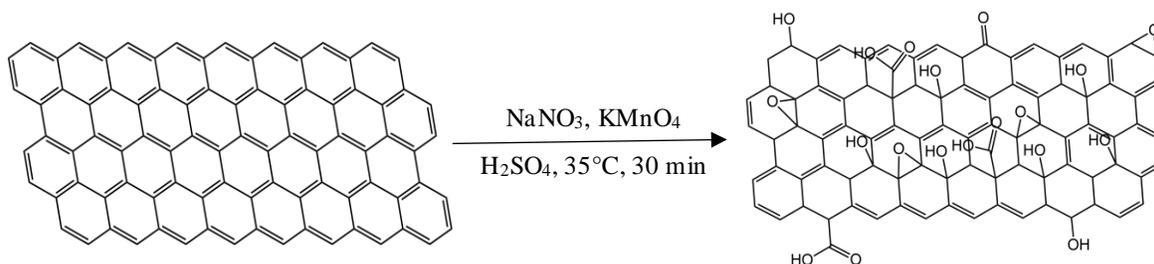


Figura 1. Reacción de oxidación del grafito.

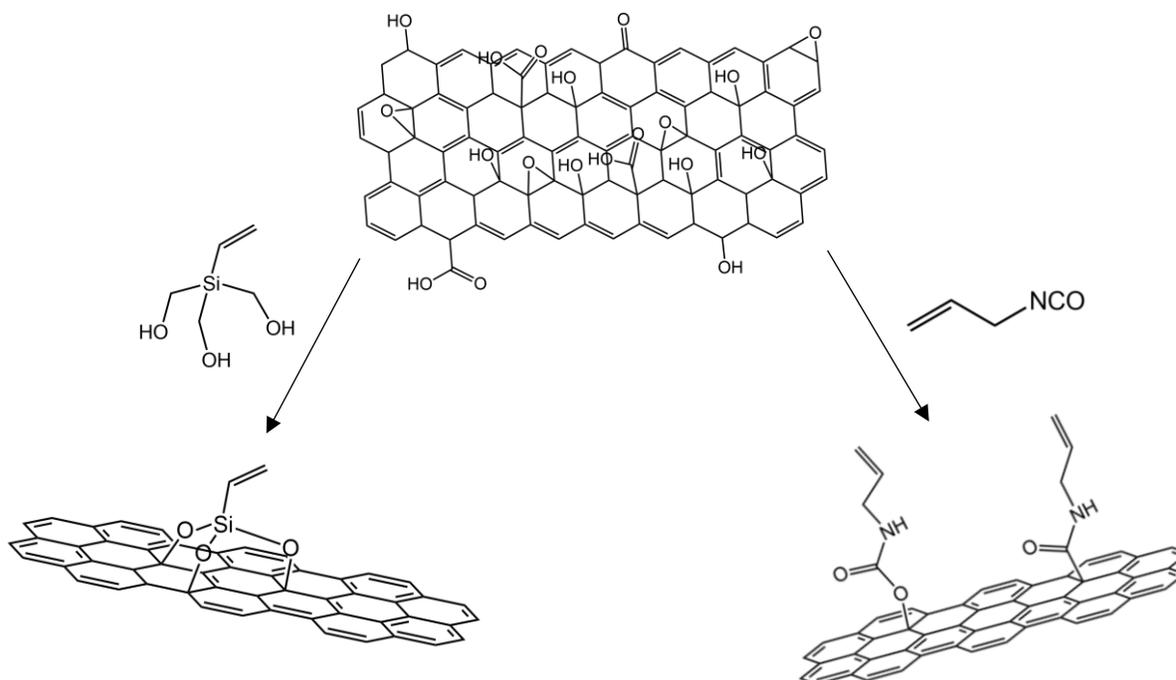


Figura 2. Esquema representativo de los óxido de grafeno funcionalizados con viniltrimetoxisilano y alil isocianato.

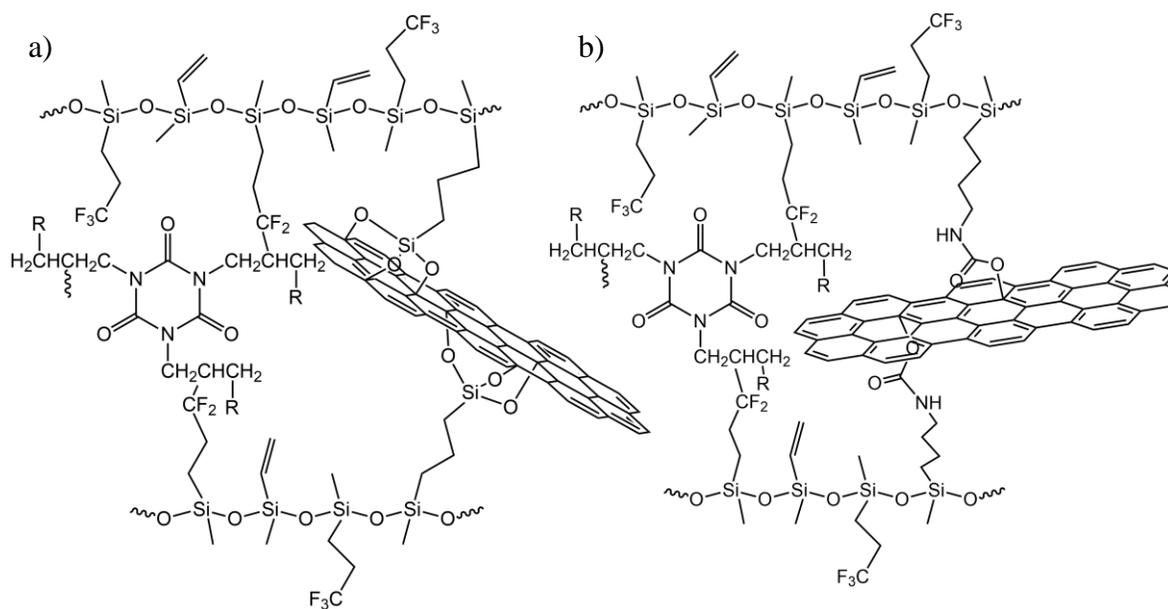


Figura 3. Entrecruzamiento de la fluorosilicona con el material de relleno GO-VTMS (a) o el GO-alil (b).

3 Marco teórico

Las fluorosiliconas son polímeros que se componen de una cadena principal de siloxano, enlaces Si-O-Si, con grupos laterales hidrocarbonados fluorados [2-4]. El grupo lateral más común dentro de las fluorosiliconas es el 3,3,3-trifluoropropilo, formando el poli(3,3,3-trifluoropropilmetilsiloxano) (PTFPMS), siendo esta fluorosilicona la que posee una mayor producción y, por lo tanto, la más utilizada [2, 5-7]. La cadena principal debería contener entre 5000 a 6000 unidades monoméricas para conferirles las propiedades viscoelásticas necesarias para que puedan ser empleadas como elastómeros [8]. Se puede observar en la Figura 4 la estructura general de las fluorosiliconas constituidas por 3,3,3-trifluoropropilo [6]. También existen otros tipos de fluorosiliconas que poseen otro tipo de cadenas fluoradas como éteres fluorados, nonafluorohexilmetilo [4], pentafluorobutilo, heptafluoropentilo [8] e incluso hay registro con cadenas mayor tamaño, como por ejemplo perfluorooctilundecilo [7]. La presencia del flúor en las cadenas laterales debe estar a lo menos en el tercer carbono lejos del silicio al cual está unido, dado que, en carbonos más próximos ocurren reordenamientos térmicos que daría lugar a enlaces Si-F [9].

La cantidad de flúor en el PTFPMS alcanza un (30%) 45% en peso [10] lo que le otorga una mayor polaridad [6, 10] impartido por un alto momento dipolar de 1,41 D perteneciente al enlace C-F [11]. Este polímero es químicamente inerte [5] y cuenta con una alta resistencia química [2, 10] en especial a los combustibles y solventes apolares [3, 5, 6, 9-12]. La resistencia a combustibles puede ser testada por algunas de las normas ASTM. H. Zhang *et al.* ha reportado la resistencia de las fluorosiliconas frente a isooctano, a una mezcla 1:1 de isooctano/tolueno con la norma ASTM D471 y otra mezcla de 7,5% de isooctano, 7,5% de tolueno y 85% de metanol anhidro con la norma ASTM CM85. Esto resultó en un grado de hinchamiento promedio de 11,5% en isooctano, 27,7% en la primera mezcla y 10,9% en la segunda mezcla de combustibles. Estos valores de hinchamiento son menores respecto a la resistencia a combustibles de otros polímeros. Demostrando que la fluorosilicona posee una especial resistencia al isooctano y a la mezcla de isooctano, tolueno y metanol anhidro [10]. En otro estudio se reporta hinchamiento por acetato de butilo de un caucho de fluorosilicona entrecruzado en

conjunto con el peróxido orgánico, 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperoxo)-3-hexino y el co-agente trialil isocianurato. El aumento en masa de la fluorosilicona resultó ser de un 221%, siendo mayor comparado con otros polímeros y/o mezclas [13]. La polaridad aportada por el flúor presente en el elastómero lo hace susceptible a solvente polares como esteres y cetonas [3, 6, 10, 12], debido a la interacción favorable con el solvente y la formación de dipolo-dipolo permanentes entre los grupos C-F y C=O [11].

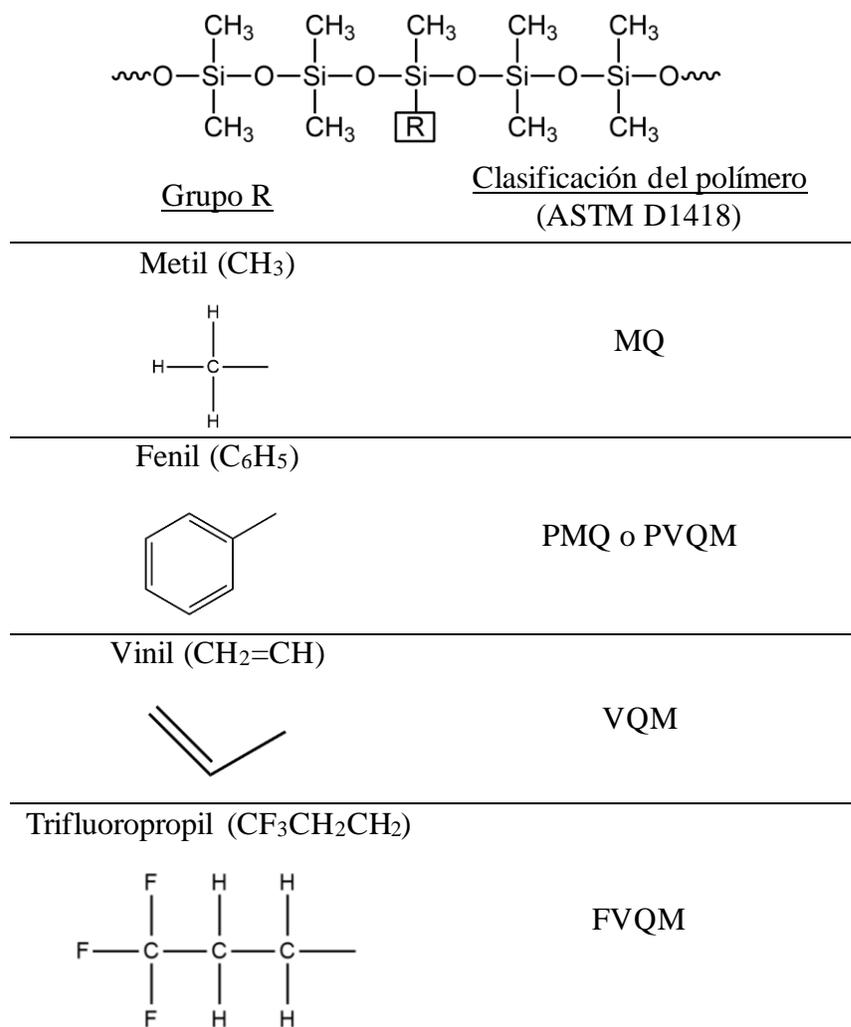


Figura 4. Estructura general de siliconas [6].

Entre otras propiedades de las fluorosiliconas se destaca un amplio rango de temperatura de servicio, entre -60 °C a 220 °C, debido a sus bajas temperaturas de transición vítrea (-55 °C) y estabilidad térmica [10] conservando sus viscosidades y propiedades mecánicas en un amplio intervalo de temperatura [2, 3, 12, 14]. Asimismo, los fluoroelastómeros son resistentes a altas temperaturas [3, 10] y mantienen su flexibilidad a bajas temperaturas [9,

11, 12]. Además, las fluorosiliconas poseen una mayor gravedad específica y menor permeabilidad a los gases que siliconas dimetílicas [6, 9] y son de baja energía superficial [2, 3, 5, 9].

Las fluorosiliconas poseen características que permiten que se escojan otros materiales por sobre este elastómero, en especial su baja resistencia mecánica [5, 12], la cual es menor a la de la silicona [12]. Además, las fluorosiliconas son menos estables que las siliconas frente a altas temperaturas [9, 15], dado la degradación y la reversión de las cadenas poliméricas a ciclosiloxanos. Este efecto puede ser disminuido por el uso de agentes y coagentes vulcanizantes adecuados y uso de rellenos [15].

Este tipo de fluoroelastómero es usado en diferentes industrias como la electrónica, médica, láctea y principalmente, automovilística y aeroespacial [2, 9, 11]. A partir de fluorosiliconas se fabrican sellantes, diafragmas, válvulas, lubricantes y otros tipos de componentes que son utilizados en conexiones donde es necesario usar un material resistente a combustibles [10, 16]. El uso de fluorosiliconas ha sido importante en la industria aeroespacial debido a que permite la fabricación de O-rings a partir de este material, los cuales son usados en los sistemas hidráulicos y de combustibles [6, 9, 12] debido a su resistencia a estos y su capacidad de contracción y expansión durante los cambios de temperatura. Además, el uso de estos materiales permite el libre movimiento de las alas durante el vuelo [6].

El tiempo de envejecimiento de o-rings de poli(trifluoropropilmetilsiloxano) entrecruzado con peróxido de benzoilo fue estudiado por Bernstein, R y Gillen, K en el año 2008 en ambientes oxigenados por métodos de calentamiento en horno y modelos de extrapolación. La predicción se realizó a periodos extensos de tiempo (décadas). Se estimó que la capacidad sellante de este material a 23 °C se mantiene durante 100 años [17].

Se ha observado además que, en comparación a siliconas no fluoradas, las fluorosiliconas poseen mayor constante dieléctrica y presentan mayor elongación de actuación, por lo que han sido empleadas para la fabricación de actuadores flexibles [18] y como materiales aislantes [9, 19].

Entre otros usos y aplicaciones que las fluorosiliconas posee, se encuentran la formación de revestimientos protectores dada su capacidad de formar películas y se realizan membranas para separar sustancias líquidas y gaseosas por su baja permeabilidad y, resistencia química. Las fluorosiliconas también se encuentran como fases estacionarias en columnas para HPLC para la separación de compuestos fluorados [9].

La formación de elastómeros de fluorosilicona se lleva a cabo mediante el entrecruzamiento de sus cadenas poliméricas, este proceso permite la mejora de sus propiedades como la resistencia a los combustibles y a ambientes ácidos [9]. Para el entrecruzamiento de fluorosiliconas se suelen utilizar peróxidos orgánicos, los cuales se llevan a cabo mediante un mecanismo por radicales libres [6]. Este método genera enlaces carbono-carbono ya sea en polímeros saturados, en el cual se abstrae un hidrógeno, conllevando a la unión entre diferentes radicales poliméricos, y en polímeros no saturados un radical inicia el entrecruzamiento en algún grupo vinílico [6, 20], cuya reacción se presenta en la Figura 5 [20].

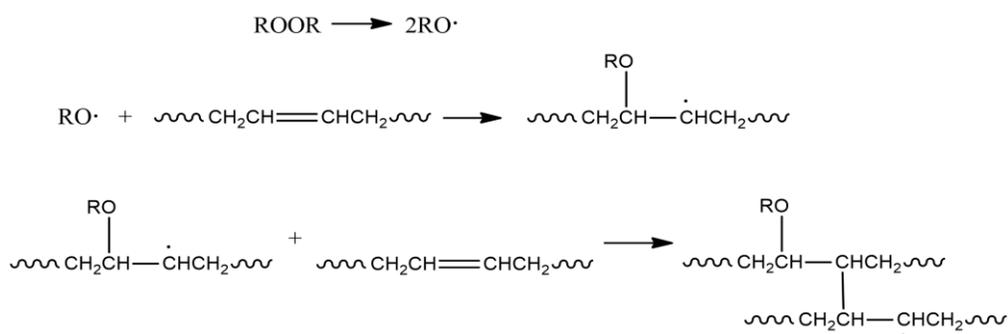


Figura 5. Reacciones de entrecruzamiento de un polímero insaturado por un peróxido orgánico [20].

Existen dos tipos de peróxidos orgánicos entrecruzadores, aquellos que son específicos para grupos vinílicos, los cuales suelen ser peróxidos di-alquílicos. Estos son incapaces de entrecruzar siliconas que no posean grupos vinílicos en su estructura. Por otro lado, existen peróxidos que son capaces de entrecruzar las siliconas que no poseen grupos vinílicos en sus estructuras, como es el caso de peróxido de di-benzoilo [21]. Entre los peróxidos orgánicos entrecruzadores se encuentra el peróxido bis(2,4-diclorobenzoilo) [10, 21], el peróxido de dicumilo, 2,4-dimetil-2,5-di(t-butilperoxo)hexano [10, 22] y el peróxido de terbutilperbenzoato [22].

El proceso de entrecruzamiento por peróxidos no posee rendimientos aceptables por sí solo [20]. Para mejorar la eficiencia de entrecruzamiento es necesario añadir aditivos, llamados coagentes de entrecruzamiento. Estos funcionan como captadores o trampas de radicales que se añaden y entrecruzan a las cadenas poliméricas [3, 23]. Se pueden mencionar coagentes como trialil isocianurato (TAIC) [3], trialilcianurato [3, 20, 23], etilenglicol, dimetacrilato [20, 23], trialil fosfato y 2,4,6-trialil oxo-1,2,5-triazina [23]. Como se mencionó, los coagentes participan en el entrecruzamiento uniendo las cadenas poliméricas mediante formación de puentes. La Figura 6 muestra la reacción de entrecruzamiento, donde el TAIC funciona como coagente de entrecruzamiento en un polímero fluorocarbonado [24].

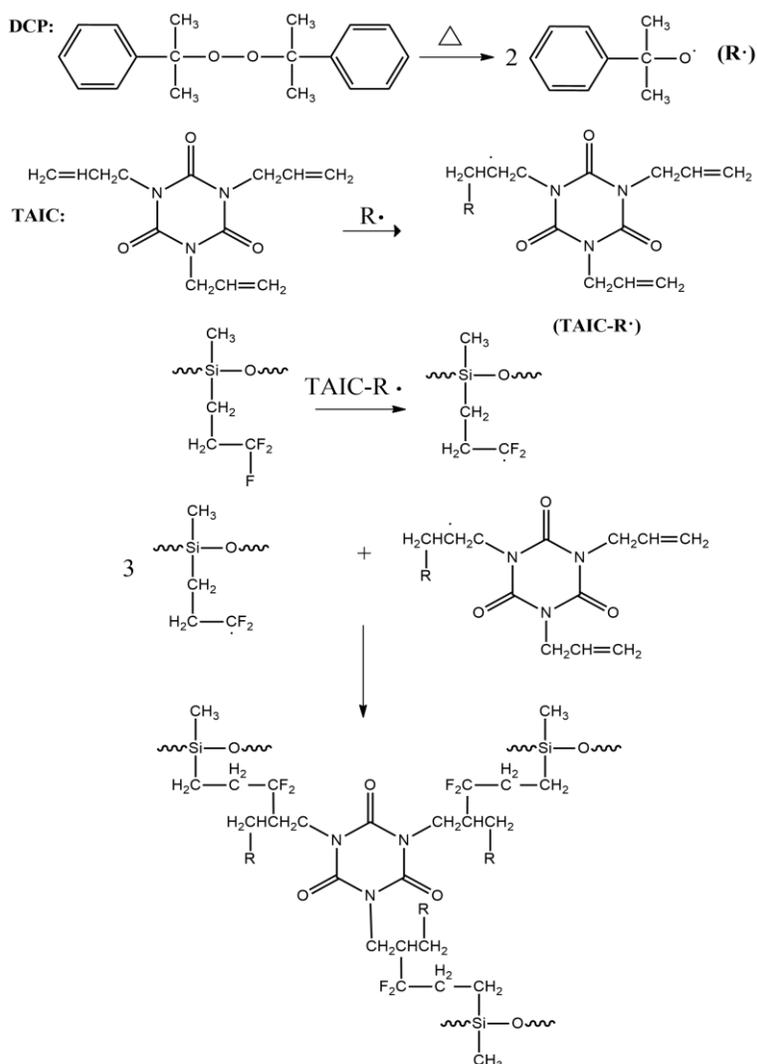


Figura 6. Reacciones de entrecruzamiento entre un polímero y un coagente (TAIC) por un peróxido orgánico [24].

Como se mencionó anteriormente, el peróxido orgánico que se utilizará en el entrecruzamiento de las siliconas depende de la disponibilidad de grupos vinílicos en la cadena polimérica. Además, se ha reportado que la presencia de grupos vinílicos aumenta la densidad de entrecruzamiento, aunque se utilicen bajas concentraciones de peróxido [15, 20]. Por otro lado, también se ha observado que al aumentar la cantidad de peróxido aumenta la densidad de entrecruzamiento [15]. La disponibilidad de grupos vinílicos en las cadenas de siloxanos también permite la transformación de estos en otras funciones orgánicas, y permiten, además, la adición de moléculas laterales a la cadena principal. Esto imparte versatilidad en la modificación del método para entrecruzar la fluorosilicona y así mejorar el rendimiento del entrecruzamiento. Tao Xu *et al.* han sintetizado una resina de fluorosilicona imido-modificada a partir de una vinilfluorosilicona, agregando ácido maleopimárico a los grupos vinílicos de las cadenas de siloxano, la fluorosilicona fue capaz de entrecruzarse por medio de esta nueva adición, mejorando sus propiedades mecánicas y térmicas [5].

Cuando un polímero está entrecruzado, este puede absorber el solvente en el que está inmerso e hincharse. El solvente altera algunas características y propiedades del elastómero, pero al eliminar el solvente presente entre las redes entrecruzadas del polímero, sus características vuelven a sus valores originales [10]. Las fluorosiliconas pueden hincharse hasta un 20% de su volumen inicial [12] y un contenido mayor de flúor al del trifluoropropilo no cambia de forma importante el grado de hinchamiento [8].

Es posible mejorar las propiedades del polímero añadiendo rellenos a la matriz polimérica. Para las siliconas es común reforzarlos con sílice [6, 8, 10, 25, 26], ya sea tratada térmicamente y/o precipitada [6, 10] en sus formas coloidales esféricas, laminar o de fibra [25]. El motivo del uso de sílice como relleno en siliconas es la fuerte interacción que existe entre ambas especies, lo cual evita la aglomeración de las partículas de sílice y garantiza su dispersión homogénea en la matriz polimérica [26]. No obstante, el uso de este material como relleno no es exclusivo para los polímeros de siloxano. Se han estudiado otros tipos de reforzantes para las fluorosiliconas, por ejemplo, Esmizadeh, E. ha reportado una fluorosilicona con un relleno llamado organoarcilla, que corresponde a montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternario. Esta fluorosilicona

demostró una mejora de sus propiedades mecánicas, térmicas y aumento de resistencia a los combustibles [27]. El grafeno también ha sido utilizado como relleno en compósitos poliméricos, el cual ha demostrado un desempeño superior a rellenos del tipo inorgánico en mejorar las propiedades macroscópicas. Se han reportado distintos nanocompósitos poliméricos con grafeno, entre ellos un nanocompósito de poliolefinas/grafeno donde el módulo de tensión del polímero aumentó en un 62% con 10% en volumen de relleno. Además, el nanocompósito mostró permitividad eléctrica con tan solo 0,1 al 0,3% en volumen de grafeno respecto al polímero. Otro tipo de nanocompósito estudiado ha sido en base de poliuretano y 1% de grafeno sulfonado como relleno mostrando aumento de su resistencia a la tensión y módulo de Young en un 75% y 120%, respectivamente. Por otro lado, se han informado los resultados de un nanocompósito respecto al mismo relleno, pero en caucho natural, que registró percolación eléctrica con menos de 0,1% en peso de grafeno y con 0,3% en peso de relleno se observó un incremento del 100% de la resistencia a la tracción y una disminución del 48% en la permeabilidad de gases [28]. Este tipo de mejoras observadas para distintos polímeros, al añadir grafeno como relleno, indicaría que no sería una excepción para el caso de las fluorosiliconas, por lo que se esperaría una mejora en sus propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.

Para alcanzar el mejor potencial de un relleno es pertinente que este posea una buena compatibilidad con el polímero en el cual se incluye para permitir su homogénea dispersión en la matriz polimérica. Como existen casos en donde el polímero y el relleno poseen una escasa o nula afinidad es necesario que el relleno sea funcionalizado para alcanzar una óptima interacción entre los componentes del compósito. Este proceso ha sido llevado a cabo en grafeno, nanotubos de carbono, sílices, entre otros [28]. Como ya se mencionó, la fluorosilicona posee cierta polaridad impartida por el flúor presente en sus cadenas laterales, lo cual lo hace incompatible con el grafeno, un relleno apolar, lo que no permitiría una dispersión homogénea del relleno en la matriz polimérica. A modo de contrarrestar esta adversidad, el grafeno puede ser oxidado con el fin de introducir grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilo, epoxi, carboxilos en su estructura y así poder aumentar su dispersión en matrices poliméricas polares [29]. El óxido de grafeno puede ser funcionalizado mediante las reacciones de los grupos oxigenados, por ejemplo, con grupos silanos para hacer del grafeno aún más compatible con la fluorosilicona. Además,

otro tipo de funcionalización podría ser llevado a cabo con grupos funcionales que sean capaces de participar en el entrecruzamiento del polímero. De todos modos, ambos métodos propuestos cumplen con la misma función de poder dispersar el grafeno de la forma más homogénea posible en la fluorosilicona.

4 Hipótesis

El óxido de grafeno funcionalizado con viniltrimetoxisilano o alil isocianato promoverá el entrecruzamiento mediado por radicales libres con una matriz polimérica de elastómero de fluorosilicona, dando lugar a un nanocompósito de elastómero de fluorosilicona con propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química superiores al elastómero sin contenido de óxido de grafeno funcionalizado.

5 Objetivo general

Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y resistencia química de nuevos nanocompuestos de fluoropropilvinilmetilsiloxano/grafeno vinilofuncionalizado.

6 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar óxido de grafeno a partir de grafito.
- Funcionalizar y caracterizar óxido de grafeno.
- Preparar y caracterizar nanocompuestos de fluorosilicona reforzados con óxidos de grafeno funcionalizados.
- Estudiar y comparar la resistencia química de la fluorosilicona y del nanocompuesto de fluorosilicona/grafeno funcionalizado a diferentes reactivos.

7 Materiales

El ácido clorhídrico (32%), ácido sulfúrico (95-97%), hidróxido de sodio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno (30%), nitrato de sodio, N,N-dimetilformamida, trietilamina, alil isocianato, tolueno, metanol, n-hexano, acetona y viniltrimetoxisilano (VMTS) fueron adquiridos de Merck (Rathway, NJ, USA). El polvo de grafito natural, nanoplaquetas de grafeno (tamaño de partícula de 25 μm), trialil isocianurato y peróxido de dicumilo fueron adquiridos de Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, USA).

El elastómero de fluorosilicona usado para este estudio fue FR-G50, un tipo de FVQM provisto por Jiangsu FreChem Co, Ltd.

8 Metodología

8.1 Preparación del óxido de grafeno

Para obtener GO se empleó un método de Hummers modificado [30]. El procedimiento consistió en utilizar un reactor refrigerado, en el cual se introdujo una mezcla de 5,0 g de grafito y 2,5 g de nitrato de sodio en 100 mL de ácido sulfúrico concentrado con agitación constante. La mezcla se dejó enfriar a 0°C y al llegar a esa temperatura se agregó 15,6 g de permanganato de potasio, evitando que la temperatura sobrepase los 20°C. En cuanto el permanganato de potasio se disolvió por completo en el ácido, la temperatura de la mezcla se elevó a 35°C y se dejó reaccionar por 30 min. Pasado el tiempo, se le agregó 120 mL de agua destilada y se dejó agitar por 15 min. Luego la solución se vertió en aproximadamente 350 mL de peróxido de hidrógeno al 3% y al terminar la efervescencia ocasionada, la solución fue filtrada a presión reducida. Se lavó el sólido obtenido con peróxido de hidrógeno al 3% y con agua destilada. Finalmente, el producto se secó en una estufa al vacío por 20 h a 50°C.

Para producir óxido de grafeno a partir del óxido de grafito, una suspensión de óxido de grafito fue sonicada en un sonicador Q700 (Qsonica, USA) por 30 min [31] con una potencia de 68 kW. La suspensión fue preparada introduciendo 5,0 g de óxido de grafito en un matraz de 250 mL con 200 mL de N,N-dimetilformamida.

8.2 Preparación de óxido de grafeno funcionalizado con viniltrimetoxisilano

La reacción de silanización del GO con VTMS se realizó agregando 3,0 mL de trietilamina y 12,5 mL de VTMS a la suspensión de óxido de grafeno obtenido por ultrasonificación. La mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de 250 mL y la reacción de silanización se llevó a cabo con agitación constante por 20 h a 70°C [31]. La mezcla obtenida se filtró a presión reducida y se lavó repetidas veces con metanol y agua para eliminar el exceso de VTMS. El sólido obtenido se secó en una estufa al vacío a 60°C por 20 h [32, 33]. El producto obtenido fue designado como GO-VTMS y el rendimiento de la reacción fue de 72,9%.

8.3 Preparación de óxido de grafeno funcionalizado con alil isocianato

La funcionalización de GO con alil isocianato se realizó agregando 6 mL de alil isocianato a la suspensión producida de óxido de grafeno obtenida por ultrasonificación y se dejó agitando por 24 h a temperatura ambiente. Luego de 24 h de reacción, la solución resultante se vertió sobre 400 mL de tolueno para la coagulación del producto. El producto se filtró a presión reducida y fue lavado con tolueno [34]. Seguidamente se secó en una estufa al vacío por 20 h a 50°C. El producto fue denominado GO-alil y el rendimiento de la reacción fue de 91,1%.

8.4 Caracterización de los materiales grafénicos

Los materiales grafénicos, tales como el grafito, óxido de grafeno, GO-VTMS, GO-alil y GN fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR), utilizando un espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS50 y por espectroscopía Raman usando un microscopio Raman Renishaw Invia equipado con un láser de longitud de onda de 514,5 nm y una resolución de 0,02 cm⁻¹. Los espectros fueron registrados en un rango de 0 a 4000 cm⁻¹, y cada espectro Raman fue normalizado respecto a la banda de mayor intensidad.

La caracterización de los materiales grafénico también fue llevada cabo mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance (Massachusetts, USA), equipado con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda=0,154$ nm) y una fuente de poder de 40 kV y 40 mA. Los espectros se registraron en el rango 2θ de 2° a 80° y a una velocidad de barrido de 0,02 grados/s.

La morfología de las muestras fue obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM y STEM) utilizando un microscopio JSM-IT300LV, Jeol (Tokio, Japón). Las muestras fueron cubiertas con una película ultradelgada de oro (Au). El voltaje de aceleración fue 10 kV.

La composición química de los materiales grafénicos fue determinada por medio del análisis de la energía de enlace químico de los elementos, utilizando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. El análisis se obtuvo con un espectrómetro XPS-Auger Perkin-Elmer modelo PHI 1257. Este instrumento está equipado con una cámara de ultra vacío, un analizador hemisférico de electrones y una fuente de rayos X de radiación $K\alpha$ no filtrada proveniente de un ánodo de Al ($h\nu=1486,6$ eV). Las mediciones fueron llevadas a cabo a 400 W y con un ángulo de emisión de 70° para obtener la información desde la superficie profunda.

8.5 Preparación de los nanocompuestos de fluoroelastómeros basados en materiales grafénicos

La mezcla de los rellenos y la fluorosilicona fue llevada a cabo en un molino de dos rodillos ZL-3018 (Zhongli Instrument Technology Co. Ltda., China). La mezcla se realizó procesando en primer lugar 270 g de fluorosilicona FR-G50 (Jiangsu FreChem Co. Ltda., China) durante 2 min para obtener una capa homogénea en ambos rodillos. El espacio entre los rodillos fue de 1 mm. Luego se adicionó lentamente una determinada cantidad de relleno y el proceso de mezclado con el polímero durante 8 min para alcanzar una dispersión homogénea del relleno en la matriz polimérica. Luego se agregaron los agentes entrecruzantes, DCP y TAIC, y la mezcla fue procesada por 10 min. La Tabla 1 presenta la formulación para cada nanocompuesto estudiado en phr, concentración que indica las partes de cada componente por cada cien partes de elastómero.

El curado (entrecruzamiento) de los fluoroelastómeros se realizó en una prensa hidráulica de laboratorio con platos calefaccionados (modelo ZL-3022, Zhongli Instrument Technology Co, Ltda, China) a 170°C por 10 min. El post-curado se llevó a cabo a 200°C por 24 h en una estufa modelo UF55 (Mettler, Alemania).

Tabla 1. Composición de los nanocompuestos en phr.

Nanocompuestos	DCP	TAIC	GO	GO-VTMS	GO-alil	GN
FS	0,75	1,0	0	0	0	0
FS/GO 1 phr	0,75	1,0	1,0	0	0	0
NC 1	0,75	1,0	0	1,0	0	0
NC 2	0,75	1,0	0	0	1,0	0
NC 3	0,75	1,0	0	0	0	1,0
NC 4	0,75	1,0	0	5,0	0	0
NC 5	0,75	1,0	0	0	5,0	0
NC 6	0,75	1,0	0	0	0	5,0
NC 7	0,75	1,0	0	10,0	0	0
NC 8	0,75	1,0	0	0	0	10,0

8.6 Caracterización de los compósitos fluoroelastómeros basados en materiales de grafeno funcionalizados

Las curvas de curado de los compósitos fueron determinadas usando un reómetro de troquel móvil (ZZZ) a 170°C. Las propiedades mecánicas se determinaron con un dinamómetro Instron modelo 3366 a 25°C utilizando una velocidad de estiramiento de 500 mm/min, equipado con una celda de carga de 0,5 kN (ASTM D412) [35]. A los compósitos también se le determinó la resistencia a la abrasión (ASTM D5963) [36], compresión set (ASTM D395) [37], dureza shore A (ASTM D2240) [38] y la resiliencia (ASTM D7121) [39].

La calorimetría diferencial de barrido de los diferentes compuestos de fluorosilicona fue registrado mediante un equipo DSC 214 (Alemania) en un rango entre -120°C y 25°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, todas las muestras fueron previamente calentadas a 100°C por dos min para eliminar su historial térmico. El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un rango de temperatura de 25 a 800°C, utilizando un analizador termogravimétrico Netzsch modelo Iris TG 209 F1 bajo una atmósfera de nitrógeno y fue realizado con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La resistencia química de los fluoroelastómeros se realizó usando la norma ASTM D543 [40] modificada, utilizando especímenes con forma de sector circular con un radio de 120°, un radio de 25,4 mm y un ancho de 3 mm, tal como se muestra en la Figura 7.

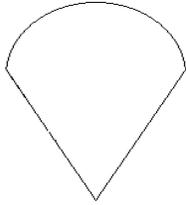


Figura 7. Forma de sector circular de las muestras utilizadas para determinar la resistencia química de compósitos.

Se sumergieron las muestras en los diferentes solventes y soluciones acuosas por 7 días a temperatura ambiente. Las soluciones y solventes utilizados fueron ácido clorhídrico (32%), hidróxido de sodio (30%), n-hexano, acetona y tolueno. El diámetro, ancho y peso de los especímenes fueron registrados antes y después de llevar a cabo esta prueba.

9 Resultados y discusiones

9.1 Caracterización del grafito y óxido de grafeno

9.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del grafito es laminar y en forma de hojuelas [41] tal como se evidencia de forma cualitativa en las imágenes obtenidas por análisis SEM en las Figuras 8a y 8b. Además, es posible apreciar que las láminas de grafeno se encuentran apiladas. El proceso de oxidación y exfoliación de las láminas gráficas inducen cambios morfológicos en el grafito [41, 42], lo cual se observa en la Figura 8d, donde el GO mantiene su forma laminar, pero pierde uniformidad.

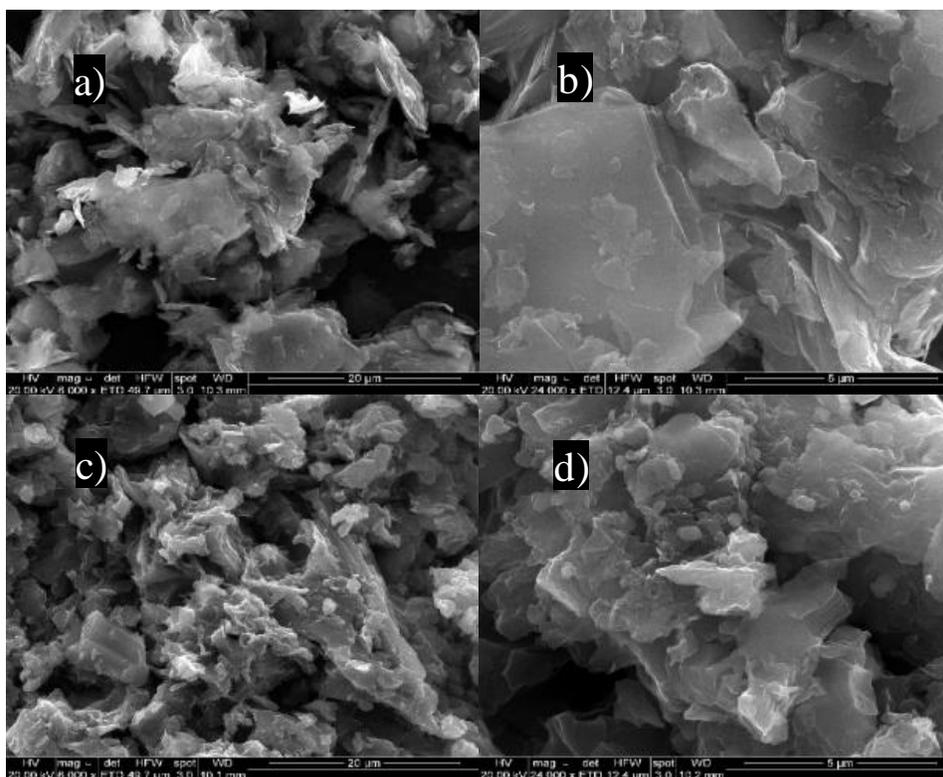


Figura 8. Imágenes SEM de grafito (a y b) y de GO (c y d).

9.1.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 9 se muestran los espectros Raman de los materiales gráficas, se observan dos bandas importantes y determinantes de estructuras gráficas, las bandas G a 1560 cm^{-1} y D a 1335 cm^{-1} en la muestra de grafito y en el GO las bandas G a 1593 cm^{-1} y D a 1341 cm^{-1} [43-45]. En el espectro de la Figura 9 correspondiente al grafito, se observa una banda G de

alta intensidad y una banda *D* de muy baja intensidad, indicando una red de carbonos sp^2 de pocos defectos. En la misma Figura 9 en el espectro Raman del GO se visualiza un aumento considerable de la banda *D* respecto del espectro del grafito, dado este hecho, se determinó la densidad de defectos, la que se define como la relación entre las intensidades de las bandas *D* y *G* (I_D/I_G). El valor de la relación I_D/I_G para el grafito es de 0,17 y para el GO incrementó a 0,76. El aumento de la densidad de defectos del GO indica que la red hexagonal de carbonos del grafito sufrió interrupciones del sistema π conjugado, perdiendo la aromaticidad de la red en el proceso de oxidación. Además, existe un desplazamiento de la banda *G* hacia números de onda mayor, por consecuencia de la formación de carbonos sp^3 durante el proceso de inserción de grupos funcionales oxigenados, dejando dobles enlaces aislados. Por otro lado, es posible visualizar una banda en el grafito de alta intensidad con un desplazamiento de 2691 cm^{-1} , denominada *2D*. Esta banda corresponde a un sobretono de la banda *D*. La banda *2D* está relacionada con el apilamiento ordenado de las láminas gráficas, por ello al oxidar el grafito su intensidad disminuye. Esto se debe a que el apilamiento del GO se vuelve irregular y desordenado producto de la oxidación, y por la presencia de los nuevos grupos funcionales oxigenados en el espacio interlaminar [43, 46].

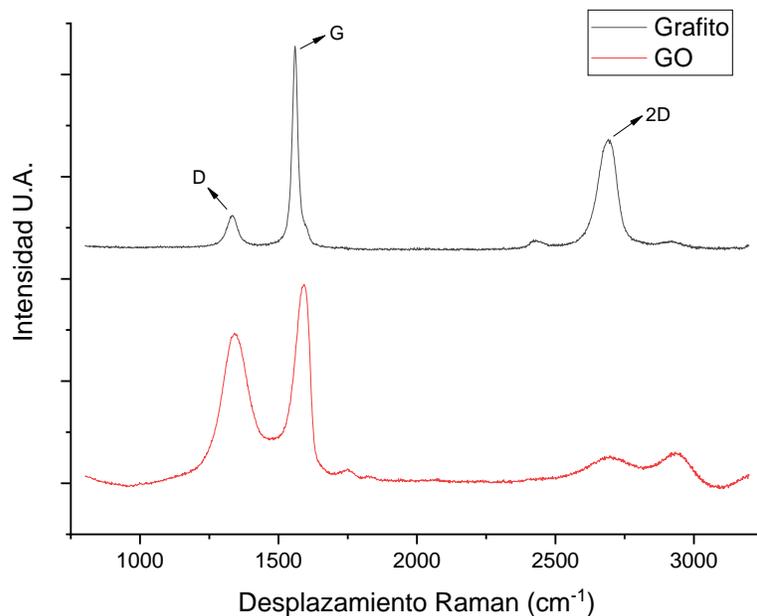


Figura 9. Espectros Raman de grafito y GO.

9.1.3 Difracción de rayos X

Se realizó el registro cristalográfico mediante difracción de rayos X (DRX) de las muestras, a partir de los cuales se determinó el espaciado interlaminar, tamaño del cristal y la cantidad de láminas por cristal del grafito y de óxido de grafeno.

En la Figura 10 se observa el desplazamiento de la señal correspondiente al grafito en $2\theta=26,31^\circ$ a $2\theta=7,90^\circ$ para el GO, fenómeno característico al ocurrir la exfoliación [29, 47].

Se realizó el cálculo del espacio interlaminar de las muestras mediante el registro cristalográfico y ecuación derivada de la ley de Bragg, donde n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda del rayo X correspondiente a $\text{Cu K}\alpha$, d es el espacio interlaminar y θ es el ángulo de difracción de Bragg. En la Tabla 3 se presentan los valores de los espacios interlaminares del grafito y del GO. El aumento del espacio interlaminar al oxidar el grafito indica su exfoliación por la incorporación de grupos funcionales oxigenados en su superficie [42].

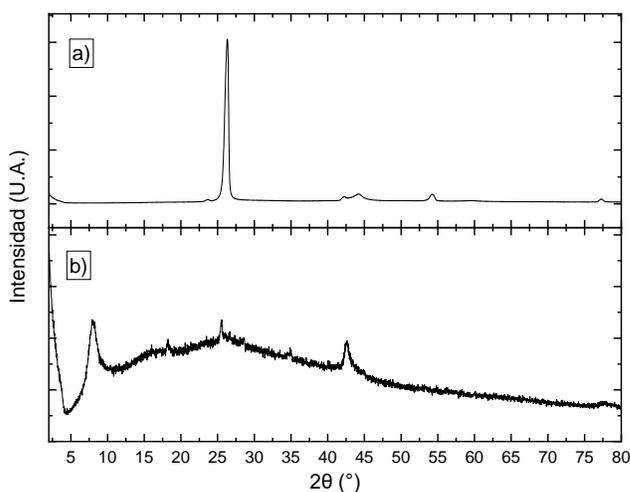


Figura 10. Patrones de DRX de grafito (a) y óxido de grafeno (b).

Además, se utilizó la ecuación de Debye-Sherrer [48], donde β es el ancho a media altura de la mayor señal de DRX. Esta ecuación permite determinar el tamaño de las partículas (D) de grafito y de GO, cuyos resultados se plasman en la Tabla 2. Junto con el espacio interlaminar ya calculado, se obtuvieron el número de capas apiladas por partícula de grafito y GO. Se observa que el tamaño de partículas de grafito disminuye considerablemente como resultado de la oxidación, dado que el espacio interlaminar en GO aumenta por la inserción de grupos

funcionales oxigenados, por lo que las láminas se exfolian, resultando óxido de grafeno de pocas capas apiladas.

Tabla 2. Resultados de análisis de difracción de rayos X de grafito y GO.

Ley de Bragg: $n\lambda=2d\sin(\theta)$			
Muestra	Grafito		GO
2θ	26,31°		7,90°
Espacio interlaminar	3,4 Å		11,2 Å
Ecuación de Debye-Sherrer: $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$			
Tamaño de la partícula	43,8 nm	20,4 nm	5,7 nm
Cantidad de láminas	131	61	6

9.1.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Tabla 3 se puede observar la composición elemental del grafito y del GO. El grafito tal como se espera es constituido en su totalidad por carbono y un bajo contenido de oxígeno. La información entregada por el análisis de las contribuciones de la señal C1s indica que los carbonos se encuentran presentes en enlaces mayoritariamente sp^2/sp^3 y $\pi-\pi^*$, lo cual concuerda con la estructura de red de anillos aromáticos del grafito.

Respecto al GO, la concentración de oxígeno en el material grafénico aumenta hasta un 41,5% cercano a lo reportado en la literatura [50-52]. En la señal C1s aparece la formación de enlaces carbonilos y también señales para los enlaces C-OH y C-O, lo que indicaría la formación grupos funcionales oxigenados. La composición elemental y la presencia de los enlaces mencionados indicarían la correcta oxidación de la superficie gráfita, formando grupos funcionales como ácidos carboxílicos, epóxidos e hidroxilos.

Tabla 3. Composición determinada por XPS. [49-55]

Muestra	Composición	C 1s	O 1s
Grafito	C = 96,1 at% O = 3,90 at%	$sp^2 / sp^3 = 286,2$ (35,8%) C-OH / C-O = 286,7 (35,4%) $\pi-\pi^* = 290,1$ (28,8%)	C-OH = 531,5 (6,70%) C-O- = 534,4 (93,3%)
GO	C = 58,5 at% O = 41,5 at%	$sp^2 / sp^3 = 286,4$ (54,5%) C-OH / C-O = 288,2 (24,9%) C=O = 289,5 (20,7%)	C-OH = 533,2 (30,5%) C-O- = 533,8 (69,5%)

9.2 Caracterización del GN 25 μm

9.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Se observa en la Figura 11 que la morfología de GN es de tipo laminar y posee una superficie lisa con contornos definidos. Las hojuelas se encuentran apiladas y no parecen presentar un tamaño uniforme (evaluación realizada bajo solo inspección visual y sin medición de las hojuelas).

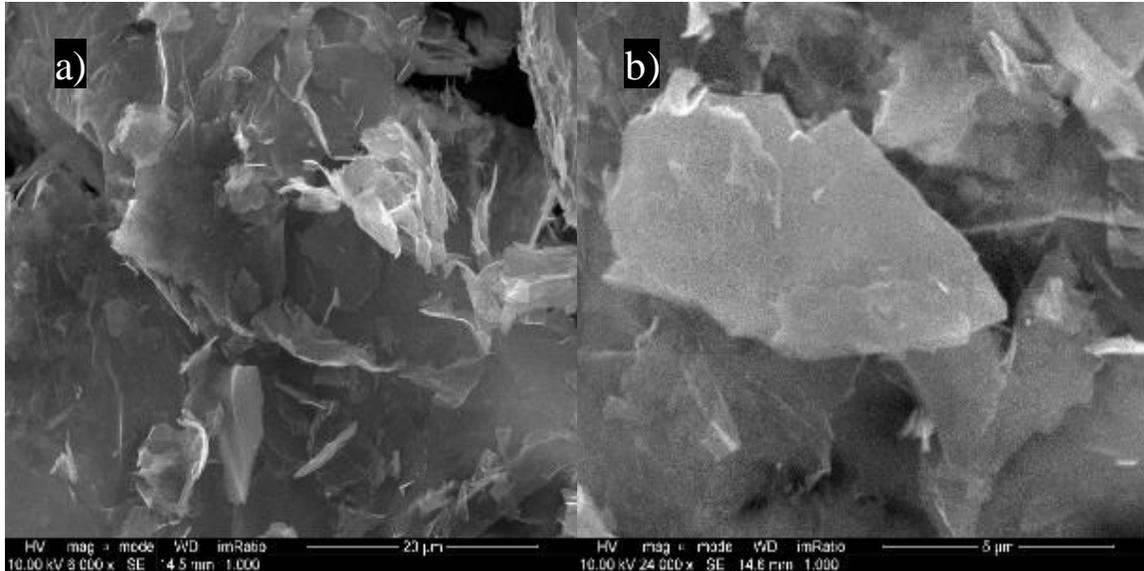


Figura 11. Imágenes SEM de GN 25 μm .

9.2.2 Espectroscopía Raman

El espectro Raman del GN de la Figura 12 tiene mucha similitud con el espectro Raman del grafito, con la banda *G* en 1563 cm^{-1} y la banda *D* en 1535 cm^{-1} , prácticamente con los mismos desplazamientos para cada banda y con una densidad de defectos de 0,12, indicando que existen pocos defectos de borde o grupos funcionales en el sistema sp^2 . También es observable la ya mencionada banda *2D* a 2710 cm^{-1} que indicaría el apilamiento ordenado de las capas de grafeno [43, 46].

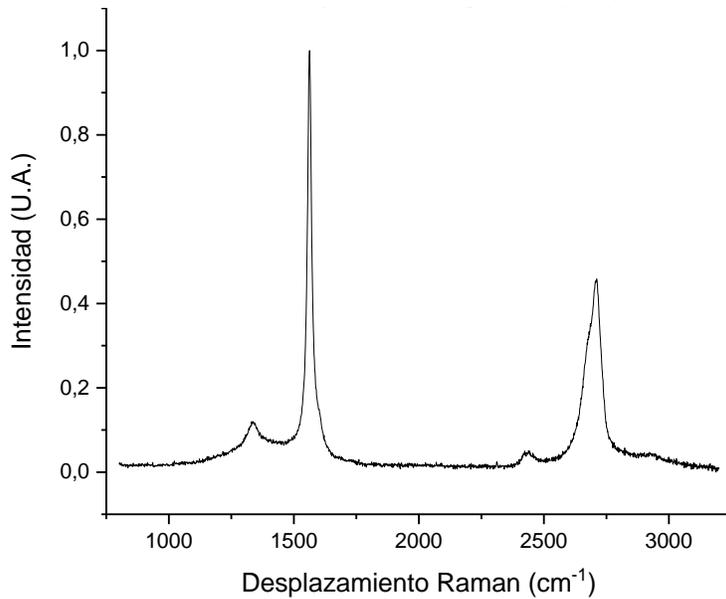


Figura 12. Espectro Raman de GN 25 μm .

9.2.3 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de GN muestra una señal fuerte y definida en $2\theta=26,31^\circ$ (Figura 13), lo cual indica un espaciado interlaminar de $3,4 \text{ \AA}$, similar al observado para el grafito. Fue posible definir dos contribuciones para aquella señal, por consiguiente, se encontraron dos tipos de tamaño de partícula distintos, calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer, cuyos resultados son entregados en la Tabla 4. El tamaño promedio de partículas de este material es $26,5 \mu\text{m}$, el cual es similar a $25 \mu\text{m}$, indicado por el proveedor. Según los tamaños de cristal y espaciado interlaminar determinados, el número de láminas calculadas son de 55 y 105 para cada cristal. Este material de relleno no presenta diferencias significativas con el grafito respecto a sus parámetros cristalográficos, exceptuando que los GN poseen tamaño de partícula menores.

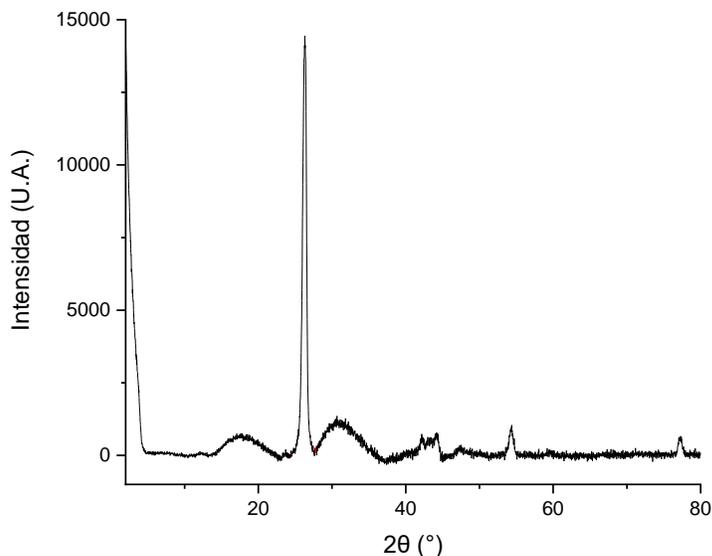


Figura 13. Patrón DRX de GN 25 μm .

Tabla 4. Parámetros de GN 25 μm obtenidos por DRX.

Ley de Bragg: $n\lambda=2d\sin(\theta)$		
Muestra	GN 25 μm	
2θ	26,31°	
Espacio interlaminar	3,4 Å	
Ecuación de Debye-Sherrer: $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$		
Tamaño del cristal	18,3 nm	35,1 nm
Láminas por cristal	55	105

9.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Al igual que el grafito, los resultados del análisis XPS, dispuestos en la Tabla 5, confirman que el GN está formado por átomos de carbono. La señal C 1s a 284,8 eV es característica de dobles enlaces (carbono sp^2) aromáticos [49, 50, 52, 53], los cuales conforman estructuralmente las láminas de grafeno, sumado a ello también es posible identificar la contribución de $\pi\text{-}\pi^*$.

Tabla 5. Composición de GN 25 μm determinada por XPS.

Muestra	Composición	C 1s	O 1s
GN	C = 96,3 at% O = 3,70 at%	$\text{sp}^2 = 284,8$ (36,7%) $\text{sp}^3 = 285,3$ (34,7%) $\pi\text{-}\pi^* = 289,1$ (28,6%)	C-OH = 532,6 (100%)

9.3 Caracterización de los óxidos de grafenos funcionalizados

9.3.1 Microscopía electrónica de barrido

En las Figuras 14a y 14b se presentan las imágenes SEM de GO funcionalizados con VTMS. Se observa una morfología tipo laminar, bien definida y no se encuentran empaquetadas. Las imágenes presentadas en las Figuras 14c y 14d corresponden a GO funcionalizados con alil isocianato donde también se observa una morfología laminar, sin embargo, no se encuentran claramente definidas y en ciertas zonas parecen consistir en aglomerados del material grafénico. Este tipo de morfología ha sido descrito en óxido de grafito [56]. Todas las muestras presentan una superficie lisa con rugosidades menores [57].

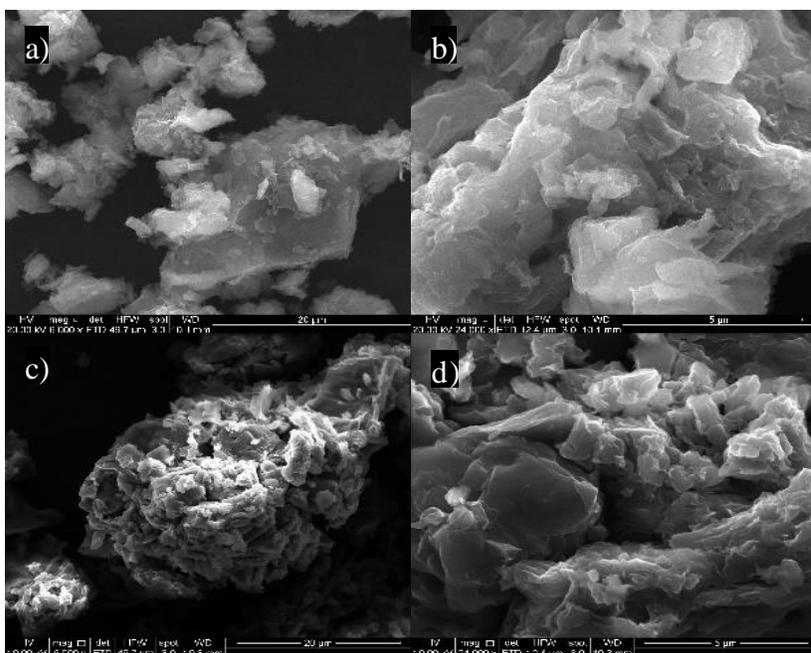


Figura 14. Imágenes SEM del óxido de grafeno funcionalizado con VTMS (a, b) y alil isocianato (c, d).

9.3.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los rellenos funcionalizados son presentados en la Figura 15. En estos espectros se observan las bandas *G* y *D* de sus precursores. En el GO-VTMS se aprecia una banda *G* en el 1578 cm^{-1} y una banda *D* en el 1339 cm^{-1} y en el GO-alil estas bandas están ubicadas en 1571 cm^{-1} y 1339 cm^{-1} , respectivamente. No existe un mayor desplazamiento de las bandas de estos rellenos respecto al GO. La funcionalización del GO con la incorporación de VTMS o con alil isocianato no generaría nuevas vacancias en la red

gráfica dado que se une por medio de los grupos oxigenados ya existentes por la oxidación [31, 55]. Al calcular la densidad de defectos de los rellenos se obtienen los valores del índice I_D/I_G de 0,81 para el GO-alil y 0,82 para el GO funcionalizado con VTMS. Al comparar estos índices con el valor calculados para el GO sin funcionalizar indica que no existe una variación importante respecto al GO, indicando que efectivamente no hubo una destrucción de la red sp^2 al funcionalizar el óxido de grafeno.

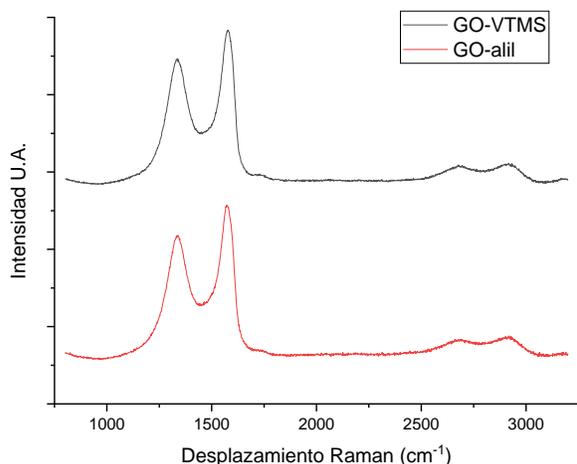


Figura 15. Espectros Raman de los óxido de grafeno funcionalizado.

9.3.3 Espectroscopía FTIR

En los espectros FTIR de la Figura 16 se observan bandas de absorción características del GO correspondientes a los grupos carbonilos (C=O) e hidroxilos (O-H) en 1732 cm^{-1} y 3403 cm^{-1} , respectivamente. Además, se observan bandas de absorción en 1615 cm^{-1} característica de dobles enlaces (C=C) y en 1162 cm^{-1} correspondiente a grupos epóxidos (C-O-C). Al funcionalizar el GO con VTMS, el espectro de GO-VTMS presenta una banda característica de la silanización en 1097 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace Si-O-C. Respecto al espectro FTIR del relleno GO-alil, se observa una banda característica del grupo amida como resultado de la reacción de los grupos isocianatos y carboxilos. Esta banda de absorción se encuentra en 1533 cm^{-1} , lo que fue asignado a la deformación del enlace N-H. Por otro lado, las intensidades de las bandas de absorción de los grupos hidroxilos y epóxidos del GO disminuyeron considerablemente en los GO funcionalizados, indicando que efectivamente las funcionalizaciones ocurren mediante la formación de enlaces covalentes con los grupos hidroxilos y epóxidos del GO [34, 47, 55, 57-59].

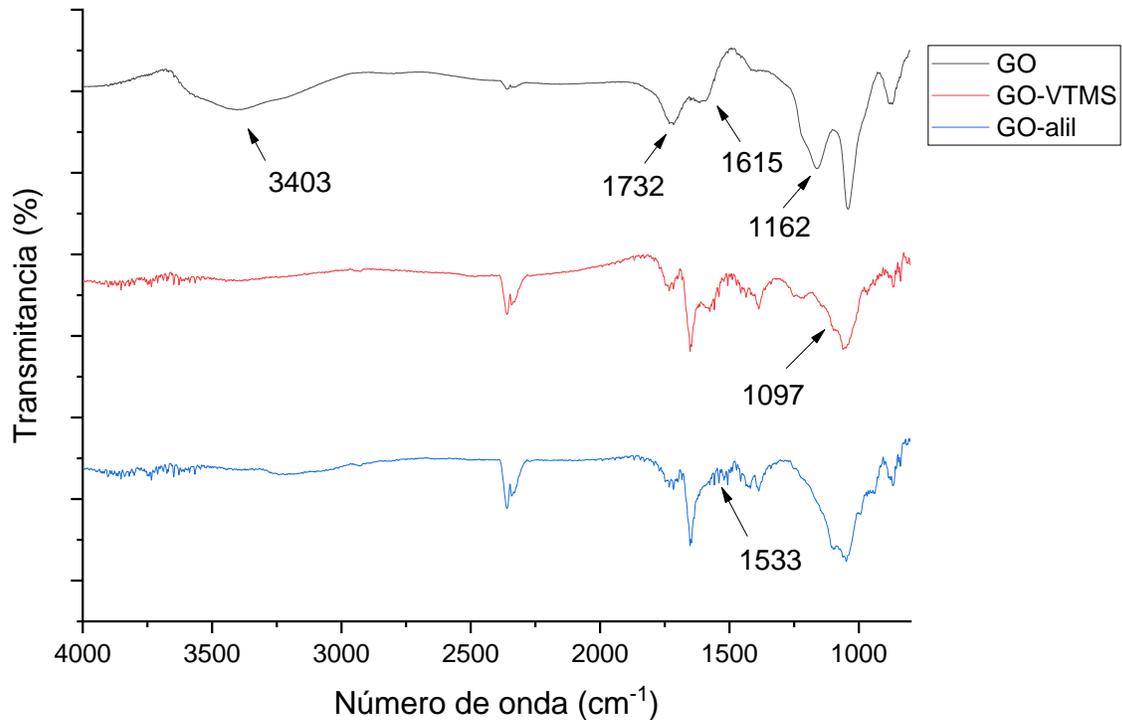


Figura 16. Espectros FTIR del GO y los GO funcionalizados.

9.3.4 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 17 indican que cada uno de los GO funcionalizado presentan distintos registros cristalográficos según la función orgánica enlazada a la estructura gráfica y posiblemente por las interacciones entre estos grupos funcionales. Los parámetros cristalográficos calculados, los cuales son plasmados en la Tabla 6, utilizando la ley de Bragg y la ecuación de Debye-Scherrer reflejan que los espacios interlaminares de cada uno de los rellenos disminuyeron respecto al GO, Esto concordaría con la formación de redes de siloxano para el caso del GO-VTMS [55], que provocarían la unión más estrecha entre las láminas de grafeno. En el caso del GO-alil, los grupos funcionales provenientes del alil isocianato podrían formar puentes de hidrógeno, aproximando las láminas de óxido de grafeno funcionalizadas.

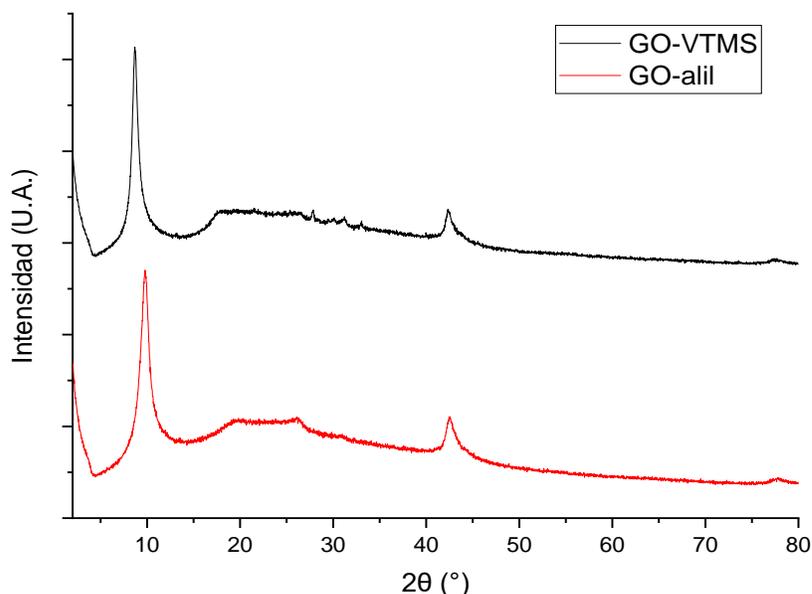


Figura 17. Patrón de DRX de los óxido de grafeno funcionalizados.

Tabla 6. Parámetros de GO-VTMS y GO-allyl obtenidos por DRX.

Ley de Bragg: $n\lambda=2d\sin(\theta)$		
Muestra	GO-VTMS	GO-allylisocianato
2θ	9,78°	8,69°
Espacio interlaminar	9,0 Å	10,2 Å
Ecuación de Debye-Sherrer		
Tamaño del cristal	6,7 nm	12,1 nm
Láminas por cristal	8	13

9.3.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Mediante XPS (Tabla 7) fue posible evidenciar un cambio en la composición elemental de los GO al ser funcionalizados, ya sea con VTMS o con alil isocianato. En primer lugar, se observa una disminución en el porcentaje atómico de oxígeno para ambos productos luego de la funcionalización, lo que significaría que efectivamente ocurrió la funcionalización [49, 50, 52, 53].

Para el GO-VTMS, se observa una señal de Si en la Figura 18 que alcanza un 9,8% de composición elemental, también aparece en 287,9 eV una señal para C1s referente a C-O-Si, demostrando el injerto del VTMS en la superficie del GO [53, 60] Entre los elementos que componen el GO-VTMS, según XPS, aparece el nitrógeno el cual no era de esperar, no obstante, su presencia, aunque mínima puede ser justificada por una posible reacción secundaria con la trietilamina.

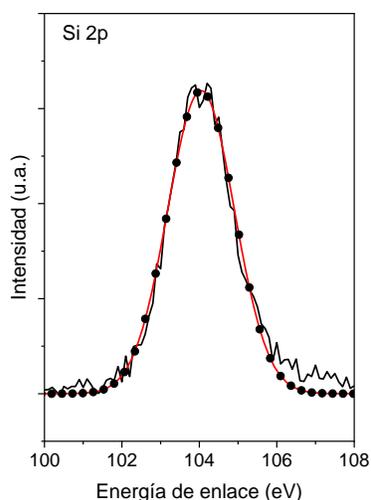


Figura 18. Señal Si2p del espectro XPS del GO-VTMS.

Para el caso del GO-alil, en el espectro XPS se encuentra la señal N1s, Figura 19, para el cual se calcula un porcentaje atómico del 3,6%. Dicha señal representa los enlaces amida y carbamato formados, a partir de la reacción del GO con el alil isocianato [49-51].

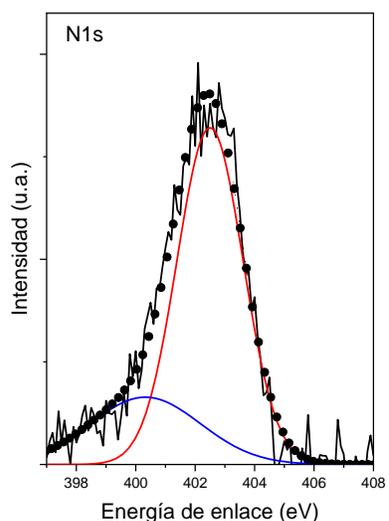


Figura 19. Señal N1s del espectro XPS del GO-alil.

Tabla 7. Composición determinada por XPS de los GO funcionalizados. [61]

Muestra	Composición	C 1s	O 1s
GO-VTMS	C = 66,0 at%	$sp^2 / sp^3 = 286,1$ (49,3%)	C-OH = 531,3 (5,08%)
	O = 22,2 at%	C-OH / C-O = 287,7 (16,5%)	C-O- = 533,7 (94,9%)
	N = 2,00 at%	C-O-Si = 287,9 (34,2%)	
	Si = 9,80 at%		
GO-alil	C = 66,5 at%	$sp^2 / sp^3 = 286,4$ (63,6%)	C-OH = 531,8 (12,2%)
	O = 29,9 at%	C-OH / C-O = 288,4 (25,3%)	C-O- = 533,9 (87,7%)
	N = 3,60 at%	C=O = 289,9 (11,1%)	

9.4 Caracterización y desempeño de los nanocompuestos de fluorosilicona reforzada con óxidos de grafeno funcionalizados.

9.4.1 Reometría

El tiempo de entrecruzamiento o curado se determinó en base a reometrías realizadas a las mezclas de la fluorosilicona con los entrecruzantes y los distintos rellenos a 170°C por 15 minutos. Las curvas reométricas obtenidas son presentadas en la Figura 20, donde los nanocompuestos para cada uno de los rellenos utilizados se compararon con la fluorosilicona sin relleno y una mezcla realizada con 1 phr de GO sin funcionalizar. La reometría realizada a la muestra con 1 phr de GO, demuestra que no ocurre el curado, por lo tanto, no hay entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Por tal razón no fue viable proseguir con el estudio de las propiedades mecánicas de este nanocompuesto. La presencia de grupos funcionales oxigenados en el GO sugiere que estas son capaces de inhibir la acción de los radicales producidos por el peróxido orgánico añadido a la mezcla para causar el entrecruzamiento requerido. Tal efecto evitaría el curado de la fluorosilicona, sin embargo, otra causa de esto se debe probablemente a la naturaleza ácida del relleno. Los protones en exceso que poseen los grupos funcionales oxigenados provocarían reacciones secundarias con los radicales originados a partir de los agentes entrecruzantes, no permitiendo el curado efectivo del elastómero [62].

Es posible identificar en el gráfico reométrico donde se exponen los nanocompuestos reforzados con GO-VTMS, específicamente con una concentración de 10 phr, un proceso de reversión registrado sobre los 6 min de ensayo, dado que al alcanzar un máximo de torque posteriormente empieza a descender [28]. La reversión es dada cuando la densidad de entrecruzamiento desciende más rápidamente que la velocidad a la cual se entrecruza el polímero [63]. Esto como una consecuencia de que el mismo relleno este interfiriendo en el proceso de entrecruzamiento debido a su aglomeración. Como se espera, el relleno podría tener enlaces vinílicos terminales que en presencia de los peróxidos orgánicos y al estar en una mayor proximidad entre sí, debido a la mayor concentración en el elastómero, se generarían enlaces covalentes entre las mismas láminas gráficas por medio de los grupos VTMS, funcionando como secuestrador de radicales y evitando el entrecruzamiento de la fluorosilicona. Además, a dicha concentración, la cantidad de funciones oxigenadas que no

reaccionaron con el VTMS presente en el grafeno vinilofuncionalizado podrían actuar de igual forma en que lo hace el GO, inhibiendo el entrecruzamiento.

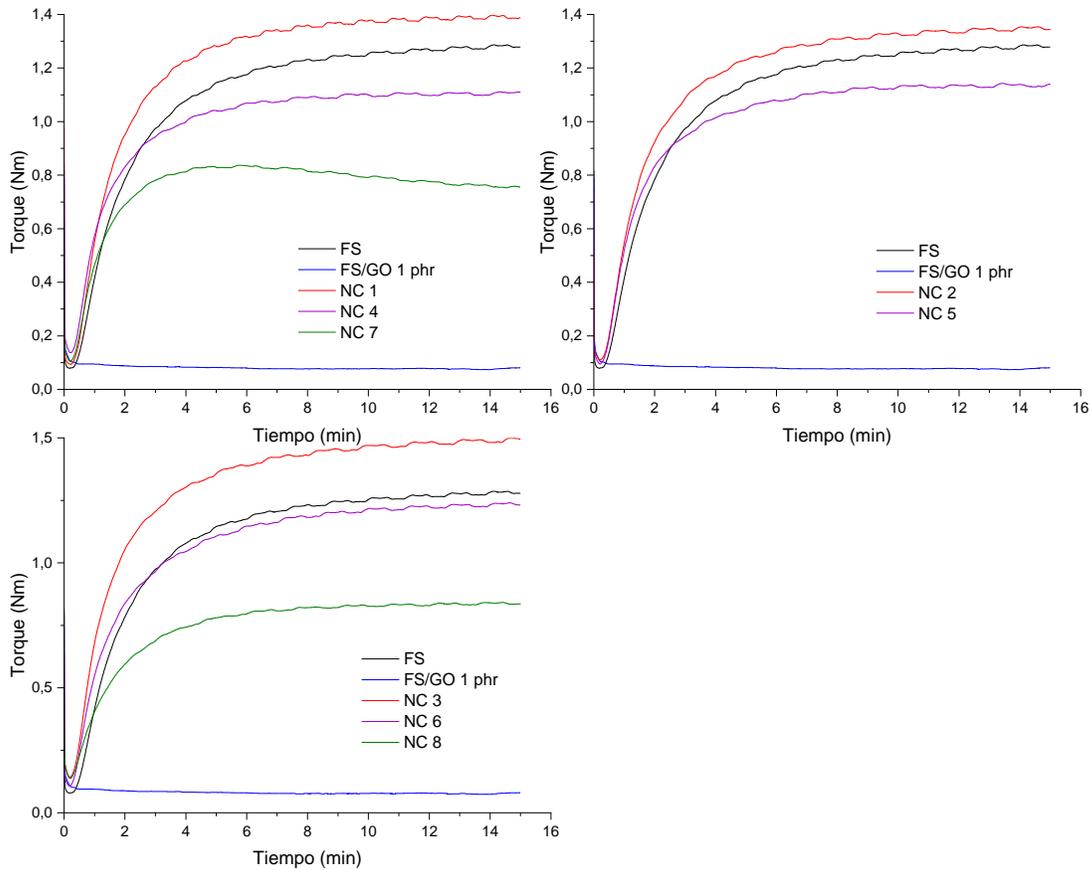


Figura 20. Comparativa de las reometrías de la fluorosilicona, el nanocompósito con 1 phr de GO y los diferentes nanocompósitos.

Durante la vulcanización del nanocompósito con 10 phr de GO-VTMS se generaron burbujas. Dichas irregularidades son visibles en la Figura 21, los cuales se contrastan con la Figura 22, en la cual aparecen otras mezclas vulcanizadas sin irregularidades en sus superficie. La reversión en la reometría de este nanocompósito estaría relacionada con la formación de las burbujas, las cuales estarían asociadas a reacciones secundarias, como la antes mencionada reacción dada en el propio relleno.



Figura 21. Fotografía del nanocompuesto NC 7.



Figura 22. Fotografía de diferentes nanocompuestos de fluorosilicona.

Es posible apreciar en la Tabla 8 cómo los rellenos y sus cantidades afectan en los parámetros reométricos. Todos los rellenos que poseen una concentración de 1 phr permiten elevar el torque máximo respecto a la fluorosilicona sin relleno. No obstante, al aumentar la concentración de los rellenos el torque máximo desciende, logrando en algunos casos un menor valor al de la fluorosilicona sin relleno. Dicha situación se debe probablemente a que los rellenos puedan funcionar como agentes de entrecruzamiento con el polímero, pero al elevar la concentración, el efecto inhibitorio del entrecruzamiento de los grupos funcionales oxigenados sería cada vez más perceptible. Con respecto al tiempo scorch 2 (t_{s2}) y t_{90} , los valores para ambos parámetros en todos los casos descienden, por lo cual se entiende que el proceso de entrecruzamiento es acelerado por los rellenos y alcanzan su máximo de curado a un menor tiempo [64]. El t_{s2} corresponde al tiempo en donde las reacciones de entrecruzamiento empiezan y la curva reométrica luego de llegar a su mínimo comienza a

ascender debido al entrecruzamiento del elastómero. El t_{90} se define como el tiempo al cual se alcanza el 90% del torque máximo.

Tabla 8. Parámetros obtenidos de las reometrías realizadas al fluoroelastómero y nanocompuestos. Donde M_L y M_H son el torque mínimo y máximo alcanzado por el polímero en la reometría, respectivamente.

Nanocompuesto	M_L (MPa)	M_H (MPa)	t_{s2} (m:ss)	t_{90} (m:ss)
FS	0,092 ± 0,011	1,296 ± 0,013	0:47 ± 0:01	5:45 ± 0:01
NC 1	0,115 ± 0,005	1,397 ± 0,010	0:39 ± 0:02	4:23 ± 0:14
NC 2	0,134 ± 0,012	1,333 ± 0,030	0:43 ± 0:02	5:04 ± 0:01
NC 3	0,167 ± 0,004	1,480 ± 0,030	0:36 ± 0:01	5:16 ± 0:12
NC 4	0,157 ± 0,006	1,091 ± 0,030	0:40 ± 0:01	4:07 ± 0:06
NC 5	0,112 ± 0,003	1,145 ± 0,006	0:43 ± 0:03	5:02 ± 0:23
NC 6	0,142 ± 0,004	1,253 ± 0,046	0:40 ± 0:01	5:37 ± 0:10
NC 7	0,127 ± 0,004	0,812 ± 0,040	0:44 ± 0:02	2:49 ± 0:08
NC 8	0,158 ± 0,006	0,851 ± 0,029	0:51 ± 0:03	4:45 ± 0:04

9.4.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de los nanocompuestos es utilizado para evaluar la presencia y eventualmente el grado de dispersión de los rellenos en la matriz y si tuvo lugar la exfoliación de los materiales gráfiticos [31, 32]. Es esperable que la fluorosilicona sin relleno no presente señales definidas, dado que es un polímero amorfo y sus cadenas poliméricas no son capaces de reordenarse para generar una red ordenada y presentar cristalinidad [9, 11]. En los difractogramas de los nanocompuestos con GN como relleno, como se puede apreciar en la Figura 23, se observa que poseen una señal en $2\theta = 26,57^\circ$ y su intensidad varía según la concentración del relleno. Esto significa que el relleno GN se encuentra aglomerado dentro de la matriz polimérica, situación que se debe a la polaridad que presenta el polímero, en contraste a la naturaleza apolar del GN. No existe una señal de características similares en los demás nanocompuestos, indicando la exfoliación de los demás rellenos. Se determinaron los tamaño de los cristales formados en el nanocompuestos con el relleno de GN mediante la ecuación de Debye-Scherrer dispuestos en la Tabla 9, obteniéndose que los cristales variaron en cada muestra y poseen un mayor tamaño al GN sin mezclar con la fluorosilicona. En los nanocompuestos se produjeron aglomerados de GN con un promedio de 206 láminas de grafeno.

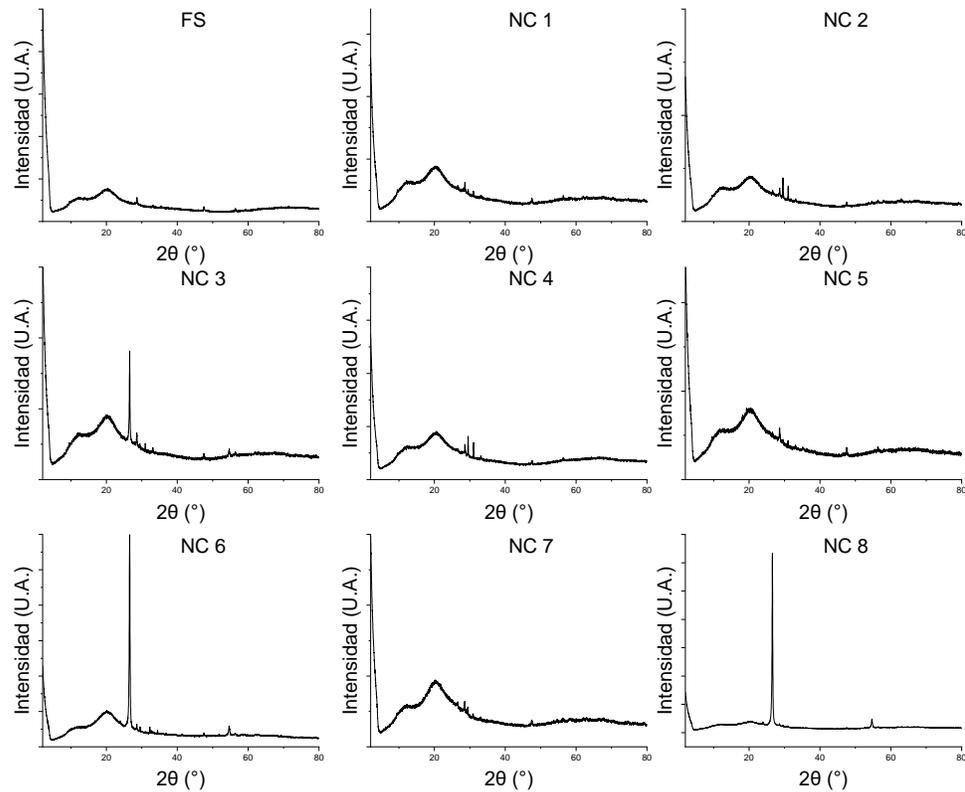


Figura 23. Difractogramas de Rayos X del fluoroelastómero y de los nanocompósitos.

Tabla 9. Resultados obtenidos a partir de DRX de los nanocompósitos con el relleno GN a 1, 5 y 10 phr.

Ley de Bragg: $n\lambda=2d\sin(\theta)$			
Muestra	NC 3	NC 6	NC 8
2θ	26,6°	26,6°	26,6°
Espacio interlaminar	3,4 Å	3,4 Å	3,4 Å
Ecuación de Debye-Sherrer			
Tamaño del cristal	78,4 nm	61,0 nm	66,9 nm
Láminas por cristal	235	183	201

9.4.3 Dureza

La dureza de la fluorosilicona entrecruzada es de $45,1 \pm 2,3$ Shore A, la cual junto a la dureza de los nanocompósitos se presentan gráficamente en la Figura 24. El nanocompósito de fluorosilicona con relleno de GO-VTMS a 1 phr posee una dureza de $52,1 \pm 2,3$ Shore A. La adición de este relleno a la fluorosilicona eleva su dureza en un 15,5%. Esto podría ser debido a la afinidad del relleno con la matriz polimérica, alcanzando así una buena dispersión del GO-VTMS en la silicona. El relleno de GO-VTMS al poseer grupos Si-O enlazados a las láminas de grafeno favorecen las interacciones con las cadenas principales de siloxanos (Si-

O) de la fluorosilicona. Por otro lado, la presencia de los grupos vinílicos terminales de este relleno en presencia de los agentes entrecruzantes pudieron a su vez generar enlaces covalentes con la matriz polimérica y el TAIC, favoreciendo así a la densidad de entrecruzamiento y con ello la dureza del nanocompósito [25]. Cuando se observa la dureza de los nanocompuestos con una mayor concentración de relleno no se percibe una variación significativa de la dureza. Sin embargo, se aprecia una tendencia clara donde la dureza disminuye al aumentar la concentración de GO-VTMS en la matriz polimérica, al contrario, con el aumento de la cantidad de GN, la dureza del nanocompósito aumenta.

9.4.4 Compresión set

Los porcentajes de compresión set obtenidos (Figura 24) dan indicios de materiales elásticos, capaces de retomar su forma luego de resistir una deformación constante por un tiempo determinado. Con tan solo 3,6% de deformación, la fluorosilicona sin relleno presenta buen desempeño en esta propiedad. No obstante, esta propiedad se mejora con la incorporación de 5 phr de GN en la matriz polimérica del fluoroelastómero, correspondiente al nanocompósito NC 6. La deformación resultante de la compresión del nanocomposito NC 6 disminuye un 67% respecto a la muestra control, alcanzando un valor de 1,2%, demostrando la mejor recuperación entre los fluoroelastómeros. Esto podría ser posible dado que este relleno no se entrecruza con la matriz, por lo que se obtendría un nanocompósito con una menor densidad de entrecruzamiento que con los demás rellenos, facilitando retomar su forma antes de la presión ejercida. Además, la concentración sería óptima para evitar partículas aglomeradas a mayores concentraciones, las cuales disminuyen las propiedades elásticas de los materiales [64], como es posible identificar con el NC 8, que al aumentar la concentración del GN a 10 phr, aumenta el la deformación permanente considerablemente a un valor de 17,4%, correspondiente a un incremento del 382%. Los demás rellenos producen un ligero aumento de la deformación resultante, siendo posible al entrecruzamiento esperado que deberían tener los rellenos con las cadenas poliméricas. A bajas concentraciones no se alcanzan variaciones importantes del compresión set respecto al fluoroelastómero puro debido a la adecuada dispersión del refuerzo. Otra explicación de estos resultados es el propio entrecruzamiento matriz-relleno que evitaría el deslizamiento entre estos dos componentes, evitando que las cadenas del polímero se reajusten y no puedan volver a su conformación original [66, 67].

9.4.5 Resistencia a la abrasión

Los resultados de la resistencia a la abrasión se presentan en la Figura 24. Este ensayo consisten en ajustar un espécimen cilíndrico de muestra en un cabezal giratorio, y someter a la muestra al paso por una superficie abrasiva por una longitud definida. La distancia recorrida por la pieza es de 40 m. A partir de los resultados de este ensayo se calculó el índice de resistencia a la abrasión (IRA) determinando el volumen perdido durante el ensayo, en base a la cantidad de masa pérdida y la densidad de la pieza. El índice se mide con respecto a un estándar preparado de caucho natural descrito en la norma ASTM D5963 [36].

Según los IRA obtenidos para la fluorosilicona y sus nanocompósitos, el mayor valor obtenido fue por la fluorosilicona sin relleno, mientras que para los nanocompósitos se obtuvieron menores valores de IRA. Los nanocompósitos que poseen una concentración de relleno de 1 phr fueron aquellos con un mayor IRA. La dispersión más homogénea del relleno al estar en menor concentración podría ser la causa de este resultado. La presencia de los rellenos en la matriz podían causar cavitaciones que disminuirían la resistencia a la abrasión de la silicona. Al aumentar la concentración del material grafénico se propiciaría la formación de aglomerados, por lo tanto, habría pérdida del tamaño nanométrico del relleno. Las partículas generadas se asemejarían a microfisuras dentro de la matriz polimérica y permitirían la reducción de la densidad de entrecruzamiento, dichos factores terminan debilitando el material y disminuyendo su resistencia a la abrasión [68].

9.4.6 Resiliencia

Finalmente, en la Figura 24 se presentan los resultados de resiliencia de rebote, de los cuales se desprende que la presencia de los rellenos en el polímero disminuye el porcentaje de resiliencia de rebote del polímero. El entrecruzamiento efectuado entre los rellenos y el polímero produciría dos efectos que permitirían la reducción de la resiliencia. El primero de ellos es la pérdida de elasticidad, asociada a la rigidez que conlleva la formación de nuevos enlaces. El segundo efecto de una mayor densidad de entrecruzamiento es la disipación en forma de calor de la energía que se acumula en la muestra al ser golpeada por el péndulo en vez de ser devuelta a este [39, 69]. En el caso del relleno GN al no entrecruzarse, la razón de la disminución de la resiliencia sería el posible deslizamiento entre este y la matriz [67]. Estas causas se acentúan con un mayor contenido de los rellenos, donde la disminución de

resiliencia de rebote es evidente. Al aumentar el contenido de refuerzo en el elastómero, también podría aumentar su aglomeración y como resultado una disminución en la resiliencia [65, 67].

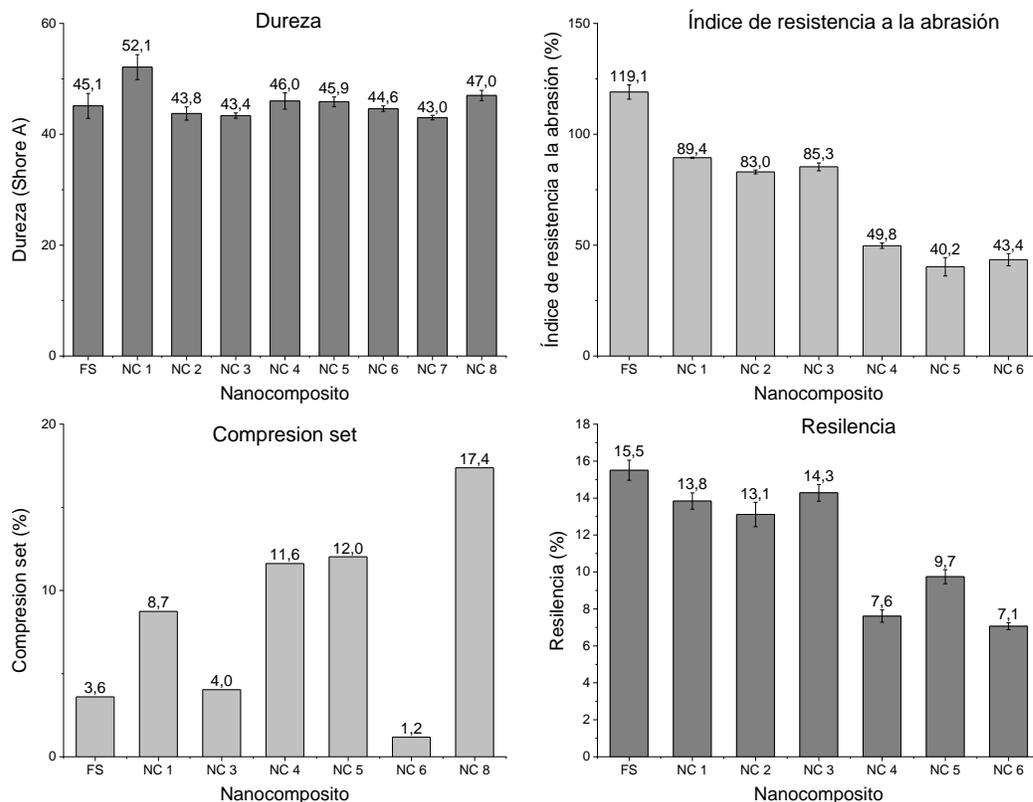


Figura 24. Dureza, resistencia a la abrasión, compresión set y resiliencia de rebote de la fluorosilicona y los distintos nanocompuestos.

9.4.7 Propiedades mecánicas

Al realizar la prueba de tensión en la fluorosilicona y los nanocompuestos, se obtuvieron para cada uno curvas de tensión-elongación. La Figura 25 muestra curvas representativas de las cinco pruebas realizados para cada uno de los fluoroelastómeros. Es posible determinar los valores de tensión máxima que cada uno de los nanocompuestos puede soportar a la rotura desde la Figura 26, así como la elongación de rotura, que corresponde a la elongación alcanzada hasta ese punto. En general, es posible observar que ambos gráficos poseen la misma tendencia.

Aquellos nanocompuestos reforzados con GO-alil presentan un bajo desempeño mecánico, en el caso de NC 2 presenta tan solo un 0,5% de elongación hasta llegar al punto de rotura,

lo cual está por debajo de la fluorosilicona y para NC 5 aun cuando aumenta un 27,2% sigue siendo por debajo de los demás nanocompósitos. Respecto a la tensión máxima de los nanocompósitos con GO-alil, aquel con una concentración de 1 phr no mejora al compararlo con el control. obteniendo ambos 3,1 MPa. Sumado a ello, la tensión máxima que soporta el fluoroelastómero relleno con 5 phr de GO-alil es 2,6 MPa. Los resultados para el relleno mencionado probablemente se deben a un proceso denominado auto inhibición de grupos alilo, los cuales funcionan como captadores de radicales debido a su alta estabilidad, generada por la resonancia que resulta de la posición alfa del radical formado al enlace vinílico, permitiendo la pérdida de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas y del relleno [70, 71].

Los nanocompósitos mejor evaluados mediante esta prueba son aquellos con el relleno GO-VTMS en una concentración de 1 y 5 phr y con GN en todas las cantidades estudiadas. El nanocompósito con 1 phr de GO-VTMS alcanza una elongación de 167,4% respecto a su longitud original, un 50,8% más que la fluorosilicona sin relleno. También a esta concentración, el GN eleva la elongación de la fluorosilicona a 194,2%, aumentando 74,9% la elongación del polímero sin relleno. Por otro lado, la tensión máxima alcanzada por cada uno de estos nanocompósitos es de 5,8 MPa en el caso de NC 1 y 6,4 MPa para la fluorosilicona rellena con 1 phr de GN, significando el incremento del 87,2% y 105,5%, respectivamente. Ambos nanocompósitos alcanzaron las mayores tensiones máximas entre todos los nanocompósitos, incluso comparado con aquellos que poseen el mismo tipo de relleno, pero con una mayor concentración, lo que probablemente se debe a un efectivo entrecruzamiento del GO-VTMS con la matriz polimérica. Debido a que la tensión máxima se satura a bajas concentraciones de relleno, debido a que este parámetro es altamente influenciado por la aglomeración del relleno [29], y dado que, la tensión máxima a la cual llega la fluorosilicona con un relleno de GN 1 phr es el doble de la fluorosilicona sin relleno, sería posible indicar que existe una dispersión más homogénea de este relleno en la matriz a bajas concentraciones. No obstante, la mayor elongación alcanzada corresponde al nanocompósito que posee 5 phr de GO-VTMS probablemente dado el nivel de homogeneidad en la matriz polimérica debido a la presencia de grupos siloxanos en su superficie que generarían interacciones con las cadenas poliméricas, facilitando su dispersión. El buen desempeño de los rellenos funcionalizados con VTMS también puede

deberse al entrecruzamiento generado por las terminaciones vinílicas que poseen los grupos funcionales.

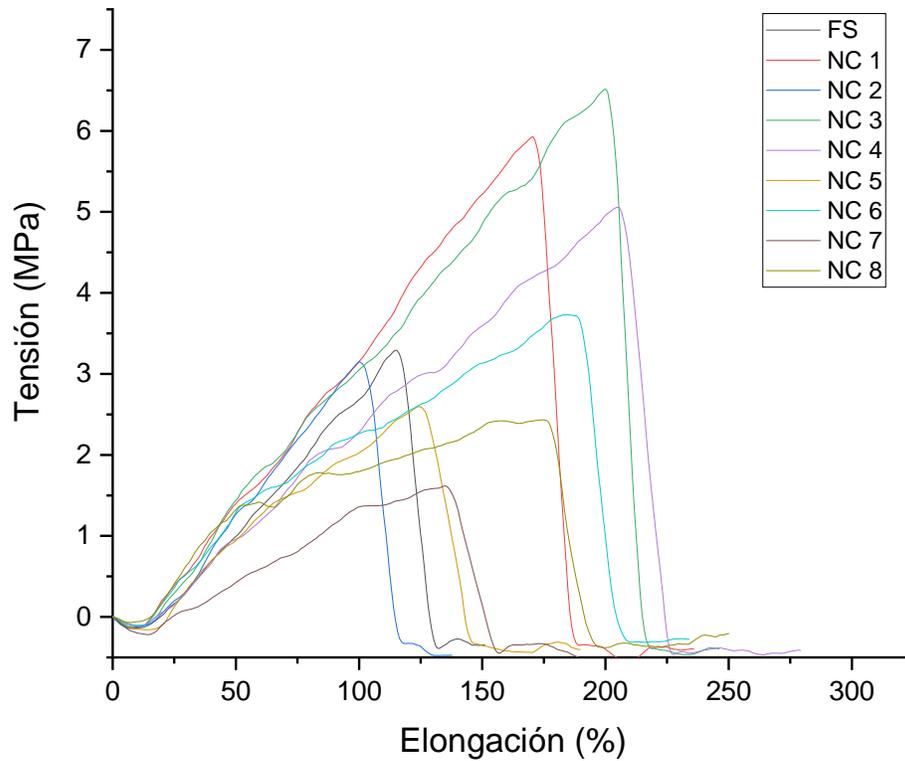


Figura 25. Curvas de tensión-elongación representativo de la fluorosilicona y de cada uno de los nanocompuestos.

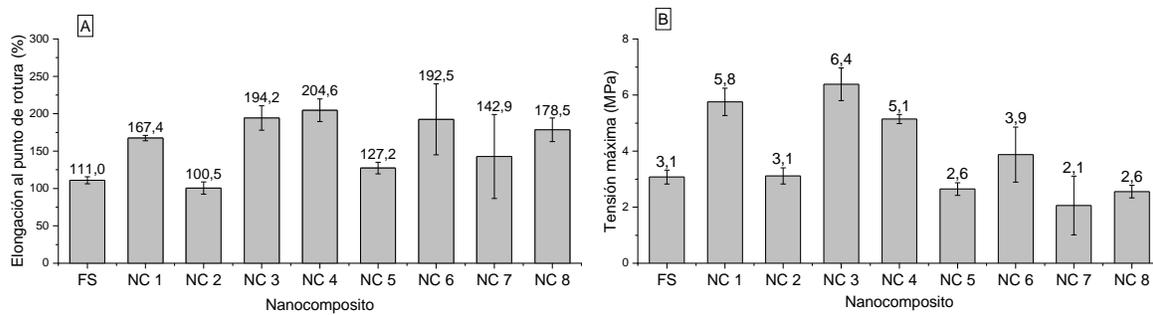


Figura 26. Valores de elongación máxima (A) y tensión máxima (B) determinados a partir de la prueba de tensión.

9.4.8 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 27 se observan las imágenes de la microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de ruptura de los elastómeros luego de las pruebas mecánicas, las cuales fueron evaluadas netamente de forma cualitativa. En la fluorosilicona sin relleno (Figura 27a) la ruptura de la muestra no dejó filamentos, demostrando su comportamiento elastomérico. En cuanto a los nanocompuestos rellenos con 5 phr de GO-VTMS y GO-alil, presentados en las Figuras 27 b y c, respectivamente, denotan una dispersión homogénea de los rellenos en la matriz del polímero dado que, la morfología de la superficie observada aun cuando presenta una mayor irregularidad, posiblemente por contribución del relleno, no posee mayores cambios respecto al fluoroelastómero sin relleno. Por otro lado, en la Figura 27d, se observa que en el fluoroelastómero que posee 5 phr de GN, el relleno no se dispersa correctamente y se aglomera.

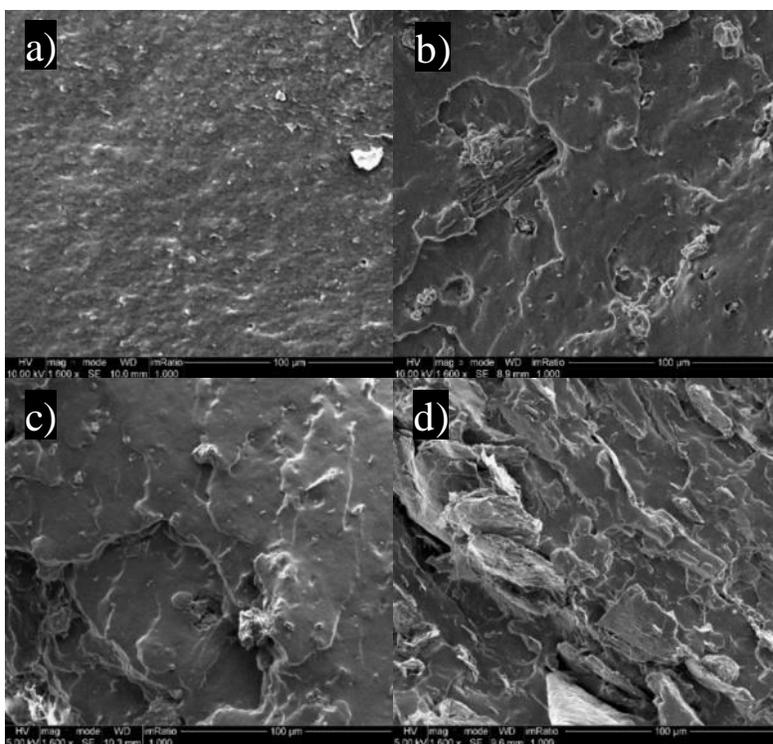


Figura 27. Imágenes SEM de las secciones transversales de rotura de muestras de FS (a), NC 4 (b), NC 5 (c) y NC 6 (d).

9.4.9 Análisis termogravimétrico

En la Tabla 10 se resumen los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) realizados a los diferentes nanocompuestos, donde T_{10} es la temperatura a la cual se ha descompuesto el 10% del material, R_s es el porcentaje de residuo remanente del proceso de descomposición térmica a los 600°C, $D_{m\acute{a}x}$ es el máximo valor alcanzado de la razón entre la descomposición y la temperatura, $T_{m\acute{a}x}$ es la temperatura a la cual se alcanza el mayor valor entre la razón de descomposición y la temperatura (valor determinado a partir del DTG).

Tabla 10. Resultados del análisis termogravimétrico del fluoroelastómero y los diferentes nanocompuestos.

Muestra	FS	NC 1	NC 2	NC 3	NC 4	NC 5	NC 6	NC 7	NC 8
T_{10} (°C)	460,4	462,9	467,2	467,5	460,3	462,9	474,1	465	471,9
R_s (%)	20,2	21,3	21,1	22,2	22,8	24	24,5	25,4	29,3
$D_{m\acute{a}x}$ (%/°C)	-1,252	-1,228	-1,399	-1,232	-1,354	-1,12	-1,434	-1,251	-1,654
$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	506,1	518,1	524,9	513,1	522,8	544,5	514,9	525	509,4

Las curvas de TGA del fluoroelastómero y todas las muestras de compósitos presentan solo una etapa de descomposición que comienza en 440 a 450°C (que va variando según el tipo de relleno y su cantidad) y termina entre los 540 a 560°C (Figura 28). En atmósfera inerte se realizó la descomposición térmica y no oxidativa de polímeros. En fluorosiliconas este proceso consiste en la ciclación de la cadena principal, formándose monómeros de ciclosiloxanos de 3 o 4 grupos Si-O [27, 62, 72-74]. También puede ocurrir la descomposición de las cadenas laterales liberando difluoro- y trifluoropropeno [62, 75]. Al haber un desplazamiento efectivo del rango en el que ocurre la descomposición principal del nanocompuesto hacia mayores temperaturas al agregar un relleno a la matriz del fluoroelastómero, indicaría un aumento en la estabilidad térmica del polímero en presencia de los rellenos estudiados. Los rellenos evitarían el libre movimiento de las cadenas y con ello los arreglos inter e intramoleculares para su posterior degradación mediante los mecanismos mencionados anteriormente [62, 73]. Otra forma en que los materiales gráfenicos aumentan la estabilidad térmica de los compósitos es gracias al efecto de “camino tortuoso” que se genera por la gran relación de aspecto que poseen los materiales laminares, los cuales alteran la forma de difusión de los gases a través del polímero [76]. El camino tortuoso es creado mediante la formación de capas intercaladas de ceniza tras un proceso de

formación térmica que actúa como una barrera física y retrasa el intercambio de calor y masa desde el seno del polímero con el exterior [77].

Al observar la T_{10} de todos los nanocompuestos, presentados en la Figura 28, esta es mayor al T_{10} del elastómero sin relleno, lo que indica una mejoría en la estabilidad térmica del elastómero a agregar cualquiera de los rellenos, a excepción del NC 4. Este compuesto, que posee 5 phr de GO-VTMS, mantiene la T_{10} del fluoroelastómero. Esto puede deberse a que este tipo de relleno al estar funcionalizado con un tipo de siloxano es capaz de formar silicatos [55] que encapsularían el material grafítico.

El nanocompuesto que posee la mayor T_{10} es el NC 6. Una concentración de 5 phr de GN mejora la estabilidad de la fluorosilicona probablemente debido a que permite que el calor sea mejor disipado por la matriz de fluorosilicona, retrasando la descomposición térmica del polímero [47, 72].

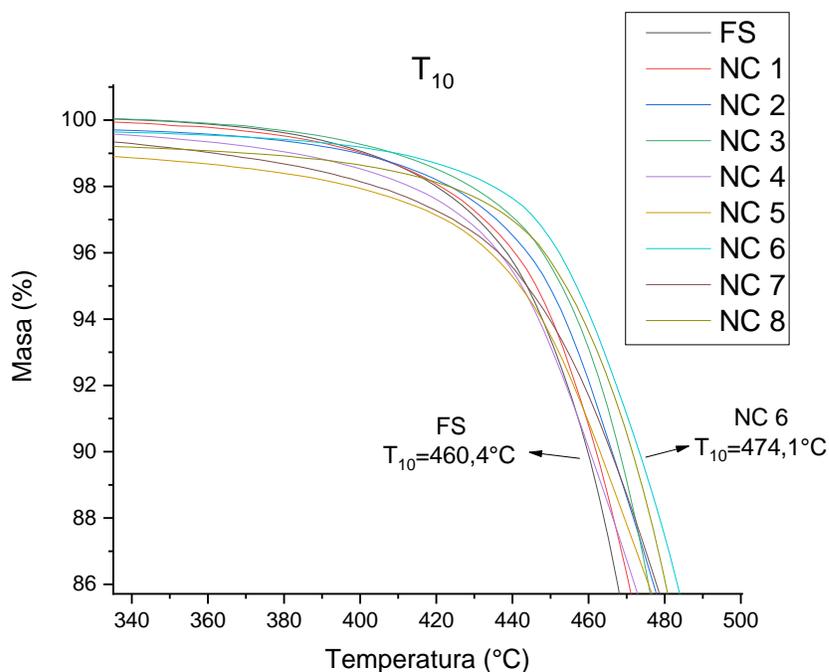


Figura 28. Curvas de TGA para T_{10} del fluoroelastómero y de los nanocompuestos.

La $T_{m\acute{a}x}$ de los elastómeros de fluorosilicona efectivamente se ve mejorada al agregar un relleno desde la mínima concentración estudiada, por lo que indicaría de igual manera un aumento efectivo de la estabilidad térmica [5]. Este parámetro alcanza su mayor valor en el nanocompuesto que posee un relleno de GO-alil en una concentración de 5 phr, aumentando

38,4°C respecto a la fluorosilicona sin relleno. Las razones detrás del aumento de $T_{m\acute{a}x}$ al incluir tal cantidad del relleno ya mencionado podrí­a deberse al efecto de camino tortuoso del relleno en la matriz polimérica, el cual pudo ser mayor respecto a los otros rellenos. Asociado a lo anterior, una acción sinérgica al efecto de camino tortuoso es la capacidad inherente de los materiales grafénicos de adsorber los gases de descomposición en su estructura, retrasando aún más el intercambio de masa y la descomposición térmica [77]. La polaridad de los grupos carbonilos de las amidas y carbamatos formados en el GO-alil permitiría una mayor dispersión en el polímero debido a la interacción favorable con los grupos polares del fluoropolímero [31] y con los compuestos de descomposición térmica de la fluorosilicona, como los fluoropropenos, que formarían interacciones dipolo-dipolo permanente permitiendo un aumento de su adsorción en el material grafénico. También los grupos funcionales que posee el GO-alil son de mayor volumen que el de los otros rellenos pudiendo restringir en mayor medida la movilidad de las cadenas alrededor del GO-alil. El aumento del valor de $T_{m\acute{a}x}$ observado en el NC 5, de la misma manera se aprecia en el NC 2 entre los nanocompósitos con los rellenos en la misma concentración de 1 phr. Por otro lado, los fluoroelastómeros rellenos con nanoplaquetas de grafeno con concentraciones 1 y 5 phr son los que presentan menor $T_{m\acute{a}x}$ en sus respectivos niveles de concentración. Esto se debe probablemente a que es el único relleno que no se encuentra funcionalizado por lo que la capacidad de la adsorción de los productos gaseosos de degradación por la superficie grá­fica no se encuentra modificada.

El porcentaje residual de los nanocompósitos luego de la degradación térmica incremento al elevar la concentración y el tipo de relleno. Los Rs aumentaron de acuerdo con el porcentaje de relleno en la matriz respecto al fluoroelastómero. No obstante, las variaciones de Rs según el relleno podrí­an depender de los grupos funcionales enlazados a la superficie del grafeno y la dispersión del relleno en la matriz polimérica. Otra razón puede ser la formación de redes de silicatos por consecuencia de la degradación térmica de la fluorosilicona y/o rellenos que poseen silicio y oxígeno en su estructura, como el VTMS. Las redes de enlaces Si-O-Si debido a su baja energía superficial migrarían hacia la superficie de los residuos protegiéndolo y previniendo su posterior degradación a mayores temperaturas [55]. Para los nanocompósitos rellenos con la misma cantidad de GN poseen los mayores porcentajes de residuo con respecto a los demás compósitos. Esto se debe a que el GN no posee grupos

funcionales orgánicos cuyas temperaturas de descomposición son mucho menores que el GN. Los rellenos gráfiticos también pueden ser degradados y es alrededor de los 600°C cuando empiezan a sufrir una pirólisis estructural de la red de carbonos sp² [78, 79].

9.4.10 Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas DSC del fluoroelastómero y los compósitos con diferentes tipos de relleno se presentan en la Figura 29. Se observa una única transición térmica para todas las muestras que corresponde a la transición vítrea (T_g). La temperatura de transición vítrea y los valores de ΔC_p recopilados se presentan en la Tabla 11. Se determinó que el aumento de calor específico máximo respecto al elastómero sin relleno fue de 18%, el cual pertenece al nanocompósito de fluorosilicona con 1 phr de GO funcionalizado con alil isocianato, pudiendo ser posible debido a un mayor volumen de los grupos funcionales del relleno, lo que impediría levemente el libre movimiento de las cadenas poliméricas respecto a los demás rellenos. Al contrario, en el caso del fluoroelastómero con 10 phr de GO-VTMS, el valor de ΔC_p disminuyó un 33,5%, indicando una baja densidad de entrecruzamiento en comparación al resto de los nanocompósitos, como se verificó con la reometría realizada a esta muestra.

Tabla 11. Temperatura de transición vítrea (T_g) del fluoroelastómero y los compósitos de fluorosilicona con diferentes tipos de relleno.

Muestra	FS	NC 1	NC 2	NC 3	NC 4	NC 5	NC 6	NC 7	NC8
T_{onset} (°C)	-69,7	-71,1	-69,3	-69,2	-69	-70,6	-69,7	-68,7	-70,2
T_g (°C)	-66,7	-67,3	-66,5	-66,4	-65,5	-67,8	-67,0	-65,8	-67,8
ΔC_p (J/g*K)	0,128	0,138	0,151	0,107	0,123	0,126	0,116	0,085	0,111

Donde: T_{onset} es la temperatura de comienzo del cambio de fase y ΔC_p es la variación de la capacidad calorífica específica durante la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la fluorosilicona es de -66,7°C. No hubo una variación de la temperatura de transición vítrea los nanocompósitos respecto a la del fluoroelastómero. Se obtuvieron T_g entre -67,8°C y -65,5°C, que corresponde a una variación tan solo de 1,3°C. Esto podría indicar que la presencia de relleno en el polímero no interfiere en mayor medida con el movimiento cooperativo de las cadenas de polímero durante la transición vítrea. Por lo anterior, no hay un aumento ni disminución de las propiedades térmicas de los nanocompósitos a bajas temperaturas respecto a la fluorosilicona [5].

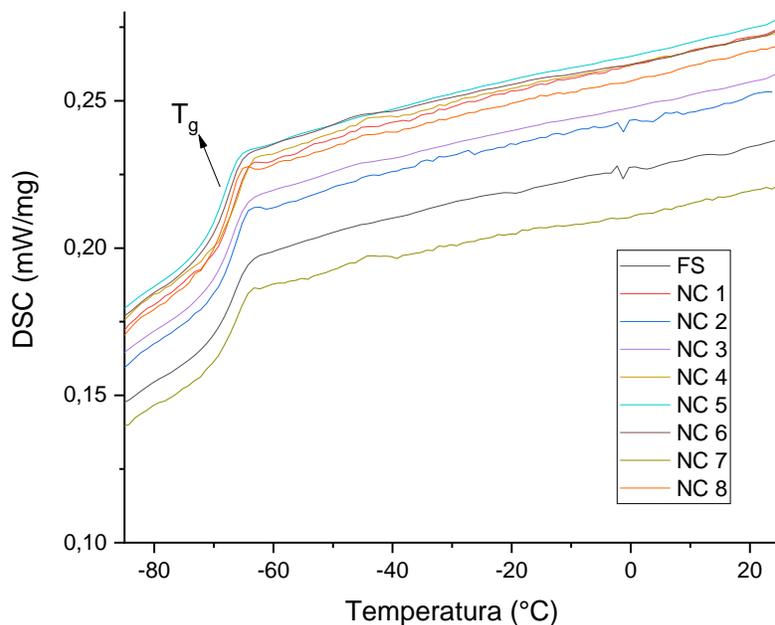


Figura 29. Curvas de DSC del fluoroelastómero y los nanocompuestos con diferentes tipos de relleno.

Tal como se evidenció del análisis por difracción de rayos X de los nanocompuestos, no existen regiones cristalinas y tan solo una fase amorfa del polímero. Esto concuerda con los resultados de la DSC, donde no se observó eventos de fusión o cristalización en la fluorosilicona ni en sus compósitos.

9.4.11 Resistencia química de la fluorosilicona y sus nanocompuestos

Luego de la inmersión de los elastómeros en los diferentes solventes, se determinaron los cambios en las masas y longitudes de las muestras para calcular la cantidad de solvente absorbido y el volumen de hinchamiento adquirido, los cuales son tabulados en las Tablas 12 y 13.

Entre los resultados más notables se encuentra la pérdida de masa que ocurre al sumergir la fluorosilicona y los nanocompuestos en la solución de NaOH al 30%. Se ha observado que los materiales según su naturaleza, relleno, tratamiento, etc., al estar en contactos con ciertos reactivos pueden sufrir erosión [80, 81], más específicamente los fluoroelastómeros en presencia de soluciones alcalinas son capaces de ser desfluorinados mediante el ataque de grupos hidroxilos a carbonos enlazados a flúor, que terminan siendo reemplazados por los

grupos atacantes [82]. El único nanocompósito donde no se observó pérdida de masa al estar inmerso en la solución básica fue el nanocompósito que contenía 10 phr de GN, probablemente debido a su naturaleza apolar y concentración es que fue capaz de proteger al polímero.

Es posible observar que la fluorosilicona sin relleno posee afinidad con la acetona, experimentando un aumento de masa del 55% y un hinchamiento del 64%, hasta cinco veces mayor que con otros solventes, resultado totalmente esperable teniendo en cuenta la naturaleza polar pero hidrofóbica de la fluorosilicona [11].

Se observa de los resultados para los nanocompuestos que la resistencia química del polímero mejoró, evidenciándose por la disminución del hinchamiento del elastómero y la cantidad de solvente absorbido. La presencia de los rellenos en la matriz polimérica causa que haya una menor fracción de volumen libre del polímero, en especial cuando existe una dispersión homogénea del relleno [66, 83]. Por lo tanto, al aumentar la concentración del relleno este efecto puede verse inhibido dado que daría paso a la aglomeración del material de relleno. Además, el aumentar la densidad de entrecruzamiento del nanocompuesto se genera una difícil difusión del solvente en la red polimérica, lo que resulta en una menor absorción del solvente, y por ende el aumento de la resistencia química del material [66, 83]. El relleno GO-alil en 1 phr disminuye la difusión de los solventes a través del polímero debido probablemente por su dispersión homogénea en la matriz polimérica y por el camino tortuoso generado por este relleno en el fluoroelastómero. Estos argumentos concuerdan con los resultados de los análisis SEM, TGA y de propiedades mecánicas. Dado la auto inhibición de los grupos alilo, al elevar la concentración de GO-alil a 5 phr en la matriz polimérica, disminuye la densidad de entrecruzamiento, tal como se observa con el aumento de hinchamiento para el NC 5.

El relleno que produjo un mejor resultado fue el GO-VTMS en 5 phr, aun cuando no se obtiene una importante disminución del porcentaje de hinchamiento y variación de masa, permite la reducción de estos parámetros con todos los solventes estudiados, en especial para la acetona para la cual ningún otro relleno ni concentración pudo hacer que la fluorosilicona disminuyera el hinchamiento para este solvente. En cuanto a la protección contra la solución alcalina, el valor obtenido es tan solo un 0,1% de pérdida de masa en 7 días de estar

sumergido. La mejora de la resistencia del polímero relleno con un 5 phr de GO-VTMS se debe al aumento de la densidad de entrecruzamiento del relleno con la matriz polimérica. Además, la presencia de los grupos silanos en la superficie del material grafitico son altamente compatibles con la cadena de siloxanos que posee la fluorosilicona, permitiendo una dispersión más homogénea del relleno en la matriz polimérica.

Tabla 12. Porcentaje de hinchamiento de los nanocompuestos al estar sumergidos en diferentes reactivos por 7 días.

Hinchamiento (%)	HCl 32%	NaOH 30%	Hexano	Acetona	Tolueno
FS	16,7%	9,7%	19,5%	63,9%	29,0%
NC 1	10,1%	3,2%	24,1%	69,8%	29,1%
NC 2	3,2%	3,2%	11,5%	78,2%	21,1%
NC 3	11,5%	6,9%	12,9%	100,2%	24,2%
NC 4	1,9%	8,7%	2,0%	48,7%	23,8%
NC 5	9,2%	3,1%	8,7%	103,2%	16,0%
NC 6	1,9%	0,8%	7,3%	91,4%	14,7%
NC 8	6,2%	2,1%	10,5%	127,6%	11,4%

Tabla 13. Variación de masa (Δm) en porcentaje de los nanocompuestos al estar sumergidos en diferentes reactivos por 7 días.

Δm (%)	HCl 32%	NaOH 30%	Hexano	Acetona	Tolueno
FS	0,9%	-0,1%	5,0%	55,0%	11,5%
NC 1	0,8%	-0,03%	4,6%	63,7%	11,2%
NC 2	0,9%	-0,1%	4,5%	72,6%	11,5%
NC 3	0,8%	-0,1%	4,5%	69,1%	10,9%
NC 4	1,1%	-0,1%	1,6%	42,8%	11,3%
NC 5	1,8%	-0,1%	4,2%	77,7%	10,5%
NC 6	0,6%	-0,1%	4,7%	80,6%	2,7%
NC 8	0,7%	0,0%	5,6%	109,7%	14,7%

10 Conclusiones

El grafito fue oxidado exitosamente. Por espectroscopía Raman se observó que los defectos en la red de carbonos sp^2 aumentaron. Los resultados de DRX indicaron que el grafito al ser oxidado se exfolió, dado que hubo un aumento del espacio interlaminar de sus capas y disminuyó la cantidad de capas por partícula. La composición elemental del GO, según XPS, demostró que el porcentaje de oxígeno aumentó respecto al grafito.

La funcionalización de GO con viniltrimetoxisilano (GO-VTMS) o alil isocianato (GO-alil) fue confirmado por espectroscopía FTIR. La disminución de las bandas de absorción correspondientes hidroxilos, carboxilos y epóxidos en el espectro FTIR de los GO funcionalizados confirma la formación de enlaces covalentes entre sus grupos funcionales oxigenados con VTMS o alil isocianato. La espectroscopía Raman de GO-VTMS y GO-alil reveló una un bajo nivel de defectos estructurales de estos materiales. El espectro XPS de GO-VTMS presentó una señal de silicio y también existe una contribución para la señal de $C1s$ característica del enlace C-O-Si. En cuanto al GO-alil, en el espectro XPS se observa una señal de nitrógeno $N1s$. Por lo tanto, se concluye que el GO fue funcionalizado con VTMS y alil isocianato, obteniéndose los productos GO-VTMS y GO-alil.

De las reometrías realizadas a los nanocompósitos se determinó que no era viable seguir con el estudio del nanocompósito conteniendo GO, debido a que este relleno inhibe el entrecruzamiento de la fluorosilicona. Se observó en la curva reométrica una reversión en el proceso de curado del nanocompósito con 10 phr de GO-VTMS. No obstante, a excepción de los rellenos ya mencionados, los demás nanocompósitos se ven beneficiados con la adición de un relleno en su matriz elastomérica. El torque máximo de las distintas mezclas aumenta desde la mínima concentración añadida, respecto al control. El máximo torque lo obtuvo el nanocompósito con 1 phr de GN. Para la mayoría de los nanocompósitos los valores de t_{s2} y t_{90} se ven disminuidos, lo cual significa que el entrecruzamiento empieza y alcanza su máximo en un menor tiempo, en comparación a la fluorosilicona sin relleno.

Los difractogramas de la fluorosilicona y los nanocompósitos confirma una fase amorfa esperable de un material elastomérico. Sin embargo, aquellos nanocompósitos reforzados con GN, presentan una señal cristalográfica que se repite para cada concentración con el

mismo ángulo de difracción (2θ), en base a esta información se calcula que el GN se aglomera en la matriz polimérica.

La dureza de la fluorosilicona y los nanocompósitos solo aumenta significativamente al agregarle GO-VTMS en 1 phr, pero disminuye al aumentar la concentración a 5 phr, aun así, sigue siendo de mayor valor que para la fluorosilicona sin relleno. Otros rellenos con los cuales se ve aumentado esta propiedad es con GO-alil a 5 phr y GN a 10 phr, en el resto de los nanocompósitos la dureza no se ve afectada o disminuye. La fluorosilicona de por sí ya posee un buen desempeño en la prueba de compresión set, debido a su comportamiento elastomérico. El relleno GN a 5 phr es el único que permite una disminución del porcentaje de la compresión permanente de la muestra estudiada. La resistencia a la abrasión de no fue mejorada en ninguno de los nanocompósitos respecto a la fluorosilicona. La resiliencia de los nanocompósitos tampoco mejoró indicando que la energía adquirida por el rebote fue disipada por los efectos del relleno en la matriz polimérica.

Las propiedades mecánicas de los nanocompósitos se ven afectadas según el tipo de relleno y su concentración. El GO-alil como refuerzo no posee un buen desempeño en las propiedades mecánicas de la fluorosilicona en ninguna concentración. Por otro lado, los refuerzos mejores evaluados son 5 phr de GO-VTMS y 1 phr de GN, por lo que aumentan en mayor medida el porcentaje de elongación a la rotura y la tensión máxima alcanzada por el fluoroelastómero.

Lo observado por SEM de los nanocompósitos indicaría que ambos rellenos funcionalizados presentan una dispersión homogénea en el elastómero, al contrario de GN, el cual se encuentra aglomerado.

Los TGA indicaron que la estabilidad térmica de la fluorosilicona aumenta con cualquier relleno, por lo que la descomposición de los nanocompósitos ocurre a mayores temperaturas que el fluoroelastómero. Los nanocompósitos con mejor desempeño fueron los que poseían 1 phr de GO-VTMS y GO-alil, y 5 phr de GN. Los rellenos no poseen efecto en la T_g de la fluorosilicona, esta se mantiene sin importar la concentración y el tipo de relleno.

Se demostró que la fluorosilicona no posee resistencia química a las soluciones acuosas alcalinas, dado que presentan pérdida de masa. También poseen una alta afinidad con la

acetona, la cual aumenta considerablemente el hinchamiento de todos los nanocompósitos, aún más que para el polímero sin relleno. Para el resto de los reactivos, los rellenos disminuyen el hinchamiento evitando la difusión de los solventes por las cadenas del elastómero. Los nanocompósitos rellenos con 5 phr el GO-VTMS y GN demostraron ser mejores para evitar el hinchamiento de la fluorosilicona por solventes, y a pesar de que el GN entregó mejores resultados para la mayoría de los reactivos, 5 phr de GO-VTMS disminuyó considerablemente el hinchamiento de la fluorosilicona inmersa en acetona.

Es pertinente concluir en base a los análisis realizados que las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química del fluoroelastómero aumentan con la adición de los rellenos grafénicos estudiados. Queda demostrado que el relleno GO-VTMS posee una mejor afinidad con la fluorosilicona porque se dispersa de forma homogénea en la matriz polimérica. El GO-alil presenta un efecto de “camino tortuoso” mayor al resto de los rellenos en una concentración de 1 phr, no obstante, al aumentar su concentración el desempeño de este relleno disminuye en comparación al resto de los rellenos. Ambos rellenos funcionalizados podrían mejorar su efecto en el entrecruzamiento si es que estos hubiesen sido reducidos, eliminando los grupos funcionales oxigenados que no reaccionaron al funcionalizar el GO. Finalmente, el GN aumenta las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompósito hasta 5 phr, debido que este relleno se aglomera de forma importante en la fluorosilicona. Dicho lo anterior, es posible indicar que elastómeros de fluorosilicona reforzados con GO funcionalizados pueden ser utilizados en el desarrollo de nuevas piezas y dispositivos donde la resistencia a solventes sea requerida, como en las industrias automovilísticas y aeroespacial, donde el estrés térmico y mecánico desgasta en menor medida estos composites de fluorosilicona que ven mejoradas sus propiedades mecánicas y estabilidad térmica gracias a los materiales grafénicos estudiados.

11 Bibliografía

1. Wick, P., Louw-Gaume, A. E., Kucki, M., Krug, H. F., Kostarelos, K., Fadeel, B., Dawson, K. A., Salvati, A., Vázquez, E., Ballerini, L., Tretiach, M., Benfenati, F., Flahaut, E., Gauthier, L., Prato, M., & Bianco, A. (2014). Classification Framework for Graphene-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7714–7718. <https://doi.org/10.1002/anie.201403335>
2. Mistri, E. A., Ghosh, A., & Banerjee, S. (2015). Fluorosilicones and Other Fluoropolymers. *Handbook of Specialty Fluorinated Polymers*, 271–317. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35792-0.00006-4>
3. Drobny, J. G. (2013). Fluoroelastomers. *Introduction to Fluoropolymers*, 149–230. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7442-5.00010-3>
4. Kinning, D. J., & Schneider, H. M. (2002). Release coatings for pressure sensitive adhesives. *Adhesion Science and Engineering*, 535–571. <https://doi.org/10.1016/b978-044451140-9/50012-3>
5. Xu, T., Liu, H., Song, J., Shang, S., Song, Z., Zou, K., & Yang, C. (2015). Synthesis and characterization of novel fluorosilicone rubber using imide modified vinyl-containing fluorosilicone resin as cross-linker. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(15), 1769–1776. <https://doi.org/10.1002/pola.27619>
6. Cornelius, D. J., & Monroe, C. M. (1985). The unique properties of silicone and fluorosilicone elastomers. *Polymer Engineering and Science*, 25(8), 467–473. <https://doi.org/10.1002/pen.760250807>
7. Furukawa, Y., & Yoneda, T. (2003). Synthesis and properties of fluorosilicone with perfluorooctylundecyl side chains. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(17), 2704–2714. <https://doi.org/10.1002/pola.10817>
8. Pierce, O. R., Holbrook, G. W., Johannson, O. K., Saylor, J. C., & Brown, E. D. (1960). Fluorosilicone rubber. *Industrial & Engineering Chemistry*, 52(9), 783–784. <https://doi.org/10.1021/ie50609a030>
9. Yang, Z., Bai, Y., Meng, L., Wang, Y., Pang, A., Guo, X., Xiao, J., & Li, W. (2022). A review of poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane]: Synthesis, properties and applications. *European Polymer Journal*, 163, 110903. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110903>

10. Zhang, H., & Cloud, A. (2007). Research progress in calenderable fluorosilicone with excellent fuel resistance. *Arlon Silicone Technologies Division, SAMPE*, 1-7.
11. Owen, M. J. (2014). Poly[Methyl(3,3,3-Trifluoropropyl)Siloxane]. *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*, 183–200. <https://doi.org/10.1002/9781118850220.ch9>
12. Flitney, R. (2014). *Materials. Seals and Sealing Handbook*, 369–435. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099416-1.00005-x>
13. Mascia, L., Pak, S. H., & Caporiccio, G. (1995). Properties enhancement of fluorosilicone elastomers with compatibilised crystalline vinylidene fluoride polymers. *European Polymer Journal*, 31(5), 459–465. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(94\)00196-0](https://doi.org/10.1016/0014-3057(94)00196-0)
14. Flitney, B. (2005). Extending the application of fluorosilicone elastomers. *Sealing Technology*, 2005(2), 6–11. [https://doi.org/10.1016/s1350-4789\(05\)00519-2](https://doi.org/10.1016/s1350-4789(05)00519-2)
15. Thomas, D. K. (1972). High temperature stability in fluorosilicone vulcanisates. *Polymer*, 13(10), 479–484. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(72\)90087-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(72)90087-0)
16. HUPFIELD, P., HAYASKI, M., & OKAWA, T. (2008). WO2008057128 Fluorosilicone materials. *Wipo.int*. <https://doi.org/WO2008057128>
17. Bernstein, R., & Gillen, K. T. (2009). Predicting the lifetime of fluorosilicone o-rings. *Polymer Degradation and Stability*, 94(12), 2107–2113. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.005>
18. Tan, C., Zhou, Y., Li, J., Zhou, H., Xiao, Q., Yang, X., He, S., Li, G., & Yang, Y. (2023). Graphene nanoplatelets/barium titanate hybrid nanoparticles via ball milling for enhanced dielectric and mechanical properties of fluorosilicone rubber composites. *Ceramics International*, 49(6), 9017–9025. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.057>
19. Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. (2016). US9478727 B2 Fluorosilicone-based dielectric elastomers and method for its production.
20. LOAN, L. D. (1972). Peroxide crosslinking reactions of polymers. *Chemical Transformations of Polymers*, 173–180. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-70310-9.50015-0>

21. Baquey, G., Moine, L., Babot, O., Degueil, M., & Maillard, B. (2005). Model study of the crosslinking of polydimethylsiloxanes by peroxides. *Polymer*, 46(17), 6283–6292. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.078>
22. UNO, T., TAKITA, K. & SEKIGUCHI, S. (2009). US7510772 B2 18. Fluorosilicone rubber composition and molded rubber article.
23. Li, H., Gadinski, M. R., Huang, Y., Ren, L., Zhou, Y., Ai, D., Han, Z., Yao, B., & Wang, Q. (2020). Crosslinked fluoropolymers exhibiting superior high-temperature energy density and charge–discharge efficiency. *Energy & Environmental Science*, 13(4), 1279–1286. <https://doi.org/10.1039/c9ee03603b>
24. Gao, W., Guo, J., Xiong, J., Smith, A. T., & Sun, L. (2018). Improving thermal, electrical and mechanical properties of fluoroelastomer/amino-functionalized multi-walled carbon nanotube composites by constructing dual crosslinking networks. *Composites Science and Technology*, 162, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.022>
25. Messori, M. (2011). In Situ Synthesis of Rubber Nanocomposites. *Advanced Structured Materials*, 57–85. https://doi.org/10.1007/978-3-642-15787-5_2
26. Tan, C., Liu, G., Yao, H., Li, X., Li, G., Qing, L., & Yang, Y. (2020). Mechanical, dielectric, and thermal properties of fluorosilicone rubber composites filled with silica/multiwall carbon nanotube hybrid fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(48), 49574. <https://doi.org/10.1002/app.49574>
27. Esmizadeh, E., Naderi, G., & Barmar, M. (2014). Effect of organo-clay on properties and mechanical behavior of Fluorosilicone rubber. *Fibers and Polymers*, 15(11), 2376–2385. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-2376-0>
28. Mittal, V. (2014). Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(8), 906–931. <https://doi.org/10.1002/mame.201300394>
29. [10.1016/j.pmatsci.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004)
30. Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

31. Wan, Y.-J., Gong, L.-X., Tang, L.-C., Wu, L.-B., & Jiang, J.-X. (2014). Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 64, 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.023>
32. Ma, W.-S., Li, J., & Zhao, X.-S. (2013). Improving the thermal and mechanical properties of silicone polymer by incorporating functionalized graphene oxide. *Journal of Materials Science*, 48(15), 5287–5294. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7320-y>
33. Zhang, G., Wang, F., Dai, J., & Huang, Z. (2016). Effect of Functionalization of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical and Thermal Properties of Silicone Rubber Composites. *Materials*, 9(2), 92. <https://doi.org/10.3390/ma9020092>
34. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 44(15), 3342–3347. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>
35. ASTM D412
36. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2019). Standard Test Method for Rubber Property Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader) D5963 – 04. <https://doi.org/10.1520/d5963-04r19>
37. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2018). Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set D0395 – 18. <https://doi.org/10.1520/D0395-18>
38. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2021). Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness D2240 – 15(2021). <https://doi.org/10.1520/D2240-15R21>
39. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2018). Standard Test Method for Rubber Property—Resilience Using Schob Type Rebound Pendulum D7121 - 05(2018). <https://doi.org/10.1520/D7121-05R18>
40. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2021). Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents D543 – 21. <https://doi.org/10.1520/D0543-21>

41. Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. D. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1. DOI: 10.4172/2157-7439.1000253
42. Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Díez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 32(1), 15–20. [https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(17)60102-1)
43. Aixart, J., Díaz, F., Llorca, J., & Rosell-Llompart, J. (2021). Increasing reaction time in Hummers' method towards well exfoliated graphene oxide of low oxidation degree. *Ceramics International*, 47(15), 22130–22137. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.235>
44. Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>
45. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
46. Amarnath, C. A., Hong, C. E., Kim, N. H., Ku, B.-C., Kuila, T., & Lee, J. H. (2011). Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent. *Carbon*, 49(11), 3497–3502. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.048>
47. Abdel Rehim, M., & Turkey, G. (2019). Silane-functionalized graphene oxide/epoxy resin nanocomposites: Dielectric and thermal studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(47), 48253. <https://doi.org/10.1002/app.48253>
48. Praveen, K. H., & Prasad, A. S. (2021). Chrysin mediated synthesis, crystallographic structure and optical emission characteristics of ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 41, 590–595. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.254>
49. Sekkarapatti Ramasamy, M., Rahaman, A., & Kim, B. (2021). Effect of phenyl-isocyanate functionalized graphene oxide on the crystalline phases, mechanical and piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibers. *Ceramics International*, 47(8), 11010–11021. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.223
50. Bai, J.-J., Hu, G.-S., Zhang, J.-T., Liu, B.-X., Cui, J.-J., Hou, X.-R., ... Li, Z.-Z. (2019). Preparation and Rheology of Isocyanate Functionalized Graphene

- Oxide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1–17. doi:10.1080/00222348.2019.1565102
51. Zhang, L.-B., Wang, J.-Q., Wang, H.-G., Xu, Y., Wang, Z.-F., Li, Z.-P., Mi, Y.-J., & Yang, S.-R. (2012). Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(9), 1537–1545. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.026>
 52. Lin, P., Meng, L., Huang, Y., Liu, L., & Fan, D. (2015). Simultaneously functionalization and reduction of graphene oxide containing isocyanate groups. *Applied Surface Science*, 324, 784–790. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.038>
 53. Yoon, S. H., Park, J. H., Kim, E. Y., & Kim, B. K. (2011). Preparations and properties of waterborne polyurethane/allyl isocyanated-modified graphene oxide nanocomposites. *Colloid and Polymer Science*, 289(17-18), 1809–1814. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2498-5>
 54. Rodier, B. J., Mosher, E. P., Burton, S. T., Matthews, R., & Pentzer, E. (2016). Polythioether Particles Armored with Modifiable Graphene Oxide Nanosheets. *Macromolecular Rapid Communications*, 37(11), 894–899. <https://doi.org/10.1002/marc.201600093>
 55. Abbas, S. S., Rees, G. J., Kelly, N. L., Dancer, C. E. J., Hanna, J. V., & McNally, T. (2018). Facile silane functionalization of graphene oxide. *Nanoscale*, 10(34), 16231–16242. <https://doi.org/10.1039/c8nr04781b>
 56. Luo, J., Jang, H. D., & Huang, J. (2013). Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. *ACS Nano*, 7(2), 1464–1471. <https://doi.org/10.1021/nn3052378>
 57. Li, Y., Zhou, M., Xia, Z., Gong, Q., Liu, X., Yang, Y., & Gao, Q. (2020). Facile preparation of polyaniline covalently grafted to isocyanate functionalized reduced graphene oxide nanocomposite for high performance flexible supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125172>

58. Nouri, N., Rezaei, M., Mayan Sofla, R. L., & Babaie, A. (2020). Synthesis of reduced octadecyl isocyanate-functionalized graphene oxide nanosheets and investigation of their effect on physical, mechanical, and shape memory properties of polyurethane nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 194, 108170. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108170>
59. Obreja, A. C., Cristea, D., Gavrilă, R., Schiopu, V., Dinescu, A., Danila, M., & Comanescu, F. (2013). Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites. *Applied Surface Science*, 276, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.117>
60. Fazil, S., Saeed, S., Waseem, M., Rehman, W., Bangesh, M., & Liaqat, K. (2017). Improving mechanical, thermal, and electrical properties of polyimide by incorporating vinyltriethoxysilane functionalized graphene oxide. *Polymer Composites*, 39(S3), E1635–E1642. <https://doi.org/10.1002/pc.24581>
61. Laoharajanaphand, P., Lin, T. J., & Stoffer, J. O. (1990). Glow discharge polymerization of reactive functional silanes on poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 40(34), 369–384. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070400306>
62. Roy, R. E., Indulekha, K., Vijayalakshmi, K. P., Bhuvaneshwari, S., Soumyamol, P. B., & Rajeev, R. S. (2019). Fluorosilicone polymers with tailored mechanical, acid resistant and adhesive properties: Role of ultrasonication and functionally active single walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.042>
63. Bornstein, D., & Pazur, R. J. (2020). The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution. *Polymer Testing*, 106524. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106524
64. Malas, A. (2017). Rubber nanocomposites with graphene as the nanofiller. *Progress in Rubber Nanocomposites*, 179–229. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100409-8.00006-1>
65. Arroyo, M., López-Manchado, M. A., & Herrero, B. (2003). Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*, 44(8), 2447–2453. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00090-9](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00090-9)

66. Lu, Y., Zhang, J., Chang, P., Quan, Y., & Chen, Q. (2010). Effect of filler on the compression set, compression stress-strain behavior, and mechanical properties of polysulfide sealants. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2001–2007. <https://doi.org/10.1002/app.33298>
67. Bijarimi, M., Zulkafli, H., & D.H. Beg, M. (2010). Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds. *Journal of Applied Sciences*, 10(13), 1345–1348. <https://doi.org/10.3923/jas.2010.1345.1348>
68. Yang, A. C.-M., Ayala, J. E., & Scott, J. C. (1991). Abrasive wear in filled elastomers. *Journal of Materials Science*, 26(21), 5823–5837. <https://doi.org/10.1007/bf01130121>
69. Rahmah, M., Norazira, W. Z., Nur Ashyikin, S., & Norizan, M. N. (2013). Aromatic and Epoxidised Oil Curing and Rebound Resilience Characteristic and their Humidity Effect of Hardness on NR Vulcanizates. *Advanced Materials Research*, 812, 138–144. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.812.138>
70. Kim, J. T., Jeong, H. J., Park, H. C., Jeong, H. M., Bae, S. Y., & Kim, B. K. (2015). Electroactive shape memory performance of polyurethane/graphene nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, 88, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.01.004>
71. Odian, G. (2004). Principles of Polymerization. <https://doi.org/10.1002/047147875x>
72. You, Y., Zheng, A., Wei, D., Xu, X., Guan, Y., & Chen, J. (2022). A small addition of reduced graphene oxide to protect fluorosilicone rubber from thermal oxidative degradation. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(10), 3718–3727. <https://doi.org/10.1002/pat.5823>
73. Guan, Y., Yang, R., Huang, Y., Yu, C., Li, X., Wei, D., & Xu, X. (2018). Multi-walled carbon nanotubes acting as antioxidant for fluorosilicone rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 156, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.018>
74. Cui, Y., Jiang, W., Li, D., Niu, C., & Feng, S. (2011). Preparation and properties of fluorosilicone and fluorosilicone elastomer with various contents of trifluoropropyl groups. *E-Polymers*, 11(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2011.11.1.302>

75. Liu, Y., Zhu, D., Sun, J., Li, J., Wu, Y., & Gao, C. (2019). Synthesis and characterization of a novel fluorosilicone resin based on trifluoropropylalkoxysilane. *Materials Chemistry and Physics*, 224, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.077>
76. Yoo, B. M., Shin, H. J., Yoon, H. W., & Park, H. B. (2013). Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(1). <https://doi.org/10.1002/app.39628>
77. Sang, B., Li, Z., Li, X., Yu, L., & Zhang, Z. (2016). Graphene-based flame retardants: a review. *Journal of Materials Science*, 51(18), 8271–8295. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0124-0>
78. Zhang, Y., Zhu, Y., Lin, G., Ruoff, R. S., Hu, N., Schaefer, D. W., & Mark, J. E. (2013). What factors control the mechanical properties of poly (dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide? *Polymer*, 54(14), 3605–3611. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.057>
79. Aixart, J., Díaz, F., Llorca, J., & Rosell-Llompart, J. (2021). Increasing reaction time in Hummers' method towards well exfoliated graphene oxide of low oxidation degree. *Ceramics International*, 47(15), 22130–22137. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.235>
80. Jawaid, M., Khalil, H. P. S. A., Bakar, A. A., & Khanam, P. N. (2011). Chemical resistance, void content and tensile properties of oil palm/jute fibre reinforced polymer hybrid composites. *Materials & Design*, 32(2), 1014–1019. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.033>
81. Noorunnisa Khanam, P., AbdulKhalil, H. P. S., Ramachandra Reddy, G., & Venkata Naidu, S. (2010). Tensile, Flexural and Chemical Resistance Properties of Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Effect of Fibre Surface Treatment. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 115–119. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0219-7>
82. Li, D., & Liao, M. (2017). Dehydrofluorination mechanism, structure and thermal stability of pure fluoroelastomer (poly(VDF-ter-HFP-ter-TFE) terpolymer) in alkaline environment. *Journal of Fluorine Chemistry*, 201, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.08.002>

83. Mostafa, A., Abouel-Kasem, A., Bayoumi, M. R., & El-Sebaie, M. G. (2009). Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. *Materials & Design*, 30(5), 1561–1568. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.043>