



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Dirección de postgrado
Programa de Magíster en Ciencias con Mención en Química

**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE CAUCHO DE ETILENO-PROPILENO-
DIENO CON CONTENIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE BISMUTO(III):
ESTUDIO DE PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias
mención en Química

Por: GABRIELA ÁLVAREZ CORTEZ

Profesor Guía
Dr. Héctor Aguilar Bolados

Profesor Co-guía
Dr. Francisco Molina Palacios

Concepción - Enero 2024

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Agradezco de forma especial a mi profesor guía Dr. Héctor Aguilar y, por su paciencia y dedicación a la elaboración de esta investigación además de sus consejos y toda la escucha recibida, a mi profesor co-guía Dr. Francisco Molina que bajo su tutela he logrado llegar al final de este ciclo académico. A mis profesores que me enseñaron todo lo necesario para salir adelante en los conocimientos y me alentaron a dar lo mejor de mí.

Y por último agradezco a mi familia por su apoyo incondicional en estos dos años de estudios y a todas aquellas personas que participaron en la elaboración de esta tesis, por ayudarme a enfrentar los obstáculos que se presentaron en el camino y darme ánimos para seguir adelante.

Financiamiento

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

Colaboración

Este trabajo ha sido en colaboración con la Comisión Chilena de Energía nuclear (CChEN) y el Instituto de ciencia y tecnología de polímeros (ICTP CSIC, España).

Índice de contenido

1. Glosario.....	VIII
2. Resumen.....	1
3. Introducción	5
4. Marco teórico	7
4.1 <i>Radiación de alta energía.....</i>	<i>7</i>
4.2 <i>Atenuación de la radiación gamma.....</i>	<i>9</i>
4.3 <i>EPDM.....</i>	<i>11</i>
4.4 <i>El grafeno.....</i>	<i>13</i>
4.5 <i>El óxido de bismuto.....</i>	<i>15</i>
4.6 <i>Uso de agentes que faciliten la dispersión más homogénea de los nanomateriales de relleno en EPDM.....</i>	<i>19</i>
5. Objetivo General.....	21
6. Objetivos específicos	21
7. Hipótesis.....	21
8. Metodología	22
8.1 <i>Materiales</i>	<i>22</i>
8.2 <i>Preparación de compósitos</i>	<i>22</i>
8.3 <i>Caracterización de compósitos.....</i>	<i>24</i>
9. Resultados y discusión	29
9.1 <i>Espectroscopía FTIR de los compósitos de EPDM.....</i>	<i>29</i>
9.2 <i>Curvas de curado y parámetros de vulcanización de los compósitos en base a EPDM.....</i>	<i>31</i>

<i>9.3 Propiedades mecánicas de compósitos en base a EPDM. Ensayo de tracción.</i>	34
<i>9.4 Dureza e índice de abrasión</i>	36
<i>9.5 Propiedades térmicas de los compuestos en base de EPDM</i>	37
<i>9.6 Morfología de los compósitos en base a EPDM. Imágenes SEM</i>	38
<i>9.7 Propiedades de blindaje a radiación electromagnética de alta energía de compósitos en base de EPDM</i>	40
10. Conclusiones	43
11. Referencias	44
12. Anexos	50
<i>Anexo 1: Tablas de diferentes sistemas de vulcanización del caucho EPDM y rellenos</i>	50
<i>Anexo 2: Tablas de reometrias de las diferentes formulaciones de caucho EPDM</i>	53
<i>Anexo 3: Ensayos de tracción. Valores módulos E50, E100 y Emáx. de esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de los compósitos de EPDM de los anexos 1.3 y 1.4</i>	54

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema descriptivo sobre los 4 procesos principales para la radiación gamma y su interacción con la materia.	8
Figura 2. Estructura del EPDM con ENB como dieno.....	12
Figura 3. Estructura de panal de abejas del grafeno	14
Figura 4. (a) Molino de dos rodillos, (b) prensa hidráulica de platos calefaccionados, (c) reómetro de troquel móvil.....	25
Figura 5. Equipamiento de caracterización disponible en laboratorios de grupo para determinar (a) dureza, (b) resistencia a la abrasión, (c) ensayo de tracción, (d) análisis FTIR.....	26
Figura 1. Espectro FTIR de los compositos de EPDM con diferentes rellenos.....	30
Figura 2. Espectro FTIR de los compositos de EPDM con diferentes rellenos.....	31
Figura 3. Espectro FTIR del óxido de bismuto(III), nanoplaquetas de grafeno y PEG-1500.	31
Figura 4. Reometrías de compositos en base de EPDM.....	33
Figura 5. Gráficos de esfuerzo elongación del EPDM.	35
Figura 6. Análisis termogravimétrico del EPDM y sus compositos.	38
Figura 7. Imágenes SEM de los compositos: (a) EPDM, (b) EPDM/B, (c) EPDM/GN, (d) EPDM/B/GN, (e) EPDM/B/P, (f) EPDM/GN/P, (g) EPDM/B/GN/P.....	39

Índice de Tablas

Tabla 1. Formulación compositos de caucho EPDM con mejor desempeño.....	23
Tabla 2. Parámetros obtenidos de las reometrías a las formulaciones de relleno hibrido con y sin PEG	33
Tabla 3. valores de módulos esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de los compositos	34
Tabla 4. Parámetro obtenidos de las propiedades físicas de los compositos de formulaciones	36
Tabla 5. valores comportamiento térmico del EPDM T _{máx} , masa residual y temperatura de transición vítrea	38
Tabla 6. Valores de coeficiente de atenuación lineal, TVL, HVL y coeficiente de atenuación en masa	41
Tabla 7. porcentaje atómico (at%) de los elementos presentes en los compositos calculados a partir de la tabla 1 y el Z promedio	42

1. Glosario

ASTM	: <i>American Society for Testing Materials</i>
Bi ₂ O ₃	: Óxido de Bismuto(III)
DSC	: Calorimetría diferencial de barrido
DTG	: Derivada del análisis termogravimétrico
ENB	: 5-etilideno-2-norborneno
EPDM	: matriz de etileno-propileno-dieno
FTIR	: Infrarrojo por transformada de Fourier
GN	: Nanoplaquetas de grafeno
HVL	: Capa de valor medio
P	: Polietilenglicol 1500
phr	: Partes por cien de caucho
SEM	: Microscopia electrónica de barrido
TGA	: Análisis termogravimétrico
T_g	: Temperatura de transición vítrea
TVL	: Capa de valor un décimo

2. Resumen

En este trabajo se investigó el uso de nanomateriales usados como relleno en un caucho de etileno-propileno-dieno, lo que permite obtener nanocompuestos elastoméricos de propiedades mecánicas mejoradas de resistencia y con propiedades de blindaje a la radiación electromagnética de alta energía, tales como los rayos gamma. Los nanomateriales usados corresponden a nanoplaquetas de grafeno y nanopartículas de óxido de bismuto(III). Estos fueron adicionados a la matriz de etileno-propileno-dieno (EPDM) separada o conjuntamente.

El uso de nanoplaquetas de grafeno como material de relleno se fundamenta en sus excelentes propiedades mecánicas y que imparte resistencia adicional a compuestos de caucho. Respecto a las nanopartículas de óxido de bismuto(III) es debido a la presencia de bismuto que es un elemento de alto número atómico ($Z = 83$) que promueve la ocurrencia de procesos de absorción y dispersión de la radiación gamma, impartiendo propiedades de blindaje al nanocompuesto en base de EPDM. Adicionalmente, se estudió el efecto de polietilenglicol (PEG) para promover la dispersión homogénea de las nanopartículas.

Se prepararon las muestras en un mezclador abierto de dos rodillos por 20 minutos a temperatura ambiente y luego se procesaron por 30 minutos en un reómetro de troquel móvil a 180°C . Se realizaron ensayos de tracción, dureza, se calculó el índice de resistencia a la abrasión, y se caracterizaron las muestras por FT-IR, TGA, DTG y SEM. Se analizó el coeficiente de

atenuación lineal, el coeficiente de atenuación en masa y el peso atómico promedio para determinar sus propiedades de atenuación.

Se demostró que la presencia del PEG 1500 mejora la dispersión del material de relleno y que disminuye el tiempo de vulcanización, lo que se atribuyó a que este promueve el proceso de vulcanización. Además, se demostró que los compositos con óxido de bismuto(III) poseen propiedades de atenuación a la radiación gamma de 75% para un nanocompósito en base de EPDM y óxido de bismuto(III). En el caso de EDPM con contenido de óxido de bismuto(III), nanoplaquetas de grafeno y polietilen glicol se alcanzó una mejora de 61% comparado a EPDM sin relleno. Las imágenes SEM revelan zonas de segregación en los compuestos con grafeno disminuyendo las capacidades de atenuación ya que dificulta la distribución de las nanopartículas de óxido de bismuto(III) en los compositos. Finalmente se determina que la presencia del PEG 1500 ayuda en la compatibilización de los rellenos con la matriz polimérico, mejorando la dispersión de estos en las mezclas obtenidas.

Abstract

In this work, the use of nanomaterials as filler in ethylene-propylene-diene rubber was investigated, which allows obtaining elastomeric nanocomposites with improved mechanical resistance properties and shielding properties to high-energy electromagnetic radiation, such as gamma rays. The nanomaterials used correspond to graphene nanoplatelets and bismuth(III) oxide nanoparticles. These were added to the ethylene-propylene-diene matrix (EPDM) separately or together.

The use of graphene nanoplatelets as a filler material is based on their excellent mechanical properties and that they impart additional resistance to rubber compounds. Regarding bismuth(III) oxide nanoparticles, it is due to the presence of bismuth, which is an element with a high atomic number ($Z = 83$) that promotes the occurrence of absorption and dispersion processes of gamma radiation, imparting shielding properties to the EPDM-based nanocomposite. Additionally, the effect of polyethylene glycol (PEG) to promote the homogeneous dispersion of the nanoparticles was studied.

Samples were prepared in a two-roll open mixer for 20 minutes at room temperature and then processed for 30 minutes in a moving die rheometer at 180 °C. Tensile and hardness tests were carried out, the abrasion resistance index was calculated, and the samples were characterized by FT-IR, TGA, DTG and SEM. The linear attenuation coefficient, mass attenuation coefficient, and average atomic weight were analyzed to determine their attenuation properties.

It was shown that the presence of PEG 1500 improves the dispersion of the filler material and decreases the vulcanization time, which was attributed to the fact that it promotes the vulcanization process. Furthermore, it was demonstrated that composites with bismuth(III) oxide have gamma radiation attenuation properties of 75% for a nanocomposite based on EPDM and bismuth(III) oxide. In the case of EPDM containing bismuth(III) oxide, graphene nanoplatelets and polyethylene glycol, an improvement of 61% was achieved compared to EPDM without filler. The SEM images reveal segregation zones in the composites with graphene, decreasing the attenuation capacities since it makes difficult the distribution of the bismuth(III) oxide nanoparticles in the composites. Finally, it is determined that the presence of PEG 1500 helps in making the fillers compatible with the polymer matrix, improving their dispersion in the obtained mixtures.

3. Introducción

El advenimiento de la nanociencia, nanotecnología y el desarrollo de metodologías para la producción de nanomateriales en base a polimorfos del carbono, así como las tecnologías de obtención de nanopartículas inorgánicas, han devenido en la posibilidad de desarrollar materiales funcionales en base a polímeros convencionales. Esto es posible porque los polímeros convencionales tales como los cauchos sintéticos pueden albergar altos contenido de relleno, lo que tradicionalmente se ha empleado para mejorar el desempeño mecánico de estos cauchos. Sin embargo, como ya se ha señalado, los nanomateriales se han convertido en una alternativa atractiva para impartir características especiales a estos composites de caucho. Entre los nanomateriales que pueden ser empleados como relleno, se encuentran los nanomateriales grafénicos y las nanopartículas de óxido de bismuto(III).

Uno de los desafíos actuales de la industria de alta tecnología está asociada a radiación de alta energía y su interacción con la materia en áreas como radiología médica, protección en contra de la radiación y la astronomía observacional. El uso de cauchos en la elaboración de materiales que atenúen está radiación y que poseen propiedades como flexibilidad, poseen versatilidad de usos, tales como blindaje flexible, revestimiento de dispositivos electrónicos, entre otros [1]. El plomo es el elemento más utilizado para atenuar la radiación, sin embargo, este elemento es tóxico tanto para la salud de las personas como para el medio ambiente, siendo el bismuto

una alternativa viable para el reemplazo de este elemento, ya que es más amigable con el medio ambiente y no es tóxico para la salud.[2][3][4]

A continuación, se mencionarán algunos aspectos relevantes de un polímero convencional de alto interés comercial como lo es el caucho de etileno propileno dieno (EPDM). El EPDM surge como una alternativa viable ya que es versátil en su uso y fácil de trabajar, lo que lo vuelve un compuesto económico para la industria. Además, se abordará algunos de los resultados que se han reportado en la literatura referente al uso de grafeno y/o óxido de bismuto(III) en EPDM.

4. Marco teórico

4.1 Radiación de alta energía

El término energía nuclear ha sido asociado normalmente con temas controversiales en nuestra sociedad, tales como reactores nucleares o armamento. Sin embargo, las radiaciones ionizantes producto de procesos que suceden en el interior del núcleo atómico, también se utilizan para beneficio de la humanidad y abarcan desde la inocuidad alimentaria hasta tratamientos y diagnósticos de cáncer. La radiación ionizante considera partículas sin masa como fotones y rayos gamma, partículas cargadas como electrones, positrones, protones, partículas alfa, y partículas neutras como neutrones. Estas partículas interactúan con la materia de forma diferente. Toda esta radiación también puede interactuar con la materia produciendo cambios en su composición química y propiedades físicas, como dañar aparatos electrónicos, en instalaciones y daños en la salud de las personas [5][6]

La radiación electromagnética de rayos gamma se caracteriza por la ausencia de carga y masa en reposo, resultando en una baja interacción con los átomos absorbentes y por ende una mayor penetración en la materia. La interacción de la materia con los rayos gamma se da por 4 procesos diferentes representados en la figura 1: la dispersión de Rayleigh o dispersión coherente (CS) donde el fotón gamma es dispersado luego de la interacción pudiendo o no perder energía (1.A), el efecto fotoeléctrico (PE) donde la interacción con

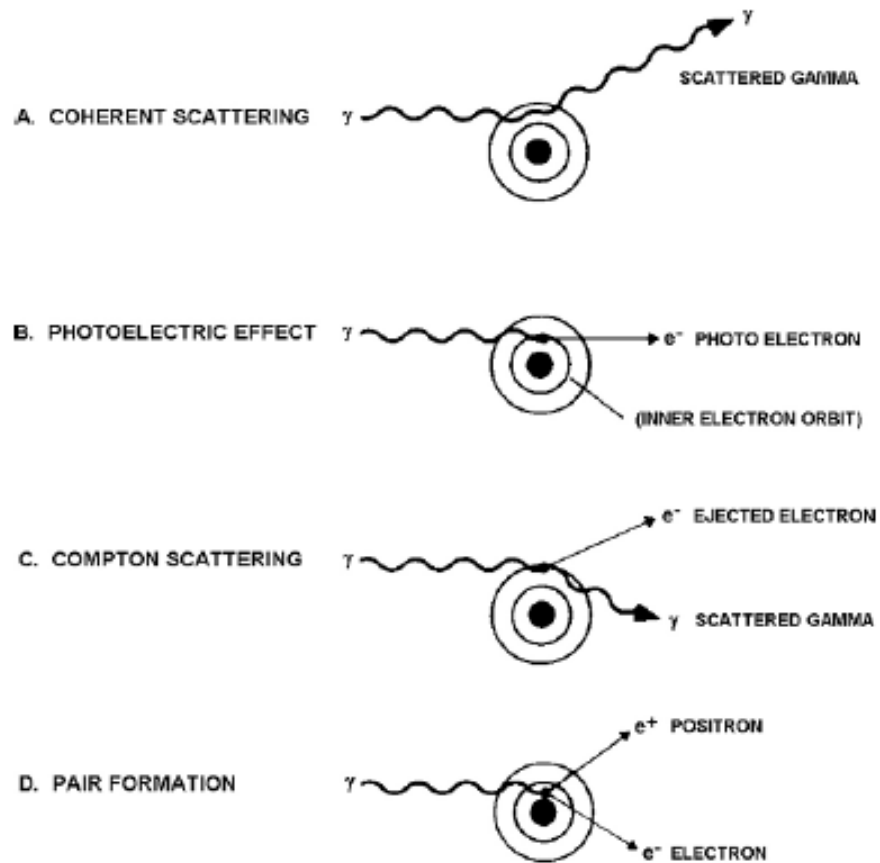


Figura 1. Esquema descriptivo sobre los 4 procesos principales para la radiación gamma y su interacción con la materia. [7]

el átomo resulta en la emisión de un electrón donde su energía se transfiere en su mayor parte al electrón emitido (1.B), la dispersión de Compton (CE), donde la interacción con el átomo transfiere una parte de su energía a un electrón el cual es emitido junto a un fotón gamma de menor energía el cual puede interactuar con la materia posteriormente (1.C), y la formación de

pares (PF) en donde si la energía es mayor a 1022 keV e interacciona con la materia, existe la posibilidad de que toda su energía se transforme en materia mediante la emisión de un electrón y un positrón (1.D).[7]

4.2 Atenuación de la radiación gamma

El parámetro utilizado para cuantificar la atenuación de la radiación de alta energía, ya sean rayos X o rayos gamma, se denomina *coeficiente de atenuación lineal* (μ) [7]. Mide el número de fotones que interactúan (por dispersión o absorción) con el material de blindaje de acuerdo con la Ecuación 1:

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

donde (N_x) es el número de fotones gamma incidentes registrados por el detector que se transmiten por la muestra de espesor (x), (N_0) es el número de fotones detectados cuando no existe muestra y (μ) es el coeficiente de atenuación lineal. El parámetro representa el número de fotones transmitidos a través del material de blindaje. Despejando el coeficiente de atenuación de la ecuación 1, μ puede expresarse de acuerdo con la ecuación 2:

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

Como se mencionó anteriormente, la absorción de radiación de alta energía es causada por cuatro procesos diferentes: dispersión coherente (CS), efecto

fotoeléctrico (PE), dispersión de Compton (CE) y formación de pares (PF). Por lo tanto, el coeficiente de atenuación lineal total es igual a la suma de los coeficientes de atenuación de cada uno de estos procesos, expresados de acuerdo con la Ecuación 3:

$$\mu = \mu_{CS} + \mu_{PE} + \mu_{CE} + \mu_{PF} \quad (3)$$

En la ecuación anterior, la contribución de estos procesos al coeficiente de atenuación está indicada por su subíndice. Por ejemplo, μ_{PE} y μ_{PF} son procesos de absorción, mientras que μ_{CS} es solo un proceso de dispersión; μ_{CE} contribuye tanto a la absorción como a la dispersión.

Para una energía dada, el coeficiente de atenuación lineal puede variar significativamente para el mismo material si tiene diferencias de densidad debido a su estado físico. Como medida de compensación para esta variable, se utiliza el coeficiente de atenuación de masa μ/ρ , que permite normalizar la atenuación lineal por la densidad del material según la Ecuación 4 [8]:

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

donde ρ es 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 dado es la suma de las probabilidades de las interacciones individuales (5):

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu_{CS}}{\rho} + \frac{\mu_{PE}}{\rho} + \frac{\mu_{CE}}{\rho} + \frac{\mu_{PF}}{\rho} \quad (5)$$

Por otro lado, el uso de materiales compuestos que constan de dos o más componentes es ampliamente utilizado para aumentar la atenuación de alta energía. Para este tipo de sistemas, se utiliza una relación llamada coeficiente de atenuación compuesto. Este coeficiente puede determinarse como el promedio ponderado (en masa) de los coeficientes de atenuación de masa individuales de los elementos constituyentes del compuesto, de acuerdo con la Ecuación 6 [8].

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

donde m_i es la fracción de masa (la contribución de la fracción en masa del elemento a la masa total) y $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ es el coeficiente de atenuación en masa del elemento i en el compuesto.

El conjunto de estas 4 interacciones conforma finalmente la atenuación total del material elaborado, y se pueden obtener parámetros que nos permiten identificar como el material atenúa la radiación incidente.

4.3 EPDM

El caucho de etileno propileno dieno (EPDM) es un elastómero que tradicionalmente se obtiene a partir de etileno, propileno y el 5-etilideno-2-norborneno (ENB) mediante una reacción de polimerización por solución a temperaturas entre 40 a 80 °C, empleando un catalizador tipo Ziegler-Natta

de vanadio. La composición de etileno y propileno es variable. El EPDM (Figura 2) con bajo contenido de etileno presenta 50% etileno y 60% propileno lo que le otorga una estructura amorfa al polímero y no presenta cristalinidad sobre su temperatura de transición vítrea.

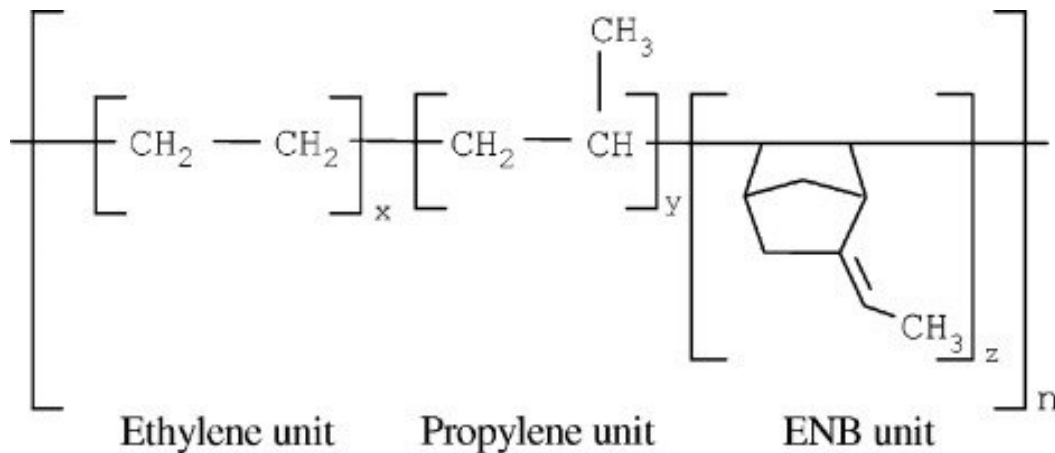


Figura 2. Estructura del EPDM con ENB como dieno [9]

El EPDM presenta una flexibilidad a baja temperatura y deformación a la presión, pero no puede aceptar altas cantidades de relleno. Cuando el EPDM presenta alto contenido de etileno (68-80%) presenta alta resistencia a la manipulación, alta resistencia a la tracción de su compuesto vulcanizado, y puede aceptar altas cargas de relleno. La estructura saturada de la cadena principal de EPDM le permite al polímero tener propiedades de resistencia química y al clima. Asimismo, el EPDM tiene ventajas comparativas frente a otros cauchos por su procesabilidad, evidenciada en su viscosidad Mooney.

El elastómero de EPDM presenta una excelente compatibilidad con compuestos aromáticos, naftalenos y aceites minerales parafínicos debido a su naturaleza apolar, sin embargo, la ausencia de insaturaciones en la cadena principal inhibe la interacción con rellenos tales como negro de humo, en comparación a otros cauchos diénicos.

Principalmente se comercializan EPDM de alta y baja masa molecular. En el caso del EPDM de alta masa molecular se usa principalmente en la industria de la construcción en la elaboración de membranas para techo, sellos de puertas y ventanas, mangueras y revestimiento de cables. Mientras que el EPDM de baja masa molecular tiene aplicaciones como plastificante, modificadores de la viscosidad, adhesivos y sellantes. En un ambiente frío y oscuro, EPDM debería tener una larga duración almacenado. La exposición a reactivos, luz o calor podría acortar esta duración. En general el EPDM puro es estable a altas temperaturas (150 °C) por periodos cortos. [10]

4.4 El grafeno

El grafeno es un nanomaterial compuesto exclusivamente por carbono de hibridación sp^2 en que los átomos se organizan en una red hexagonal tipo panal de abeja (Figura 2). En esta los enlaces π conforman una red conjugada de largo alcance impartiendo el carácter conductor al grafeno [11]. Este fue aislado en 2004 por Konstantin Novoselov y Andre Geim [12] y destaca por presentar elevada conductividad eléctrica, conductividad térmica y excelentes propiedades mecánicas.

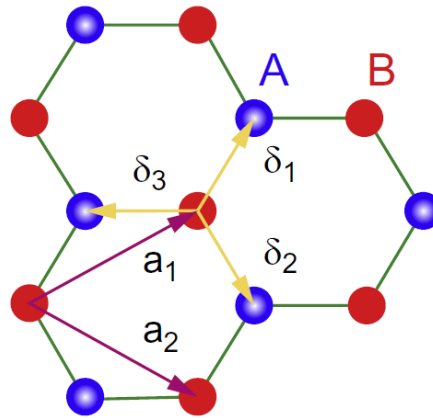


Figura 3. Estructura de panal de abejas del grafeno [10]

Con respecto a los materiales en base a grafeno y EPDM, en investigaciones recientes Lu, Zhehong *et al.* [13] empleó óxido de grafeno (GO) como relleno en el EPDM con el objetivo de mejorar las propiedades antimigratorias de los plastificantes. Dichos plastificantes se utilizan para mejorar las propiedades de flexibilidad y mecánicas del EPDM. La mezcla dio como resultado que al agregar 5 partes por cien de caucho (phr) de GO se ven mejoradas la resistencia atribuida a la buena dispersión del relleno en la matriz. También reportan que al aumentar a 7 phr de relleno se verían disminuidas estas estadísticas.

En otro trabajo, Azizi, S. *et al.* [14] utilizaron una mezcla de EPDM y de elastómero de silicona (S), se observó que la combinación de caucho EPDM con contenido de MFS (*modified fumed silica*), TiO_2 y grafeno, dió como resultado la mejora de las propiedades eléctricas y la resistencia a la ruptura dieléctrica de corriente alterna (CA). Además, la carga de rellenos inorgánicos de MFS, TiO_2 y de grafeno condujo a un aumento en la

estabilidad térmica de los compositos de EPDM, entre 30 y 50 °C. Finalmente, se concluyó que los compositos de EPDM con MFS, TiO₂ y bajo contenido de grafeno brindan un rendimiento térmico y eléctrico adecuado a los compositos para su uso en aplicaciones de aislamiento al aire libre.

Para estudiar el grafeno en otras matrices Liu, Y *et al.* [15] prepararon compuestos revestidos de tres capas, que consistió en un tejido en base a poliéster y algodón con resina de poliuretano (PU2540) como matriz. Como relleno se utilizó grafeno, grafito y óxido de bismuto(III). Estos compuestos presentaron propiedades de blindaje contra la interferencia electromagnética. Los resultados mostraron que cuando el grafito y el grafeno se usaban respectivamente como partículas funcionales de capa inferior, capa intermedia y capa superficial, dentro del rango de 1-1000 MHz, la capacidad de polarización, disipación y absorción-atenuación del compuesto recubierto para las ondas electromagnéticas fueron las más fuertes. Cuando la frecuencia fue de 1600,7 MHz, el valor de la pérdida por reflexión de la muestra fue el mínimo, que llegó a -7,15 dB. Además, El estudio reporta que cuando se usa óxido de bismuto(III) como partícula funcional, es mejor usarlo en la capa intermedia para alcanzar optimas propiedades electromagnéticas.

4.5 El óxido de bismuto

En cuanto al bismuto, este es un metal de post transición de número atómico $Z = 83$ y masa atómica 209,0 *u*. Se caracteriza por ser un metal pesado de baja toxicidad en comparación a otros, por ejemplo, el plomo. Además, el

óxido de bismuto(III) (Bi_2O_3) presenta 4 fases polimorfas cristalográficas: α (monoclínica) la fase presente a temperatura ambiente, β (tetragonal), γ (cúbica centrada en el cuerpo) y ω (cúbica centrada en las caras), cada uno con propiedades físicas únicas, por ejemplo, presentan propiedades ópticas y dieléctricas interesantes además de un amplio *band-gap*. [16]

Estudios demuestran que el Bi_2O_3 tiene propiedades adecuadas para atenuar la radiación de alta energía. Por ejemplo, la capacidad de atenuación a la radiación de alta energía que tiene el óxido de bismuto(III) es el de mejor desempeño comparado con otros óxidos metálicos. Toyen, D. *et al.* [17] compararon diferentes óxidos metálicos con número atómico alto, utilizando diferentes cantidades de magnetita (Fe_3O_4 , $Z(\text{Fe}) = 26$), óxido de tungsteno (W_2O_3 , $Z(\text{W}) = 74$) y óxido de bismuto (Bi_2O_3 , $Z(\text{Bi}) = 83$) en una matriz de caucho natural, donde observaron que al aumentar la cantidad de relleno de cualquiera de los 3 óxidos aumenta la capacidad de atenuar la radiación gamma del compuesto de caucho, pero el de mejor desempeño es el óxido de bismuto(III) en cantidades de 300 y 500 phr. Otro de los parámetros medidos al utilizar óxido de bismuto(III) como relleno, es la baja densidad del material obtenido. Limarun P, *et al.* [18] mezclaron 2 agentes espumantes, azodicarbonamida (ADC) ó oxi-bis (benceno sulfonil) hidrazida (OBSH) con compuestos celulares de Bi_2O_3 y caucho natural. Los resultados generales sugirieron que no solo tenían propiedades mecánicas y de blindaje gamma eficientes en comparación al caucho sin relleno, sino que también ofrecían mayor versatilidad para su uso al ser más ligero. Los autores concluyen que la formulación de mejor desempeño es la que contiene OBSH.

Es importante señalar que Szajerski, P. [19] demuestra que el óxido de bismuto(III) tiene además una mayor capacidad de adsorber e inmovilizar desechos radioactivos comparado a otro relleno como el lignito (carbón mineral). Su trabajo consistió en obtener composites de caucho natural con contenido de lignito u óxido de bismuto(III).

Por otro lado, Intom, S. *et al.* [20] reportaron que el aumento gradual del contenido de óxido de bismuto(III) en caucho aumenta progresivamente el coeficiente de atenuación para radiación gamma y rayos-X. Thumwong, A. *et al.* [21] agregaron nanopartículas de óxido de bismuto(III) a caucho en diferentes proporciones (50 a 100, 150 y 200 phr) alcanzando mayor atenuación a los rayos X. El propósito de la investigación se centró en fabricar guantes resistentes a la radiación. Además, reportaron aumentos de propiedades mecánicas, tales como la elongación a la rotura. Asimismo, la combinación de la matriz EPDM y óxido de bismuto(III) como nanomaterial, fueron estudiados por Güngör, A. *et al.* [22] reportando que la radiación gamma y de rayos-X transmitida se ve reducida al aumentar el espesor de la muestra. Es pertinente mencionar que Poltabtim, W. [23] ha reportado que es viable obtener composites flexibles combinando EPDM con óxidos metálicos, pero sugieren mayores estudios al respecto.

Se han utilizado otras matrices con óxido de bismuto(III) para que los materiales sean resistentes a la radiación gamma y rayos X. Yılmaz, S. N., *et al.* [24] buscaron desarrollar un material flexible para el blindaje de la radiación gamma y rayos X. Sin embargo, el material resultante pierde flexibilidad respecto de la matriz polimérica (PDMS, polidimetil siloxano).

Las propiedades mecánicas de dureza y el módulo elástico aumentaron con el aumento de la adición de Bi_2O_3 , mientras que la elongación a la rotura y la tensión máxima disminuyeron. Finalmente, reportan que es posible obtener compositos de PDMS con un contenido de hasta 80% en peso de óxido de bismuto(III).

Otro enfoque para predecir el comportamiento de compositos con contenido de óxido de bismuto(III) es la simulación utilizando softwares tales como XCOM. Mediante este método se ha simulado las propiedades del blindaje considerando variables como, coeficiente de atenuación lineal efectivo (μ_{eff}), coeficiente de atenuación en masa efectivo ($\mu_{\text{m,eff}}$), valor de capa media efectivo (HVL_{eff}) y valor efectivo de equivalencia a plomo ($\text{Pb}_{\text{eq,eff}}$) [25], agregando capas de óxido de bismuto(III) a la matriz de caucho natural, obteniendo que el compuesto con mayor cantidad de capas de Bi_2O_3 es quien atenúa con mayor efectividad los rayos-X.

En otro estudio utilizando el mismo programa [26], se calculan los parámetros de atenuación a fotones de alta energía para compositos donde sus matrices son caucho natural (NR) o caucho natural conteniendo partículas de madera (NR/Wood), y el relleno de estos son óxido de bismuto(III), sulfuro de bismuto(III) o plomo, variando las cantidades desde 0 hasta 1000 phr. Los parámetros calculados corresponden a: coeficiente de atenuación lineal efectivo (μ_{eff}), coeficiente de atenuación en masa efectivo ($\mu_{\text{m,eff}}$), valor de capa media efectivo (HVL_{eff}). Los resultados obtenidos sugieren que agregar partículas de madera al caucho no afecta a la capacidad de blindaje a fotones de alta energía, sin embargo, imparten un efecto reforzante al

compuesto. Los valores determinados de relleno para que la atenuación de fotones sea óptima son entre 316 a 624 phr para rangos de intensidad entre 0.1, 0.5, 1, y 5 MeV, dependiendo del relleno y la intensidad de energía que se pretenda usar.

Como se menciona en la introducción, el plomo es el elemento mayormente utilizado para el blindaje de los materiales en contra de la radiación, ya que presenta características adecuadas, como alta densidad ($11,53 \text{ g/cm}^3$) y elevado peso atómico ($Z = 82$), para promover una interacción por efecto fotoeléctrico y un coeficiente de atenuación lineal elevado. Sin embargo, presenta algunas dificultades en su manejo, al ser muy dúctil no puede mantener una forma estable a no ser que esté sostenido por un material rígido [27] y los riesgos que presenta en la salud humana [28]. Es por lo que el bismuto aparece como una alternativa viable en reemplazo del plomo al presentar un número atómico elevado ($Z = 83$), una densidad semejante ($9,8 \text{ g/cm}^3$) y no presenta las restricciones de salud que tiene el plomo.

4.6 Uso de agentes que faciliten la dispersión más homogénea de los nanomateriales de relleno en EPDM.

En cauchos también se han empleado de aceites para mejorar la procesabilidad y como agentes para alcanzar mayor compatibilidad entre el material de relleno y la matriz de caucho [29][30]. Entre los agentes empleados para compatibilizar o aumentar la interacción entre material de carga y polímero, el polietilenglicol (PEG) ha emergido como un componente versátil y efectivo. Por ejemplo, el polietilenglicol puede incidir

en un sistema acelerador, permitiendo alcanzar tiempos óptimos de entrecruzamiento menores a aquellas formulaciones en las que no es usado [31]. Se ha reportado que el uso combinado de PEG y grafito en composites de caucho natural aumentan la resistencia a la tracción, resistencia eléctrica y estabilidad térmica de estos composites [32]. También se puede observar que el PEG puede actuar como dispersante de rellenos de sílice en una matriz de caucho de cloropreno, mejorando también las propiedades mecánicas y de vulcanización [33]. Adicionalmente, se ha reportado que el PEG ayuda a la intercalación de moléculas en arcilla organomodificadas en caucho natural, facilitando la dispersión de estas e impartiendo así un mejor desempeño en propiedades mecánicas [34].

En base a la revisión bibliográfica presentada, se propone realizar una investigación centrada en el desarrollo de composites con contenido de grafeno y/o de óxido de bismuto(III). Como se ha comentado cada uno de estos rellenos impartirá a la matriz de elastómero de EPDM propiedades particulares tales como mayor conductividad eléctrica, mayor resistencia mecánica y térmica, así como una brecha de banda comparable a la de los semiconductores y mayor coeficiente de atenuación a la radiación. Estos materiales podrían tener aplicaciones en distintas industrias de importancia crítica tales como medicina radiológica, defensa, energía y astronomía observacional

5. Objetivo General

Desarrollar compuestos en base de EPDM con contenido de grafeno y óxido de bismuto(III) para el diseño en materiales flexibles con propiedades eléctricas adaptables.

6. Objetivos específicos

6.1.- Estudiar la influencia del óxido de bismuto(III) y/o del grafeno en el sistema de aceleración del caucho EPDM, proponiendo un sistema de aceleración optimizado.

6.2.- Caracterizar morfológica y estructuralmente los compuestos de caucho EPDM reforzado con óxido de bismuto(III) y/o grafeno.

6.3.- Estudiar las propiedades térmicas, mecánicas y dinamo mecánicas del compuesto de caucho EPDM, reforzado con óxido de bismuto(III) y/o grafeno.

6.4.- Estudiar las propiedades atenuación de radiación gamma del compuesto de caucho EPDM con contenido de óxido bismuto(III) y grafeno.

7. Hipótesis

El uso combinado de nanomateriales, tales como grafeno y óxido de bismuto(III) permitirá obtener compositos de caucho EPDM con propiedades mecánicas superiores y que presenten mayor atenuación a radiación gamma.

8. Metodología

8.1 Materiales

Los materiales usados para la elaboración de las muestras fueron caucho EPDM KEP960N (Química Miralles S.A. Quilicura, Chile), óxido de zinc, ácido esteárico, azufre en polvo, *N*-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y polietilenglicol 1500 (Sigma Aldrich (St. Louis, Mo, United States). Para el relleno se usa nanopartículas de óxido de bismuto(III) (Sigma Aldrich, St. Louis, Mo, United States) y nanoplaquetas de grafeno (Shangai, China).

8.2 Preparación de compósitos

Se prepararon diversos sistemas de vulcanización del caucho EPDM que quedaron registrados en el Anexo 1. Los resultados de sus reometrías quedaron registrados en el Anexo 2. Los compósitos de caucho EPDM se prepararon mediante el uso de un molino de dos rodillos ZL-3018 (Zhongli Instrument Technology Co. Ltd., China) (Figura 4.a) según las formulaciones descritas en el Anexo 1 y en la tabla N°1 a temperatura ambiente por 20 minutos. El mezclado consistió en dispersar en orden en el EPDM los activadores, relleno, polietilenglicol 1500 para facilitar la dispersión del relleno seguido del acelerante con el azufre, según correspondiera en cada caso.

En base a esos ensayos y formulaciones se llegó a una optimización del sistema de vulcanización registrado en la tabla 1. Esta formulación fue la escogida para realizar todos los ensayos descritos en los resultados.

Cuando se menciona el término "EPDM sin relleno" en este trabajo, es importante aclarar que se trata de materiales EPDM libres de nanoplaquetas de grafeno (GN), óxido de bismuto(III) (B) y PEG (P).

Tabla 1. Formulación compositos de caucho EPDM con mejor desempeño.

Compuesto	Función	Mezcla EPDM	Mezcla EPDM/B/P	Mezcla EPDM/GN/P	Mezcla EPDM/B	Mezcla EPDM/GN	Mezcla EPDM/B/GN/P	Mezcla EPDM/B/GN
Caucho EPDM	Matriz polimérica	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	Activador	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	Activador	2	2	2	2	2	2	2
CBS	Acelerante	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Nanoplaquetas de Grafeno (GN)	Relleno	-	-	10	-	10	10	10
Bi ₂ O ₃ (B)	Relleno	-	100	-	100	-	100	100
PEG (P)	Agente dispersante	-	10	1	-	-	11	-
Azufre en polvo	Agente entrecruzador	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

8.3 Caracterización de compósitos

Las características de los sistemas de vulcanización se determinaron utilizando un reómetro de matriz móvil ZL-3001 por 30 minutos a 180°C (Zhongli Instrument Technology Co. Ltd., China), en donde los parámetros obtenidos fueron el torque máximo y torque mínimo que miden que tan resistente es el material a vulcanizarse, t_{s2} y t_{90} valores que indican cuando comienza el entrecruzamiento y cuando alcanza el 90% de entrecruzamiento, respectivamente.

La vulcanización de los compositos se llevó a cabo utilizando la prensa hidráulica de laboratorio ZL-3022 (Zhongli Instrument Technology Co. Ltd., China) por 18 minutos a 120 kg/cm² de presión a 180°C (Figura 4b). Se realizaron ajustes a las formulaciones para la obtención de compositos con óptimo desempeño.

El índice de resistencia a la abrasión (ARI) fueron medidos con moldes cilíndricos de 1,6 x 1,6 x 0,8 cm. según la norma ASTM D 1054-02 (Figura 5.b), donde se recopilaron datos de densidad de las muestras, masa inicial y masa perdida. La dureza se analizó utilizando un molde rectangular de 11,5 x 13 x 0,2 cm según la norma ASTM 2240-15 (Figura 5.a) obteniendo el valor de la dureza en ShoreA.



Figura 4. (a) Molino de dos rodillos, (b) prensa hidráulica de platos calefaccionados, (c) reómetro de troquel móvil.

El ensayo de tensión-deformación fueron determinadas utilizando un equipo Shimadzu EZ-X L 200 V usando una celda de carga de 500 N a 100 mm/min, según la norma ASTM D 412 (2016) (Figura 5.c), para obtener la gráfica de tensión – elongación que provee parámetros tales como, elongación a la rotura, módulo 50, módulo 100 y resistencia a la tracción.

Para el análisis FTIR-ATR se utilizó un espectrómetro modelo FT/IR-4X, Jasco (Tokio, Japón) (Figura 5.d). Los espectros fueron registrados en un rango de 500 a 4000 cm^{-1} . Las muestras corresponden a compósitos que fueron fijados en el lente del detector ATR del instrumento.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los diferentes compositos de caucho EPDM se registró mediante un equipo DSC 214

(Netzsch) en un rango entre -100°C y 100°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todas las muestras fueron previamente calentadas a 100°C por 2 min. para eliminar su historial térmico.

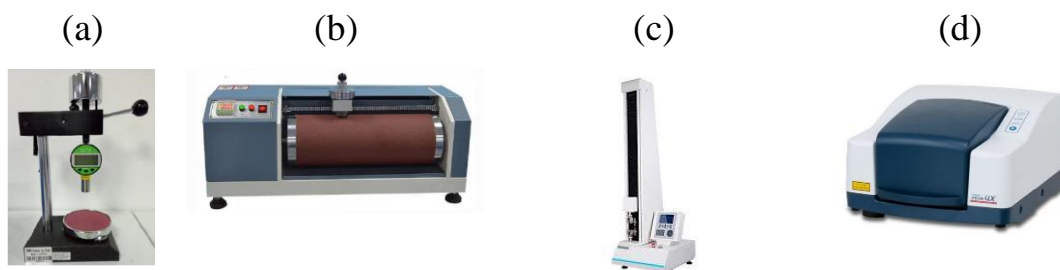


Figura 5. Equipamiento de caracterización disponible en laboratorios de grupo para determinar (a) dureza, (b) resistencia a la abrasión, (c) ensayo de tracción, (d) análisis FTIR.

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un rango de temperatura de 25 a 800°C , utilizando un analizador termogravimétrico Netzsch modelo Iris TG 209 F1 bajo una atmósfera de nitrógeno y fue realizado con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Para medir la atenuación de rayos gamma se prepararon discos de diámetro de 5 cm y espesor variable entre 0,1 mm y 10 mm. Estos se irradiaron con una fuente de ^{137}Cs (661 keV) y se registró la radiación transmitida usando un detector de germanio hiperpuro modelo CANBERRA GC 1018 Serie B, a multichannel Digital Spectrum Analyser DSA 2000. El

coeficiente de atenuación lineal se determinará relacionando la radiación transmitida y el espesor de las muestras, mediante la ecuación 1.

Además se registró el coeficiente de atenuación lineal en masa que depende de la densidad del material, que se calculará mediante la ecuación 7:

$$\mu_{masa} = \frac{\mu}{\rho} \quad (7)$$

Para los valores de coeficientes de atenuación y atenuación en masa, se calculó el porcentaje de aumento respecto del polímero sin relleno.

El HVL (*half value layer*) es un parámetro utilizado para determinar el espesor necesario que un material requiere para reducir la intensidad de la radiación a la mitad de su intensidad inicial, dada por la ecuación 9

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (9)$$

Mientras que el espesor requerido por un material para que la reducción de la radiación sea una décima parte de su nivel inicial se conoce como *tenth-value layer* (TVL), expresada por la ecuación 10.

$$TVL = \frac{\ln 10}{\mu} \quad (10)$$

También se realizó la estimación del porcentaje atómico (ecuación 11) de los elementos en los compositos elaborados, según la formulación propuesta en

la tabla 1 y además se estimó el peso atómico ponderado para cada compuesto (ecuación 12).

$$\text{Porcentaje atómico (at\%)} = \frac{N_i}{N} \times 100 \quad (11)$$

$$\bar{Z}_c = \sum \left(Z_i \frac{N_i}{N} \right) \quad (12)$$

9. Resultados y discusión

Las diferentes formulaciones basadas en EPDM se obtuvieron de acuerdo con los procedimientos mencionados en el apartado experimental y sus respectivas composiciones se indicaron en la tabla 1.

9.1 Espectroscopía FTIR de los compósitos de EPDM

Se realizó análisis FTIR para las diferentes formulaciones y sus espectros se muestran en las Figuras 8, 9 y 10. Del espectro destacan las señales 2850 y 2917 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos de los enlaces C-H en la estructura del EPDM. Entre las frecuencias de 700 y 750 cm^{-1} podemos evidenciar señales correspondientes a grupos aromáticos y la orto-sustitución del anillo aromático confirmando la presencia del CBS en la matriz polimérica, consistente con lo reportado por Silva, L. et al [43].

La banda de absorción registrada a 680 cm^{-1} corresponde a las vibraciones por estiramiento de los enlaces Bi-O confirmando la presencia del relleno en la matriz [44][45]. En el 3400 cm^{-1} se logra ver una señal que podría indicar los movimientos del estiramiento del grupo OH presentes en el PEG [46].

Esto demuestra que el PEG no solo contribuye a la dispersión homogénea del relleno en la matriz del EPDM, sino que también promueve el proceso de entrecruzamiento. Esto debido a la inhibición de la señal registrada a 3300 cm^{-1} , que corresponde a la amina primaria presente en su estructura [43], por lo que se infiera que PEG participa efectivamente del sistema acelerador y a la formación de las especies que reaccionan para formar las especies de

polisulfuros. Esto se atribuiría a que PEG posee un carácter ligeramente básico [47], por lo que interactúa con los átomos de hidrógeno presentes en la especie nitrogenadas propias de CBS.

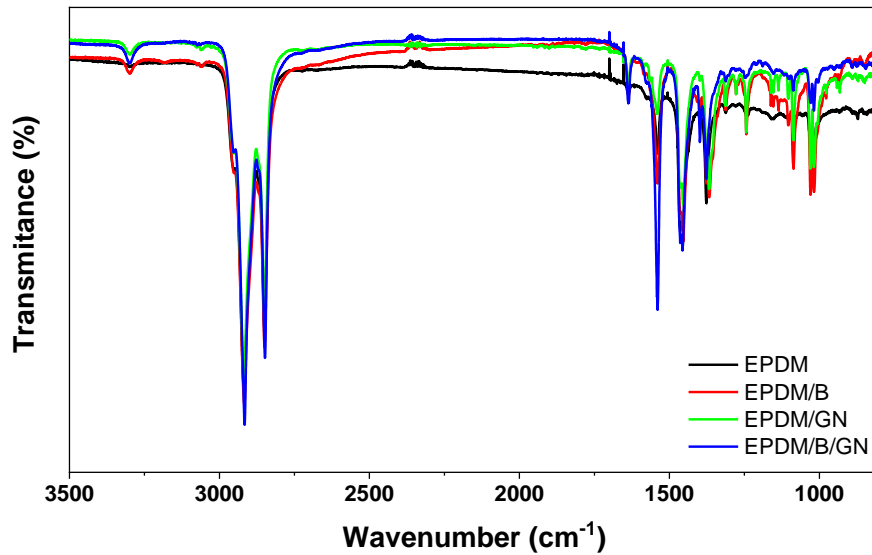


Figura 1. Espectro FTIR de los compositos de EPDM con diferentes rellenos.

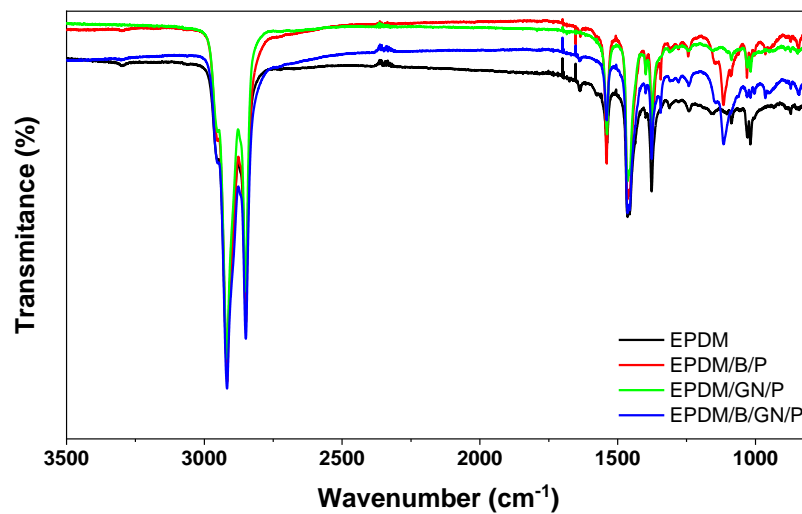


Figura 2. Espectro FTIR de los composites de EPDM con diferentes rellenos

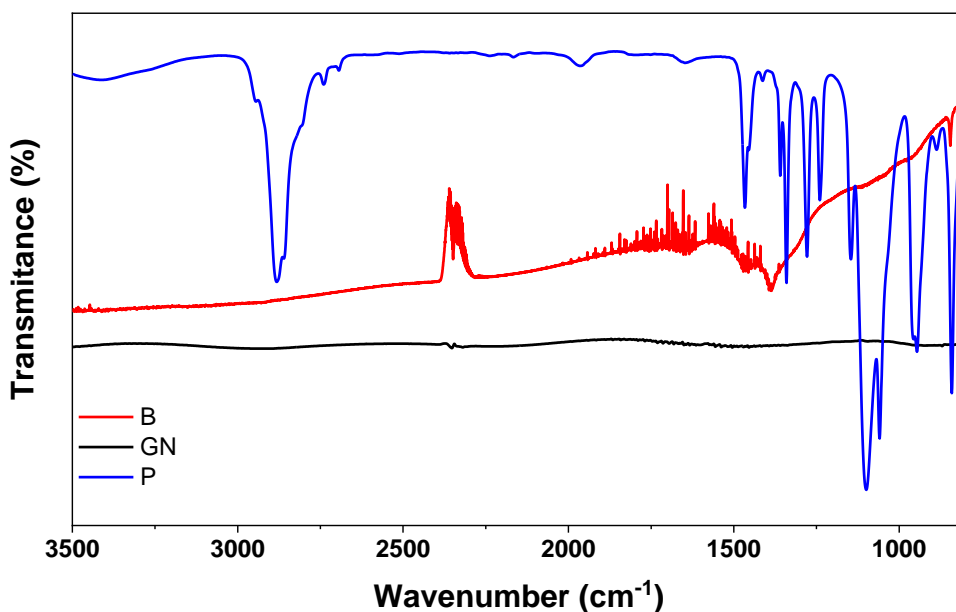


Figura 3. Espectro FTIR del óxido de bismuto(III), nanoplaquetas de grafeno y PEG-1500.

9.2 Curvas de curado y parámetros de vulcanización de los compósitos en base a EPDM.

En la Figura 6 se puede observar las curvas de reometría de los compuestos de EPDM analizados cuyos valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tiempo de *scorch 2* (ts_2) y t_{90} están descritos en la tabla 2.

De acuerdo con los resultados, la incorporación de nanoplaquetas de grafeno (GN), óxido de bismuto (III) y PEG al EPDM afectó los diferentes torques, dependiendo de la naturaleza de su interacción con la matriz polimérica, así

como de sus características morfológicas. Por ejemplo, el efecto de GN sobre el M_H se explica por su morfología laminar, que contribuye a aumentar la viscosidad de la muestra [35]. Este efecto es inhibido por la acción del PEG, que en este caso es probable que actúe debilitando la interacción entre la GN y la matriz de caucho. Esto se atribuye al hecho de que el PEG interrumpe la interacción entre el EPDM y el GN debido a su gran interacción con los materiales de grafeno [36]. Además, las nanopartículas de óxido de bismuto (III) lograron cambiar solo en un 0,1 Nm los valores de M_H , lo que se atribuye a su fracción de bajo volumen en relación con la matriz de EPDM.

Por otro lado, los parámetros ts_2 y t_{90} disminuyeron relativamente en comparación con los obtenidos para el EPDM sin relleno. Este efecto es más pronunciado en presencia de óxido de bismuto (III), excepto en el caso del material EPDM/B/GN, que muestra un aumento de t_{90} de aproximadamente el 19% en comparación con el t_{90} del EPDM sin relleno. En el caso de los compuestos con óxido de bismuto(III) se debería a que este facilitaría el proceso de entrecruzamiento debido probablemente a su estructura electrónica [37], la basicidad óptica del óxido de bismuto (III) podría desempeñar un papel en el sistema de vulcanización basado en CBS [38], donde el óxido de bismuto (III) favorece un proceso de reticulación más eficiente, debido a su capacidad para donar electrones a especies ácidas [39]. Sin embargo, los valores de t_{90} para la muestra de EPDM/B/GN no fue inferior a EPDM/B, ni tampoco lo fue comparado con EPDM/GN, lo que sugiere la posibilidad de que las nanoplaquetas de grafeno y el óxido de bismuto (III) interfieran entre sí en su participación en el proceso de curado.

Tabla 2. Parámetros obtenidos de las reometrías a los compósitos elaborados ($n = 3$).

Compuesto	M_L (N m)	M_H (N m)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
EPDM	$0,085 \pm 0,001$	$0,735 \pm 0,093$	$4,76 \pm 0,70$	$11,46 \pm 1,62$
EPDM/B/P	$0,095 \pm 0,002$	$0,537 \pm 0,090$	$1,92 \pm 0,23$	$5,22 \pm 2,63$
EPDM/B	$0,135 \pm 0,099$	$0,625 \pm 0,053$	$2,63 \pm 0,01$	$4,06 \pm 0,33$
EPDM/GN/P	$0,135 \pm 0,029$	$0,824 \pm 0,059$	$2,08 \pm 0,31$	$6,30 \pm 1,48$
EPDM/GN	$0,164 \pm 0,027$	$0,819 \pm 0,023$	$3,43 \pm 0,45$	$7,58 \pm 0,75$
EPDM/B/GN/P	$0,093 \pm 0,003$	$0,618 \pm 0,064$	$1,86 \pm 0,28$	$3,58 \pm 0,87$
EPDM/B/GN	$0,104 \pm 0,001$	$0,864 \pm 0,063$	$2,48 \pm 0,33$	$14,25 \pm 1,98$

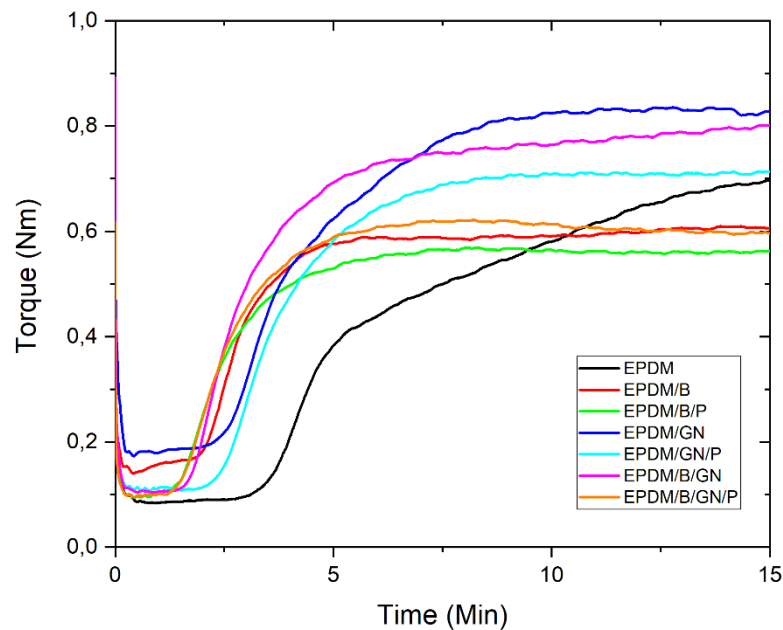


Figura 4. Reometrías de compósitos en base de EPDM.

Esta hipótesis puede ser apoyada por el hecho de que EPDM/B/GN/P presentó el valor más bajo de t_{90} , lo que indica que el PEG interrumpe la interferencia entre el óxido de bismuto (III) y la GN, y también proporciona un efecto adicional en el proceso de reticulación debido a su ligera basicidad.

9.3 Propiedades mecánicas de compósitos en base a EPDM. Ensayo de tracción.

Se puede observar en la tabla 3 que el compuesto que presenta mayor elongación es el EPDM/B/P con 470% seguido de los compuestos EPDM/B/GN/P y EPDM/B/GN con 328% y 325%, respectivamente. Sin embargo, quienes presentan un esfuerzo máximo más alto son los compuestos de EPDM/B/GN/P y EPDM/B/GN con 1,90 MPa y 2,65 MPa respectivamente.

Tabla 3. Valores de módulos esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de los compositos ($n = 5$).

Compuesto	E 50 MPa	E 100 MPa	E máx MPa	Elongación a la rotura (%)
EPDM	$0,63 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,11$	$173 \pm 16,32$
EPDM/B/P	$0,35 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,13$	440 ± 39
EPDM/B	$0,58 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,12$	$1,27 \pm 0,09$	235 ± 25
EPDM/GN/P	$0,59 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$	114 ± 1
EPDM/GN	$0,54 \pm 0,06$	$0,76 \pm 0,06$	$0,92 \pm 0,07$	157 ± 6
EPDM/B/GN/P	$0,96 \pm 0,04$	$1,23 \pm 0,04$	$1,90 \pm 0,24$	299 ± 40
EPDM/B/GN	$1,03 \pm 0,04$	$1,41 \pm 0,04$	$2,65 \pm 0,14$	325 ± 24

Los compuestos que presentaron un menor desempeño corresponden a los rellenos de nanoplaquetas de grafeno EPDM/GN y EPDM/GN/P con 157 y 114 % de elongación a la rotura, respectivamente, valores menores al EPDM sin relleno.

Todas los compositos que poseen óxido de bismuto(III) presentan un desempeño mecánico superior a aquellos que no, lo que indica que el óxido de bismuto(III) favorecería el proceso de entrecruzamiento. Esto podría explicarse debido a la fuerte mezcla de orbitales *p-d* de los centros atómicos de bismuto que tienen lugar [40], contribuyendo a formación de especies que promoverían el entrecruzamiento mediado por azufre de EPDM.

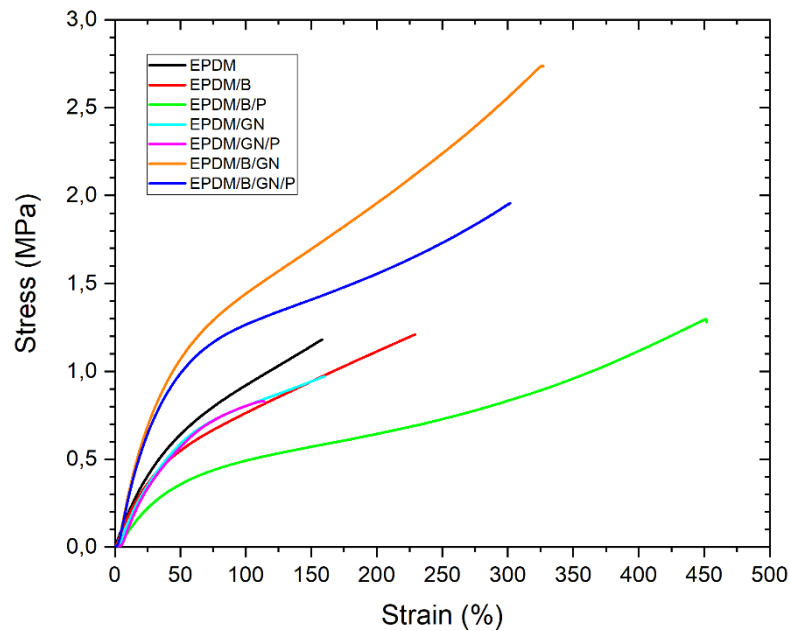


Figura 5. Gráficos de esfuerzo elongación del EPDM.

9.4 Dureza e índice de abrasión

En la tabla 4 se muestra el índice de resistencia a la abrasión (ARI) y dureza (ShoreA) de los compuestos en base de EPDM. ARI corresponde a la capacidad de una superficie a resistir el desgaste por roce o fricción. Se observa que en el caso de ARI hay un aumento de todos los compuestos respecto del EPDM sin relleno, siendo el aumento más significativo aquel registrado para EPDM/B con un 49,29%, valor más alto comparado con todas las muestras estudiadas. Asimismo, se puede notar que el aumento de la dureza ShoreA es de hasta 18% en el compuesto EPDM/B/GN respecto de la registrada para el EPDM sin relleno.

Tabla 4. Parámetros obtenidos de las propiedades físicas de los compositos de formulaciones ($n = 5$).

Compuesto	Dureza (ShoreA)	ARI (%)
EPDM	$39,8 \pm 0,76$	39,08
EPDM/Bi/P	$38,8 \pm 0,29$	67,21
EPDM/B	$44 \pm 0,58$	88,37
EPDM/GN/P	$44,5 \pm 0,29$	59,29
EPDM/GN	$44,5 \pm 0,29$	44,02
EPDM/B/GN/P	$44,3 \pm 0,76$	47,46
EPDM/B/GN	$47,3 \pm 0,29$	75,46

Los mayores valores registrados tanto de dureza ShoreA como de ARI en compuestos que contiene óxido de bismuto(III) demuestran una posible

interacción de afinidad favorable. Esto se debería a que el óxido de bismuto(III) posee una naturaleza hidrofóbica así como la del EPDM [41][42].

9.5 Propiedades térmicas de los compuestos en base de EPDM

En la figura 11 se muestran los resultados del TGA y DTG de los compositos de caucho EPDM analizados. En la tabla 5 se observan los valores de 1° peak de degradación, temperatura máxima de degradación, la masa residual y la temperatura de transición vítrea (T_g) de todos los compositos. Todos los compositos alcanzan una temperatura máxima sobre los 400°C. Los compositos con bismuto presentan una masa residual cerca del 40%, sugiriendo que parte del oxígeno presente en el óxido de bismuto fue eliminado en el proceso de calentamiento. Los compositos de grafeno presentan una masa residual de 6,55% y 7,74% correspondiendo a EPDM/GN y EPDM/GN/P, respectivamente.

La T_g no es afectada por la presencia del PEG ya que estos valores no bajan [48]. En el análisis de DSC se observa un evento consistente con la fusión del PEG en una fase segregada que no logra integrarse a la matriz debido a la presencia del bismuto, el cual es más a fin al EPDM [49].

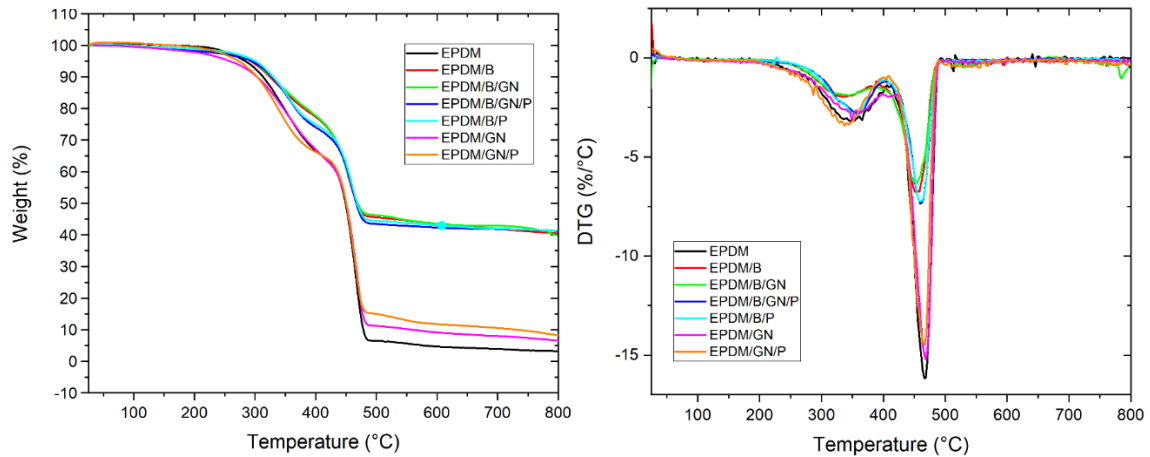


Figura 6. Análisis termogravimétrico del EPDM y sus compositos.

Tabla 5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido del EPDM y sus compositos.

Muestra	1° peak (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Masa residual a 800°C (%)	T_g (°C)
EPDM	345,4	467,1	3,18	-52,45
EPDM/B	335,3	452,1	40,45	-53,06
EPDM/GN	348,5	468,0	6,55	-52,45
EPDM/B/P	356,1	458,8	41,26	-52,45
EPDM/GN/P	337,0	466,1	7,74	-52,07
EPDM/B/GN	344,0	452,6	39,78	-52,08
EPDM/B/GN/P	356,8	459,7	41,02	-52,45

9.6 Morfología de los compositos en base a EPDM. Imágenes SEM

La Figura 12 presenta imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas a partir del análisis de la sección cruzada de los especímenes analizados por ensayos mecánicos de los compositos en base de EPDM.

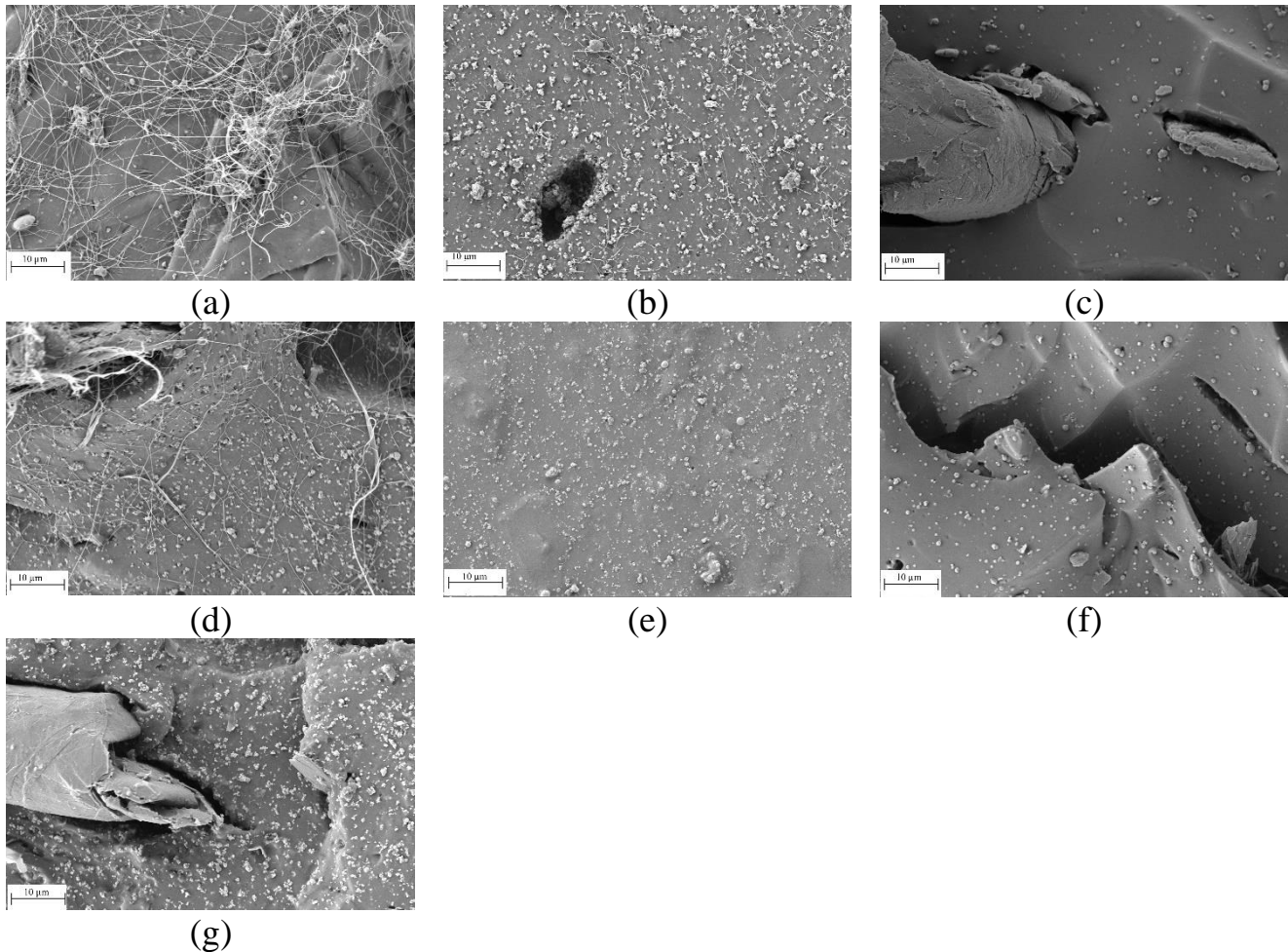


Figura 7. Imágenes SEM de los composites: (a) EPDM, (b) EPDM/B, (c) EPDM/GN, (d) EPDM/B/GN, (e) EPDM/B/P, (f) EPDM/GN/P, (g) EPDM/B/GN/P.

Es posible observar que para la muestra de EPDM sin contenido de rellenos Figura (12a) existen filamentos que sugieren la deformación plástica experimentada por micro-dominios de EDPM. Es interesante notar que el contenido de los materiales de relleno reduce significativamente la presencia de estos filamentos, que solo son posibles observar en el compuesto EPDM/B/GN. Esto se puede atribuir a que la presencia de los materiales de

relleno restringe la movilidad de las cadenas, impidiendo la deformación plástica. Adicionalmente, se observan que la distribución de los materiales de relleno, en particular la de las nanopartículas de óxido de bismuto(III) es homogénea. Sin embargo, en aquellos que contienen GN, dominios segregados de los rellenos son observados (Figura 12g).[50]

9.7 Propiedades de blindaje a radiación electromagnética de alta energía de compósitos en base de EPDM

En la Tabla 6 podemos observar los resultados del coeficiente de atenuación lineal, TVL, HVL, coeficiente de atenuación en masa, y los porcentajes de aumento correspondientes, al coeficiente de atenuación lineal y en masa, y por último la densidad de los compósitos de EPDM estudiados.

Se puede observar que el coeficiente de atenuación lineal del EPDM sin relleno es de $0,0844 \text{ cm}^{-1}$ concordante con lo reportado por otros autores ($0,082 \text{ cm}^{-1}$) [51].

Se puede observar que los compuestos que presentan óxido de bismuto(III) aumenta su coeficiente de atenuación lineal, siendo el compuesto EPDM/B con una mejora del 75% respecto del EPDM sin relleno.

Tabla 6. Valores de coeficiente de atenuación lineal, TVL, HVL y coeficiente de atenuación en masa.

Muestra	μ (cm^{-1})	TVL (cm)	HVL (cm)	μ_{masa} (g/cm^2)	Aumento de μ (%)	Aumento de μ masa (%)	Densidad (g/cm^3)
EPDM	0,0844	8,21	27,3	0,0832			1,014
EPDM/B	0,147	4,71	15,6	0,0972	75	17	1,516
EPDM/GN	0,0612	11,33	37,6	0,0652	-27	-22	0,939
EPDM/B/GN	0,131	5,29	17,6	0,0787	55	-5	1,664
EPDM/B/P	0,129	5,37	17,8	0,0910	53	9	1,418
EPDM/GN/P	0,0837	8,28	27,5	0,0876	-1	5	0,955
EPDM/B/GN/P	0,136	5,10	16,9	0,0907	61	9	1,5

La presencia del grafeno en la matriz polimérica podría implicar zonas de segregación de las nanopartículas de óxido de bismuto(III) que disminuyen la atenuación del sistema, evidenciado en las imágenes SEM de la Figura 5. También se observa que los compuestos con grafeno sin óxido de bismuto(III) presentan mayor valor de HVL, esto tiene relación con la densidad de los materiales que son para EPDM/GN y EPDM/GN/P 0,939 y 0,955 g/cm^3 , respectivamente, valores menores que el EPDM sin relleno. Indicando que estos materiales necesitan más masa para atenuar la misma cantidad de radiación.

Para corroborar esta observación se calculó el porcentaje atómico de los elementos en los compositos y el número atómico ponderado (\bar{Z}_c) de cada compuesto considerando la formulación propuesta para el EPDM en la tabla 1, estos valores están registrados en la tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje atómico (at%) de los elementos presentes en los compositos calculados a partir de la tabla 1 y el Z promedio.

Elemento	C (at%)	Zn (at%)	Bi (at%)	O (at%)	H (at%)	N (at%)	S (at%)	\bar{Z}_c	μ lineal (cm ⁻¹)	μ_{masa} (g/cm ²)
Z	6	30	83	8	1	7	16			
EPDM	37,95	0,29	0,00	0,36	60,58	0,28	0,54	3,11	0,0844	0,0832
EPDM/B	37,91	0,27	1,90	3,19	55,97	0,26	0,50	4,85	0,147	0,0972
EPDM/B/P	37,88	0,25	1,76	3,88	55,52	0,24	0,46	4,77	0,129	0,0910
EPDM/GN	40,33	0,28	0,00	0,35	58,25	0,27	0,52	3,22	0,0612	0,0652
EPDM/GN/P	40,31	0,28	0,00	0,45	58,18	0,27	0,51	3,22	0,0837	0,0876
EPDM/B/GN	40,12	0,26	1,83	3,07	53,98	0,25	0,48	4,89	0,131	0,0787
EPDM/B/GN/P	39,92	0,24	1,69	3,82	53,66	0,23	0,44	4,80	0,136	0,0907

Analizando el valor ponderado de Z, es posible relacionar los coeficientes de atenuación lineal y de masa con el número de protones presentes en los núcleos de cada compuesto. Podemos observar que el Z ponderado aumenta en todos los compositos, pero los coeficientes de atenuación en masa también lo hacen, a excepción de los compositos relleno de grafeno, EPDM/GN y EPDM/GN/P que el primero disminuye su valor de coeficiente, mientras que el segundo solo sube un 5,2% respecto del EPDM sin relleno, por lo que podemos sostener la idea de que estos compuestos para atenuar la misma cantidad de radiación necesitan más masa. Además, al agregar PEG a los compositos sus coeficientes de atenuación en masa suben al existir una mejor dispersión del relleno por la presencia de este compuesto en la mezcla.

10. Conclusiones

En este estudio se logró estudiar el efecto del óxido de bismuto(III) (B), polietilenglicol 1500 (P) y las nanoplaquetas de grafeno (GN) en el caucho EPDM, sobre las propiedades mecánicas, de vulcanización y de atenuación a la radiación gamma. Se logró determinar que la presencia del PEG 1500 mejora la dispersión del relleno promoviendo el entrecruzamiento debido a su carácter ligeramente básico. Además, se observa una disminución de los tiempo t_{s2} y t_{90} en los compositos con presencia de óxido de bismuto(III) respecto del EPDM sin relleno en hasta un 18 %. Adicionalmente, el contenido de PEG promueve una vulcanización más efectiva, debido a su ligero carácter básico. Finalmente, se determinó que los compositos con óxido de bismuto(III) permite alcanzar una mejora en las propiedades de atenuación del material hasta un 75% para el EPDM/B siendo el de mejor desempeño entre todos los compositos estudiados, seguido del EPDM/B/GN/P con un 61% de mejora comparado al EPDM sin relleno. Sin embargo, la presencia de grafeno promueve una distribución irregular de contenido de relleno en la matriz, dando lugar a zonas de segregación, visualizadas en las imágenes SEM.

11.Referencias

- [1] A. Saeed y W. A. Abu-raia, “Silicone rubber composite reinforced by bismuth tungsten oxide as an effective gamma ray protective materials”, *Journal of Polymer Research*, vol. 29, núm. 5, pp. 208–208, 2022.
- [2] E. Mansouri, A. Mesbahi, R. Malekzadeh, y A. Mansouri, “Shielding characteristics of nanocomposites for protection against X- and gamma rays in medical applications: effect of particle size, photon energy and nano-particle concentration”, *Radiation and Environmental Biophysics*, vol. 59, núm. 4, pp. 583–600, nov. 2020.
- [3] B. Wang *et al.*, “A comparative study between pure bismuth/tungsten and the bismuth tungsten oxide for flexible shielding of gamma/X rays”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 208, pp. 110906–110906, 2023.
- [4] J. A. Seibert y J. M. Boone, “X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 2: X-ray interactions and image formation”, *Journal of nuclear medicine technology*, vol. 33, núm. 1, pp. 3–18, 2005.
- [5] V. K. Khanna, “Radiation effects on electronics”, en *Extreme-Temperature and Harsh-Environment Electronics*, IOP Publishing, 2017, pp. 18–14.
- [6] S. Nambiar y J. T. W. Yeow, “Polymer-Composite Materials for Radiation Protection”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, núm. 11, pp. 5717–5726, nov. 2012.
- [7] G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, y C. Ekberg, “Absorption of Nuclear Radiation”, en *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 4a ed., Elsevier, 2013, pp. 163–208.
- [8] R. Biswas, H. Sahadath, A. S. Mollah, y M. F. Huq, “Calculation of gamma-ray attenuation parameters for locally developed shielding

- material: Polyboron”, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 9, núm. 1, pp. 26–34, 2016.
- [9] A. Fazli y D. Rodrigue, “Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers”, *Materials*, vol. 13, núm. 3, pp. 782–782, 2020.
- [10] R. Karpeles y A. V. Crossi, “EPDM Rubber Technology”, en *Handbook of Elastomers*, 2a ed., A. K. Bhowmick y H. L. Stephens, Eds. New York: MARCEL DEKKIENRC INC., 2000, pp. 845–876.
- [11] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, y R. Verdejo, “Thermal, electrical, and sensing properties of rubber nanocomposites”, en *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons*, Elsevier, 2020, pp. 149–175.
- [12] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, vol. 306, núm. 5696, pp. 666–669, oct. 2004.
- [13] Z. Lu, Y. Hu, B. Zhang, G. Zhang, F. Guo, y W. Jiang, “Anti-migration performance of EPDM composite improved by octadecylamine-functionalized graphene oxide”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, núm. 31, 2022.
- [14] S. Azizi, G. Momen, C. Ouellet-Plamondon, y E. David, “Performance improvement of EPDM and EPDM/Silicone rubber composites using modified fumed silica, titanium dioxide and graphene additives”, *Polymer Testing*, vol. 84, pp. 106281–106281, 2020.
- [15] Y. Liu, Y. Wang, X. Wu, y X. Zhao, “Preparation and study of electromagnetic properties of graphene/graphite/bismuth oxide three-layer coated textile materials”, *Textile Research Journal*, vol. 91, núm. 17–18, pp. 1999–2014, 2021.
- [16] N. S. Azhar, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, y A. M. M. Ali, “Structural, electronic and optical properties of Bi₂O₃ polymorphs by first-principles calculations for photocatalytic water

- splitting”, *Materials Research Express*, vol. 4, núm. 3, pp. 034002–034002, 2017.
- [17] D. Toyen, A. Rittirong, W. Poltabtim, y K. Saenboonruang, “Flexible, lead-free, gamma-shielding materials based on natural rubber/metal oxide composites”, *Iranian Polymer Journal*, vol. 27, núm. 1, pp. 33–41, 2018.
- [18] P. Limarun, T. Markpin, N. Sombatsompop, E. Wimolmala, y K. Saenboonruang, “Cellular Bi_2O_3 /natural rubber composites for light-weight and lead-free gamma-shielding materials and their properties under gamma irradiation”, *Journal of Cellular Plastics*, vol. 58, núm. 2, pp. 285–303, 2022.
- [19] P. Szajerski, “Solidification of radioactive waste in lignite slag and bismuth oxide filled elastomer matrices: Release mechanism, immobilization efficiency, long term radiation stability and aging”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, pp. 126495–126495, 2021.
- [20] S. Intom *et al.*, “Mechanical and radiation shielding properties of flexible material based on natural rubber/ Bi_2O_3 composites”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 172, pp. 108772–108772, 2020.
- [21] A. Thumwong, E. Wimolmala, T. Markpin, N. Sombatsompop, y K. Saenboonruang, “Enhanced X-ray shielding properties of NRL gloves with nano- Bi_2O_3 and their mechanical properties under aging conditions”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 186, pp. 109530–109530, 2021.
- [22] A. Güngör, İ. K. Akbay, D. Yaşar, y T. Özdemir, “Flexible X/Gamma ray shielding composite material of EPDM rubber with bismuth trioxide: Mechanical, thermal investigations and attenuation tests”, *Progress in Nuclear Energy*, vol. 106, pp. 262–269, 2018.

- [23] W. Poltabtim, E. Wimolmala, y K. Saenboonruang, “Properties of lead-free gamma-ray shielding materials from metal oxide/EPDM rubber composites”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 153, pp. 1–9, dic. 2018.
- [24] S. N. Yılmaz, A. Güngör, y T. Özdemir, “The investigations of mechanical, thermal and rheological properties of polydimethylsiloxane/bismuth (III) oxide composite for X/Gamma ray shielding”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 170, pp. 108649–108649, 2020.
- [25] A. Thumwong, J. Darachai, y K. Saenboonruang, “Comparative X-ray Shielding Properties of Single-Layered and Multi-Layered Bi₂O₃/NR Composites: Simulation and Numerical Studies”, *Polymers*, vol. 14, núm. 9, pp. 1788–1788, 2022.
- [26] W. Poltabtim, D. Toyen, y K. Saenboonruang, “Theoretical Determination of High-Energy Photon Attenuation and Recommended Protective Filler Contents for Flexible and Enhanced Dimensionally Stable Wood/NR and NR Composites”, *Polymers*, vol. 13, núm. 6, pp. 869–869, 2021.
- [27] G. Nelson y D. Re Wy, “Gamma-ray interactions with matter”, Sciencemadness.org. [En línea]. Disponible en: https://library.sciencemadness.org/lanl1_a/lib-www/lanl-pubs/00326397.pdf. [Consultado: 13-ene-2024].
- [28] “Intoxicación por plomo y salud”, *Who.int*. [En línea]. Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>. [Consultado: 13-ene-2024].
- [29] C. Sun, C. Fan, X. Kan, Y. Ma, X. Zhang, y Y. Zhao, “Enhanced cross-linking performances and carbon black (CB) dispersion in solution styrene butadiene rubber (SSBR) filled with triazine-based graphdiyne (TGDY)”, *Composites Science and Technology*, vol. 223, pp. 109438–109438, 2022.

- [30] X. Zhao, F. Li, X. Zhang, J. Cao, y X. Wang, “Rheological properties and viscosity reduction mechanism of aromatic/naphthenic oil pre-swelling crumb rubber modified asphalt”, *Construction and Building Materials*, vol. 398, pp. 132545–132545, 2023.
- [31] L. Shijiazhuang City Horizon Chemical Industry Co., “The role of PEG-4000 in rubber”. 2020.
- [32] W. D. M. Sampath, C. A. N. Fernando, y D. G. Edirisinghe, “Synthesis of polyethylene glycol-grafted graphite and effect of its loading on properties of natural rubber composites”, *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, vol. 50, núm. 4, pp. 785–785, dic. 2022.
- [33] C. Siriwong, P. Sae-Oui, y C. Sirisinha, “Performance comparison of various surface modifying agents on properties of silica-filled chloroprene rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 90, núm. 1, pp. 146–158, 2017.
- [34] U. N. Ratnayake, D. E. Prematunga, C. Peiris, V. Karunaratne, y G. A. J. Amaratunga, “Effect of polyethylene glycol-intercalated organoclay on vulcanization characteristics and reinforcement of natural rubber nanocomposites”, *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 48, núm. 8, pp. 711–727, dic. 2016.
- [35] G. Moni et al., “Flexible FKM/mRGO nanocomposites with excellent thermal, mechanical and electrical properties”, *Arab. J. Chem.*, vol. 13, núm. 1, pp. 2142–2152, 2020.
- [36] S. S. Al-Abbas et al., “Influence of the polymer molecular weights on the electrical properties of Poly(vinyl alcohol) – Poly(ethylene glycols)/Graphene oxide nanocomposites”, *Mater. Today*, vol. 42, pp. 2469–2474, 2021.
- [37] A. A. Mistonov *et al.*, “Electronic structure studies of bismuth compounds using high energy resolution X-ray spectroscopy and ab initio calculations”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 753, pp. 646–654, 2018.

- [38] D. Saritha, M. Salagram, y G. Bhikshamaiah, “Physical and optical properties of Bi₂O₃-B₂O₃ glasses”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2, p. 012057, 2009.
- [39] T. Komatsu, V. Dimitrov, T. Tasheva, y T. Honma, “Electronic polarizability in silicate glasses by comparison of experimental and theoretical optical basicities”, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 12, núm. 3, pp. 424–442, 2021.
- [40] T.-T. Liang y X.-G. Guo, “Remarkably Facile Preparation of Superhydrophobic Functionalized Bismuth Trioxide (Bi₂O₃) Coatings”, *Applied Sciences*, vol. 9, núm. 13, pp. 2653–2653, 2019.
- [41] Y. Khan, A. A. Al-Arainy, N. H. Malik, M. I. Qureshi, y A. E. Al-Ammar, *Loss and Recovery of Hydrophobicity of EPDM Insulators in Simulated Arid Desert Environment*. IEEE, 2010.
- [42] L. M. Silva Murakami, M. F. Diniz, L. M. Silva, N. B. Sanches, y R. de Cássia Lazzarini Dutra, “Off-line TLC-IR (UATR) characterization of additives in EPDM rubber”, *Polymer Testing*, vol. 79, pp. 106042–106042, oct. 2019.
- [43] N. A. Elalaily, E. M. Abou-Hussien, y E. A. Saad, “Bismuth silicate glass containing heavy metal oxide as a promising radiation shielding material”, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 171, núm. 11–12, pp. 840–854, dic. 2016.
- [44] S. Labib, “Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃”, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, núm. 6, pp. 664–672, 2017.
- [45] H. Shinzawa, T. Uchimarui, J. Mizukado, y S. G. Kazarian, “Non-equilibrium behavior of polyethylene glycol (PEG)/polypropylene glycol (PPG) mixture studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy”, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 88, pp. 49–55, 2017.

- [46] L. M. S. Murakami, J. B. Azevedo, M. F. Diniz, L. M. Silva, y R. de C. L. Dutra, “Characterization of additives in NR formulations by TLC-IR (UATR)”, *Polímeros*, vol. 28, núm. 3, pp. 205–214, 2018.
- [47] I.-W. Kim, M. D. Jang, Y. K. Ryu, E. H. Cho, Y. K. Lee, y J. H. Park, “Dipolarity, Hydrogen-Bond Basicity and Hydrogen-Bond Acidity of Aqueous Poly(ethylene glycol) Solutions”, *Analytical Sciences*, vol. 18, núm. 12, pp. 1357–1360, dic. 2002.
- [48] H. R. Alamri, A. M. El-hadi, S. M. Al-Qahtani, H. S. Assaedi, y A. S. Alotaibi, “Role of lubricant with a plasticizer to change the glass transition temperature as a result improving the mechanical properties of poly(lactic acid) PLLA”, *Materials Research Express*, vol. 7, núm. 2, pp. 025306–025306, 2020.
- [49] Y. Kou *et al.*, “Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 128, pp. 259–274, 2019.
- [50] G. Álvarez-Cortez *et al.*, “Design and study of novel composites based on EPDM rubber containing bismuth (III) oxide and graphene nanoplatelets for gamma radiation shielding”, *Polymers (Basel)*, vol. 16, núm. 5, p. 633, 2024.
- [51] S. S. Barala, V. Manda, A. S. Jodha, L. R. Meghwal, C. Ajay, y D. Gopalani, “Ethylene-propylene diene monomer-based polymer composite for attenuation of high energy radiations”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, núm. 18, 2021.

12. Anexos

Anexo 1: Tablas de diferentes sistemas de vulcanización del caucho EPDM y rellenos.

Anexo 1.1: Formulaciones de compuestos de caucho EPDM sin rellenos y con TBBS y TMTD como acelerantes

Compuesto	Mezcla N°1	Mezcla N°2	Mezcla N°3	Mezcla N°4
EPDM	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2
TBBS	-	1	1	0,5
TMTD	-	1	1,5	1,5
CBS	1,2	-	-	-
Aceite nafténico	-	-	10	10
Azufre en polvo	2	1,7	1,7	1,7

Anexo 1.2: Formulaciones de compuestos de caucho EPDM y con rellenos de óxido de bismuto(III)

Compuesto	Mezcla N°5	Mezcla N°6	Mezcla N°7
Caucho EPDM	100	100	100
Óxido de Zinc; ZnO	5	5	5

Ácido esteárico	2	2	2
TBBS	0,5	-	-
TMTD	1,5	-	-
CBS	-	7,8	7,8
Óxido de Bismuto(III)	50	50	50
Aceite nafténico	10	10	10
Polietilenglicol	5		5
Azufre en polvo	1,7	1,7	1,7

Anexo 1.3: Formulaciones de compuestos de caucho EPDM y óxido de bismuto(III)

Compuesto	Mezcla N°1	Mezcla N°2	Mezcla N°3	Mezcla N°4	Mezcla N°5
Caucho EPDM	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
CBS	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Óxido de Bismuto(III)	5	15	25	50	100
Aceite nafténico	10	10	10	10	10
Polietilenglicol	0,5	1,5	2,5	5	10
Azufre en polvo	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Anexo 1.4: Formulaciones de compuestos de caucho EPDM y nanoplaquetas de Grafeno

Compuesto	Mezcla N°1	Mezcla N°2	Mezcla N°3
EPDM	100	100	100

ZnO	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2
CBS	7,8	7,8	7,8
Grafeno	5	10	15
Aceite nafténico	10	10	10
Polietilenglicol	0,5	1	1,5
Azufre en polvo	1,7	1,7	1,7

Anexo 1.5: Formulaciones de compuestos de caucho EPDM y con rellenos de óxido de bismuto(III) y Nanoplaquetas de Grafeno

Compósito	EPDM	ZnO	Ácido esteárico	CBS	Bi ₂ O ₃	Grafeno	Aceite nafténico	PEG	Azufre
Mezcla N°1	100	5	2	7,8	100	10	10	-	1,7
Mezcla N°2	100	5	2	7,8	100	10	10	11	1,7

Anexo 2: Tablas de reometrias de las diferentes formulaciones de caucho EPDM

Anexo 2.1: Parámetros obtenidos de las reometrias a las formulaciones de relleno simple de anexo 1.3 y anexo 1.4

Compuesto	ML (MPa)	MH (MPa)	t_{S_2} (m:ss)	t_{90} (m:ss)
E0	0,058 ± 0,006	0,589 ± 0,054	4:38 ± 0:27	8:49 ± 0:56
Bi 5	0,005 ± 0,004	0,528 ± 0,007	3:25 ± 0:25	8:13 ± 0:25
Bi 15	0,082 ± 0,020	0,650 ± 0,086	2:51 ± 0:02	7:39 ± 0:46
Bi 25	0,084 ± 0,018	0,508 ± 0,038	2:34 ± 0:09	6:10 ± 1:39
Bi 50	0,082 ± 0,033	0,504 ± 0,065	2:05 ± 0:16	6:19 ± 3:51
Bi 100	0,067 ± 0,001	0,448 ± 0,012	1:53 ± 0:01	7:09 ± 0:03
G 5	0,068 ± 0,013	0,626 ± 0,045	3:35 ± 0:17	11:05 ± 4:03
G 10	0,133 ± 0,011	0,756 ± 0,064	3:00 ± 0:17	5:40 ± 0:30
G 15	0,141 ± 0,039	0,585 ± 0,198	3:24 ± 0:57	5:45 ± 0:42

Anexo 3: *Ensayos de tracción. Valores módulos E50, E100 y E_{máx.} de esfuerzo a la tracción y elongación a la rotura de los composites de EPDM de los anexos 1.3 y 1.4*

Compuesto	E 50 MPa	E 100 MPa	E máx MPa	Elongación a la rotura (%)
E0	0,582 ± 0,032	0,839 ± 0,044	1,268 ± 0,216	187,974 ± 23,339
Bi 5	0,562 ± 0,016	0,839 ± 0,018	1,404 ± 0,271	242,269 ± 28,180
Bi 15	0,557 ± 0,028	0,825 ± 0,034	1,818 ± 0,219	321,48 ± 27,617
Bi 25	0,523 ± 0,013	0,592 ± 0,375	1,097 ± 0,729	268,681 ± 40,728
Bi 50	0,511 ± 0,039	0,774 ± 0,031	1,849 ± 0,549	417,800 ± 25,230
Bi 100	0,563 ± 0,014	0,803 ± 0,016	2,145 ± 0,61	492,938 ± 52,447
G 5	0,664 ± 0,016	0,965 ± 0,011	1,260 ± 0,159	128,129 ± 16,406
G 10	0,813 ± 0,024	1,141 ± 0,038	1,343 ± 0,133	149,271 ± 23,485
G 15	0,953 ± 0,020	1,272 ± 0,013	1,504 ± 0,217	143,062 ± 48,898
BiG	0,830 ± 0,182	1,110 ± 0,246	1,948 ± 0,450	332,629 ± 67,523