
Características dieléctricas, térmicas y mecánicas de la poliamida (PA) reforzada con neumáticos fuera de uso (GTR)

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

¹Dept. Ingeniería Eléctrica, EUETIT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain

²Dept. de Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom,11 Terrassa - 08222 Spain

Dielectric, thermal and mechanical properties of polyamide (PA) reinforced tires (GTR)

Característiques dielèctriques, tèrmiques i mecàniques de la poliamida (PA) reforçada amb pneumàtics fora d'ús (GTR)

Recibido: 14 de octubre de 2013; revisado: 21 de enero de 2013; aceptado: 23 de enero de 2013

RESUMEN

La producción en masa de neumáticos y su posterior almacenamiento después de su utilización constituye un grave problema medioambiental que pretende ser resuelto de formas diversas. Una de estas formas consiste en mezclar estos neumáticos utilizados (GTR) con diversos polímeros termoplásticos y termoestables. Estas mezclas se realizan con la modificación del GTR mediante pre-tratamientos previos, mediante desvulcanización del GTR, o bien, modificando las condiciones de mezclado o prensado. Posteriormente las mezclas se analizan estructuralmente, dieléctricamente y mecánicamente, en busca de posibles aplicaciones industriales para estos nuevos materiales.

El presente trabajo tiene como objetivo obtener materiales adecuados para la industria eléctrica a partir de la mezcla de poliamida 6 (PA) con neumáticos antiguos utilizados (GTR), con la premisa que sus costes sean mínimos en el proceso del reciclado. Para conseguirlo se ha utilizado GTR sin desvulcanizar y sin ningún pretratamiento previo, pero en cambio, se ha actuado sobre el tamaño de las partículas con un simple y económico tamizado. Una novedad que ofrece este estudio pasa por el gran número de compuestos analizados, así como por los análisis profundos a los que han sido sometidos (dieléctrico, mecánico y térmico), lo que ha permitido obtener un gran número de variables para cada prueba. Los compuestos se obtuvieron utilizando tres tamaños de partículas del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ y $p > 500\mu\text{m}$) y siete concentraciones de GTR en el compuesto (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70%), con lo que se obtuvieron un total de 21 nuevos compuestos. Además, con el fin de obtener unos ensayos dieléctricos exhaustivos y mostrar el comportamiento del compuesto en condiciones muy cambiantes, se realizaron una serie de pruebas con una amplia gama de temperaturas (de 30°C a 120°C) y frecuencias (de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz a $3 \cdot 10^6$ Hz). Todos estos datos han permitido una caracterización precisa de las propiedades de los nuevos compuestos y, de acuerdo con estos resultados, se han hallado las po-

sibles aplicaciones eléctricas siempre cumpliendo con las normativas vigentes.

Palabras clave: poliamida 6 (PA); neumáticos reutilizados (GTR); compuesto PA+GTR; propiedades dieléctricas; propiedades mecánicas; propiedades térmicas; aplicaciones eléctricas.

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 ways 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 analyzed 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 Polyamide (PA) with old used tires (GTR), starting from the requirement of minimum recycling costs, i.e. by using vulcanized 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 and thermal analysis), 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 seven concentrations of GTR in the compound (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% and 70%), resulting in a total of 21 new compounds. In addition, in order to have the dielectric tests as much exhaustive as possible and to show the behavior 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.

Key words: polyamide (PA); old used tires (GTR); composite PA+GTR; dielectric properties; mechanical properties; thermal properties; electrical applications.

RESUM

La producció en massa de pneumàtics i el seu posterior emmagatzematge després d'utilitzar-los constitueix un greu problema mediambiental que pretén ser resolt de diverses formes. Una d'aquestes formes consisteix en barrejar aquests pneumàtics utilitzats (GTR) amb diversos polímers termoplàstics i termostables. Aquestes mesclades es realitzen amb la modificació del GTR mitjançant pre-tractaments previs, amb la desvulcanització del GTR, o modificant les condicions de barreja o premsat. Posteriorment, les mesclades s'analitzen estructuralment, dielèctricament i mecànicament, a la recerca de possibles aplicacions industrials per aquests nous materials.

Aquest treball té com a objectiu obtenir materials adequats per a la indústria elèctrica a partir de la barreja de poliamida 6 (PA) amb pneumàtics antics i utilitzats (GTR), amb l'exigència que els costos siguin mínims en el procés del reciclatge. Així s'ha utilitzat GTR sense desvulcanitzar, i sense cap pretractament previ, però en canvi, s'ha actuat sobre la mida de les partícules amb un simple i econòmic tamisat. Una novetat que ofereix aquest estudi passa pel gran nombre de compostos analitzats, així com per les anàlisis profunds als quals han estat sotmesos (dielèctric, mecànic i tèrmic), el que ha permès obtenir un gran nombre de variables per a cada prova. Els compostos es van obtenir utilitzant tres mides de partícules del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ i $p > 500\mu\text{m}$), i set concentracions de GTR en el compost (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% i 70%), de forma que es van obtenir un total de 21 nous compostos. A més, per tal d'obtenir uns assajos dielèctrics exhaustius i mostrar el comportament del compost en condicions molt canviants, es van realitzar un seguit de proves amb una àmplia gamma de temperatures (de 30°C a 120°C) i freqüències (de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz a $3 \cdot 10^6$ Hz). Totes aquestes dades han permès una caracterització precisa de les propietats dels nous compostos i, d'acord amb aquests resultats, les possibles aplicacions elèctriques han estat analitzades, amb el requisit de que s'han de complir totes les normatives vigents establertes.

Paraules clau: poliamida 6 (PA); pneumàtics reutilitzats (GTR); compost PA + GTR, propietats dielèctriques, propietats mecàniques, propietats tèrmiques, aplicacions elèctriques.

1. INTRODUCCION

La importante acumulación de neumáticos fuera de uso (Ground Tire Rubber - GTR) [1] [2] [3] debido a su amplia utilización, ha impulsado la búsqueda de nuevas soluciones destinadas a su recuperación y reutilización [4]. 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 [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 la poliamida (PA), 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 previos con ácidos [13] [14], que producen en la superficie del elastómero unos microporos que facilitan la unión entre fases [15] [16], 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 variando el tamaño de las partículas del refuerzo, siendo esta la alternativa estudiada en este artículo [17] [18] [19] [20]. Sin embargo, como el tamaño de partícula está limitado por los procedimientos técnicos de la pulverización, se optó en este trabajo por un método sencillo y económico para obtener la clasificación en los tres tamaños de partículas deseados ($p < 200\mu\text{m}$, $200\mu\text{m} < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$), como es el tamizado, presentando sin embargo este método, la desventaja de aprovechar solo una parte de la cantidad inicial del GTR. El objetivo de este estudio se centra en la búsqueda de nuevas aplicaciones para el GTR reutilizado, mezclándolo con el PA reciclado y verificando hasta que valores de concentración admite el nuevo compuesto manteniendo dentro de unos valores aceptables las propiedades iniciales del polímero, lo que permitiría su uso en diversas aplicaciones industriales, como la fabricación de fundas aislantes para cables eléctricos. Para ello, diferentes compuestos PA/GTR han sido analizados en función de la concentración (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR), y de los tres tamaños de partícula indicados, realizándose el ensayo dielétrico: en un rango de temperaturas que varía desde los 30°C hasta los 120°C, y con unas frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ Hz, hasta $3 \cdot 10^6$ Hz, analizándose la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas, las relajaciones, etc., el ensayo mecánico de Tracción-Deformación: hallándose el Módulo de Young, la resistencia a la tracción, la elongación, o la dureza, y finalmente, el ensayo Térmico: obteniéndose propiedades calorimétricas del compuesto.

Con los resultados obtenidos, y los requisitos establecidos por las Normas Oficiales (UNE, ANSI/IEEE, IEC, etc.) los porcentajes adecuados de relleno (GTR) para posibles aplicaciones eléctricas han sido identificados. Se ha evidenciado que mientras que la cantidad de GTR añadida a la matriz tiene poco efecto en las propiedades térmicas, la mayoría de las propiedades dieléctricas y especialmente mecánicas, elongación a la rotura y tenacidad, se ven afectadas por la adición de refuerzo. Con estas características, se limitan las aplicaciones mecánicas y dieléctricas de este compuesto, a materiales con unos bajos requisitos específicos, entre las que se encuentran: los aisladores eléctricos en baja tensión para cercas eléctricas, los aisladores para tubos y bandejas de cables eléctricos, las uniones universales para cables de alimentación, los separadores de líneas de energía eléctrica y como material de relleno para aplicaciones eléctricas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

La Poliamida 6 (PA), también conocida como Nylon 6, es un sólido, transparente, duro y frágil material que ha sido suministrado por la empresa Ultrapolymers (BASF) (España) con el nombre comercial de Ultramid B3S. Dispone de una temperatura de fusión de 220°C, un índice de fluidez de 1.55 g/min y una densidad de 1130 kg/m³, siendo un termoplástico semicristalino que posee una buena resistencia a la rotura y al impacto, y una tenacidad elevada. Asimismo, dispone de un buen comportamiento al deslizamiento y buena resistencia al desgaste. Por su parte, los neumáticos fuera de uso, con un tamaño de partícula inferior a 700µm han sido suministrados 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 categorías 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 seis muestras de los compuestos PA/GTR variando su composición del 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 200-220°C para prevenir la degradación del polímero y con un tiempo de mezcla de 8min. Las láminas PA/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. con una temperatura de 220°C. La etapa de refrigeración se realizó mediante un circuito cerrado de agua corriente, la cual se llevo a cabo en la misma prensa y a la misma presión durante 5min. 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 PA puro también fueron preparadas con los mismos requerimientos, para así obtener resultados comparables.

2.3 Análisis Calorimétrico

El ensayo calorimétrico se realizó mediante un calorímetro tipo Mettler DSC-821e con un brazo robótico TSO801RO. Las muestras de aproximadamente 10mg en masa fueron depositadas en moldes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno, realizándose experimentos no isotérmicos con unas temperaturas entre -50°C y 250°C y un flujo calorimétrico de 10°C·min⁻¹. Estos análisis han sido utilizados para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del PA al añadir un segundo componente como refuerzo (GTR). Midiendo las temperaturas de transición vítrea estos cambios de composición pueden ser analizados [19].

2.4 Análisis Mecánicos

El ensayo de Tracción-Deformación, ha sido realizado con una máquina universal Instron 3366-10kN (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 del 50±5%. El análisis de las propiedades mecánicas en función del contenido en GTR de las muestras y del tamaño de partícula del GTR, incluye el Módulo de

Young, la Tensión 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 también 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 de GTR con tamaño inferior a 200µm, por ser las que proporcionan los mejores resultados en los ensayos previos 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 PA al añadir un segundo componente como refuerzo (GTR) [21] [22] [23]. Midiendo la temperatura de transición vítrea estos cambios pueden ser analizados en las figuras 1 y 2, así como en la tabla I.

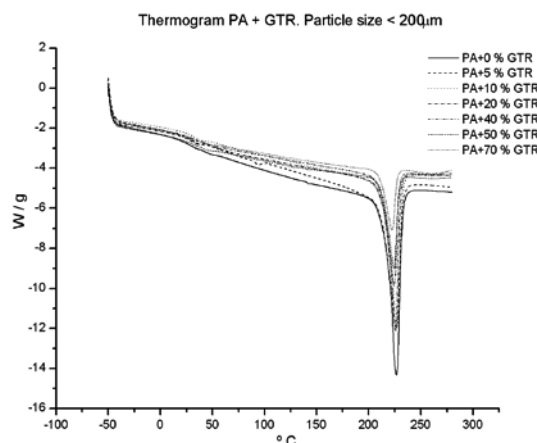


Figura 1. Transición vítrea (T_g) y pico de fusión de las mezclas de PA/GTR para tamaños de partículas $p < 200\mu\text{m}$.

La incorporación de GTR en la matriz del PA no altera sustancialmente las propiedades térmicas de las mezclas. Dado que el PA es un material semicristalino, presenta un pico de fusión, además de una transición vítrea. En particular, a través de los análisis llevados a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido, se observa un pico de fusión (Figura 1) situado entre 200°C y 240°C. Además, también se ha identificado (Figura 2) un salto en la capacidad calorífica, a una temperatura aproximada de 30-40°C, que indica la temperatura de transición vítrea (T_g). En principio, este compuesto se comporta de manera similar a otros polímeros termoplásticos analizados [17] [18]

[20]. Más allá de los datos y gráficos, la temperatura T_g puede influir en las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales, ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto, cerca de la temperatura de transición vítrea, lo que indica que el material empieza a ser elastomérico.

En la tabla I, puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo, la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar ligeramente (de 31°C hasta 39°C). Este aumento se puede explicar por la interacción entre las partículas de GTR y la fase amorfa, la cual dificulta y retarda los movimientos cooperativos intermoleculares de dicha fase durante la transición vítrea. Sin embargo, al tratarse de una interacción débil, la diferencia entre los valores de la T_g para concentraciones extremas (0 y 70% de GTR) es moderada. Por otro lado, en la tabla I también aparece la entalpía por gramo de compuesto calculada sobre el área del pico de fusión. Como solamente la matriz contribuye al pico, recalculando la entalpía para el PA se puede establecer la cristalinidad del polímero. Ésta parece disminuir con el aumento de GTR, si bien no presenta una tendencia bien definida al respecto. En cuanto a la temperatura del pico de fusión, se puede ver como decrece ligeramente al aumentar el refuerzo. Este fenómeno se explica porque, si bien las partículas de GTR no parecen afectar demasiado el porcentaje de cristalinidad de la matriz, fácilmente pueden provocar que los cristales sean más pequeños e imperfectos, lo que conlleva una disminución de la temperatura de fusión. No obstante, estas modificaciones detectadas en los procesos térmicos de la matriz polimérica del PA en términos de estructura interna no parecen ser sustanciales. Por tanto, los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido en GTR no deberían atribuirse a cambios en la matriz del PA sino exclusivamente a los cambios producidos en las partículas y en la interfase matriz/partícula.

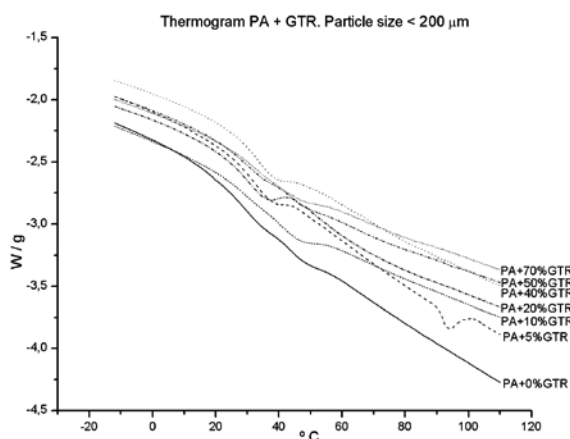


Figura 2. Ampliación de la zona o región de la transición vítrea (T_g) de las mezclas de PA/GTR para tamaños de partículas $p < 200 \mu\text{m}$.

GTR (%)	Δh (J/g mezcla)	Δh (J/g PA)	χ (%)	T_{max} (°C)	T_g (°C)
0	72.5	72.5	38.1	227	31
5	71.7	75.5	39.6	227	33
10	65.2	72.4	36.7	227	35
20	55.9	69.9	36.6	226	36
40	41.5	69.2	36.3	224	37
50	32.3	64.6	33.8	224	38
70	20.7	69.0	36.0	222	39

Tabla I. Parámetros calorimétricos de las mezclas de PA/GTR para tamaños de partículas $< 200 \mu\text{m}$ (Δh [J/g mezcla]: entalpía de fusión por gramo de compuesto; Δh [J/g PA]: entalpía de fusión por gramo de poliamida; χ : cristalinidad de la PA; T_{max} : temperatura del máximo del pico de fusión; T_g : temperatura de transición vítrea)

3.2 Propiedades Mecánicas

Las figuras 3 y 4 muestran las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Deformación-Tracción. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de partícula del GTR en la matriz del PA [24] [25].

La figura 3-a representa el Módulo de Young del compuesto, el cual desde el principio muestra disminuciones respecto al valor inicial del PA puro [18] [20]. La poca interacción entre componentes, unido a la ausencia de cambios en la estructura interna de cada elemento al realizar la mezcla, determinan un empeoramiento tanto del Módulo de Young como de la Tensión a la Tracción a medida que aumentamos el contenido en GTR. Esta disminución al principio es suave (2818MPa para el PA, frente a 2715Pa para el PA/GTR-5%, con un 5% en GTR y tamaños de partícula inferiores a $200 \mu\text{m}$). Al aumentar la concentración hasta un 10% y un 20% en GTR y el mismo tamaño de partícula, la disminución respecto al PA es aún débil e inferior al 15% (2600MPa y 2252MPa respectivamente). A partir de estas concentraciones, el Módulo de Young decrece significativamente con respecto al PA puro, con valores de 1522MPa, 1146MPa y 496MPa, para partículas $p < 200 \mu\text{m}$ y concentraciones del 40%, 50% y 70% en GTR respectivamente. La débil diferencia obtenida entre los resultados en función del tamaño de la partícula (siempre inferiores al 14%; 1146 MPa y 985 MPa para el caso más desfavorable GTR/PA-50% y tamaños de partículas extremos) se debe a la estructura interna del PA, la cual 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 3-b, muestra la tensión a la tracción, la cual sigue un comportamiento similar al Módulo de Young, aunque esta magnitud se incrementa ligeramente con concentraciones del 5% en GTR debido a la razonable adhesión que aún conserva la mezcla con estas concentraciones, para disminuir posteriormente de forma lenta hasta concentraciones en GTR del 20%. Así para tamaños de partícula inferiores a $200 \mu\text{m}$, los compuestos de PA puro, PA/GTR-5%, PA/GTR-10% y PA/GTR-20% muestran unos valores de 46.2MPa, 48MPa, 46 MPa y 43MPa respectivamente, lo que significa unas variaciones respecto al PA puro entre el 12% en positivo, y el 1% y 7% en negativo, respectivamente, demostrándose que la compatibilidad no es mala entre componentes para concentraciones bajas en GTR.

También en este caso, el tamaño de partícula influye poco dándose diferencias extremas siempre inferiores al 10%. Para el mismo tamaño de partícula <200µm, y concentraciones en GTR del 40% la resistencia a la tracción disminuye un 28% (32.5MPa), siendo la disminución del 44% (26MPa) para concentraciones del 50%. Esta tendencia se mantiene con concentraciones mayores en GTR, 12.5 MPa para un 70% en GTR (72% de disminución).

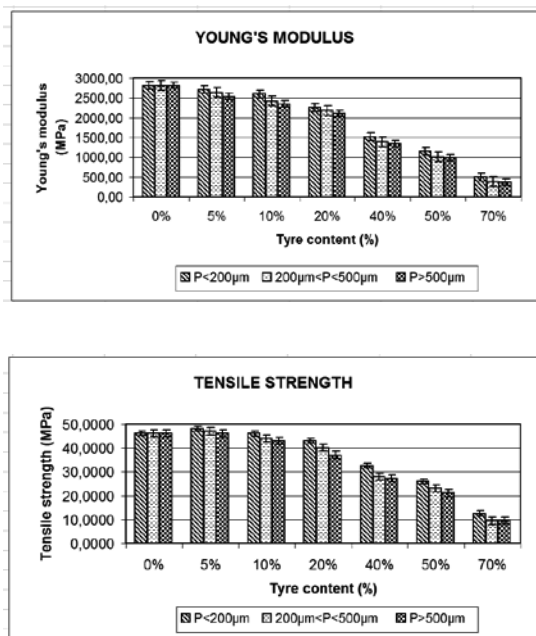


Figura 3. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del PA/GTR.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce un aumento de la elongación a la rotura (Fig. 4-a) y la energía a la rotura (Fig. 4-b). Así, para tamaños de partículas <200µm, la tenacidad y la elongación a la rotura de los compuestos de GTR [26], muestran valores más altos que la matriz del PA puro. Concretamente para la elongación a la rotura (figura 4.a) y tamaños de partícula p<200µm, los valores para la PA son del 2%, presentando para el resto de compuestos los valores siguientes: 2.23%, 2.70%, 3.28%, 4.10%, 5.4% y 6.6% para las concentraciones de GTR-5%, GTR-10%, GTR-20%, GTR-40%, GTR-50% y GTR-70% respectivamente. El tamaño de partícula sigue influyendo poco, siendo las diferencias más importante entre valores extremos de partícula los hallados para la concentración del PA/GTR-50% (5.4% para partículas p<200µm y 4.9% para partículas p>500µm)

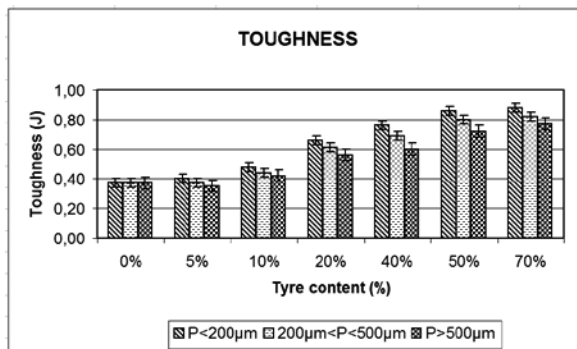
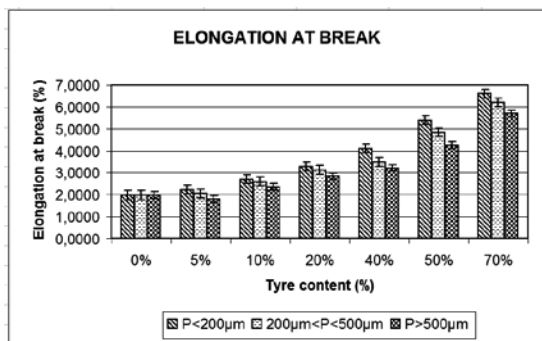


Figura 4. a) Elongación a la Rotura (%), y b) Energía a la rotura (J), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del PA/GTR.

Para la energía a la rotura (figura 4.b), ocurre algo similar, así la energía a la rotura y para tamaños de partícula p<200µm, es de 0.37J para la PA puro, siendo para el resto de los compuestos: 0.40J, 0.48J, 0.66J, 0.76J, 0.86J y 0.88J para las concentraciones del GTR-5%, GTR-10%, GTR-20%, GTR-40%, GTR-50% y GTR-70% respectivamente. El tamaño de partícula, sin ser importante, adquiere mayor relevancia con concentraciones altas en GTR siendo las diferencias más importantes entre valores extremos de partícula los hallados para el compuesto PA/GTR-40%, con un 21% (0.76J para partículas p<200µm y 0.60J para partículas p>500µm)

En definitiva, el PA es un de los materiales analizados con menores prestaciones en elongación y energía a la rotura, presentando estas propiedades una mejora con la incorporación del refuerzo GTR.

3.3 Propiedades Eléctricas

Un análisis dieléctrico ha sido llevado a cabo con las partículas de GTR de tamaño inferior a 200µm, al ser este tamaño de partícula, el que mejor resultados ha obtenido en los análisis precedentes.

3.3.1 Conductividad

La figura 5.a muestra la conductividad real resultante del PA con los diferentes porcentajes PA/GTR a 30°C. En la zona correspondiente a bajas frecuencias, la conductividad tiende a una zona plana. Esto es particularmente significativo en el caso de las muestras con altas concentraciones de GTR y frecuencias menores a 0.1Hz. En cambio, para altas frecuencias, la dependencia es casi lineal a escala logarítmica, lo cual demuestra su condición de conductividad dispersiva sublineal del tipo [27]:

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

Donde σ_0 es la conductividad en corriente continua (DC), $\omega=2\pi f$, siendo f la frecuencia, mientras que A y n (con valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y del tipo de material. Este comportamiento está asociado con materiales con un alto grado de desorden, y se ha observado en muchos polímeros y compuestos poliméricos [27] [28] [29] [30]. La frecuencia con la que se establece el límite entre uno u otro régimen no es fija, desplazándose hacia valores más altos con la temperatura, debido a la dependencia de σ_0 con la temperatura. σ_0 depende también en gran medida del contenido de GTR, por lo que las muestras con contenidos más altos en GTR

muestran mayores valores de conductividad a bajas frecuencias. Puede observarse que a bajas frecuencias la diferencia de conductividad entre el PA y el PA/GTR-70% es aproximadamente de dos órdenes de magnitud ($2 \cdot 10^{-14}$ S/cm para el PA y $3 \cdot 10^{-12}$ S/cm para el PA/GTR-70%, a 0,01 Hz), mientras que a altas frecuencias, esta diferencia disminuye a menos de un orden de magnitud. El aumento de σ_0 con la concentración de GTR puede atribuirse principalmente a la presencia de negro de humo en los neumáticos reutilizados [31] [32].

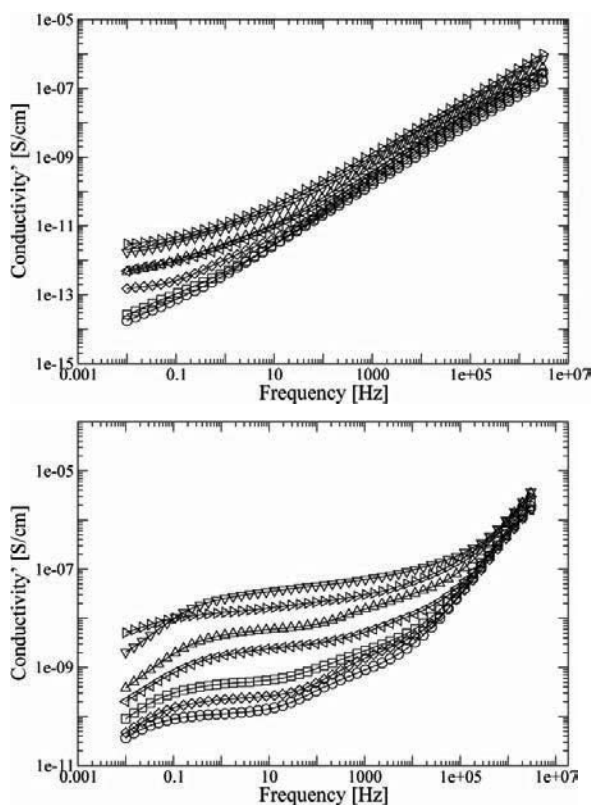


Figura 5. Conductividad σ para los compuestos PA/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: \circ PA; \square PA+5%GTR; \diamond PA+10%GTR; \triangle PA+20%GTR; \triangleleft PA+40%GTR; ∇ PA+50%GTR; \triangleright PA+70%GTR

La Figura 5.b muestra el comportamiento de la conductividad de los compuestos PA y PA/GTR a 120 °C. Se observa, que a bajas frecuencias, los valores de la conductividad son en promedio superiores en tres órdenes de magnitud a los obtenidos a 30°C. Con frecuencias superiores a los $1 \cdot 10^5$ Hz, las diferencias son inferiores a un orden de magnitud. Para los compuestos con altas concentraciones en GTR, el régimen dispersivo sublineal se limita a frecuencias muy altas, mientras que a frecuencias intermedias la conductividad parece aproximarse a una zona plana. A bajas frecuencias, por el contrario, este comportamiento finaliza y la conductividad empieza a caer bruscamente de nuevo. Este patrón es típico de los fenómenos de polarización de los electrodos [33]. Por otra parte, los compuestos con concentraciones bajas de GTR muestran un pico entre los 100 y 10.000 Hz. Esta relajación que debe atribuirse al PA, estando enmascarada por la adición de las partículas de GTR que son más conductoras. Finalmente, los valores de la conductividad DC a temperatura ambiente están dentro del rango aceptable para aplicaciones antiestáticas (de $1 \cdot 10^{-9}$ a $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm) [32] para

todas las concentraciones de GTR. Esto debería permitir el empleo de estos compuestos en aplicaciones de disipación electrostática o incluso como semiconductores, aunque en este caso sería necesario incorporar algún tipo de relleno conductor en los compuestos (por ejemplo, negro de humo).

3.3.2 Permittividades

Las figuras 6.a y 6.b muestran los valores de permitividad real (ϵ') y de la permitividad imaginaria o factor de pérdidas (ϵ''), -los cuales son proporcionales a la energía almacenada y disipada en cada ciclo respectivamente- a 30°C. Puede observarse el aumento tanto de la permitividad real como de la imaginaria con el aumento de la concentración en GTR. Asimismo, ambos parámetros, ϵ' y ϵ'' , muestran una tendencia a la baja a medida que aumentamos la frecuencia. En el caso del factor de pérdidas, se nota una ligera relajación entre los 100 y 100.000 Hz, que puede ser identificada con la relajación β del nylon 6 [34] [35] [36]. Esta relajación se asocia con movimientos localizados, influenciados por enlaces por puente de hidrógeno con los grupos de amida en presencia de agua [35] [36].

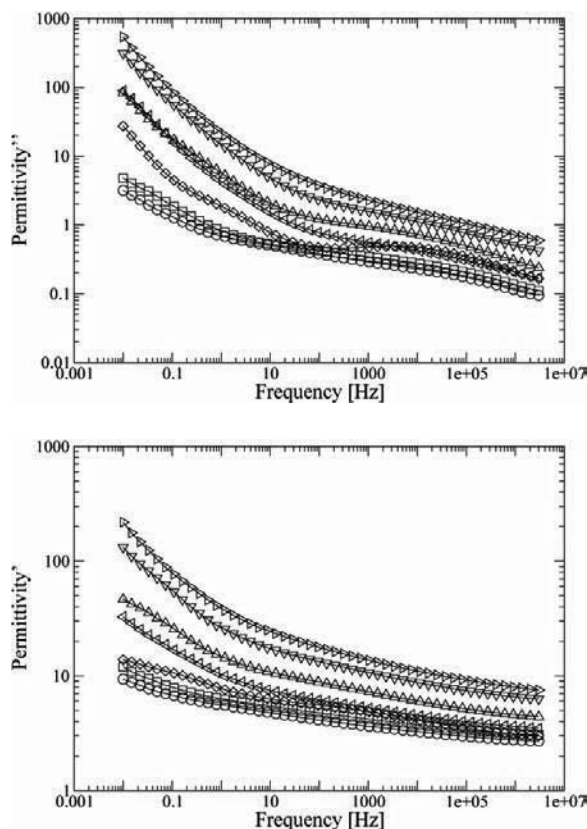


Figura 6. Permittividad Real (a) y Factor de Pérdidas (b) para los compuestos PA/GTR, a 30°C en función de la frecuencia: \circ PA; \square PA+5%GTR; \diamond PA+10%GTR; \triangle PA+20%GTR; \triangleleft PA+40%GTR; ∇ PA+50%GTR; \triangleright PA+70%GTR.

Las figuras 7.a y 7.b muestran los valores de la permitividad real y del factor de pérdidas a 50 Hz, en función de la temperatura. Estos parámetros ϵ' y ϵ'' , aumentan con la concentración en GTR y la temperatura. En la Figura 7.b, un pico puede ser observado en algunas muestras alrededor de los 60°C, lo que debe atribuirse a una relajación tipo α_w [35]. Esta relajación se asocia con el movimiento de secuencias de CH_2 extendidas por la columna princi-

pal, con la participación de un grupo amida, que puede ser facilitado por la presencia del agua y pequeñas moléculas de plastificación. Aquí, aparece como un rellano en la relajación tipo α del nylon, un movimiento molecular a gran escala de la fase amorfa relacionada con la transición vítrea, la cual para esta frecuencia presenta un máximo a temperaturas más altas [35] [37]. En el caso de la relajación β , para esta frecuencia se encuentra por debajo de los 0°C.

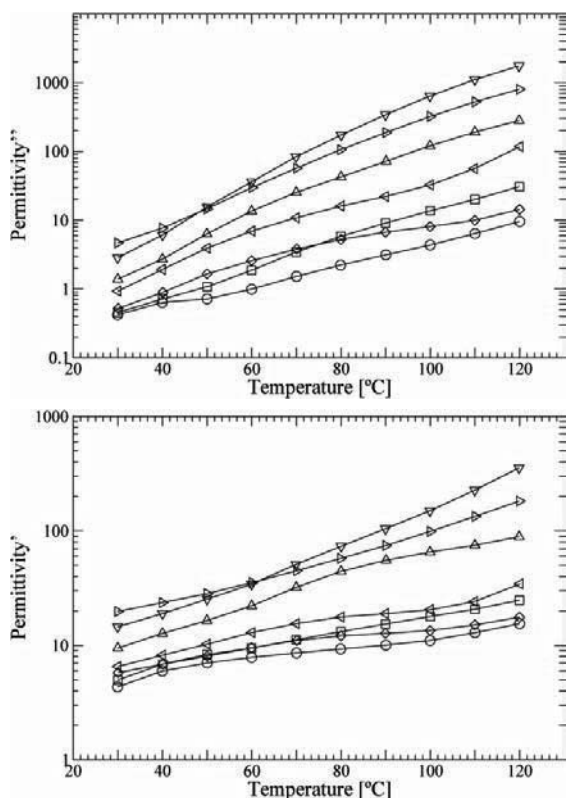


Figura 7. Permittividad Real (a) y Factor de Pérdidas (b) para los compuestos PA/GTR, a 50 Hz en función de la temperatura: ○ PA; □ PA+5%GTR; ◇ PA+10%GTR; △ PA+20%GTR; ◁ PA+40%GTR; ▽ PA+50%GTR; ▷ PA+70%GTR.

3.3.3 Módulo Eléctrico

El módulo eléctrico puede ser definido a partir de la permitividad compleja:

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

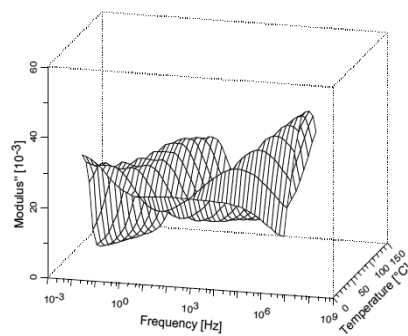
El módulo eléctrico se corresponde con las relajaciones del campo eléctrico cuando el desplazamiento eléctrico se mantiene constante y, por tanto, se corresponden con las relajaciones dieléctricas reales [27] [38]. El formalismo del módulo eléctrico se utiliza generalmente para evitar la contribución de la conductividad en las pérdidas dieléctricas a bajas frecuencias y altas temperaturas, permitiendo desarrollar un análisis de las relajaciones en dicha zona sin interferencias [39].

La Figura 8 muestra los diagramas en 3D de la componente eléctrica del módulo imaginario del PA para los diferentes compuestos de PA/GTR, en función de la temperatura y la frecuencia. Tres relajaciones pueden observarse de forma clara en estos diagramas. A altas frecuencias, una relajación tipo β es observada en todos los casos. Para

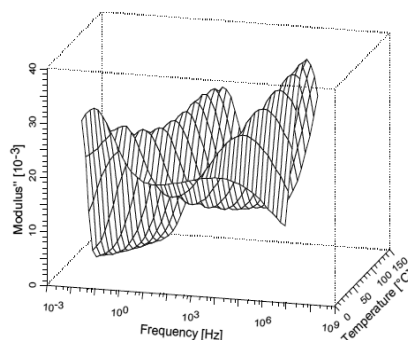
frecuencias bajas e intermedias, existe una región en la que dos relajaciones se superponen parcialmente α y α_w . Con la adición de GTR, la relajación localizada a frecuencias más bajas (tipo α) disminuye con respecto a la otra (tipo α_w), siendo para altas concentraciones en GTR casi imperceptible. La muestra con un 10% de GTR es la única que parece no seguir esta tendencia. La caída de la intensidad observada en las relajaciones tipo α y β , se explica por la disminución del contenido de poliamida. Sin embargo, esta disminución es especialmente significativa en el caso del pico de la relajación tipo α . Este fenómeno puede estar asociado con el hecho que las partículas de GTR reducen la cooperatividad intermolecular, lo que puede provocar finalmente una dificultad en el movimiento macromolecular en el material. Por otro lado, las relajaciones α_w y β están altamente influenciadas por la presencia de agua [36] [40]. Como las partículas de GTR incorporan agua, su adición al nylon 6 permite mejorar ambas relajaciones, permitiendo reducir el efecto de la disminución en la concentración de nylon, e incluso casi compensarla en el caso de la relajación α_w .

Aunque relajaciones interfaciales del tipo Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) se han hallado en el nylon 6 puro o mezclado con otros materiales [35] [36], e incluso con otros compuestos polímero/GTR [28] [30], en las pruebas realizadas ningún pico MWS ha sido observado. Probablemente, la relajación MWS interfacial de la poliamida no es suficientemente significativa para ser directamente detectada en la gama de frecuencias y temperaturas analizadas. Es importante notar que los dos picos presentes en la región de bajas frecuencias de los diagramas de la figura 8 se ajustan a la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher, la cual es típica para las relajaciones tipo α y α_w . Sin embargo, siempre que una relajación MWS ha sido hallada en un compuesto formado por polímero/GTR, ha sido posible ajustarla correctamente mediante el modelo de Arrhenius [28] [30].

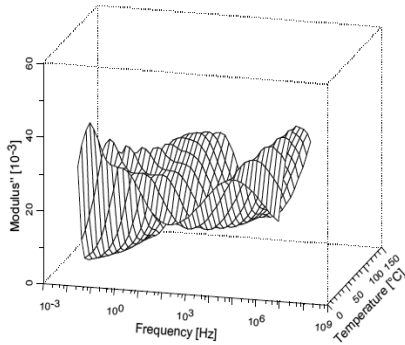
a) PA



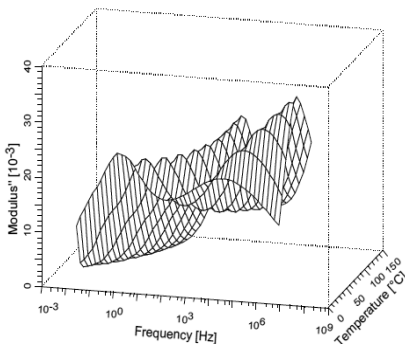
b) PA +5% GTR



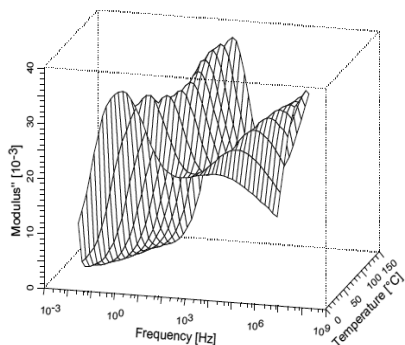
c) PA +10% GTR



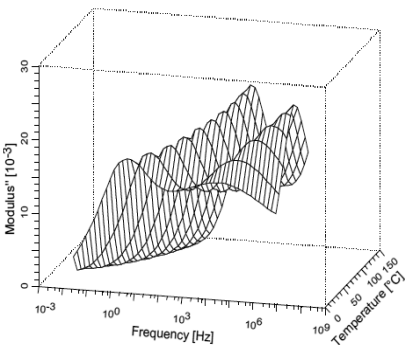
d) PA +20% GTR



e) PA +40% GTR



f) PA +50% GTR



g) PA +70% GTR

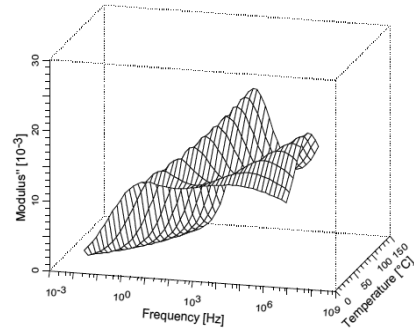


Figura 8. Diagramas en 3D de la componente imaginaria del Módulo Eléctrico (M'') en función de la frecuencia y la temperatura: (a) PA 100%, (b) PA/GTR-5%, (c) PA/GTR-10%, (d) PA/GTR-20%, (e) PA/GTR-40%, (f) PA/GTR-50%, y (g) PA/GTR-70%.

3.3.4 Relajación β

Si representamos la frecuencia en la que aparece el pico de la relajación β , en función de la inversa de la temperatura, es posible observar que los puntos de ajuste se asemejan adecuadamente a una línea recta (figura 9). Este comportamiento se describe mediante la ecuación de Arrhenius para relajaciones térmicamente activadas.

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

donde f , es la frecuencia en la que se produce el 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.

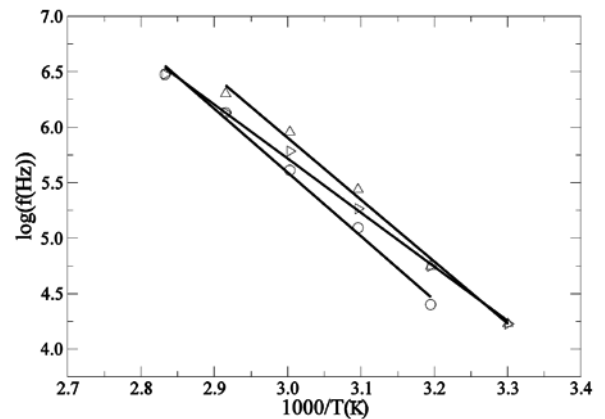


Figura 9. Gráfica de Arrhenius con el $\log f$ en función a $1/T$ para la relajación β (Para una mejor claridad solo los puntos de tres diferentes concentraciones en GTR son mostrados): \circ PA; \triangle PA+20%GTR; ∇ PA+70%GTR.

Los parámetros obtenidos a partir de la regresión lineal de la representación de Arrhenius (Figura 9) se detallan en la Tabla II. A tenor de estos datos, no se determina una tendencia clara que defina el comportamiento tanto de la energía de activación como del tiempo de relajación característico, $\tau_0 = f_0^{-1}$.

%GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
0	1.14	1.41×10^{-23}
5	0.87	1.42×10^{-19}
10	1.00	7.71×10^{-22}
20	1.11	2.17×10^{-23}
40	0.73	1.69×10^{-17}
50	1.15	6.76×10^{-24}
70	0.97	4.42×10^{-21}

Tabla II. Energía de Activación y Tiempo Característico de la relajación β para los diferentes compuestos PA/GTR analizados.

3.3.5 Relajación α_w

Esta relajación se ajusta correctamente mediante la ecuación de (VTF) Vogel-Tammann-Fulcher (Figura 10), la cual puede escribirse como [35]:

$$f = A e^{\frac{-B}{T-T_0}} \quad (4)$$

donde A , B y T_0 son constantes. La temperatura de transición vítrea puede obtenerse mediante la relación empírica $T_g = 1.333 \cdot T_0$. Los parámetros obtenidos a partir de los ajustes VTF de la relajación α_w se detallan en la Tabla III. En el caso de la muestra con un 10% de GTR, no fue posible obtener un ajuste correcto debido a la superposición entre los picos, y no se muestra en la Figura 10, así como sus parámetros tampoco se detallan en la Tabla III. Los valores de la T_g obtenidos con las muestras con bajas concentraciones en GTR están en sintonía con los obtenidos por otros autores para el nylon 6 [35] [41], aunque están lejos de los encontrados mediante medidas calorimétricas (ver sección 3.2)

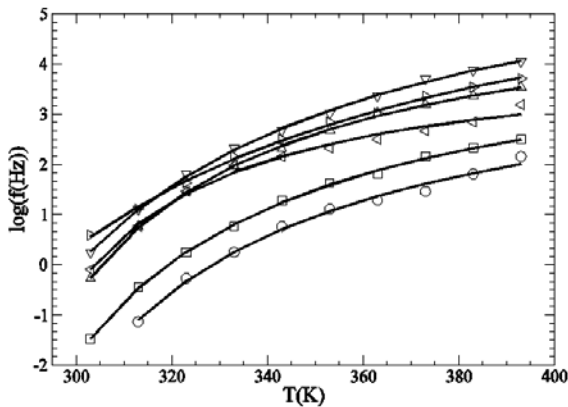


Figura 10. Representación del $\log f$ en función de la Temperatura para la relajación α_w : \circ PA; \square PA+5%GTR; \triangle PA+20%GTR; ∇ PA+40%GTR; ∇ PA+50%GTR; \triangleright PA+70%GTR.

%GTR	$\log(A(\text{Hz}))$	$B(\text{k})$	$T_0(\text{k})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
0	4.35	758.19	252.57	63.53
5	4.82	762.64	250.39	60.62
20	5.57	649.14	254.58	66.21
40	4.32	390.95	264.59	79.54
50	7.03	1093.72	232.81	37.18
70	7.20	1500.71	204.89	-0.03

Tabla III. Parámetros ajustados mediante la ecuación VTF para la relajación α_w . La discrepancia entre los valores de la T_g calculados y los obtenidos por calorimetría en la sección 3.1 puede ser debida a la superposición de las relajaciones α y α_w la cual dificulta la correcta localización de los máximos de relajación que son utilizados para los ajustes, conllevando un error en el cálculo de los parámetros.

3.3.6 Relajación α

La relajación α también obedece a la ecuación VTF (ver Figura 11) [36] [41]. Los parámetros de ajuste pueden verse en la Tabla IV. En este caso, los ajustes han sido correctos solo para tres concentraciones de GTR. De hecho, en las muestras con concentraciones altas de GTR el pico α es casi imperceptible. Sólo en el caso de 20% de GTR, la T_g calculada se acercaba a la obtenida a partir de las medidas calorimétricas.

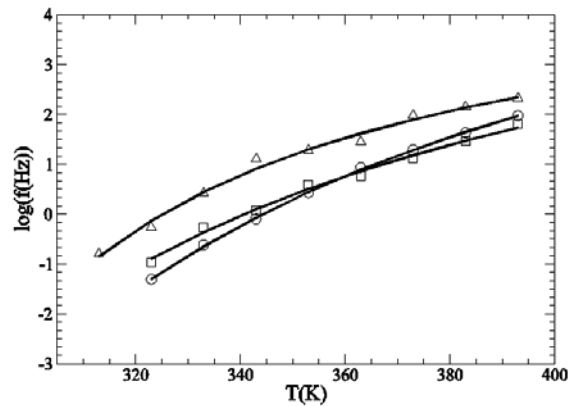


Figura 11. Representación del $\log f$ en función de la Temperatura para la relajación α : \circ PA; \square PA+5%GTR; \triangle PA+20%GTR.

%GTR	$\log(A(\text{Hz}))$	$B(\text{k})$	$T_0(\text{k})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
0	8.28	2973.74	251.01	-22.14
5	6.81	2391.56	250.94	-22.21
20	5.41	1106.78	314.92	41.77

Tabla IV. Valores de la ecuación VTF para el ajuste de parámetros para la relajación α . La discrepancia entre los valores de la T_g calculados y los obtenidos por calorimetría en la sección 3.1 puede ser debida a la superposición de las relajaciones α y α_w la cual dificulta la correcta localización de los máximos de relajación que son utilizados para los ajustes, conllevando un error en el cálculo de los parámetros.

4. CONCLUSIONES

Mediante el ensayo del DSC, se ha comprobado que la incorporación del GTR en el PA, 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 PA, al ser un material semicristalino presen-

ta una temperatura de transición vítrea de $T_g=38^\circ\text{C}$, y un pico de fusión entre 200°C y 240°C . Se han comprobado también los cambios en la estructura interna a la temperatura de transición vítrea para los diferentes compuestos del PA/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%, algunas propiedades mecánicas como el módulo de Young o la tensión a la tracción se mantienen dentro de valores aceptables. Sin embargo, 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, aumentan con las concentraciones más altas de refuerzo mostrando valores superiores a los del PA puro, lo que resulta altamente positivo para su utilización en diversas aplicaciones industriales.

De acuerdo con los ensayos dieléctricos, la adición de GTR al nylon 6 conduce a un aumento en la conductividad, el factor de pérdidas y la permitividad. De hecho, los valores de conductividad obtenidos para los compuestos PA/GTR son adecuados para aplicaciones anti-estáticas. Por otra parte, tres relajaciones dieléctricas del nylon 6 se observaron: α , β y α_w . El uso del formalismo del módulo eléctrico permite un análisis de estas relajaciones en relación a la frecuencia, la temperatura y el contenido de relleno. El pico de la intensidad de la relajación α , sufre una fuerte caída con el aumento de la concentración de GTR. Para el caso de las relajaciones tipo α_w y β , esta disminución es menos significativa, posiblemente debido al efecto del agua presente en el material de carga. La relajación β se ajustó al modelo de Arrhenius, mientras que las relajaciones α y α_w se ajustaron mediante la ecuación VTF. En vista de los resultados obtenidos, sin tratamientos previos con ácidos, que han demostrado ser ineficaces y costosas, ni del desvulcanizado inicial del GTR, el compuesto obtenido con un 10% de refuerzo (PA/GTR-10%) es el más adecuado para las aplicaciones consideradas. Su módulo de Young es de 2600 MPa, su resistencia a la tracción es de 46 MPa, su alargamiento a la rotura es de 2,7% y su energía a la rotura es de 0,48 J. En cuanto a sus propiedades dieléctricas, a 50 Hz, son similares a otros compuestos analizados, su conductividad es de $1,24 \cdot 10^{-11}$ S/cm, su constante dieléctrica es de 5,7749 y su tangente de pérdidas es de 0,09010. Con estas propiedades, sus aplicaciones como material dieléctrico y mecánico se limitan a materiales con escasos requisitos específicos, entre los cuales podemos encontrar: **Aisladores para cercas eléctricas de baja tensión:** ITC-BT-39, 22, 23, 24; UNE-EN 60335-2-76; IEC 60335-2-76; Conductividad $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm, $T_g \delta < 1,5$, resistencia a la tracción $> 12,5$ MPa; **Tubos y bandejas para cables eléctricos:** UNE EN 61537; UNE EN 50085-1; IEC 61537 (EN 61537); Conductividad $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm, resistencia a la tracción > 15 MPa, alargamiento a la rotura $> 40\%$; **Uniones universales para cables de potencia:** IEC 60840; UNE HD 628; Conductividad $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm, resistencia a la tracción $> 12,5$ MPa, alargamiento a la rotura $> 35\%$; **Separadores para líneas de energía eléctrica:** ANSI/IEEE C2; IEC 61854 (273 y 278); Conductividad $< 5,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm, resistencia a la tracción $> 17,2$ MPa, alargamiento a la rotura $> 30\%$; **Relleno para aplicaciones eléctricas:** UNE 53 602; UNE 53 510; UNE-HD 632; UNE-EN 60811-4-1: Conductividad $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/

cm, resistencia a la tracción $> 12,5$ MPa, alargamiento a la rotura $> 35\%$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte en la realización de las pruebas dieléctricas al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Cataluña, Sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Mudarra y J Belana.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: www.etra-eu.org. (January 15, 2011)
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: www.tyredisposal.com (January 15, 2011).
3. Liu H.S., Richard C.P., Mead J.L. and Stacer R.G. (2000). Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics. *Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts, Lowell, USA.*
4. Figovsiq O., Beilin D., Blank N., Potapo J. and Chernyshe V. (1996). Development of polymer concrete with polybutadiene matrix, *Cem Concr Compos*, 18: 437.
5. Hernandez-Olivares F., Barluenga G., Bollatib M. and Witoszekc B. (2002) Static, dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete, *Cem Concr Compos*, 32(10): 1587-1596.
6. Goncharuk G.P., Knunyants M.I., Kryuchkov A.N. and Obolonkova E.S. (1998). 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*, 40: 166-169.
7. Dierkes W.K., Pandalai S.G., (2003). Recent research developments in macromolecules, Research Signpost, *Rubber recycling 7*: 265-292.
8. M. Run M., Li X., Song H. and Wang Z. (2010). Studies on the Morphological, Rheological, Electrical, Mechanical and Thermal Properties of the PTT/SCF Composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(6): 765-777.
9. Yehia A., Mull M.A., Ismail M.N., Hefny Y.A. and Abdel-Bary E.M. (2004) Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates, *J Appl Polym Sci*, 93: 30-37.
10. Colom X., Andreu-Mateu F., Cañavate F.J., Mujal R. and Carrillo F. (2009) Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose, *J Appl Polym Sci*, 114(5): 2011-2018.
11. Cepeda-Jimenez C.M., Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P. and Martín-Martínez J.M. (2000) Surface characterization of vulcanized rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive, *J Adhesion*, 73:135-160.
12. Cepeda-Jimenez C.M., Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P. and Martín-Martínez J.M. (2000) In Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Mittal, K. L., Ed.; *VSP International Science Publishers: Zeist, 2*.

13. Manchon-Vizuete E., Macías-García A., Nadal-Gisbert A., Fernández-González C. and Gómez-Serrano V. (2004). Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes, *Micropor Mesopor Mater*, 67: 35-41.
14. Meltem Çelik and Müşerref Önal, (2012). Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25 (4): 505-520.
15. Quan-Quan Y. and Ji-Zhao L. (2010) Electrical Properties and Morphology of Carbon Black-Filled HDPE/EVA Composites, *J Appl Polym Sci*, 117(4): 1998-2002.
16. Romero-Sanchez D., Pastor-Blas M.M. and Martin-Martinez J.M. (2001) Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters, *Int J Adhes Adhes*, 21(4): 325-337.
17. Orrit J., Mujal R., Nogues F. and Colom X. (2009) Affinity. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground rubber tire (GTR), *Journal of Applied Chemistry and Theory*, 66(541): 278-286.
18. Mujal R., Orrit J., Marin M., Rahhali A. and Colom X. (2010) Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR), *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 67(1): 7-13.
19. Mayer J., Haan J.D., Kirch M., Reber R., Wintermantel E. and Wild U. (1999). Structure and Mechanical Properties of Knitted Carbon-Fiber-Reinforced Polyamide 12, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 12(4): 317-334.
20. Colom X., Cañavate J., Carrillo F., J Velasco.I., Pages P., Mujal R. and Nogues F. (2006) Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites, *Eur Polym J*, 42(10): 2369-2378.
21. Shenavar A., Abbasi F., Razavi-Aghjeh M.K., and Zamani A. (2009). Flow and Mechanical Properties of Carbon Black Filled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22 (6): 753-766.
22. Al-Ramadin Y., Zihlif A.M., Elimat Z.M. and Ragosta G. (2009). Dielectric and AC Electrical Conductivity of Polycarbonate Kaolinite Composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22(6): 617-632.
23. Andó M., Kalácska G. and Czigány T. (2011). Electrical Properties of Magnesium Catalyzed Cast PA6 Semi-Finished Products, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24 (3): 415-428.
24. Joseph S., Bambole V.A. and Mahanwar P.A. (2011). Mechanical Properties of Poly (ether ether ketone) Composites Reinforced by Carbon Nano-Platelet Chains and Nanoalumina, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24(6): 755-766.
25. Aldousiri B., Dhakal H.N., Onuh S., Zhang Z.Y. and Bennett N. (2011) Nanoindentation behaviour of layered silicate filled spent polyamide-12 nanocomposites, *Polym Test*, 30(6): 688-696.
26. Vesenjak M., Krstulović-Opara L., Ren Z. and Domazet Ž. (2010) Cell shape effect evaluation of polyamide cellular structures. *Polym Test*, 29(8): 991-999.
27. León C., Lucía M.L. and Santamaría J. (1997) Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia, *Phy Rev B*, 55(2): 882-887.
28. Orrit J., Mujal R., Rahhali A., Marin M., Colom X.J., Belana J. (2011) Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber, *Journal of Composite Materials*, 45(11): 1233-1243.
29. Mujal R., Orrit J., Ramis X., M. Marin and Rahhali A. (2011) Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber, *Journal of reinforced plastics and composites*, 30(7): 581-592.
30. Mujal R., Marin M., Orrit J., Rahhali A., Colom X. (2011) Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber. *Journal of thermoplastic composite materials*. First on line published on <<http://jtc.sagepub.com/content/early/2011/07/08/0892705711411344.full.pdf+html>>. ISSN 0892-7057.
31. Huang J.C. and Wu C.L. (2000) Processability, mechanical properties, and electrical conductivities of carbon black-filled ethylene-vinyl acetate copolymers, *Advances in Polymer Technology*, 19(2): 132-139.
32. Huang J.C. (2002) Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology*, 21(4): 299-313.
33. Dillip K., Pradhan D.K., Choudhary R.N.P. and Samantaray B.K. (2008). Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes, *Int J Electrochem Sci*, 3: 597-608.
34. McCrum N.G., Read B.E. and Williams G. (1991) Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. *Dover Publications, INC.*, New York.
35. Noda N., Lee Y., Bur A.J., Vivek M.P., Snyder C.R., Roth S.C. and McBrearty M. (2005) Dielectric properties of nylon 6/clay nanocomposites from on-line process monitoring and off-line measurements. *Polymer*, 46: 7201.
36. Laredo E. and Hernandez M.C. (1997) Moisture effect on the low- and high-temperature dielectric relaxations in Nylon-6", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35: 2879.
37. Gil-Zambrano J. L. and Juhasz C. (1989) The α relaxation in Nylon terpolymer studied by TSD IEEE Transactions on Electrical Insulation, 24(4): 635.
38. Mudarra M., Belana J., Cañadas J.C., Diego J.A., Sellarès J., Díaz-Calleja R. and Sanchis M.J. (2000) Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism, *Journal of Applied Physics*, 88(8): 4807-4812.
39. Avakian P., Howard W., Starkweather J. and Kampert G.W. (2002). Dielectric analysis of polymers, in Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. *Applications to Polymers and Plastics S.Z.D. Cheng, editor. Elsevier Science B.V.* 4(3): 147-165.
40. Vallés-Lluch A., Camacho W., Ribes-Greus A. and Karlsson S. (2002) Influence of water on the viscoelastic behavior of recycled Nylon 6, *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2211.
41. Rault J. (2000) Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the α - β bifurcation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271: 177.