

# COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS Y DIELECTRICAS DE VARIOS POLÍMEROS MEZCLADOS CON CAUCHO DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (GTR) PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE DE CALZADO DE TRABAJO INDUSTRIAL

Ramon Mujal-Rosas <sup>1\*</sup>, Marc Marín-Genescà <sup>2</sup>, Jordi García-Amorós <sup>3</sup>, Xavier Colom Fajula <sup>4</sup>  
Xavier Salueña Berna <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Electrical Engineering Department, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain, [mujal@ee.upc.edu](mailto:mujal@ee.upc.edu)

<sup>2</sup> Mechanical Engineering Department, ETSEQ-URV, Països Catalans, 26, Tarragona – 43007 Spain, [marc.marin@urv.cat](mailto:marc.marin@urv.cat)

<sup>3</sup> Electrical Engineering Department, ETSE-URV, Països Catalans, 26, Tarragona – 43007 Spain, [jordi.garcia-amoros@urv.cat](mailto:jordi.garcia-amoros@urv.cat)

<sup>4</sup> Chemical Engineering Department, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain, [xavier.colom@upc.edu](mailto:xavier.colom@upc.edu)

<sup>5</sup> Mechanical Engineering Department, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain, [xavier.saluenaa@upc.edu](mailto:xavier.saluenaa@upc.edu)

\*Correspondencia: [mujal@ee.upc.edu](mailto:mujal@ee.upc.edu); Tel.: 0034937398035

**Received: date:**

**Accepted: date:**

**Published: date:**

## Resumen

*La masiva fabricación de neumáticos y su dificultad para su posterior reciclaje, representa hoy por hoy, un grave problema medio ambiental. Existen varios métodos para intentar reciclar los neumáticos usados, uno de ellos consiste en su separación mecánica, en el cual el caucho vulcanizado se separa del acero y de las fibras, lo que da como resultado un caucho que puede presentarse molido en pequeñas partículas (Ground Tire Rubber, o GTR). Este caucho puede utilizarse en diversas aplicaciones, como la que presenta esta investigación, en la cual una vez mezclado con polimeros de uso habitual, ha de servir para la fabricación de los aislamientos para calzado industrial de trabajo. Por tanto, el objetivo de este estudio, pasa por evaluar los resultados de mezclar estas partículas de GTR con varias matrices poliméricas de uso habitual (polimero+GTR), comprobando que tanto sus propiedades mecánicas como dieléctricas cumplen con las normas establecidas para la fabricación de los aislamientos para zapatos de uso industrial. El análisis se llevará a cabo utilizando siete matrices poliméricas mezcladas con diferentes concentraciones de GTR.*

**Palabras clave:** GTR, Reciclaje, Propiedades eléctricas, Propiedades mecánicas, Aislamiento, Uso como aislamiento de zapatos de trabajo.

## 1. Introducción

El problema global de la acumulación global de neumáticos utilizados [1-2] ha impulsado los esfuerzos de la comunidad científica ha encontrar soluciones que lleven a la recuperación y reutilización de este material desperdiciado. El uso de este GTR (Ground Tire Rubber) como refuerzos en materiales compuestos ha sido ampliamente estudiado en varios trabajos de investigación [3]. La presencia de GTR en materiales compuestos de matriz polimérica, modifica tanto el comportamiento dieléctrico como el mecánico de los materiales. En general, un polímero termoplástico o termoestable actúa como matriz, mientras que el elastómero, o GTR, actúa como fase dispersa [4-6]. Como en otras mezclas de polímeros de dos fases [7-8], la compatibilidad interfacial esperada entre los componentes es importante a fin de lograr las propiedades adecuadas para su posterior uso industrial. En el caso de los elastómeros reciclados, la compatibilidad esperada es baja, por lo que es necesario, para aumentar esta compatibilidad, reducir el grado de reticulación del GTR mediante un correcto desvulcanizado [9-11]. También se observan cambios significativos en las propiedades mecánicas o dieléctricas, cuando variamos el tamaño de las partículas de refuerzo (GTR) [12].

En investigaciones previas [13], se ha demostrado que las mejores propiedades mecánicas y dieléctricas, se obtienen con diámetros de partícula de GTR inferiores a 200µm, por lo las propiedades empeoran con tamaños de partículas medios 200<p<500 µm, y ya son significativamente más bajas, con partículas grandes

$p > 500 \mu\text{m}$ . Por tanto, esta investigación se centrará en partículas de GTR cuyo diámetro sea inferior a  $200 \mu\text{m}$ . En principio se parte de la hipótesis de que las propiedades mecánicas y dieléctricas de la matriz polimérica empeoraran al mezclarse con GTR, siendo el objetivo de esta investigación, ver hasta que porcentaje de GTR puede agregarse a estas matrices poliméricas (PVC, EVA, HDPE, PP, PA, ABS y PS), manteniendo las propiedades mecánicas y dieléctricas dentro de un rango aceptable de valores, y así mismo mantener la microestructura inicial del polímero [14]. Finalmente, se indicarán si son posibles aplicaciones industriales para esta mezcla polímero-GTR, teniendo presente que el GTR constituye el agente de refuerzo en estas mezclas, por lo que este GTR no servirá en las aplicaciones con altos requerimientos mecánicos o dieléctricos, los cuales si que disponen los propios polímeros puros. La mayoría de los materiales poliméricos tienen muy buenas propiedades como materiales aislantes, con valores de conductividad por debajo de  $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Se sabe que con la incorporación de aditivos conductores tales como grafito, negro de carbón, óxidos metálicos, etc., la conductividad mejora significativamente y por tanto, empeora su capacidad aislante. Sin lugar a dudas, el negro de humo, es junto a la fibra de vidrio, el aditivo más común y fácil de manejar [15], y por tanto presentando materiales heterogéneos en los cuales las propiedades dependen de la cantidad, tamaño y la forma del refuerzo, así como de otros factores como la preparación, compatibilidad, etc. Otros investigadores [16] han estudiado diferentes muestras de materiales con diferentes composiciones y proporciones variables de aditivos como el negro de carbón (CB) llegando a resultados similares a los de nuestra investigación.

### 1.1. Aplicación destacada

Para cumplir este doble objetivo de ver si es posible obtener una aplicación industrial de estas mezclas, y en caso afirmativo, conocer el porcentaje máximo de GTR que podemos incluir en la matriz polimérica, en esta investigación se caracterizarán todas estas muestras tanto mecánicamente como dieléctricamente y de este estudio de las propiedades físicas obtendremos la posible aplicación al uso de suelas aislantes de zapatos industriales. Los parámetros necesarios marcados por las normas para que esta utilización son: Conductividad  $> 10^{-6} \text{ S/cm}$ , Resistencia a la tracción  $> 10\text{-}12 \text{ MPa}$  y Alargamiento a la rotura  $> 450\%$ , según indican las regulaciones: UNE-EN ISO 20345/6/7: 2005 y UNE 53510.

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Materiales

Los polímeros utilizados para en este estudio han sido: cloruro de polivinilo (PVC); Polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado de botellas de agua; Copolímero de acetato de vinilo de etileno (EVA), utilizado especialmente para la producción de películas y recubrimientos de extrusión (18% de acetato de vinilo y 82% de etileno); Polipropileno (PP); Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) compuesto de un 30% de acrilonitrilo, un 20% de butadieno y 50% de estireno, siendo un material termoplástico amorfo, altamente resistente al impacto; Poliamida 6 (PA), conocida como Nylon 6, sólido transparente, duro y quebradizo, siendo un termoplástico semicristalino con alta tenacidad y resistencia al impacto; Poliestireno (PS), material duro y quebradizo, termoplástico amorfo, altamente resistente al impacto; y los neumático usados (GTR), con un tamaño de partícula inferior a  $700 \mu\text{m}$ , verificándose mediante análisis TGA que su contenido de negro de humo es del orden del 35%. El GTR original se separó por tamizado en tres categorías de partículas de tamaño:  $p < 200 \mu\text{m}$ ,  $200 < p < 500 \mu\text{m}$  y  $p > 500 \mu\text{m}$ . En las tablas 1 y 2, se detallan varias propiedades de estos polímeros, utilizándose solamente las partículas con tamaños  $p < 200 \mu\text{m}$ .

**Tabla 1. Nombre comercial, índice de fluidez y densidad de cada material**

Polímero	Nombre comercial	Índice de Fluidez (g/min)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
PVC	Etinox	1.35	1.225
EVA	Alcudia PA 539 type	0.20	937
HDPE	Alcudia 4810-B	1.35	960
PA 6	Ultramid B3S	1.55	1130
ABS	Terluran® HH-106	1.45	1050
PP	Isplen® 099 K2M type	0.55	902
PS	Polystyrol 486 M	1.45	1050

### 2.2. Preparación del compuesto

El polvo de neumático reciclado GTR, se secó en un horno a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h. Se prepararon cinco muestras del compuesto Polímero/GTR, variando la composición de GTR (5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR). El proceso de mezcla se realizó con una máquina Mezcladora Brabender (Fig. 2.a), a

diferentes temperaturas, y para evitar la degradación del polímero se limitó el tiempo de mezcla a 4min. Los laminados de Polímero/GTR se obtuvieron mediante el uso de una prensa de placas calientes a 100kN y diferentes temperaturas (Tabla 2), durante unos 10min, dependiendo del polímero a tratar. La etapa de enfriamiento se realizó con un circuito cerrado de agua, que se mantuvo a la misma presión durante 5min. Las muestras para la prueba se prepararon de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-638 tipo V. También se preparó una muestra de cada polímero puro, con los mismos requisitos, para obtener resultados comparables. Se utilizaron cinco muestras para cada prueba, desechándose las defectuosas.

**Tabla 2. Temperaturas de procesamiento para cada material con la máquina mezcladora Brabender y temperaturas de prensado a presión constante de 200 Bar**

Polímero	Temperatura Procesado (°C)	Temperatura Prensado (°C)
PVC	195-200 °C	210 °C
EVA	105-110 °C	120 °C
HDPE	150-155 °C	170 °C
PA 6	195-200 °C	210 °C
ABS	180-185 °C	195 °C
PP	155-165 °C	165 °C
PS	180-185 °C	195 °C

### 2.3. Análisis mecánico

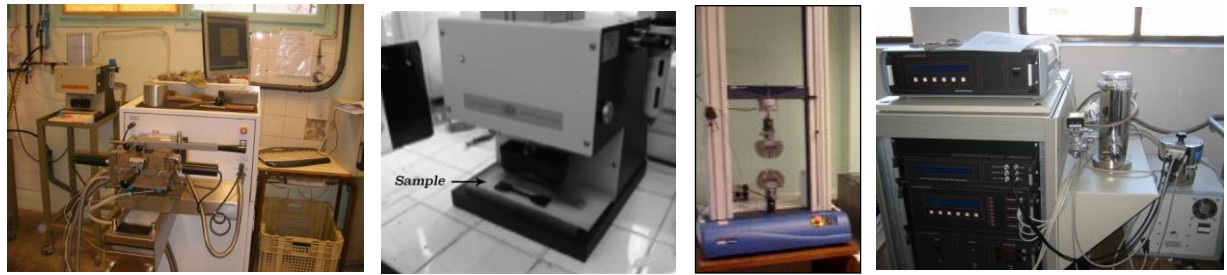
Las pruebas de Tensión-Deformación se realizaron con una máquina universal Instron 3366-10 kN, siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM-D-638 tipo V. La velocidad de prueba fue de 20mm/min. La temperatura de prueba fue de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ , y la humedad relativa fue del  $50\pm 5\%$ . El estudio de las propiedades mecánicas, de acuerdo con la concentración de GTR en la matriz y el tamaño de las partículas, incluyen el Módulo de Young, la Tensión de Tracción, el Alargamiento a la Rotura y la Tenacidad o Dureza. Se utilizaron cinco muestras para cada prueba (Figura 1). La media y la desviación estándar se calcularon para cada magnitud, dejando fuera del análisis aquellas muestras con un resultado defectuoso.



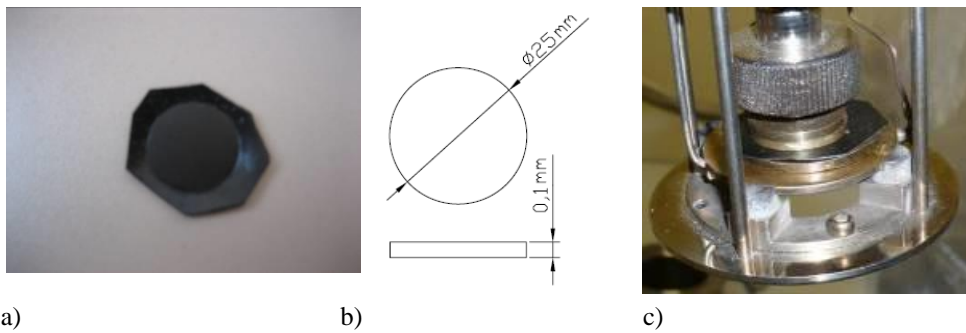
**Figura 1.** detalle de las muestras que se utilizaron para los ensayos mecánicos.

### 2.4. Análisis eléctrico dinámico

El análisis dieléctrico se llevó a cabo con partículas menores de  $200\ \mu\text{m}$ , ya que son las que han ofrecido mejores resultados tanto en las pruebas térmicas como mecánicas [17]. Los parámetros dieléctricos se midieron por medio del Análisis Eléctrico Dinámico (DEA) con un espectrómetro dieléctrico de banda ancha BDS 40, que incorpora un sensor de temperatura Novoterm Novocontrol y utiliza moldes de compresión de 2 cm de diámetro. Los datos se obtuvieron utilizando un sensor de placas paralelo. Para esta prueba, se colocó una muestra entre los dos electrodos. La permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ), las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ), así como la conductividad (C) se midieron por medio del DEA, estableciéndose los parámetros de medida antes de comenzar cada una de las pruebas. Con los parámetros definidos, se activó la máquina dando una corriente alterna entre los dos electrodos, lo que permite obtener dos respuestas para esta corriente: una intensidad resistiva y una intensidad reactiva. La diferencia de fase entre estas dos intensidades permite el cálculo de los parámetros eléctricos: permitividad real, permitividad imaginaria, ángulo de fase y conductividad. Las dimensiones de las muestras están definidas por la Norma ASTM D-150, siendo las muestras cilíndricas de 2.5mm de diámetro y 0.1mm de espesor. Después de obtener los resultados de las diferentes muestras, se analizó el potencial dieléctrico de cada mezcla en profundidad.



a) Máquina mezcladora *Brabender*, b) Troquel c) Test Tracción-Deformación, d) Test DEA

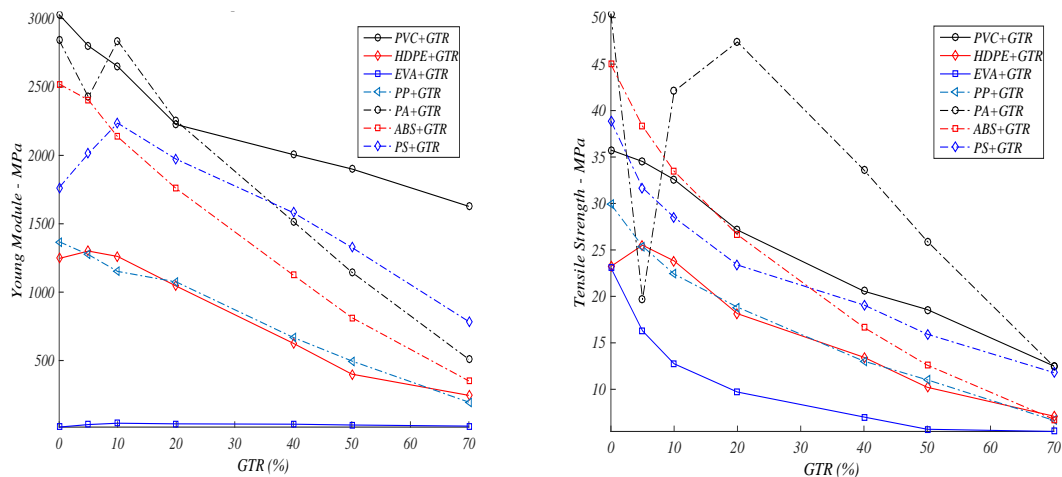


a) Muestra para el test DEA, b) Dimensiones muestras DEA, c) Electrodo DEA

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Propiedades mecánicas Polímeros/GTR

Como se deduce de los análisis de las figuras (4.a, 4.b) y (5.a, 5.b), la adición de partículas de neumáticos usados produce en general, y en todos los compuestos, una disminución en las cuatro propiedades mecánicas analizadas. Módulo de Young (Fig. 4.a) Resistencia a la Tracción (Fig. 4.b), Alargamiento a la Rotura (Fig. 5.a) y Tenacidad o Dureza (Fig. 5.b). Si analizamos el Módulo de Young, podemos ver cómo los compuestos de PVC y EVA presentan un mejor comportamiento con la adición de partículas de GTR, mientras que para la resistencia a la tracción se observa que los compuestos de PA y PVC presentan mejores comportamientos con la adición de grandes cantidades de GTR (cercasas al 70%).



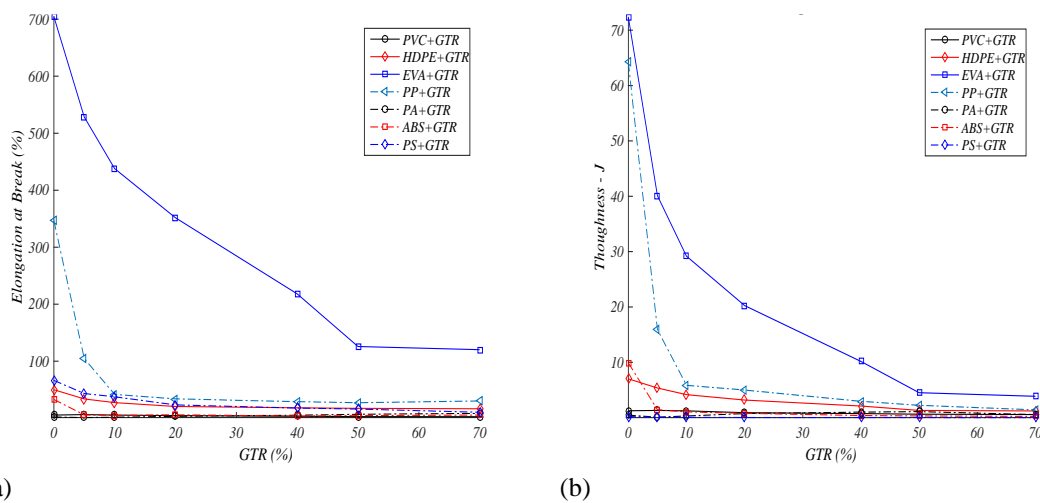
(a)

(b)

**Figura 4.** a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), para las siete concentraciones de los compuestos Polímeros/GTR y tamaño de partícula  $p < 200 \mu\text{m}$ .

Así, para el Módulo de Young (figura 4.a) puede apreciarse que los materiales analizados disponen de características similares. Destacan con un Módulo de Young más elevado el PVC, PA y ABS (3028.89-2841.47-2522.37 MPa respectivamente), alcanzando el polímero de PVC los 3028.89 MPa, y, en segundo lugar, en un rango de valores similares, se encuentra el polímero PA (2841.47 MPa). Con la adición de partículas GTR, en general, disminuye el Módulo de Young. Comparativamente el polímero que presenta las mejores propiedades del Módulo de Young es el PVC, el cual muestra un buen comportamiento hasta concentraciones en GTR del orden de un 20%, para tamaños de partículas  $p < 200 \mu\text{m}$ ; (2225.87MPa), sin embargo, para porcentajes de GTR superiores al 20% (40%-50%-70%) los valores se reducen considerablemente (2005,87-1900-1627MPa respectivamente), siendo estos valores un 40% del valor del polímero puro. Para el resto de los materiales, en general, se obtienen buenos comportamientos del Módulo de Young, así para el PS y el HDPE la adición de GTR afecta positivamente a esta propiedad, incrementándose ligeramente el Módulo de Young para porcentajes de GTR del 5-10-20%. Un caso muy destacado es el copolímero EVA puro, el cual presenta propiedades del Módulo de Young muy bajas (13.26MPa) y mejora con la incorporación de GTR (41.67 MPa para EVA+10%GTR), presentando, por tanto, algunas ventajas este polímero en cuanto al Modulo Young respecto al resto de compuestos analizados.

En cuanto a la resistencia a la tracción (Fig. 4.b) puede deducirse que los materiales analizados tienen características comparables en cuanto a esta magnitud. De todos ellos, los que tienen una mayor resistencia a la tracción son el PA, ABS, PS y PVC. Destacando el polímero PA que alcanza los 50.41MPa, y en segundo lugar el polímero ABS (44.98MPa). Si añadimos un 5% de partículas de GTR la resistencia a la tracción del PA disminuye a valores de 19.67MPa, esta es una excepción que se ha hallado en este análisis, ya que en general con la adición de pequeños porcentajes de aditivo GTR (5%) se ha empeorado el comportamiento de la resistencia a la tracción. Comparativamente, el polímero que presenta las mejores propiedades de resistencia a la tracción es el PA que con porcentajes de GTR de hasta el 20%, presenta un buen comportamiento de esta propiedad (47.39MPa). Para porcentajes de GTR superiores al 20% (40%-50%-70%) el comportamiento de la resistencia a la tracción cae a la mitad de los valores que presentaría el polímero sin aditivo. Para el resto de los materiales, puede deducirse que, en general, tienen buenos comportamientos de resistencia a la tracción, aunque para el PS y el EVA (38.89MPa-23.08MPa respectivamente) la adición de GTR afecta negativamente a esta propiedad, y sufren una cierta caída para porcentajes superiores al 20% de GTR (40%-50%-70%); por ejemplo, para el PS+40/50/70% GTR los valores de resistencia a la tracción son: 19.07-15.93-11.80 MPa. Para el compuesto EVA+40/50/70% GTR los valores de resistencia a la tracción son de 7.02-5.70-5.46 MPa, los cuales ya representan menos del 50% del valor que presenta la matriz polimérica pura del EVA.



**Figura 5.** a) Alargamiento a la rotura (%), b) Tenacidad o Dureza (J), para las siete concentraciones de los compuestos, Polímeros/GTR y tamaño de partícula  $p < 200 \mu\text{m}$ .

En general, si analizamos el gráfico de alargamiento a la rotura (Fig. 5.a), los materiales que destacan son el copolímero EVA (704.6%) y en segundo lugar está el polímero PP (346.71%), aunque cuando se añaden

partículas de GTR, las propiedades de alargamiento del PP disminuyen drásticamente, solo para partículas de tamaños  $p < 200 \mu\text{m}$  hay una cierta atenuación de esta caída considerable de la elongación. Comparativamente, el polímero con mejores propiedades de elongación es por tanto el EVA, que con porcentajes de GTR de hasta el 10-20%, presenta valores de alargamiento de EVA+10%GTR: 438%; EVA+ 20% GTR: 351.53%, para partículas de tamaño  $p < 200 \mu\text{m}$ , sin embargo, para el PP y para los mismos porcentajes en GTR (10%-20%) su comportamiento de elongación es muy pobre, alcanzando solo el 15% del polímero sin refuerzo (PP+10%GTR: 41.73%; PP+20%GTR: 33.89%). Considerando el resto de materiales, el PS y el HDPE tienen ciertas propiedades de elongación, aunque no alcanzan valores del 100% de alargamiento a la rotura (PS: 66.27% - HDPE: 50.12%), empeorando al añadir GTR en porcentajes del 20% de GTR (PA+20%GTR: 23.30% - HDPE+20%GTR: 20.01%), los cuales ya representan porcentajes menores al 50% de la matriz del polímero puro. También se observa, que el mejor comportamiento cuando se añaden partículas de GTR de tamaño  $p < 200 \mu\text{m}$  [18-19], lo muestran los compuestos de EVA, que van del 704%, 528%, y 437%, lo que significan disminuciones del 29%, 43% y 50% para concentraciones de GTR del 5%, 10% y 20% respectivamente. A partir del 40% de concentración GTR, los valores son siempre inferiores a 3,5 veces los mostrados para el EVA puro. Se observa pues, que la reducción de la capacidad de deformación del elastómero influye en la disminución de la elongación a la rotura, y que la disminución de la elongación en la rotura está relacionada con la imperfecta adhesión interfacial entre los componentes. El resto de polímeros presentan valores muy bajos para esta magnitud. La incidencia de una mala adhesión entre fases es pues, un resultado particularmente importante [20-21].

Por último, si observamos el gráfico de la Tenacidad o Dureza (J) (figura 5.b) se puede concluir que los materiales analizados tienen características muy heterogéneas en cuanto a esta propiedad, incluso para los compuestos EVA/GTR. Así, la dureza presenta valores de 72.3J para el EVA puro y de 40J o 29.2J para concentraciones de GTR de 5% y 10% respectivamente. Esta disminución, es aún mayor si consideráramos tamaños de partículas mayores. Para concentraciones superiores al 20%, las consideraciones sobre el tamaño de las partículas o el porcentaje de GTR incorporado no son importantes, ya que en cualquier caso ni siquiera se alcanzan los 10J de energía, lo que significa que estos valores son siete veces más bajos que el EVA original. De todos los compuestos analizados que tienen una mayor dureza o tenacidad son el EVA, y el PP, y en un segundo nivel se ubicarían los polímeros ABS y HDPE. El polímero EVA destaca con valores de 72.32J y, en segundo lugar, el polímero PP (64.22 J) se ubica en un rango de valores muy similar. Con la adición de partículas GTR, las propiedades de la dureza (J) disminuyen dramáticamente. Para PP con 10-20% de GTR, la dureza del compuesto disminuye significativamente, de 5.84J a 4.99J. Comparativamente, el polímero con las mejores propiedades de energía de rotura es el copolímero EVA, el cual con porcentajes de GTR de hasta el 20%, muestra un buen comportamiento (20.24J) para partículas de tamaño  $p < 200 \mu\text{m}$ , en cambio para porcentajes de GTR mayores al 20% (40%-50%-70%) el comportamiento de la energía cae drásticamente (10,16J-4,51J-3,86J) con valores cercanos al 40% del valor del polímero sin aditivo. Para el PP, ABS y, en menor medida, el HDPE, la adición de GTR afecta muy negativamente las propiedades de la energía a la rotura (J), sufriendo esta propiedad una caída muy pronunciada para porcentajes en GTR de solo el 5%, no alcanzándose el 5% del valor que presentarían estos polímeros en estado puro. Para el HDPE, la adición de GTR no afecta tan gravemente a los valores de la energía a la rotura. Un caso muy destacado son los polímeros PVC, PA y PS, los cuales presentan valores muy bajos de energía a la rotura, empeorando, no obstante, también estos valores con la adición de GTR.

Como puede apreciarse en la Tabla 3, los valores más altos de las propiedades mecánicas analizadas se corresponden con el polímero puro (0% GTR), con algunas excepciones importantes como se destacan en la tabla. Así, para el caso del EVA, HDPE, PA y PS algunas de estas propiedades mecánicas mejoran con la adición de micropartículas ( $p < 200 \mu\text{m}$ ) de GTR en la matriz del polímero. Los parámetros mecánicos están significativamente influenciados por el GTR. Básicamente, se observa que, a nivel mecánico, las propiedades de la matriz pura del polímero se mantienen, aproximadamente, con concentraciones de entre el 10 y el 20% de partículas GTR (preferiblemente con tamaños de partícula inferiores a 200 micras). La interacción de la matriz con las partículas GTR es bastante baja y, por lo tanto, la matriz acepta este bajo contenido de GTR. Para valores superiores al 20% de GTR en la matriz polimérica, las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente en todos los casos.

**Tabla 3.** Valores más altos alcanzados para cada propiedad analizada y el compuesto considerado, (tamaño de partícula de GTR  $p < 200 \mu\text{m}$ )

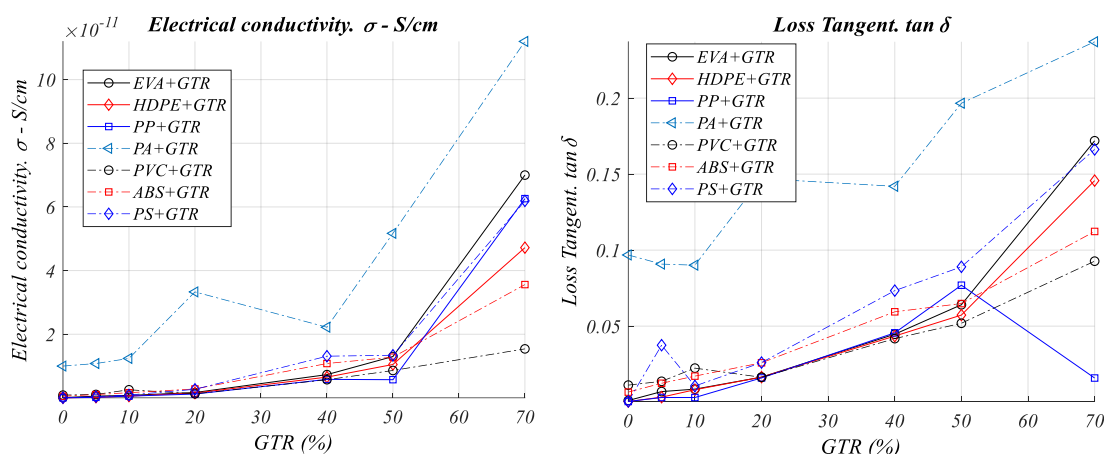
Polímero	Módulo de Young (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Toughness (J)
PVC/GTR	3028.89 (0%GTR)	35.75 (0%GTR)	<b>6.31 (5%GTR)</b>	<b>1.31(5%GTR)</b>
EVA/GTR	<b>41.67 (10% GTR)</b>	23.08 (0%GTR)	704.6 (0%GTR)	72.32(0%GTR)
HDPE/GTR	<b>1300.11 (5%GTR)</b>	<b>25.51 (5%GTR)</b>	50 (0%GTR)	7(0%GTR)

PP/GTR	1368.65 (0%GTR)	29.9 (0%GTR)	346.71 (0%GTR)	64.22(0%GTR)
ABS/GTR	2522.37 (0%GTR)	44.98(0%GTR)	32.91(0%GTR)	9.9(0%GTR)
PA/GTR	2841.47(0%GTR)	50.41(0%GTR)	<b>8.46(70%GTR)</b>	<b>1.09(50%GTR)</b>
PS/GTR	<b>2235.42(10%GTR)</b>	38.89(0%GTR)	66.27(0%GTR)	0.20(0%GTR)

## 3.2. Propiedades Dieléctricas Polímeros/GTR

### 3.2.1. Comparación conductividad y tangente de pérdidas (Tg $\delta$ )

Para los compuestos con GTR (a 30°C), las muestras de PA son las más conductoras de las analizadas (figura 6.a). Cuando se incrementa el contenido de GTR, el comportamiento conductivo de las muestras, en la mayoría de los casos, aumenta hasta dos órdenes de magnitud con respecto al PA puro. Del 0-5% en GTR, el comportamiento conductivo de las muestras es más heterogéneo, siendo el PS y PP puros los menos conductores, a 50 Hz, con unas conductividades del orden de  $1 \cdot 10^{-13}$  y  $1 \cdot 10^{-11}$  S/cm respectivamente. Para concentraciones en GTR del 70%, el PS se muestra como el material más aislante ( $1 \cdot 10^{-14}$  S/cm) seguido del ABS, que para una frecuencia industrial de 50 Hz se observa una conductividad del orden de  $1 \cdot 10^{-10}$  S/cm. Los compuestos más resistivos son el HDPE, el PS y el PP, después les siguen el EVA, el PVC, y el ABS y, finalmente, se encuentra el PA, que resulta ser el material con mayor conductividad. Así, se observa que la adición de la GTR, provoca un aumento en el comportamiento conductor de casi todos los polímeros, los cuales tiende a converger, excepto en el caso de la PA, que permanece dos órdenes de magnitud por encima del resto de los polímeros analizados, es decir, para una concentración en GTR del 40-50%, el PA muestra una conductividad entre  $4.95 \cdot 10^{-13}$  y  $1.73 \cdot 10^{-12}$  S/cm, mientras que para el resto de polímeros la conductividad se mantiene en torno a  $1 \cdot 10^{-15}$  S/cm, y en el caso del ABS y PS, y para concentraciones en GTR del 40%, se alcanzan conductividades de entre  $1.05 \cdot 10^{-14}$  y  $1.32 \cdot 10^{-14}$  S/cm, respectivamente, lo cual indica un mal comportamiento dieléctrico de los compuestos, resultados ya obtenidos en otras investigaciones realizadas con negro de carbón (CB) [22-23].

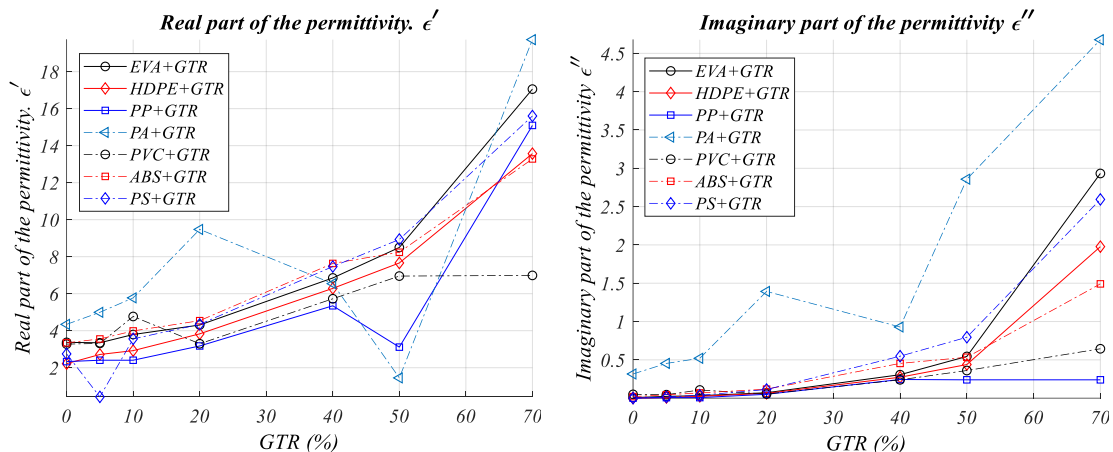


**Figura 6.** a) Conductividad eléctrica (S/cm), b) Tangente de pérdidas (Tan  $\delta$ ), para las diferentes concentraciones de Polímeros/GTR, tamaño de partícula  $p < 200 \mu\text{m}$ , frecuencia fijada a 50 Hz y 30°C.

Si analizamos la Tg  $\delta$ , para los siete compuestos Polímeros/GTR (figura 6.b), el material con la tangente de delta (Tg  $\delta$ ) más alta es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de  $1 \cdot 10^{-1}$ , deduciéndose que la adición de GTR afecta la Tg  $\delta$  en este caso, con aumentos de un orden de magnitud. Los materiales con menor Tg  $\delta$  son el PP, HDPE, EVA y PS (0.001), seguidos del PVC y ABS (0.01), y finalmente, con una mayor Tg  $\delta$  se ubica el PA (0.1). Con la adición de GTR en la matriz, esta relación cambia, tendiendo a converger todos los polímeros con una Tg  $\delta$  del orden de  $1 \cdot 10^{-1}$  presentando pocas variaciones con aumentos de la temperatura, con la excepción de los compuestos formados por GTR con PVC y PA. La tendencia general, no obstante, es de aumentos de la Tg  $\delta$ , cuando aumentamos la temperatura. La poliamida experimenta fuertes aumentos en la Tg de  $\delta$  con la temperatura para porcentajes de GTR del 40-70%, y va desde unos valores de Tg  $\delta$  de 0.1 hasta valores cercanos a 10. Para bajas concentraciones de GTR, la Tg  $\delta$  es heterogénea y, a medida que se agrega GTR, el comportamiento tiende a asimilarse. En general, la Tg  $\delta$  oscila entre  $1 \cdot 10^{-1}$  y  $1 \cdot 10^{-2}$  para casi todos los polímeros, excepto para el PA, el cual, con la adición de GTR aumenta la Tg  $\delta$  en un orden de magnitud. El PVC tiene un comportamiento variable que alcanza más de un orden de magnitud de la Tg  $\delta$ , cuando se incrementa la adición de GTR.

### 3.2.2. Comparación Permitividad Real ( $\epsilon'$ ) y Permitividad Imaginaria ( $\epsilon''$ )

El material con una mayor Permitividad Real es la poliamida (figura 7.a), la cual sin aditivos de GTR presenta valores de 2.5, deduciéndose que la adición de GTR afecta la permitividad imaginaria en este caso. Por el contrario, los materiales con Permitividad real más baja son el PP, HDPE, EVA y PS (entre 1-2 para una temperatura de 30°C), seguidos por el PVC y el ABS (3,27 y 3,34 para una Temperatura de 30°C), y finalmente, el polímero con mayor Permitividad real es el PA (4.34). Con aumentos en la proporción de GTR esta relación cambia, tendiendo a converger todos los polímeros y con muy pocas variaciones con el aumento de temperatura, con la excepción del PVC, PA y EVA. Para bajas concentraciones de GTR, la permitividad real ( $\epsilon'$ ) es más heterogénea, pero a medida que se agrega GTR, el comportamiento comienza a asimilarse. En general, la Permitividad real ( $\epsilon'$ ) oscila entre 2 y 20 para casi todos los polímeros, aumentando un orden de magnitud su valor cuando añadimos GTR al polímero. El PVC tiene un comportamiento variable, aumentando hasta dos órdenes de magnitud la permitividad real cuando aumentamos el contenido en GTR de la matriz del 0% al 50%.



**Figura 7.** a) Parte real de la permitividad ( $\epsilon'$ ), b) Parte imaginaria de la permitividad ( $\epsilon''$ ), para diferentes concentraciones de Polímeros/GTR y tamaño de partícula  $p < 200 \mu\text{m}$ , frecuencia fijada a 50 Hz y 30 °C.

Con respecto a la permitividad imaginaria (figura 7.b), el material que presenta un valor más elevado es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores próximos a la unidad, deduciéndose que la adición de GTR afecta poco al valor de la permitividad imaginaria. Los materiales con menor Permitividad imaginaria son el PP, HDPE, EVA y PS (0.000375-0.00718-0.000322 y 0.000215, para una temperatura de 30°C), seguidos por el de PVC y el ABS (valores cercanos a 0.1), y finalmente el polímero con mayor permitividad imaginaria es el PA (cerca de la unidad). Con aumentos en la concentración de GTR esta relación cambia, así para bajas concentraciones de GTR, la permitividad imaginaria ( $\epsilon''$ ) es bastante heterogénea, pero a medida que se agrega GTR, el comportamiento tiende a asimilarse. En general, la permitividad imaginaria ( $\epsilon''$ ) varía de 1 a  $1 \cdot 10^{-1}$  para casi todos los polímeros, demostrándose que la adición de GTR aumenta en un orden de magnitud esta permitividad imaginaria. El PVC vuelve a presentar un comportamiento variable de la permitividad imaginaria ( $\epsilon''$ ) variando en más de dos órdenes de magnitud con la adición de GTR (0.49 a 22.96).

## 4. DISCUSIÓN SOBRE LA INFLUENCIA DE GTR EN LAS MEDICIONES ELÉCTRICAS

El valor de la constante dieléctrica está vinculado a la orientación de la polarización, cuando la orientación de la polarización aumenta, la constante dieléctrica también aumenta, ya que la orientación de la polarización se debe a la presencia de dipolos permanentes en cada molécula [24]. Es necesario comprender que la presencia de GTR (y más especialmente del negro de humo, el componente principal del GTR) crea cambios en la estructura del polímero. Así, una de las conclusiones importantes que pueden extraerse de este estudio, es que los átomos de carbono se colocan entre las cadenas del polímero, lo que provoca indirectamente una disminución de la distancia entre cadena-cadena y, por lo tanto, del movimiento en el volumen libre. Así, puede deducirse que los cambios en la estructura creados por la presencia del GTR en el polímero también pueden crear cambios (aumentos) en los momentos del dipolo y, por tanto, en la polarización y la constante dieléctrica medida. El estudio de las propiedades dieléctricas de los polímeros reforzados con GTR ha demostrado que la presencia de los neumáticos fuera de uso en polímeros



termoplásticos aumenta los valores de la permitividad real (o constante dieléctrica), la permitividad imaginaria, la conductividad y la tangente de delta. También se ha podido observar que, la presencia de GTR, no es el único factor que influye en las diferentes propiedades dieléctricas. En cada caso, la evolución es debida a los cambios en la polarización (en particular a la orientación de la polarización), a través de los cambios observados en las propiedades dieléctricas. La presencia del neumático fuera de uso provoca la evolución de la polarización cambiando la estructura y los momentos dipolares del polímero, especialmente gracias al contenido en negro de carbón. Las propiedades dieléctricas de un aislante deben adoptarse para usos especiales, lo cual significa, en general, que la constante dieléctrica debe ser pequeña, no siendo este el caso que contemplamos. Con nuestras muestras, se observa que los valores medidos de la constante dieléctrica varían entre 2.2186 (HDPE solo, 30°C) y 7.66 (HDPE con 50% GTR, y 30°C) a una frecuencia de 50 Hz. La frecuencia de 50 Hz es interesante ya que es la frecuencia de la corriente eléctrica más utilizada. Con respecto a la constante dieléctrica de las mezclas polímeros-neumáticos que podrían utilizarse como aislantes, no entraría el caso del PA con altas concentraciones de GTR, el cual, está lejos de los valores permitidos ( $K = 14.5$ ).

## 5. CONCLUSIONES

En primer lugar, los ensayos de Tensión-Deformación, muestran cómo, al agregar el GTR en la matriz, hasta porcentajes de un 10%, el módulo de Young del compuesto aumenta, aunque otras propiedades mecánicas disminuyen con los polímeros EVA, PVC y HDPE. Este comportamiento puede deberse al hecho de que la matriz de refuerzo es correcta para estas formulaciones y, por lo tanto, algunas propiedades mecánicas como la rigidez mejoran. Sin embargo, para concentraciones de GTR superiores al 10%, todas las propiedades mecánicas disminuyen. Los resultados obtenidos del análisis de estos compuestos, determinan como concentración límite del GTR el 10-20%. A partir de esta concentración, los valores de las propiedades mecánicas empiezan a decrecer, haciéndolo de forma brusca para concentraciones altas de GTR. Este es, por tanto, el límite mecánico que permitiría la aplicación de estos compuestos en diversos campos de la industria, aprovechando este material y ahorrando materiales nuevos en diversas aplicaciones industriales en las cuales los requerimientos mecánicos no sean excesivos.

En cuanto a los parámetros dieléctricos, se aprecia que están significativamente influenciados por el contenido de GTR desde una concentración del 20% [25]. La energía de activación disminuye considerablemente, mientras que los tiempos de relajación natural crecen exponencialmente. Este comportamiento es atribuible a la posible interacción entre las partículas GTR cuando la concentración es superior al 20%. Básicamente, se observa que, las propiedades dieléctricas del compuesto, se mantienen en valores parecidos a las de la matriz pura de los polímeros, hasta aproximadamente un 10-20% de concentración de GTR. Como la interacción de la matriz con la partícula de GTR es bastante baja, esta matriz acepta este bajo contenido de GTR en su interior. Para valores superiores al 20% en GTR, las propiedades dieléctricas disminuyen drásticamente.

Comparativamente, puede deducirse de la de los resultados del HDPE, PVC, EVA, PP, PA, ABS y PS con GTR, que las propiedades analizadas de la matriz sufren cambios significativos en función de la cantidad de GTR que se suministra. a la matriz polimérica [26-27] y del tamaño de la partícula, es decir, algunas propiedades importantes varían según el porcentaje de GTR anexado, por lo que se concluye que el valor límite de mezcla para los polímeros: PVC, PP, HDPE, ABS, PS y EVA es del orden de un 10-20% de GTR. Mecánicamente, se observa que el HDPE, ABS, PS y PVC se comportan de manera similar, y en cambio, el EVA y el PP tienen un comportamiento más flexible que el resto de los compuestos analizados y, por lo tanto, presentan un mayor alargamiento a la rotura.

Después de obtener los resultados de las diferentes muestras y verificar los datos mecánicos y dieléctricos, se han comparado los valores reales con los valores de los estándares normalizados apropiados en cada caso para determinar la viabilidad del material y las mezclas adoptadas. Como ya otros autores habían indicado y proponiendo otros usos dieléctricos en motores especiales [28-32], se concluye que la aplicación final que permita su uso en la industria se definirá en función del estudio de las regulaciones de las Normas UNE. En nuestro caso, se ha encontrado una concentración de GTR con el EVA, y un uso para el reciclaje de estos neumáticos, en concreto es el compuesto de EVA+10%GTR que según los valores obtenidos, podría ser utilizado para los aislamientos del calzado industrial. Concretamente, sus parámetros están dentro de los límites establecidos por dichas Normas: UNE-EN ISO 20345/6/7: 2005; UNE 53510: Conductividad  $>10^{-6}$  S/cm, Resistencia a la tracción  $>10$ -12 MPa, y Alargamiento a la rotura  $> 450\%$ .

**Contribuciones del autor:** La contribución individual de cada autor es: Introducción, Resumen y Metodología: Marc Marín-Genescà; Gráficos, Resultados: Ramon M<sup>a</sup> Mujal; Referencias: Jordi Garcia-Amorós, Xavier Salueña Berna y Jordi Bordes Arroyo, Conclusiones: Ramon M<sup>a</sup> Mujal y Marc Marín-Genescà.

**Financiamiento:** esta investigación fue financiada por el MINISTERIO DE ECONOMIA Y COMPETITIVIDAD, Gobierno de España ENE2015-64117-C5-3-R (MINECO/FEDER).

**Agradecimientos:** este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España ENE2015-64117-C5-3-R (MINECO/FEDER). El equipo de investigación ha proporcionado el equipo de análisis dieléctrico DEA, de la UPC (Dilab).

**Conflictos de interés:** Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

## REFERENCIAS

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: [www.etra-eu.org](http://www.etra-eu.org).
2. Liu HS, Richard CP, Mead JL, Stacer RG. *Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics*; Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell, 2000.
3. Mujal, R, Marín-Genescà M, Orrit J, et al. "Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. Vol.25-5 p.537-559. DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705711411344>
4. Figovsky O, Beilin D, Blank N, et al. "Development of polymer concrete with polybutadiene matrix". *Cem Concr Compos*. Vol.18- 6 p.437-444. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(96\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(96)00036-4)
5. Hernandez-Olivares F, Barluenga G, Bollatib M, et al. "Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete". *Cem Concr Compos*. Vol. 32, p.1587-1596. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00833-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00833-5)
6. Goncharuk GP, Knunyants MI, Kryuchkov AN, et al." Effect of the specific surface area and the shape of rubber crumb on the mechanical properties of rubber-filled plastics". *J Polym Sci Part B: Polym Chem*. Vol.40, p.166-169.
7. Dierkes WK, Pandalai SG. *Rubber recycling. In Recent research developments in macromolecules*, Ed.; Trivandrum: Research Signpost, 2003, vol. 7, pp. 265–292.
8. Radeshkumar C, Karger-Kocsis J. "Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber". *Plast Rubber Compos*. Vol.31, p.99-105. DOI: <https://doi.org/10.1179/146580102225003074>
9. Yehia A, Mull MA, Ismail MN, et al. "Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates". *J Appl Polym Sci*. Vol.93-1, p.30-36. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.20349>
10. Colom X, Andreu-Mateu F, Cañavate FJ, Mujal R and Carrillo F. Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose. *J Appl Polym Sci* 2009, 5, 2011-2018.
11. Cepeda-Jimenez CM, Pastor-Blas MM, Ferrándiz-Gómez TP, et al. "Surface Characterization of vulcanized Rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive". *J Adhesion*. Vol.73-3, p.135-160. DOI: <https://doi.org/10.1080/00218460008029303>
12. Mujal R, Orrit-Prat J, Marín-Genescà M, et al. "Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber". *J. Reinforced Plastics Compos*. Vol.30, p.581-592. doi.org/10.1177/0731684411399135
13. Mujal R, Orrit J, Marín-Genescà M. et al. "Dielectric, thermal, and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene reinforced with used tires". *Advances in Polymer Technology*. Vol.32, p.399–415. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.21287>
14. Nakason C, Kaesaman A, Supasanthitikul P. "The grafting of maleic anhydride onto natural rubber". *Polym Test*. Vol.23, p.35-41. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00059-X)
15. Markov A, Fiedler B, Schulte K. "Electrical conductivity of carbon black/fibres filled glass-fibre-reinforced thermoplastic composites". *Composite Part A, Applied Science and Manufacturing*. Vol.37-9, p.1390-1395. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.009>

16. Saad ALG, Aziz, HA, Dimitry OIH. "Studies of electrical and mechanical properties of poly(vinyl chloride) mixed with electrically conductive additives". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.91, 1590-1598. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.13239>
17. Mujal R, Orrit, J, Marín-Genescà M, et al. "Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR)". *Polym Polym Compos*. Vol.20, p.755–766. DOI: <https://doi.org/10.1177/096739111202000905>
18. El-Nashar DE, Eid MAM, Abou Aiad TH, et al. "Electrical and Mechanical Investigations on Polyvinyl Chloride Filled with HAF Black". *J Reinforc Plast Compos*. Vol. 28-14, p.1763-1773. DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684408090377>
19. Mujal R, Orrit-Prat J, Marín-Genescà M. "Electrical application of polyamide reinforced with old tire rubber (ground tire rubber): Dielectric, thermal, mechanical and structural properties". *Journal of thermoplastic composite materials*. Vol.27-9, p.1209-1231. DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705712470263>
20. Saad ALG, Aziz HA, Dimitry OIH. "Studies of Electrical and Mechanical Properties of Polyvinyl chloride) Mixed with Electrically Conductive Additives". *J Appl Polym Sci*. Vol.91, p.1590-1598. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.13239>
21. Orrit-Prat J, Mujal-Rosas R, Marin-Genesca M, et al. "Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber". *J.Compos. Mater*. Vol.45-11 p.1233–1243. DOI: [10.1177/0021998310380289](https://doi.org/10.1177/0021998310380289)
22. Hooman Abbasi, Marcelo Antunes, José Ignacio Velasco. Effects of Carbon Nanotubes/Graphene Nanoplatelets Hybrid Systems on the Structure and Properties of Polyetherimide-Based Foams. *Polymers* 2018, 10(4), 348
23. Marcelo Antunes, José Ignacio Velasco. *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications, Chapter 8. Polymer-Carbon Nanotube Nanocomposite Foams*. Editorial: John Wiley & Sons. September 2014. ISBN: 978-1-118-94592-6
24. J. F. Feller, I. Linossier, G. Levesque. "Conductive polymer composites (CPCs): comparison of electrical properties of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black". *Polymers for Advanced Technologies* Vol.11-12, Pages: 714-724. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.254>
25. Hao Tang, Xingang Chen and Yunxia Luo. "Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites". *European Polymer Journal*. Vol.33-8 p.1383-1386. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00221-2)
26. Mallette JG, Quej LM, Marquez A, et al. "Carbon black-filled PET/HDPE blends: Effect of the CB structure on rheological and electric properties". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.81-3 p.562-569. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1471>
27. Zhang JF, Zheng Q, Yang YQ, et al. "High-density polyethylene/carbon black conductive composites. I. Effect of CB surface modification on its resistivity-temperature behavior". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.83-14 p.3112-3116. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10049>
28. Saikia N, De Brito J. "Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review". *Construction and Building Materials*. Vol.34 p.385-401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.066>
29. Evangelista L, De Brito J. "Mechanical behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates". *Cement and concrete composites*. Vol.29 p.397-401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004>
30. Mujal R, Boix O. "Improvement of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor". *IEEE International Symposium on Industrial Electronics, ISIE 2007. 4 June 2007. Vigo; Spain*. ISBN: 978-1-4244-0754-5
31. Mujal R, Lloveras J. "Three-phase asynchronous motor with spiral sheet rotor material effects and analysis". *IEEE International Electric Machines and Drives, IEMDC 2003; Madison; United States; 4 June 2003*. ISBN: 0-7803-7817-2

32. Mujal R. “Asynchronous motor with spiral sheet armature. Improvement of the functional characteristics of the asynchronous motors”. *5th International Conference on Electrical Machines and Systems, ICEMS 2001*; Shenyang; China; 18 August 2001. ISBN: 7-5062-5115-9



© 2018 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).