

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



**Desarrollo de nanocompuestos basados en un
fluoroelastómero/ materiales grafíticos / nanopartículas de
 Bi_2O_3 para su posible aplicación como materiales de
protección contra la radiación de alta energía**

Tesis para optar al grado de Doctor en Química presentado por:

MSc. Santiago Ignacio Maldonado Magnere

Directores de Tesis

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Dr. Héctor Esteban Aguilar Bolados

Santiago-Chile

2024

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

MSc. Santiago Ignacio Maldonado Magnere

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química.

Director de Tesis:

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Co-director de Tesis:

Dr. Héctor Aguilar Bolados

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Ximena Briones Olanan

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Dra. Marcela Urzúa Acevedo

Dra. Paula Zapata Ramírez

DEDICATORIA

Para mis abuelos maternos, Jorge Magnère Sosa y Alicia Castillo Albornoz, quienes nacieron hace un siglo. Siempre los recordaré.

Para mi abuela paterna Aminta Aleite Astorga, a quien recuerdo con cariño.

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos se dirigen a todas las personas, que, de una manera u otra, han hecho posible el desarrollo de este trabajo de postgrado. En lo académico, agradezco a mis tutores Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram y al Dr. Héctor Aguilar Abarca, quienes desde que me recibió como estudiante me entregaron los conocimientos y herramientas para llevar a cabo esta tesis. Espero poder seguir trabajando con ellos en otras investigaciones a futuro.

A nivel personal, siempre estaré profundamente agradecido con mis padres, Luis Maldonado Aleite y Ana Magnère Castillo. Su afecto y apoyo incondicional han sido el pilar fundamental para mi desarrollo profesional. Asimismo, agradezco a mi hermana menor, Carolina, a quien admiro profundamente por sus logros.

En temas de financiamiento de este trabajo, agradezco a Beca Doctorado Nacional 2021 ANID N° 21211480 y a los Proyectos FONDECYT de iniciación 2020 N°11200437 y FONDECYT regular 2019 N° 1191566. Además, por su colaboración con la obtención de resultados de esta investigación doy mi gratitud a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) y al grupo de investigación al Grupo de Nanomateriales Poliméricos, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Madrid, España, dirigido por el Dr. Miguel Ángel López Manchado.

Finalmente, agradezco a la comisión encargada de la revisión de mi tesis, por sus críticas constructivas durante el desarrollo de esta investigación. Además, destaco al cuerpo académico de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile por las enseñanzas que me fueron impartidas durante mi estancia en el programa de Doctorado en Química.

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE.....	2
1. Absorción de radiación de alta energía.....	3
1.1 . Interacción de radiación de alta energía con la materia.....	3
1.1. Atenuación de la radiación de alta energía.....	5
1.1.1. Coeficiente de atenuación lineal (μ)	5
1.1.2. Coeficiente de atenuación de masa	6
1.1.3. Coeficiente de atenuación para materiales compósitos.....	7
2. Materiales poliméricos para protección contra radiación de alta energía: fluoroelastómeros.....	7
3. Nanocompósitos de fluoroelastómero de tipo FKM con nanoplaquetas de grafeno y/o grafito.....	11
4. Nanocompósitos híbridos de elastómero tipo FKM/materiales grafíticos/ Bi_2O_3	17
II. HIPÓTESIS	19
III. OBJETIVOS.....	19
1. Objetivo general	19
2. Objetivos específicos.....	19
VI. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	20
1. Materiales y reactivos.....	20
2. Caracterización de materiales de relleno	21
2.1. Análisis de difracción de rayos X.....	21
2.2. Análisis por espectroscopia Raman.....	22

3.	Preparación y caracterización de los nanocompuestos basados en elastómero tipo FKM con rellenos grafiticos	23
4.	Caracterización de los nanocompuestos de FKM con rellenos de materiales grafiticos	24
4.1.	Preparación de los nanocompuestos de FKM y Bi ₂ O ₃ como relleno	25
4.2.	Preparación de nanocompuestos de FKM con rellenos híbridos de materiales grafiticos y Bi ₂ O ₃	25
5.	Determinación de coeficientes de atenuación de nanocompuestos de FKM	26
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	27
1.	Análisis espectroscópicos de los nanocompuestos.....	27
1.1.	Difracción de rayos X.....	27
1.1.1.	Difracción de rayos X de rellenos	27
1.1.2.	Difracción de rayos X de los nanocompuestos	28
1.2.	Espectroscopia Raman.....	31
1.2.1.	Análisis de espectros Raman de rellenos	31
1.2.2.	Análisis de espectros Raman de nanocompuestos de FKM.....	33
2.	Caracterización de los nanocompuestos.....	37
2.1.	Propiedades mecánicas de los nanocompuestos.....	37
2.1.1.	Reometría de los nanocompuestos.....	37
2.2.	Propiedades mecánicas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos	42
2.3.	Análisis dinámico mecánico (DMA) de los nanocompuestos	47
3.	Propiedades eléctricas de los nanocompuestos	51
4.	Propiedades térmicas de los nanocompuestos de FKM	55
4.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	55
4.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
4.3	Conductividad térmica de nanocompuestos de FKM.....	65

5.	Resistencia al hinchamiento por solventes de los nanocompósitos de FKM	68
6.	Microscopia SEM de nanocompósitos de FKM.....	63
7.	Atenuación de radiación de alta energía de los nanocompósitos	66
VI.	CONCLUSIONES.....	74
VII.	BIBLIOGRAFÍA	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Penetración de las partículas de emisión α , β y radiación electromagnética de alta energía (radiación γ).	2
Figura 2. Interacciones de radiación de alta energía con la materia: A) dispersión Rayleigh, B) absorción fotoeléctrica, C) dispersión Compton. D) formación de pares:	4
Figura 3. Transmisión de fotones de alta energía con un coeficiente de atenuación del 20% por unidad de espesor. La atenuación exponencial de rayos X primarios transmitido en función del espesor del atenuador (grafico izquierdo). La gráfica derecha representa una relación semi logarítmica.....	6
Figura 4. Estructura de la unidad repitente de poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (Viton®).	8
Figura 5. Esquema de reacción de entrecruzamiento de un elastómero tipo FKM con 2,2-Bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano.....	10
Figura 6. Grafeno y las posibles estructuras del carbono a las que da origen.	13
Figura 7. Representación esquemática de estructuras y diagramas de banda de energía de grafeno, GO y rGO.	14
Figura 8. Representación esquemática para la preparación de los nanocompósitos FKM/mrGO (óxido de grafeno reducido por medio de microondas).....	16
Figura 9. Difractogramas de rayos X de: a) Grafito, b) nanopartículas de óxido de bismuto (III) y nanoplaquetas de grafeno de c) GP 5 μm y d) GP 15 μm	28
Figura 10. Difractograma de rayos X de FKM y nanocompósitos de FKM: a) FKM, b) FKM-G, c) FKM-GP 5 μm y d) GP 15 μm	29
Figura 11. Difractograma de rayos X de: a) FKM, b) oxido de bismuto, c) grafito (G), d) FKM-G 40 phr, e) FKM-Bi ₂ O ₃ 40 phr y f) FKM-G/Bi ₂ O ₃ 40/40 phr.....	30
Figura 12. Espectros Raman de: a) grafito (G), b) GP 5 y c) GP 15.	32

Figura 13. Espectros Raman de: a) FKM, b) FKM-G, c) FKM-GP 5 μm a 10 phr y d) FKM-GP 15 μm a 10 phr.....	34
Figura 14. Espectros Raman de a) FKM, b) grafito (G), c) oxido de bismuto (III), d) FKM-G 40 phr, e) FKM-Bi ₂ O ₃ 40 phr y f) FKM-G/Bi ₂ O ₃ 40/40 phr.....	36
Figura 15. Gráfico de torque vs tiempo de los nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito, nanoplaquetas de grafeno de 5 μm (GP 5 μm) y 15 μm (GP 15 μm) a 10 phr.	38
Figura 16. Gráfico de torque vs tiempo de nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	40
Figura 17. Gráficos de esfuerzo versus deformación de nanocompósitos FKM con rellenos de grafito, nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a concentración de 10 phr. ...	43
Figura 18. Gráficos de esfuerzo versus deformación de nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	45
Figura 19. Módulos de almacenamiento (a) Módulos de pérdida (b) y factores de amortiguación (c) de FKM y nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) y grafenos a 10 phr.....	48
Figura 20. Módulos de almacenamiento (a) Módulos de pérdida (b) y factores de amortiguación (c) de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	50
Figura 21. Propiedades eléctricas de FKM y compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	53
Figura 22. Parte real (Eps'') de la permitividad en función de la frecuencia de FKM y nanocompósitos de FKM entre 0,1 Hz y 106 Hz a 25°C.	54
Figura 23. Análisis termogravimétrico de los nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.	56
Figura 24. Primera derivada del análisis termogravimétrico de FKM y los nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.	57
Figura 25. Análisis termogravimétrico de los nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	58

Figura 26. Primera derivada del análisis termogravimétrico de muestras FKM y nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	59
Figura 27. Termogramas de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.....	62
Figura 28. Termogramas DSC de nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr.....	63
Figura 29. Conductividad eléctrica (W/mK) para FKM y nanocompósitos de FKM a 40 phr en el rango de temperaturas entre 15°C y 75 °C.	67
Figura 30. Graficas de cambio en peso (Δm) y volumen (ΔV) de FKM y nanocompósitos de FKM a 40 phr de rellenos.....	62
Figura 31. Micrografías SEM de FKM (a) y compósitos de FKM con rellenos de grafito b), GP 5 μm (c) y GP 15 μm (d) al 10 phr.	64
Figura 32. Micrografías SEM de nanocompósitos de FKM con rellenos de Bi ₂ O ₃ a 40 phr (a), grafito (G) a 40 phr (b) y la mezcla de G/Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr (c),.....	65
Figura 33. Cuentas/10 minutos vs espesor de muestras de FKM y compósitos con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi ₂ O ₃ a 40 phr y mezcla de G/Bi ₂ O ₃ a 40/40 phr para determinación de coeficiente de atenuación lineal (μ) a 661 keV.....	66
Figura 34. Comparación de HVL y TVL de FKM y compósitos FKM a 40 phr de diferentes rellenos.	68
Figura 35. Comparación entre Z _c y μ de FKM y compósitos FKM a 40 phr de diferentes rellenos.	71
Figura 36. Comparación de HVL, TVL y Z _c de FKM y compósitos FKM.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas de un elastómero de tipo FKM (Viton A).	9
Tabla 2. Sistema de entrecruzamiento de elastómero FKM.	24
Tabla 3. Ángulo de difracción, distancia interlaminar, tamaño de cristal y numero de láminas de muestras de grafito, grafenos nanoplaquetas y nanopartículas de óxido de bismuto (III).	27
Tabla 4. Desplazamiento Raman y relación I_D/I_G de grafito (G) y nanoplaquetas de grafeno GP 5 μm y GP 15 μm	33
Tabla 5. Desplazamientos Raman de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm a concentración de 10 phr.	33
Tabla 6. Desplazamiento Raman de rellenos de grafito (G) y oxido de bismuto (II) (Bi_2O_3), junto con nanocompósitos basados en FKM.	35
Tabla 7. Valores reométricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito, nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a una concentración de 10 phr.	39
Tabla 8. Valores reométricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.	41
Tabla 9. Módulos, esfuerzo a la tracción y esfuerzo a la rotura de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a concentración de 10 phr.	44
Tabla 10. Módulos, esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.	46
Tabla 11. Conductividad eléctrica, registrada a 0,1 Hz de FKM y compósitos de FKM.	51
Tabla 12. Parámetros termogravimétricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.	55
Tabla 13. Parámetros termogravimétricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.	60
Tabla 14. Valores Tg de FKM y compósitos de FKM con concentraciones de rellenos de 10 phr y 40 phr.	61

Tabla 15. Cambios en peso (Δm) y volumen (ΔV) después de la inmersión en solvente de muestras compuestas de FKM..... 61

Tabla 16. Coeficientes de atenuación lineal (μ), Coeficiente de atenuación en masa (μ/ρ) HVL, TVL de FKM y compósitos con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr..... 70

RESUMEN

El desarrollo de compósitos poliméricos para blindaje contra radiación de alta energía, sea rayos X o gamma, ha ganado relevancia para su implementación en industrias de alta tecnologías como aeroespacial o astronomía observacional. Para ello, se necesitan dispersar rellenos en la matriz polimérica capaces de atenuar dicha radiación mediante procesos de absorción y/o dispersión, sin ver afectada su estructura, composición y propiedades durante el proceso. Los fluoroelastómeros FKM presentan alta resistencia a la degradación inducida por radiación de alta energía dado sus enlaces carbono-flúor, siendo una matriz idónea para emplear. Además, el uso de rellenos grafiticos, como nanoplaquetas de grafeno (GP) y grafito (G), mejoran las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los compósitos respecto a la matriz polimérica. Conjuntamente, adicionar +óxido de bismuto (III) al polímero mejora la absorción de radiación dado su alto número atómico ($Z=83$).

Esta tesis propone la investigación del efecto de la adición de materiales grafiticos y de óxido de bismuto (III) en la matriz de fluoroelastómero FKM para el desarrollo de compósitos con propiedades de atenuación de radiación de alta energía mejoradas respecto a la matriz polimérica. La preparación de estos compósitos contempló la dispersión mecánica de los rellenos en la matriz polimérica mediante el uso de molino de dos rodillos. Los resultados muestran que la incorporación del relleno híbridos G/Bi_2O_3 a 40/40 phr en FKM aumenta la rigidez y la elongación a la rotura del nanocompósito resultante, siendo el aumento del módulo elástico E50 en un +1459% ($10,76 \pm 0,42$ MPa) respecto al FKM ($0,69$ MPa $\pm 0,16$). La temperatura de degradación del FKM ($470,3$ °C) aumenta con la adición de grafito (G), siendo para FKM-G 40 phr y FKM-G/ Bi_2O_3 40/40 de $487,9$ °C y $483,9$ °C, respectivamente. Finalmente, los coeficientes de atenuación con rellenos de Bi_2O_3 40 phr y G/Bi_2O_3 40/40 phr incrementan respecto al FKM en un 47,4% y 35,7% respectivamente.

I. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

Tanto la radiación electromagnética de alta frecuencia, como rayos X y γ , como las partículas alfa (α), beta (β) y neutrones (n) se clasifican como radiación de alta energía. Su característica distintiva es que su interacción con la materia produce cambios en su composición química y las propiedades físicas. En el ámbito biológico pueden provocar el desarrollo de carcinogénesis, mutaciones celulares o insuficiencia orgánica ⁽¹⁾. Además, producen graves daños a instalaciones, afectando sus equipos e instrumentación ⁽²⁾. Por lo tanto, un desafío importante es producir materiales con la capacidad de atenuar radiaciones de alta energía para proteger equipos y bienes en industrias que están en permanente contacto con estas interacciones, como las industrias de alta tecnología en temáticas aeroespaciales, la astronomía observacional, la radiología médica o los reactores nucleares.

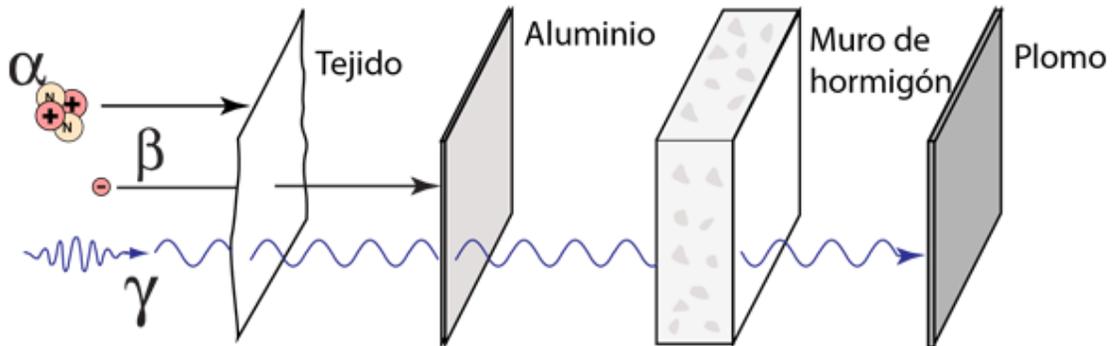


Figura 1. Penetración de las partículas de emisión α , β y radiación electromagnética de alta energía (radiación γ) ⁽³⁾.

1. Absorción de radiación de alta energía

La ausencia de carga y masa en reposo para la radiación X y γ da como resultado una débil o nula interacción con diversos materiales absorbentes (átomos, moléculas, etc.). Esto produce que la penetrabilidad de esta radiación en la materia sea elevada, dado su poca capacidad para ionizar. Por ejemplo, el número de pares iónicos (positrón-electrón) producidos por un rayo γ de 1 MeV es solo de uno por centímetro de aire ⁽⁴⁾. Como consecuencia la ionización es casi completamente de naturaleza secundaria, producto de la acción de unos pocos pares positrón-electrón primarios de alta energía ⁽⁵⁾.

1.1. Interacción de radiación de alta energía con la materia

En contraste a los electrones y partículas pesadas que pierden su energía como resultado de colisiones, la radiación de alta energía se atenúa por uno o varios procesos de absorción. Los mecanismos más relevantes son el efecto Fotoeléctrico, la dispersión de Rayleigh, la dispersión Compton y la formación de pares.

La *dispersión de Rayleigh o coherente* es la interacción donde no se intercambia energía, siendo la energía del fotón incidente igual a la energía del fotón dispersado con un cambio de dirección (Figura 2.A). El *efecto fotoeléctrico* implica la interacción de un fotón de alta energía con un electrón de la capa interna de un átomo absorbente que posee una energía de enlace menor que la energía del fotón incidente. El fotón incidente transfiere su energía al electrón y produce la expulsión de éste de su capa con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón incidente (Figura 2.B) ⁽⁵⁾. En contraste, la *dispersión o efecto Compton* corresponde a una dispersión inelástica, donde un fotón de alta energía interactúa con un único electrón. Este proceso genera una transferencia parcial de energía al electrón, produciendo su retroceso y expulsión junto con la dispersión de un fotón de menor energía (incremento de la longitud de onda) que el fotón incidente (Figura 2.C). Por último, la *Formación de pares* corresponde a un modo de interacción entre rayos γ y el campo del núcleo de un átomo absorbente para generar un par positrón-electrón (e^+/e^-) (Figura 2.D). Dado que la masa en reposo de un electrón

corresponde a 0.51 MeV, el rayo γ debe tener un valor mínimo de 1.02 MeV para generar este fenómeno ⁽¹⁾.

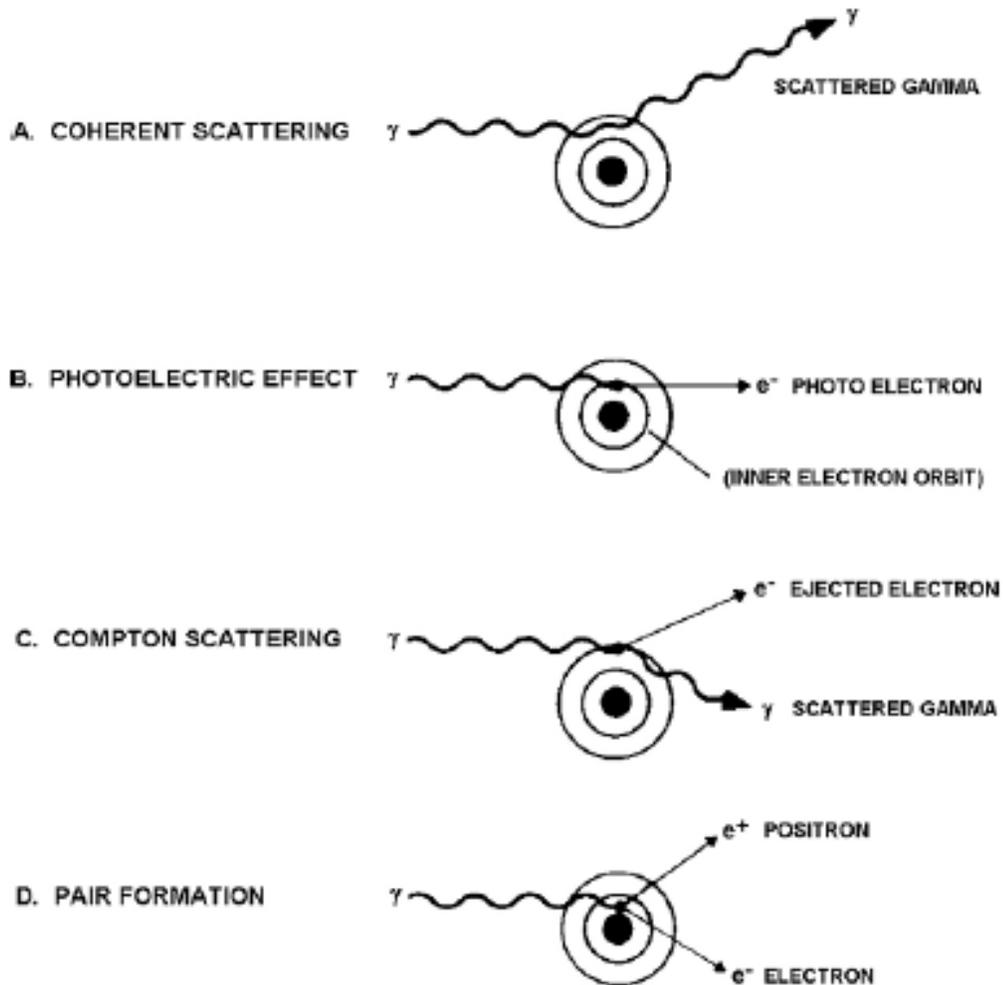


Figura 2. Interacciones de radiación de alta energía con la materia: A) dispersión Rayleigh, B) absorción fotoeléctrica, C) dispersión Compton. D) formación de pares ⁽⁴⁾.

Los mecanismos anteriores se combinan para generar el fenómeno de la atenuación del haz de fotones de alta energía incidente a mediada que atraviesa la materia, mediante procesos de absorción y/o dispersión de fotones. Por tanto, la atenuación se puede describir, para absorbentes de bajo espesor, por medio de una relación proporcional entre el número de fotones incidentes y transmitidos.

1.1. Atenuación de la radiación de alta energía

1.1.1. Coeficiente de atenuación lineal (μ)

El parámetro empleado para cuantificar la atenuación de la radiación de alta energía sea rayos X o gamma, se denomina *Coeficiente de Atenuación Lineal* (μ)⁽⁵⁾. Este mide el número de fotones que interactúan (por dispersión o absorción) con el material de protección, según la Ecuación 1:

$$N_x = N_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

Donde, el número de fotones incidentes (N_0) para un haz monoenergético, interactúan con un material de espesor x (cm) con una probabilidad de atenuación μ (en cm^{-1}), generando una reducción fraccional del número de fotones del haz constante, como se muestra en la Figura 3. El parámetro N_x representa el número de fotones transmitidos a través del material. Al despejar el coeficiente de atenuación de la Ecuación 1, se obtiene que μ se puede expresar según la Ecuación 2⁽⁶⁾.

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{[N_0]}{[N_x]} \quad (2)$$

Como se ha mencionado, la absorción de radiación de alta energía se produce por cuatro procesos diferentes: dispersión coherente, efecto fotoeléctrico, efecto Compton y formación de pares. Por tanto, el coeficiente de atenuación lineal total corresponde a la suma del coeficiente de atenuación de cada uno de estos procesos, siendo expresado según la Ecuación 3⁽⁵⁾.

$$\mu = \mu_{coh} + \mu_{ef} + \mu_{comp} + \mu_{form} \quad (3)$$

Donde μ_{ef} y μ_{form} son procesos de absorción, mientras que μ_{coh} es solo un proceso de dispersión; μ_{comp} contribuye tanto a la absorción como a los términos de dispersión.

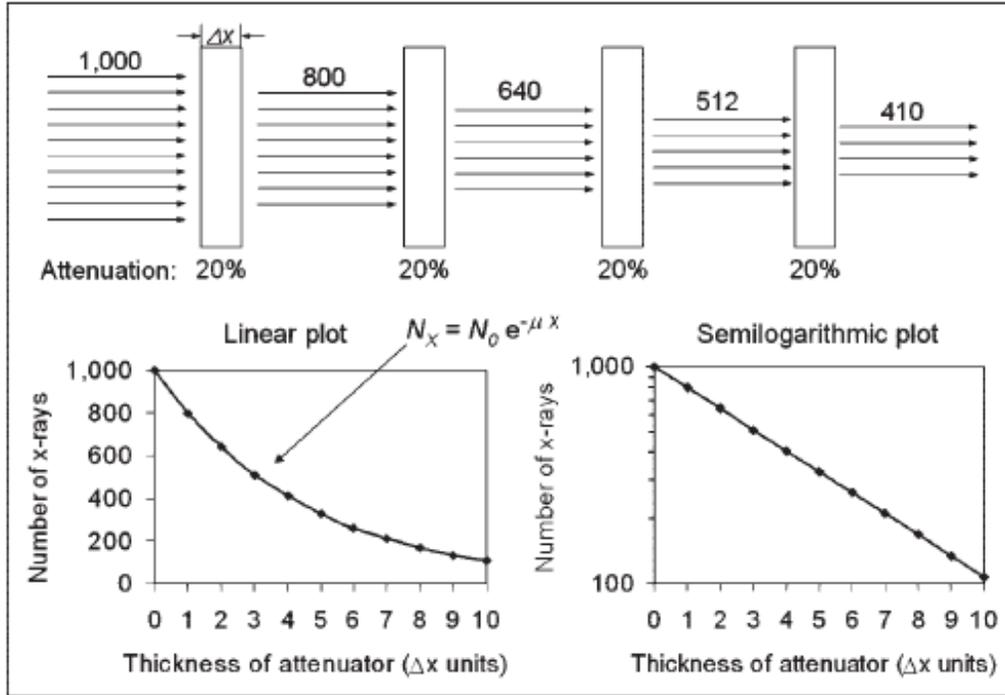


Figura 3. Transmisión de fotones de alta energía con un coeficiente de atenuación del 20% por unidad de espesor. La atenuación exponencial de rayos X primarios transmitido en función del espesor del atenuador (grafico izquierdo). La gráfica derecha representa una relación semi logarítmica ⁽⁵⁾.

1.1.2. Coeficiente de atenuación de masa

Para una dada energía, el coeficiente de atenuación lineal puede variar significativamente para un mismo material si exhibe diferencias en su densidad debido a su estado físico. Como medida de compensación de esta variable se emplea el *coeficiente de atenuación de masa* μ/ρ , que permite normalizar la atenuación lineal por la densidad del material según la Ecuación 4.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{\rho x} \ln \frac{[N_0]}{[N_x]} \quad (4)$$

Donde ρ corresponde a la densidad del material (g/cm^3). De manera análoga a la Ecuación 3, el coeficiente de atenuación de masa (cm^2/g) para un material específico es la suma de las probabilidades de interacciones individuales (Ecuación 5) ⁽⁶⁾.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu_{coh}}{\rho} + \frac{\mu_{ef}}{\rho} + \frac{\mu_{comp}}{\rho} + \frac{\mu_{form}}{\rho} \quad (5)$$

1.1.3. Coeficiente de atenuación para materiales compósitos

La utilización de materiales compósitos, los cuales están constituidos por dos o más componentes, es ampliamente usada para aumentar la atenuación de alta energía. Para este tipo de sistemas se emplea una relación denominada *coeficiente de atenuación para materiales compósitos*. Este coeficiente puede determinarse como el promedio ponderado (en masa) de los coeficientes de atenuación de masa individuales de los elementos constituyentes del compuesto, según la Ecuación 6.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{compuesto} = \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (6)$$

Siendo m_i la fracción de masa (contribución de fracción de la masa del elemento contribución a la masa total) y $(\mu/\rho)_i$ es el coeficiente de atenuación de masa del elemento i en el compuesto. Esta relación es relevante para estimar las probabilidades de atenuación en simulaciones computacionales y en materiales que no se pueden medir fácilmente, como por ejemplo matrices poliméricas a las que se les incorporan distintos rellenos ⁽⁶⁾.

2. Materiales poliméricos para protección contra radiación de alta energía: fluoroelastómeros

Los cauchos convencionales son de uso masivo y se aplican en un gran número de campos tecnológicos e industriales. Sin embargo, su rendimiento y vida útil dependen de las condiciones ambientales a las que son expuestos tales como temperatura, presión, humedad, radiación ultravioleta y ozono, entre otros. Para responder a los requisitos cada vez más exigentes de materiales con una vida útil más larga y un alto rendimiento en condiciones ambientales extremas, surgieron los fluoroelastómeros como una alternativa eficaz ⁽⁷⁾. Los fluoroelastómeros se desarrollaron en las décadas de 1940 y 1950 como

consecuencia del descubrimiento por Du Pont Company del poli (tetrafluoroetileno), un material resistente al calor. Actualmente, existe una amplia variedad de fluoroelastómeros como fluorosiliconas o perfluoroelastómeros, las cuales presentan propiedades singulares en comparación con otras familias de materiales elastoméricos. Por ejemplo, los compósitos a base de fluoroelastómero entrecruzados con 2,2-Bis(4-hidroxifenil) hexafluoropropano durante 70 horas a 250 ° C muestran una pérdida de resistencia a la tracción solo del 30%, la resistencia a la rotura disminuye menos del 50% y el porcentaje de hinchamiento no es superior al 10% ⁽⁸⁾.

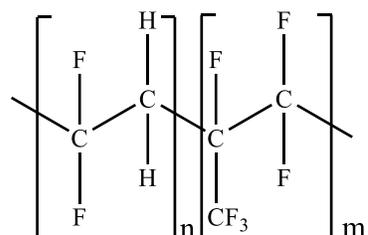


Figura 4. Estructura de la unidad repitente de poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (Viton®).

Una familia de fluoroelastómeros muy versátiles corresponde a los basados en 1,1-difluoroetileno (difluoro de vinilideno), los cuales son designados como FKM por la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM). Un elastómero tipo FKM comercial es Viton®, producido por Du Pont Performance Elastomers. Existen diferentes clases de Viton, que varían en composición de monómeros y características específicas como la temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas. Particularmente, poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) es el fluoroelastómero que se utilizó en esta tesis (Figura 4). Este copolímero se obtiene mediante copolimerización por radicales libres de 1,1-difluoroetileno y hexafluoropropileno ⁽⁸⁾.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de un elastómero de tipo FKM (Viton A).

Propiedad	Valores según especificación de fabricante
Dureza Shore A	75 ± 5
Resistencia a la rotura (N/mm²)	16,45
Elongación a la rotura (%)	175
Modulo al 100% (N/mm²)	6,22
Densidad especifica (g/cm³)	1,84 ± 0,02

El proceso de entrecruzamiento de los fluoroelastómeros involucra diversos componentes: el agente entrecruzante 2,2-Bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano (denominado como bisfenol AF), cloruro de benciltrifenilfosfonio (BPP) como acelerador de reacción junto con hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y óxido de magnesio (MgO) empleados como absorbentes de ácido ⁽⁶⁰⁾. La reacción involucra la generación de un precursor de entrecruzamiento (Figura 5.i) que promueve la deshidrofluoración en la cadena polimérica. Esta etapa permite la formación de doble enlaces C=C, seguido de una sustitución nucleofílica de los dos grupos fenolatos presentes en el bisfenol AF que forman los enlaces entrecruzados (Figura 5.ii). El proceso de entrecruzamiento con bisfenol AF es seguro, rápido y el fluoroelastómero entrecruzado resultante presenta excelente resistencia a la compresión ^(9,60).

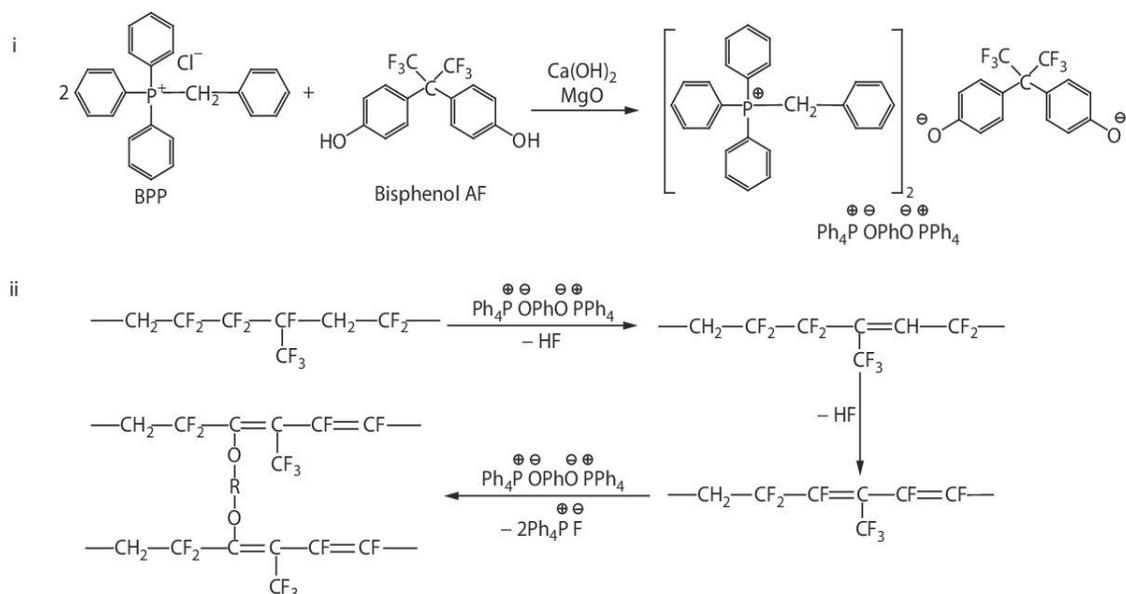


Figura 5. Esquema de reacción de entrecruzamiento de un elastómero tipo FKM con 2,2-Bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano ⁽⁶⁰⁾.

La mayor resistencia de los fluoroelastómeros a la radiación de alta energía en comparación con los elastómeros convencionales está relacionada con su estructura química. Se ha reportado que compósitos orgánicos que contienen grupos funcionales haluro, como flúor, cloro o bromo, presentan menor degradación inducida por radiación de alta energía en comparación con aquellos compósitos desprovistos de grupos haluro ⁽¹⁰⁾. En particular, la resistencia del enlace C-F (450 KJ/mol) a la radiación de alta energía se atribuye a su gran carácter iónico y alta naturaleza polar ⁽¹¹⁾. Entre los diferentes fluoroelastómeros, los que contienen exclusivamente enlaces C-C y C-F presentan una menor degradación inducida por radiación γ en el vacío que los que también contienen enlaces C-H. Sin embargo, en presencia de oxígeno, son más sensibles y tienden a degradarse más rápido que los fluoroelastómeros que contienen enlaces C-H ⁽¹¹⁻¹³⁾.

3. Nanocompuestos de fluoroelastómero de tipo FKM con nanoplaquetas de grafeno y/o grafito

El desarrollo de una serie de nanomateriales basados en carbono en las últimas décadas, como materiales de grafeno y nanotubos de carbono, entre otros, ha impulsado el enfoque de investigación científica para el desarrollo de nanocompuestos de elastómeros conductores eléctricos y térmicos ⁽¹⁴⁾. Además, el uso de nanomateriales a base de carbono también contribuye a obtener nanocompuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Particularmente, el grafeno es un polimorfo de carbono en el que los átomos de carbono están unidos exclusivamente por enlaces sp^2 en una disposición laminar 2D (Figura 6). Como resultado, estos átomos de carbono están dispuestos en una red hexagonal de largo alcance de espesor monoatómico, que presenta un sistema π -conjugado de largo alcance ⁽¹⁵⁾. Los materiales que son estructuralmente similares al grafeno se denominan materiales de grafeno, una familia de materiales que ha crecido rápidamente ⁽¹⁶⁾. Entre estos nuevos materiales, se encuentran el grafeno de pocas capas, óxidos de grafeno, grafenos funcionalizados, óxido de grafeno reducido y grafenos dopados ⁽¹⁷⁾. La comunidad científica ha mostrado interés por los materiales de grafeno por sus características destacadas, que permitirán desarrollar una serie de aplicaciones en diversos campos tecnológicos. Por ejemplo, la alta conductividad eléctrica, en comparación a las que exhiben los metales y una conductividad térmica superior a la mostrada por los nanotubos de carbono de pared simple o el diamante, son algunas de estas características sobresalientes. Además, estudios teóricos y experimentales han informado recientemente de una termalización ultrarrápida de los electrones como consecuencia de sus interacciones con la red de grafeno ⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Sin embargo, aunque el grafeno fue descubierto en 2004 y estudiado intensamente desde esa fecha ⁽²¹⁾, los desafíos que implica el desarrollo de métodos de producción a gran escala de materiales de grafeno han limitado relativamente su uso tecnológico. Entre los varios métodos reportados en la literatura para obtener materiales de grafeno, la reducción de óxido de grafito se considera como uno de los métodos más viables y fáciles de escalar. Este procedimiento permite obtener materiales de grafeno de pocas capas, bajos contenidos de oxígeno y elevada área superficial. El enfoque para la producción de óxido de grafeno

reducido consiste en procesos de reducción térmica o química del óxido de grafito que promueve la exfoliación de las capas de grafeno apiladas. El óxido de grafito puede obtenerse mediante varios métodos a partir del grafito, sin embargo, los métodos de oxidación de Brodie y Hummers son los más utilizados para su producción ^(22,25,28).

No obstante, para el desarrollo de esta tesis se ha elegido utilizar un grafeno comercial, en específico nanoplaquetas de grafeno (GP) que consisten en multicapas de grafeno, los cuales se obtienen al hacer pasar el grafito por tamices con tamaños definidos. Conjuntamente, se ha planteado la utilización de grafito como material de relleno, dado su mayor utilización en los sectores industriales y de investigación tecnológica. El desarrollo de compósitos poliméricos a base de grafito y polímeros termoplásticos y elastómeros ha sido estudiada ampliamente, dando una base para la investigación propuesta ⁽⁷⁰⁾.

La elección de estos materiales se basa en las cantidades que son necesarias para la investigación, siendo la síntesis de GO y su reducción térmica en laboratorio una opción poco factible dado su bajo rendimiento en masa. No obstante, para el objetivo propuesto la utilización de un grafeno comercial y de grafito en comparación a empleo de óxido de grafeno reducido no es relevante, dado que se busca utilizar las propiedades físicas de estos materiales en la preparación de nanocompósitos, las cuales no presenta mayor discrepancia entre sí ⁽⁶³⁾.

Grafeno

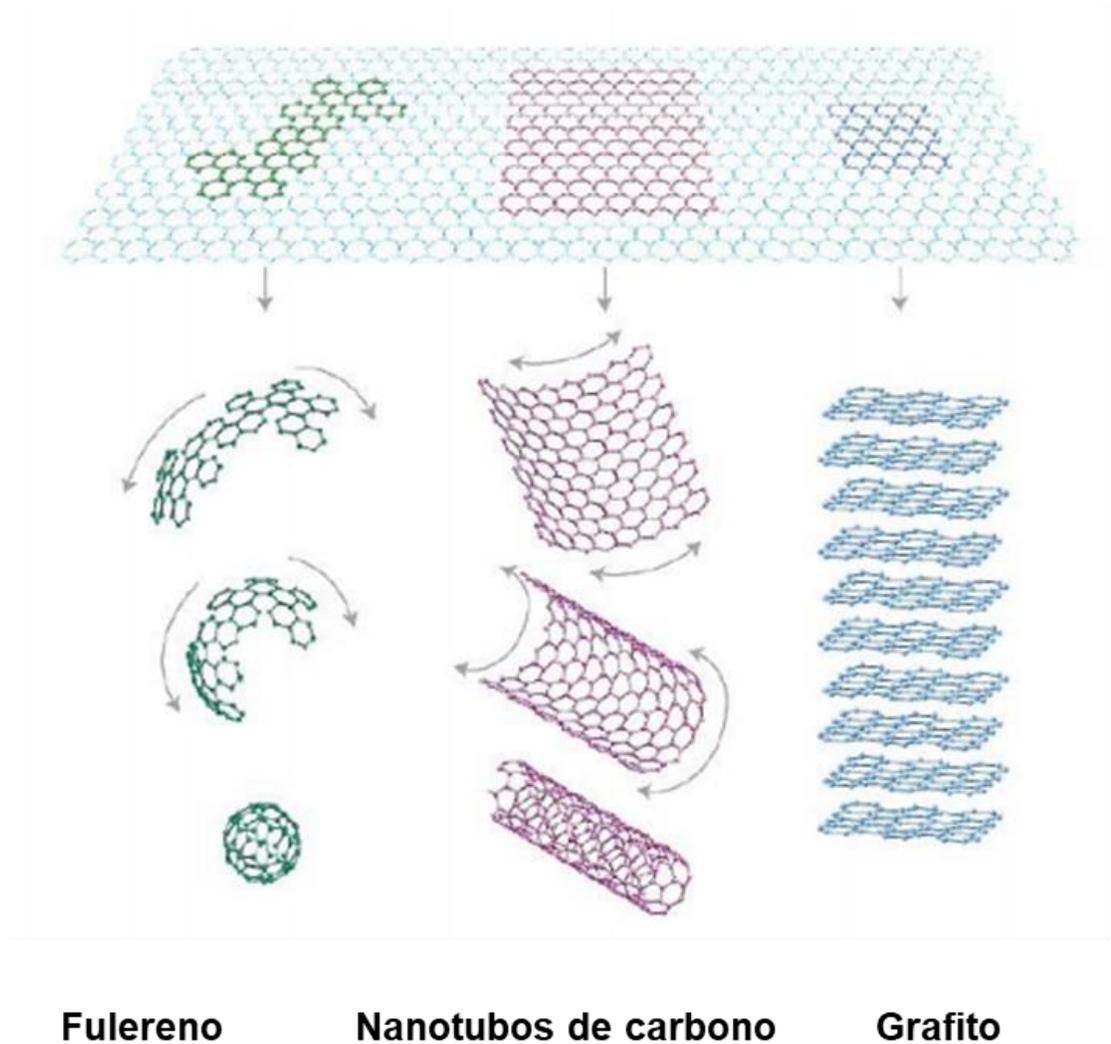


Figura 6. Grafeno y las posibles estructuras del carbono a las que da origen ⁽²¹⁾.

Como se mencionó, diferentes investigadores han abordado el uso de materiales de grafeno como relleno en nanocompuestos poliméricos ⁽²⁶⁻²⁹⁾, ya que estos nanocompuestos pueden presentar alta conductividad eléctrica (σ), logrando valores comparados con los materiales semiconductores. Esta propiedad se puede entender al estudiar el sistema del grafeno por medio de la teoría de banda (Figura 7). Se observa que la separación entre las bandas de conducción (CB) y la de valencia (VB) se pueden modificar por medio del

control de los grupos funcionales presentes en la estructura de los derivados de óxidos de grafeno (GO) y del óxido de grafeno reducido (rGO) ⁽³⁰⁾.

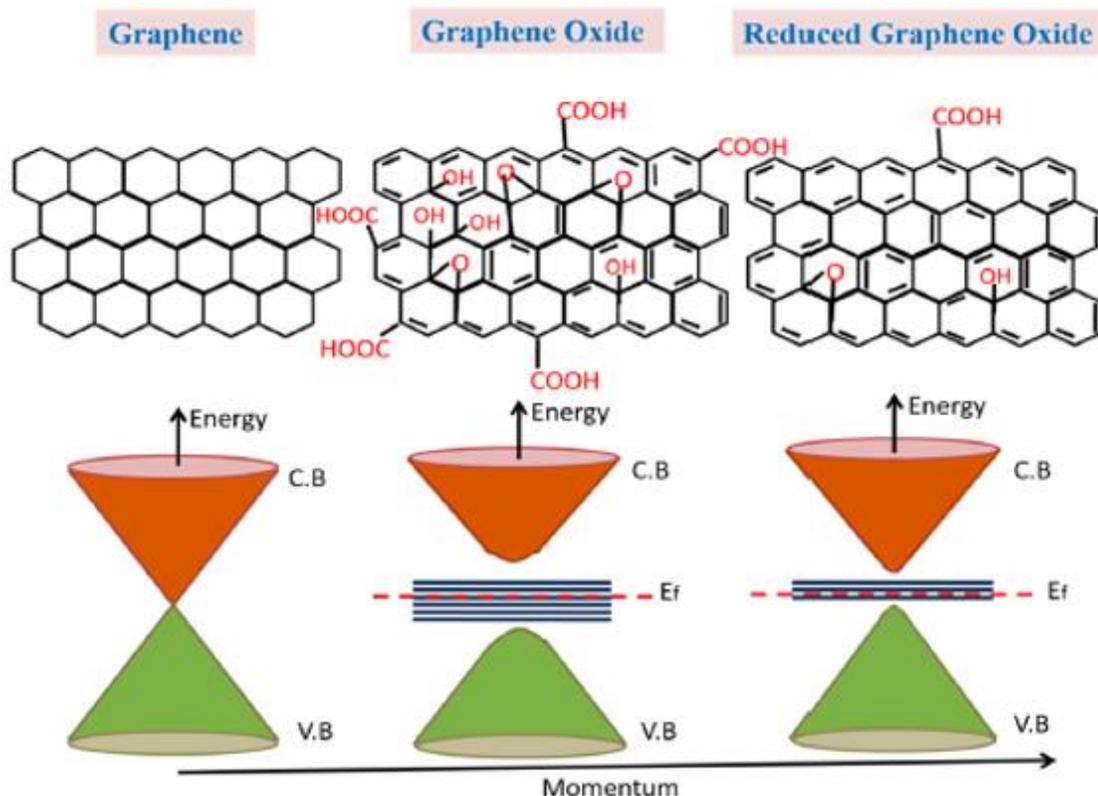


Figura 7. Representación esquemática de estructuras y diagramas de banda de energía de grafeno, GO y rGO ⁽³⁰⁾.

Los nanocompuestos con conductividad eléctrica mejorada tienen diferentes aplicaciones. Por ejemplo, se ha informado que los compósitos con $\sigma < 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ pueden usarse en el desarrollo de materiales de disipación eléctrica. Aquellos con σ entre 10^{-4} Sm^{-1} y 10^{-1} Sm^{-1} en el desarrollo de pinturas electrostáticas y las que poseen $\sigma > 10^1 \text{ Sm}^{-1}$ pueden utilizarse en el desarrollo de materiales para blindaje contra interferencias electromagnéticas (EMI) ⁽³¹⁾. En consecuencia, la adición de materiales de grafeno a polímeros convencionales o funcionales puede ampliar drásticamente el rango de aplicaciones de estos polímeros ⁽³²⁻³⁵⁾. Los nanocompuestos poliméricos basados en rellenos de materiales de grafeno se pueden preparar mediante varios procesos de mezclado de los rellenos con la solución de polímero, masticación, polímero fundido y

el látex de polímero ⁽²⁷⁾. Se han utilizado cauchos y elastómeros termoplásticos convencionales para la preparación de compósitos elastoméricos a base de grafeno. El material resultante no solo presentó excelentes propiedades mecánicas y térmicas, sino también una mayor conductividad eléctrica.

La mejora de las propiedades de transporte, como la conductividad eléctrica y térmica, en elastómeros como resultado de la adición de materiales de grafeno, puede explicarse por diferentes teorías. En particular, la teoría de la percolación explica el transporte de carga, que tiene lugar mediante la formación de una red interconectada tridimensional de la fase de relleno conductora. El contenido crítico de relleno en el material compuesto lo hace eléctricamente conductor, lo que se conoce como umbral de percolación. Los nanocompósitos con contenido de relleno por encima del umbral de percolación muestran una meseta de conductividad eléctrica, que es inherente a los procesos de transporte de carga de la red de percolación y la conductividad eléctrica intrínseca del relleno ⁽¹⁴⁾. Por otro lado, aunque la conductividad térmica del grafeno puede explicarse mediante la ley de Fourier, la conductividad térmica k en compósitos poliméricos se explica por la ecuación de Newton-Laplace y la teoría cinética (Ecuación 7).

$$k \approx (E/\rho)^{0,5} (C_v \Lambda/3) \quad (7)$$

Donde E es el módulo elástico, ρ es la densidad, C_v es la capacidad calorífica volumétrica y Λ es la trayectoria libre media de fonones ⁽³⁶⁾. El elastómero tipo FKM presenta un valor de conductividad térmica de $0,138 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁽³⁷⁾. Este valor es muy bajo en comparación con los materiales conductores térmicos como los metales ($\sim 10^2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). En consecuencia, la adición de un relleno con un valor más alto de conductividad térmica puede mejorar la del compuesto resultante. El grafeno presenta un valor de conductividad térmica entre 2000 y $4000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁽³⁸⁻⁴¹⁾, lo que sugiere que su uso como relleno en elastómero tipo FKM facilitará un aumento drástico de la conductividad térmica.

Las propiedades de conducción térmica y eléctrica serán impartidas por el sistema conjugado π de largo alcance del grafeno, que además puede desempeñar un papel para prevenir la degradación de la matriz polimérica producida por la radiación de alta energía.

Los sistemas π -conjugados presentan una alta resistencia a la radiación de alta energía dado que pueden distribuir la energía por todo el sistema favoreciendo la desexcitación de los electrones por transferencia de colisión en lugar de por disociación. Por lo tanto, los sistemas de anillos aromáticos como el naftaleno son los compósitos orgánicos más resistentes a la radiación de alta energía ⁽⁴²⁾. Esto indica que el contenido de grafeno disperso de forma homogénea en la matriz de fluoroelastómero puede difundir la energía de los fotoelectrones producidos por la interacción de la radiación de alta energía con el nanocompósito, promoviendo la recombinación de los pares positrón-electrón. Esto puede inhibir la ruptura de enlaces de los fluoroelastómeros, lo cual es relevante para evitar su degradación producida por la radiación de alta energía. Además, podría inhibir la generación de compósitos orgánicos fluorados, los cuales están asociados a preocupaciones ambientales, dado su impacto en el agotamiento de la capa de ozono ⁽⁴³⁾.

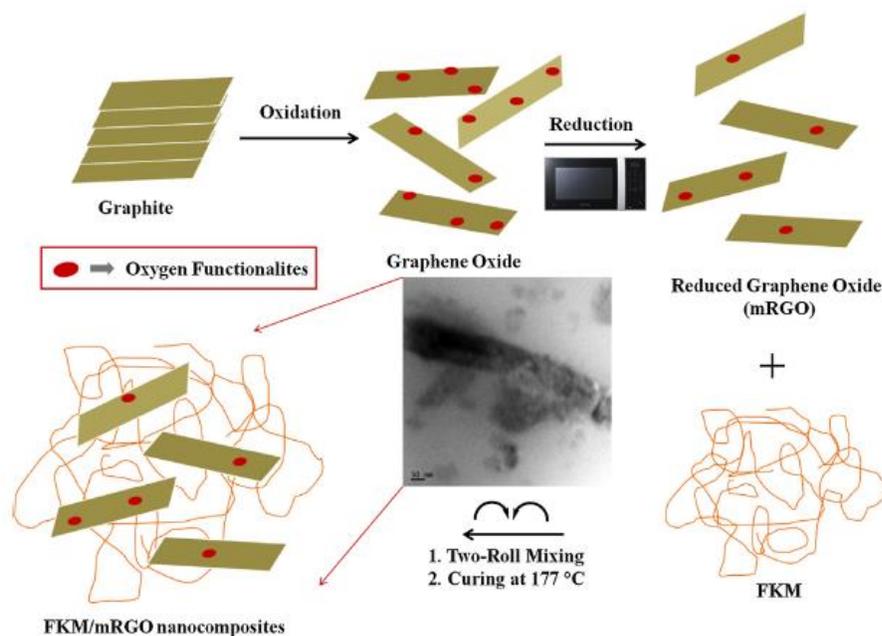


Figura 8. Representación esquemática para la preparación de los nanocompuestos FKM/mrGO (óxido de grafeno reducido por medio de microondas) ⁽⁴⁴⁾.

En consecuencia, la adición de materiales de grafeno al fluoroelastómero permitirá aumentar la atenuación de la radiación de alta energía. Al mismo tiempo, la dispersión homogénea del relleno en la matriz de elastómero promoverá la percolación eléctrica, mejorando así la conductividad eléctrica de los nanocompuestos basados en fluoroelastómeros. En este sentido, el uso de molino de dos rodillos se considera como uno de los métodos más viables y fáciles para dispersar el relleno en el elastómero ⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾.

4. Nanocompuestos híbridos de elastómero tipo FKM/materiales grafíticos/Bi₂O₃

En la producción de materiales compósitos elastoméricos, el empleo de un sistema híbrido de relleno permite la combinación de dos o más materiales de diferente naturaleza para transmitir propiedades específicas a los nanocompuestos resultantes ^(32, 45, 48-51). En este sentido, el uso de un relleno híbrido basado en materiales grafíticos y nanopartículas de Bi₂O₃ se considera un enfoque novedoso para obtener fluoroelastómeros tipo FKM para aplicaciones avanzadas. Esta propuesta se basa en el hecho de que el bismuto es el menos tóxico de los metales post transición, posee un elevado número atómico ($Z=83$) y se considera una alternativa viable para reemplazar al plomo en la fabricación de equipos de protección con el fin de atenuar la radiación de alta energía para sus aplicaciones en campos como la astronomía, radiología médica y en el área aeroespacial ^(52, 53). Las preocupaciones relacionadas con el uso de plomo en dispositivos protectores contra las radiaciones de alta energía han aumentado debido al riesgo para la salud asociado a este metal pesado ⁽⁵⁴⁾. Diferentes estudios se han orientado al desarrollo de materiales de protección contra las radiaciones de alta energía sin plomo utilizando Bi₂O₃, WO₃ y MoO₃ ^(55, 56). Recientemente, diferentes autores han estudiado la influencia de nanocompuestos basados en bismuto usando polímeros como poliéster insaturado o poliimida obteniendo un alto nivel de protección frente a la radiación γ ^(52, 57). Un aspecto que podría resultar en una desventaja del uso de Bi₂O₃ como relleno en polímeros es su baja conductividad térmica ($3,53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) en comparación con la del plomo ($35,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ^(58, 59). Sin embargo, el uso de un sistema de rellenos híbrido de grafito y Bi₂O₃ puede permitir la obtención de nanocompuestos con mayor conductividad térmica.

En este estudio se considera el uso de poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno), un fluoroelastómero a base de 1,1-difluoroetileno designado como FKM (Viton® A) para el desarrollo de una nueva serie de nanocompuestos poliméricos para su uso como material de protección contra la radiación de alta energía. Se utilizarán nanoplaquetas de grafeno (GP), grafito (G) y nanopartículas de Bi_2O_3 como materiales de relleno y se estudiará su influencia para atenuar la radiación γ por medio de la determinación de sus coeficientes de atenuación lineal y de masa. Además, se investigará la influencia de la radiación en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompuestos producidos.

II. HIPÓTESIS

La adición de materiales grafíticos (nanoplaquetas de grafeno y grafito) y nanopartículas de Bi_2O_3 a la matriz del fluoroelastómero poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) permitirá obtener nanocompósitos que presenten propiedades mejoradas de atenuación contra la radiación de alta energía en comparación al fluoroelastómero sin rellenos.

III. OBJETIVOS

1. Objetivo general

Dispersar rellenos de nanoplaquetas de grafeno (GP), grafito (G) y nanopartículas de Bi_2O_3 en una matriz de fluoroelastómero de tipo FKM para la obtención de nanocompósitos y estudiar sus propiedades de atenuación contra la radiación de alta energía a 662 keV.

2. Objetivos específicos

- Preparar nanocompósitos a base de poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) usando como relleno nanoplaquetas de grafeno (GP), grafito (G), nanopartículas de Bi_2O_3 o mezcla híbrida de G/ Bi_2O_3 empleando un mezclador de dos rodillos.
- Estudiar la influencia de nanoplaquetas de grafeno (GP), grafito (G) y de las nanopartículas de Bi_2O_3 como relleno en las propiedades mecánicas, morfológicas, eléctricas, térmicas y sobre los procesos de entrecruzado (reometría) de los nanocompósitos a base de poli(1,1-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno).
- Determinar los coeficientes de atenuación lineal y de masa de los nanocompósitos obtenidos para corroborar la eficiencia de estos materiales como atenuadores de radiación de alta energía en comparación a la matriz sin relleno.

VI. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

1. Materiales y reactivos

- Fluoroelastómero FKM C90, proporcionado por Jiangsu FreChem Co., Ltd
- Polvo de grafito proporcionado por Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States).
- Nanoplaquetas de grafeno de tamaño 5 μm y 15 μm , área superficial de 120-150 m^2/g proporcionados por Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States).
- Nanopartículas de óxido de bismuto 90-120 nm proporcionado por Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States).
- Hidróxido de calcio (II)
- Óxido de magnesio (II)
- 2,2-Bis(4-hidroxifenil) hexafluoropropano (Bisfenol AF) proporcionado por Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States).
- Cloruro de benciltrifenilfosfonio (BPP) proporcionado por Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States).

2. Caracterización de materiales de relleno

2.1. Análisis de difracción de rayos X

La distancia interlaminar de los rellenos fue determinada por análisis de difracción de rayos X usando un difractómetro Siemens D-5000 con detector Bragg-Brentano con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA en el rango 2θ de $2-80^\circ$ a una tasa de barrido de $0,02 \text{ }^\circ/\text{s}$. La distancia interlaminar se determinó mediante el estudio de la reflexión del plano (002) en la muestra de GP y el plano (120) para la muestra de óxido de bismuto (III), usando la ley de Bragg (Ecuación 8),

$$d_{(00l)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{(00l)}} \quad (8)$$

donde (d_{00l}) corresponde a la distancia interlaminar y θ el ángulo de difracción del plano (00l).

El tamaño de cristal (L_{00l}) de los materiales grafiticos y del Bi_2O_3 fue determinada mediante la ley de Debye-Scherrer (Ecuación 9),

$$L_{00l} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta_{(00l)}} \quad (9)$$

donde L corresponde al tamaño del cristal, θ el ángulo de difracción, K es la constante de Scherrer cuyo valor es 0,9 y β es el ancho del pico a la altura media (FWHM, por sus siglas en ingles). El número de láminas apiladas (N) de los materiales grafiticos se determinó según la Ecuación 10.

$$L_{00l} = (N - 1)d_{00l} \quad (10)$$

2.2. Análisis por espectroscopia Raman

Los materiales de relleno y los nanocompuestos fueron caracterizados por espectroscopia Raman utilizando un microscopio Raman Renishaw Invia equipado con un láser de argón de 514,5 nm de longitud de onda de excitación y una resolución de $0,02\text{ cm}^{-1}$. Los espectros se registraron desde 750 cm^{-1} hasta 3500 cm^{-1} .

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras de relleno y de los nanocompuestos fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) Philips XL30 ESEM a 25 kV.

2.4. Resistencia al hinchamiento de los nanocompuestos de FKM

La resistencia al hinchamiento de los compósitos de fluoroelastómero se realizó bajo la norma ASTM D543-14, utilizando probetas en forma de sector circular con un radio de 25,4 mm y espesor de 3 mm, siendo estos valores estándar. Las masas de las probetas, en gramos, se registraron utilizando una balanza analítica. Estas muestras fueron sumergidas en diferentes reactivos y se dejaron a temperatura ambiente durante 7 días. Los reactivos utilizados fueron ácido clorhídrico (37%), hidróxido de sodio (10%), n-hexano, 2-propanona y tolueno. Transcurrido el tiempo de inmersión, las muestras fueron retiradas de los disolventes y se eliminó el exceso de disolvente mediante papel absorbente. Se registraron el diámetro, espesor y peso de las muestras después del proceso.

3. Preparación y caracterización de los nanocompuestos basados en elastómero tipo FKM con rellenos grafiticos

Los nanocompuestos basados en elastómero tipo FKM-C90 se prepararon en un molino de dos rodillos Anytester®, modelo HY3870 en condiciones preestablecidas de temperatura y velocidad de mezclado. Las nanoplaquetas de grafeno (GP) de 5 y 15 μm y el grafito (G) fueron dispersados en el polímero durante su procesamiento en el molino de dos rodillos seguido de la adición de agentes de entrecruzamiento. La concentración de GP en el fluoroelastómero variará en un rango de 10 a 40 partes por cien de caucho (phr). El sistema de entrecruzamiento en nanocompuestos basados en FKM consistió en el uso de 2,2-Bis(4-hidroxifenil) hexafluoropropano, óxido de magnesio, hidróxido de calcio y cloruro de benciltrifenilfosfonio (BPP) en determinadas cantidad de cada agente de entrecruzamiento (Tabla 2).

Las condiciones para el proceso de entrecruzamiento, tales como el tiempo de entrecruzamiento, la temperatura y velocidad de mezclado se determinó por el uso de un reómetro sin rotor Anytester®, modelo HY3310. El entrecruzamiento de nanocompuestos de fluoroelastómero basado en FKM se realizó en una Prensa Hidráulica de Laboratorio Anytester®, modelo HY3890. Las condiciones del proceso de entrecruzamiento de los compósitos a base de FKM consistirán a 175 ° C durante 10 minutos. Los compósitos se sometieron a procesos de post entrecruzamiento en un horno Memmert® a 200 ° C durante 24 horas para lograr las máximas propiedades físicas.

Tabla 2. Sistema de entrecruzamiento de elastómero FKM.

Componentes	Partes por 100 de caucho (phr)
Fluoroelastómero (DFV/HFP)	100
Relleno	10-40
Óxido de magnesio	3
Hidróxido de calcio	6
2,2-Bis(4-hidroxifenil) hexafluoropropano	2
BPP	0,55

4. Caracterización de los nanocompuestos de FKM con rellenos de materiales grafíticos

La determinación de la conductividad eléctrica de los compósitos fue mediante el uso de un multímetro Keithley® modelo 2000 y un probador de alta resistividad modelo Keithley® 6517b, equipado con una cámara de prueba de resistividad Keithley® modelo 8009. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante el uso del equipo Instron® 2204. Las propiedades térmicas fueron determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando un DSC 214 Netzsch® y equipo de análisis termogravimétrico TA instruments®. El comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos elastoméricos basados en materiales grafíticos será determinado utilizando un analizador mecánico dinámico TA instrument® modelo q800, en modo tensión a 1 Hz en un rango de temperatura entre -50°C y 50 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹, con un error experimental menor al 5%.

Para estudiar el grado de la dispersión de nanoplaquetas de grafeno y grafito en matrices de elastómero, se utilizó técnica SEM. Asimismo, se utilizó la espectroscopia Raman y el análisis de difracción de rayos X para determinar la interacción del relleno con la matriz del elastómero.

4.1. Preparación de los nanocompuestos de FKM y Bi_2O_3 como relleno

La preparación de nanocompuestos basados en Bi_2O_3 consistió en la adición de las nanopartículas de Bi_2O_3 y agentes de entrecruzamiento en un molino de dos rodillos, siendo el proceso de entrecruzamiento el mismo descrito anteriormente para nanocompuestos basados en fluoroelastómero con rellenos de materiales grafiticos, así como también su caracterización. Los nanocompuestos preparados contienen 40 phr de nanopartículas de Bi_2O_3 .

4.2. Preparación de nanocompuestos de FKM con rellenos híbridos de materiales grafiticos y Bi_2O_3

Los nanocompuestos de elastómero FKM y materiales grafiticos con los valores más altos de conductividad eléctrica fueron seleccionados para el estudio de la influencia de las nanopartículas de Bi_2O_3 en sus propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas. El sistema de relleno híbrido se agregó en dos etapas durante el mezclado en el molino de dos rodillos, donde en primer lugar se adicionaron los materiales grafiticos, seguido de nanopartículas de Bi_2O_3 , y luego se agregaron los agentes de entrecruzamiento.

El proceso de entrecruzamiento y la caracterización de nanocompuestos de elastómero tipo FKM con contenido de la mezcla de rellenos híbridos son similares al descrito para la preparación de compósitos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno y grafito.

5. Determinación de coeficientes de atenuación de nanocompósitos de FKM

Se seleccionaron los nanocompósitos basados en grafito (G), nanoplaquetas de grafeno (GP), Bi_2O_3 y híbridos de GP/ Bi_2O_3 con los valores más altos de conductividad eléctrica y térmica para determinar sus coeficientes de atenuación lineal. Los coeficientes se calcularon utilizando la Ecuación 2.

Las muestras con diferentes espesores se colocaron entre un detector de centelleo y un radionucleido como fuente de radiación. Se utilizó ^{137}Cs (662 keV) con una fuente 4,4 μCi . Se empleó un detector de germanio hiperpuro modelo CANBERRA GC 1018 Serie B, un analizador de espectro digital multicanal DSA 2000 dentro de un blindaje de plomo utilizado para espectrometría de activación de neutrones. Las densidades de los nanocompósitos se determinaron utilizando ASTM D1817 (05) para medir sus coeficientes de atenuación de masa.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

1. Análisis espectroscópicos de los nanocompuestos

1.1. Difracción de rayos X

El análisis de los nanocompuestos inicia con el reconocimiento de los rellenos empleados en su preparación. Por medio de la técnica de difracción de rayos X se puede observar los cambios en la morfología, determinar variaciones en la distancia interlaminar y estimar el tamaño del cristal.

1.1.1. Difracción de rayos X de rellenos

En el caso de los materiales grafíticos que se emplearon como rellenos, estos mostraron señales características para compósitos laminares (Figura 9). El grafito (G) presentó un pico a $2\theta = 26,3^\circ$, que corresponde a la reflexión del plano (002), asociada a una distancia interlaminar de 0,338 nm. Para las muestras de nanoplaquetas de grafeno (GP) de 5 y 15 μm se observó la presencia de este mismo pico, siendo $2\theta = 26,3^\circ$ para GP 5 μm y $2\theta = 26,4^\circ$ para GP 15 μm . La diferencia entre los compósitos anteriores radica en su estructura, siendo el grafito un material laminar de multicapas en comparación con las nanoplaquetas de grafeno que corresponden a rellenos laminares exfoliados. En la Tabla 3 se presenta las diferencias entre los tamaños de cristal (L) y de números de láminas apiladas (N) de las muestras de origen grafítico.

Tabla 3. Ángulo de difracción, distancia interlaminar, tamaño de cristal y número de láminas de muestras de grafito, nanoplaquetas de grafeno y nanopartículas de óxido de bismuto (III).

Muestra	Ángulo de difracción (2θ)	Distancia interlaminar d (nm)	Tamaño de cristal L (nm)	Numero de láminas (N)
Grafito	26,3	0,338	14,06	42,54
GP 5 μm	26,4	0,338	1,55	5,59
GP 15 μm	26,3	0,337	1,43	5,24
Bi_2O_3	27,8	-----	54,55	-----

El óxido de bismuto (III), presentó un pico en $2\theta = 27,9^\circ$ que corresponde al plano (120). Esta señal permitió el cálculo del tamaño de cristal del material, el cual es de 54,55 nm. Adicionalmente se determinó las señales a $2\theta = 31,7^\circ$, $32,7^\circ$, $46,9^\circ$, $54,29^\circ$, $55,45^\circ$, $57,85^\circ$ correspondientes a la fase monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$ del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ⁽⁶¹⁾.

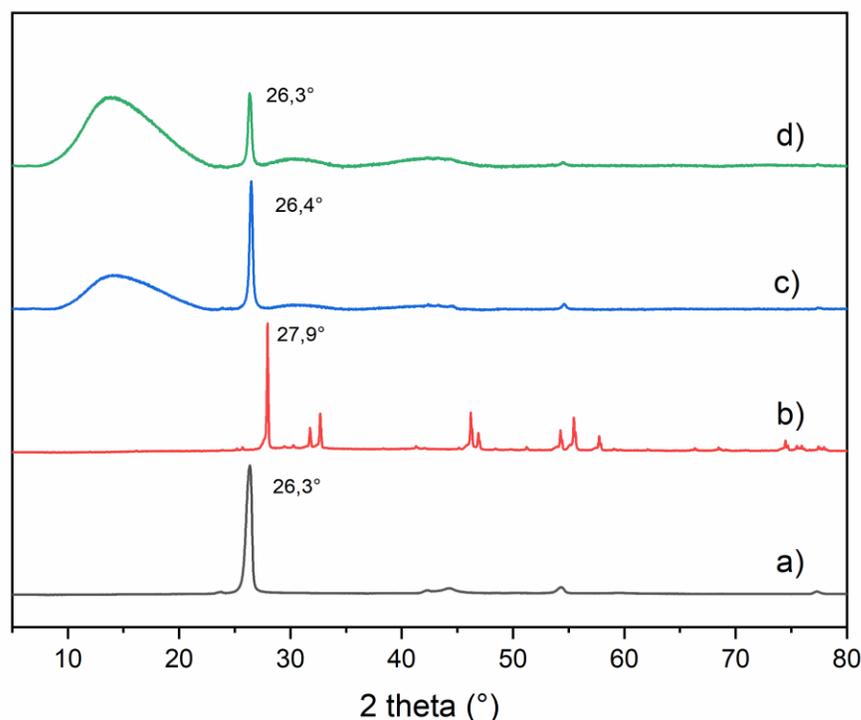


Figura 9. Difractogramas de rayos X de: a) Grafito, b) nanopartículas de óxido de bismuto (III) y nanoplaquetas de grafeno de c) GP 5 μm y d) GP 15 μm .

1.1.2. Difracción de rayos X de los nanocompuestos

En la Figura 10 se observan los difractogramas de los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) y nanoplaquetas de grafenos de 5 μm (GP 5 μm) y 15 μm (GP 15 μm), cada uno a una concentración de 10 phr. Para cada muestra se observó un pico característico de estructura gráficas, correspondiente a la reflexión del plano (002). Para el grafito es de $26,6^\circ$ y para el grafeno de 5 μm y 15 μm de $26,5^\circ$ y $26,4^\circ$, respectivamente.

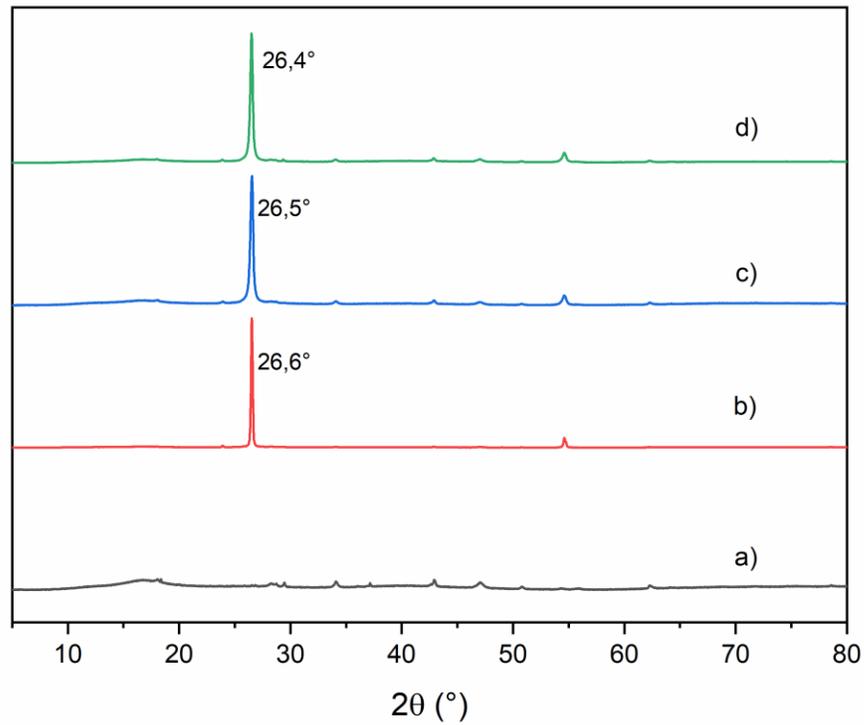


Figura 10. Difractograma de rayos X de FKM y nanocompósitos de FKM: a) FKM, b) FKM-G, c) FKM-GP 5 μm y d) GP 15 μm .

Los compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) y nanoplaquetas de grafenos de 5 μm (GP 5) y 15 μm (GP 15), cada uno a una concentración de 10 phr. Para cada muestra se observó un pico característico de estructura gráfica laminar, correspondiente a la reflexión del plano (002). Para el grafito es de $26,6^\circ$ y para el grafeno de 5 μm y 15 μm de $26,5^\circ$ y $26,4^\circ$, respectivamente.

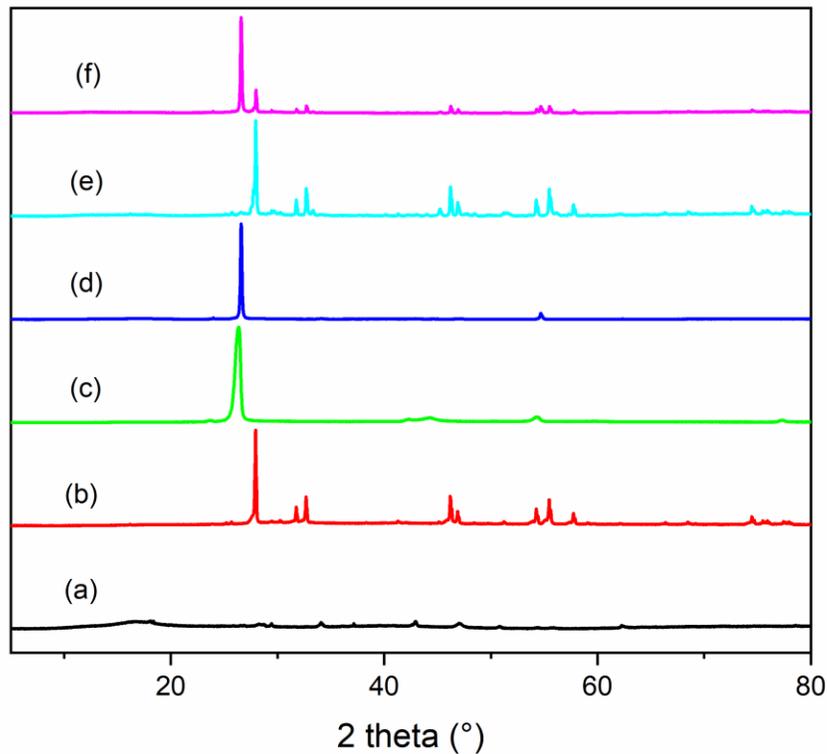


Figura 11. Difractograma de rayos X de: a) FKM, b) óxido de bismuto, c) grafito (G), d) FKM-G 40 phr, e) FKM-Bi₂O₃ 40 phr y f) FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr

Así mismo, se observa que compósitos con rellenos del 40 phr presentan las señales correspondientes a los rellenos. Para el grafito (G) se observó la señal correspondiente al plano (002) a $2\theta = 26,5^\circ$. Para el relleno de óxido de bismuto (III) se aprecia los mismos picos señalados en la Figura 1, distinguiéndose el pico correspondiente al plano (120) de la estructura monoclinica de $2\theta = 27,9^\circ$, indicando la incorporación del Bi₂O₃ a la mezcla con el fluoroelastómero.

Finalmente, para el compósito de FKM con el relleno híbrido de grafito/Bi₂O₃ con una concentración de relleno al 40/40 phr se observa la señal combinada de los principales picos de cada relleno. Lo anterior indica la incorporación y afinidad de los rellenos de grafito y del Bi₂O₃ con el fluoroelastómero incluso a elevadas concentraciones.

1.2. Espectroscopia Raman

1.2.1. Análisis de espectros Raman de rellenos

La Figura 12 muestra los espectros Raman para de grafito (G) y las nanoplaquetas de grafeno de 5 μm (GP 5) y de 15 μm (GP 15). En estos espectros se observa una banda de absorción de baja intensidad en el rango entre 1348 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} denominada banda D, la cual corresponde a defectos en la estructura gráfica atribuidos a grupos funcionales en los bordes. Además, se observa una banda entre 1570 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} , denominada G, correspondiente al modo vibracional de primer orden del fonón E_{2g} de la hibridación sp^2 de átomos de carbono en la lámina gráfica. Por último, se observa una banda ancha se observó a 2700 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de segundo orden de la banda D, denominada banda 2D⁽⁶²⁾.

Al comparar las bandas D entre el grafito (G) y las nanoplaquetas de grafeno se observa que la primera es de mayor intensidad, indicando un aumento de defectos atribuibles a su estructura multiláminar. Por otro lado, se observa desplazamiento de las bandas D y G a frecuencias menores a medida que disminuye el tamaño de partícula de las nanoplaquetas de grafeno, a saber, 15 μm y 5 μm (Tabla 4). Esto se entiende como un desplazamiento hacia el rojo (del neologismo en inglés, redshift), respecto del grafito, lo que es una consecuencia del mayor grado de cristalinidad en las muestras de nanoplaquetas de grafeno respecto del grafito⁽⁶⁵⁾.

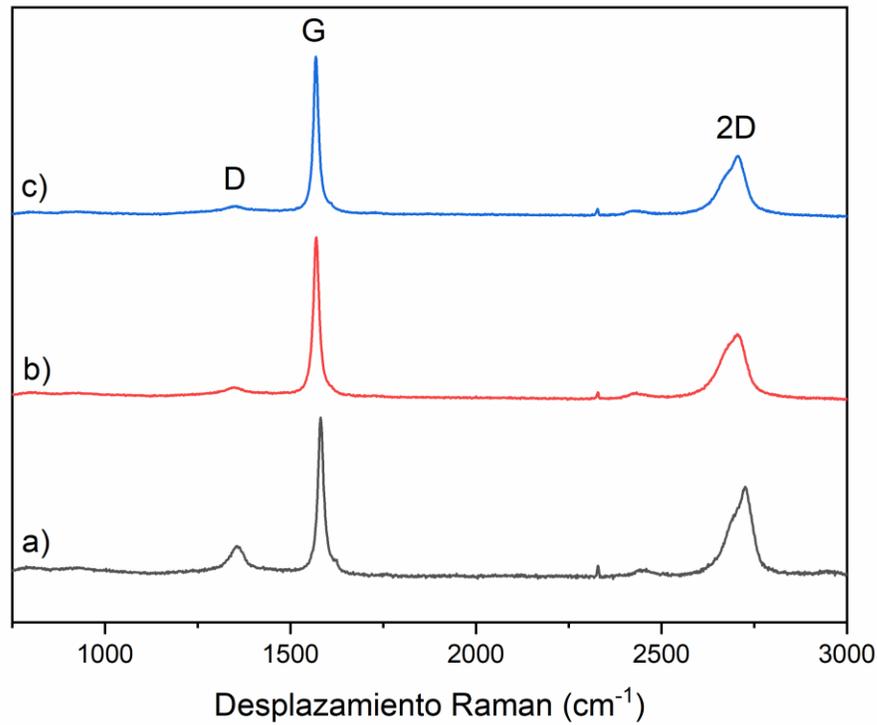


Figura 12. Espectros Raman de: a) grafito (G), b) GP 5 y c) GP 15.

Los desplazamientos de la banda G de los materiales grafiticos mostraron corrimientos a frecuencias menores a medida que disminuye el número de láminas apiladas y sus tamaños. Esto se debe al aumento de los defectos de borde y del incremento de hibridación sp^3 en los materiales grafiticos, debido a las modificaciones y tratamientos en la obtención de estos nanomateriales.

Finalmente, se empleó el cociente de las intensidades de las bandas *D* y *G* (I_D/I_G) para estimar la densidad de defectos estructurales de nanomateriales de carbono ⁽⁶²⁾. Se observa en la Tabla 4 que el GP 5 μm tiene los menores defectos estructurales respecto al GP 15 μm .

Tabla 4. Desplazamiento Raman y relación I_D/I_G de grafito (G) y nanoplaquetas de grafeno GP 5 μm y GP 15 μm .

Muestra	Desplazamientos Raman (cm^{-1})			
	D	G	2D	I_D/I_G
Grafito (G)	1355	1581	2729	0,36
GP 5 μm	1350	1569	2705	0,11
GP 15 μm	1349	1568	2705	0,87

1.2.2. Análisis de espectros Raman de nanocompósitos de FKM

En la Figura 13 se presentan las bandas de absorción de los materiales de relleno grafiticos en compósitos basados en fluoroelastómero con una concentración de 10 phr. Los desplazamientos descritos para los rellenos grafiticos en la Tabla 4, lo cual demostró la incorporación de estos materiales sistemas compósitos.

Tabla 5. Desplazamientos Raman de nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm a concentración de 10 phr.

Muestra	Desplazamientos Raman (cm^{-1})			
	D	G	2D	I_D/I_G
FKM-G 10 phr	1311	1578	2643	0,76
FKM-GP 5 10 phr	1310	1577	2635	0,88
FKM-GP 15 10 phr	1321	1581	2637	1,19

Se observa que estas señales presentan corrimientos en sus frecuencias respecto a la banda D de los rellenos, desplazándose entre 30-40 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas. Este fenómeno es atribuido a las interacciones entre la matriz del FKM con los rellenos utilizados. Así mismo, la relación I_D/I_G calculada para estos materiales se modificó, descrito en la Tabla 5, lo cual fue atribuido por los procesos de exfoliación mecánica que sufrieron los rellenos en la preparación de la mezcla mediante el molino de dos rodillos.

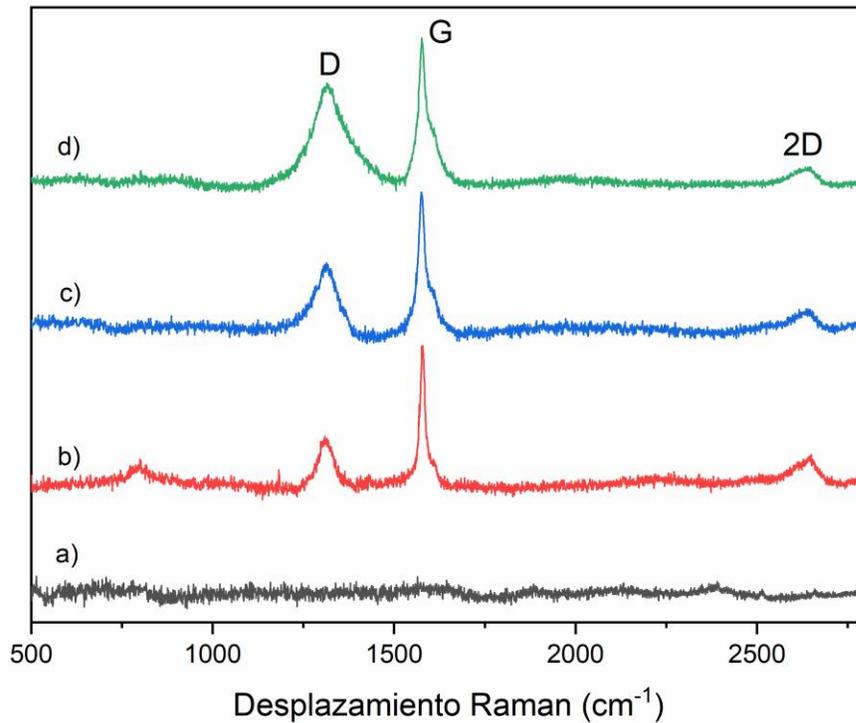


Figura 13. Espectros Raman de: a) FKM, b) FKM-G, c) FKM-GP 5 μm a 10 phr y d) FKM-GP 15 μm a 10 phr.

Para el caso de los compósitos con rellenos de 40 phr, la Tabla 6 muestra las señales Raman correspondientes a los rellenos de grafito (G), óxido de bismuto (III) y la mezcla híbrida G/ Bi_2O_3 al 40/40 phr. Para el caso de las señales de grafito en FKM-G 40 phr, se observa en la Figura 14.d un comportamiento en el corrimiento de la banda D similar a los mostrados en la Tabla 5 para el compósito de FKM-G 10 phr.

Los espectros Raman de los compósitos con rellenos de óxido de bismuto (III) a 40 phr muestran señales características en zona de $250 - 600 \text{ cm}^{-1}$. En la Tabla 6 se indica señales de 314 cm^{-1} y 466 cm^{-1} para el Bi_2O_3 , correspondientes a los modos de vibración de mayor frecuencia de la estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$ como se muestra en la Figura 14.c. Las señales observadas para el compósito de FKM- Bi_2O_3 40 phr verifican la incorporación del relleno en la matriz del fluoroelastómero (Figura 14.e) ^(66,67).

Tabla 6. Desplazamiento Raman de rellenos de grafito (G) y oxido de bismuto (III) (Bi_2O_3), junto con nanocompósitos de FKM.

Muestra	Desplazamientos Raman (cm^{-1})				I_D/I_G		
	D	G	2D				
Grafito (G)							
			1355	1581	2729	0,36	
Bi_2O_3	314	466					
FKM- Bi_2O_3 40 phr	315	462					
FKM-G 40 phr			1309	1576	2630	0,95	
FKM-G/ Bi_2O_3 40/40 phr	293	462	597	1336	1558	2697	0,08

Para el caso de las muestras híbridas de FKM-G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr, se observa en la Figura 14.f las señales de cada relleno. Para el caso del óxido de bismuto (III) se obtuvieron señales a 293 cm^{-1} y 597 cm^{-1} . Estas señales se han identificado como parte de la estructura monoclinica $P2_1/c$ del α - Bi_2O_3 ^(66,67,68). La diferencia entre las señales anteriores y las obtenidas para el Bi_2O_3 puro, se atribuye al cambio del láser utilizado en la medición para estas muestras, siendo empleado para FKM-G/ Bi_2O_3 un láser a 515 nm y para el Bi_2O_3 un láser a 758 nm. Este cambio se debió a la presencia de fenómenos de fluorescencia en la medición del nanocompósito híbrido, lo cual no permitió obtener señales comparativas entre muestras de óxido de bismuto (III). No obstante, por medio del cambio del láser se logró generar señales que corresponden a modos de vibraciones de la estructura del relleno.

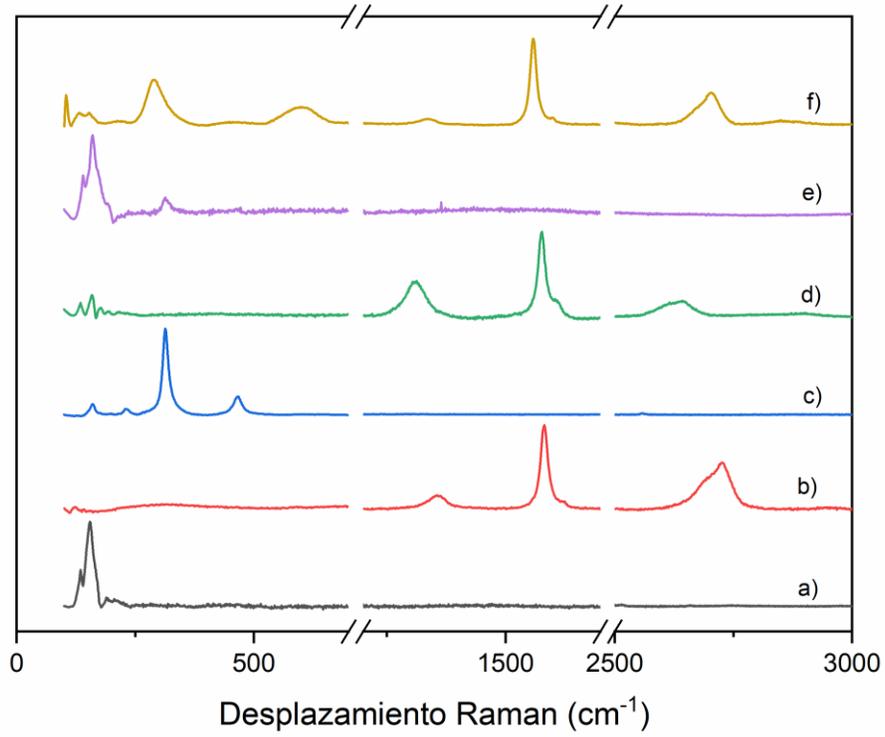


Figura 14. Espectros Raman de a) FKM, b) grafito (G), c) oxido de bismuto (III), d) FKM-G 40 phr, e) FKM-Bi₂O₃ 40 phr y f) FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr.

2. Caracterización de los nanocompuestos

2.1. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos

2.1.1. Reometría de los nanocompuestos

Se estudió el comportamiento de deformación del compuesto FKM al ser sometido a un esfuerzo de cizallamiento (torque). Se analizó el proceso de curado (entrecruzamiento) del compuesto polimérico con respecto al tiempo de procesamiento. Lo anterior se determinó a partir de una curva de torque versus tiempo de curado, donde las características de entrecruzamiento de los compuesto de FKM se pueden determinar directamente. Los parámetros que se emplearon para el estudio presente son el torque mínimo (ML), torque máximo (MH), t_{90} y t_2 . El primero corresponde al valor donde se registra el menor esfuerzo al que el compuesto no entrecruzado es sometido bajo presión y temperatura. En esta etapa la viscosidad del material disminuye y por consiguiente su torque disminuye, siendo una medida de la rigidez del material en la etapa inicial del proceso. El parámetro MH corresponde al valor máximo registrado durante el proceso de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, donde la viscosidad del compuesto llega a su máximo, por lo que el esfuerzo ejercido es el mayor que puede alcanzar el material entrecruzado. Por último, el t_{90} representa el tiempo que tarda el material compuesto en alcanzar el 90% de entrecruzamiento de sus cadenas poliméricas y el t_2 corresponde al tiempo de inicio del entrecruzamiento, aumentando la viscosidad en dos unidades después de ocurrir el torque mínimo (ML).

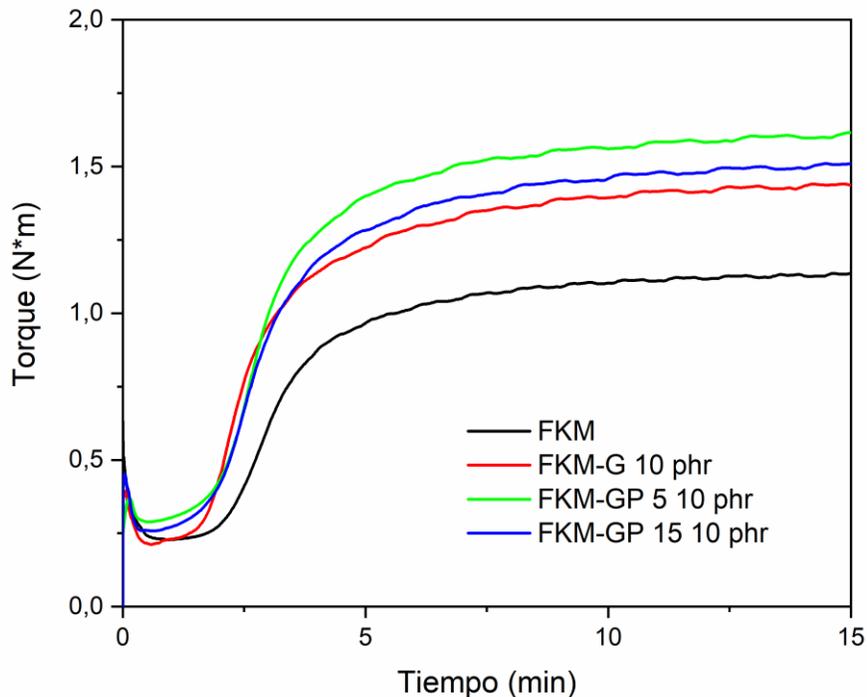


Figura 15. Gráfico de torque vs tiempo de los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito, nanoplaquetas de grafeno de 5 μm (GP 5 μm) y 15 μm (GP 15 μm) a 10 phr.

La Figura 15 muestra la curva de torque vs tiempo para los nanocompuestos de FKM con contenidos de 10 phr de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm . La Tabla 7 expone los resultados experimentales del torque inicial (ML), torque mínimo (MH) y el t_{90} para estos materiales. Se observa para ML que el uso de grafito no presentó variaciones significativas en su torque inicial en comparación al FKM sin relleno, no apreciándose un efecto de la cantidad de relleno usado en la viscosidad. No obstante, el uso de nanoplaquetas de grafeno (GP) mostró mejora en la rigidez del material, respecto al fluoropolímero sin relleno, del 28,1% y 12,9% para GP 5 μm y GP 15 μm respectivamente. Lo anterior fue atribuido a una mayor capacidad de transferencia de rigidez al sistema compuesto, dado por el menor número de láminas gráficas que presentan estos materiales en comparación al grafito, lo que permite su mayor dispersión e interacción matriz-relleno.

Respecto al MH de los compósitos con 10 phr de relleno, se observó que los torques máximos presentaron un incremento significativo en sus valores respecto al FKM sin relleno (Tabla 6). El uso de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm a 10 phr mostró un aumento del +25,0%, +53,9 % y del +30,2% respectivamente. Lo anterior indicó que el sistema FKM-G a esta concentración presentó las mejores características de procesamiento en comparación con los sistemas de FKM con grafeno.

Tabla 7. Valores reométricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a concentración de 10 phr.

Muestra	ML	MH	t ₂ (min)	t ₉₀ (min)
FKM	0,224 ± 0,005	1,101 ± 0,068	2:38	7:01
FKM- 10 phr	0,227 ± 0,021	1,376 ± 0,092	2:02	6:06
FKM-GP 5 10 phr	0,287 ± 0,003	1,694 ± 0,110	2:10	6:50
FKM-GP 15 10 phr	0,253 ± 0,006	1,434 ± 0,085	2:10	6:32

Se realizó un análisis similar para los compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) y Bi₂O₃ a 40 phr cada uno y una mezcla de rellenos G/Bi₂O₃ a 40/40 phr. La Figura 16 expone las gráficas comparativas de torque vs tiempo de los nanocompósitos. Los materiales de FKM-G y FKM-G/ Bi₂O₃ presentaron los mayores valores de torque mínimo (ML) en comparación al FKM sin relleno siendo de +74,55% y +84,82%, respectivamente. De la misma forma, se observó un drástico aumento para los valores de torque máximo (MH), registrándose para FKM-G un +111,9% y para FKM-G/Bi₂O₃ de + 135,97% respecto al FKM sin relleno. Estos resultados indican que la presencia de grafito en la matriz genera mayor resistencia al entrecruzamiento (aumento del t₉₀) y al procesamiento del material, dado la mayor rigidez que otorgan las láminas gráficas a las cadenas poliméricas. No obstante, la presencia de óxido de bismuto (III) proporciono una menor t₂ para este material en comparación a FKM-G.

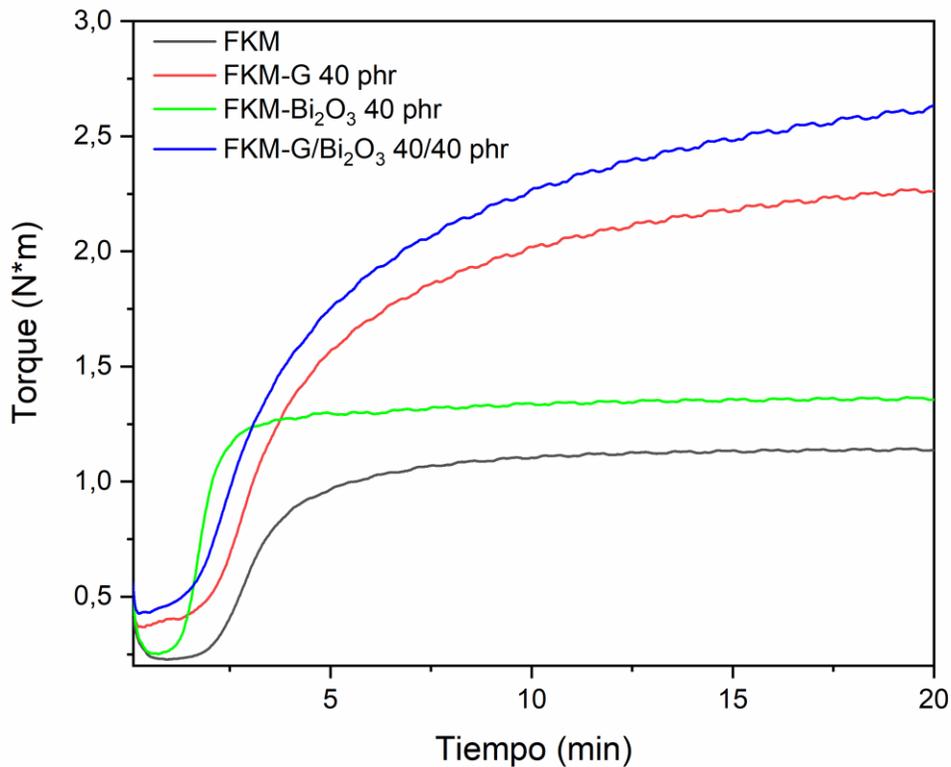


Figura 16. Gráfico de torque vs tiempo de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

La importancia del grafito en el aumento de la rigidez de estos sistemas se apreció al estudiar el compuesto de FKM-Bi₂O₃. Se observó en la gráfica del FKM- Bi₂O₃ 40 phr una mejor procesabilidad entre los materiales compósitos, junto con un aumento de ML y MH de 12,05 % y 25,8% respectivamente. Esto se atribuyó a las dimensiones esféricas de nanopartícula de Bi₂O₃ y a su naturaleza polar, la cual facilitó el proceso de entrecruzamiento de las cadenas, registrándose la mayor disminución en t₉₀ y t₂ entre los compósitos obtenidos.

Tabla 8. Valores reométricos de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Muestra	ML	MH	t₂ (min)	t₉₀ (min)
FKM	0,224 ± 0,005	1,101 ± 0,068	2:38	7:01
FKM-G 40 phr	0,391 ± 0,021	2,333 ± 0,066	2:12	11:33
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	0,251 ± 0,005	1,385 ± 0,021	1:27	3:37
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	0,414 ± 0,014	2,598 ± 0,052	1:57	12:38

2.2. Propiedades mecánicas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos

Para determinar las propiedades mecánicas de los compósitos de FKM con relleno de grafito (G), GP 5 μm , GP 15 μm y óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3) se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente donde se obtuvieron sus curvas de ensayos esfuerzo-deformación. Mediante la realización de estos ensayos se estudió la influencia del contenido y tipo de carga empleada en la matriz del fluoropolímero sobre sus propiedades mecánicas. En concreto se estudia el módulo elástico y la elongación a la ruptura.

La Figura 17 muestra las curvas de esfuerzo-deformación para nanocompuestos de FKM con contenidos de relleno del 10%, para grafito y nanoplaquetas de grafeno de 5 μm y de 15 μm . En lo que respecta a la matriz polimérica sin relleno, se observó una curva característica de materiales con comportamiento elastomérico. Lo anterior también se evidencia al analizar los resultados experimentales de la elongación a la ruptura que presentó este fluoropolímero, siendo del 477,12% de deformación. Para el FKM-GP 5 μm se observa el mayor incremento en la resistencia a la ruptura del 330,17%, representando una disminución aproximada del 31% respecto al FKM sin relleno. Dado el menor tamaño de partículas y menor cantidad de láminas apiladas del GP 5 μm , este puede transferir la rigidez del material grafitico al sistema entrecruzado del FKM. Para los nanocompuestos de FKM-GP 15 μm y FKM-G se registraron disminuciones del orden de 24% y 20%, respectivamente.

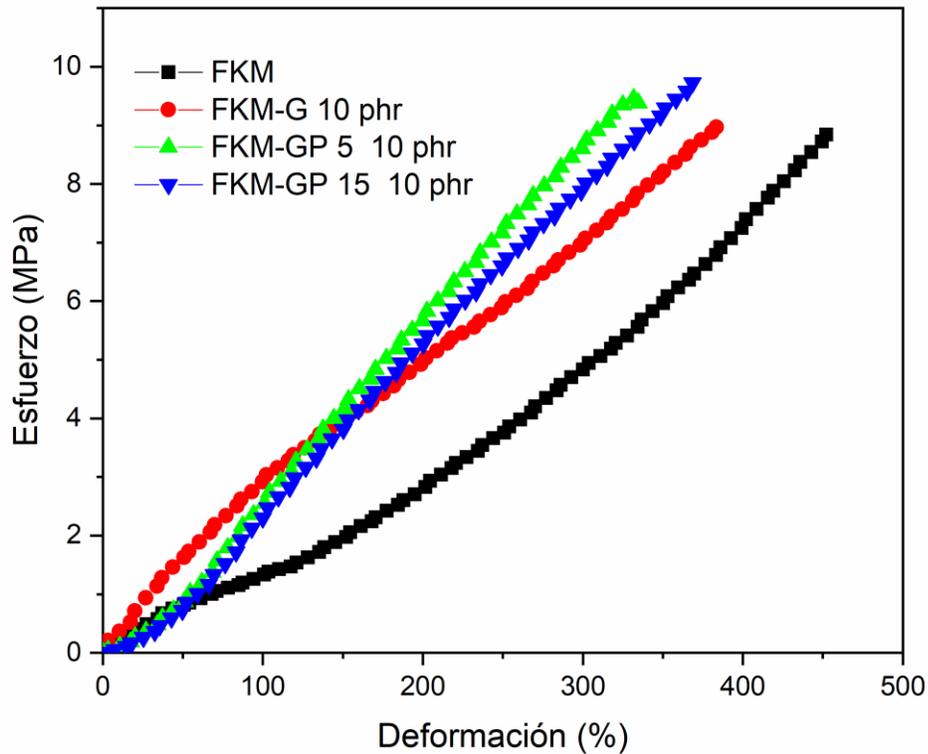


Figura 17. Gráficos de esfuerzo versus deformación de nanocompuestos FKM con rellenos de grafito, nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a concentración de 10 phr.

Respecto a los módulos elásticos para estos materiales, la Tabla 8 muestra los valores para cada uno. Para el FKM se observaron módulos E50, E100 y E300 de 0,69 MPa, 1,21 MPa y 4,40 MPa, respectivamente. Estos bajos valores de modulo corresponden a un material elastomérico. Para el caso de los nanocompuestos con 10 phr de relleno, se observa un incremento marcado en el módulo elásticos. Los valores de E50 y E100 más altos alcanzados, respecto al polímero sin relleno, fueron para FKM-G 10 phr, incrementándose un +113,04% y +134,71%, respectivamente. Para E300 se observa que FKM-GP 5 μm posee el mayor aumento de modulo, siendo de +101,14%. El aumento en el módulo indica la capacidad de las láminas gráficas para transmitir mayor rigidez a los compósitos, manteniendo las características elastómeras de los materiales.

Tabla 9. Módulo elástico, esfuerzo a la tracción y esfuerzo a la rotura de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), nanoplaquetas de grafeno de (GP) 5 μm y 15 μm a concentración de 10 phr.

Muestra	Módulo (MPa)			Esfuerzo a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)
	E50	E100	E300		
FKM	0,69 \pm 0,16	1,21 \pm 0,13	4,40 \pm 0,38	8,81 \pm 0,94	477,12 \pm 46,04
FKM-GP 5 10 phr	0,82 \pm 0,03	2,47 \pm 0,07	8,85 \pm 0,48	9,68 \pm 0,98	330,17 \pm 17,92
FKM-GP 15 10 phr	0,77 \pm 0,01	2,30 \pm 0,01	7,87 \pm 0,06	9,42 \pm 0,81	61,74 \pm 29,40
FKM-G 10 phr	1,47 \pm 0,23	2,84 \pm 0,12	7,0 \pm 0,11	8,90 \pm 0,81	382,92 \pm 31,70

En contraste, se observó un marcado cambio en comportamiento elastómero de los materiales al utilizar concentraciones de relleno de 40 phr. La Tabla 9 muestra los resultados de los módulos, elongación a la ruptura y esfuerzo a la tracción para los compósitos. Se observó que los nanocompósitos de FKM con rellenos de grafito 40 phr y mezcla de grafito/Bi₂O₃ a 40/40 phr muestran una disminución de la elongación a la ruptura del 85,6% y 87,4%, respectivamente, en comparación al elastómero sin relleno. Así mismo, para estos materiales se obtuvieron un aumento drástico para el módulo elástico E50 del +1026% y 1459% para FKM-G (7,77 MPa) y FKM-G/Bi₂O₃ (10,76 MPa), respectivamente. Este gran aumento de la rigidez de estos sistemas provocó la pérdida de sus características como elastómeros, donde la ruptura de las probetas de estos materiales bordeó entre el 60-70% de elongación. Este comportamiento se atribuye a la gran cantidad de relleno empleado y a las propiedades de las estructuras laminares del grafito, que junto con la interacción con la matriz polimérica entrecruzada genera un sistema altamente rígido.

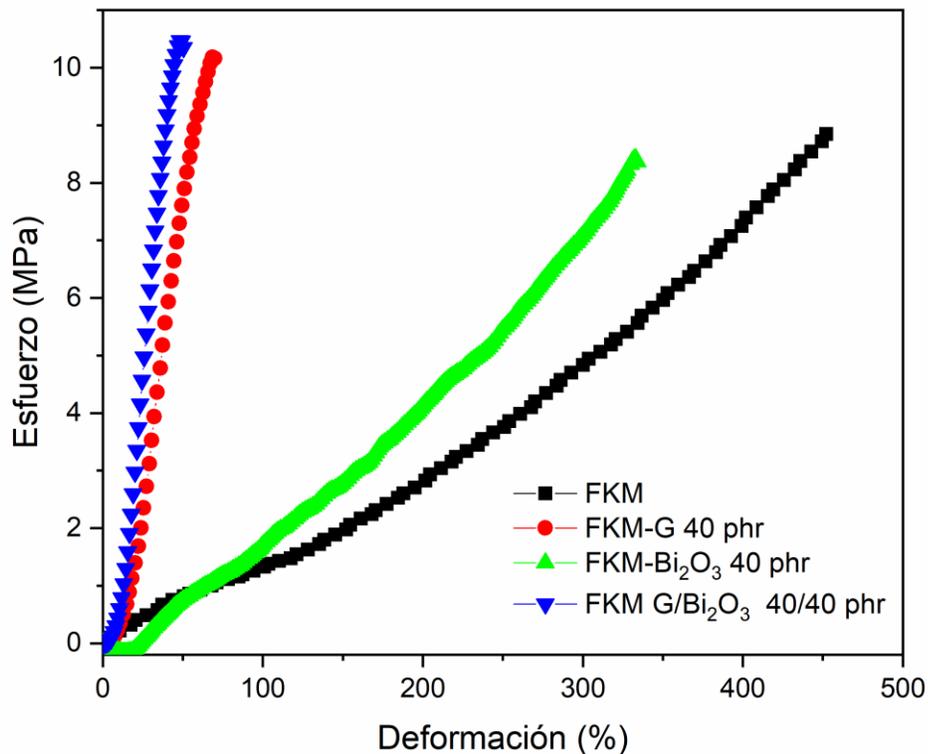


Figura 18. Gráficos de esfuerzo versus deformación de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Lo anterior se justifica al analizar el nanocompuestos de FKM- Bi₂O₃ al 40 phr. Se aprecia que el comportamiento elastomérico se mantuvo en comparación al FKM sin relleno (Figura 17). Este nanocompuesto fue el único que exhibió los módulos E50 E100 y E300, correspondiendo a un incremento del +5,85%, +40,5% y +58,7% respecto al fluoroelastómero. Del mismo modo, el esfuerzo a la tracción y la elongación disminuyeron en un 7,5% y 31,7%, respectivamente. Por tanto, el óxido de bismuto (III) no genera una mejora significativa en las propiedades mecánicas en comparación a los compósitos grafíticos, no obstante, permite mejorar las condiciones de procesamiento y entrecruzamiento del elastómero (Tabla 8). Esta mejora en el procesamiento se atribuye a la mayor interacción electrostática de las cadenas poliméricas fluoradas con el óxido de bismuto (III) y la forma esférica de las nanopartículas que mejora su dispersión en la

matriz. Finalmente, se pudo concluir que la principal contribución del aumento de la rigidez de estos sistemas con alta concentración de relleno es la presencia de grafito.

Tabla 10. Módulo elástico, esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Muestra	Modulo (MPa)			Esfuerzo a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)
	E50	E100	E300		
FKM	0,69 ± 0,16	1,21 ± 0,13	4,40 ± 0,38	8,81 ± 0,94	477,12 ± 46,04
FKM-G 40 phr	7,77 ± 0,47			10,24 ± 0,84	68,64 ± 11,95
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	0,73 ± 0,08	1,70 ± 0,05	6,99 ± 0,09	8,15 ± 0,56	325,83 ± 13,32
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	10,76 ± 0,42			11,69 ± 1,74	60,12 ± 15,28

2.3. Análisis dinámico mecánico (DMA) de los nanocompuestos

El estudio de las respuestas de materiales viscoelásticos cuando están sujetos a fuerzas dinámicas o cíclicas se lleva a cabo por medio de análisis dinámico mecánico. Dichas respuestas son dependientes de la temperatura, por lo cual se trabajó para esta investigación en un rango entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una frecuencia de 1 Hz. Estas respuestas se expresan en términos de módulo de almacenamiento (módulo elástico), módulo de pérdida (módulo viscoso) y coeficiente de amortiguación o $\tan \delta$. El módulo de almacenamiento es una medida del comportamiento elástico, asociado con la rigidez del sistema. El módulo de pérdida se describe como la disipación de energía para un material sometido a una carga cíclica, conocido como amortiguación. Finalmente, el $\tan \delta$ representa la relación entre la respuesta viscosa y elástica de un material viscoelástico, correspondiente al potencial de disipación de energía del material ^(69,71).

La Figura 19 presenta los módulos de almacenamiento, los módulos de pérdida y los factores de amortiguación de los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafeno y grafito. En general, se observa que el FKM presenta una disminución de temperatura que comienzan a $-14,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y terminan a $24,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso se atribuye a la transición del estado vítreo al elastomérico. La máxima pérdida alcanzada se produce a $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que está asociado a la temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero (Figura 19.c). En el caso de los nanocompuestos como rellenos a 10 phr se aprecia un comportamiento similar en sus temperaturas de transición vítrea (T_g), siendo de $5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5,65^{\circ}\text{C}$ y $5,83^{\circ}\text{C}$ para FKM-G 10 phr, FKM-GP 5 10 phr y FKM-GP 15 10 phr respectivamente.

En lo respecta a los módulos de almacenamiento y pérdida de los nanocompuestos de FKM-G y FKM-GP, que se muestran en la Figura 19.a y Figura 19.b, estos se mantienen en el orden de magnitud de del FKM. Los valores para el Fluoroelastómero y los compósitos oscilan entre los 1000 MPa, indicando que para concentraciones de 10 phr no hay un cambio significativo de la rigidez de los materiales en comparación a la FKM prístino. No obstante, se puede apreciar que los rellenos de grafeno de $15\text{ }\mu\text{m}$ y grafito producen una mayor rigidez en los nanocompuestos. Esto se atribuye la capacidad de transferencia de rigidez a las cadenas del fluoroelastómero, dado el apilamiento entre laminas gráficas.

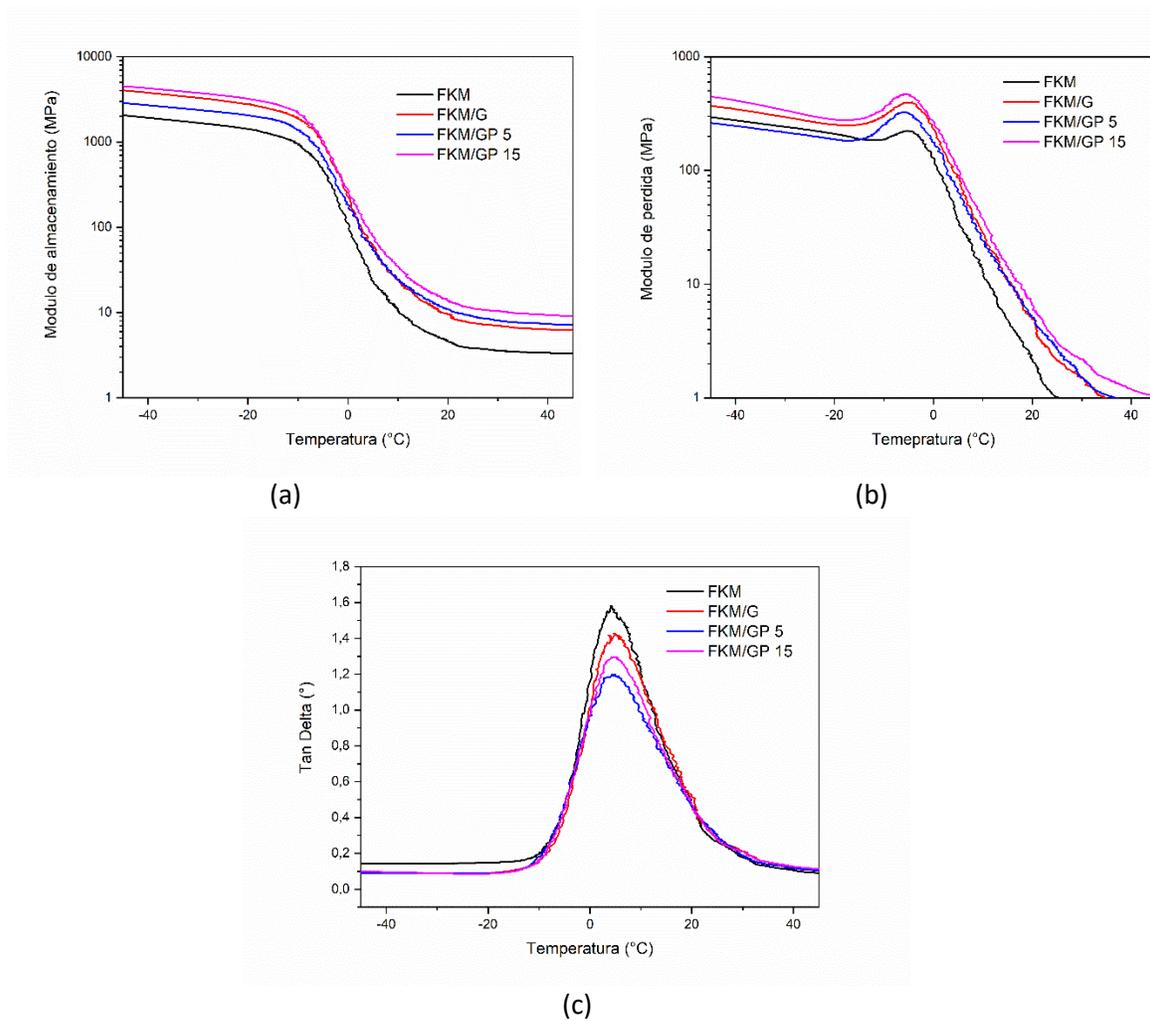
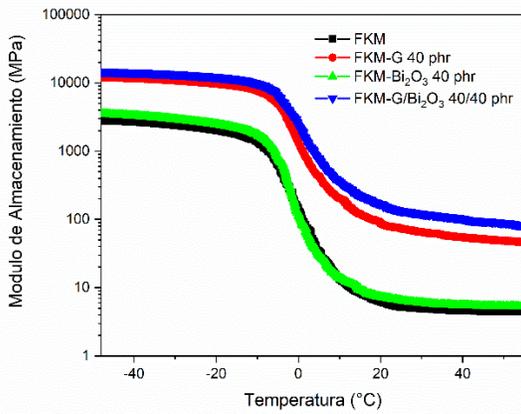


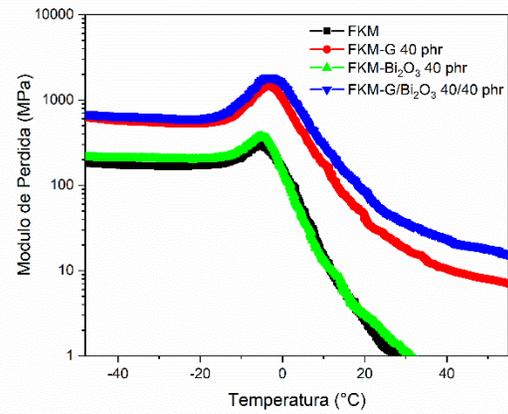
Figura 19. Módulos de almacenamiento (a) Módulos de pérdida (b) y factores de amortiguación (c) de FKM y nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) y grafenos a 10 phr.

La Figura 20 presenta el almacenamiento, los módulos de pérdida y los factores de amortiguación de los nanocompuestos de FKM con rellenos de concentración a 40 phr. La presencia de una elevada carga gráfica juega un papel en los módulos de almacenamiento y pérdida de FKM-G 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr, ya que estos parámetros aumentan en 1 orden de magnitud. Esto se atribuye principalmente a la forma en capas del grafito que aumenta la rigidez en de materiales vítreos y elastoméricos, siendo el caso de las muestras estudiadas. En lo correspondiente a las temperaturas de transición vítrea de los compósitos, se obtuvo para FKM-Bi₂O₃ 40 phr, FKM-G 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr valores de -3.0 °C, -5.3 °C y -3.7 °C, respectivamente. Análogo al caso de los compósitos con nanoplaquetas de grafeno, el aumento en la Tg se debe al efecto de confinamiento que genera la estructura laminar del grafito. Casos similares se han descrito al utilizar nanoarcillas 2D en compósitos polímeros, donde se muestra un incremento de la Tg. Específicamente, Fang et al. observaron incrementos de la Tg en nanocompuestos de poliestireno con rellenos de grafeno en 15°C en comparación al poliestireno sin relleno atribuido al efecto de confinamiento de las nanoláminas de grafeno ^(92,93).

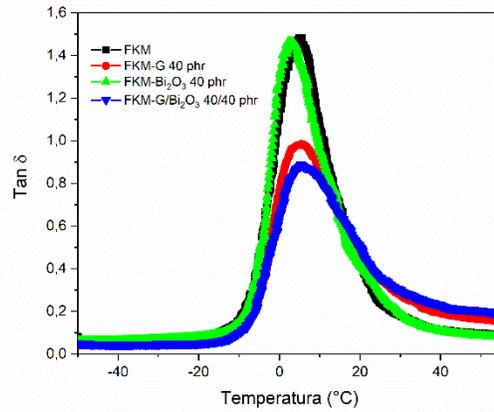
Por el contrario, el óxido de bismuto (III) no produce cambios significativos para los nanocompuestos FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr. Esto probablemente pueda atribuirse a la forma de estas nanopartículas y a sus interacciones discretas con la matriz de FKM. Además, es interesante observar que el factor de amortiguación del elastómero se ve afectado por la presencia de grafito, lo que produce un desplazamiento discreto de este parámetro a mayor temperatura ⁽⁹¹⁾.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Módulos de almacenamiento (a) Módulos de pérdida (b) y factores de amortiguación (c) de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.

3. Propiedades eléctricas de los nanocompuestos

Al respecto, la conductividad eléctrica (σ) de los nanocompuestos basados en FKM a una concentración de 40 phr presentaron un aumento lineal con la frecuencia, la cual fue registrada a 0,1 Hz (Tabla 11). Para el FKM se registró una conductividad determinada fue de $6,16 \times 10^{-11}$ S/cm, lo que indica la característica aislante del material. El valor es comparable al reportado en la literatura ⁽³⁷⁾. En el caso del compuesto FKM-G 40 phr, la conductividad eléctrica alcanzó $3,36 \times 10^{-6}$ S/cm, lo que corresponde a un aumento de cinco órdenes de magnitud. Este cambio drástico indica que el contenido de grafito de 40 phr está por encima del umbral de percolación. El comportamiento independiente de la frecuencia de la conductividad eléctrica sugiere que las rutas de los portadores de carga móviles, conducidas por procesos de transporte como el salto de electrones, se ven favorecidas por la presencia del grafito ⁽¹⁴⁾. Este proceso se atribuye principalmente a la formación de una red conductora de relleno de grafito en la matriz de FKM.

Tabla 11. Conductividad eléctrica de FKM y nanocompuestos de FKM registrada a 0,1 Hz.

Muestra	Conductividad eléctrica (S/cm)
FKM	$6,16 \times 10^{-11}$
FKM/G 40 phr	$3,36 \times 10^{-6}$
FKM-Bi₂O₃ 40 phr.	$1,07 \times 10^{-11}$
FKM-G/ Bi₂O₃ 40/40 phr.	$2,54 \times 10^{-12}$

Por el contrario, la presencia de óxido de bismuto (III) como relleno en los nanocompósitos de FKM redujo significativamente la conductividad de los materiales. Para los nanocompósitos de FKM- Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/ Bi₂O₃ 40/40 phr, se observó una disminución en sus $|\sigma|$ alcanzando $1,07 \times 10^{-11}$ S/cm y $2,54 \times 10^{-12}$ S/cm a una frecuencia de 0,1 Hz, respectivamente. Estos valores indicaron que el uso de nanopartículas de óxido de bismuto (III) transforma los nanocompósitos de FKM estudiados en material no conductor eléctrico como el FKM sin relleno. Este efecto sobre esta propiedad puede estar relacionado con la naturaleza del óxido de bismuto (III), que no sólo es un compuesto con alta constante dieléctrica, sino que también puede facilitar la aparición de polarón (cuasipartícula), desempeñando un papel en el transporte de carga ⁽⁷⁶⁾. Matemáticamente, se puede describir este fenómeno según la ley de potencial de Jonscher (Ecuación 11),

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \quad (11)$$

donde $\sigma'(\omega)$ es la parte real de la conductividad eléctrica compleja (σ^*) en función de la frecuencia del campo eléctrico en el rango entre 10^{-1} y 10^7 S cm⁻¹, σ_0 describe la conductividad, en corriente continua, de la muestra y $A\omega^s$ corresponde a la componente dispersiva pura de la conductividad en corriente alterna. Esta última se caracteriza por presentar una ley potencial en términos de frecuencia angular ω y exponente s ($0 < s \leq 1$). y el grado de interacción entre cargas móviles/entorno molecular, siendo A una constante asociada con la fuerza de polarización ⁽⁸⁸⁾.

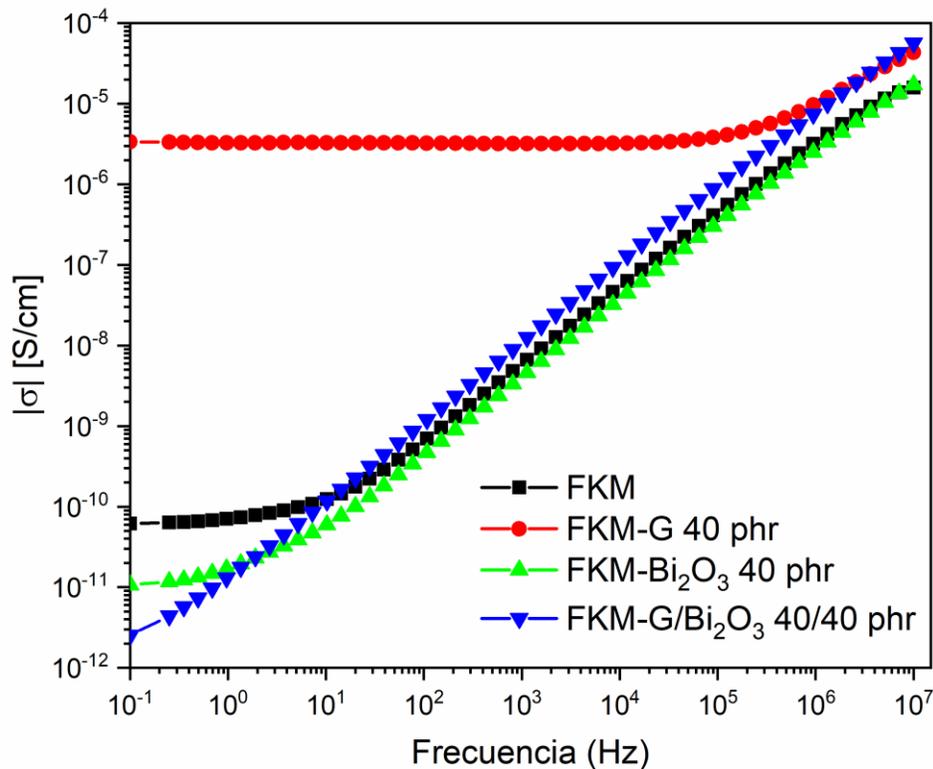


Figura 21. Propiedades eléctricas de FKM y compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.

Al estudiar el comportamiento de la parte imaginaria de permitividad de los nanocompósitos, se observa una tendencia similar a mostrada en la Figura 21. En la Figura 22 se observa que tanto el FKM como el nanocompósito de FKM- Bi_2O_3 40 phr muestran valores de permitividad bajos, del orden de 10. La baja capacidad de estos materiales de polarizarse, tanto el polímero como del relleno de óxido de bismuto (III), justifica el comportamiento aislante que presentan. En contraste, los materiales con rellenos de grafito (G) mostraron un sustancial incremento en sus permitividades. Para los nanocompósitos de FKM-G 40 phr y FKM-G/ Bi_2O_3 40/40 phr se obtuvieron valores del orden de 10^7 y 10^9 , respectivamente. Estos incrementos de hasta 8 órdenes de magnitud se atribuyen a la capacidad de transferencia de carga del sistema grafitico en presencia de un campo eléctrico alterno. Esto último se entiende en términos de la de

polarización de Maxwell-Wagner-Sillars, la cual describe la polarización interfacial de sistemas dieléctricos heterogéneos con rellenos conductores. Tal es el caso de los compósitos de FKM estudiados, los cuales presentan los rellenos conductores ya mencionados. Estos nanocompósitos al ser sometidos a un campo eléctrico alterno, generan que las cargas acumuladas en la interfase polímero-relleno se muevan dependiendo del campo eléctrico aplicado. Para bajas frecuencias, las cargas tienen suficiente tiempo para moverse y acumularse en la interfase, lo que da como resultado una alta polarización de la interfase. En contraste, frecuencias altas se observa que una menor polarización interfacial, debido al poco tiempo de acumulación de las cargas ^(89,90).

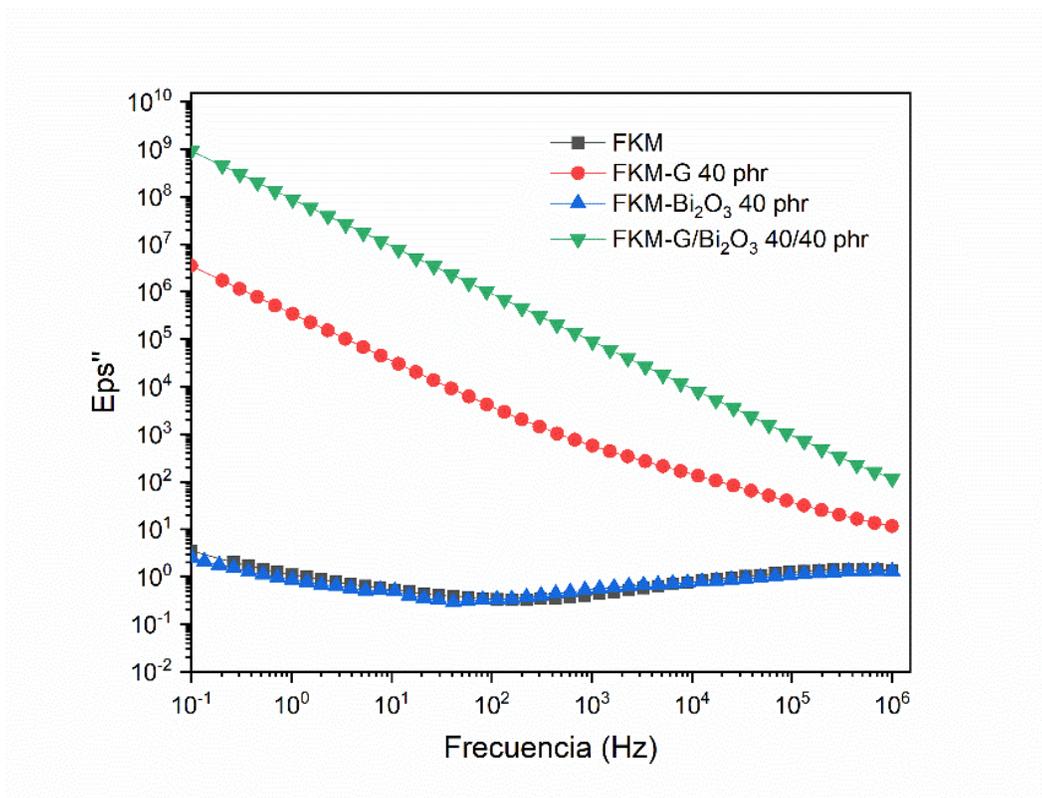


Figura 22. Parte real (ϵ'') de la permitividad en función de la frecuencia de FKM y nanocompósitos de FKM entre 0,1 Hz y 106 Hz a 25°C.

4. Propiedades térmicas de los nanocompuestos de FKM

4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica del FKM y de los nanocompuestos de FKM con diferentes materiales de relleno se realizó mediante el análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno desde 30°C hasta 900°C y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros termogravimétricos de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.

Muestra	Temperatura de pérdida del 10% de masa (°C)	Temperatura de pérdida del 50% de masa (°C)	Temperatura de máxima pérdida de masa (°C)	Masa residual (%)
FKM	430,9	470,3	474,8	8,8
FKM-G 10 phr	433,1	472,9	476,9	18,8
FKM-GP 5 μm 10 phr	436,9	475,5	477,5	19,3
FKM-GP 15 μm 10 phr	435,2	476,3	479,5	16,5

Para el caso de los nanocompuestos con rellenos de grafito y grafeno de nanoplaquetas (GP) a 10 phr se obtuvo el análisis termogravimétrico mostrado en la Figura 23. Se observó que el polímero sin rellenos y los materiales compósitos presentaron estabilidad térmica hasta aproximadamente los 330°C. Posterior a esta temperatura, comienza una marcada pérdida de masa de todos los materiales compósitos y el fluoroelastómero. La temperatura de degradación de todos los materiales fue alrededor de 475°C, como se indica en la Figura 24, correspondiente a la primera derivada de las curvas de cada muestra.

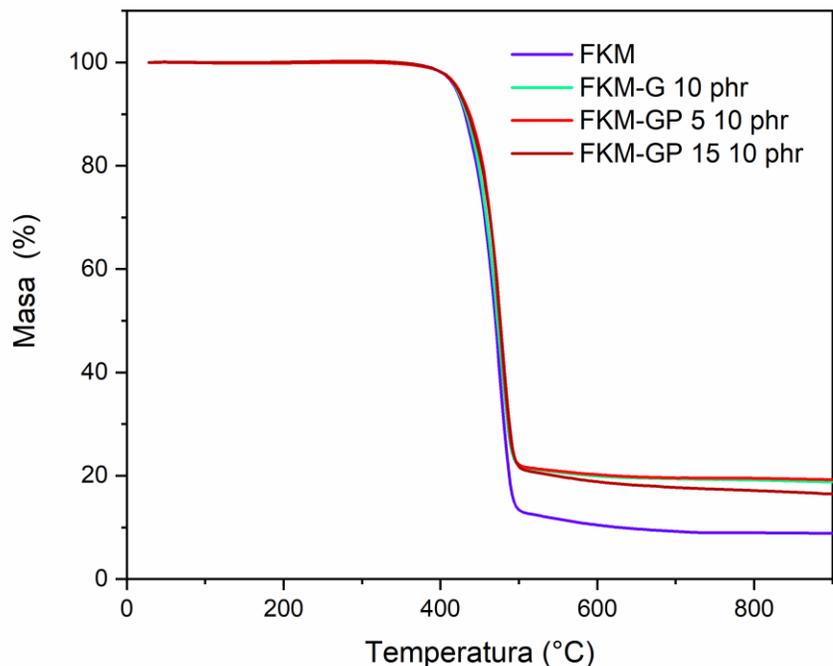


Figura 23. Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.

Esta elevada temperatura se debe a la estabilidad que le otorga el elevado contenido de flúor presente en las cadenas poliméricas saturadas, siendo para el FKM del ~66%. El proceso de degradación asociado a la temperatura de máxima pérdida de masa se debe a la ruptura de enlaces carbono-carbono del sistema polimérico entrecruzado ⁽⁶⁴⁾. La Tabla 12 resume los datos de masa residual de las muestras, mostrando que compósitos con rellenos de grafito y de nanoplaquetas de grafeno dejan un residuo promedio del 18%.

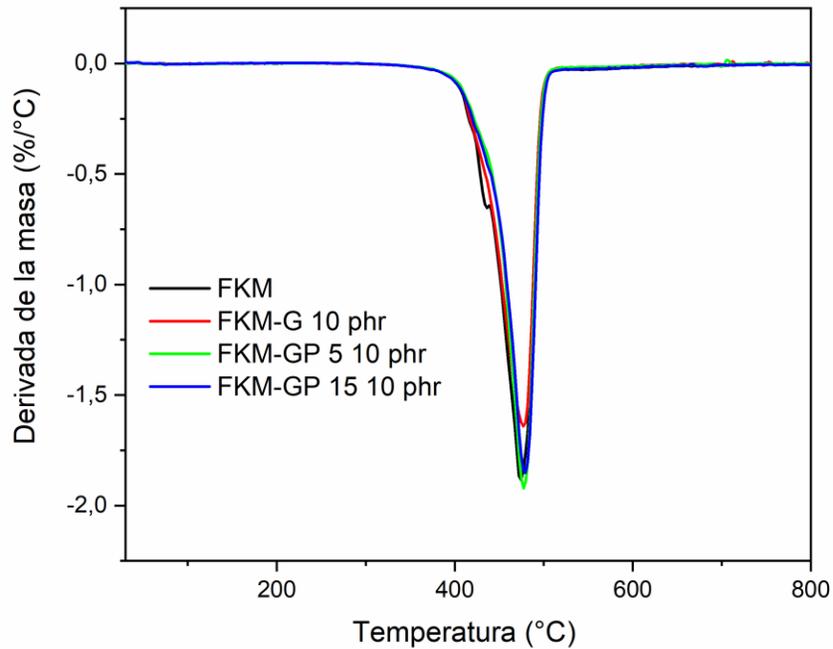


Figura 24. Primera derivada del análisis termogravimétrico de FKM y los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.

Para los materiales compósitos con rellenos de 40 phr se observó un comportamiento de degradación térmica similar a los nanocompuestos con 10 phr. No obstante, la presencia de altas concentraciones de rellenos produjo cambios en las temperaturas de descomposición y en la cantidad residual de las muestras. Se observa que la temperatura de máxima pérdida de masa para FKM-Bi₂O₃ 40 phr es similar al FKM, de 475 °C, lo que indica que la presencia de óxido de bismuto (III) no afecta las propiedades térmicas (Figura 26).

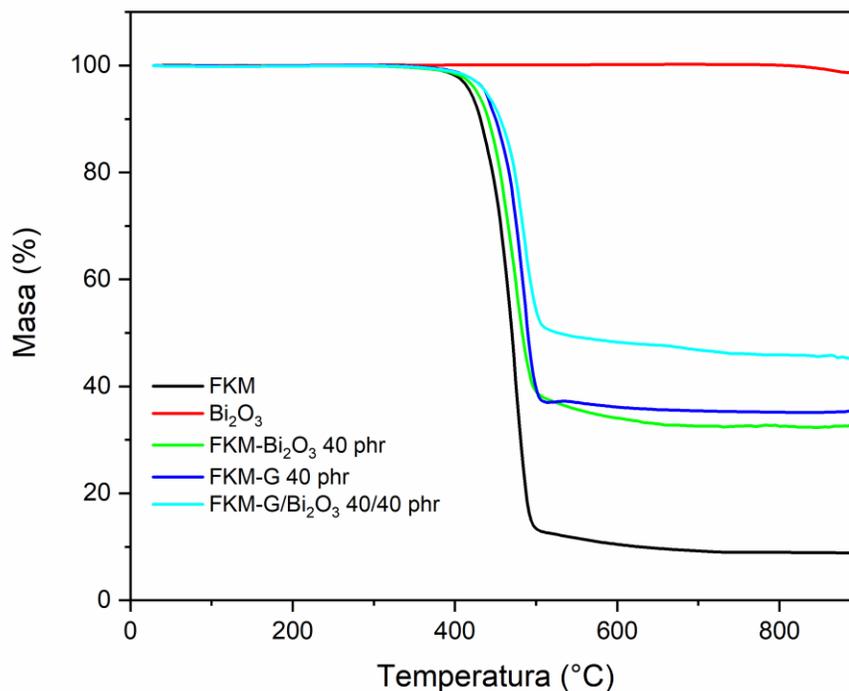


Figura 25. Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Por el contrario, las temperaturas máximas de degradación de FKM-G 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 presentan un aumento debido a la adicción de grafito en 9 °C y 13 °C, respectivamente. Este hecho indica una mejora en la estabilidad térmica del polímero en presencia de materiales grafiticos. Es factible proponer que las características laminares y la elevada concentración de este relleno impiden el libre movimiento de las cadenas de FKM, inhibiendo la degradación y formación de especies que promueven la ruptura de enlace ^(77,78). Las características que los materiales grafiticos le otorgan a los compósitos serán estudiadas por técnicas SEM (Figura 31.b). Conjuntamente, se ha evidenciado que el uso de materiales de carbono, como los MWCNT y en rGO, aumentan la estabilidad térmica de sistemas con fluoropolímeros. Esto es atribuido a la capacidad de eliminar radicales formados por el proceso de degradación dado el sistema conjugado π que presentan, al igual que el grafito ⁽⁷⁷⁾.

El aumento de la masa residual en los nanocompuestos con grafito (G) se atribuye al hecho de que este material inhibe la degradación al prevenir la formación de materiales volátiles, dada las justificaciones anteriores, generando un requerimiento energético superior y la presencia del oxígeno para activar el proceso de degradación ⁽⁷⁹⁾.

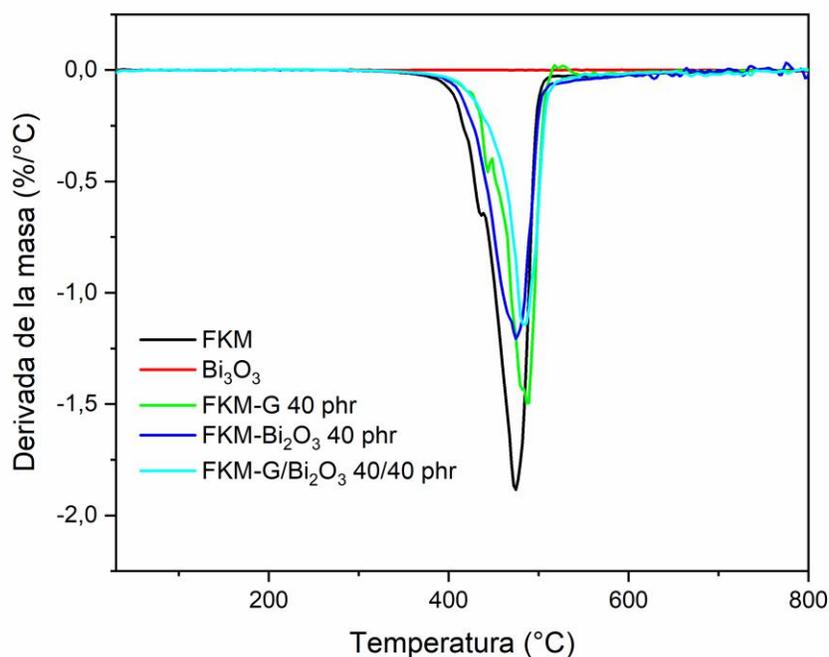


Figura 26. Primera derivada del análisis termogravimétrico de muestras FKM y nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.

Por último, los nanocompuestos de FKM-G 40 phr y FKM- Bi_2O_3 40 phr presentaron porcentajes de masa residual semejantes, siendo el FKM-G 40 phr y FKM- Bi_2O_3 40 phr de 35,9% y 32,7%, respectivamente. Sobre los 500 °C se produjo una estabilización térmica para el nanocompuesto híbrido de FKM-G/ Bi_2O_3 40/40, donde se observó una leve disminución de la masa residual, obteniéndose un 45,2% al final del proceso (Tabla 13).

Tabla 13. Parámetros termogravimétricos de compósitos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Muestra	Temperatura de pérdida del 10% de masa (°C)	Temperatura de pérdida del 50% de masa (°C)	Temperatura máxima de degradación (°C)	Masa residual (%)
FKM	430,9	470,3	474,8	8,8
Bi₂O₃	-----	-----	858,7	98,4
FKM-G	450,6	489,1	487,9	35,9
40 phr				
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	441,1	482,9	475,1	32,7
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	455,5	525,1	483,9	45,2

4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El estudio de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los materiales se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En la Tabla 14 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea, siendo el valor correspondiente al punto de la transición en este estudio.

Tabla 14. Valores de T_g de FKM y nanocompuestos de FKM con concentraciones de rellenos de 10 phr y 40 phr.

Muestra	T_g ($^\circ\text{C}$)		
	T_g (onset)	T_g (midpoint)	T_g (endset)
FKM	-21,3	-17,2	-13,6
FKM-G 5 10 phr	-24,0	-17,5	-10,0
FKM-G 15 10 phr	-22,1	-17,0	-11,9
FKM-G 10 phr	-24,1	-17,1	-10,0
FKM-G 40 phr	-20,5	-17,2	-15,0
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	-20,5	-16,5	-13,1
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	-22,6	-18,9	-15,3

La Figura 27 muestra las curvas de DSC de FKM y los nanocompuestos con rellenos de 10 phr. Para el fluoroelastómero, se observa que una temperatura de transición vítrea de $-17,2\text{ }^\circ\text{C}$, estando en los rangos para un FKM entrecruzado según datos bibliográficos disponibles ⁽⁷²⁾. En general, los nanocompuestos con rellenos de grafeno y grafito a estas concentraciones no producen cambios significativos en la T_g del elastómero, como se muestra en la Tabla 14. En estas condiciones los rellenos no transfieren su rigidez al material, manteniendo las propiedades del elastómero.

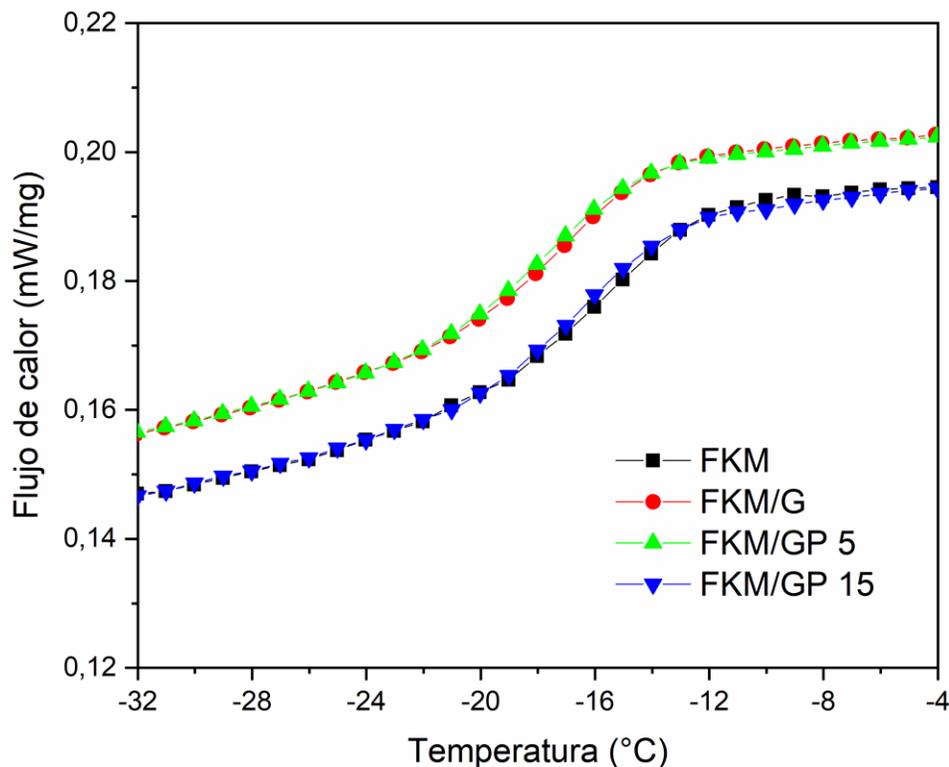


Figura 27. DSC de FKM y compósitos de FKM con rellenos de grafito (G), GP 5 μm y GP 15 μm al 10 phr.

Las curvas DSC de los compósitos con rellenos de 40 phr se muestra en la Figura 25. El valor de Tg de los nanocompositos se muestra en la Tabla 14, donde es apreciable una mejora debido a la mejora de los rellenos y a las concentraciones empleadas. El valor de Tg del compuesto que contenía 40 phr de grafito (G) mostró prácticamente el mismo valor del fluoroelastómero prístino (-17,0 °C). La dispersión homogénea de grafito en la matriz polimérica de FKM no produce una mejora significativa en las interacciones del relleno, al igual para el nanocompósito de FKM-Bi₂O₃ 40 phr que presenta un valor de Tg comparable. Finalmente, el uso del grafito y óxido de bismuto (III) como cargas a 40 phr disminuye la Tg a -18,9 °C, lo que podría entenderse como un aumento de la movilidad de las cadenas, así como el cambio en el régimen de transporte de calor inducido por la presencia de diferentes materiales en el compósito.

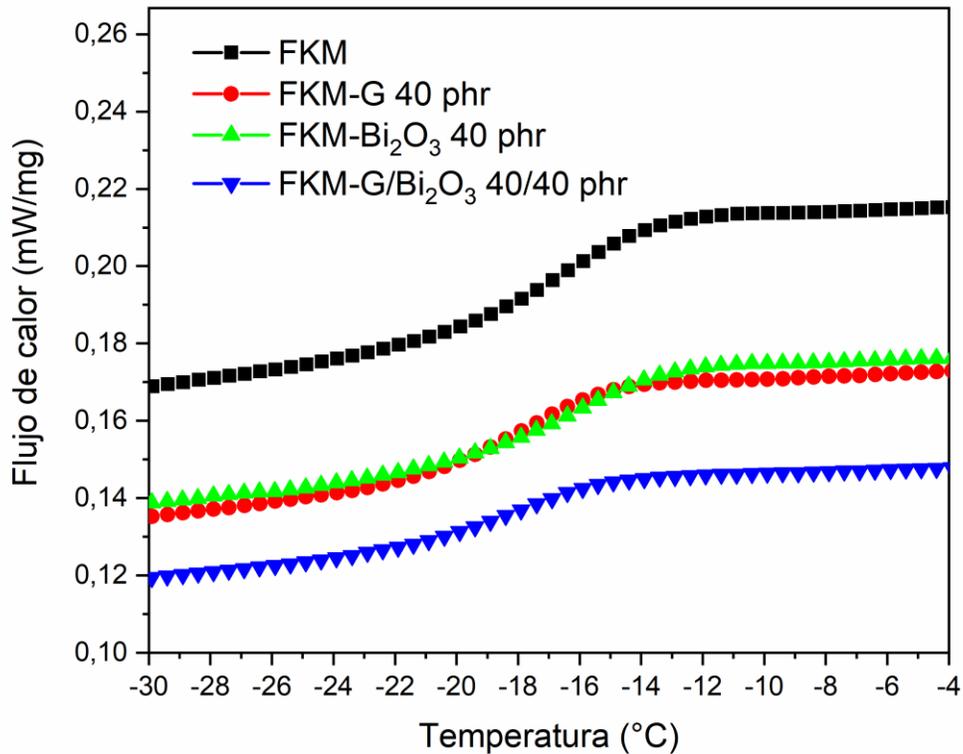


Figura 28. Termogramas DSC de nanocompuestos de FKM con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/ Bi₂O₃ a 40/40 phr.

Un punto por destacar es la comparación entre los valores de temperaturas de transición vítrea obtenidas por análisis de mecánico dinámico (DMA) y por calorimetría diferencia de barrido (DSC). En el primer análisis se obtiene este valor a partir de las propiedades mecánicas de los materiales, donde se aplica una tensión sinusoidal para medir la deformación en las muestras en función de la frecuencia y temperatura. Esto permite determinar un módulo complejo, el cual varía dependiendo de la temperatura del compuesto analizado ⁽⁷³⁾. De este modo se puede obtener la Tg de las muestras empleando un ensayo de propiedades mecánicas.

El análisis por el método calorimétrico mide la diferencia en el flujo de calor, es decir diferencias energéticas, entre la muestra estudiada y una referencia. El flujo de calor se relaciona con la variación de la entalpía (dH/dt), la capacidad calorífica específica (C_p) y una respuesta cinética de la muestra, siendo el flujo la suma de estos factores ⁽⁷⁴⁾. Por lo cual, la diferencia obtenida en los valores de Tg por las técnicas anteriores es explicada por las distintas propiedades que son estudiadas en cada uno de estos análisis.

4.3 Conductividad térmica de nanocompuestos de FKM

Los estudios sobre conductividad térmica se llevaron a cabo en los nanocompuestos de FKM con rellenos de 40 phr. En el Tabla 15 se muestran los valores de conductividad, en W/mK, para temperaturas de 15°C, 25°C, 50°C y 75°C.

Tabla 15. Valores de conductividad térmica para FKM y nanocompuestos de FKM en el rango entre 15 °C a 75 °C.

Muestras	Conductividad térmica (W/mK)			
	T°C			
	15	25	50	75
FKM	0,1366	0,1354	0,1325	0,1304
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	0,1549	0,1534	0,1498	0,1471
FKM-G 40 phr	0,2558	0,2569	0,2541	0,2499
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	0,3132	0,3153	0,3132	0,3082

El rango de temperaturas estudiado es típico para estudios en materiales poliméricos. La conductividad térmica en este rango es relativamente estable y representa las condiciones de uso cotidiano ^(80,81). Se observó que el valor promedio para el elastómero de FKM es de 0,1337 W/mK, manteniéndose estable en este rango de temperatura. Este valor es bajo en conductividad térmica comparado con otros materiales conductores pero típico para fluoroelastómeros basados en difluoro de vinilideno, los cuales varían entre 0,1 and 0,3 W/mK, lo que indica una baja capacidad de disipación para estos materiales ⁽⁸²⁾.

En los estudios de los compósitos con rellenos de grafito y óxido de bismuto(III), ambos a concentración de 40 phr, se observó una tendencia al incremento de la conductividad térmica (Figura 29). En general los valores de conductividad no variaron con el aumento de la temperatura, manteniendo dentro de un rango para cada compósito. El nanocompósito FKM-Bi₂O₃ 40 phr promedió un valor de 0.1513 W/mK, siendo un aumento de solo 11,6% respecto a FKM. El óxido de bismuto(III) no muestra ser un buen conductor térmico debido a su baja conductividad de ~ 2 W/mK para su polimorfo α , en comparación a otros materiales como el óxido de aluminio(III) que tiene una conductividad térmica de alrededor de 30 W/mK o el óxido de berilio (BeO) que alcanzan hasta 300 W/mK ^(83,84,87).

En contraste, los nanocompósitos de FKM-G 40 phr y FKM-G/ Bi₂O₃ 40/40 phr mostraron aumentos promedios de un 47,4% (0,2552 W/mK) y 57,2% (0,3125 W/mK) respecto al polímero. Este incremento se atribuye a la capacidad de disipación de las láminas gráficas ⁽⁸⁵⁾. No obstante, los valores máximos obtenidos son bajos si se compara con nanocompósitos con rellenos gráficas de menor concentración, como cauchos de silicona ⁽⁸⁶⁾. Esto se atribuyó a las redes conductoras creadas por el contacto entre las capas de grafito no fueron eficientes por baja distribución de estas, dado que se utilizó el método de mezclado por dos rodillos el cual no produce mayor dispersión de los rellenos en comparación a métodos de dispersión en solución.

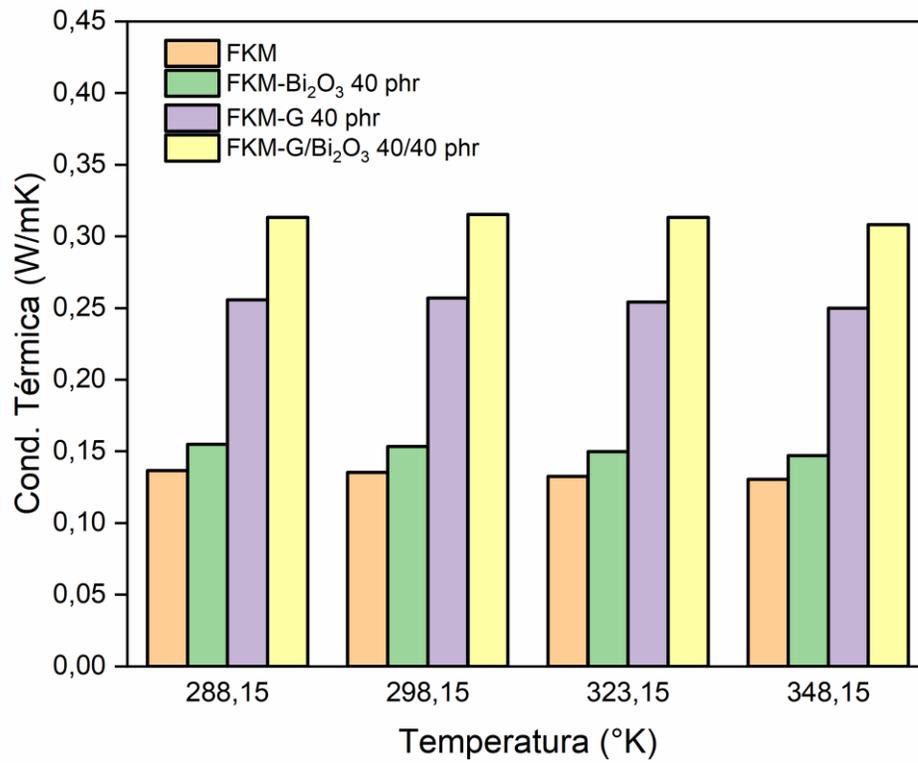


Figura 29. Conductividad eléctrica (W/mK) para FKM y nanocompuestos de FKM a 40 phr en el rango de temperaturas entre 15°C y 75 °C.

5. Resistencia al hinchamiento por solventes de los nanocompuestos de FKM

Mediante la exposición a diferentes reactivos, como ácidos bases y solventes orgánicos, se determinó la resistencia al hinchamiento de los materiales de FKM y los compósitos de FKM-G 40 phr, FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr a la hinchazón. El procedimiento permitió ver los efectos de los reactivos en estos materiales durante 168 horas de exposición del material (Norma ASTM D543-14). Para este estudio se emplearon compósitos ácidos y básicos a concentraciones elevadas, siendo elegidos el ácido clorhídrico 37% y el hidróxido de sodio al 10%. Conjuntamente, se estudió el efecto de solventes comunes sobre el comportamiento de hinchamiento de las muestras. En específico se empleó solventes de carácter aromático (tolueno), alifático (hexano) y cetónico (acetona).

La Tabla 15 y Figura 30 muestran los resultados de los cambios de volumen (%) y peso (%) después de una inmersión prolongada de los nanocompuestos en los diferentes reactivos. La característica estudiada en este análisis es en la diferencia entre el material antes y después de ser expuestos a estos reactivos, determinando los cambios producidos en su masa y su volumen. La resistencia química del FKM al ácido clorhídrico, al tolueno y al hexano es satisfactoria, al hidróxido de sodio es regular y a la acetona es insatisfactoria ⁽⁷⁵⁾. Se puede observar que los nanocompuestos con rellenos de grafito presentan un bajo cambio de volumen en presencia de tolueno y hexano, lo que significa un mejor comportamiento en estos solventes. Esto se puede atribuir a las interacciones que tienen lugar entre el relleno y las matrices de FKM. En cuanto a los valores que presenta el nanocompuesto de FKM-Bi₂O₃ 40 phr en diferentes disolventes, se mejoró su comportamiento frente al hexano. Un comportamiento similar se registró también para el nanocompuesto de FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr.

Tabla 15. Cambios en peso (Δm) y volumen (ΔV) de FKM y nanocompuestos de FKM después de la inmersión en diferentes solventes.

Muestra	HCl		NaOH		Tolueno		Hexano		Acetona	
	(37%)		(10%)							
	ΔV	Δm	ΔV	Δm	ΔV	Δm	ΔV	Δm	ΔV	Δm
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
FKM	-0,27 ± 0,13	0,88 ± 0,22	3,52 ± 0,22	0,05 ± 0,01	7,31 ± 1,08	4,66 ± 0,31	5,02 ± 0,10	0,09 ± 0,02	9,65 ± 1,05	6,42 ± 0,16
FKM-Bi₂O₃ 40 phr	5,55 ± 0,21	0,98 ± 0,23	-0,85 ± 0,10	0,01 ± 5x10 ⁻³	11,56 ± 1,54	3,55 ± 0,39	0,95 ± 0,34	0,03 ±0,01	10,59 ± 1,13	5,39 ± 0,16
FKM-G 40 phr	5,78 ± 1,14	0,53 ± 0,15	6,46 ± 0,16	0,03 ± 0,01	5,53 ± 1,27	3,81 ± 0,52	2,52 ± 0,25	0,05 ± 0,02	21,23 ± 1,97	6,29 ± 0,16
FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr	3,55 ± 1,32	0,60 ± 0,28	0,63 ± 0,08	0,02 ± 2x10 ⁻³	2,20 ± 0,50	1,67 ±0,27	1,38 ± 0,34	0,03 ± 0,01	13,65 ±1,68	6,46 ± 0,20

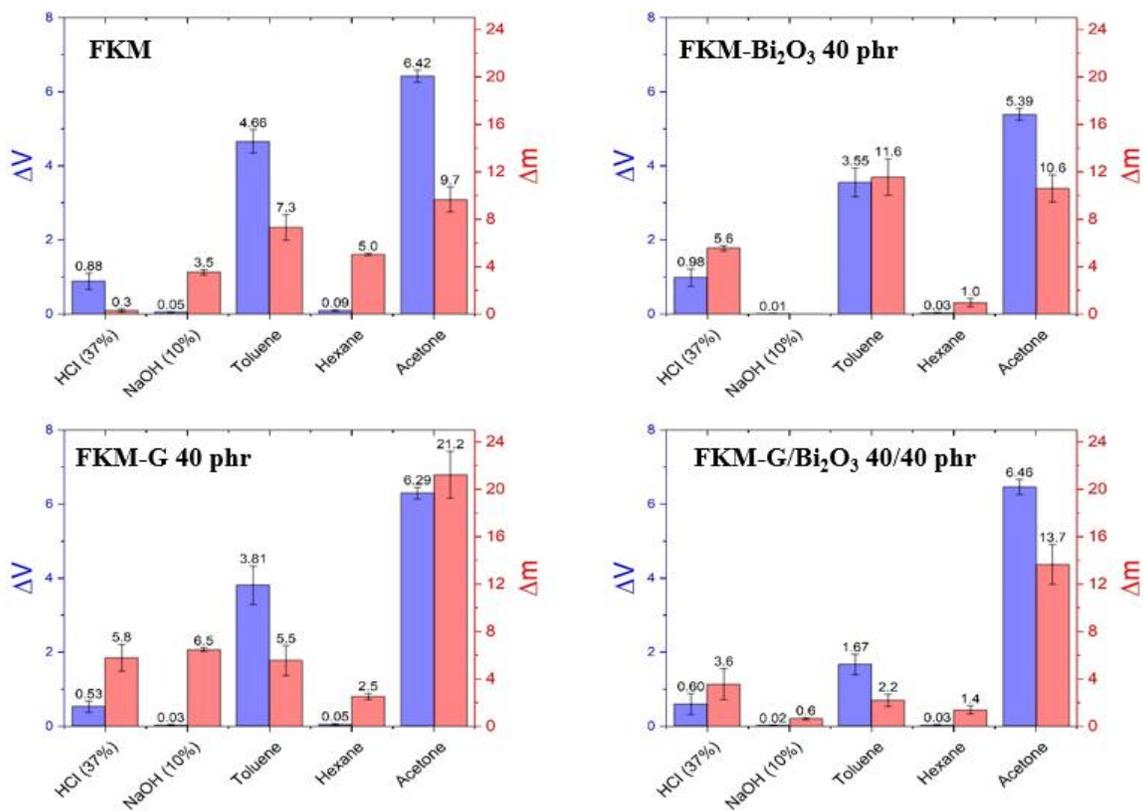


Figura 30. Graficas de cambio en peso (Δm) y volumen (ΔV) de FKM y nanocompósitos de FKM a 40 phr de rellenos.

6. Microscopia SEM de nanocompuestos de FKM

Las micrografías correspondientes a los nanocompuestos de FKM mostraron un evidente cambio en su morfología en comparación al FKM (Figura 31.a). Se observó que el fluoroelastómero sin relleno exhibe una superficie lisa, solo mostrando ciertas zonas con relieves correspondientes a la sección de fractura en el ensayo mecánico.

Del mismo modo, los análisis SEM de los nanocompuestos de FKM/G a 10 phr mostraron un marcado cambio estructural en comparación al FKM. En la Figura 31.b se observa una mayor presencia del relleno, atribuido a un efecto de aglomeración del relleno durante su dispersión en la matriz polimérica. Dicha aglomeración se atribuyó a las láminas gráficas apolares con la matriz polimérica de carácter polar.

Las micrografías de los nanocompuestos FKM/GP 5 μm (Figura 31.c) y FKM/GP 15 μm (Figura 31.d) mostraron una mejor dispersión del relleno y menor aglomeración en comparación al uso del grafito como relleno. Estas observaciones fueron interpretadas como una mejora en la adhesión interfacial matriz-relleno, dado que a medida que se reduce la cantidad de láminas de grafito apiladas del relleno, mejora su compatibilidad con la matriz polimérica. Lo anterior permitió justificar la mejora de las propiedades mecánicas dependiendo del tipo de relleno utilizado.

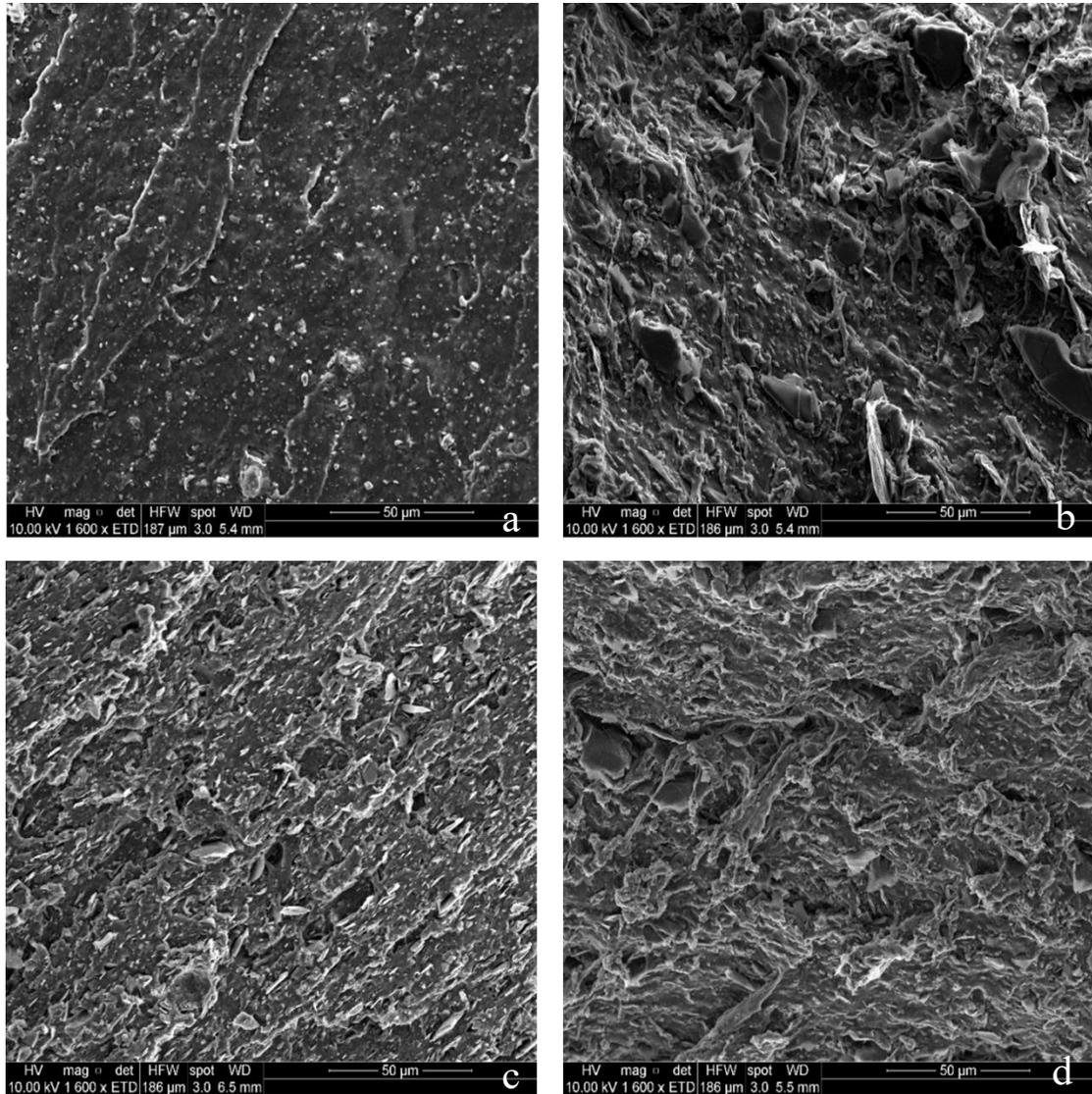


Figura 31. Micrografías SEM de FKM (a) y compósitos de FKM con rellenos de grafito b), GP 5 μm (c) y GP 15 μm (d) al 10 phr.

La Figura 32 presenta las micrografías de los nanocompósitos con rellenos de Bi_2O_3 a 40 phr, grafito (G) a 40 phr y la mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr. Se observó para los compósitos de FKM- Bi_2O_3 a 40 phr (Figura 32.a) y FKM-G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr (Figura 32.b) una distribución homogénea de las nanopartículas de óxido de bismutos (III) sin presentar aglomeraciones en la matriz elastomérica, incluso con la presencia de grafito en el nanocompósito con relleno híbrido. Los cambios estructurales más apreciables

fueron con la incorporación de grafito en el polímero, el cual mostró estructuras gráficas laminares en la matriz.

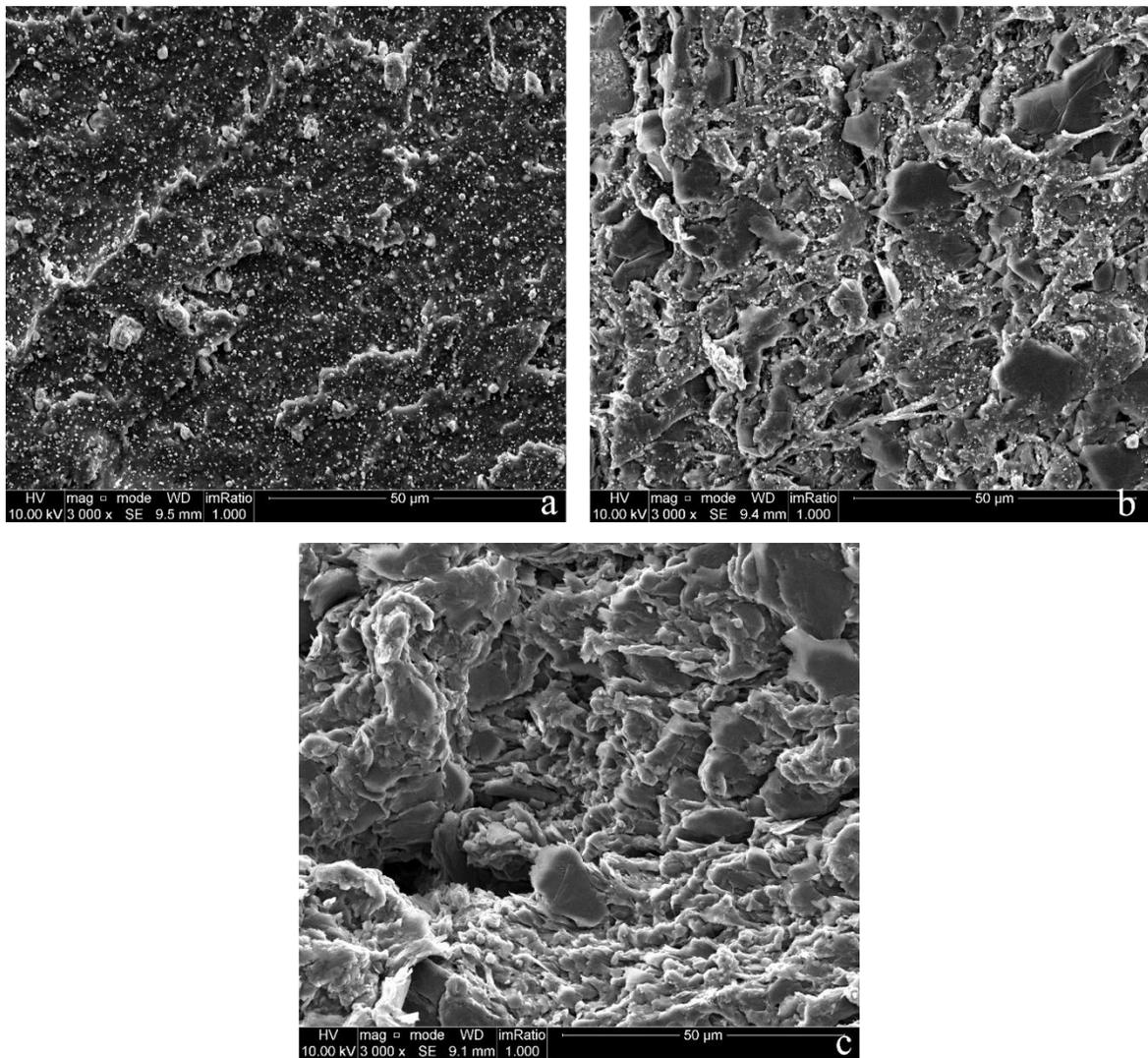


Figura 32. Micrografías SEM de nanocompuestos de FKM con rellenos de Bi_2O_3 a 40 phr (a), grafito (G) a 40 phr (b) y la mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr (c),

7. Atenuación de radiación de alta energía de los nanocompuestos

Se realizó la medición de atenuación de alta energía para el elastómero FKM y los nanocompuestos de FKM-G 40 phr, FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr. Para cada muestra se fijó la misma distancia entre la fuente radiactiva de ¹³⁷Cs y el detector de Ge hiperpuro. Se midió el número de cuentas sobre el fondo para el pico de 661 keV, característico de la desintegración de este radioisótopo por 10 minutos. Este número de cuentas fue corregido por tiempo muerto de detección. Para cada compuesto se utilizó muestras de espesores entre 0.5-30 mm, con lo cual se determinó el coeficiente de atenuación lineal (μ) de cada material (Figura 33).

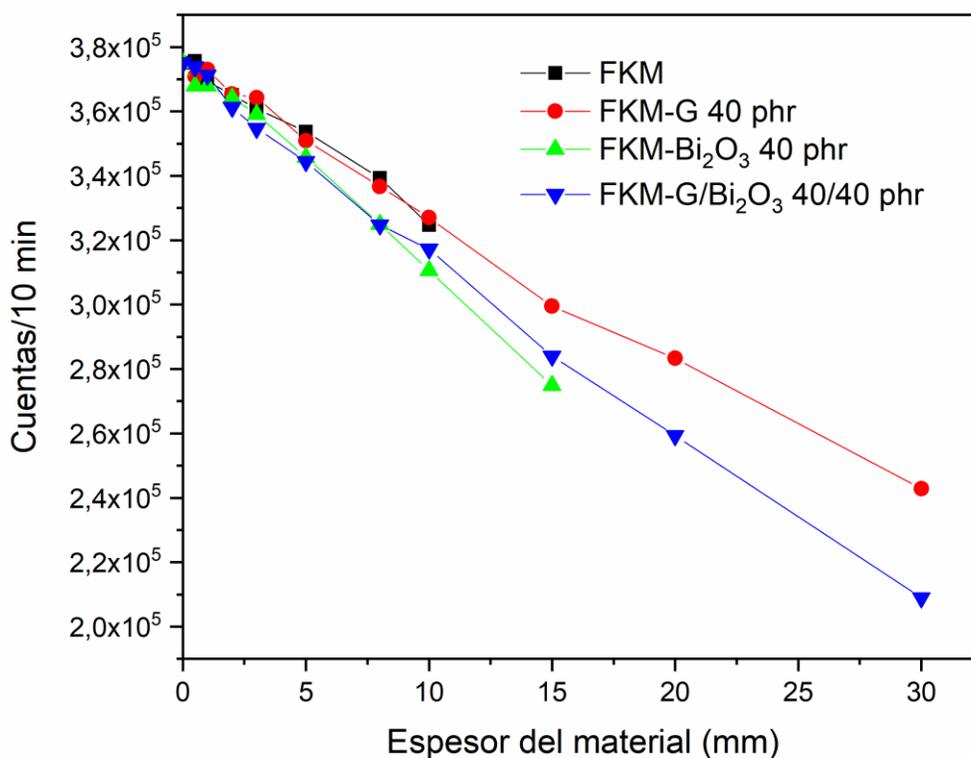


Figura 33. Cuentas/10 minutos vs espesor de muestras de FKM y compósitos con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi₂O₃ a 40 phr y mezcla de G/Bi₂O₃ a 40/40 phr para determinación de coeficiente de atenuación lineal (μ) a 661 keV.

Los nanocompósitos en general presentan mayores coeficientes de atenuación (μ) a la radiación de alta energía en comparación al FKM sin relleno (Tabla 16). Para el nanocompósito con grafito a 40 phr, se calculó un coeficiente de atenuación de $1,46 \times 10^{-3} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ que representa un aumento del 6,6% respecto al FKM sin relleno. En el caso de los compósitos que incorporan óxido de bismuto (III) como relleno se observó un incremento sustancial del coeficiente de atenuación. La muestra FKM-Bi₂O₃ a 40 phr presentó el mayor incremento del coeficiente de atenuación lineal, siendo de $2,02 \times 10^{-3} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$. Este valor corresponde a un aumento del 47,4% en reducción al paso de la radiación en comparación al FKM sin relleno. En cambio, el compósito con el relleno híbrido d G/Bi₂O₃ a 40/40 phr obtuvo un coeficiente de atenuación del $1,86 \times 10^{-3} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, atenuando la radiación en un 35,7% respecto al fluoroelastómero.

Se concluyó que la presencia del Bi₂O₃ a 40 phr en el compósito fue el factor determinante para obtener altos coeficientes de atenuación del material. Al comparar los compósito de FKM-Bi₂O₃ y el FKM-G a la misma concentración de relleno, se obtuvo que el primero presenta una mayor capacidad de absorción de radiación de alta energía en un 27,7%. Esto se atribuyó al elevado número atómico del bismuto ($Z=83$), capaz de absorber y/o dispersar fotones de alta energía emitido por ¹³⁷Cs (661 keV) a través del proceso de atenuación por efecto Compton. Este proceso ocurre para fotones de energía igual o superior a 500 keV, con una posible contribución de atenuación por medio del efecto fotoeléctrico (Figura 2). En cambio, la presencia de grafito a 40 phr por sí mismo no presentó una ventaja significativa en este proceso. No obstante, se observa que la presencia de este material mejora las propiedades térmicas y en específico las propiedades mecánicas de los compósitos, siendo un factor de estudio para ajustar las concentraciones a emplear para obtener un material balanceado entre las propiedades mencionadas.

Otros parámetros utilizados fueron el HVL (Half Value Layer) y el TVL (Tenth value Layer). El primero se define como el espesor de material necesario para atenuar la mitad de la radiación incidente, mientras que el segundo corresponde al espesor requerido para reducir la intensidad de la radiación en una décima parte ⁽⁶⁾. La Ecuación 12 y Ecuación

13 describen estos parámetros, que corresponden a los cocientes entre los logaritmos natural correspondiente con el coeficiente de atenuación lineal (μ).

$$\text{HVL} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} \quad (12)$$

$$\text{TVL} = \frac{\ln 10}{\mu} = \frac{2,303}{\mu} \quad (13)$$

La Tabla 16 y la Figura 34 registran los valores experimentales para cada muestra de compuesto y del fluoroelastómero irradiado a 661 keV. Las muestras que presentaron los menores espesores para HVL y TVL fueron FKM-Bi₂O₃ a 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ a 40/40 phr. Para HVL los valores de espesores fueron $3,43 \pm 0,01$ cm y $3,73 \pm 0,01$ cm, mientras que para TVL los espesores fueron de $11,39 \pm 0,01$ cm y $12,38 \pm 0,01$ cm, respectivamente. El cálculo de estos parámetros fueron un indicador más de que la presencia del óxido de bismuto (III) es el principal agente responsable de los procesos de atenuación para estos materiales compósitos a base de FKM.

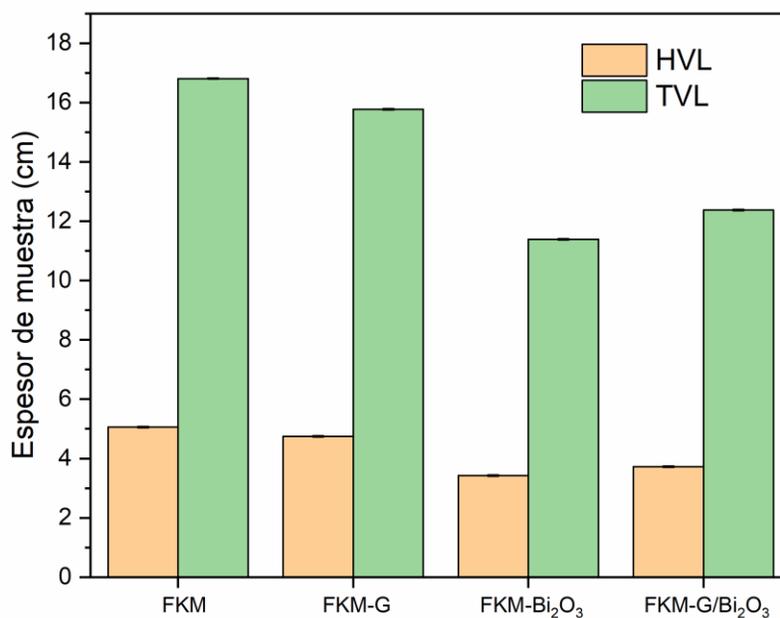


Figura 34. Comparación de HVL y TVL de FKM y compósitos FKM a 40 phr de diferentes rellenos.

El cálculo de los coeficientes de atenuación en masa (μ/ρ) se realizó mediante la determinación previa de las densidades de los compósitos preparados. Las densidades determinadas para FKM, FKM-G 40 phr, FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ a 40/40 phr fueron de 2,0 g cm⁻¹, 2,2 cm⁻¹, 2,5 cm⁻¹ y 2,3 cm⁻¹ respectivamente. Como se muestra en la Tabla 15, los valores de los μ -masa son correspondientes con la tendencia al aumento de la atenuación a la radiación de alta energía a medida que se utiliza óxido de bismuto (III), siendo los valores más altos obtenidos por las muestras de FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/Bi₂O₃ 40/40 phr. Respecto a estos valores de coeficientes de atenuación de masa para FKM/G son inferiores a la matriz prístina. Estas disminuciones pueden ser explicada por la mayor densidad registrada para FKM/G (+10%) en comparación con el valor de incremento en μ para FKM (6,6%). Otro hecho es que el aumento en μ -masa de ambos nanocompósitos que contienen óxido de bismuto (III) es comparable, con un 18,0% para FKM- Bi₂O₃ y 18,1% para FKM-G/Bi₂O₃, respectivamente.

Tabla 16. Coeficientes de atenuación lineal (μ), coeficiente de atenuación en masa (μ/ρ) HVL, TVL de FKM y nanocompósitos con rellenos de grafito (G) a 40 phr, Bi_2O_3 a 40 phr y mezcla de G/ Bi_2O_3 a 40/40 phr.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Coeficiente de atenuación lineal (μ) [cm^{-1}]	Coeficiente de atenuación en masa (μ/ρ) [cm^2/g]	HVL (cm)	TVL (cm)	Incremento μ (%)	Incremento μ -masa (%)
FKM	2,0	$0,137 \pm 0,001$	$0,069 \pm 0,001$	$5,06 \pm 0,01$	$16,81 \pm 0,01$		
FKM-G 40 phr	2,2	$0,146 \pm 0,001$	$0,066 \pm 0,001$	$4,75 \pm 0,01$	$15,77 \pm 0,01$	6,6	-3,2
FKM- Bi_2O_3 40 phr	2,5	$0,202 \pm 0,001$	$0,081 \pm 0,001$	$3,43 \pm 0,01$	$11,39 \pm 0,01$	47,4	18,0
FKM-G/ Bi_2O_3 40/40 phr	2,3	$0,186 \pm 0,001$	$0,081 \pm 0,001$	$3,73 \pm 0,01$	$12,38 \pm 0,01$	35,7	18,1

Para explicar los valores de coeficiente de atenuación en masa de los compósitos de FKM, se determinaron los porcentajes atómicos (%) y el valor ponderado de número atómico (\bar{Z}_c) de los diferentes elementos presentes en los compósitos considerando la formulación de los compósitos en base a FKM (Tabla 1). Para ello, se emplea la contribución de cada elemento presente en las muestras, según la Ecuación 14 y Ecuación 15.

$$\text{Porcentaje atómico (\%)} = \frac{N_i}{N} \times 10 \quad (14)$$

$$\text{Valor ponderado } \bar{Z}_c = \sum \left(Z_i \frac{N_i}{N} \right) \quad (15)$$

Donde Z_i y N_i son el número atómico y el número de átomos de cada elemento, y N corresponde al número total de átomos. En la Tabla 17 se aprecia los valores calculados para los compósitos de FKM con rellenos de grafito y óxido de bismuto (III) a 40 phr. Para elementos cuya composición no supera el 0,01%, como el contenido en Fosforo (P) y Cloro (Cl), se consideraron despreciables para los cálculos.

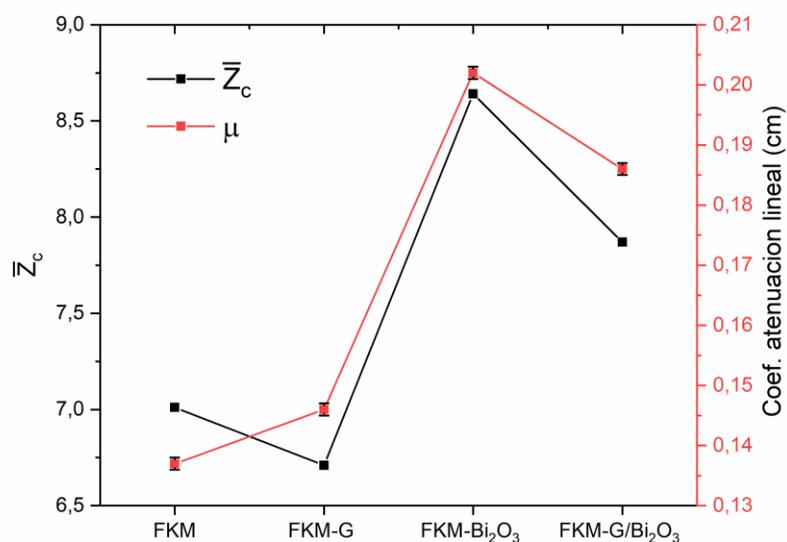


Figura 35. Comparación entre \bar{Z}_c y μ de FKM y compósitos FKM a 40 phr de diferentes rellenos.

Al analizar el valor ponderado del número atómico, es posible relacionar los coeficientes de atenuación lineal y de masa con el número de protones presentes en los núcleos pertenecientes a los compósitos. Los valores de \bar{Z}_c de los compósitos que contienen óxido de bismuto (III), es decir, FKM-Bi₂O₃ 40 phr y FKM-G/ Bi₂O₃ 40/40 phr aumentan un 12,3% y un 23,3% respectivamente, en comparación con el valor de FKM (Tabla 17). Además, la disminución registrada en el \bar{Z}_c para FKM-G 40 phr sigue la tendencia observada para su coeficiente de atenuación de masa. La Figura 35 muestra la comparación entre \bar{Z}_c y el coeficiente de atenuación lineal (μ) de lo compósitos a 40 phr, donde se aprecia gráficamente la tendencia mencionada.

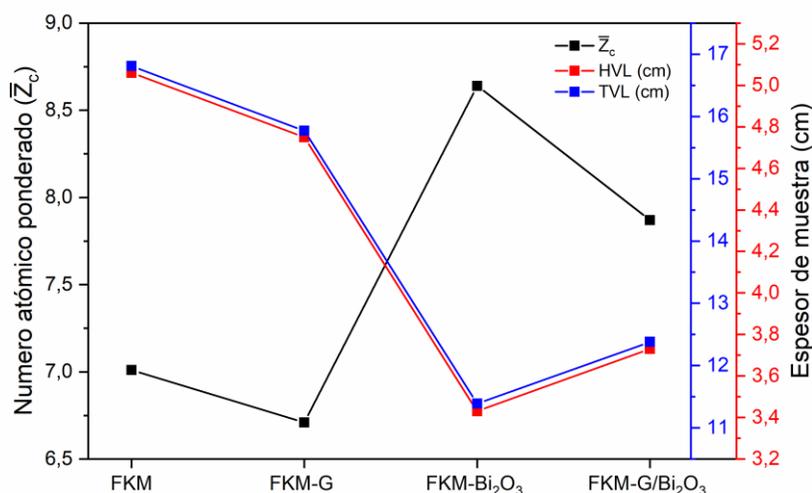


Figura 36. Comparación de HVL, TVL y \bar{Z}_c de FKM y compósitos FKM.

Así mismo, se puede obtener una relación con los valores de HVL y TVL calculados. En la Figura 36 se compara estos valores con el número atómico ponderado de los compósitos al 40 phr (Tabla 17). Al igual que con el coeficiente de atenuación lineal (μ), los valores de capa media y decima se ven afectados, por la presencia del óxido de bismuto(III) en el compósito, demostrando la contribución de este relleno en la atenuación a la radiación de alta energía para estos sistemas.

Tabla 17. Porcentaje atómico y valor ponderado de número atómico (\bar{Z}_c) para compósitos de FKM con rellenos de grafito y óxido de bismuto(III) a 40 phr.

Elemento	Z	Porcentaje atómico (%)			
		FKM	FKM-G 40 phr	FKM-Bi ₂ O ₃ 40 phr	FKM-G/Bi ₂ O ₃ 40/40 phr
H	1	16,0	11,2	15,2	10,8
C	6	27,2	49,1	25,7	47,2
O	8	3,2	2,2	6,2	4,4
F	9	51,6	36,1	48,9	34,7
Mg	12	1,0	0,7	0,9	0,6
Ca	20	1,0	0,7	1,0	0,7
Bi	83	0,0	0,0	2,1	1,5
\bar{Z}_c		7,0	6,7	8,6	7,9
\bar{Z}_c variación (%)			-4,28	23,3	12,3

En lo que respecta a los compósitos de FKM-G, FKM-GP 5 y FKM-GP 15 a 10 phr estos no fueron tratados en el estudio de atenuación contra la radiación de alta energía. Como se ha concluido, el principal factor que influye en el aumento del coeficiente de atenuación lineal en estos sistemas es la presencia del óxido de bismuto (III). Los sistemas con rellenos de grafenos y grafito a 10 phr por sí mismos no producirán un incremento significativo en sus coeficientes de atenuación. Lo anterior se demuestra al estudiar el compósito FKM-G 40 phr, el cual solo produjo un incremento en el μ de un 6,6% a una elevada concentración.

VI. CONCLUSIONES

La dispersión de rellenos de origen grafitico, grafeno y nanoplaquetas de grafeno, y nanopartículas de óxido de bismuto(III) en una de matriz de fluoroelastómero (FKM) permitió la elaboración de compósitos polímeros con propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y de atenuación a la radiación mejoradas respecto a la matriz.

El uso de rellenos grafiticos, tanto grafito como nanoplaquetas de grafenos, permitió preparar nanocompósitos con elevados módulos elásticos, alta estabilidad térmica, propiedades de resistencia al hinchamiento por solventes incrementada y elevadas conductividades térmicas y eléctricas en comparación al FKM sin relleno. Esto se atribuye a las características estructurales laminares y las elevadas propiedades de conductividad que poseen estos rellenos.

Respecto a las propiedades de atenuación de radiación de alta energía, en específico a 662 keV, se determinó un incremento en los coeficientes de atenuación, lineal y de masa, de los nanocompósitos en comparación al FKM sin relleno. El factor principal de la atenuación es la presencia de óxido de bismuto(III) en la matriz de FKM, obtenido un incremento del 47,4% para FKM-Bi₂O₃ 40 phr en su coeficiente de atenuación lineal (μ) y un aumento del 18% en los valores de coeficiente de atenuación en masa (μ/ρ) para los nanocompósitos de FKM-Bi₂O₃ y FKM-G/Bi₂O₃. En contraste, se determinó que uso de materiales grafiticos, tanto grafito como nanoplaquetas de grafenos, no influyen en la atenuación de radiación en el rango de energía estudiado.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- 1- Nambiar, Shruti; YEOW, John TW, Polymer-composite materials for radiation protection, ACS applied materials & interfaces, 2012, vol, 4, no 11, p, 5717-5726.
- 2- KHANNA, Vinod Kumar. Radiation effects on electronics. Extreme-Temperature and Harsh-Environment Electronics Physics, Technology and Applications; IOP Publishing: Bristol, UK, 2017, p. 14-18.
- 3- Radioactivity. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Nuclear/radact.html>.
- 4- Choppin, G.; Liljenzin, J.-O.;Rydberg, J.;Ekberg, C., Chapter 18 - Uses of Radioactive Tracers, In Radiochemistry and Nuclear Chemistry (4th Edition), Choppin, G.;Liljenzin, J.-O.;Rydberg, J.;Ekberg, C., Eds, Academic Press: Oxford, 2013; pp 545-593.
- 5- Seibert, j, Anthony; Boone, John M, X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists, Part 2: X-ray interactions and image formation, Journal of nuclear medicine technology, 2005, vol, 33, no 1, p, 3-18.
- 6- Biswas, Ripan, et al, Calculation of gamma-ray attenuation parameters for locally developed shielding material: Polyboron, journal of radiation research and applied sciences, 2016, vol, 9, no 1, p, 26-34.
- 7- Ranieri, N., Chapter 2 - Elastomers in extreme environments applications, In High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons, Valentini, L.;Lopez Manchado, M, A., Eds, Elsevier:Amsterdam, 2020; pp 15-41.
- 8- Moore, A, L., Chapter 1 - Fundamentals, In Fluoroelastomers Handbook, Moore, A, L., Ed, William Andrew Publishing: Norwich, 2006; pp 3-12.
- 9- Mistri, E, A.; Ghosh, A.; Banerjee, S., Chapter 6 - Fluorosilicones and Other Fluoropolymers: Synthesis, Properties, and Applications, In Handbook of Specialty Fluorinated Polymers, Banerjee, S., Ed, William Andrew Publishing: Norwich, 2015; pp 271-317.
- 10- Tolbert, B, M.; Lemmon, R, M., Radiation Decomposition of Pure Organic Compounds, Radiation Research 1955, 3 (1), 52-67.
- 11- Forsythe, J, S.; Hill, D, J, T., The radiation chemistry of fluoropolymers, Progress in Polymer Science 2000, 25 (1), 101-136.

- 12- Florin, R, E.; Wall, L, A., Gamma Irradiation of Fluorocarbon Polymers, Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry 1961, 65A (4), 375-387.
- 13- Liu, Y.; Zhou, C.; Feng, S., Effects of γ -ray radiation on the properties of fluorosilicone rubber, Materials Letters 2012, 78, 110-112.
- 14- Aguilar-Bolados, H.; Yazdani-Pedram, M.; Verdejo, R., Chapter 7 - Thermal, electrical, and sensing properties of rubber nanocomposites, In High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nanocarbons, Valentini, L.; Lopez Manchado, M, A., Eds, Elsevier: Amsterdam, 2020; pp 149-175.
- 15- Bolotin, K, I.; Sikes, K, J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H, L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Communications 2008, 146 (9), 351-355.
- 16- Bianco, A.; Cheng, H,-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R, H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C, R.; Tascon, J, M, D.; Zhang, J., All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, Carbon 2013, 65, 1-6.
- 17- Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S, I.; Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science 2011, 56 (8), 1178-1271.
- 18- Yadav, D.; Trushin, M.; Pauly, F., Photocarrier thermalization bottleneck in graphene, Physical Review B 2019, 99 (15), 155410.
- 19- Ma, Q.; Andersen, T, I.; Nair, N, L.; Gabor, N, M.; Massicotte, M.; Lui, Chun H.; Young, A, F.; Fang, W.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kong, J.; Gedik, N.; Koppens, F, H, L.; Jarillo-Herrero, P., Tuning ultrafast electron thermalization pathways in a van der Waals heterostructure, Nature Physics 2016, 12 (5), 455-459.
- 20- Chen, Y.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zhou, H.; Zhu, H., Highly efficient hot electron harvesting from graphene before electron-hole thermalization, Science Advances 2019, 5 (11), eaax9958,
- 21- Novoselov, K, S.; Geim, A, K, M., S, V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S, V.; Grigorieva, I, V.; Firsov, A, A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 2004, 306 (5696), 666-669.

- 22- Brodie, B, C., On the Atomic Weight of Graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1859, 149, 249-259.
- 23- Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1898, 31 (2), 1481-1487.
- 24- Hummers, W, S.;Offeman, R, E., Preparation of Graphitic Oxide, Journal of the American Chemical Society 1958, 80 (6), 1339-1339.
- 25- Marcano, D, C.;Kosynkin, D, V.;Berlin, J, M.;Sinitskii, A.;Sun, Z.;Slesarev, A.;Alemany, L, B.;Lu, W.;Tour, J, M., Improved Synthesis of Graphene Oxide, ACS Nano 2010, 4 (8), 4806-4814.
- 26- Aguilar-Bolados, H.;Brasero, J.;Lopez-Manchado, M, A.;Yazdani-Pedram, M., High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology, Composites Part B: Engineering 2014, 67, 449-454.
- 27- Kim, H.;Abdala, A, A.;Macosko, C, W., Graphene/Polymer Nanocomposites, Macromolecules 2010, 43 (16), 6515-6530.
- 28- Steurer, P.;Wissert, R.;Thomann, R.;Mülhaupt, R., Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide, Macromolecular Rapid Communications 2009, 30 (4-5), 316-327.
- 29- Verdejo, R.;Barroso-Bujans, F.;Rodriguez-Perez, M, A.;Antonio de Saja, J.;Lopez-Manchado, M, A., Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites, Journal of Materials Chemistry 2008, 18 (19), 2221-2226.
- 30- Liu, Wei; Speranza, Giorgio, Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties, ACS omega, 2021, vol, 6, no 9, p, 6195-6205.
- 31- Sahoo, N.;Li, L., Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composites for Aerospace Application, In Aerospace Materials Handbook, CRC Press: Boca Raton, 2012; pp 493-530.
- 32- Aguilar-Bolados, H.;Yazdani-Pedram, M.;Contreras-Cid, A.;López-Manchado, M, A.;May-Pat, A.;Avilés, F., Influence of the morphology of carbon nanostructures on the piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposites, Composites Part B: Engineering 2017, 109, 147-154.
- 33- Yoo, B, M.;Shin, H, J.;Yoon, H, W.;Park, H, B., Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers, Journal of Applied Polymer Science 2013, 131, 39628.

- 34- Verdejo, R.;Bernal, M, M.;Romasanta, L, J.;Lopez-Manchado, M, A., Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21 (10), 3301-3310.
- 35- Gonçalves, G.;Marques, P, A, A, P.;Barros-Timmons, A.;Bdkin, I.;Singh, M, K.;Emami, N.;Grácio, J,, Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler, *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20 (44), 9927-9934.
- 36- Bartlett, M, D.;Kazem, N.;Powell-Palm, M, J.;Huang, X.;Sun, W.;Malen, J, A.;Majidi, C,, High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2017, 114 (9), 2143.
- 37- Gao, W.;Guo, J.;Xiong, J.;Smith, A, T.;Sun, L,, Improving thermal, electrical and mechanical properties of fluoroelastomer/amino-functionalized multi-walled carbon nanotube composites by constructing dual crosslinking networks, *Composites Science and Technology* 2018, 162, 49-57.
- 38- Balandin, A, A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature Materials* 2011, 10 (8), 569-581.
- 39- Chen, S.;Wu, Q.;Mishra, C.;Kang, J.;Zhang, H.;Cho, K.;Cai, W.;Balandin, A, A.;Ruoff, R, S,, Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nature Materials* 2012, 11 (3), 203-207.
- 40- Chen, S.;Moore, A, L.;Cai, W.;Suk, J, W.;An, J.;Mishra, C.;Amos, C.;Magnuson, C, W.;Kang, J.;Shi, L.;Ruoff, R, S,, Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments, *ACS Nano*, 2011, 5 (1), 321-328.
- 41- Pop, E.;Varshney, V.;Roy, A, K., Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bulletin* 2012, 37 (12), 1273-1281.
- 42- G, Choppin, J,-O, Liljenzin, J, Rydberg, C, Ekberg, Chapter 8 - Radiation Effects on Matter, in: G, Choppin, J,-O, Liljenzin, J, Rydberg, C, Ekberg, Eds, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry* (4th Edition), Academic Press, Oxford, 2013, pp, 209-237.
- 43- PAPER 10 - A Summary of the Research Program on the Effect of Fluorocarbons on the Atmosphere: Sponsored by the Fluorocarbon Industry and Administered by the

- Manufacturing Chemists Association, In *The Ozone Layer*, Biswas, A, K., Ed, Pergamon: Oxford, 1979; pp 177-205.
- 44- Moni, Grace, et al, Flexible FKM/mRGO nanocomposites with excellent thermal, mechanical and electrical properties, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol, 13, no 1, p, 2142-2152.
- 45- Valentini, L.;Bittolo Bon, S.;Lopez-Manchado, M, A.;Verdejo, R.;Pappalardo, L.;Bolognini, A.;Alvino, A.;Borsini, S.;Berardo, A.;Pugno, N, M., Synergistic effect of graphene nanoplatelets and carbon black in multifunctional EPDM nanocomposites, *Composites Science and Technology* 2016, 128, 123-130.
- 46- Papageorgiou, D, G.;Kinloch, I, A.;Young, R, J., Graphene/elastomer nanocomposites, *Carbon* 2015, 95, 460-484.
- 47- Ghaleb, Z, A, A.;Jaafar, M.;Rashid, A, A., Chapter 3 - Fabrication Methods of Carbon-Based Rubber Nanocomposites and Their Applications, In *Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites*, Yaragalla, S.;Mishra, R, K.;Thomas, S.;Kalarikkal, N.;Maria, H, J., Eds, Elsevier: Amsterdam, 2019; pp 49-63.
- 48- Galimberti, M.;Agnelli, S.;Cipolletti, V., Chapter 11 - Hybrid filler systems in rubber nanocomposites, In *Progress in Rubber Nanocomposites*, Thomas, S.;Maria, H, J., Eds, Woodhead Publishing: Cambridge, 2017; pp 349-414.
- 49- Kim, S, J.;Kim, T, y.;Kang, B, H.;Lee, G,-H.;Ju, B,-K., Fabrication of graphene oxide/montmorillonite nanocomposite flexible thin films with improved gas-barrier properties, *RSC Advances* 2018, 8 (68), 39083-39089.
- 50- Ren, H.;Zhou, Y.;He, M.;Xu, R.;Ding, B.;Zhong, X.;Tong, Y.;Fan, L.;Cai, Z.;Shen, H.;Huang, Y., Enhanced mechanical properties of silica nanoparticle-covered cross-linking graphene oxide filled thermoplastic polyurethane composite, *New Journal of Chemistry* 2018, 42 (4), 3069-3077.
- 51- Hatel, R.;Goumri, M.;Ratier, B.;Baitoul, M., Graphene derivatives/Fe₃O₄/polymer nanocomposite films: Optical and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics* 2017, 193, 156-163.
- 52- Pavlenko, V, I.;Cherkashina, N, I.;Yastrebinsky, R, N., Synthesis and radiation shielding properties of polyimide/Bi₂O₃ composites, *Heliyon* 2019, 5 (5), e01703.

- 53- Tijani, S, A.;Al-Hadeethi, Y., The use of isophthalic-bismuth polymer composites as radiation shielding barriers in nuclear medicine, *Materials Research Express* 2019, 6 (5), 055323.
- 54- AbuAlRoos, N, J.;Baharul Amin, N, A.;Zainon, R., Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review, *Radiation Physics and Chemistry* 2019, 165, 108439.
- 55- Sayyed, M, I.;Kaky, K, M.;Şakar, E.;Akbaba, U.;Taki, M, M.;Agar, O., Gamma radiation shielding investigations for selected germanate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2019, 512, 33-40.
- 56- Sayyed, M, I.;Kaky, K, M.;Gaikwad, D, K.;Agar, O.;Gawai, U, P.;Baki, S, O., Physical, structural, optical and gamma radiation shielding properties of borate glasses containing heavy metals (Bi₂O₃/MoO₃), *Journal of Non-Crystalline Solids* 2019, 507, 30-37.
- 57- Ambika, M, R.;Nagaiah, N.;Suman, S, K., Role of bismuth oxide as a reinforcer on gamma shielding ability of unsaturated polyester based polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science* 2017, 134 (13), 44657.
- 58- Bergman, T, L.;Lavine, A, S.;Incropera, F, P.;DeWitt, D, P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley: New York, 2017.
- 59- Anisimova, N, I.;Bordovsky, G, A.;Bordovsky, V, A.;Seldayev, V, I, In *Electrical and thermal properties of Bi₂O₃, PbO and mixed oxides of Bi₂O₃-PbO system*, *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2004*,1, 141-142.
- 60- Wang, Q, L.;Pei, J, K.;Li, G.;He, X.;Niu, Y, H.; Li, G, X, Accelerated aging behaviors and mechanism of fluoroelastomer in lubricating oil medium, *Chinese J, Polym, Sci*, 2020, 38, 853–866.
- 61- Sindhu, S, "*α*-Bi₂O₃ photoanode in DSSC and study of the electrode–electrolyte interface," *RSC advances* 5,95 (2015): 78299-78305.
- 62- Karlicky, F., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M., & Zboril, R, (2013), Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives, *ACS nano*, 7(8), 6434-6464.

- 63- Kuan, C. F., Chiang, C. L., Lin, S. H., Huang, W. G., Hsieh, W. Y., & Shen, M. Y. (2018), Characterization and properties of graphene nanoplatelets/XNBR nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, 26(1), 59-68.
- 64- Banik, I., Bhowmick, A. K., Raghavan, S. V., Majali, A. B., & Tikku, V. K. (1999), Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber, *Polymer degradation and stability*, 63(3), 413-421.
- 65- Gerber, I. C., & Serp, P. (2019), A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts, *Chemical Reviews*, 120(2), 1250-1349.
- 66- Salazar-Pérez, A. J., Camacho-López, M. A., Morales-Luckie, R. A., Sánchez-Mendieta, V., Ureña-Núñez, F., & Arenas-Alatorre, J. (2005). Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies y vacío*, 18(3), 4-8.
- 67- Depablos-Rivera, O., Martinez, A., & Rodil, S. E. (2021). Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157245.
- 68- Betsch, R. J., & White, W. B. (1978). Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 34(5), 505-514.
- 69- Lin, C. W., Chien, C. H., Tan, J., Chao, Y. J., & Van Zee, J. W. (2011). Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment. *international journal of hydrogen energy*, 36(11), 6756-6767.
- 70- Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Thomas, S., & Grohens, Y. (2014). Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 749-780.
- 71- Lin, C. W., Chien, C. H., Tan, J., Chao, Y. J., & Van Zee, J. W. (2011). Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment. *international journal of hydrogen energy*, 36(11), 6756-6767.
- 72- Améduri B. The promising future of fluoropolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2020;221(8).

- 73- Ferry, John D. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons, 1980.
- 74- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental (Vol. 5, pp. 614-633). Madrid: McGraw-Hill.
- 75- IPEX, Chemical Resistance Guide Ethylene Propylene (EPDM) & Fluorocarbon (FKM), 2nd edition, 2020. <https://ipexna.com/wp-content/uploads/2022/08/chemical-guide-caen-ipex-epdm-fkm.pdf>.
- 76- Rondiya, S. R.; Jagt, R. A.; MacManus-Driscoll, J. L.; Walsh, A.; Hoye, R. L. Z. Self-Trapping in Bismuth-Based Semiconductors: Opportunities and Challenges from Optoelectronic Devices to Quantum Technologies. *Appl. Phys. Lett.* 2021, 119 (22).
- 77- Guan, Y.; Yang, R.; Huang, Y.; Yu, C.; Li, X.; Wei, D.; Xu, X. Multi-Walled Carbon Nanotubes Acting as Antioxidant for Fluorosilicone Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 156, 161–169.
- 78- Roy, R. E.; Indulekha, K.; Vijayalakshmi, K. P.; Bhuvaneswari, S.; Soumyamol, P. B.; Rajeev, R. S. Fluorosilicone Polymers with Tailored Mechanical, Acid Resistant and Adhesive Properties: Role of Ultrasonication and Functionally Active Single Walled Carbon Nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* 2019, 223, 523–534.
- 79- You, Y.; Zheng, A.; Wei, D.; Xu, X.; Guan, Y.; Chen, J. A Small Addition of Reduced Graphene Oxide to Protect Fluorosilicone Rubber from Thermal Oxidative Degradation. *Polym. Adv. Technol.* 2022, 33, 3718–3727.
- 80- Ujfalusi, Z., Pentek, A., Told, R., Schiffer, A., Nyitrai, M., & Maroti, P. Detailed thermal characterization of acrylonitrile butadiene styrene and polylactic acid based carbon composites used in additive manufacturing. *Polymers* **2020**, 12, 2960.
- 81- Molleti, S.; Van Reenen, D. Effect of Temperature on Long-Term Thermal Conductivity of Closed-Cell Insulation Materials. *Buildings* 2022, 12, 425.
- 82- Hu, B., Guo, H., Wang, Q., Zhang, W., Song, S., Li, X., ... & Li, B. Enhanced thermal conductivity by constructing 3D-networks in poly (vinylidene fluoride) composites via positively charged hexagonal boron nitride and silica coated carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137, 106038.

- 83- Zhang, G. Q., Tan, H., Qian, J. W., Deng, Z. F., Xu, G. Z., & Li, B. R. Effect of bismuth oxide on the thermal storage performance of carbonate/magnesium oxide composite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230, 111171.
- 84- Moore, A. L., Pettes, M. T., Zhou, F., & Shi, L. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(3).
- 85- Mokhena, T. C., Mochane, M. J., Sefadi, J. S., Motloung, S. V., & Andala, D. M. Thermal conductivity of graphite-based polymer composites. *Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies*, 2018, 181.
- 86- Mu Q, Feng S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. *Thermochimica Acta*. 2007; 462 (1-2):70-75.
- 87- Abdelmalik, A. A., & Sadiq, A. Thermal and electrical characterization of composite metal oxides particles from periwinkle shell for dielectric application. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(4), 373.
- 88- Dhahri, Ah, E. Dhahri, and E. K. Hlil. "Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline $\text{La}_{0.6} \text{Gd}_{0.1} \text{Sr}_{0.3} \text{Mn}_{0.75} \text{Si}_{0.25} \text{O}_3$." *Rsc Advances* 8.17 (2018): 9103-9111.
- 89- Samet, M., Levchenko, V., Boiteux, G., Seytre, G., Kallel, A., & Serghei, A. Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws. *The Journal of chemical physics*, 2015, 142(19).
- 90- Mariem Samet, Ali Kallel, Anatoli Serghei. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of composite materials: Scaling laws and applications. *Journal of Composite Materials*, 2022, 56 (20).
- 91- Ulus, H. The impact of seawater aging on basalt/graphene nanoplatelet-epoxy composites: performance evaluating by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and short beam shear (sbs) tests. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 2021, 412-419.
- 92- Pramoda, K. P., Hussain, H., Koh, H. M., Tan, H. R., & He, C. B. Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(19), 2010, 4262-4267.

93- Liu, Q., Zhou, X., Fan, X., Zhu, C., Yao, X., & Liu, Z. Mechanical and thermal properties of epoxy resin nanocomposites reinforced with graphene oxide. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(3), 2012, 251-256.