

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas



Desarrollo de nanocompósitos basados en PEI, grafeno y nanopartículas de Bi_2O_3 para su posible aplicación como materiales de blindaje frente a radiación gamma.

Memoria para optar al título profesional de Químico por:

Felipe Rodrigo Sandoval Penroz

Director de Memória: Dr. Santiago Maldonado Magnere

Profesor patrocinante: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago-Chile

2024

Abreviaciones

- **PEI** Poliéterimida
- **EM** Electromagnética
- **HVL** “half value layer”
- **TVL** “tenth value layer”
- **FAA** “Federal Aviation Administration” (EE.UU.)
- **npG** nanoplaquetas de grafeno
- **phr** “per hundred resin”, cantidad de relleno por cada centena de matriz
- **DCM** Diclorometano
- **CNT** nanotubos de carbono
- **GO** oxido de grafeno
- **rGO** oxido de grafeno reducido
- **FLG** grafeno de pocas capas

Índice

RESUMEN.....	8
PALABRAS CLAVES.....	8
SUMMARY.....	9
I. MARCO TEÓRICO.....	10
1.1 Radiación Ionizante.....	10
1.2 Interacción de la radiación γ con la materia.....	11
1.3 Efecto fotoeléctrico.....	12
1.4 Dispersión de Compton.....	12
1.5 Producción de pares.....	13
1.6 Atenuación de la radiación γ	13
1.7 Materiales poliméricos para protección contra radiación gamma.....	15
1.8 Nanocompuestos de polieterimida conteniendo nanoplaquetas de grafeno y/o óxido de Bismuto(III) como rellenos.....	16
1.8.1 Nanoplaquetas de Grafeno.....	16
1.8.2 Nanopartículas de óxido de bismuto (III).....	17
II HIPÓTESIS.....	19
III OBJETIVOS.....	19
1. Objetivo General.....	19
2. Objetivos Específicos.....	19
IV. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	20
1. Materiales y reactivos.....	20
2. Preparación de películas de PEI y de nanocompuestos de PEI.....	20
3. Preparación de películas de polieterimida.....	21
4. Preparación de películas de los nanocompuestos a base de pólieterimida.....	21
5. Técnicas de Caracterización.....	22
5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	22
5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	22
5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de electrones (EDS).....	22
5.4 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	23
5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	23
5.6 Conductividad eléctrica.....	23

La conductividad eléctrica de los nanocompositos fue medida en un espectroscopio dieléctrico Alpha-Novocontrol de alta resolución. Las muestras con colocadas en una celda dieléctrica entre dos electrodos paralelos de oro. La conductividad se obtiene por medicion directa.	23
5.7 Estudio de atenuación a la radiación gamma	23
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
1. Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR	23
2. Difracción de rayos-X (DRX).....	27
3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	32
4. Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS)	34
5. Análisis dinamo-mecánico (DMA).....	41
6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	45
7. Propiedades eléctricas de los nanocompósitos basados en PEI	46
8. Estudios de atenuación a la radiación gamma de nanocompósitos de PEI.....	48
VI. CONCLUSIONES	53
VII. REFERENCIAS.....	54
ANEXO	56

Índice de Figuras

Figura 1. Interacciones atenuantes de la radiación gamma con la materia ⁽⁶⁾	11
Figura 2. Esquema de emisión de radiación X o liberación de un electrón Auger por reordenamiento atómico tras la expulsión de un electrón de la capa interna ⁽⁷⁾	12
Figura 3. Esquema del efecto Compton. un fotón de energía E_γ incide con un electrón de valencia siendo dispersado con energía E_γ' en un ángulo θ , mientras que el electrón es desplazado con momento p y en un ángulo ϕ . Adaptado de Friendlander et al. ⁽²⁾	13
Figura 4. Sección eficaz para las interacciones electromagnéticas principales de Bismuto-83. Adaptado de NIST (2024) ⁽⁸⁾	14
Figura 5. Unidad repetitiva de la PEI, Ultem 1000.	15
Figura 6. Diferentes materiales de grafeno (17).	17
Figura 7. Espectro FTIR-ATR de poliéterimida (PEI).	24
Figura 8. Espectros FTIR-ATR de PEI y nanocompuestos de PEI con nanoplaquetas de grafeno.	25
Figura 9. Espectros FTIR-ATR de PEI y nanocompuestos conteniendo Bi_2O_3	26
Figura 10. Espectros FTIR-ATR del PEI y nanocompuestos con rellenos híbridos.	27
Figura 11. Difractogramas de PEI y de los nanocompuestos rellenos con nanoplaquetas de grafeno a diferentes concentraciones.	28
Figura 12. Difractogramas de los nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 a diferentes concentraciones.	29
Figura 13. Difractogramas de los nanocompuestos con rellenos híbridos a diferentes concentraciones de Bi_2O_3	30
Figura 14. Difractogramas de PEI, Bi_2O_3 , y los nanocompuestos. La pirámide invertida indica el pico característico del plano (002) del grafeno. Las pirámides no invertidas indican picos débiles correspondientes a Bi_2O_3	31
Figura 15. Imágenes SEM de muestra G-3 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).	32
Figura 16. Imágenes SEM de muestra B-10 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).	32
Figura 17. Imágenes SEM de muestra B-30 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).	33
Figura 18. Imágenes SEM de muestra H-10 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).	33
Figura 19. Imágenes SEM de muestra H-30 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).	34
Figura 20. Mapeo elemental de muestra G-3 mediante EDS.	35
Figura 21. Mapeo elemental de muestra B-30 mediante EDS.	36
Figura 22. Mapeo elemental de muestra H-10 mediante EDS.	38
Figura 23. Mapeo elemental de segunda muestra de H-10 mediante EDS.	39
Figura 24. Mapeo elemental de muestra H-30 mediante EDS.	40
Figura 25. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI y nanocompuestos con diferentes rellenos a 30 phr.	42
Figura 26. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI, y nanocompuestos rellenos con Bi_2O_3 a diferentes concentraciones.	43
Figura 27. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI y nanocompuestos híbridos a diferentes concentraciones.	44
Figura 28. Termogramas de DSC de poliéterimida y diferentes nanocompuestos.	45
Figura 29. Conductividad eléctrica de poliéterimida y de nanocompuestos.	48

Figura 30. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompósitos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno a diferentes concentraciones.....	49
Figura 31. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompósitos con rellenos de Bi ₂ O ₃ a diferentes concentraciones.	50
Figura 32. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompósitos con rellenos híbridos (H) a diferentes concentraciones.	51

Índice de Tablas

Tabla 1. Resistividad eléctrica (ρ) y conductividad térmica (κ) de Pb, Bi, PbO y Bi ₂ O ₃	18
Tabla 2. Composición de los nanocompósitos a base de poliéterimida.....	21
Tabla 3. Porcentaje atómico de elementos de las muestras analizadas por EDS.....	41
Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea determinados por análisis dinámico mecánico (DMA).	42
Tabla 5. Temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas mediante DSC.....	46
Tabla 6. Conductividad eléctrica de poliéterimida (PEI) y diferentes nanocompósitos.....	47
Tabla 7. Actividad y porcentaje de disminución de la actividad de los nanocompósitos....	52

*Dedicado a mi madre Verónica Penroz,
Quien, con su bondad y resiliencia
me dio la enseñanza más importante de mi vida
Como ser una buena persona*

RESUMEN

Desarrollo de nanocompuestos basados en PEI, grafeno y nanopartículas de Bi₂O₃ para su posible aplicación como materiales de protección frente a radiación gamma.

El desarrollo de nanocompuestos poliméricos ha permitido la obtención de materiales ligeros con mejores propiedades mecánicas, eléctricas y/o térmicas, permitiendo la preparación de materiales innovadores. En las áreas de trabajo donde los equipamientos y las personas estén expuestas a la radiación ionizante, existe la necesidad de usar materiales de protección como blindaje. El Plomo es el elemento ampliamente utilizado como blindaje contra la radiación de alta energía. Siendo el plomo un material tóxico, se hace necesario buscar alternativas de materiales de blindaje contra las radiaciones electromagnéticas que sean menos tóxicos y que sean tan eficientes como el plomo. La utilidad de estos materiales de blindaje se encuentra en la medicina nuclear y la radiología como también en la industria aeroespacial. En este trabajo se prepararon nanocompuestos a base de poliéterimida (PEI), un polímero termoplástico de altas prestaciones con excelentes propiedades mecánicas y una temperatura de transición vítrea cercana a los 217°C, utilizando nanoplaquetas de grafeno (G), nanopartículas de Bi₂O₃ y/o mezclas de Bi₂O₃/G como rellenos. El uso de bismuto como material atenuante de radiación electromagnética se debe a su alto número atómico (83) en comparación con el plomo y a su baja toxicidad. Por otra parte, las nanoplaquetas de grafeno, así como otros materiales grafiticos han sido de alto interés en la industria de los nanocompuestos, debido a que proporcionan un aumento considerable en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del producto final. Los nanocompuestos estudiados se mantuvieron las propiedades mecánicas de la matriz y tuvieron un aumento importante en su conductividad eléctrica, principalmente debido a las nanoplaquetas de grafeno. Todos los nanocompuestos presentaron un aumento en su atenuación frente a radiación γ comparado con poliéterimida.

PALABRAS CLAVES

Atenuación de radiación gamma, Nanocompuesto, Poliéterimida, nanoplaquetas de grafeno, Óxido de bismuto (III).

SUMMARY

Development of nanocomposites based on PEI, graphene and Bi₂O₃ nanoparticles for their possible application as protective materials against gamma radiation.

The development of polymeric nanocomposites has allowed the production of lightweight materials with better mechanical, electrical and/or thermal properties, allowing the preparation of innovative materials. In work areas where equipment and personnel are exposed to ionizing radiation, there is a need to use protective materials as shielding. Lead is the element widely used as shielding against high-energy radiation. Since lead is a toxic material, it is necessary to look for alternatives for shielding materials against electromagnetic radiation that are less toxic and as efficient as lead. The utility of these shielding materials is found in nuclear medicine and radiology as well as in the aerospace industry. In this work, nanocomposites based on polyetherimide (PEI), a high-performance thermoplastic polymer with excellent mechanical properties and a glass transition temperature close to 217°C, were prepared using graphene (G) nanoplatelets, Bi₂O₃ nanoparticles and/or Bi₂O₃/G mixtures as fillers. The use of bismuth as an electromagnetic radiation attenuating material is due to its high atomic number (83) compared to lead and its low toxicity. On the other hand, graphene nanoplatelets, as well as other graphitic materials, have been of high interest in the nanocomposite industry, because they provide a considerable increase in the mechanical, thermal and electrical properties of the final product. The nanocomposites studied maintained the mechanical properties of the matrix and had a significant increase in their electrical conductivity, mainly due to the graphene nanoplatelets. All nanocomposites showed an increase in their attenuation against γ radiation compared to polyetherimide.

KEYWORDS

Polyetherimide, graphene nanoplatelets, bismuth(III) oxide, nanocomposites, gamma radiation attenuation.

I. MARCO TEÓRICO

1.1 Radiación Ionizante

El término radiación ionizante abarca un conjunto de radiaciones capaces de causar cambios transitorios o permanentes (ionización) de la materia con la cual interactúan. Son principalmente de origen nuclear, siendo partículas cargadas como la radiación α , radiación β e iones pesados, partículas sin carga como los neutrones y radiación electromagnética como los rayos γ y rayos X ⁽¹⁾.

Los mecanismos de interacción de la radiación con la materia dependerán de varios factores, como la carga, masa y energía de las partículas, así como la naturaleza del medio con que interactúa. Así, la diferencia de masa entre una partícula β y partículas de mayor masa como el protón (p) y partículas α , 1,800 y 7,300 veces más pesadas que la primera, determinará si la interacción se produce a través de choques elásticos, inelásticos o mediante radiación de frenado (Bremsstrahlung). Sin embargo, para el caso de la radiación electromagnética (rayos X y rayos gamma) la ausencia de masa y carga en reposo da como resultado una interacción casi nula con diversos materiales absorbentes como átomos y/o moléculas. Esto produce que la penetrabilidad de los rayos γ sea mucho mayor y como tal no es posible detenerla, sino que es atenuada ^(2,4).

Por ejemplo, los rayos X se emiten a partir de la relajación de estados electrónicos excitados; si esta relajación se debe a la deslocalización de un electrón orbital o al frenado de un electrón por el campo electrostático nuclear, el haz emitido puede ser discreto (rayos X característicos) o continuo. Los rayos γ , por otro lado, se producen durante la relajación de estados nucleares excitados y suelen acompañar otros tipos de radiación, como la α o β . Los mecanismos de interacción de ambas radiaciones con la materia son similares, diferenciándose principalmente según la energía del fotón y el número atómico del medio ⁽¹⁾.

1.2 Interacción de la radiación γ con la materia

A diferencia de los electrones y partículas pesadas que pierden energía por colisiones, la radiación de alta energía se atenúa mediante procesos de absorción, siendo los más relevantes el efecto fotoeléctrico, la dispersión de Rayleigh, la dispersión Compton y la formación de pares.

A bajas energías ocurre la dispersión coherente o Rayleigh (Figura 1a), siendo un haz que se dispersa conservando su energía, siendo un proceso elástico. Al no excitar ni ionizar el medio suele ser ignorado en cuanto a las interacciones con la materia de los rayos γ ^(3,5). Es predominante para radiaciones electromagnéticas de energías menores a 100 keV, siendo característica de los rayos X.

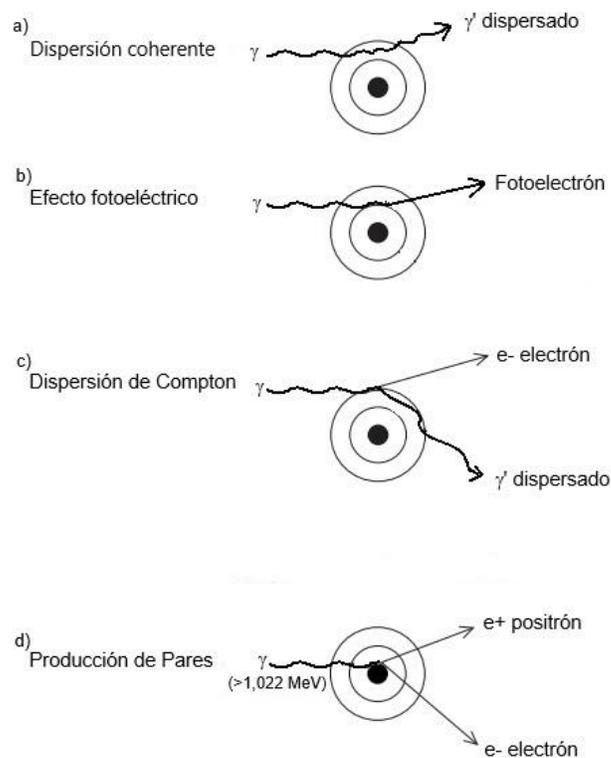


Figura 1. Interacciones atenuantes de la radiación gamma con la materia ⁽⁶⁾.

1.3 Efecto fotoeléctrico

Como se muestra en la Figura 1b, en este mecanismo un fotón γ interactúa con un electrón de la capa interna de un átomo (capa K), transfiriéndole su energía. Esto expulsa al electrón con una energía cinética (E_{e^-}) igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente (E_γ) y la energía de enlace del electrón (E_b), según la Ecuación 1.

$$E_{e^-} = E_\gamma - E_b \quad (1)$$

Llamado Fotoelectrón debido a que su deslocalización es producto de la interacción con fotones, resulta en la emisión de rayos X característicos. En algunos casos resulta en la emisión de un electrón Auger, como se presenta en la Figura 2 ⁽¹⁾.

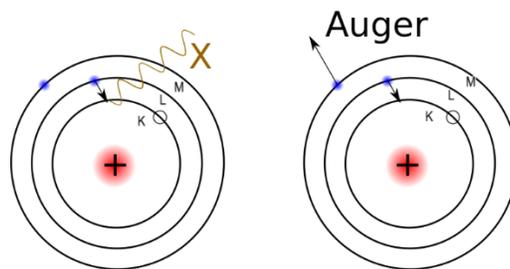


Figura 2. Esquema de emisión de radiación X o liberación de un electrón Auger por reordenamiento atómico tras la expulsión de un electrón de la capa interna ⁽⁷⁾.

1.4 Dispersión de Compton

En la Figura 1c se muestra el mecanismo de dispersión Compton, el cual se trata de un proceso inelástico que ocurre en un único electrón. Parte de la energía del fotón es absorbida por el electrón, siendo desplazado en un ángulo ϕ , mientras que el fotón es dispersado en un

ángulo θ , según Figura 3. Dicho fotón emerge con una energía reducida y una longitud de onda mayor que la del fotón incidente ⁽²⁾.

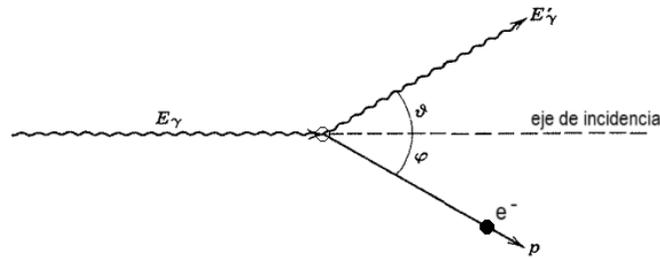


Figura 3. Esquema del efecto Compton. un fotón de energía E_γ incide con un electrón de valencia siendo dispersado con energía E'_γ en un ángulo θ , mientras que el electrón es desplazado con momento p y en un ángulo ϕ . Adaptado de Friendlander et al. ⁽²⁾.

1.5 Producción de pares

Respecto al mecanismo de producción de pares electrónicos (Figura 1d), este corresponde a la absorción completa del fotón en las cercanías del núcleo, produciendo un par electrón-positrón (e^-/e^+). Este mecanismo solo ocurre cuando la energía del fotón (E_γ), es el doble de la energía en reposo del electrón ($E_\gamma > 1,022 \text{ MeV}$). La conservación de energía está dada según la Ecuación 2 ⁽²⁾.

$$E_\gamma = E_{e^-} + E_{e^+} + 2m_0c^2 \quad (2)$$

1.6 Atenuación de la radiación γ

Los mecanismos anteriores se combinan, en menor o mayor proporción, para generar el fenómeno de la atenuación del haz de fotones de alta energía incidente a medida que atraviesa la materia, mediante procesos de absorción y/o dispersión. La atenuación de la radiación electromagnética responde a un modelo exponencial y se expresa para un haz monoenergético según la Ecuación 3.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3)$$

Donde I e I_0 corresponden a las intensidades los haces monoenergéticos atenuado e incidentes respectivamente, para un espesor de material x (cm). El factor de correlación entre los fotones incidentes y emitidos se denomina coeficiente de atenuación lineal μ (cm^{-1}). Este corresponde a la suma de las secciones eficaces de cada uno de los mecanismos de interacción ya mencionados ⁽¹⁾.

En materiales sólidos, es común expresarlo como el coeficiente de atenuación másico (cm^2/g), el cual es la corrección de μ según la densidad del medio (ρ), como se describe en la Ecuación 4 ⁽²⁾.

$$\mu_{\text{másico}} = \frac{\mu_{\text{lineal}}}{\rho} \quad (4)$$

En la Figura 4 se observa la relación entre el coeficiente de atenuación másico, representado como la sección eficaz, con la energía del fotón absorbido (MeV) para Bismuto-83. Se aprecia la contribución de los procesos de absorción descritos anteriormente dependiendo del rango energético.

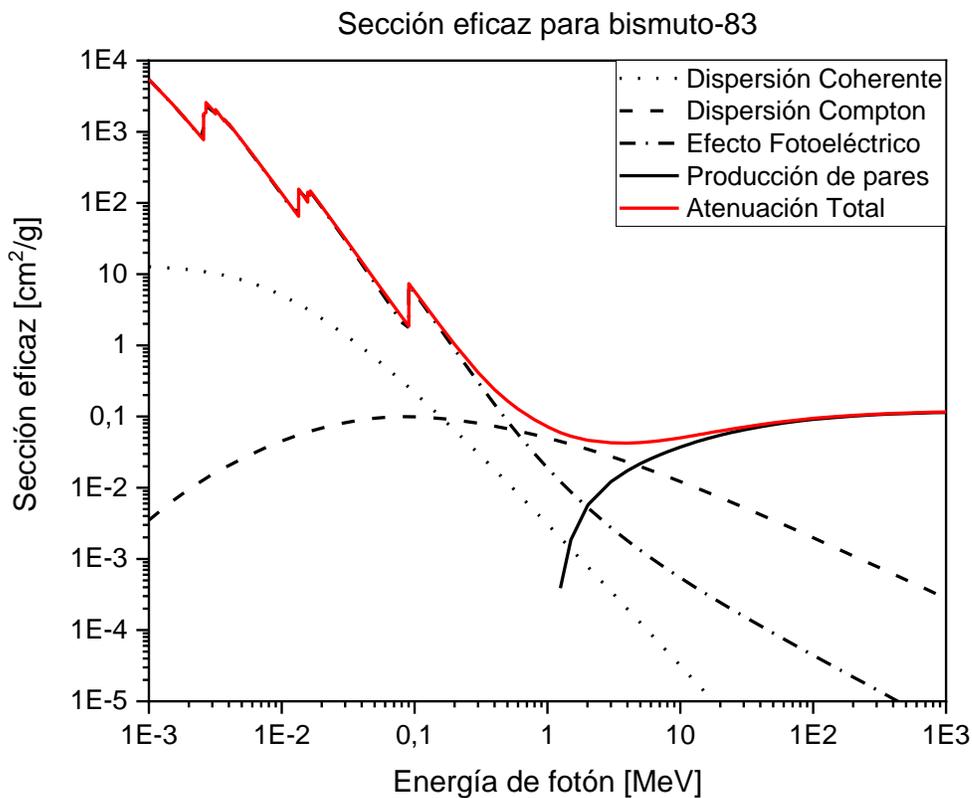


Figura 4. Sección eficaz para las interacciones electromagnéticas principales de Bismuto-83. Adaptado de NIST (2024) ⁽⁸⁾.

1.7 Materiales poliméricos para protección contra radiación gamma

Los polímeros termoplásticos de altas prestaciones poseen excelentes propiedades mecánicas y térmicas en comparación a polímeros tradicionales como polietileno y polipropileno. Son aptos para el reemplazo de materiales cerámicos o metálicos, ofreciendo una alternativa menos costosa en la manufactura de formas complejas y ofreciendo una reducción del peso de estas partes. Dentro de esta clasificación se encuentran las poliimididas (PI), polieteretercetona (PEEK) y polieterimididas (PEI) entre otras.

Las Polieterimididas (PEIs) son termoplásticos amorfos con grupos polares imidas presentes en la cadena principal, favorecen la adhesión entre la matriz polimérica y la superficie de diversos materiales. Se caracterizan por presentar excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas, su rigidez en conjunto con su alto módulo de Young y de flexión permite su uso bajo carga. Poseen elevadas propiedades dieléctricas, buena resistencia química, resistencia a la hidrólisis y procesos de esterilización ⁽⁹⁾. Además, posee una alta resistencia a la llama y baja generación de humos, cumpliendo con los estándares necesarios para el test BSS7239 de humo y flamabilidad junto con el ensayo de toxicidad ABD0031 de la Federal Aviation Administration (EE.UU.) ⁽¹⁰⁾.

Las propiedades ya mencionadas hacen que las polieterimididas sean materiales idóneos para cumplir con los exigentes requisitos de fabricación en sectores como la automoción, la aeronáutica, la defensa, la electricidad y la energía ⁽¹¹⁾. La polieterimida más común y utilizada en este trabajo corresponde a Ultem 1000 bajo la patente de GE Plastics (SABIC) cuya unidad repetitiva se presenta en la Figura 5.

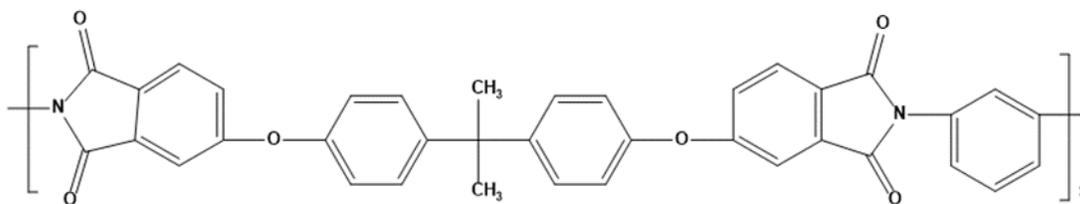


Figura 5. Unidad repetitiva de la PEI, Ultem 1000.

Ultem 1000 adquirido de Sabic posee una temperatura de transición vítrea (t_g) de 217 °C, una tensión de rotura de 110 MPa, un módulo de Young de 3.58 GPa y una elongación a rotura de 60%. Para este trabajo se utilizó polieterimida comercial Ultem 1000 de la firma Sabic (12).

1.8 Nanocompuestos de polieterimida conteniendo nanoplaquetas de grafeno y/o óxido de Bismuto(III) como rellenos

1.8.1 Nanoplaquetas de Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono obtenido a partir del grafito, el cual consiste en una monocapa bidimensional de carbonos con hibridación sp^2 de largo alcance. En la historia de los nanomateriales a base de carbono, el grafeno fue descubierto después de los fullerenos y nanotubos de carbono (CNT), adquiriendo un gran interés para la comunidad científica (13). Posee propiedades mecánicas excepcionales, con módulo de Young de 1.0TPa y una tensión de rotura de 130GPa (14). Se ha reportado su conductividad térmica entre 2000 a 5300 $Wm^{-1}K^{-1}$, siendo de interés esta propiedad para obtener nanocompuestos capaces de actuar como disipadores de calor (15,16). Por tanto, existe un gran interés en la producción de nanocompuestos con la incorporación de grafeno y materiales de grafeno, estos últimos siendo materiales estructuralmente similares al grafeno como lo son el óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), grafenos funcionalizados o dopados y grafenos de pocas capas apiladas (FLG) (16) (Figura 6).

En esta investigación se utilizó nanoplaquetas de grafeno (G), nanopartículas de Bi_2O_3 o una mezcla de G/ Bi_2O_3 como materiales de relleno en poliéterimida para obtener nanocompuestos poliméricos con propiedades eléctricas, mecánicas mejoradas en comparación al polímero sin rellenos y posible capacidad de atenuar la radiación γ .

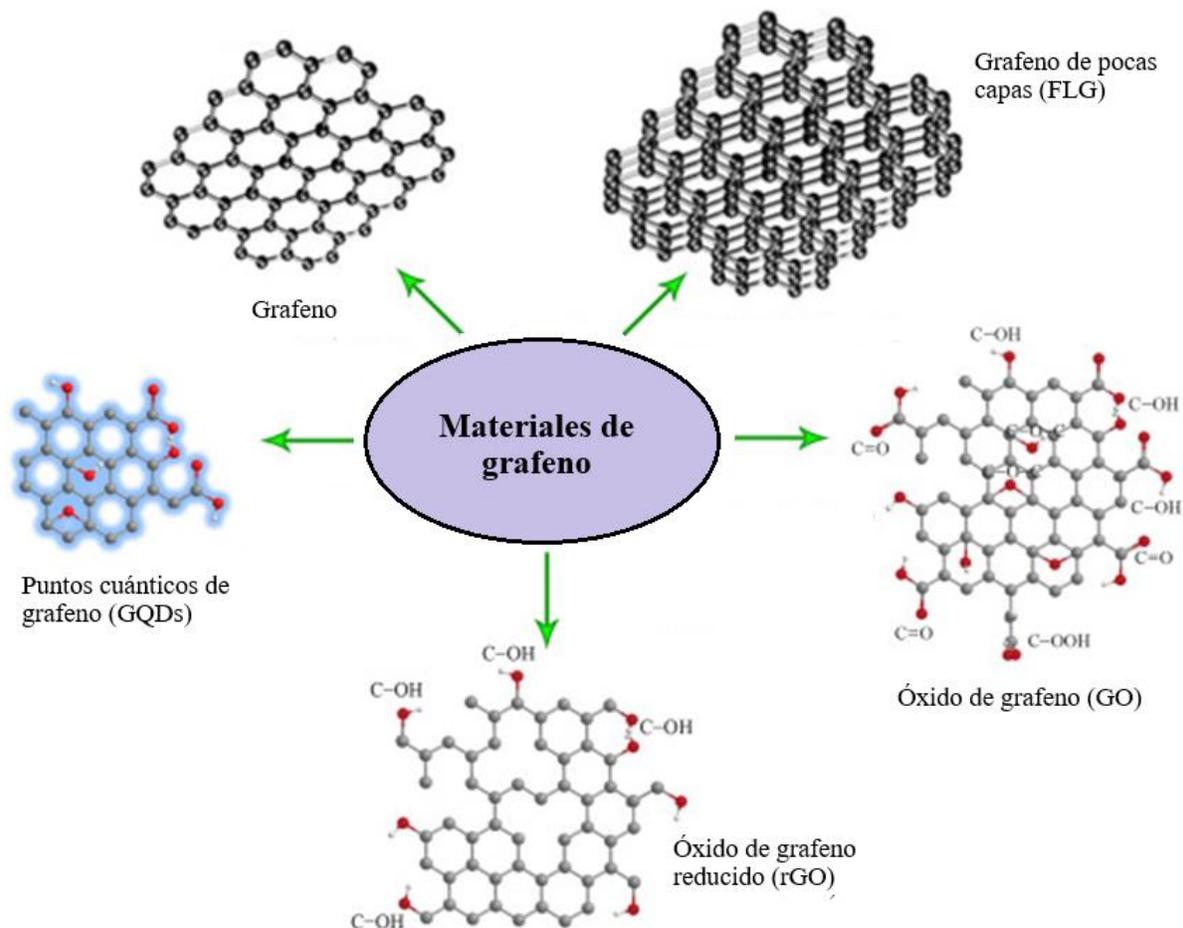


Figura 6. Diferentes materiales de grafeno (17).

1.8.2 Nanopartículas de óxido de bismuto (III)

Entre los materiales basados en bismuto empleados para atenuar la radiación γ destacan las nanopartículas de Bi_2O_3 . $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de estructura monoclinica es el polimorfo cristalino estable a temperatura ambiente. Es considerado un semiconductor de tipo p, mientras que la fase metaestable β es considerada semiconductor tipo n y buen conductor iónico ⁽¹⁹⁾. La incorporación de este material en la producción de nanocompósitos con capacidad de atenuar la radiación γ ha sido estudiada recientemente ^(20,21). Su alto punto de fusión y estabilidad térmica abren las posibilidades para el desarrollo de nanocompósitos con propiedades específicas, con aplicaciones en la medicina nuclear, centros de investigación nuclear y la industria aeroespacial ⁽²²⁾.

Bi_2O_3 posee una conductividad térmica de $3.53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, por lo que no es un buen disipador térmico. Por lo tanto, su inclusión no producirá nanocompósitos con conductividad térmica

mejorada, sin embargo, un aumento de esta propiedad es deseable. En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades eléctricas y térmicas de los metales y óxidos de Pb y Bi ⁽²³⁾.

Tabla 1. Resistividad eléctrica (ρ) y conductividad térmica (κ) de Pb, Bi, PbO y Bi₂O₃ ⁽²³⁾.

Propiedad	Pb	Bi	PbO	Bi₂O₃
Resistividad eléctrica (ρ) a 300K [Ωm]	$2,08 \times 10^{-7}$	$1,29 \times 10^{-6}$	10^{12}	5×10^{13}
Conductividad Térmica (κ) [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$]	35,3	7,97	3,16	3,53

II HIPÓTESIS

La adición de nanoplaquetas de grafeno y nanopartículas de Bi_2O_3 a la matriz de polieterimida (PEI) permitirá obtener nanocompuestos con posibles propiedades de atenuación a la radiación de alta energía en comparación con PEI sin rellenos.

III OBJETIVOS

1. Objetivo General

- Emplear nanoplaquetas de grafeno y Bi_2O_3 como rellenos en una matriz de PEI para la obtención de nanocompuestos y estudiar sus posibles propiedades de atenuación contra radiación de alta energía a 0,662 MeV.

2. Objetivos Específicos

- Preparar nanocompuestos a base de polieterimida empleando rellenos de nanoplaquetas de grafeno (G), nanopartículas de Bi_2O_3 o una mezcla de G/ Bi_2O_3 por medio de mezclado en solución.
- Estudiar la influencia de las nanoplaquetas de grafeno y Bi_2O_3 en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanocompuestos basados en polieterimida.
- Evaluar la influencia de las nanoplaquetas de grafeno y nanopartículas de Bi_2O_3 en las posibles propiedades de atenuación a la radiación de alta energía de los nanocompuestos.

IV. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

1. Materiales y reactivos

- Poliéterimida (PEI) tipo Ultem 1000, Índice de fluidez 9 g/10 min, 337 °C/ 6,6 Kg, T&T Industry Group LTD, China.
- Nanoplaquetas de Grafeno, obtenidas por exfoliación mecánica de grafito, Xi'an International Healthcare Factory Co., LTD, China.
- Bi₂O₃ como nanopolvo de partículas entre 90-210 nm 99.8% en base de trazas de metales, Sigma - Aldrich, EE. UU.
- Diclorometano, Sigma-Aldrich, EE-UU.

2. Preparación de películas de PEI y de nanocompuestos de PEI

Los nanocompuestos se prepararon mediante la adición de los rellenos a la matriz polimérica de PEI por medio de mezclado en disolución, usando diclorometano como solvente. Una vez disuelto el polímero y añadido los respectivos rellenos, las mezclas fueron sonicadas por diez minutos con el fin de lograr una dispersión lo más homogénea posible de los rellenos en la matriz polimérica. El rango de concentración de los rellenos empleados en phr (partes por cien de caucho) fue de 0.5 a 3 phr para nanoplaquetas de grafeno (G) y entre 10 a 60 phr para el óxido de bismuto (III). La Tabla 2 muestra la composición de los nanocompuestos preparados.

Posteriormente, las soluciones de nanocompuestos fueron vertidas en moldes de teflón de 75 mm x 75 mm. Se esperó 24 hrs hasta que el solvente se evaporara y obtener un film de nanocompuesto. Las cantidades necesarias para la preparación de muestras de PEI y nanocompuestos de PEI con nanoplaquetas de grafeno y/o nanopartículas de Bi₂O₃, fueron calculadas a partir de la densidad y del volumen necesario para un espesor de 0,5 mm.

Se prepararon 14 tipos de muestras diferentes además del blanco de PEI. Los nanocompuestos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno se nombraron G, los nanocompuestos con rellenos

de Bi₂O₃ fueron nombrados B y los nanocompuestos con rellenos híbrido de G/Bi₂O₃ se denominaron H.

Tabla 2. Composición de los nanocompuestos a base de poliéterimida.

Muestra	Concentración de relleno[phr]	
	Bi ₂ O ₃	Nanoplaqueta de grafeno
PEI	n/a	n/a
G-0.5	n/a	0.5
G-1	n/a	1
G-2	n/a	2
G-3	n/a	3
B-10	10	n/a
B-20	20	n/a
B-30	30	n/a
B-40	40	n/a
B-60	60	n/a
H-10	10	3
H-20	20	3
H-30	30	3
H-40	40	3
H-60	60	3

3. Preparación de películas de polieterimida

Se masaron cuatro gramos de poliéterimida y se disolvieron en 30 mL de diclorometano en un vaso de precipitados con agitación constante. Posteriormente se vertió la solución del polímero en un molde de teflón de 75mm x 75mm. El solvente fue evaporado a temperatura ambiente.

4. Preparación de películas de los nanocompuestos a base de polieterimida

Se disolvieron 4g de PEI en 25mL de diclorometano en un vaso precipitado de 100mL con agitación constante. Se añadió el relleno correspondiente para cada tipo de nanocompuesto (Tabla1), se dispersó por 10 minutos y la solución fue sonicada por 10 minutos a 30 Hz de amplitud con un intervalo de sonicación cada 10 segundos.

Una vez terminada la sonicación se dejó la solución en agitación por 5min y luego vertida rápidamente en un molde de teflón de 75mm x 75mm, sobre el cual se ubicó un embudo invertido para una evaporación homogénea del solvente a temperatura ambiente por 24 hrs.

5. Técnicas de Caracterización

5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier permite la caracterización de compuestos mediante la identificación de modos vibracionales. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante FTIR por método ATR en un espectrofotómetro Nicolette modelo IS50 en el rango de 4000 a 599 cm^{-1} .

5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos usando un equipo Anton Paar SAXS point 2.0 utilizando una fuente de radiación $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ (8,04 keV). Las muestras se analizaron en el rango 2θ 1,4° a 35,7° para el PEI y los diferentes nanocompuestos preparados. Además, se registraron dos mediciones para Bi_2O_3 entre 2θ 1,1° a 31,3° y 1,4° a 58,7°.

El tamaño de cristal (L_{00l}) de los materiales grafíticos y del Bi_2O_3 fue determinada mediante la ley de Debye-Scherrer (Ecuación 5).

$$L_{00l} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_{(00l)}} \quad (5)$$

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).

5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de electrones (EDS)

La morfología de las muestras fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico de barrido Zeiss, Oberkochen, Alemania, modelo Gemini SEM 360, equipado con un detector EDS de Oxford Instruments, Abingdon, Inglaterra. Las muestras se cubrieron con una película ultrafina de oro. El voltaje de aceleración fue de 10 kV.

5.4 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos al ser sometidos a fuerzas de torsión oscilantes en función de la temperatura fue estudiado mediante un analizador mecánico dinámico MCR 702e Multi Drive Anton Para, Graz, Austria, entre 23°C a 270°C a frecuencia constante de 1Hz.

5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas fueron determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un DSC 214 Netzsch® desde 25°C hasta 300°C a 10°C/min.

5.6 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocompositos fue medida en un espectroscopio dieléctrico Alpha-Novocontrol de alta resolución. Las muestras con colocadas en una celda dieléctrica entre dos electrodos paralelos de oro. La conductividad se obtiene por medicion directa.

5.7 Estudio de atenuación a la radiación gamma

Las muestras se colocaron entre un detector de centelleo y un radionucleido como fuente de radiación por 5 minutos. Se utilizó Cs-137 (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. El número de cuentas fue corregido por el tiempo muerto de detección, expresado como actividad en unidades de bequerelios (Bq = cuentas x s-1).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR

Para la muestra de poliéterimida se observan dos bandas de absorción (Figura 7) del grupo imida a 1778 cm⁻¹ y 1721 cm⁻¹, correspondientes a estiramiento asimétrico y simétrico del

carbonilo. Además, a 1356 cm^{-1} y 743 cm^{-1} se aprecia bandas de absorción correspondientes al estiramiento y flexión del enlace C-N, respectivamente. Adicionalmente, se observa una banda a 1237 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace R-N(R)₂ (24,25).

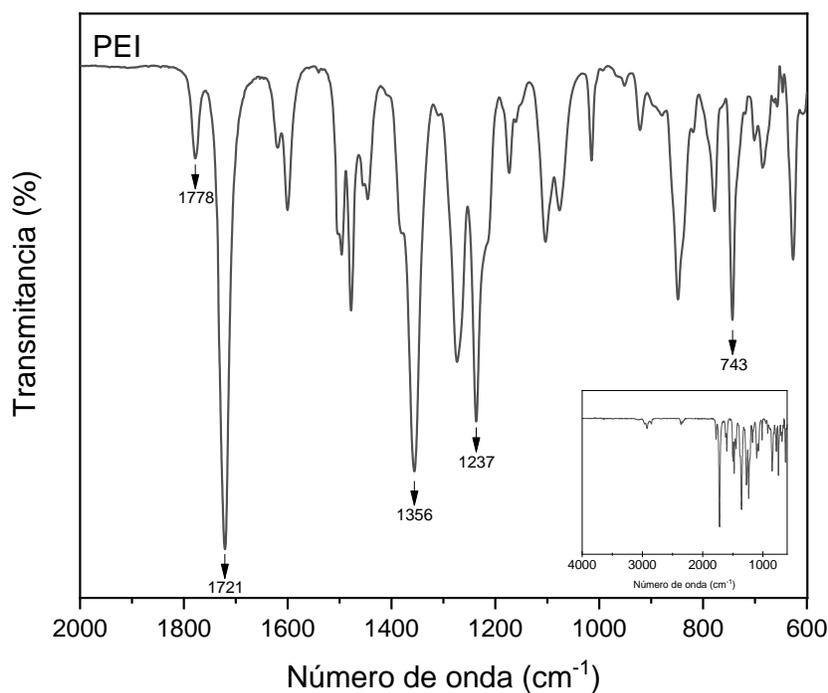


Figura 7. Espectro FTIR-ATR de poliéterimida (PEI).

La Figura 8 muestra los espectros obtenidos para los nanocompuestos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno (G). Se observó que los nanocompuestos difieren de la muestra de PEI en un aumento de las señales entre 600 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , correspondientes a la flexión de los enlaces C-H. No obstante, no fue posible identificar otras señales debido a la baja concentración de rellenos.

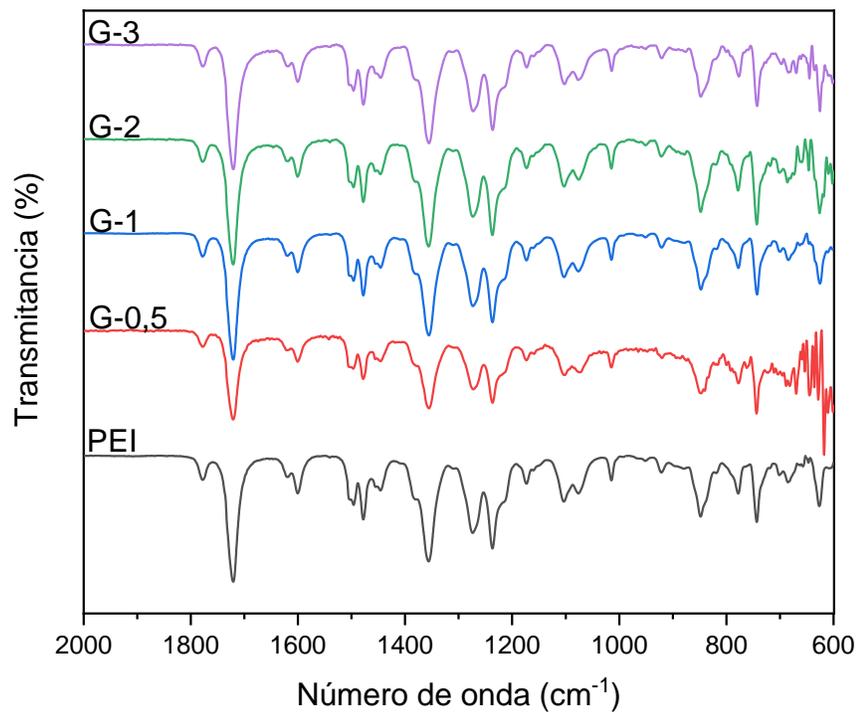


Figura 8. Espectros FTIR-ATR de PEI y nanocompuestos de PEI con nanoplaquetas de grafeno.

En el caso de los nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 (Figura 9), se observaron modos vibracionales entre 600 y 450 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento del enlace Bi-O^(26,27,28). Dichas bandas de absorción están en los límites de medición del espectro siendo de baja resolución. No obstante, en la Figura 10 se aprecia la presencia de dichos modos, correspondiendo a los nanocompuestos con rellenos híbridos de nanoplaquetas de grafeno y

Bi₂O₃.

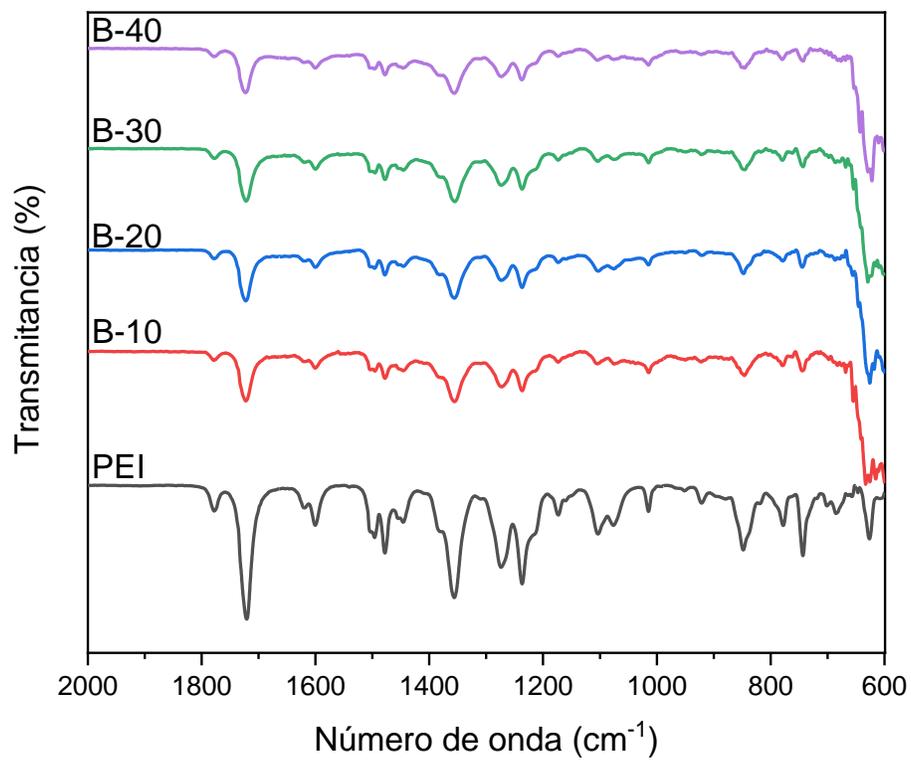


Figura 9. Espectros FTIR-ATR de PEI y nanocompuestos conteniendo Bi₂O₃.

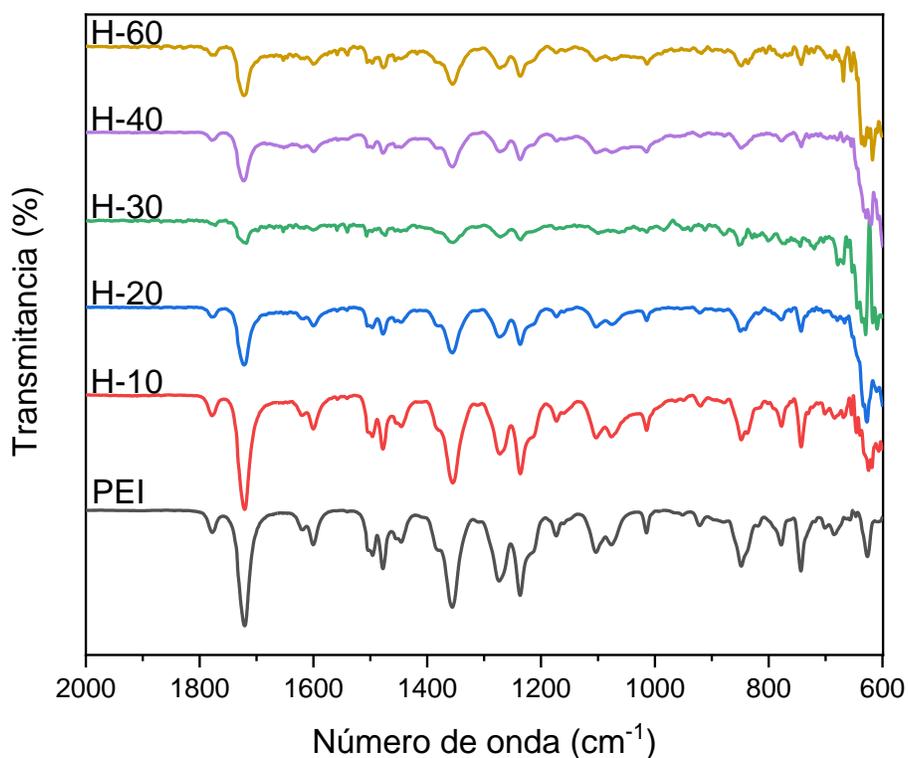


Figura 10. Espectros FTIR-ATR del PEI y nanocompuestos con rellenos híbridos.

2. Difracción de rayos-X (DRX)

Los difractogramas presentados en la Figura 11 muestran las señales de los nanocompuestos de PEI con relleno de nanoplaquetas de grafeno a concentraciones entre 0,5 phr a 3 phr. Se identificaron picos de difracción a $2\theta = 26,6^\circ$ asociado a la reflexión del plano (002) de la estructura laminar del material con una distancia interlaminar de $3,35 \text{ \AA}$. Según este valor y el tamaño medio de las nanoplaquetas calculado por la ecuación de Scherrer, se estimó el número de capas de $71,2 \pm 5,8$.

Se considera que el error típico asociado a la determinación de tamaño de cristalitas mediante la ecuación de Scherrer es del $\sim 30\%$. Dependiendo del método de síntesis y su almacenado las nanoplaquetas de grafeno pueden contener una gran variedad de capas, desde grafeno de pocas capas entre 2 a 10 capas hasta mayores de 100 capas en el caso de grafito. En Anexo

se incluyen tablas con los tamaños medios de las nanoplaquetas de grafeno y tamaños medios de los cristalitas de Bi_2O_3 determinado mediante ecuación de Scherrer. Los valores utilizados para los cálculos fueron corregidos con el estándar instrumental.

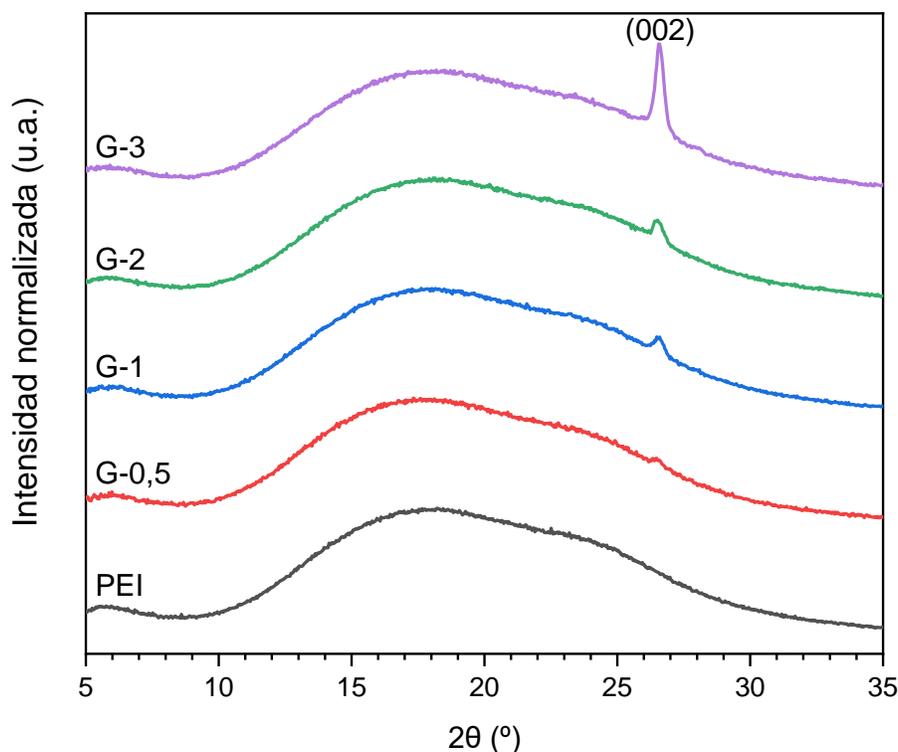


Figura 11. Difractogramas de PEI y de los nanocompuestos rellenos con nanoplaquetas de grafeno a diferentes concentraciones.

La Figura 12 corresponden a los difractogramas de los nanocompuestos de PEI con rellenos con Bi_2O_3 a concentraciones entre 10 phr y 60 phr. Para cada muestra se observó una señal prominente a $2\theta = 26,8^\circ$, la cual corresponde al plano (201). Adicionalmente, se determinaron dos señales a $2\theta = 31,7^\circ$ (002) y $2\theta = 32,7^\circ$ (220) correspondientes a la fase tetragonal β - Bi_2O_3 en menor proporción. Esto se atribuye a que las nanopartículas empleadas son de origen comercial, por lo tanto, son una mezcla de diferentes fases en distintas proporciones ⁽²⁹⁻³¹⁾. Estudios sobre las fases presentes en nanopartículas de Bi_2O_3 se presentan en el Anexo.

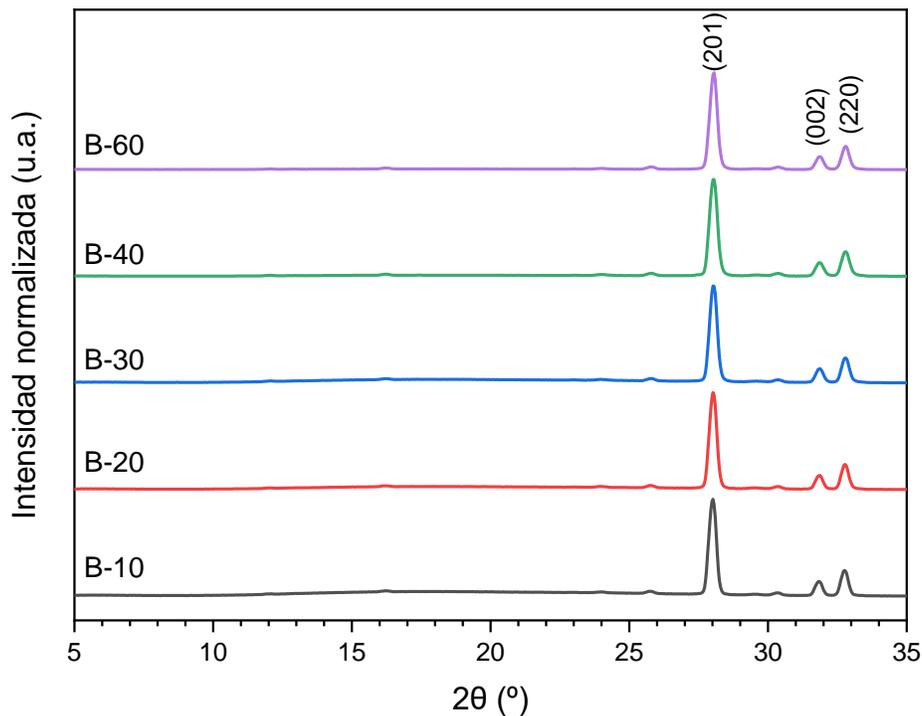


Figura 12. Difractogramas de los nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 a diferentes concentraciones.

La Figura 13 muestra los difractogramas para los nanocompuestos híbridos (H) en un rango de concentración entre 10 phr y 60 phr. Se observó que las señales descritas para los rellenos de nanoplaquetas de grafeno (G) y de óxido de bismuto (III) están presentes en las muestras. Dado que la contracción del material grafitico fue menor en comparación a la del Bi_2O_3 , su señal característica está con menor intensidad en los difractogramas normalizados.

La correlación lineal entre las áreas de los picos cristalinos de los rellenos, una vez normalizados según el aporte de la matriz, permitió establecer que la concentración de Bi_2O_3 en las muestras B y H corresponden a la concentración en cada muestra, exceptuando el caso de B-30. El estudio de correlación se encuentra en el Anexo.

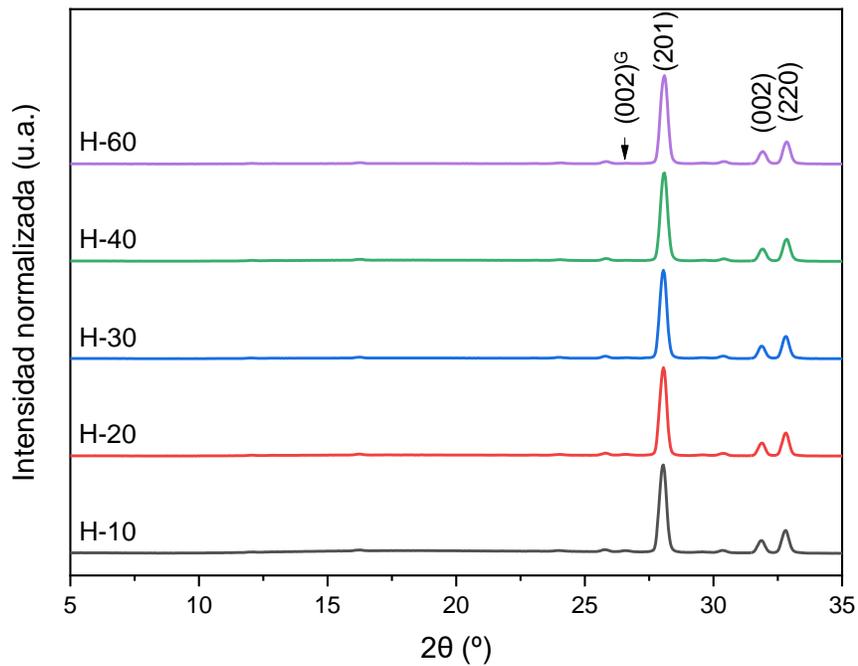


Figura 13. Difractogramas de los nanocompuestos con rellenos híbridos a diferentes concentraciones de Bi_2O_3 .

La Figura 14 se muestra los difractogramas de la poliéterimida (PEI) y los nanocompuestos de PEI con concentraciones de 3 phr para relleno de nanoplaquetas de grafeno (G) y 30 phr para relleno de óxido de bismuto (III) (B) y relleno híbrido (H).

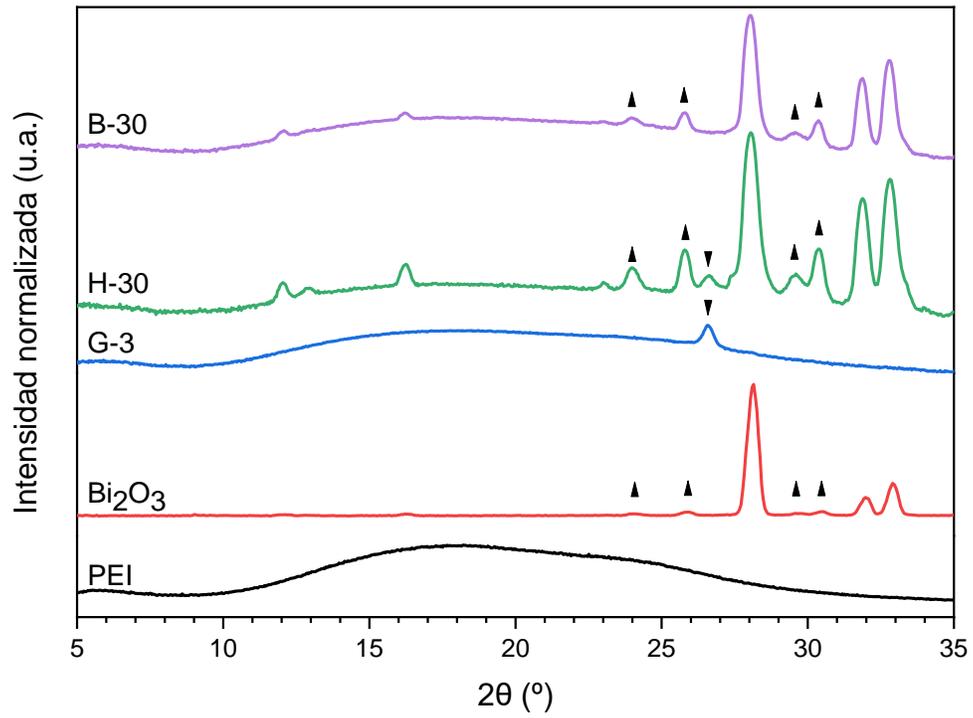


Figura 14. Difractogramas de PEI, Bi₂O₃, y los nanocompuestos. La pirámide invertida indica el pico característico del plano (002) del grafeno. Las pirámides no invertidas indican picos débiles correspondientes a Bi₂O₃.

3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La micrografía del nanocompuesto G-3 (Figura 15) muestra una superficie irregular donde las nanoplaquetas de grafeno se encuentran dispersas. El bajo contenido de relleno aparece con pocas aglomeraciones en la matriz polimérica.

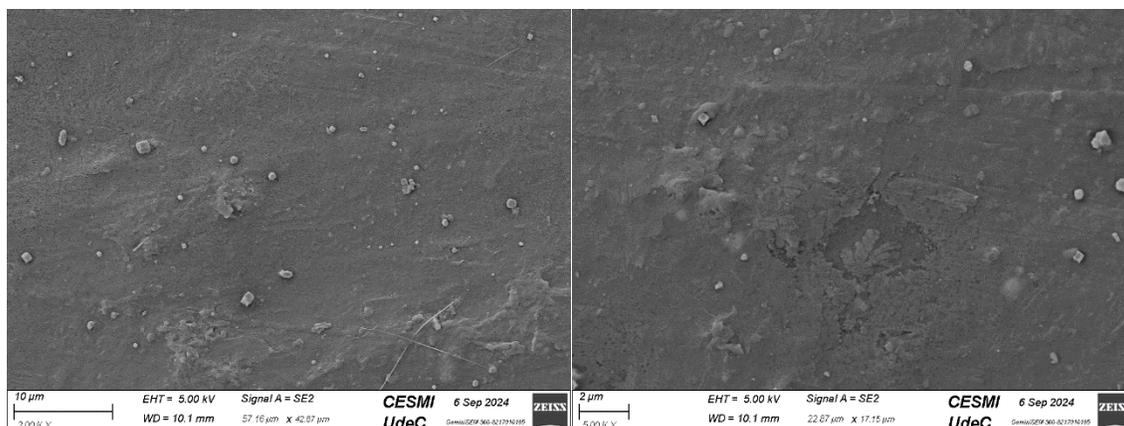


Figura 15. Imágenes SEM de muestra G-3 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).

Las Figuras 16 y 17 presentan las micrografías SEM de los nanocompuestos B-10 y B-30, respectivamente. Ambas imágenes muestran la dispersión del relleno de Bi_2O_3 , sin embargo, el aumento de la concentración evidencia una mayor aglomeración de las nanopartículas. Este incremento de relleno se ve reflejado en un mayor aumento de las propiedades mecánicas, las cuales se discuten en la sección de análisis dinamo-mecánico.

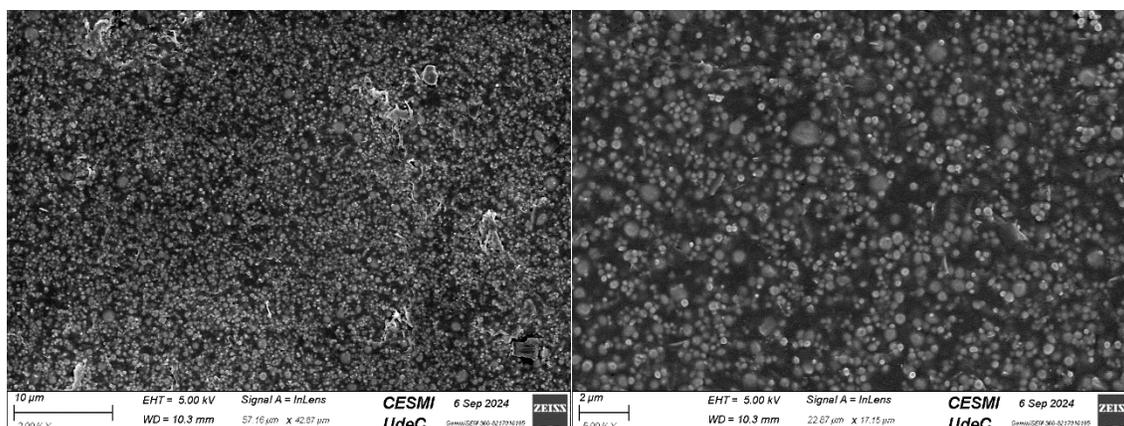


Figura 16. Imágenes SEM de muestra B-10 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).

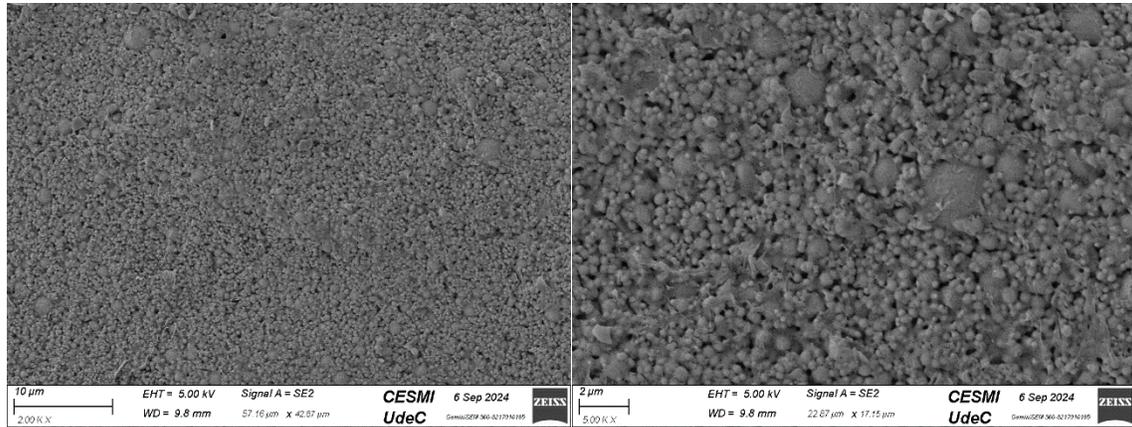


Figura 17. Imágenes SEM de muestra B-30 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).

La morfología de nanocompuestos híbridos mostradas en la Figura 18 presenta características mixtas, con regiones con nanopartículas de Bi_2O_3 aglomeradas y predominancia de las nanoplaquetas de grafeno (demostrado en el mapeo por EDS) para el relleno híbrido en nanocompuesto H-10. En la Figura 19, se observa que un aumento de las nanopartículas de Bi_2O_3 presenta mayor aglomeración que las nanoplaquetas de grafeno, mostrando una distribución de los rellenos uniforme.

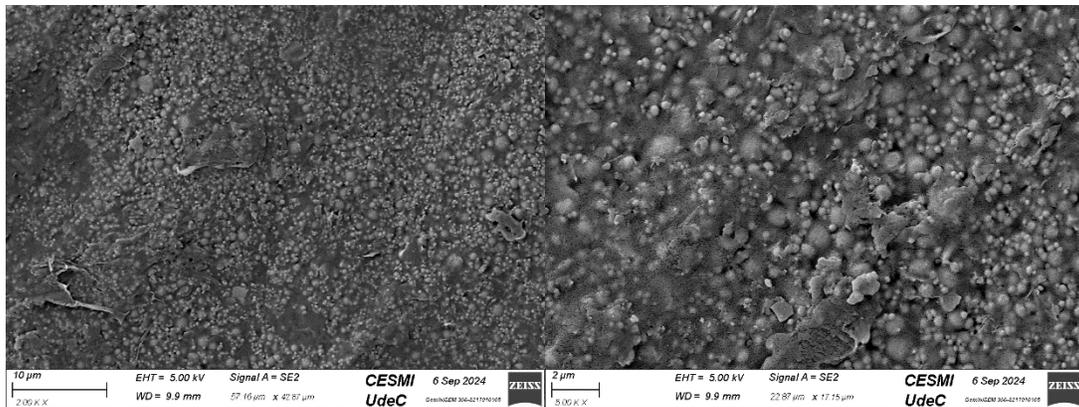


Figura 18. Imágenes SEM de muestra H-10 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).

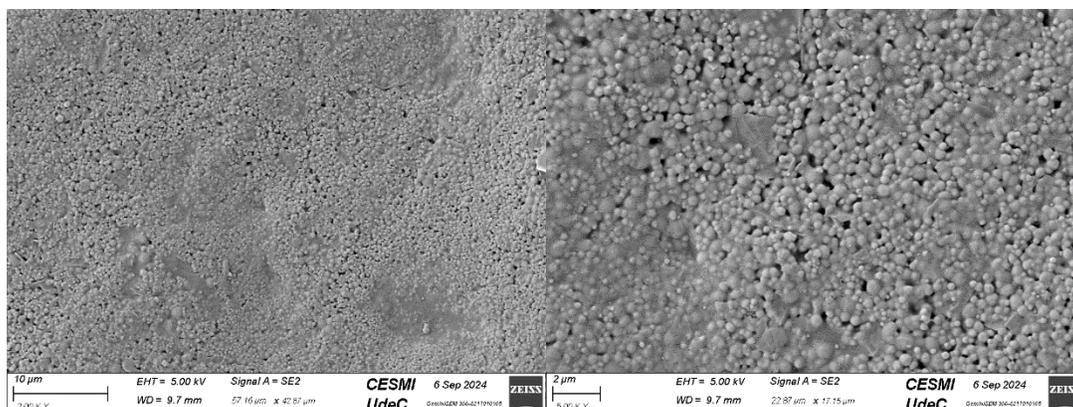


Figura 19. Imágenes SEM de muestra H-30 x2.000 (izquierda) y x5.000 (derecha).

4. Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La microscopia SEM acoplada a espectroscopia EDS permitió verificar las observaciones realizadas en las micrografías y entregar más información respecto a la distribución morfológica y composición elemental de los nanocompuestos.

Los espectros y mapas elementales del nanocompuesto G-3 (Figura 20) presenta las concentraciones porcentuales de los átomos mayoritarios. Se observó que el mayor contenido elemental fue del carbono, siendo aproximadamente de 81%. Este contenido representa los carbonos contenidos en el polímero y, en específico, los carbonos de la nanoplaquetas de grafeno. Los porcentajes de oxígeno y nitrógeno corresponden a las subunidades de ftalimida y bisfenol A que constituyen la polieterimida.

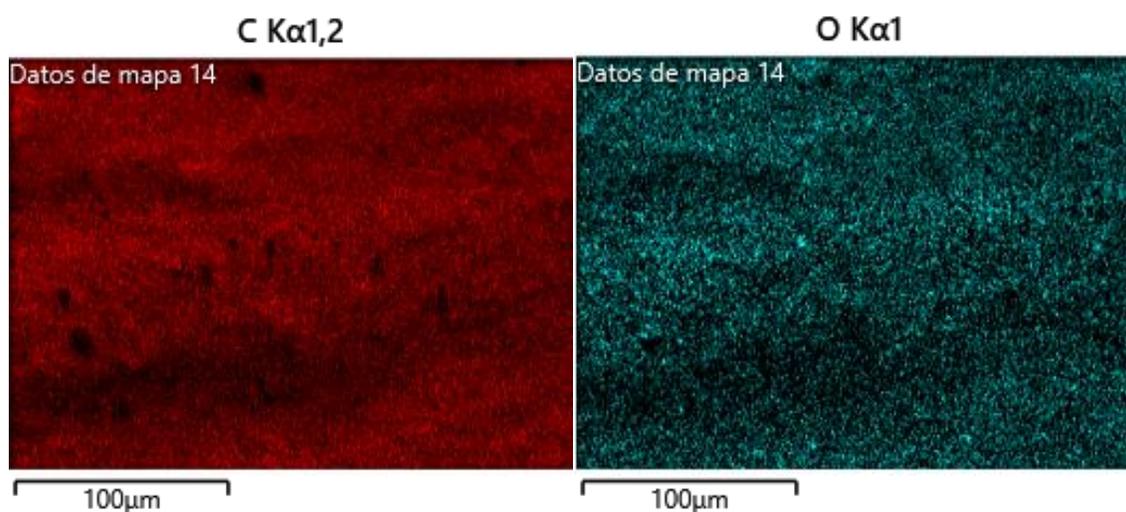
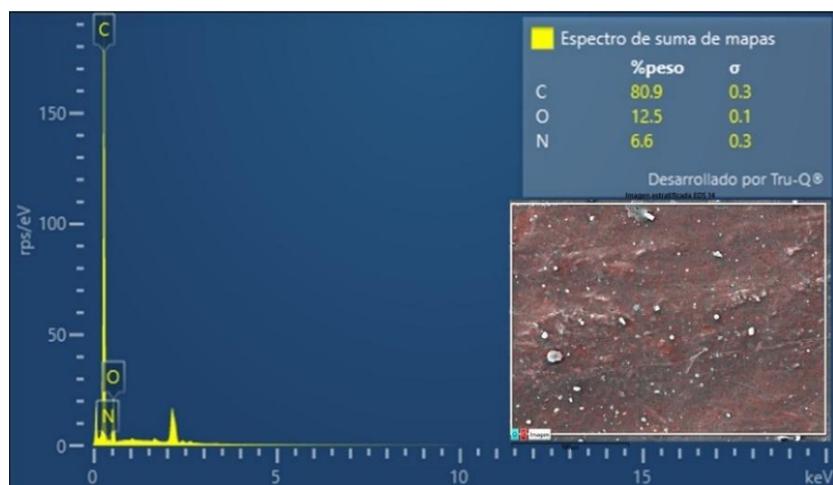


Figura 20. Mapeo elemental de muestra G-3 mediante EDS.

La Figura 21 muestra el mapeo elemental de los nanocompuestos de PEI con rellenos de Bi_2O_3 . En estas imágenes se observa que, a pesar de la morfología rugosa y las variaciones en el tamaño de las nanopartículas de Bi_2O_3 , estas están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica. Además, el relieve visible en las imágenes está asociado a la adaptación de la matriz en las zonas con mayor aglomeración de nanopartículas, como se evidencia en las micrografías SEM obtenidas con mayores niveles de aumento.

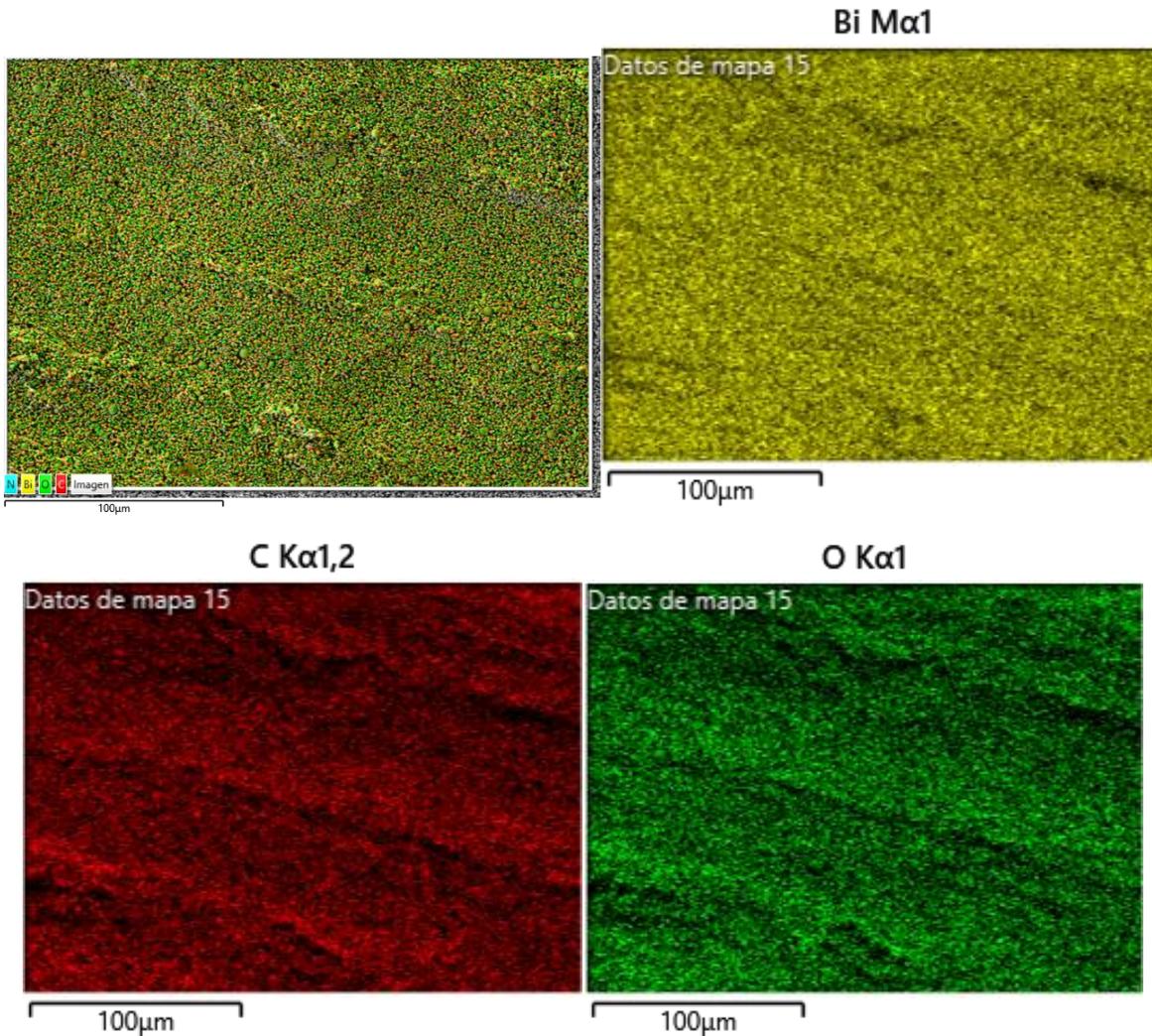
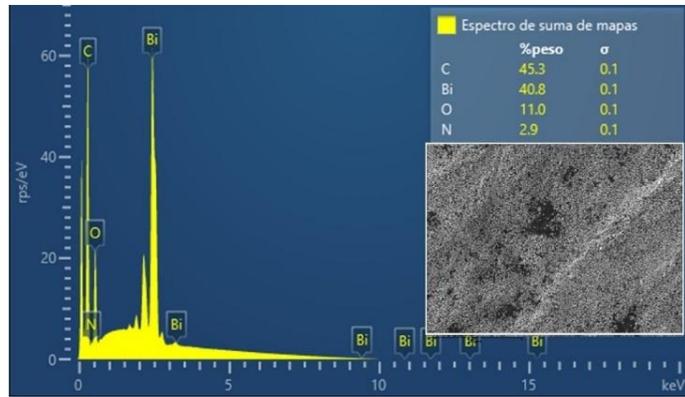


Figura 21. Mapeo elemental de muestra B-30 mediante EDS.

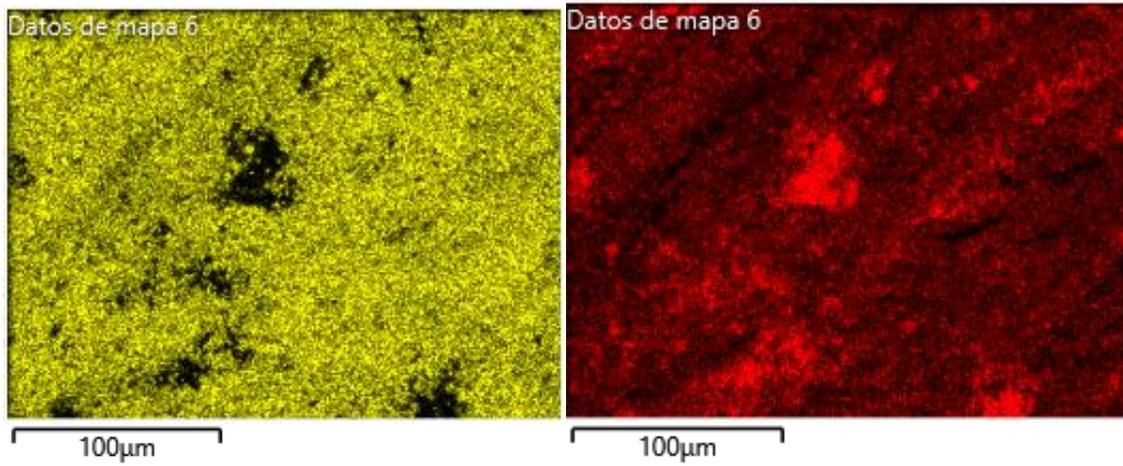
En los nanocompósitos híbridos se evidencia la formación de dominios de nanoplaqueta de grafeno, mientras que las nanopartículas de Bi_2O_3 se encuentran dispersos fuera de estas áreas. La Figura 22 corresponde al nanocompósito híbrido H-10, donde se observaron pocas aglomeraciones de nanoplaquetas de grafeno y una distribución uniforme de la nanopartículas de Bi_2O_3 . Sin embargo, la Figura 23 muestra mayores aglomeraciones de la nanoplaquetas de grafeno para el mismo nanocompósito. Esto probablemente se debe a la poca homogeneidad de la muestra causado por la baja concentración de los rellenos.

Cuando la concentración de Bi_2O_3 aumenta a 30 phr, como se muestra en la Figura 24, se observa una notable reducción en el tamaño de las áreas con presencia de nanoplaqueta de grafeno, acompañado de una mayor dispersión de estas nanoplaquetas en la matriz polimérica.



Bi M α 1

C K α 1,2



O K α 1

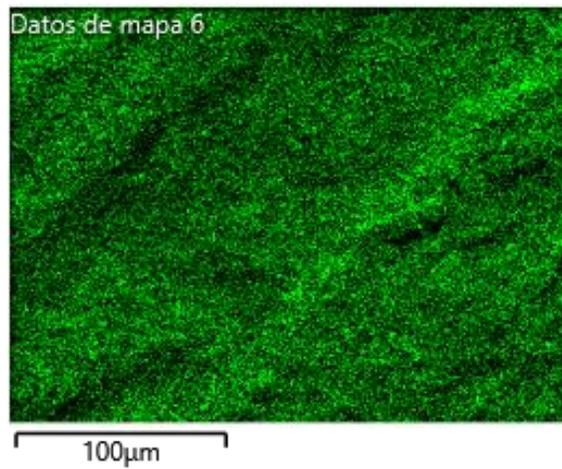
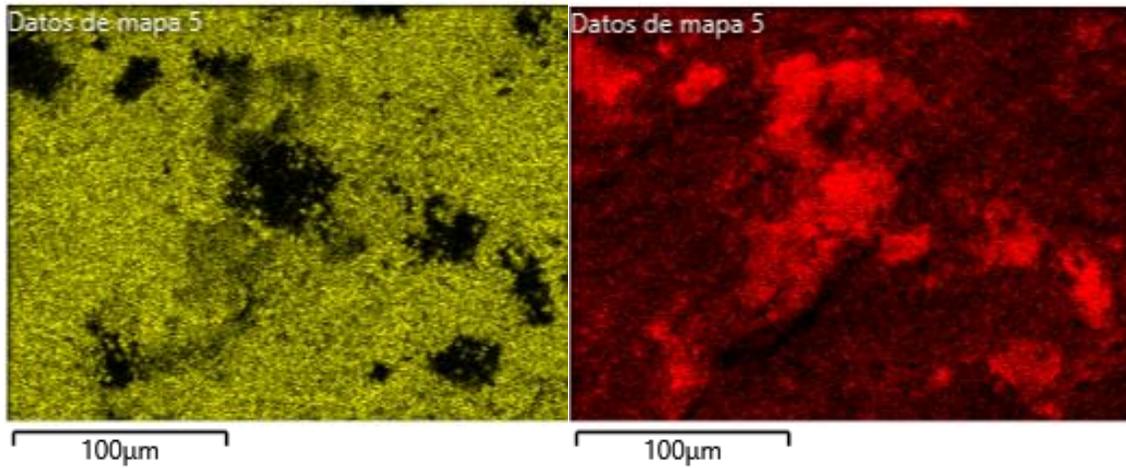


Figura 22. Mapeo elemental de muestra H-10 mediante EDS.



Bi M α 1

C K α 1,2



O K α 1

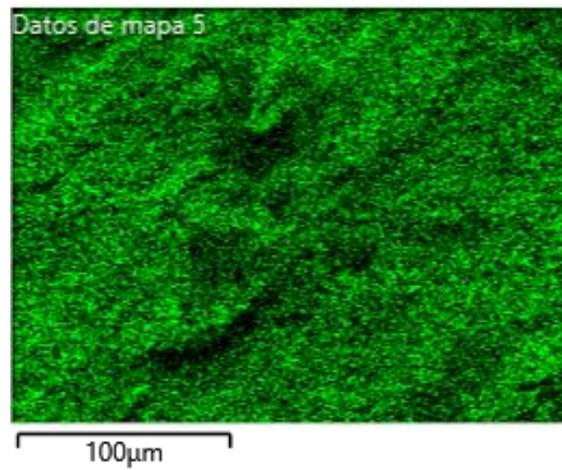
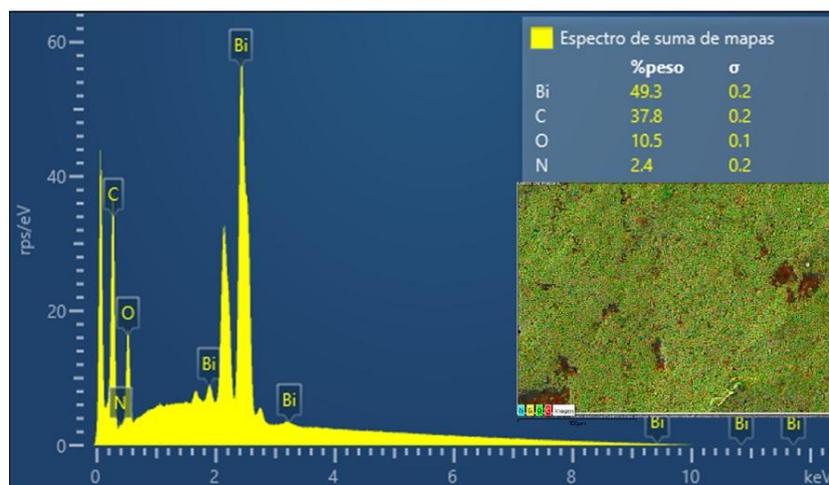
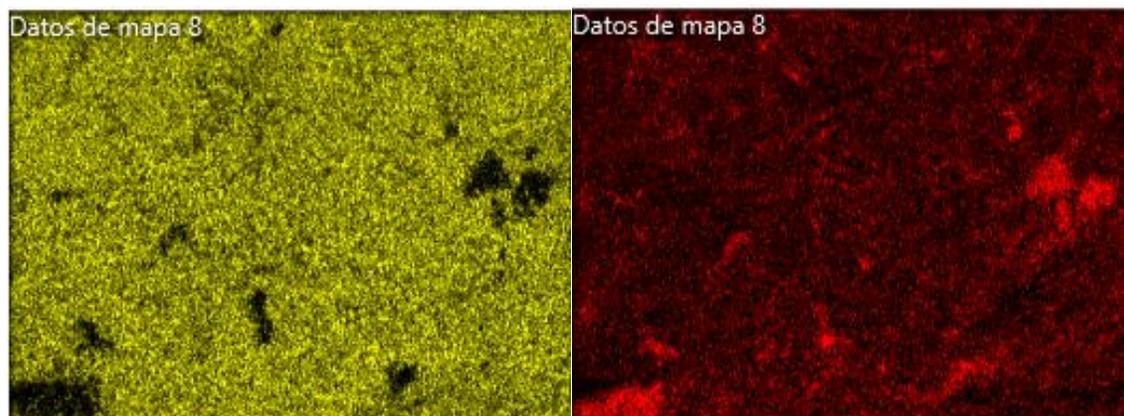


Figura 23. Mapeo elemental de segunda muestra de H-10 mediante EDS.



Bi M α 1

C K α 1,2



O K α 1

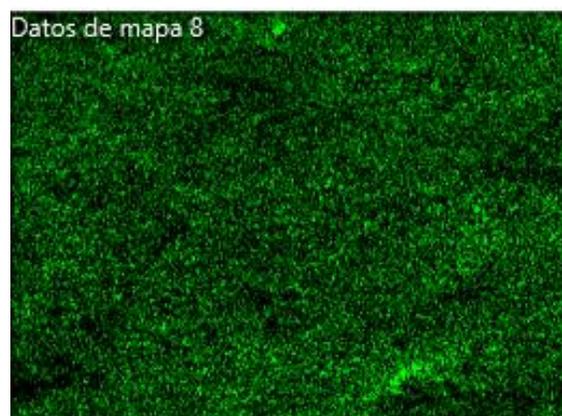


Figura 24. Mapeo elemental de muestra H-30 mediante EDS.

La composición elemental de las muestras analizadas mediante espectroscopia EDS se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje atómico de elementos de las muestras analizadas por EDS.

	G-3	B-10	B-20	H-10	H-20	H-30
Bi	n/a	46,6	51,2	38,5	48,2	49,8
C	80,9	41,6	35,0	47,9	38,5	37,1
O	12,5	9,6	11,6	10,6	11,0	10,7
N	6,6	2,2	2,2	2,9	2,3	2,5

5. Análisis dinamo-mecánico (DMA)

Las Figuras 25, 26 y 27 presentan el módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y el coeficiente de amortiguación (tangente δ) de polieterimida (PEI) y de los nanocompuestos basados en PEI con rellenos de nanoplaquetas de grafeno (G) y/o óxido de bismuto(III) (B).

Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras a partir de la tangente δ . La polieterimida presentó una temperatura de transición vítrea de 214,3 °C, estando en el rango reportado en literatura. Al comparar este valor con los determinados para cada muestra de nanocompuestos no se apreció una variación significativa en estas, estando en el rango. En el caso de la muestra G-3 la temperatura de transición vítrea fue la misma que el de la matriz, indicando que esta concentración del relleno no afecta la movilidad de las cadenas poliméricas. Los nanocompuestos híbridos presentaron un aumento de su T_g entre 2-3 °C respecto a la matriz, indicando un leve efecto del incremento de la concentración de Bi_2O_3 en la rigidez de las cadenas poliméricas. En contraste, los nanocompuestos con relleno de Bi_2O_3 mostraron un aumento en sus temperaturas de transición vítrea con el incremento de la concentración, determinando un valor de 220,0 °C para B-30. Las temperaturas de transición vítrea de todas las muestras se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea determinados por análisis dinámico mecánico (DMA).

Muestra	T _g [°C]
PEI	214,3
G-3	214,3
B-10	216,2
B-20	219,2
B-30	220,0
H-10	216,2
H-20	217,1
H-30	216,2

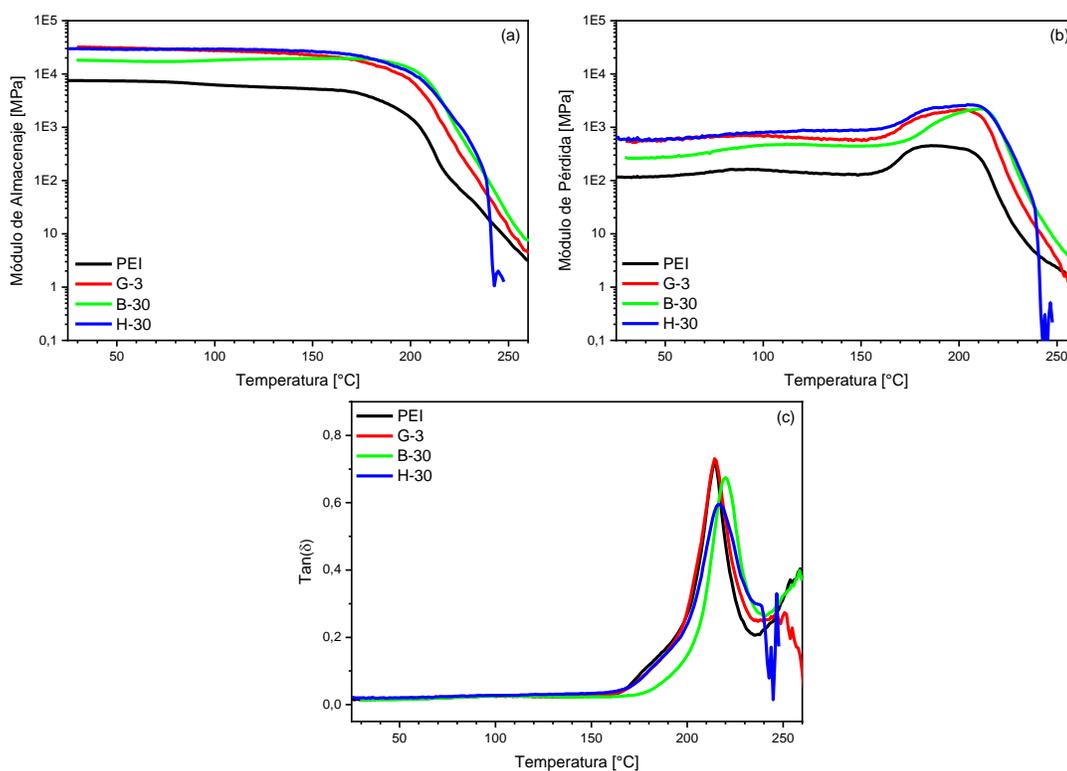


Figura 25. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI y nanocompuestos con diferentes rellenos a 30 phr.

En relación con los módulos de almacenamiento y pérdida de los nanocompuestos, se observó un incremento general de aproximadamente medio orden de magnitud en comparación con los valores correspondientes al polímero, en el orden de los 10^4 MPa. Este valor de módulo

es elevado para un termoplástico pero típico para polímeros de cadena principal rígida, lo cual indica que los rellenos generan un efecto discreto en el aumento de la rigidez del polímero. Cabe destacar que las variaciones observadas en el nanocompósito G-3 son comparables a las de las muestras híbridas (H) y superiores a las de las muestras de los nanocompósitos con relleno de Bi_2O_3 (B), lo que refleja el efecto de las nanoplaquetas de grafeno en incrementar la rigidez del polímero debido a su estructura laminar.

Por otro lado, los nanocompósitos H-20 y B-20 mostraron un aumento de casi un orden de magnitud en su módulo de pérdida a temperaturas inferiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando valores cercanos a los registrados en el rango de la transición vítrea. Un análisis complementario de DMA a diferentes frecuencias sería útil para esclarecer las causas de estos fenómenos.

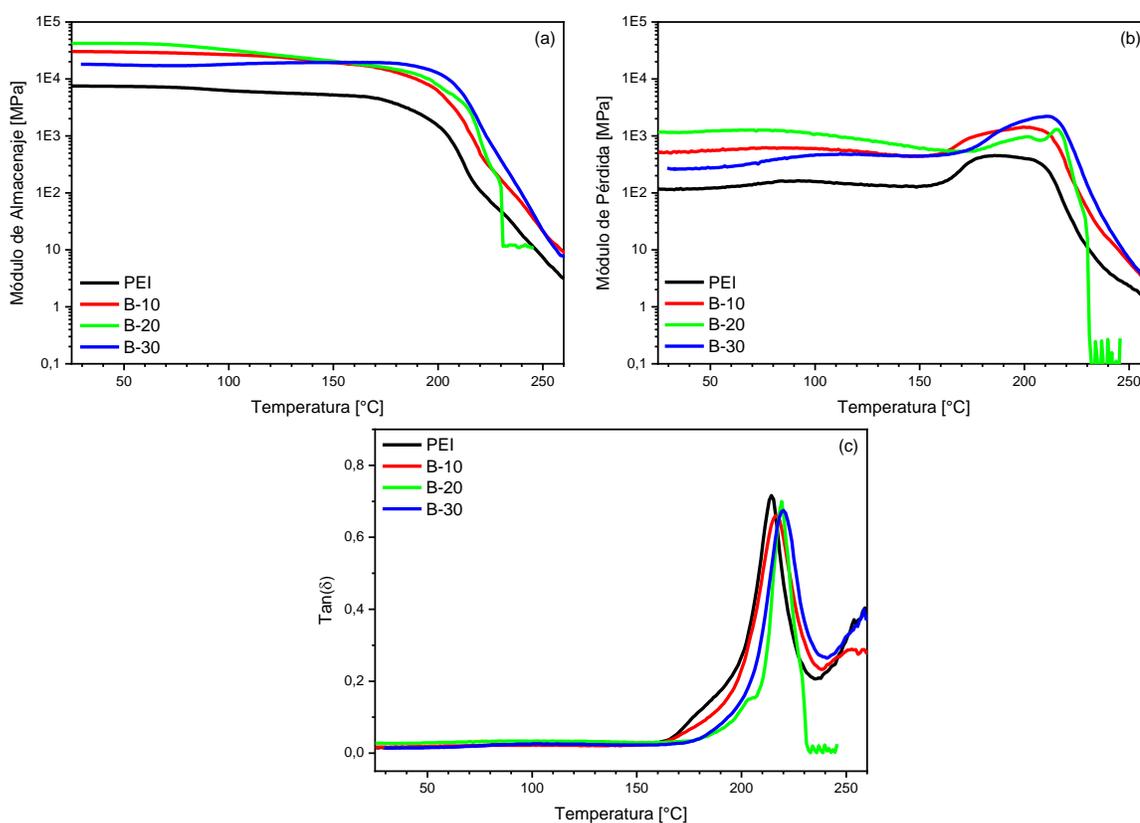


Figura 26. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI, y nanocompósitos rellenos con Bi_2O_3 a diferentes concentraciones.

En cuanto al módulo de pérdida, se observan señales superpuestas desde 150 °C hasta la región de transición vítrea, las cuales también se observan en las curvas de Tangente δ . La deconvolución de esta región en las diferentes muestras revela la presencia de dos picos, uno cercano a 180 °C y otro a 210 °C. El pico a 210 °C se asocia con la T_g determinada por el módulo de pérdida, mientras que el pico a 180 °C podría indicar un proceso de relajación conocido como temperatura de transición sub-vítrea (transición β). Sin embargo, dado que la poliéterimida carece de cadenas laterales, este fenómeno podría explicarse considerando que el análisis se realizó bajo esfuerzo de torsión, como una respuesta relacionada con la rigidez o la compactación de los grupos aromáticos.

En los nanocompuestos híbridos, la separación entre estos dos picos a 180 °C y 210 °C es más pronunciada, mientras que en las muestras con relleno de Bi_2O_3 se observa una disminución en la amplitud del pico 180 °C a medida que aumenta la concentración del relleno.

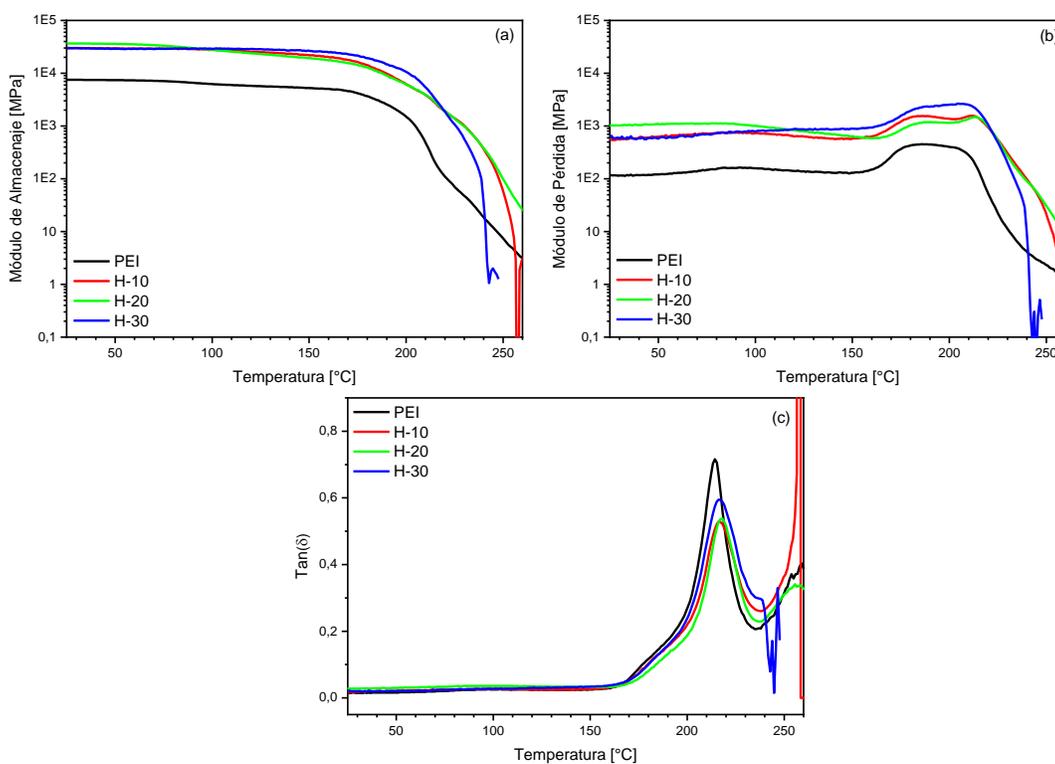


Figura 27. Módulos de (a) almacenamiento, (b) pérdida y (c) tangente δ obtenidos mediante DMA de PEI y nanocompuestos híbridos a diferentes concentraciones.

6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura 28 presenta los resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondientes al segundo ciclo de calentamiento desde 25°C hasta 300 °C a 10°C/min. La Temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras fue determinada considerando el punto medio de la variación de C_p en el termograma.

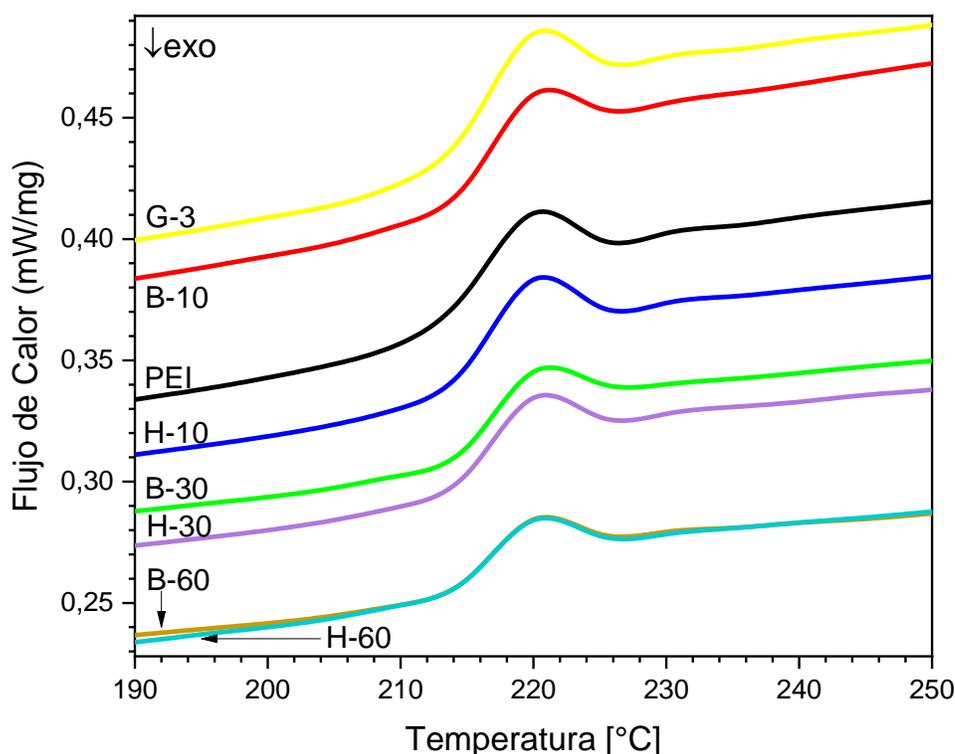


Figura 28. Termogramas de DSC de poliéterimida y diferentes nanocompósitos.

Para la poliéterimida, se observó una temperatura de transición vítrea de 215,5 °C, estando en los rangos para un termoplástico de ingeniería reportado en la literatura ⁽¹⁰⁾. En general, los nanocompósitos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno y óxido de bismuto(III) a altas o bajas concentraciones no producen cambios significativos en la T_g del polímero, como se muestra en la Tabla 5. En estas condiciones los rellenos no transfieren significativamente su

rigidez al polímero, como se señala en el estudio de propiedades mecánicas con valores que no difieren significativamente entre ambas técnicas.

Tabla 5. Temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas mediante DSC.

Propiedad	PEI	B-10	B-30	B-60	G-3	H-10	H-30	H-60
T_g por punto Medio [°C]	215.9	216.6	216.7	217.2	216.3	215.9	216.5	216.5
ΔT_g [°C]	0	0.7	0.8	1.3	0.4	0	0.6	0.6
ΔC_p [J/(g*K)]	0.216	0.259	0.199	0.153	0.251	0.218	0.187	0.160

La comparación entre las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas por análisis mecánico-dinámico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) destaca que estas técnicas miden diferentes propiedades. Mientras el DMA determina la T_g a partir de las propiedades mecánicas mediante la variación del módulo complejo en función de la temperatura, el DSC lo hace midiendo el flujo de calor respecto a la temperatura y la entalpia involucrado en las transiciones de fases de un material.

7. Propiedades eléctricas de los nanocompuestos basados en PEI

La Figura 29 muestra la conductividad eléctrica de los nanocompuestos en función de la frecuencia, la cual fue determinada mediante espectroscopía dieléctrica entre frecuencias de 0,1 Hz y 10 MHz.

La Tabla 6 muestra los valores de conductividades a 0.1 Hz de las muestras de nanocompuestos de PEI con diferentes rellenos y concentraciones. La conductividad de la poliéterimida a 0.1 Hz fue de $8,73E-14$ (S/cm), correspondiente a un material aislante.

Respecto a los nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 , tanto a concentraciones de 10 phr y 60 phr, presentaron características de materiales aislantes. Ambas muestras mostraron conductividades eléctricas del orden de 10^{-14} , siendo incluso inferiores que el PEI sin relleno. Este comportamiento se puede explicar considerando la baja conductividad registrada en literatura para Bi_2O_3 (Tabla 1).

En cambio, el efecto que tuvo la presencia de los rellenos de nanoplaquetas de grafeno en la conductividad fue considerable. El nanocompuesto G-3 presentó un incremento en su conductividad de 7 órdenes de magnitud, siendo su conductividad de $3.65E-7$ (S/cm). Sin embargo, el mayor aumento en la conductividad fue para el nanocompuesto híbrido de H-60 incrementando en 8 órdenes de magnitud.

En contraste, se observó un leve aumento de conductividad en el nanocompuesto híbrido H-10, siendo de menos de un orden de magnitud (Tabla 6). La gran diferencia entre H-10 y H-60 puede deberse a un efecto sinérgico entre las nanoplaqueta de grafeno de carácter conductor y las nanopartículas de Bi_2O_3 .

Tabla 6. Conductividad eléctrica de poliéterimida (PEI) y diferentes nanocompuestos.

Muestra	Conductividad eléctrica a 0,1 Hz [S/cm]
PEI	8,7297E-14
B-10	7,5121E-14
H-10	1,9153E-13
B-60	4,8379E-14
H-60	2,0291E-6
G-3	3,6526E-7

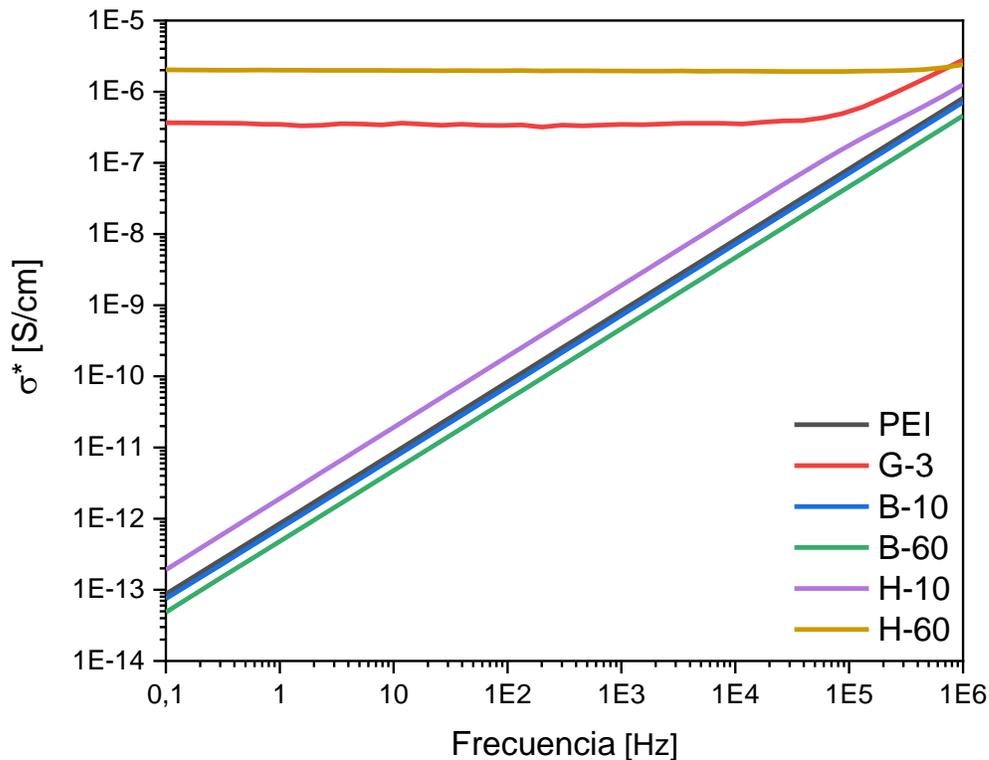


Figura 29. Conductividad eléctrica de poliéterimida y de nanocompuestos.

8. Estudios de atenuación a la radiación gamma de nanocompuestos de PEI

Se realizó la medición de atenuación la radiación gamma de polieterimida y sus nanocompósitos midiendo el número de cuentas respecto al tiempo, expresado como actividad en unidades de bequerelios ($Bq = \text{cuentas} \times s^{-1}$). Cada muestra, de espesor de 0.5 mm fue irradiada utilizando una fuente de radionúclido de ^{137}Cs (0,662 MeV) por 5 minutos.

La Figura 30 presenta las mediciones de actividad (Bq) de los nanocompuestos basados en PEI rellenos con 0.5, 1, 2 y 3 phr de nanoplaquetas de grafeno (G). Se observó un incremento

en la atenuación respecto a la poliéterimida sin relleno de 0.64%, 0.83%, 1.50% y 0.54 % respectivamente.

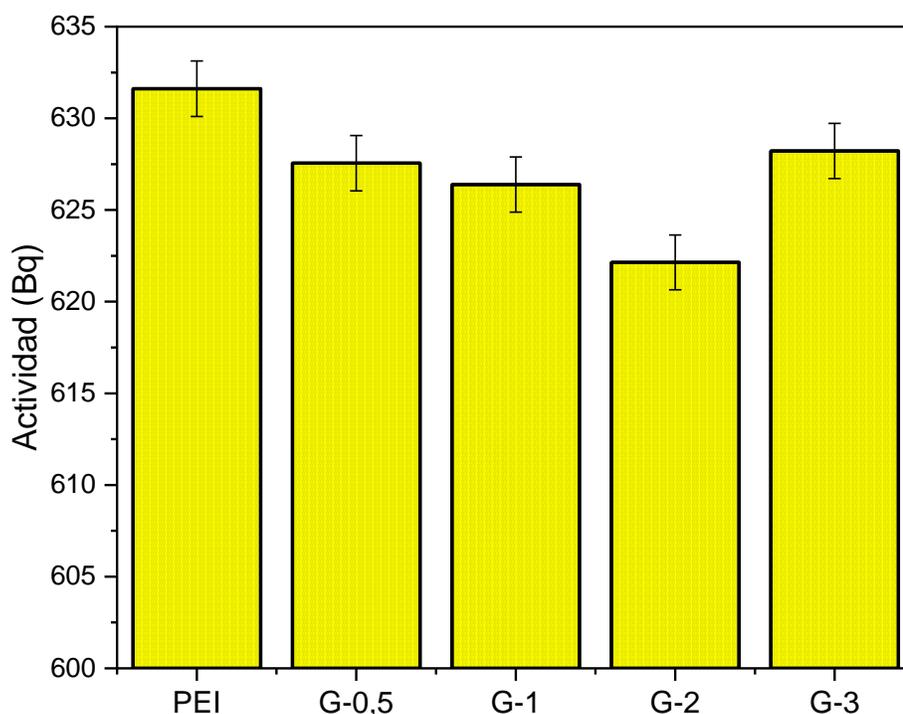


Figura 30. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompuestos con rellenos de nanoplaquetas de grafeno a diferentes concentraciones.

La Figura 31 muestra los resultados de las actividades atenuadas por los nanocompuestos de PEI con rellenos de Bi_2O_3 . Para los nanocompuestos B-10, la disminución en la actividad fue prácticamente nula. No obstante, de B-20 a B-40 se observó un incremento en la atenuación desde 1.39% a 1.62% (Tabla 7). Sin embargo, estos valores son bajos en comparación con los observados para los nanocompuestos rellenos con nanoplaquetas de grafeno. Cabe señalar que la atenuación de radiación de alta energía es un proceso probabilístico el cual depende de la distancia recorrida. Siendo el espesor de las muestras de 0.5 mm, los fotones gamma no

interactúan con suficientes nanopartículas de rellenos en el nanocompósito obteniéndose bajos valores de atenuación.

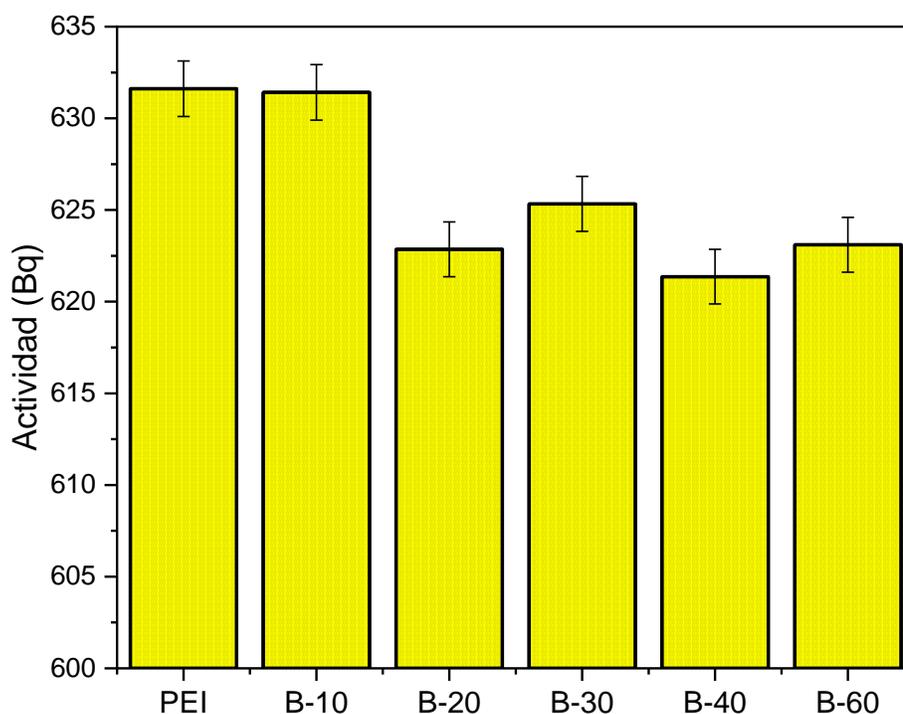


Figura 31. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 a diferentes concentraciones.

La Figura 32 presenta la actividad en la atenuación por los compósitos de PEI con rellenos híbridos de nanoplaquetas de grafeno y Bi_2O_3 (H). Tanto H-10 como H-40 presentaron una disminución respecto a PEI del 1.14% y 1.2 %, respectivamente (Tabla 7). Estos valores son siminalares a los obtenidos para compósitos con rellenos de Bi_2O_3 . Para el nanocompósito H-20 se obtuvo el valor mas bajo de atenuación de 0.64% atribuible a una baja probabilidad de interacción de los rellenos en la película de nanocompósito con los fotones.

Este estudio indica que los rellenos empleados disminuyen la actividad registra de la radiación, lo que se traduce un aumento en la atenuación de los nanocompuestos. No obtente, debido al bajo espesor de las muestras no fue posible determinar valores de coeficiente de

atenuación lineal o de masa. Para una mejor comprensión de la capacidad atenuante de estos nanocompuestos es fundamental realizar ensayos a diferentes espesores y energías, con la finalidad de determinar factores cuantitativos y reproducibles.

Para ello, se requiere una metodología que permita producir nanocompuestos de mayores espesores, la cual no se realizó en este estudio debido a las dificultades técnicas en el procesamiento y preparación de los nanocompuestos.

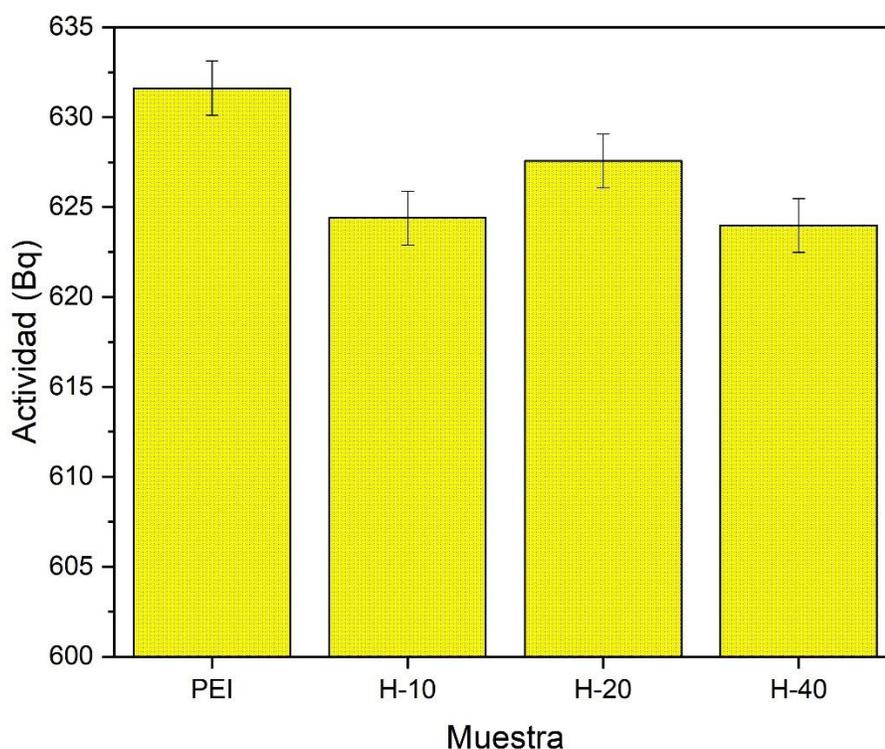


Figura 32. Histograma de actividades para poliéterimida (PEI) y nanocompuestos con rellenos híbridos (H) a diferentes concentraciones.

Tabla 7. Actividad y porcentaje de disminución de la actividad de los nanocompuestos.

Muestra	Actividad [Bq]	Error	Disminucion en actividad [%]
PEI	631,613	1,516	0.00
B-10	631,421	1,515	0.03
B-20	622,859	1,495	1,39
B-30	625,333	1,501	0,99
B-40	621,364	1,491	1,62
B-60	623,099	1,495	1,35
H-10	624,397	1,499	1,14
H-20	627,567	1,506	0,64
H-40	623,984	1,497	1,21
G-0,5	627,553	1,506	0,64
G-1	626,386	1,503	0,83
G-2	622,145	1,493	1,50
G-3	628,221	1,508	0,54

VI. CONCLUSIONES

La dispersión de nanoplaquetas de grafeno y nanopartículas de óxido de bismuto(III) en la matriz de poliéterimida (PEI) permitió la preparación de nanocompuestos con propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, y de atenuación a la radiación mejoradas respecto a poliéterimida.

El uso de nanoplaquetas de grafeno permitió preparar nanocompuestos con incrementos en los módulos de almacenamiento, elevadas conductividades térmicas y eléctricas en comparación al PEI sin relleno. Esto se atribuye a la estructura laminar y la elevada propiedad de conductividad que posee este relleno.

Respecto a las propiedades de atenuación de radiación de alta energía, en específico a 662 keV, se determinó un incremento leve en la atenuación para los nanocompuestos para un espesor de muestra de 0.5 mm. No obstante, los nanocompuestos con rellenos de Bi_2O_3 presentaron mayor capacidad de atenuación, debido a las características de absorción y/o dispersión del bismuto debido a su alto número atómico.

Se requiere estudios adicionales preparando muestras de nanocompuestos con diferentes espesores para poder determinar coeficientes de atenuación lineal y de masa. Sin embargo, el presente estudio da indicios de que los rellenos utilizados mejoran la atenuación de la radiación gamma.

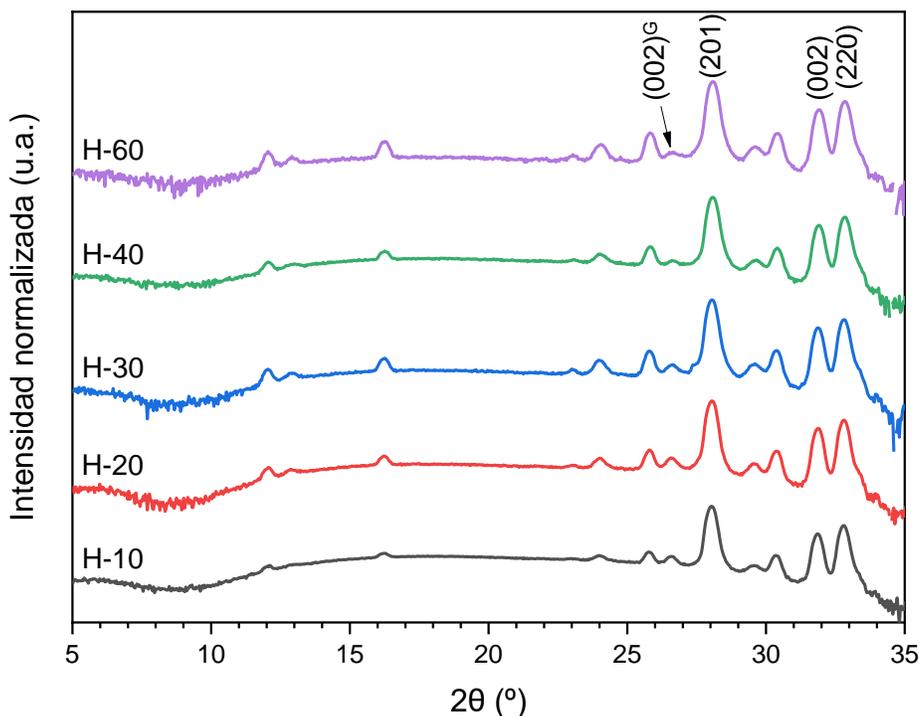
VII. REFERENCIAS

- [1]. Kónya J. y Nagi N. 2012. Interaction of Radiation with Matter. En: Nuclear and Radiochemistry. US. Elsevier. pp. 83-128.
- [2]. Friendlander G. et al. 1981. Interaction of Radiations with Matter. En: Nuclear and Radiochemistry. 3rd ed. US. John Wiley & Sons. Pp. 206-242.
- [3]. BAOPING HE, B. 2018. Introduction. En: Two-dimensional X-ray diffraction. 2^o ed. EE.UU. Wiley. pp.1-28.
- [4]. BAOPING HE, B. 2018. X-Ray Source and Optics. En: Two-dimensional X-ray diffraction. 2^o ed. EE.UU. Wiley. pp.57-86.
- [5]. Knoll G. 2000. Radiation Interactions. En: Radiation Detection and Measurement. 3^a ed. EE. UU. John Wiley & Sons. pp. 29-64.
- [6]. CHOPPIN, G. y RYDBERG, J. 2013. Absorption of Nuclear Radiation. En: Radiochemistry and Nuclear Chemistry. 4^o ed. Reino Unido. Elsevier. pp.163-208
- [7]. Wikimedia Commons. Atomic rearrangement following an electron capture. [en línea]https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_rearrangement_following_a_n_electron_capture.svg [consulta 22 diciembre 2023].
- [8]. NIST
- [9]. Tan, Daniel Q. Wu, Xudong. 2022. A case study of high-temperature polyetherimide film capacitor fabrication.
- [10]. TRIVEDI, P. 2020. Polyetherimides (PEI). En: Specialty Thermoplastics. Alemania, Carl Hanser Verlag. pp.77-114.
- [11]. Béland S. 1990. Introduction. High Perform Thermoplast Resins their Compos. Published online 1990:1-2. doi:10.1016/b978-0-8155-1278-3.50004-x)
- [12]. Sabic. UltemTM Resin [en línea] <https://www.sabic.com/en/products/specialties/ultem-resin-family-of-high-heat-solutions/ultem-resin> [consulta: 11 septiembre 2024]
- [13]. 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.
- [14]. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. Science, 321(5887), 385–388. doi:10.1126/science.1157996
- [15]. Balandin, A, A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, Nature Materials 2011, 10(8):569-581
- [16]. 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.
- [17]. Ramezani M., et al. 2019 Graphene-Based Hybrid Nanomaterials for Biomedical Applications. En: Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials. Elsevier. Pp. 119-141.
- [18]. International Atomic Energy Agency-Nuclear Data Section. 2022. Live Chart of Nuclides. [en línea] Viena. Austria. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> [consulta: 11 septiembre 2024]
- [19]. Kaur P., Singh. K.J., et al. (2020) Investigation of a competent non-toxic Bi₂O₃–Li₂O–CeO₂–MoO₃–B₂O₃ glass system for nuclear radiation security

- applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 545, 120235. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120235
- [20]. Pavlenko, V, I.;Cherkashina, N, I.;Yastrebinsky, R, N,, Synthesis and radiation shielding properties of polyimide/Bi₂O₃ composites, *Heliyon* 2019, 5 (5), e01703.
- [21]. Rehab M., et al. (2023) Bismuth oxide nanoparticles (Bi₂O₃ NPs) embedded into recycled- Poly(vinyl chloride) plastic sheets as a promising shielding material for gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 208, 110838. doi:10.1016/j.radphyschem.2023.110838
- [22]. Qiu-Yi L., Zong-Yan Z. (2015) Interfacial properties of α/β -Bi₂O₃ homo-junction from first-principles calculations. *Physics Letters A*. 379(42). 2766-2771. doi:10.1016/j.physleta.2015.08.002
- [23]. Anisimova N., et al. (2004). Electrical and Thermal Properties of Bi₂O₃, PbO and mixed oxides En: 2004 INTERNATIONAL CONFERENCE on solid dielectrics: 5 a 9 de Julio de 2004. Toulouse, Francia. IEEE. 2p
- [24]. YILMAZ, M. et al. 2022. Rheology, Crystallinity, and Mechanical Investigation of Interlayer Adhesion Strength by Thermal Annealing of Polyetherimide (PEI/ULTEM 1010) Parts Produced by 3D Printing. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 31:9900-9909.
- [25]. CORREA-MUÑOZ, E. et al. 2024. Potentiometric titration study of CaCO₃ scaling control with non-water soluble polyetherimide and sulfonated polyetherimide films. *Desalination*. 586:117882.
- [26]. BEREKUTE, A.K. et al. 2022. Enhanced photocatalytic activity of novel α -Bi₂O₃@g-C₃N₄ composites for the degradation of endocrine-disrupting benzophenone-3 in water under visible light. *Sustainable Environment Research*. 32, artículo 17.
- [27]. DEVI K.R.S. et al. 2019. Biogenic synthesis of g-C₃N₄/Bi₂O₃ heterojunction with enhanced photocatalytic activity and statistical optimization of reaction parameters. *Applied Surface Science*. 494:465-476.
- [28]. EL-SHARKAWY, R.M. et al. 2023. Bismuth oxide nanoparticles (Bi₂O₃ NPs) embedded into recycled-Poly(vinylchloride) plastic sheets as a promising shielding material for gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 208:110838.
- [29]. MALMROS, G. 1970. The Crystal Structure of alpha-Bi₂O₂. *Acta Chemica Scandinavica*. 24:384-396.
- [30]. BLOWER S., GREAVES C. 1988. The structure of beta-Bi₂O₃ from powder neutron diffraction data. *Acta Crystallographica, Section C*. 44:587-589.
- [31]. Sindhu, S, " α -Bi₂O₃ photoanode in DSSC and study of the electrode–electrolyte interface," *RSC advances* 5,95 (2015): 78299-78305.

ANEXO

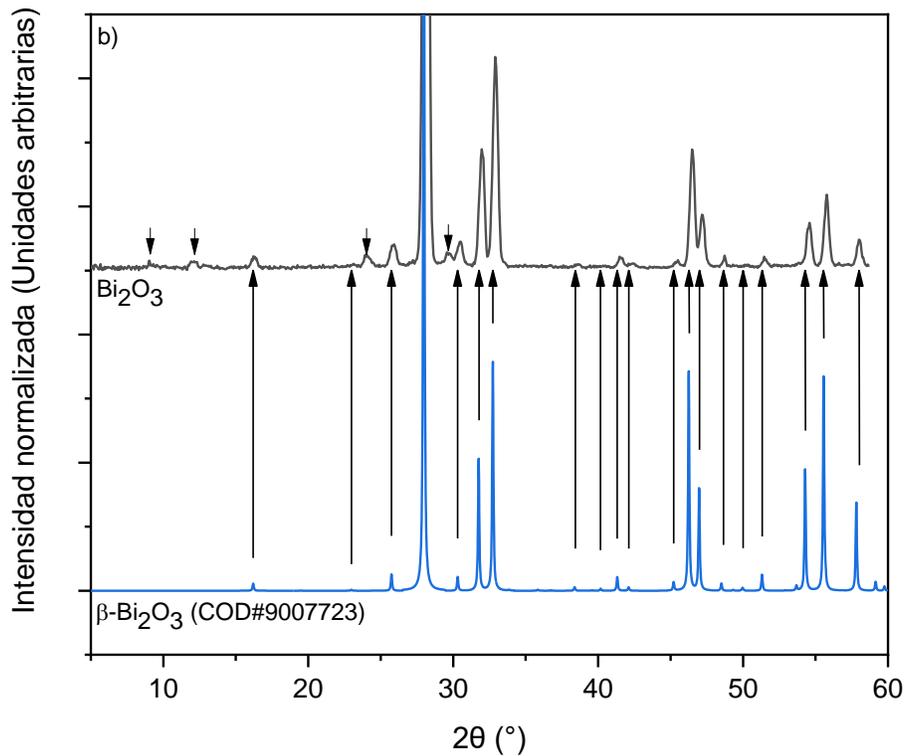
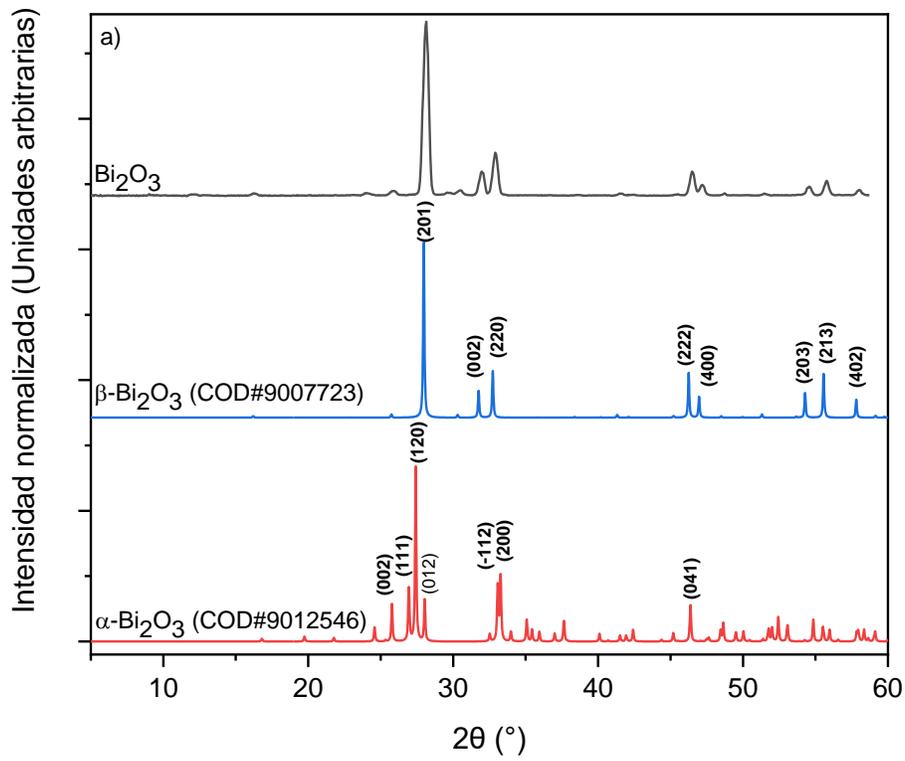
Difractograma de rayos X de las muestras de nanocompuestos con rellenos híbridos



Estudio de la fase cristalina de las nanopartículas de Bi₂O₃ mediante espectroscopia de rayos X

Los difractogramas de nanocompuestos que contienen Bi₂O₃, evidencian un perfil distinto al de la fase α -Bi₂O₃, indicando que posiblemente se trate de una mezcla de fases α/β . Algunos autores han discutido la dificultad en la indexación de muestras de Bi₂O₃, en especial cuando puede haber combinaciones de más de una fase en la muestra. Se realizó DRX a las nanopartículas de Bi₂O₃ utilizadas en un mayor rango 2θ y comparadas con difractogramas de las fases α y β . A partir de la información obtenida al resolver el difractograma, se concluyó una mayor similitud con la fase tetragonal β -Bi₂O₃, por tanto, se indexaron los picos del difractograma según los índices de Miller correspondientes a dicha fase.

La fase beta es considerada



a) Difractogramas de nanopartículas Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. b) Comparación entre los picos de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y Bi_2O_3 usado de relleno donde. Difractogramas de patrones fueron obtenidos de Crystallography Open Database (COD) indicándose entre paréntesis su código de identificación.

Estudio de la composición de los nanocompuestos mediante espectroscopia de rayos X

El área bajo la curva de los picos de un material cristalino como Bi_2O_3 es directamente proporcional a la concentración de este. Establecer una relación entre el área de los picos y la concentración teórica de Bi_2O_3 nos dará información respecto a la integración de este en la matriz. Sin embargo, en el caso de nuestros nanocompuestos, esto no es cierto para la zona amorfa aportada por la matriz, así mismo el aporte de esta y de los rellenos será distinto para cada clase de nanocompuesto.

Habiendo normalizado los difractogramas respecto a la región amorfa, se evaluó el área de los picos (201), (002) y (220) característicos de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ respecto a una concentración teórica normalizada.

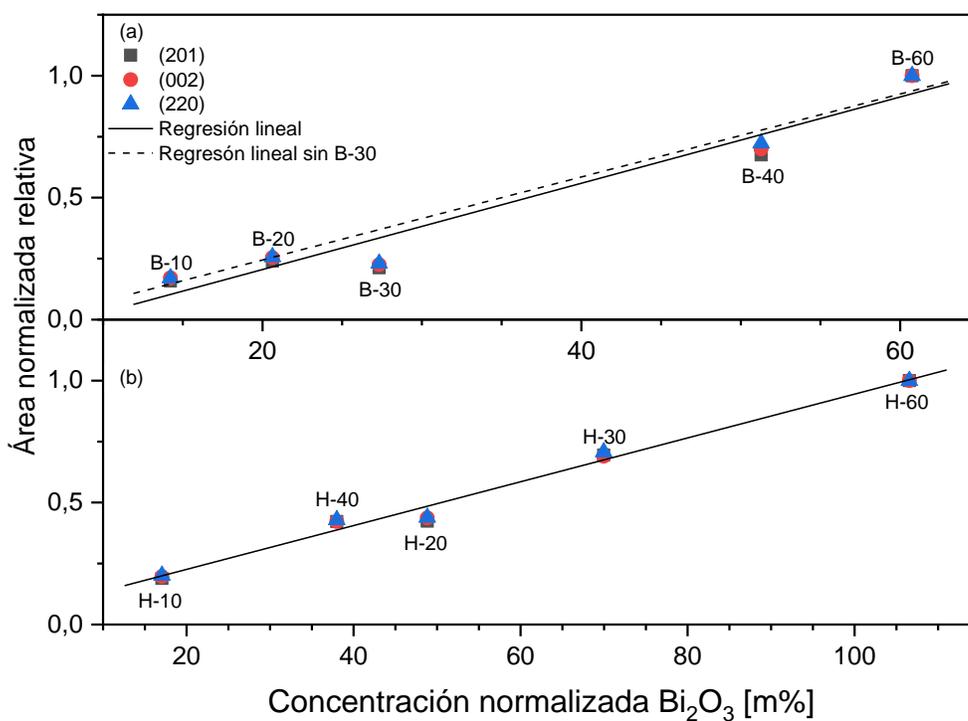


Figura 33. Regresión lineal de las áreas normalizadas relativas a B-60 de los picos (201), (002) y (220) de la DRX en función de la concentración normalizada expresada como m%.

Es apreciable que la mayoría de las muestras se ajustan dentro al intervalo de confianza de 95% de la regresión, exceptuando B-30 y H-20, Indicando que las concentraciones reales del resto de las muestras deben ser cercanas a las teóricas.

Las regresiones lineales para las muestras tipo B y H tienen un R^2 de 0,94923 y 0,98761 respectivamente, indicando una pobre linealidad en el caso de las muestras B. Despreciando B-30 y H-20 los R^2 se elevan respectivamente a 0,97663 y 0,99654.

B-40 ejemplifica excepcionalmente uno de los fenómenos que aporta al error en este análisis, es evidente que el área de los 3 picos no tiene la misma proporción que el resto de las muestras, errores instrumentales, humanos y aleatorios son esperables en este caso. De la misma forma, es esperable que, el método de síntesis utilizado lleve a variaciones entre la concentración reales y teóricas, sin embargo, es importante tener un registro de estos datos como complemento del análisis EDS, ya que nos puede entregar información respecto a las muestras reales y de ser el caso información respecto a la saturación de la matriz.

De todos los resultados anormales los más destacables son B-60 cuya concentración aparente es mayor, H-20 cuya concentración aparente es menor y especialmente B-30 el cual presento una concentración mucho menor a la interpolada.

Evaluación de tamaño medio de cristalitos de Bi_2O_3 usando la relación de Scherrer

El difractograma de las nanopartículas de Bi_2O_3 fue evaluada mediante la ecuación de Scherrer con el fin de obtener un el tamaño medio de estas, así mismo, se realizó también para los nanocompuestos con el fin de obtener un tamaño medio de los cristalitos de Bi_2O_3 . Para estas mediciones se utilizaron los picos de índice (201), (002) y (220). Esta información es relevante como complemento del análisis SEM, para esclarecer la posible ocurrencia aglomeraciones de nanopartículas de Bi_2O_3 en los nanocompuestos.

Al comparar el tamaño medio de los cristalitos en los compósitos con el tamaño medio de los cristalitos en las nanopartículas, se aprecia un aumento de tamaño aparente entre 27,71% y 39,97%. Tanto la aglomeración y distribución de las nanopartículas de Bi_2O_3 en la matriz pueden ser la principal causa de este aumento. Comparar esta información con la obtenida mediante microscopia de barrido electrónica es crucial para poder determinar la veracidad de estas observaciones. A su vez los valores obtenidos para un sistema cristalino como las nanopartículas de Bi_2O_3 en ausencia de la matriz darán predicciones de mayor exactitud.

Aproximación del tamaño de cristalito (nm) calculados usando la ecuación de Scherrer.

Muestra	Tamaño medio de cristalito (nm)
Bi ₂ O ₃	19,59
B-10	27,42
B-20	27,29
B-30	26,67
B-40	25,41
B-60	26,66
H-10	26,29
H-20	27
H-30	26,94
H-40	26,26
H-60	25,62