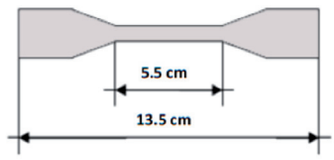
Comparación de las características mecánicas y dieléctricas de varios polímeros mezclados con caucho de neumáticos fuera de uso (GTR) para su aplicación como aislante de calzado de trabajo industrial



Comparison of the mechanical and dielectric characteristics of various polymers mixed with ground tired rubber (GTR) for its application as industrial work footwear insulator

Ramon Mujal-Rosas[1], Marc Marin-Genesca[2], Jordi Garcia-Amoros[3], Xavier Colom-Fajula[1] y Xavier Salueña-Berna[1]

[1] Universidad Politécnica de Cataluña. ESEIAAT. Colom,1 - 08222 Terrassa, Barcelona (España).
[2] Universidad Rovira i Virgili. ETSEQ. Avenida Països Catalans, 26 - 43007 Tarragona (España).
[3] Universidad Rovira i Virgili. ETSE. Avenida Països Catalans, 26 - 43007 Tarragona (España).

DOI: http://dx.doi.org/10.6036/9184 | Recibido: 27/03/2019 • Inicio Evaluación: 29/03/2019 • Aceptado: 13/06/2019

ABSTRACT

• The massive manufacture of tires and their difficulty for subsequent recycling, represents today, a serious environmental problem. There are several methods to try to recycle used tires, one of them is mechanical separation, in which the vulcanized rubber is separated from steel and fibers, which results in a rubber that can be milled into small particles (Ground Tire Rubber, or GTR). This rubber can be used in various applications, such as the one presented by this research, in which, once mixed with customary polymers, it should be used for the manufacture of insulation for industrial work shoes. Therefore, the objective of this study is to evaluate the results of mixing these GTR particles with several commonly used polymer matrices (polymer + GTR), verifying that both their mechanical and dielectric properties comply with the standards established for the manufacture of the insulation for shoes for industrial use. The analysis will be carried out using seven polymer matrices mixed with different concentrations of GTR.

• **Keywords:** GTR, Recycling, Electrical properties, Mechanical properties, Insulation, Use as isolation of work shoes.

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 establecias 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, aislamiento calzado trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

El problema global de la acumulación de neumáticos utilizados [1-2] ha impulsado los esfuerzos de la comunidad científica a encontrar soluciones que lleven a la recuperación y reutilización de este material desperdiciado. El uso de este Ground Tire Rubber (GTR) 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 reticulado del GTR mediante un correcto desvulcanizado [9-11]. También se observan cambios significativos en las propiedades mecánicas o diel*éctricas,* 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 200*μm*, empeorando con tamaños de partículas medios 200<p<500 μm, y siendo significativamente más bajas, con partículas grandes p>500*μm. Por tanto, esta investigación se centra*rá en partículas de GTR cuyo diámetro sea inferior a 200μm. En principio se parte de la hipótesis de que las propiedades mecánicas y dieléctricas de la matriz polimérica empeorar*á*n al mezclarse con GTR, siendo el objetivo de esta investigación, ver hasta que porcentaje de GTR puede agregarse a estas matrices polimericas (Policloruro de Vinilo PVC, acetato de vinilo de etileno EVA, Polietileno de alta densidad HDPE, Polipropileno PP, Poliamida 6 PA6, Acrílonitrílo butadieno estireno

Polímero	Nombre comercial	Índice de Fluidez (g/min)	Densidad (kg/m³)	Temperatura Procesado (°C)	Temperatura Prensado (°C)
PVC	Etinox	1.35	1.225	195-200 °C	210 °C
EVA	Alcudia PA6 539 type	0.20	937	105-110 °C	120 °C
HDPE	Alcudia 4810-B	1.35	960	150-155 °C	170 °C
PA 6	Ultramid B3S	1.55	1130	195-200 °C	210 °C
ABS	Terluran® HH-106	1.45	1050	180-185 °C	195 °C
PP	Isplen® 099 K2M type	0.55	902	155-165 °C	165 °C
PS	Polystyrol 486 M	1.45	1050	180-185 °C	195 °C

Tabla 1: Nombre comercial, índice de fluidez, densidad, temperaturas de procesado con mezcladora Brabender y temperaturas de prensado a presión constante de 200 Bar, para cada material

ABS y Poliestireno 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 polimero-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 aislantes, con valores de conductividad por debajo de 10^{-12} $S{\cdot}cm^{-1}$. 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 vídrio, el aditivo más común y fácil de manejar [15], y por lo tanto, estas mezclas representan 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, compatividad, etc. Otros investigadores [16-17] 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 esta investigación.

1.1. APLICACIÓN DESTACADA

Para cumplir con el doble objetivo propuesto: comprobar la posibilidad de obtener una aplicación industrial a partir de estas mezclas, y en caso afirmativo, determinar el porcentaje máximo de GTR que es posible incluir en la matriz polimérica, en esta investigación, se caracterizaron todas las muestras tanto mecánica como dieléctricamente y a partir de los valores obtenidos, se determinó la posible aplicación al uso de suelas aislantes de calzado industrial. Los parámetros necesarios marcados por las normas para esta utilización son: conductividad >10^{-6} S/cm, resistencia a la tracción > 10-12MPa y alargamiento a la rotura > 450%, según indican las regulaciones: UNE-EN ISO 20345/6/7: 2005 y UNE 53510.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

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), 18% de acetato de vinilo y 82% de etileno; Polipropileno (PP); Acrílonitrílo butadieno estireno (ABS) compuesto de un 30% de acrilonitrilo, un 20% de butadieno y 50% de estireno; Poliamida 6 (PA6), conocida como Nylon 6; Poliestireno (PS); y los neumático reciclados (GTR), con un tamaño de partícula inferior a 700µm, 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 tamaño de partículas: p<200µm, 200<p<500µm y p> 500µm, utilizándose solamente para este artículo las partículas con tamaños inferiores p<200 µm. En la tabla 1, se detallan varias propiedades de estos polímeros.

2.2. PREPARACIÓN DEL COMPUESTO

El polvo de neumático reciclado GTR, se secó en un horno a 100°C durante 24h. Se prepararon en total siete muestras para cada polímero, seis del compuesto Polímero/GTR, variando la composición de GTR (5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR), más una muestra de cada polímero puro con los mismos requisitos. 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 1) 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. Cada ensayo se repitió 5 veces, desechándose los valores defectuosos y dando como valor final, el valor medio.

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±2°C, y la humedad relativa fue del 50±5%. El estudio de las propiedades mecánicas, de acuerdo con la concentración de GTR en la matriz y el tamaño de partícula p<200µm de GTR, 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. La media y la desviación estándar se calcularon para cada magnitud, dejando fuera del análisis aquellas muestras con un resultado defectuoso.

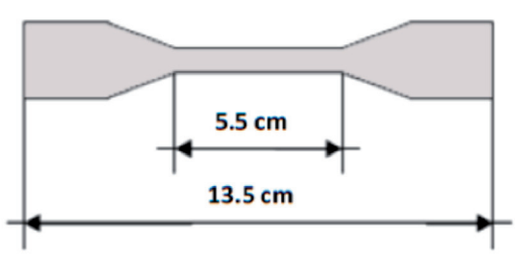


Figura 1: Detalle de las muestras que se utilizaron para los ensayos mecánicos

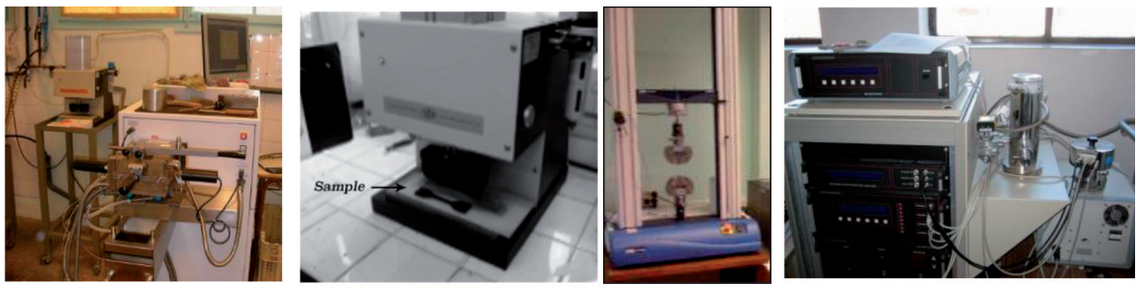


Figura 2: a) Máquina mezcladora Brabender, b) Troquel c) Test Tracción-Deformación, d) Test DEA

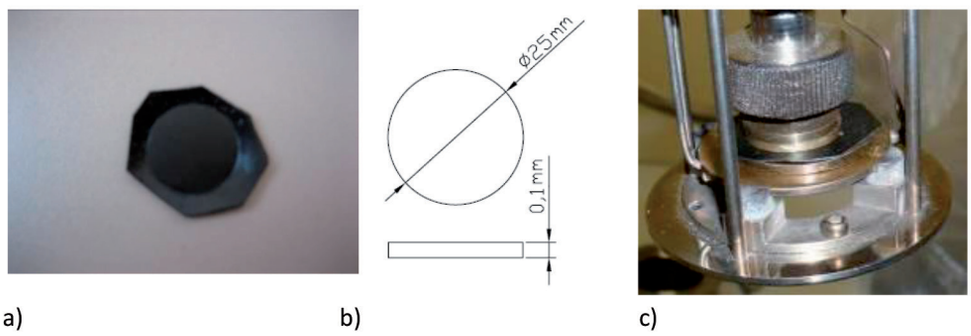


Figura 3: a) Muestra para el test DEA, b) Dimensiones muestras DEA, c) Electrodos DEA

2.4. ANÁLISIS ELÉCTRICO DINÁMICO

El análisis dieléctrico se llevó a cabo con partículas menores de 200 µm [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 (ε'), las pérdidas dieléctricas (ε''), obteniendo asi la Tangente de Pérdidas (Tang δ) así como la conductividad (C) se midieron por medio del DEA (Fig. 2.d). 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 (Fig. 3.a y Fig. 3.b). Después de obtener los resultados de las diferentes muestras, se analizó el potencial dieléctrico de cada mezcla en profundidad.

3. RESULTADOS

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

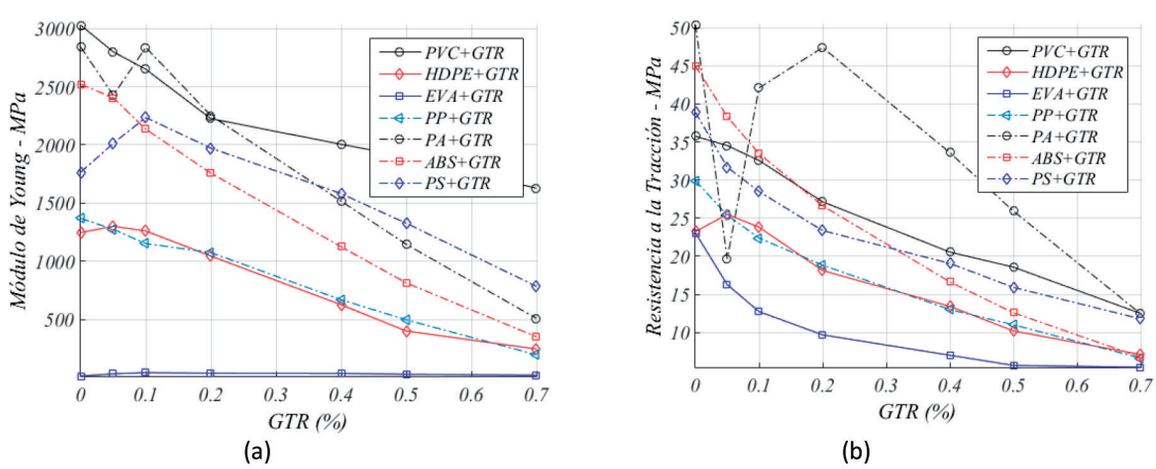


Figura 4: a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), para las siete concentraciones de los compuestos Polímeros/GTR y tamaño de partícula p<200µm

al principio un mejor comportamiento con la adición de partículas de GTR (hasta un 10%), mientras que para la resistencia a la tracción se observa que los compuestos de PA6 y PVC presentan mejores comportamientos con la adición de grandes cantidades de GTR (50%-70%).

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, PA6 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 PA6 (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% (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 PA6, ABS, PS y PVC. Destacando el polímero PA6 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 PA6 disminuye drásticamente a valores de 19.67MPa, para recuperarse rápidamente hasta 42MPa, con un 10% en GTR, esta es una excepción, ya que en general con la adición de pequeños porcentajes de aditivo GTR (5%) los compuestos han disminuido su resistencia a la tracción. Comparativamente, el polímero que presenta las mejores propiedades de resistencia a la tracción es el PA6 con porcentajes de GTR de hasta el 20% (47.39MPa), sin embargo, 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.

En general, si analizamos el gráfico de alargamiento a la rotura (Fig. 5.a), los materiales que destacan son el copolimero 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. 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%, 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% (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 lo muestra el EVA cuando se añaden partículas de GTR [18-19], en concreto los compuestos de EVA, 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 propie-

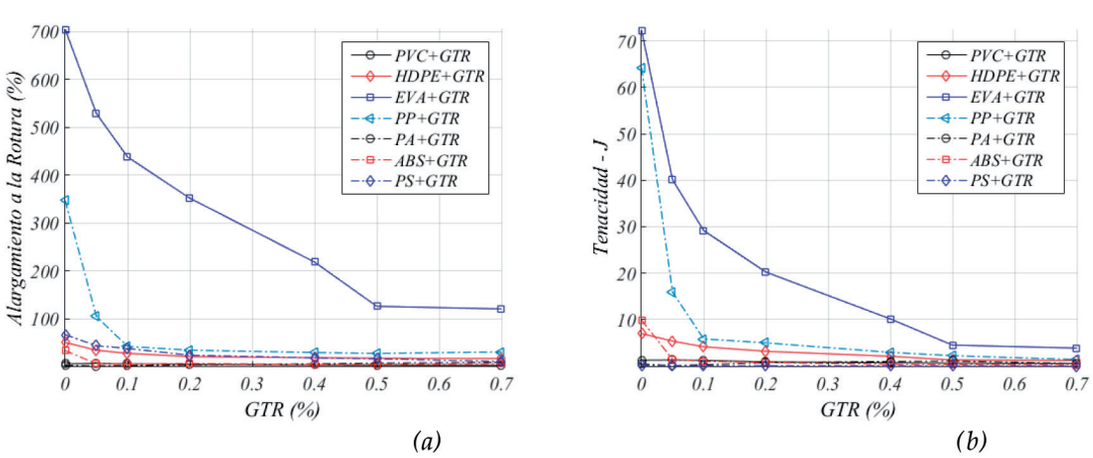


Figura 5: a) Alargamiento a la rotura (%), b) Tenacidad o Dureza (J), para las siete concentraciones de los compuestos, Polímeros/GTR y tamaño de partícula p<200µm

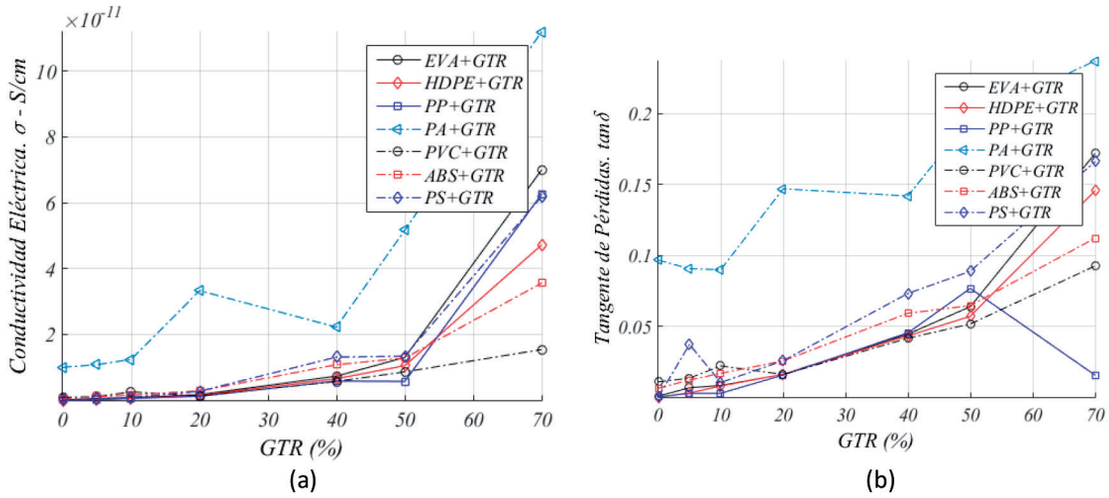


Figura 6: a) Conductividad eléctrica (σ - S/cm), b) Tangente de Pérdidas (Tan δ), para las diferentes concentraciones de Polímeros/GTR, tamaño de partícula p<200µm, frecuencia fijada a 50 Hz y 30°C.

dad. Así, por ejemplo, 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. Para concentraciones superiores al 20%, las consideraciones sobre el porcentaje de GTR añadidos 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. 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), 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). Para el HDPE, la adición de GTR no afecta tan gravemente a los valores de la energía a la rotura. Un caso destacado son los polímeros PVC, PA6 y PS, los cuales presentan valores muy bajos de energía a la rotura, empeorando estos valores con la adición de GTR.

3.2. PROPIEDADES DIELÉCTRICAS POLÍMEROS/GTR

3.2.1. Comparación conductividad y tangente de pérdidas (Tg δ)

Para los compuestos con GTR (a 30°C), las muestras de PA6 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 PA6 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 PA6, 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 PA6, 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 PA6 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].

Si analizamos la Tg δ, para los siete compuestos Polímeros/GTR (figura 6.b), el material con la tangente de delta (Tg δ) 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 δ en este caso, con aumentos de un orden de magnitud. Los materiales con menor Tg δ son el PP, HDPE, EVA y PS (0.001), seguidos del PVC y ABS (0.01), y finalmente, con una mayor Tg δ se ubica el PA6 (0.1). Con la adición de GTR en la matriz, esta relación cambia, tendiendo a converger todos los polímeros con una Tg δ del orden de $1{\cdot}10^{-1}$ presentando pocas variaciones, con la excepción de los compuestos formados por GTR con PVC y PA6. Para bajas concentraciones de GTR, la Tg δ es heterogénea y, a medida que se agrega GTR, el comportamiento tiende a asimilarse. En general, la Tg δ oscila entre $1{\cdot}10^{-1}$ y $1{\cdot}10^{-2}$ para casi todos los polímeros, excepto para el PA6, la cual, con la adición de GTR aumenta la Tg δ en un orden de magnitud.

4. DISCUSIÓN

Como puede apreciarse en la Tabla 2, 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, PA6 y PS algunas de estas propiedades mecánicas mejoran con la adición de micro-partículas (p<200 µm) 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

Polímero	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Alargamiento a la Rotura (%)	Tenacidad (J)
PVC/GTR	3028.89 (0%GTR)	35.75 (0%GTR)	**6.31 (5%GTR)**	**1.31(5%GTR)**
EVA/GTR	**41.67 (10% GTR)**	23.08 (0%GTR)	704.6 (0%GTR)	72.32(0%GTR)
HDPE/GTR	**1300.11 (5%GTR)**	**25.51 (5%GTR)**	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)
PA6/GTR	2841.47(0%GTR)	50.41(0%GTR)	**8.46(70%GTR)**	**1.09(50%GTR)**
PS/GTR	**2235.42(10%GTR)**	38.89(0%GTR)	66.27(0%GTR)	0.20(0%GTR)

Tabla 2: Valores más altos alcanzados para cada propiedad analizada y el compuesto considerado

partículas GTR. 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.

En cuanto a las propiedades dieléctricas, puede observarse que 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 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 conductividad y la tangente de delta. 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.

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]. Este comportamiento es atribuible a la posible interacción entre las partículas de 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 por los resultados del HDPE, PVC, EVA, PP, PA6, ABS y PS con GTR, que las propiedades analizadas de la matriz sufren cambios significativos en función de la cantidad de GTR en la matriz polimérica [26-27] (para un tamaño de partícula de p<200μm), concluyéndose que el valor límite de mezcla 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 polímeros analizados y, por tanto, presentan un mayor alargamiento a la rotura.

Una vez comparados los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos y dieléctricos, con los valores estándar normalizados apropiados para cada uso industrial, y exceptuando las aplicaciones como dieléctricos en motores especiales [28-32], se concluye que la aplicación final que permitirán su uso en la industria en función de las regulaciones de las Normas UNE, es en nuestro caso, el compuesto 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%.

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).

REFERENCIAS

[1] European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: 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, Marin-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
[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
[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 Appli 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. https://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
[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
[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
[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