
Aplicaciones eléctricas del acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR)

R. Mujal-Rosas¹, J. Orrit-Prat², X. Ramis-Juan³, M. Marin-Genesca¹

¹Dept. Ingeniería Eléctrica, EET-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain. ²Dept. de Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain. ³Dept. Máquinas-Motores Térmicos, ETSEIB-UPC, Diagonal 647, Barcelona - 08028 Spain

Electrical applications of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) reinforced with used tires (GTR)
Aplicacions elèctriques del acrilonitril butadiè estirè (ABS) reforçat amb pneumàtics fora d'ús (GTR)
Recibido: 1 de marzo de 2012; revisado: 23 de mayo de 2012; aceptado: 3 de junio de 2012

RESUMEN

La masiva fabricación de neumáticos, así como su posterior almacenamiento una vez utilizados, constituye un grave problema medioambiental al que se intenta dar salida de diversas formas, entre las que se encuentra el mezclar estos neumáticos fuera de uso (old used tires, GTR) con diferentes polímeros termoplásticos y termoestables. Estas mezclas se realizan variando el tratamiento previo al que se somete el GTR, el grado de desvulcanizado, las condiciones de mezcla o prensado, etc. Posteriormente, se analizan estas mezclas estructural y mecánicamente, buscando posibles aplicaciones industriales para ellas. El presente trabajo, pretende conseguir materiales aptos para la industria eléctrica a partir de la mezcla del Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) reutilizado con neumáticos fuera de uso (GTR), pero partiendo del requisito de unos mínimos costes de reciclado posibles, es decir, utilizando GTR vulcanizado y sin aplicar ningún pretratamiento previo, y en cambio, actuando sobre el tamaño de sus partículas, el cual se puede conseguir con un simple y económico tamizado. Otra novedad que introduce el presente estudio, es el elevado número de compuestos analizados, aparte del profundo análisis a los que se les ha sometido (dieléctrico, mecánico, térmico y de microestructura), obteniéndose de cada ensayo una gran cantidad de variables. Los compuestos se obtuvieron tomando como variables los tres tamaños de partícula del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$), y las siete concentraciones de GTR en la mezcla (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70%), lo que representa, un total de 21 nuevos compuestos. Aparte, para que los ensayos dieléctricos fueran lo más exhaustivos posibles y mostraran el comportamiento del compuesto en condiciones muy diversas, se consideró un amplio régimen de temperaturas (30°C hasta 120°C) así como de frecuencias ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz hasta $3 \cdot 10^6$ Hz). Todos estos datos, han permitido caracterizar con bastante exactitud las propiedades de los nuevos compuestos, y dependiendo de estos resultados, se han buscado posibles aplicaciones eléctricas, con el requisito de que éstas debían ajustarse a las Normativas Oficiales.

Palabras clave: compuesto acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y neumáticos reutilizados (GTR); propiedades

dieléctricas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas; aplicaciones industriales.

SUMMARY

Mass production of tires and their subsequent storage after use is a serious environmental problem that is tried to be solved in various ways. One of these is the mixture of these old used tires (GTR) with various thermoplastic and thermostable polymers. These blends are made by modifying the pre-treatment the GTR is subjected to, the degree of devulcanization, the mixing or pressing conditions, etc. Later, the mixtures are analysed structurally and mechanically, looking for possible industrial applications for them.

The present work aims to obtain materials suitable for the electric industry from the mixture of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) with old used tires (GTR), starting from the requirement of minimum recycling costs, i.e. by using vulcanised GTR without any prior treatment, but acting on the particles sizes with a simple and inexpensive screening. A novelty of this study is the large number of compounds analyzed, and the deep analysis these have been submitted to (dielectric, mechanical, thermal and microstructure), to get a large number of variables in each test. Compounds were obtained using the three GTR particle sizes ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ and $p > 500\mu\text{m}$), and the seven concentrations of GTR in the compound (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% and 70%), meaning a total of 21 new compounds. In addition, in order to have the dielectric tests as much exhaustive as possible and show the behaviour of the compound under widely changing conditions, a wide range of temperatures (30°C to 120°C) and frequencies ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz to $3 \cdot 10^6$ Hz) were taken into consideration. All these data have allowed an accurate characterization of the properties of the new compounds and, according to these results, possible electrical applications have been explored, with the requirement that they must comply with Official Regulations.

Keywords: compound acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and old used tires (GTR); dielectric properties; mechanical properties; thermal properties; industrial applications.

RESUM

La massiva fabricació de pneumàtics, així com el seu posterior emmagatzematge una vegada utilitzats, constitueix un greu problema mediambiental al qual s'intenta donar sortida de diverses formes, entre les quals hi ha el barrejar aquests pneumàtics fora d'ús (old used tires, GTR) amb diferents polímers termoplàstics i termoestables. Aquestes mescles es realitzen variant el tractament previ al què es sotmet el GTR, el grau de desvulcanitzat, les condicions de mescla o premsat, etc. Posteriorment, s'analitzen aquestes mescles estructural i mecànicament, buscant possibles aplicacions industrials per a elles. El present treball, pretén aconseguir materials aptes per a la indústria elèctrica a partir de la barreja de l'acrilonitril butadiè estirè (ABS) reutilitzat amb pneumàtics fora d'ús (GTR), però partint del requisit d'uns mínims costos de reciclatge possibles, és a dir, utilitzant GTR vulcanitzat i sense aplicar cap pretractament previ, i en canvi, actuant sobre la mida de les partícules, el qual es pot aconseguir amb un simple i econòmic tamisat. Una altra novetat que introdueix aquest estudi, és l'elevat nombre de compostos analitzats, a part de la profunda anàlisi als quals se'ls ha sotmès (dielèctric, mecànic, tèrmic, i de microestructura), obtenint de cada assaig una gran quantitat de variables. Els compostos es van obtenir prenent com a variables les tres mides de partícula del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, i $p > 500\mu\text{m}$), i les set concentracions de GTR en la barreja (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% i 70%), el que representa un total de 21 nous compostos. A part, perquè els assajos dielèctrics fossin el més exhaustius possibles i mostrin el comportament del compost en condicions molt diverses, es va considerar un ampli règim de temperatures (30°C fins a 120°C) així com de freqüències ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz fins $3 \cdot 10^6$ Hz). Totes aquestes dades, han permès caracteritzar amb exactitud les propietats dels nous compostos, i depenent d'aquests resultats, s'han buscat possibles aplicacions elèctriques, amb el requisit que aquestes s'havien d'ajustar a les Normatives Oficials.

Paraules clau: compost acrílonitril butadiè estirè (ABS) i pneumàtics reutilitzats (GTR); propietats dielèctriques; propietats mecàniques; propietats tèrmiques; aplicacions industrials.

1. INTRODUCCIÓ

La acumulació de neumàtics fuera de uso (Ground Rubber Tire GTR) [1] [2] [3] ha propiciado la búsqueda de soluciones para su posible reciclaje y reutilización. Muchos materiales plásticos incluyen elastómeros para mejorar su tenacidad. En general un polímero termoplástico o termoestable actúa como matriz y el elastómero como fase dispersa [4] [5] [6]. Por otra parte, como en otras mezclas de polímeros bifásicos [7] [8] [9], la compatibilidad interfacial entre los componentes es importante para lograr las propiedades deseadas. En el caso de elastómeros reciclados, cuando se mezclan con polímeros termoplásticos como el Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), la compatibilidad esperada es baja. Una forma de incrementar la compatibilidad entre los componentes pasa por reducir el grado de reticulado del GTR mediante el desvulcanizado [10] [11] [12]. Otra forma de incrementar la unión interfacial es mediante pretratamientos con ácidos [13] [14] [15], que

producen en la superficie del elastómero unos microporos que facilitan la unión entre fases [16] [17] [18], pero este método encarece el producto final, aparte de tener una baja influencia en la mejora de las propiedades del compuesto. Cambios más significativos se observan en las propiedades cuando variamos el tamaño de las partículas del refuerzo, siendo esta la alternativa estudiada en este artículo [19] [20] [21] [22]. Como las partículas del GTR inicial adquirido se hallaban mezcladas presentando diferentes tamaños, resultó necesario realizar una clasificación previa en los tres tamaños de partícula que deseamos ($p < 200\mu\text{m}$, $200\mu\text{m} < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$). Esta clasificación debía realizarse mediante una técnica sencilla y a la vez económica, para no aumentar los costes finales del compuesto, adoptándose la técnica del tamizado, la cual, no obstante, presenta el inconveniente de no aprovechar la totalidad de la cantidad inicial del GTR adquirido.

Con este estudio, se pretende pues analizar el comportamiento del acrílonitrilo butadieno estireno mezclado con los neumáticos utilizados en función de los tres tamaños de partícula en los que se ha dividido el GTR y de las siete concentraciones escogidas (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR). Los análisis dieléctricos, han sido realizados para un amplio régimen de temperaturas (30°C hasta 120°C) y frecuencias ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz hasta $3 \cdot 10^6$ Hz), lo cual ha permitido obtener resultados en condiciones muy diversas, hallándose entre otras, las conductividades, permitividades, factor de pérdidas, relajaciones, módulos dieléctricos, etc. Mediante el ensayo de Tracción-Deformación han sido hallados parámetros mecánicos como el Módulo de Young, las elongaciones máximas, o la energía y tensión a la rotura, y a partir del análisis calorimétrico se han determinado las entalpías y temperaturas de fusión, lo cual ha permitido la observación de los cambios en la estructura cristalina de la matriz.

Mediante los resultados obtenidos y con los requisitos marcados por las Normas Oficiales (UNE, ANSI/IEEE, IEC, etc.), se han determinado qué porcentajes de GTR son los apropiados en el compuesto para obtener posibles aplicaciones eléctricas. Así se ha demostrado, que mientras que la cantidad de GTR incorporado en la matriz, influye poco o incluso mejora algunas de las propiedades dieléctricas o térmicas, la mayoría de las propiedades mecánicas, y en especial, el alargamiento y la energía a la rotura, quedan afectadas por la incorporación del refuerzo. Con estas características, sus aplicaciones a nivel mecánico y dieléctrico, quedan limitadas a materiales con escasos requerimientos específicos, entre los cuales encontramos los aislamientos para cercas eléctricas, los dieléctricos para condensadores, las canalizaciones y bandejas eléctricas o los empalmes para cables eléctricos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

El Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) de color blanco, ha sido suministrado por la empresa Ultrapolymers (BASF) (España) con el nombre comercial de Terluran® HH-106, cuenta con un 30 % de Acrilonitrilo, un 20% de Butadieno y un 50 % de Estireno, con un índice de fluidez (Melt volume-flow rate MVR a 220°C/10kg ISO 1133) de $7\text{ cm}^3/10\text{ min}$ y una densidad de 1050 kg/m^3 , siendo un termoplástico amorfo muy resistente al impacto y utilizado en automoción y otros usos industriales. El neumático fuera de

uso, con un tamaño de partícula menor de 700µm ha sido suministrado por Alfredo Mesalles (España) verificándose mediante análisis con el TGA que su contenido en negro de humo es de un 35%. El GTR original fue separado por tamizado en tres tamaños de partículas: $p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$.

2.2 Preparación del compuesto

El polvo de los neumáticos reutilizados fue secado en un horno a 100°C durante 24h. Para cada uno de los tres tamaños de partícula escogidos, se prepararon siete muestras de los compuestos ABS/GTR variando su composición del 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR. El proceso de mezclado se ha realizado con una máquina Brabender, tipo EHT PL, a una temperatura de 180-185°C para prevenir la degradación del polímero y con un tiempo de mezcla de 5min. Las láminas ABS/GTR (170 x 170 x 2mm³) fueron obtenidas utilizando una prensa de platos calientes Collin Mod. P 200E (Dr. Collin GmbH, Germany), a 100kN, durante 10 min. a una temperatura de 200°C, utilizándose esta mayor temperatura, para que la mezcla fuera más fluida, consiguiendo así una disposición más uniforme por todo el molde. La etapa de refrigeración se realizó con un circuito cerrado de agua corriente, la cual se llevó a cabo en la misma prensa y a la misma presión durante 5 min. Las muestras para las pruebas fueron debidamente configuradas de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-412-98, para realizar el ensayo de Tracción-Deformación. Unas muestras del ABS puro también fueron preparadas con los mismos requerimientos, para así obtener resultados comparables.

2.3 Análisis Calorímetro

El ensayo calorímetro ha sido realizado mediante un calorímetro tipo Mettler DSC-821e con un brazo robótico TSO801RO. Las muestras de aproximadamente 10 mg en masa fueron depositadas en moldes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno, realizándose experimentos no isotérmicos con unas temperaturas de entre -50°C y 250°C y un flujo calorimétrico de 10°C·min⁻¹, utilizándose como herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del ABS al añadir un segundo componente como refuerzo como es el GTR. Midiendo las temperaturas de transición vítrea estos cambios de composición pueden ser analizados.

2.4 Análisis Mecánicos

El ensayo de Tracción-Deformación, ha sido realizado mediante una máquina universal Instron 3366 – 10 kN (Instron, UK), siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM-D-638-84 Tipo V. El test se realizó a una velocidad de 20mm/min y una temperatura uniforme de 23±2°C, con una humedad relativa de 50±5%. El análisis de las propiedades mecánicas, en función del contenido en GTR de las muestras en la matriz y del tamaño de partícula, incluye el Módulo de Young, la Resistencia a la Tracción, la Elongación a la Rotura y la Tenacidad o Dureza, siendo calculadas mediante el software Bluehill versión 2. Para cada compuesto se utilizaron cinco muestras de prueba. Finalmente, la media y la desviación estándar han sido calculadas para cada magnitud, despreciándose aquellos valores que demostraron ser defectuosos.

2.5 Análisis Dinámico-Eléctrico

El análisis dieléctrico fue llevado a cabo solamente con partículas con un tamaño inferior a 200µm, por ser las que proporcionan los mejores resultados previos en los ensayos térmicos y mecánicos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante el DEA (Dynamic

Electric Analysis) con un equipo BDS40, el cual lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizando moldes de compresión de 2 cm de diámetro. Las medidas han sido realizadas en un rango de frecuencias entre 1·10⁻² y 3·10⁶ Hz, con una temperatura de entre 30°C y 120°C y una velocidad de 3°C/min utilizando un sensor de platos paralelos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades Calorimétricas

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del ABS al añadir un segundo componente como refuerzo como es el caso del GTR [23] [24]. Midiendo las temperaturas de transición vítrea estos cambios pueden ser analizados en la tabla I y en la figura 1.

Tabla I. Parámetros calorimétricos de las mezclas de ABS/GTR para tamaños de partículas <200 µm (T_g : temperatura de de transición vítrea)

Concentración (% ABS)	$T_{g,1}$ (°C)	$T_{g,2}$ (°C)
100	106.2	125.5
95	106.7	124.6
90	106.2	123.4
80	106.4	124.4
60	107.5	123.8
50	105.9	123.6
30	107.2	123.6

La incorporación del GTR en la matriz del ABS, no modifica las propiedades térmicas de las mezclas. El ABS al ser un material amorfo, sólo presentará transiciones vítreas, y en concreto, mediante los análisis llevados a cabo con el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) se han determinado dos temperaturas de transición vítrea (T_g), lo que demuestra la existencia de dos fases incompatibles en los contenidos del ABS analizado: estas dos T_g para la matriz pura del ABS son la del Butadieno-Estireno ($T_{g1}=106,2^\circ\text{C}$) y la del Acrilonitrilo ($T_{g2}=125,5^\circ\text{C}$) (ver Jorgensen et al) [25]. Este comportamiento se repite en otros copolímeros, observándose que los copolímeros con menos del 35% de acrilonitrilo poseen dos T_g , mientras que los que poseen más del 35% de composición en acrilonitrilo presentan una única T_g . La presencia de dos fases se discute en términos de las condiciones de polimerización y estructura molecular en Lyle et al. [26]. Se han comprobado también los cambios en la composición y temperaturas de transición vítrea para los diferentes compuestos del ABS/GTR.

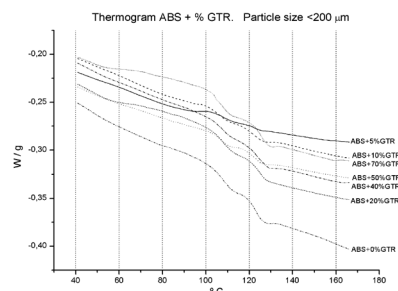


Figura 1. Transición vítrea de las mezclas de ABS/GTR para tamaños de partículas <200 µm.

En principio este compuesto se comporta de forma similar a otros polímeros termoplásticos analizados [19][20][21][22]. Más allá de los datos y los gráficos, la T_g puede condicionar las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales a altas temperaturas ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto se encuentran alejadas de la transición vítrea. En la tabla I, puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo, la temperatura de transición vítrea, para el primer grupo (Acrilonitrilo), tiende a aumentar ligeramente hasta el 70% en GTR (de 106.2°C hasta 107.2°C), mientras que para el segundo grupo (Butadieno Estireno) tiende a disminuir ligeramente, aunque no de forma lineal (de 125.5°C hasta 123.6°C). Analizando los resultados, se observa como la adición de partículas de refuerzo no modifica significativamente los procesos térmicos de la matriz polimérica del ABS en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por tanto, los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido en GTR no deben atribuirse a cambios en la matriz del ABS sino exclusivamente a los cambios producidos en las partículas de GTR y en la interfase matriz/partícula.

3.2 Propiedades Mecánicas

La figura 2 muestra los resultados de las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Tracción-Deformación. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de partícula del GTR en la matriz del ABS [27] [28].

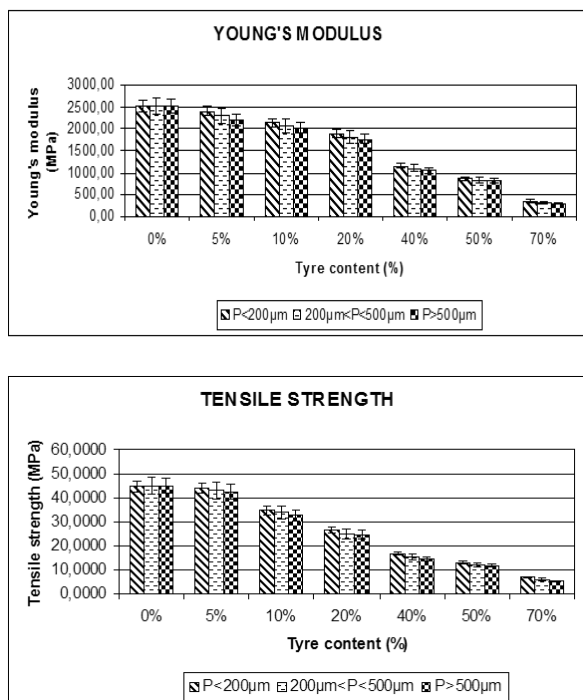


Figura 2. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del ABS/GTR.

En la figura 2-a se representa el Módulo de Young del compuesto, en el que, en contraste con otros materiales formados por adición de elastómeros, el GTR provoca una disminución tanto de la capacidad de deformación, como de la ductibilidad y la plasticidad de la matriz del ABS [21][22]. Se observa que en general el tamaño de partícula influye poco en los valores de la rigidez, mostrando dife-

rencias siempre inferiores al 8% (2404 MPa vs 2202 MPa para un 5% en GTR; 2135 MPa vs 2025 MPa para un 10% en GTR; 1890 MPa vs 1763 MPa para un 20% en GTR, y extremos tamaños de partícula extremos respectivamente). Para concentraciones por encima del 5% en GTR, la rigidez disminuye un 4.5% con respecto al ABS puro (2522 MPa para el ABS puro y 2404 MPa para el ABS/GTR-5%, para partículas con tamaños $p < 200\mu\text{m}$). Para el 10% y 20% en GTR y el mismo tamaño de partícula, la disminución es del 15% y del 25% respectivamente (2135MPa para un 10% en GTR y 1890 MPa para un 20% en GTR). A partir de esta concentración, el módulo de Young decrece significativamente con valores de 1160MPa, 860MPa y 350MPa, para las partículas $< 200\mu\text{m}$ y concentraciones del 40%, 50% y 70% en GTR respectivamente. La débil diferencia obtenida entre los resultados en función del tamaño de la partícula puede deberse a la condición de copolímero del ABS con una estructura interna que deja espacios abiertos, los cuales pueden ser ocupados por grandes partículas, contrarrestando la peor adhesión que mostraban otros polímeros cuando se aumentaba el tamaño de la partícula al proporcionar una mayor probabilidad de grietas.

La figura 2-b, muestra la tensión a la tracción, la cual sigue un comportamiento similar al Módulo de Young, aunque en esta magnitud, ya a partir de las concentraciones superiores al 10% en GTR la disminución se hace más patente. Así para tamaños de partícula inferiores a $200\mu\text{m}$, los compuestos ABS puro, ABS/GTR-5% y ABS/GTR-10% tienen unos valores de 45MPa, 44MPa y 35MPa respectivamente, lo que significa unas disminuciones del 2% y del 22% respectivamente, demostrándose la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo. En este caso, el tamaño de partícula tampoco influye, así por ejemplo, para tamaños extremos de partícula y tres concentraciones en GTR (5% en GTR, 20% en GTR y 50% en GTR), las diferencias no llegan al 10% (44 MPa vs 42.60 MPa; 26.6 MPa vs 24.7 MPa; y 13 MPa vs 11.7 MPa, respectivamente). Para el mismo tamaño de partícula $< 200\mu\text{m}$, y concentraciones en GTR del 20%, la resistencia a la tracción disminuye un 41% (26.5MPa), siendo la disminución de un 63% (16.5MPa) para concentraciones del 40%. Esta tendencia se mantiene e incluso aumenta con concentraciones mayores en GTR (13MPa para un 50% en GTR y 6.7MPa para un 70% en GTR).

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 3-a) y de la dureza (Fig. 3-b) [29] [30]. Así, para tamaños de partículas $< 200\mu\text{m}$, la tenacidad y la elongación a la rotura de los compuestos de GTR, muestran valores mucho más bajos que la matriz del ABS puro (del orden de 4.5 veces inferiores para la elongación y de 7 veces inferiores para la dureza). Con estos valores, todas las consideraciones posteriores no tienen importancia, por lo que las diferencias observadas en función del tamaño de partícula o el contenido en GTR, y que pueden estar relacionadas con la mayor facilidad de elongación del GTR con respecto al ABS, deben tomarse como relativas. En definitiva, el ABS es uno de los materiales analizados con prestaciones en elongación y dureza (o energía a la rotura) menos apropiadas, sufriendo estas

propiedades una fuerte degradación con la incorporación del GTR.

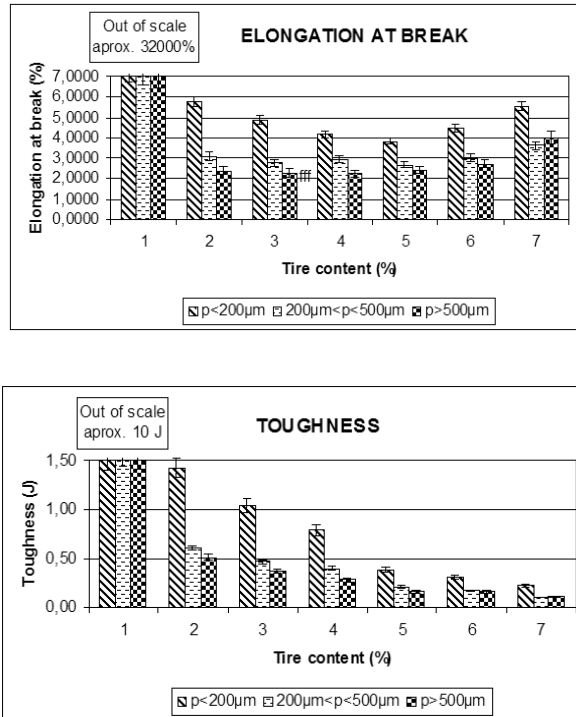


Figura 3. a) Elongación a la Rotura (%), y b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del ABS/GTR.

3.3 Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con las partículas de GTR de tamaños inferiores a 200 μm, por ser las que mejores resultados han dado en los análisis precedentes.

3.3.1 Conductividad

La figura 4.a muestra los resultados de la conductividad en función de la frecuencia para los diferentes compuestos ABS/GTR, a 30 °C [31]. En ella, se aprecia que las diferencias de la conductividad a bajas frecuencias (0.01 Hz) en función de la concentración en GTR son de dos órdenes de magnitud como máximo ($1 \cdot 10^{-16}$ S/cm para el ABS puro y $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm para el ABS/GTR-70%), mientras que a altas frecuencias ($3 \cdot 10^5$ Hz), estas diferencias se reducen a un orden de magnitud ($1 \cdot 10^{-8}$ S/cm para el ABS puro, y $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, para el ABS/GTR-70%). El incremento de la conductividad en función de la concentración de GTR, es debida principalmente a la presencia de negro de humo en los neumáticos fuera de uso. Estos valores demuestran además que la variación de la conductividad con la frecuencia es importante en este régimen de temperaturas [32].

Si aumentamos la temperatura hasta 120 °C (figura 4.b) el comportamiento de los compuestos difiere en función del contenido en GTR. Así para los materiales con mayores concentraciones en GTR, aparecen en este rango de frecuencias dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias, hasta unos 100 Hz, y otra a frecuencias superiores a los 100 Hz. En la zona de bajas frecuencias la conductividad prácticamente no aumenta en función de la frecuencia, por el contrario, a partir de 100 Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica, llegando a ser las diferencias pequeñas en referencia al contenido de GTR.

Para bajos contenidos en GTR, y en este rango de frecuencias, no aparece la zona de conductividad independiente de la frecuencia, aunque sí se intuye a frecuencias del orden de 0.01 Hz un ligero cambio de comportamiento. Tal como describe León et al. [33] este comportamiento, es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1)$$

donde σ_0 , es la conductividad en corriente continua (DC), $w = 2\pi f$ es la pulsación, f es la frecuencia, y A y n son factores que toman valores comprendidos entre 0 y 1, y que dependen de la temperatura, del material y del contenido en GTR. Esta relación se conoce como respuesta dinámica universal y es propia de materiales con un alto grado de desorden, como es el caso del ABS. El intervalo de frecuencias que separa ambas zonas se desplaza hacia valores más altos con la temperatura, no observándose esta transición en la figura 5.a, ya que el área que corresponde al régimen DC no se muestra para el rango de frecuencias estudiado. A 120 °C, la conductividad a bajas frecuencias ha aumentado unos dos órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-16}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm para el ABS puro, y de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-11}$ S/cm para el ABS/GTR-70%), debido básicamente al aumento de la conductividad en continua (DC). Para altas frecuencias el aumento de la conductividad con la temperatura es mucho menor, siendo inferior a un orden de magnitud en todos los casos e importando poco el contenido en GTR de los compuestos. Como el incremento de la conductividad en DC no excede de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm, se está lejos de los valores que adoptan los materiales semiconductores, pero se entra en valores aceptables para aplicaciones antiestáticas ($1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm) al incorporar GTR al ABS [34].

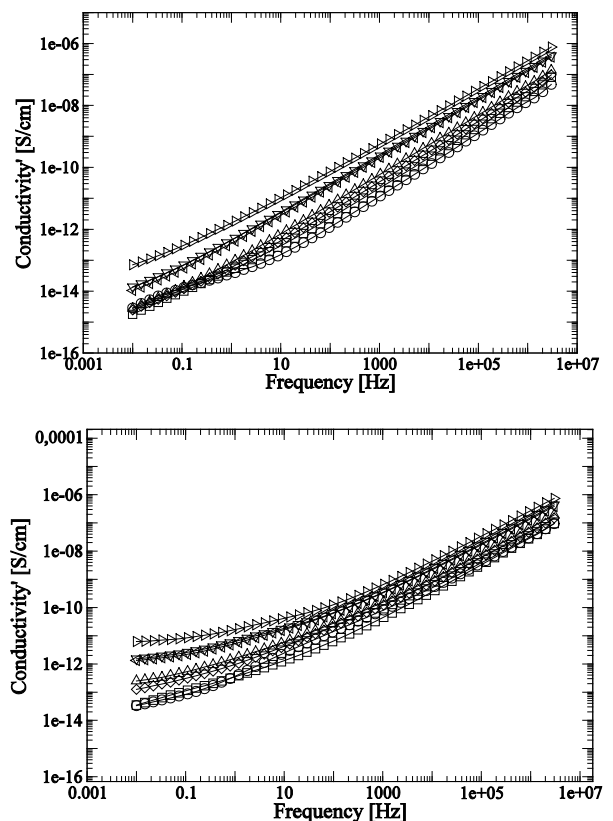


Figura 4 Conductividad σ para mezclas ABS/GTR a temperaturas de 30 °C (a) y 120 °C (b), en función

de la frecuencia: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.2. Resistividad

En la figura 5.a se muestran los diversos compuestos ABS/GTR, a 30°C de temperatura en función de la frecuencia [35]. En ella, se aprecia que a bajas frecuencias (0.01Hz) la resistividad disminuye hasta dos órdenes de magnitud, dependiendo de la concentración de GTR en el compuesto, pasando de $1 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro, hasta $1 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%. Para altas frecuencias, tales como $3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ se mantienen las diferencias anteriores, pero los valores son notablemente más bajos (7 órdenes de magnitud) siendo respectivamente $1 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro y $1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%.

La figura 5.b muestra la evolución de la resistividad a 120°C. Existen más diferencias entre los valores de los compuestos a bajas frecuencias (0.01Hz) ya que ahora son de 3 órdenes de magnitud ($1 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro, hasta $1 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%). En cambio para altas frecuencias los valores son similares a los obtenidos a 30°C. En todo caso, estos compuestos se comportan como aislantes.

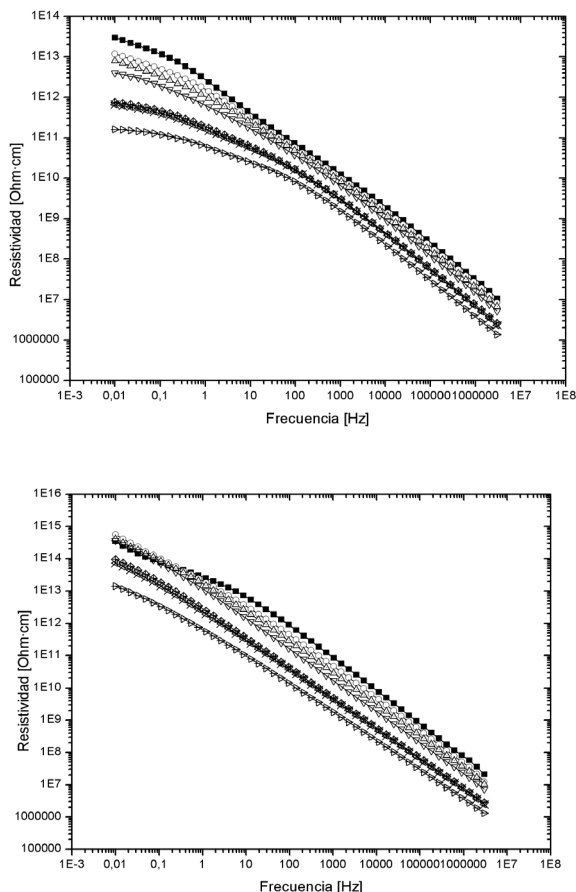


Figura 5 Resistividad ρ para ABS/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.3 Permittividad Dieléctrica

La figura 6.a y 6.b muestran los valores de la permitividad real (ϵ') y la permitividad imaginaria o factor de pérdidas

(ϵ'') a 30°C [36]. Se observa que la permitividad real aumenta con el incremento del contenido en GTR siendo sus valores a bajas frecuencias (0.01Hz) de 4 para el ABS puro y 13 para el ABS/GTR-70%. Para altas frecuencias ($3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$), los valores de la permitividad real son más bajos, notándose también menos las variaciones en función de la concentración en GTR (4 para el ABS puro y 9 para el ABS/GTR-70%), llegando a ser la permitividad real independiente de la frecuencia con valores de concentración por debajo del 20% en GTR. Esta disminución de la permitividad real en función de la frecuencia es debida a la dispersión dieléctrica. También se aprecia un aumento del factor de pérdidas (figura 6.b) en función de la concentración en GTR a bajas frecuencias (0.01Hz), pasando de 0.3 para el ABS puro, hasta 10.5 para el ABS/GTR-70%. Notar que para frecuencias bajas, el factor de pérdidas disminuye al aumentar la frecuencia, debido a que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia.

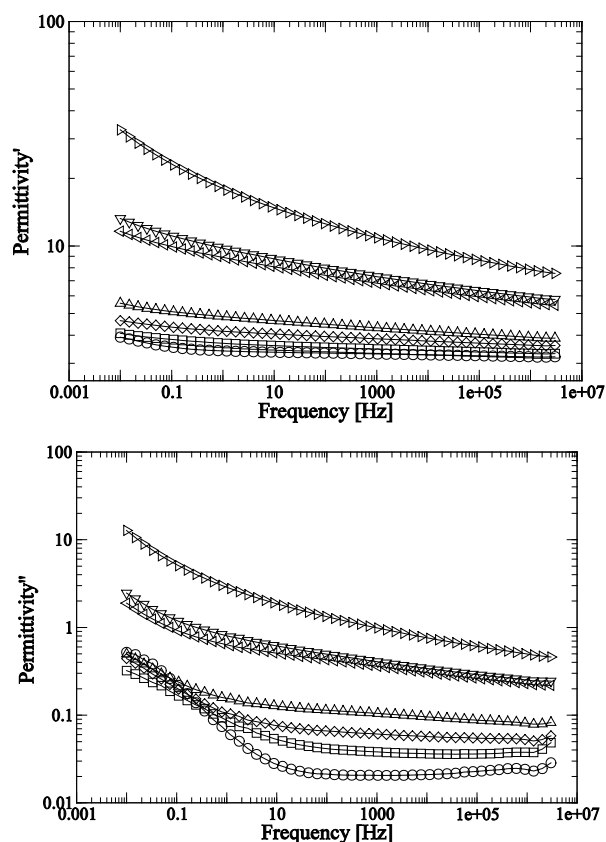


Figura 6 Permittividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de ABS/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

Las figuras 7.a y 7.b, muestran la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricos a una frecuencia de 50 Hz, en función de la temperatura. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración en GTR, mostrándose una leve tendencia con incrementos de la temperatura. En concreto (fig. 7.a) los valores para la permitividad real son para 30°C de 3.5 para el ABS puro y 10.5 para el ABS/GTR-70%, mientras que para 120°C, los valores han cambiado poco, 3.75 para el ABS y 10.7 para el ABS/GTR/70%

Para todas las concentraciones en GTR, la permitividad imaginaria ϵ'' (fig. 7.b), experimenta un aumento significa-

tivo, iniciándose este aumento a partir de los 80°C (0.03 para el ABS puro y 1.7 para el ABS/GTR-70%) y manteniéndose hasta los 120°C (0.2 para el ABS puro y 2 para el ABS/GTR-70%). Este aumento, es menos importante o inapreciable a medida que aumentamos la concentración en GTR en el compuesto, debido a que influye menos la primera transición vítrea del ABS puro (106.2°C).

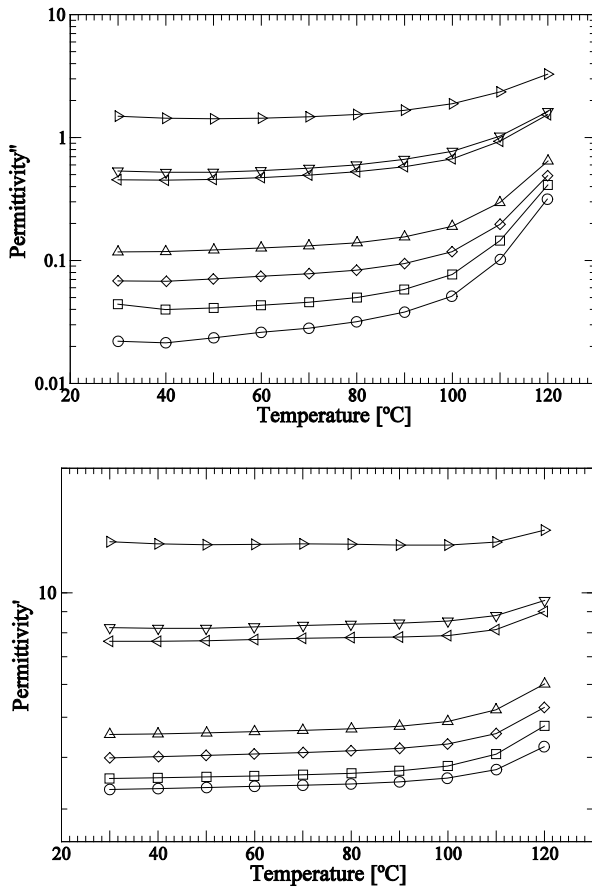


Figura 7 Permittividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas ABS/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.4. Tangente de Delta

La figura 8.a, muestra la $Tg \delta$ para los diversos compuestos ABS/GTR en función de la frecuencia y a 30°C [37]. La $Tg \delta$, tiende a disminuir cuando se aumenta la frecuencia, presentando para el ABS puro un valor de $1.4 \cdot 10^{-1}$ a bajas frecuencias (0.01Hz), y disminuyendo hasta 0.01 con frecuencias de $3 \cdot 10^6$ Hz. Para los compuestos, esta variación no es tan marcada, pasando de 0.4 a 0.1 para las frecuencias comentadas. La tendencia general es que la $Tg \delta$ disminuya con aumentos de la frecuencia, manteniéndose estable para altas frecuencias en todos los compuestos. La figura 8.b muestra la $Tg \delta$ para los diversos compuestos ABS/GTR en función de la temperatura y a 50Hz. Para las $Tg \delta$ analizadas de los compuestos ABS/GTR, en un rango de temperaturas entre 30°C y 120°C, los compuestos con mayor $Tg \delta$ son los de mayor concentración en GTR. La $Tg \delta$ presenta una tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura, y esta tendencia se acentúa a partir de los 80°C. Se observa claramente una relajación MWS (Maxwell-Wagner-Sillar) para los compuestos, que

se expresa en aumentos muy pronunciados de la $Tg \delta$ a altas temperaturas (120°C) y a bajas frecuencias (0,01 Hz), lo cual se hace patente en los gráficos tridimensionales del módulo eléctrico.

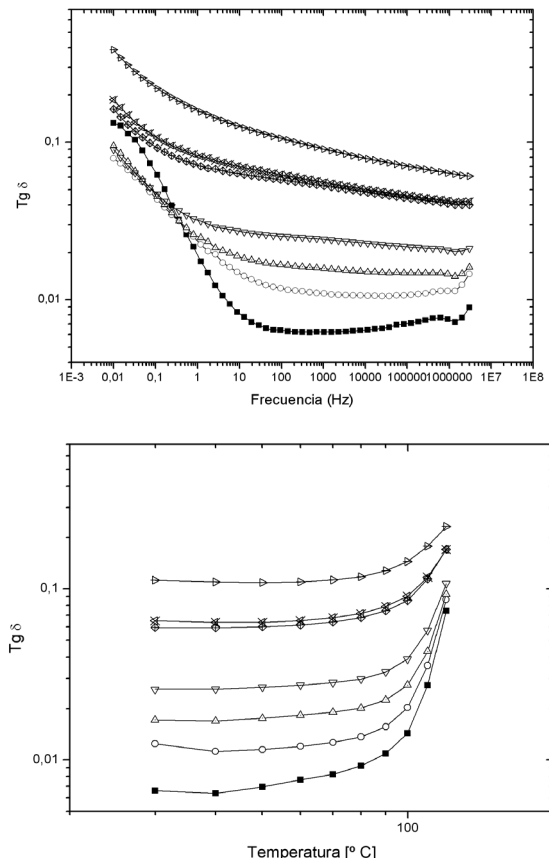


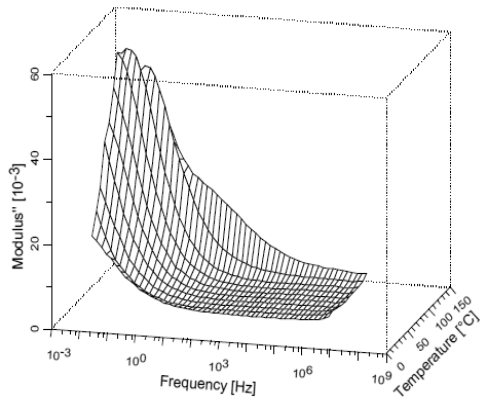
Figura 8. Tangente de delta ($Tg \delta$) para ABS/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la frecuencia y temperatura respectivamente: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.5 Módulo Eléctrico

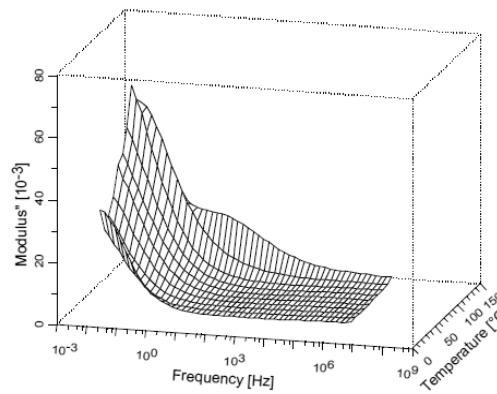
Los procesos conductivos a altas temperaturas y bajas frecuencias pueden enmascarar los fenómenos de relajación dieléctrica, haciendo difícil su observación. No obstante, existen formas para eliminar estas contribuciones, una de ellas es el formalismo del módulo eléctrico [38]:

$$M = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2)$$

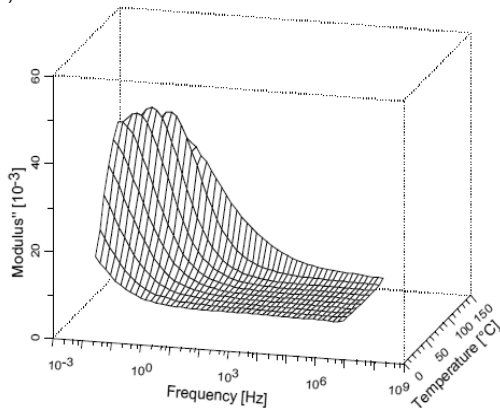
a) ABS



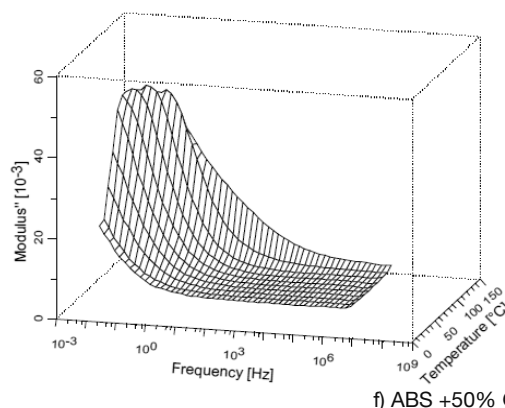
b) ABS+5%GTR



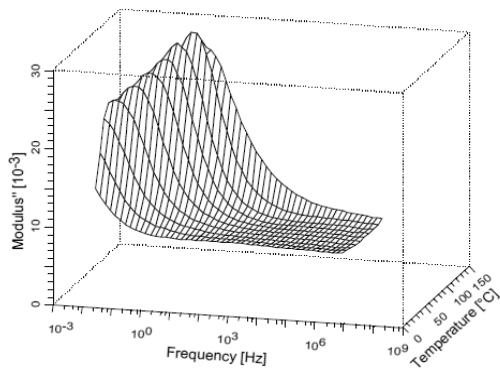
c) ABS+10%GTR



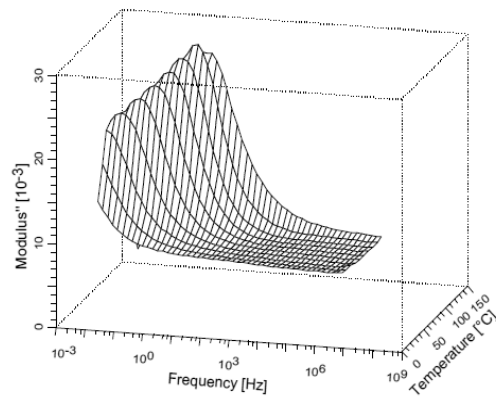
d) ABS+20%GTR



e) ABS +40% GTR



f) ABS +50% GTR



g) ABS +70% GTR

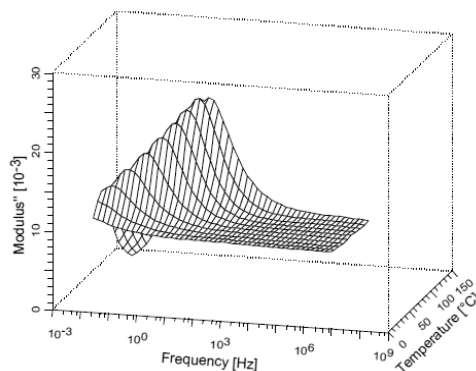


Figura 9. Diagramas 3D de la componente imaginaria del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y la frecuencia. (a) ABS 100%, (b) ABS/GTR-5%, (c) ABS/GTR-10%, (d) ABS/GTR-20%, (e) ABS/GTR-40%, (f) ABS/GTR-50%, y (g) ABS/GTR-70%.

La figura 9, muestra la presencia de una relajación a altas temperaturas y bajas frecuencias en todos los casos. De hecho, esta relajación puede dividirse en dos zonas: una por encima de los 100°C, y otra, por debajo de esta temperatura, existiendo un cambio de comportamiento en este punto: por debajo de este punto la intensidad se incrementa con la temperatura, mientras que por encima, decrece con la temperatura. En compuestos con más del 20% de concentración en GTR este cambio ocurre a 110°C. Este fenómeno puede estar relacionado con el inicio de la primera transición vítrea del ABS puro que se localiza en torno a los 106.2°C. En la región de bajas frecuencias y altas temperaturas las relajaciones son debidas parcialmente a los procesos de carga espacial. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden ser consecuencia de la acumulación de cargas en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial Maxwell-Wagner-Sillar. Asimismo, los polímeros pueden presentar fenómenos MWS debido a las diferencias entre las conductividades y permitividades de las fases amorfa y cristalina. El ABS puro, presenta este tipo de relajación debido a que sus componentes se comportan como dos fases diferenciadas, como lo demuestra el hecho de tener dos temperaturas de transición vítrea. Fenómenos interfaciales MWS también han sido detectados en muestras de ABS en trabajos previos. Estos fenómenos pueden presentarse en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos, como es el caso de las mezclas ABS/GTR. A partir de los 106.2°C, el Butadieno-Estireno entra en la fase gomosa (rubber) coincidiendo con una disminución clara del pico de relajación. Además, la adición y el aumento en GTR, mucho más conductor que el ABS, cambia las características del pico de relajación, reduciendo su energía de activación y desplazándolo hacia frecuencias más elevadas.

3.3.6 Diagrama de Argand

En el diagrama de Argand, (figura 10), pueden identificarse dos relajaciones en la curva correspondiente al ABS puro. El pico más alto se corresponde a una relajación tipo MWS. En las curvas de los compuestos ABS/GTR, esta relajación decrece y desplaza a valores más bajos de M'' a medida que se eleva la concentración de GTR. Por su parte, el pico inferior, está asociado a una relajación tipo α correspondiente al butadieno estireno. Al incrementarse el contenido de GTR disminuye la intensidad de esta relajación hasta desaparecer para concentraciones superiores al 10% en GTR.

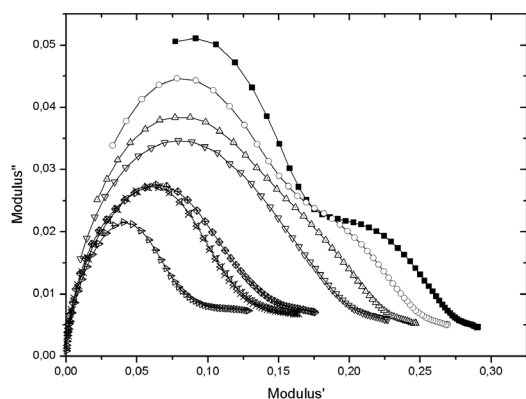


Figura 10. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con ABS+GTR a 120°C: ■ ABS; ◐ ABS+5%GTR; Δ ABS+10%GTR; ▽ ABS+20%GTR; ◊ ABS+40%GTR; ⊠ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.7 Gráficos de Arrhenius

La figura 11 muestra un diagrama Arrhenius, en el cual se representa el logaritmo de la frecuencia a la que aparece el máximo de la relajación MWS, en función del inverso de la temperatura [34] [38]. En este diagrama, puede apreciarse un comportamiento lineal de acuerdo con la siguiente expresión

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3)$$

donde f , es la frecuencia del máximo de la relajación, f_0 es la frecuencia natural, E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados Kelvin.

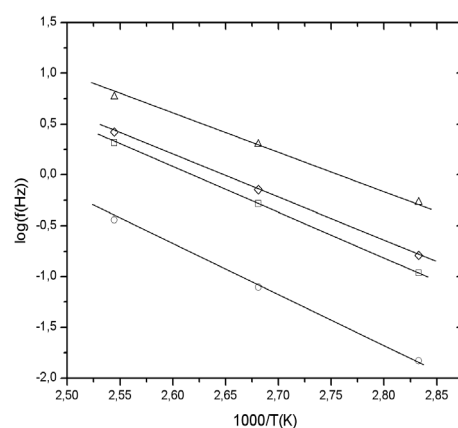


Figura 11. Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: □ ABS+20%GTR; ○ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; △ ABS+70%GTR;

Los parámetros obtenidos a partir de la recta de regresión lineal del gráfico anterior, se detallan en la tabla II. En ella se muestra como la energía de activación E_a disminuye, mientras que el tiempo de relajación τ_0 , tiende a aumentar para la relajación dieléctrica analizada al producirse un aumento en GTR en los compuestos. Este comportamiento también se observó en compuestos como el PVC/GTR, debido su condición de polímeros polares.

Tabla II. Energía de activación E_a y tiempo característico de relajación τ_0 MWS para las concentraciones ABS/GTR analizadas.

% GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	0.95	$1.71 \cdot 10^{-12}$
40	0.88	$2.44 \cdot 10^{-12}$
50	0.83	$7.69 \cdot 10^{-12}$
70	0.71	$1.13 \cdot 10^{-10}$

4. CONCLUSIONES

Mediante el ensayo del DSC, se ha comprobado que la incorporación del GTR en el ABS, no modifica las propiedades térmicas de la mezcla en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. El ABS al ser un material amorfo, sólo presenta-

rá transiciones vítreas, y en concreto se han determinado dos temperaturas de transición vítrea, lo que demuestra la existencia de dos fases incompatibles en los contenidos del ABS analizado: una es la del Butadieno-Estireno ($T_{g1}=106,2^{\circ}\text{C}$), mientras que la segunda corresponde a la del Acrilonitrilo ($T_{g2}=125,5^{\circ}\text{C}$). Se han analizado también los cambios en la estructura interna y en las temperaturas de transición vítrea para los diferentes compuestos del ABS/GTR.

Mediante el ensayo mecánico de Tensión-Tracción, se ha comprobado que al aumentar el contenido en GTR en la matriz hasta concentraciones de un 10%, las propiedades mecánicas como el módulo de Young o la tensión a la tracción se mantienen dentro de valores aceptables, pero cuando este porcentaje aumenta, inician una disminución gradual. Esta disminución se ve poco afectada por el tamaño de la partícula, aunque siguen comportándose mejor las inferiores a las $200\mu\text{m}$. En cambio, la elongación a la rotura y la dureza, aún con concentraciones bajas de refuerzo, sufren una notable disminución, mostrando valores muy inferiores a los del ABS puro. Con estos valores, pocas consideraciones pueden hacerse en función del tamaño de la partícula o la concentración en GTR.

Mediante el ensayo dieléctrico del DEA se ha comprobado que tanto la conductividad, como la permitividad, el factor de pérdidas y la $T_g \delta$, se incrementan al aumentar la concentración de GTR en el compuesto. Una relajación interfacial del tipo Maxwell-Wagner-Sillars puede observarse a altas temperaturas y bajas frecuencias en todos los casos. Para llevar a cabo un análisis de esta relajación se ha introducido el formalismo del Módulo Eléctrico. Ajustando los datos de esta relajación mediante el modelo de Arrhenius para los mecanismos activados térmicamente, el tiempo de relajación característico y la energía de activación se han obtenido para el ABS puro y para todos los compuestos ABS/GTR. Los resultados de este comportamiento concuerdan con los obtenidos para otros polímeros polares. Las diferencias en la intensidad de los picos por encima y por debajo de los 100°C se explican por medio de la transición vítrea del estireno-butadieno. Esta transición es también la responsable de una relajación observada para el ABS y los compuestos con concentraciones bajas de GTR a temperaturas por encima de la T_g . Finalmente, aunque las características aislantes disminuyen con la adición de GTR -especialmente por encima de un 20% en GTR-, las condiciones para aplicaciones antiestáticas mejoran.

A la vista de los resultados obtenidos sin ningún pretratamiento previo con ácidos, los cuales han demostrado ser ineficaces y costosos, el compuesto 90%ABS+10%GTR es el más adecuado para las aplicaciones consideradas, disponiendo de un módulo de Young de $2135,2\text{ MPa}$; una resistencia a la rotura de $33,4\text{ MPa}$, una elongación a la rotura del 4,8%, y una energía a la rotura de 1 J. Sus propiedades dieléctricas, a 50Hz, son comunes en comparación con otros compuestos analizados, presentando una conductividad de $1,63 \cdot 10^{-12}\text{ S/cm}$, una constante dieléctrica de 3,988, y una T_g de 0,0171. Con estas propiedades, sus aplicaciones tanto a nivel dieléctrico como mecánico quedan limitadas a materiales con escasos requerimientos específicos, entre los que encontramos, los aislamientos eléctricos en baja tensión para cercas eléctricas: ITC-BT-39; 22, 23, 24; UNE-EN 60335-2-76; IEC 60335-2-76; Conductividad $<1 \cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, $T_g <1,5$, Resistencia a la rotura $>12,5\text{ MPa}$; los dieléctricos para condensadores: UNE-EN 60.831-1; UNE-EN 60.831-2; Constante dieléct-

trica de 2.5-5, Energía a la rotura $\geq 1\text{ J}$, las canalizaciones y bandejas para cables eléctricos UNE EN 61537; UNE EN 50085-1; IEC 61537 (EN 61537): Conductividad $<1 \cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, Resistencia a la rotura $>15\text{ MPa}$; y los Empalmes para cables eléctricos universales: IEC 60840, UNE HD 628: Conductividad $<10^{-12}\text{ S/cm}$, Resistencia a la rotura $>12,5\text{ MPa}$, Elongación a la rotura $>55\%$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Catalunya, Sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Muddarra y J Belana.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: www.etra-eu.org. (January 2011)
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: www.tyredisposal.com. (January 2011)
3. H. S. Liu, C. P. Richard, J. L. Mead and R. G. Stacer: "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.
4. C. Ferrer-Giménez, J. López-Martínez, A. Nadal-Gisbert, E.M. Cuerda-Correa and A. Macías-García: "Characterisation of elastomer prepared from ground tyre rubber: morphological and granulometric study", *Plastics, Rubber and Composites*, 2009, 38 (5), 195-200.
5. E. Shivakumar, K.N. Pandey, S. Alam and C.K. Das: "Influence of interactions on the mechanical, morphological and thermal properties of in situ ternary composites based on fluorocarbon elastomer, acrylic elastomer and liquid crystalline polymer blends", *Polymer International*, 2005, 54 (10), 1458-1465.
6. I. Kelnar, J. Kotek, S. B. Munteanu and L. Kaprálková: "PBT blends with rigid polymer and elastomer inclusions: the effect of component type and reactivity on mechanical behaviour", *Polymer International*, 2004, 53 (12), 2066-2071.
7. X. Liu, Q. Yang, Z. Jiang, D. Feng and G. Li: "Preparation and Properties of Fragrant Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48 (3), 227-231.
8. WK. Dierkes and S.G. Pandalai: "Recent research developments in macromolecules", *Research Signpost Rubber recycling*, 2003, 7, 265-92.
9. S. H. Botros, A. F. Moustafa, and S. A. Ibrahim: "Homogeneous Styrene Butadiene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45 (4), 503-512.
10. D. Kim: "Devulcanization of Scrap Tire Through Matrix Modification and Ultrasonication", *Energy Sources*, 2003, 25 (11), 1099-1112.
11. A. Yehia, M. A. Mull, M.N. Ismail, Y. A. Hefny and E.M.J. Abdel-Bary: "Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates", *Appl Polym Sci*. 2004, 93, 30-37.

12. G. K. Jana, C. K. Das: "Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44 (8-9), 1399-1412.
13. X. Colom, F. Andreu-Mateu, F. J. Cañavate, R. Mujal and F. Carrillo: "Study of the Influence of IPPD on Thermo-Oxidation Process of Elastomeric Hose", *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (5), 2011-2018.
14. C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul: "The grafting of maleic anhydride onto natural rubber", *Polym. Test*, 2004, 23, 35-41.
15. I. Fuhrmann and J. Karger-Kocsis: "Photoinitiated Grafting of Glycidyl Methacrylate and Methacrylic Acid on Ground Tire Rubber", *J Appl Polym Sci*, 2003, 89, 1622-1630.
16. E. Manchon-Vizuet, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González and V. Gómez-Serrano, "Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes", *Micropor Mesopor. Mater*, 2004, 67, 35-41.
17. C.M. Cepeda-Jimenez, M.M. Pastor-Blas, T.P. Ferrandiz-Gomez and J.M. Martin-Martinez: "Influence of the styrene content of thermoplastic styrene butadiene rubbers in the effectiveness of the treatment with sulfuric acid", *Int. J. Adhes. Adhesive*, 2001, 21, 161-172.
18. W. Xie, K. Tam, C. Yue, Y. Lam, L. Li and X. Hu: "Mechanical properties and morphology of LCP/ABS blends compatibilized with a styrene-maleic anhydride copolymer", *Polymer International*, 2003, 52 (5), 733-739.
19. J. Orrit, R. Mujal, F. Nogues and X. Colom: "Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground rubber tire (GTR)", *Journal of Applied Chemistry and Theory*, 2009, 66 (541), 278-286.
20. R. Mujal, M. Marin, J. Orrit, A. Rahali, X. Colom, "Dielectric, mechanical and thermal characterization of HDPE composites with ground rubber tire (GTR)", *Journal of thermoplastics composite materials*, 2011, 24 (5), 278-286.
21. R. Mujal, J. Orrit, X. Ramis, M. Marin, A. Rahali, "Study on dielectric, thermal and mechanical properties of the EVA reinforced with ground rubber tire (GTR)", *Journal of reinforced plastics and composites*, 2011, 30 (7), 581-592.
22. R. Mujal, J. Orrit, M. Marin, A. Rahali, X. Colom: "Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)", *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 2010, 67 (1), 7-13.
23. X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, J. I. Velasco, P. Pages, R. Mujal and F. Nogues: "Structural and Mechanical Studies on Modified Reused Tyres Composites", *Eur Polym J*, 2006, 42, 2369-2378.
24. B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis and A. J. Hill: "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76 (3), 425-434.
25. A. H. Jorgensen, L.A. Chandler and E. A. Collins: "Multiple Glass Transitions in Butadiene-Acrylonitrile Copolymers. Formation of Incompatible Phases during Copolymerization", *Rubber Chem. Technol.* 1973. 46, 1087-1103.
26. A. Lyle and E. A. Collins: "Multiple glass transitions in butadiene-acrylonitrile copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*. 1969, 13, 1585-1593.
27. H. J. Kwon, P. Y. Jar and Z. Xia: "Residual toughness of poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) after fatigue loading effect of uniaxial fatigue loading", *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (15) 4821-4828.
28. S. C. Tjong and Y. Z. Meng: "Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends", *European Polymer Journal*, 2000, 36 (1), 123-129.
29. N. Barman and A. K. Gupta: "Mechanical Properties of ABS/CSM Rubber Blends", *International Journal of Polymeric Materials*, 2005, 54 (6), 527-539.
30. F. J. Rodríguez, P. Thomas and E. J. Renaud: "Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene fused deposition materials modeling", *Rapid Prototyping Journal*, 2003, 9 (4), 219-230.
31. T. Nishikawa, K. Ogi, T. Tanaka, Y. Okano and I. Take-ta: "Electrical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP", *Advanced Composite Materials*, 2007, 16 (1), 1-10.
32. S. Gupta, R. Ou and R. Gerhardt: "Effect of the Fabrication Method on the Electrical Properties of Poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/Carbon Black Composites", 2006, 35 (2), 224-229.
33. C. Leon, M. L. Lucía and J. Santamaría: "Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia". *Phy Rev B*, 1997, 55 (2), 882-887.
34. A.A. Bakr, A.M North and G. Kossmehl: "Charge carriers hopping in Poly (arylenevinylenes)" *European Polymer journal*, 1977, 13 (10) 799.
35. P.B. Macedo, C.T. Moynihan and R. Bose: "The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors", *Phys. Chem. Glasses*, 1972, 13, 171.
36. N.G. McCrum, B.E. Read and G. Williams: "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids". Dover Publications, INC., New York. 1991.
37. M. Tsangaris, G.C. Psarras and N. Koulombi: "Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems", *Journal of Material Science*. 1998, 33, 2027-2037.
38. M. Mudarra, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, J. Sellarès, R. Díaz-Calleja and M.J. Sanchís: "Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism", *Journal of Applied Physics*, 2000, 88 (8) 4807-4812.