

Análisis comparativo de propiedades termo estructurales y eléctricas entre polietileno de alta densidad (HD-PE), y el HD-DE reforzado con neumáticos al final de su vida útil. Estudio de aplicación como dieléctrico

Marc Marín-Genescà^{1*}, Ramon Mujal-Rosas²; Jordi García-Amorós³; Lluís Massagués Vidal³; Oriol Pou Ibar⁵; Xavier Colom Fajula⁴

¹Mechanical Engineering Department, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química-Rovira i Virgili University (ETSEQ-URV), 43007 Tarragona, Spain; ²Electrical Engineering Department, Escola d'Enginyeria de Terrassa-Technical University of Catalonia (EET-UPC), 08222 Terrassa, Spain; ³Electrical Engineering Department, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria-Rovira i Virgili University (ETSE-URV), 43007 Tarragona, Spain; ⁴Chemical Engineering Department, Escola d'Enginyeria de Terrassa-Technical University of Catalonia (EET-UPC), 08222 Terrassa, Spain; ⁵Chemical Engineering Department, IQS, Universitat Ramon Llull, 08017 Barcelona, Spain

Comparative analysis of thermal structural and electrical properties between high density polyethylene (HD-PE), and HD-PE reinforced with tires at the end of its useful life. Application study as a dielectric

Anàlisi comparativa de propietats termo estructurals i elèctriques entre el polietilè d'alta densitat (HD-PE) i l'HD-PE reforçat amb pneumàtics al final de la seva vida útil. Estudi d'aplicació com a dielèctric

RECEIVED: 4 DECEMBRE 2020; REVISED: 29 JANUARY 2021; AC1CEPTED: 7 FEBRUARY 2021

SUMMARY

The purpose of this work is to analyze the permittivity and the loss factor of both high-density polyethylene (HD-PE), as well as the polymer matrix composite (HD-PE) reinforced with end-of-life tires (Ground Tire Rubber: GTR), in order to demonstrate its viability as electrical insulating material (dielectric). As is known, the incorporation of carbon black in a polymer allows its conductivity to be modified, and since the GTR carries a significant percentage of carbon black, some of the electrical properties of the new compound will change significantly with respect to the polymer that is highly insulating. The study will focus on a range of frequencies and temperatures suitable to demonstrate the viability of this new composite in industrial uses, focusing mainly on the analysis of Permittivity, since it is a key property for capacitors. However, the thermal and structural behavior will also be characterized, with special emphasis on the capacitor working range (below 100°C). Finally, with the structural analysis, it is intended to contribute to the knowledge of these composite

materials from recycling, and thus, take advantage of their potential for reuse, making them attractive for companies interested in their performance/price ratio.

Keywords: Loss factor; HD-PE; GTR; Permittivity; Dielectric test; Recycling; Dielectric capacitors

RESUMEN

El propósito del presente trabajo pasa por analizar la permitividad y el factor de pérdidas tanto del polietileno de alta densidad (HD-PE), como del compuesto de matriz polimérica (HD-PE) reforzado con neumáticos fuera de uso (Ground Tire Rubber: GTR), con el fin de demostrar su viabilidad como material aislante eléctrico (dieléctrico). Como es sabido, la incorporación de negro de humo en un polímero permite modificar su conductividad, y cómo el GTR lleva un porcentaje

*Corresponding author: marc.marin@urv.cat

significativo de negro de humo, algunas de las propiedades eléctricas del nuevo compuesto cambiarán significativamente con respecto al polímero que es altamente aislante. El estudio se centrará, en un rango de frecuencias y temperaturas aptas para demostrar la viabilidad de este nuevo compuesto en usos industriales, enfocándolo principalmente en el análisis de la Permitividad, ya que es una propiedad clave para los condensadores. No obstante, también se caracterizará el comportamiento térmico y estructural, haciendo especial énfasis en el rango de trabajo del condensador (por debajo de los 100°C). Finalmente, con el análisis estructural, se pretende contribuir al conocimiento de estos materiales compuestos provenientes de reciclaje, y así, aprovechar su potencial de reutilización, haciéndolos atractivos para las empresas interesadas en su relación rendimiento/precio.

Palabras Clave: Factor de pérdidas; HD-PE; GTR; Permitividad; Prueba dieléctrica; Reciclaje; Condensadores dieléctricos

RESUM

El propòsit del present treball passa per analitzar la permitivitat i el factor de pèrdues tant del polietilè d'alta densitat (HD-PE), com del compost de matriu polimèrica (HD-PE) reforçat amb pneumàtics fora d'ús (Ground Tire Rubber: GTR), amb la finalitat de demostrar la seva viabilitat com a material aïllant elèctric (dielèctric). Com és sabut, la incorporació de negre de fum en un polímer permet modificar la seva conductivitat, i com el GTR porta un percentatge significatiu de negre de fum, algunes de les propietats elèctriques del nou compost canvien significativament respecte del polímer, que és altament aïllant. L'estudi es centrarà, en un rang de freqüències i temperatures aptes per demostrar la viabilitat d'aquest nou compost en usos industrials, enfocant principalment en l'anàlisi de la Permitivitat, ja que és una propietat clau per als condensadors. No obstant això, també es caracteritzarà el comportament tèrmic i estructural, fent especial èmfasi en el rang de treball d'un condensador (per sota dels 100 ° C). Finalment, amb l'anàlisi estructural, es pretén contribuir a el coneixement d'aquests materials compostos provinents de reciclatge, i així, aprofitar el seu potencial de reutilització, fent-los atractius per a les empreses interessades en la seva relació rendiment/preu.

Paraules Clau: Factor de pèrdues; HD-PE; GTR; Permitivitat; Prova dieléctrica; Reciclatge; Condensadors dielèctrics.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la fabricación masiva de neumáticos y su dificultad para reciclarlos o almacenarlos, constituye uno de los mayores problemas ambientales. Cabe señalar que un neumático necesita grandes cantidades de energía para fabricarse (hasta medio barril de crudo

para un neumático grande) y son causa, si no se reciclan adecuadamente, de contaminación ambiental. Hoy en día, se pueden utilizar varios métodos para la reutilización y reciclaje de los neumáticos, así como para la destrucción de sus componentes peligrosos (como el triturado mecánico, en el que se separan caucho vulcanizado, acero y fibras), e incluso, el propio sistema de tratamiento permite reutilizar los neumáticos para obtener energía, como por ejemplo en los hornos de hormigón.

Otros métodos y procesos han sido propuestos por distintos grupos de investigación para recuperar estos neumáticos fuera de uso. Entre los más destacados por su rendimiento y bajo coste se encuentran los tratamientos termomecánicos y de microondas^[1,2], métodos termomecánicos que utilizan disulfuro^[3], termomecánicos que utilizan tetrasulfuros a base de silano como agentes desvulcanizantes^[4-6], procesos de ultrasonido^[7], microbiano^[8]. Colom et. proponen un proceso combinado termo-mecánico en presencia de 2phr de BPO seguido de un tratamiento de microondas con el que obtiene un equilibrio entre rotura de cadena principal - rotura enlaces S-S muy favorable para la desvulcanización^[9]. El uso de microondas en este proceso permite una degradación térmica controlada con una alta eficiencia combinado con características amigables con el medio ambiente. En comparación con otros métodos de calentamiento basados en convección o conducción, las microondas permiten un aumento preciso y rápido de la temperatura dentro del material calentado, generado por rotación dipolar, conducción iónica y polarización interfacial (efecto Maxwell-Wagner-Sillars)^[10,12].

Tal como se ha comentado el abanico de posibilidades de reutilización de neumáticos es altamente significativo, aunque tampoco cabe descartar otro tipo de reciclaje que se lleva a cabo con estos materiales. De forma individual o en mezclado con otros materiales podemos citar: los pavimentos viales, los pavimentos deportivos, el césped artificial, los aislantes acústicos, el aislamiento de nuevos motores eléctricos, etc.^[13-18].

Con el presente estudio se pretende dar una segunda utilidad a estos materiales como aislantes eléctricos (dieléctricos). Para ello, el GTR se combinará con el polietileno de alta densidad (HD-PE), obteniendo así una mezcla polimérica de materiales compuestos y reforzados con partículas de GTR. En concreto, para este estudio se utilizará una concentración del 40% de GTR sobre la mezcla total, analizándose su permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas siguiendo la Norma ASTM D-150^[19], estas pruebas dieléctricas se realizaron en corriente alterna para un amplio rango de frecuencias (desde frecuencias inferiores a 1Hz hasta los 3MHz). Aparte, también se analizarán diferentes propiedades térmicas, lo que permitirá hallar una aplicación real a estos compuestos, así como su caracterización térmica y estructural.

La incorporación de negro de humo (CB), como compuestos en mezclas poliméricas, modifica las propiedades claves eléctricas como la conductividad^[20], y cómo el GTR lleva un porcentaje significativo de negro de humo, algunas de las propiedades eléctricas variaran

significativamente en comparación con sustratos de polímero puro. Los compuestos con alta constante dieléctrica se han estudiado intensamente debido a sus diversas aplicaciones potenciales [21], incluidos los dieléctricos [22], los condensadores de almacenamiento de carga [23] y los materiales electroactivos [24]. Impulsada por la demanda de un tamaño más pequeño, una mayor confiabilidad y densidad de integración en la industria electrónica, se desarrolló la tecnología de circuitos integrados: los dispositivos pasivos, como condensadores y resistencias, están integrados en la placa de circuito impreso (PCB), dejando la superficie para la integración de más chips [25]. En la industria de PCB orgánicos los compuestos poliméricos de alta constante dieléctrica y bajas pérdidas dieléctricas son de importancia crítica. La baja temperatura de procesamiento y la flexibilidad de los compuestos poliméricos los hacen compatibles con la tecnología actual de PCB y proporcionan una solución ideal para los condensadores integrados. Mediante la mezcla de GTR con una matriz de polímero, los compuestos de polímero de GTR son el enfoque más sencillo para combinar el alta constante dieléctrica del GTR con las ventajas de los polímeros [26-30].

2. PERMITIVIDAD Y FACTOR DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS

2.1. Permitividad relativa o constante dieléctrica ϵ_r o k

La constante dieléctrica o permitividad relativa (ϵ_r , o, k) de un aislante [31] es la relación entre la capacidad C_x de un condensador, con un dieléctrico entre sus electrodos formado por material aislante, y la capacidad C_0 , de un condensador sin este dieléctrico, es decir, con aire entre sus electrodos (vacío):

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (1)$$

La permitividad relativa ϵ_r del aire seco, libre de dióxido de carbono a presión atmosférica normal es igual a 1.00053, de modo que virtualmente la capacidad de C_a del dispositivo de electrodo en el aire seco puede utilizarse en lugar de C_0 para determinar la permitividad relativa ϵ_r con suficiente precisión. La permitividad de un aislante, en un determinado sistema de medición, se define por el producto de su permitividad relativa ϵ_r por la permitividad del vacío ϵ_0 en el mismo sistema ($\epsilon_0 = 0.08854 \text{ pF/cm}$).

2.2. Factor de pérdidas dieléctricas, $\text{tg } \delta$

Es la tangente del ángulo de pérdidas δ .

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \cdot \text{tg } \delta \quad (2)$$

2.3. Índice de pérdidas ϵ_r''

El índice de pérdidas de un aislante (ϵ_r'') es igual al producto de su factor de pérdidas $\text{Tg } \delta$ por su permitividad relativa ϵ_r :

$$\begin{aligned} \epsilon_r^* &= \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \\ \epsilon_r' &= \epsilon_r \end{aligned} \quad (3)$$

Siendo ϵ_r la permitividad relativa definida en la sección 2.1:

$$\begin{aligned} \epsilon_r'' &= \epsilon_r' \cdot \text{tg } \delta \\ \text{tg } \delta &= \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \end{aligned} \quad (4)$$

Cabe señalar que las variaciones en la permitividad y el factor de pérdidas son consecuencia de la polarización dieléctrica y de la conductividad, siendo la más importante la causada por la polarización dipolar debida a las moléculas polares y por la polarización interfacial resultante de la heterogeneidad del material [32, 33]. Además, a altas frecuencias, la permitividad y el factor de pérdidas son independientes de la intensidad del campo eléctrico, siempre que no haya descargas parciales dentro del dieléctrico [34].

3. MATERIALES DIELECTRICOS

A continuación, se muestran algunos materiales dieléctricos junto con su constante dieléctrica real y tangente de delta, los cuales, pueden tener diferentes aplicaciones tanto como aislantes, como en otras aplicaciones electrónicas. Entre las aplicaciones electrónicas de los dieléctricos se encuentran los condensadores. El papel es el material más común utilizado como condensador dieléctrico, con una $\epsilon' = 4-6$.

Tabla 1. - Constante dieléctrica relativa y tangente de delta de varios materiales [35].

Material	ϵ' a 1 MHz	Tan δ a 1 MHz
Aluminio	4,5 - 8,4	0,0002 - 0,01
Ámbar	2,65	0,015
Pírex Cristalino	3,8 - 6	0,008 - 0,019
Mica	2,5 - 7	0,0001
Neopreno	4,1	0,04
Nylon	3,4	0,03
Polietileno	2,4 - 2,75	0,0001 - 0,001
PVC	3	0,018
Teflón	2	0,0002

3.1. Aplicación capacitiva

Un condensador es un dispositivo electrónico que almacena energía en forma de cargas eléctricas. Los condensadores son uno de los dispositivos electrónicos básicos más importantes que se utilizan en la mayoría de los circuitos electrónicos. En aplicaciones de condensadores de almacenamiento de energía eléctrica, los compuestos poliméricos de alta y baja pérdida dieléctrica son adecuados por lo que son frecuentemente analizados. Los condensadores que pueden almacenar y liberar una gran cantidad de energía eléctrica son fundamentales en muchos sistemas electrónicos de potencia. En materiales dieléctricos lineales donde la constante dieléctrica es independiente del campo eléctrico, la densidad de energía puede definirse como:

$$Ue = \frac{1}{2} \epsilon_0 K E_m^2 \quad (5)$$

Donde K (o ϵ_r') es la constante dieléctrica, E_m es el campo eléctrico de operación máximo, y ϵ_0 es la permitividad del vacío. El campo eléctrico máximo determinará la densidad de energía más alta alcanzable en un material específico.

Los condensadores tienen muchas aplicaciones que se pueden explicar en función de sus características: Capacidad de almacenamiento de carga: esta es la característica básica de un condensador. El condensador consta de dos placas conductoras de metal y un dieléctrico intercalado entre ellas. Los condensadores cuando se les proporciona la tensión de alimentación se cargan y, por lo tanto, se pueden utilizar como dispositivo de almacenamiento de carga. Bloqueo de DC: el condensador bloquea la señal en continua (DC) y permite que pase la señal en alterna (AC). Desacoplamiento de señales: el condensador de desacoplamiento se utiliza cuando debemos desacoplar una señal en una parte de un circuito. El trabajo de un condensador de desacoplamiento pasa por suprimir el ruido de alta frecuencia en las señales de la fuente de alimentación. Filtrado de señales: los condensadores se pueden utilizar como filtros en algunos circuitos, ya que se utilizan para filtrar la señal de salida de un rectificador. Como se ve, los condensadores tienen muchas aplicaciones en la ingeniería electrónica y eléctrica [36]. Un condensador se forma cada vez que dos conductores eléctricos están separados por un dieléctrico o aislante, por tanto, pueden ser dos conductores eléctricos o placas conductoras, separados por aire, que es el dieléctrico o aislante.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Muestras

Existen dos tipos de probetas: una con el polietileno de alta densidad (HD-PE) puro, y otra con el HD-PE reforzado con cargas al 40% en GTR. El tamaño de las partículas de refuerzo es de 100-200 μm . Las dimensiones de las probetas están definidas por la Norma ASTM D-150 [19], las probetas son cilíndricas, de 2,5mm de diámetro y 0,1mm de espesor. El tipo de HD-PE utilizado, es ALCUDIA 4810-B, producido por REPSOL, siendo un compuesto blanco a base de un copolímero de hexano, de peso molecular medio, con un índice de fluidez de 1g/10min a 190°C y una densidad de 960 kg/m³. El GTR, con un tamaño de partícula inferior a 700 nm, fue proporcionado por Alfredo Mesalles (España). Las partículas de GTR utilizadas han sido previamente separadas de los componentes textiles y metálicos mediante procedimientos mecánicos. Esto implica que estas partículas de tamaño μm están constituidas por una mezcla de elastómeros (NR, SBR, BR y NBR). El rango de temperatura de descomposición comienza en 210 °C. Mediante análisis termogravimétrico, se verificó que el contenido de negro de humo era aproximadamente del 35%. El GTR original se separó tamizándolo en una categoría de partículas de 100-200 micras. Las muestras, se han realizado con la máquina mezcladora Brabender (Brabender GmbH, Duisburgo, Alemania) a la temperatura de procesamiento del HD-PE (de 145°C

a 155°C), con valores máximos de par (Torque) 32,7 N·m, para las muestras realizadas.

4.2. Equipos y métodos

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la superficie de fractura de las muestras rotas en pruebas de tensión-deformación, de acuerdo con la Norma ASTM-D-412-98 (prueba de tensión-deformación-tracción). Es posible analizar los efectos de este material compuesto en la matriz observando la superficie de fractura del polímero con las partículas de refuerzo. Las imágenes de las muestras se analizaron según el tamaño de partícula y la concentración de GTR. Se utilizó el equipo: microscopio JEOL 5610 (Jeol, Tokyo, Japón) para tomar fotografías y analizar estructuralmente las muestras. Las muestras fueron previamente recubiertas con una fina capa de oro con el fin de incrementar su conductividad, posteriormente, las muestras fueron fotografiadas a con diferentes aumentos. Asimismo, se utilizó la prueba térmica DSC, Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC822e Differential Scanning Calorimeter (DSC), (Mettler Toledo Columbus, Ohio, Estados Unidos), con un rango de temperatura de -150°C a 700°C, para determinar los procesos en los que ocurre una variación entálpica. Así, por ejemplo, se determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de los compuestos cristalinos, entalpías de reacción y las transiciones de primer y segundo orden. Esta técnica de análisis se utiliza para caracterizar aquellos materiales que experimentan transiciones térmicas en este rango de temperaturas. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica utilizada para monitorear los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. Para la prueba dieléctrica D.E.A. (Análisis Eléctrico Dinámico), una vez colocada una probeta entre los dos electrodos, ésta se introduce en una cámara de prueba, cuya función es proporcionar la temperatura deseada. Los parámetros de prueba son seleccionados por ordenador y estos se pasan a la unidad de control. Los parámetros configurados, para la prueba DEA (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Montabaur, Alemania), son: Rango de frecuencia: de 10²Hz a 3MHz, y rango de temperatura: de 35°C a 75°C, los electrodos de ensayo se pueden observar en la Figura 0. Los rangos de frecuencias y temperaturas seleccionados permitirán analizar propiedades dieléctricas en rangos de trabajo (T^a y frecuencia) de aplicaciones como dieléctricos en condensadores. El sistema realiza mediciones dieléctricas para las diferentes frecuencias y temperaturas. Los resultados serán analizados en la siguiente sección.

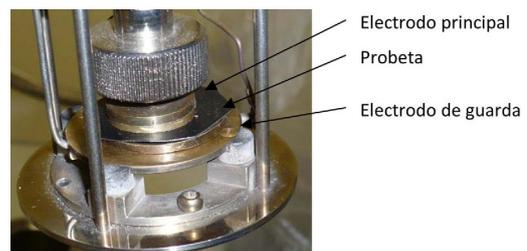
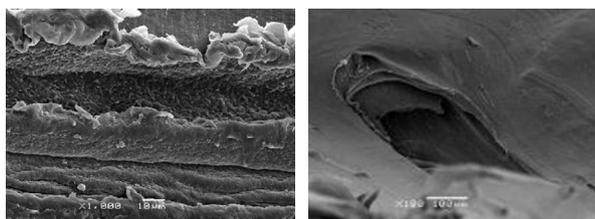


Figura 0: Probeta utilizada en ensayo dieléctrico (DEA)

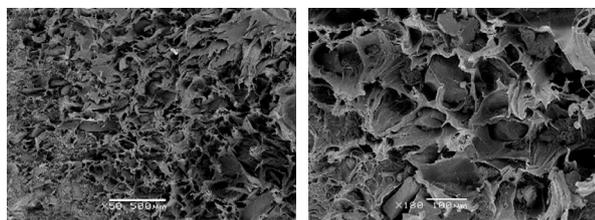
5. RESULTADOS Y COMENTARIOS

Cabe señalar que los siguientes gráficos que se verán en las secciones 5.3 a 5.6 muestran los parámetros eléctricos analizados anteriormente en función de la frecuencia (cuyo rango es de 10^2 Hz hasta 3 MHz), y cada gráfico mostrará diferentes curvas, una por cada temperatura analizada: (35, 40, 45, ..., 75°C).

5.1. Análisis de la microestructura



a) 100% HDPE. 1000 aumentos b) 100% HDPE. 100 aumentos



c) 60% HDPE + 40% GTR. 50 aumentos d) 60% HDPE + 40% GTR. 180 aumentos

Figura 1. a) Imagen HD-PE ordenada, con 1000 aumentos de imagen. b) HD-PE limpio, con 100 aumentos. c) 60% HD-PE, con 50 aumentos. d) 60% HD-PE, con 180 aumentos.

Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión cuando se realiza el mezclado del polímero con el GTR, observándose claramente estas partículas dispersas en el medio homogéneo de la matriz polimérica, que sí alcanza esta temperatura. El resultado es una masa microgranular con poca cohesión entre las fases como se muestra en las imágenes HD-PE+40% GTR (Fig. 1c y 1d). Con el 40% en GTR, las partículas muestran discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de tamaño considerable que debilitan su cohesión interna, se verifica, por tanto, una baja integración del GTR en la matriz del HD-PE con contenidos del 40% en GTR (Fig. 2 d). En general, y para cargas del 40% en GTR (Fig. 2c y 2d), se produce un aumento de las fallas y fisuras en la matriz, empeorando la adherencia interfacial, lo que se contrasta con la cohesión observada en las muestras de HD-PE puro (Fig. 1a y 1b). En compuestos con 40% en GTR la unión entre las dos fases es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de tamaño considerable. Ejemplos muy claros de esta mala integración del GTR en la matriz polimérica del HD-PE aparecen resaltados en las fig. 1c y 1d. Las partículas de GTR son limpias y fáciles de extraer, por lo que la fractura se produjo a través de la interfaz de la matriz. Por otro lado, con concentraciones elevadas de GTR existen mayores

posibilidades de aglomeración de partículas, actuando, este aglomerado, como una gran partícula.

5.2. Estudio Térmico

La calorimetría aplicada a materiales compuestos se ha utilizado como herramienta para detectar posibles cambios en la cristalinidad y microestructura de la matriz mediante la adición de un segundo componente como refuerzo (GTR). Midiendo las temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos, estos cambios son analizados en la fig. 3, por lo que, de esta forma, podemos estudiar el comportamiento térmico en el compuesto de polietileno GTR (40%), en el rango de temperatura de interés en aplicaciones capacitivas: desde 25°C hasta 100°C.

La técnica térmica DSC mide la diferencia entre la cantidad de calor de la muestra y la referencia cuando la temperatura de la muestra aumenta (o disminuye) linealmente. El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material de referencia inerte de forma independiente. Al medir las temperaturas de fusión y las entalpías de los compuestos, estos cambios pueden analizarse en la tabla de resultados térmicos. La cristalinidad (χ) se calculó mediante el calor de fusión del material 100% cristalino, tomado como valor 293 J/g para el polietileno, propuesto por Wunderlich [27]. Para las muestras, el espesor lamelar máximo (l_{max}) se calculó a partir de T_m , de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Thomson [37,38]

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \left(\frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l} \right) \right] \quad (6)$$

Donde T_m^0 temperatura de equilibrio de fusión de un cristal infinito = 414,6 K, entalpía de fusión por unidad de volumen = $2,88 \cdot 10^8$ J/m³, y σ_e es la superficie de energía libre del plano basal = $60,9 \cdot 10^3$ J/m².

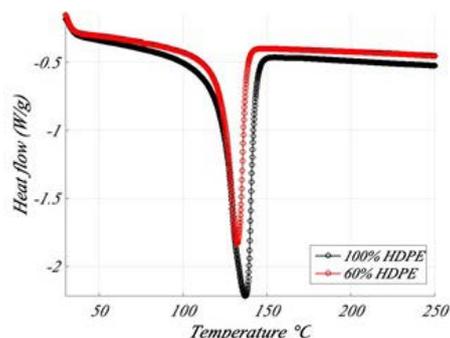


Figura 2. Termograma comparativo (flujo de calor-temperatura) con pico de fusión del HD-PE y HD-PE+40% GTR.

En los resultados térmicos (tabla 2), se muestra que para las partículas GTR, la entalpía de fusión tiende a aumentar ligeramente cuando aumenta la cantidad de GTR (40% GTR). Este fenómeno podría estar relacionado con la nucleación de las pequeñas partículas de GTR dentro de la matriz durante la preparación de las muestras para la fusión. Se observa que el pico de fusión de la muestra de HD-PE disminuye porque hay cada vez menos HDPE en la muestra analizada. En términos de resultados, no existen grandes diferencias en

la cristalinidad, notándose cuando aumenta el contenido de refuerzo, que la cristalinidad aumenta levemente, mientras que el espesor máximo de las lamelas de la estructura cristalina disminuye. Esto significa que el GTR actúa como agente nucleante favoreciendo la formación de más cristales, aunque más pequeños. Las partículas pequeñas de los neumáticos actúan como agentes nucleantes, generando fenómenos de transcristalinidad alrededor de las partículas de GTR. El aumento de la estructura cristalina se corresponde con un aumento de la entalpía de fusión, pasando de 205,9 a 212,9 J/g. El aumento en la temperatura de fusión es debido a una mayor interacción intermolecular por fuerzas de London de las muestras 100%HDPE respecto de las HDPE40GTR. Los compuestos con presencia de GTR disminuyen estas interacciones debido a la falta de continuidad de la matriz de HDPE. Se puede considerar que estas diferencias no son significativas para el tipo de aplicación de estos compuestos. Uno de los resultados sustanciales de esta afirmación, es que los compuestos HDPE40GTR no sufren cambios térmicos significativos en el rango de temperaturas 25°C-100°C, con lo que se puede concluir que estos materiales pueden utilizarse como condensadores dieléctricos.

Tabla 2. - Resultados de la prueba térmica.

Formulación (% HDPE)	Δh (J/g mezcla)	Δh (J/g HDPE)	χ (%)	Tmax (°C)	Imax (A)
100	205.9	205.9	70.3	137.0	380
60	127.8	212.9	72.7	132.3	189

5.3. Permitividad relativa, ϵ_r' , o, k

Las Fig. 3 y 4 muestran la evolución de la permitividad relativa (ϵ_r') o también llamada constante dieléctrica (k) en función de la frecuencia para las muestras de HD-PE puro (Fig. 3), y para las muestras del compuesto HD-PE+40% GTR (Fig. 5). En cuanto al HD-PE puro, el comportamiento a diferentes temperaturas prácticamente no altera su permitividad relativa, la cual permanece aproximadamente constante, entre unos valores de 2.7 a 2.8, por lo que puede afirmarse que la ϵ_r' para el HD-PE, no depende de frecuencia.

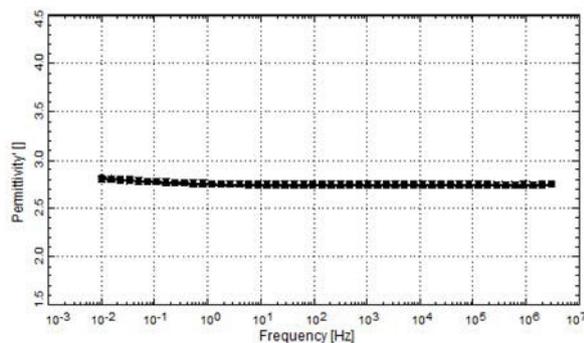


Figura 3. Permitividad relativa de HD-PE en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C, ○ 40°C, △ 45°C, □ 50°C, ⋈ 55°C, × 60°C, † 65°C, ‡ 70°C, ▽ 75°C.

Al agregar 40% de GTR, en una matriz polimérica de HD-PE (compuesto), se observa un cambio radical

(fig. 4): la permitividad del compuesto es considerablemente mayor que la del HD-PE puro: para frecuencias muy bajas (VLF), entre 10^{-2} y 10^{-1} Hz, el valor de permitividad relativa varía de 7 a 9 (a mayor temperatura de prueba, mayor valor de ϵ_r). A medida que aumenta la frecuencia, la permitividad del material compuesto disminuye, pero, en cualquier caso, siempre es mayor que la obtenida con HD-PE puro. Así para frecuencias del orden de 1 MHz, la ϵ_r' del compuesto es de 4,8-5,2, mientras que la ϵ_r' para el HD-PE puro es de 2,8.

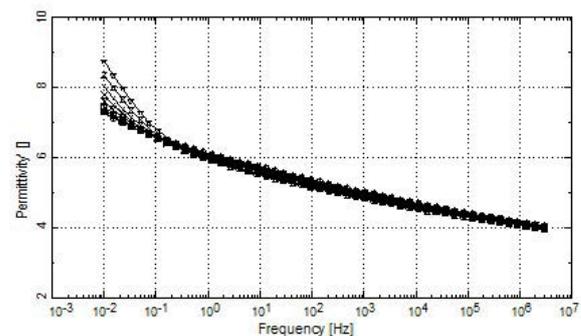


Figura 4. Permitividad relativa de HDPE+40% GTR en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C, ○ 40°C, △ 45°C, □ 50°C, ⋈ 55°C, × 60°C, † 65°C, ‡ 70°C, ▽ 75°C.

5.4. Índice de pérdidas, ϵ_r''

Las Figs. 5 y 6 muestran la evolución del índice de pérdidas (ϵ_r'') en función de la frecuencia para las muestras del HD-PE puro (Fig. 5) y para las muestras del HD-PE+40% GTR (Fig. 6), respectivamente. La Fig. 6 muestra una tendencia decreciente del índice de pérdidas a medida que aumenta la frecuencia. A la frecuencia de 10^{-2} Hz, el índice de pérdidas tiene el valor máximo (entre 10^{-1} y 10^{-2} , dependiendo de la temperatura de prueba). Esta caída, alcanza un valor entre 10^{-3} y 10^{-4} para frecuencias superiores a 10^5 Hz. Para valores de frecuencia cercanos a 10^3 Hz, el índice de pérdidas ϵ_r'' es casi de 10^{-3} .

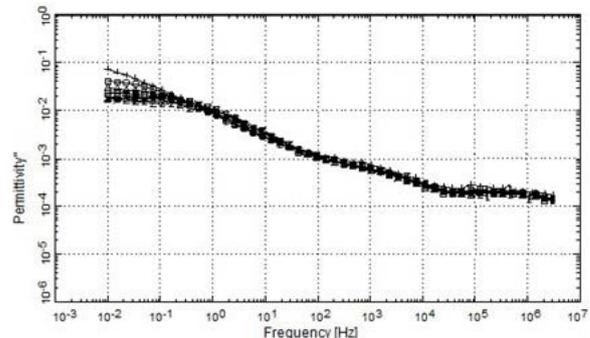


Figura 5. Índice de pérdidas del HD-PE en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C, ○ 40°C, △ 45°C, □ 50°C, ⋈ 55°C, × 60°C, † 65°C, ‡ 70°C, ▽ 75°C.

La Fig. 6 muestra que el índice de pérdidas también tiene una tendencia decreciente a medida que aumenta la frecuencia. Sin embargo, el valor de este índice para compuestos HD-PE+40% GTR es siempre más alto que

el obtenido para el HD-PE puro. Así, para frecuencias de 10^{-2} Hz el índice de pérdidas está muy cercano a la unidad (incluso excediendo la unidad para temperaturas superiores a 55°C), mientras que para HD-PE puro el valor es menor que 10^{-1} (Fig. 6). Además, para frecuencias del orden de MHz, el índice de pérdidas es inferior a 10^{-3} , mientras que para el HD-PE este valor era del orden de 10^{-4} (Fig. 6). En cualquier caso, cabe señalar que el índice de pérdidas (ϵ'') para el HD-PE puro es siempre menor que el obtenido para los compuestos HD-PE reforzados con GTR y no es superior a la unidad, salvo la excepción en el HD-PE reforzado, que incluso puede sobrepasarse la unidad, si la temperatura es superior a 55°C , a muy bajas frecuencias.

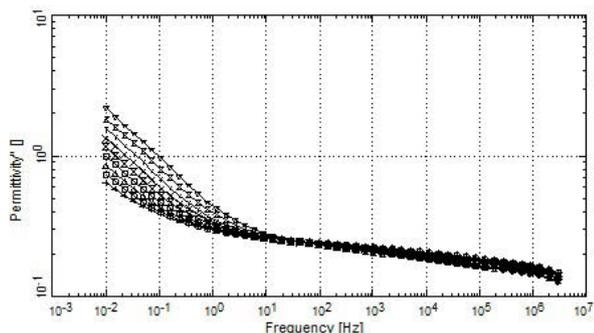


Figura 6. Índice de pérdidas del HDPE+40% GTR en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C , \circ 40°C , Δ 45°C , \square 50°C , \boxtimes 55°C , \times 60°C , Υ 65°C , $\bar{\surd}$ 70°C , ∇ 75°C .

5.5. Factor de pérdidas dieléctricas, $T_g \delta$

Las Figs. 7 y 8 muestran la evolución del factor de pérdidas dieléctricas ($T_g \delta$) en función de la frecuencia para la muestra de compuestos HD-PE puro y HD-PE+40% GTR, respectivamente. El factor de pérdidas del HD-PE disminuye a medida que aumenta la frecuencia, como se muestra en la Fig. 7. Para valores de frecuencia del orden de 10^{-2} Hz, el factor de pérdidas tiene un valor cercano a 10^{-2} . Sin embargo, para valores superiores a 10^5 Hz, este valor disminuye aproximadamente hasta 10^{-4} . En cualquier caso, a 10^3 Hz la $T_g \delta$ está por encima de $2 \cdot 10^{-4}$, como se observa en la fig. 7.

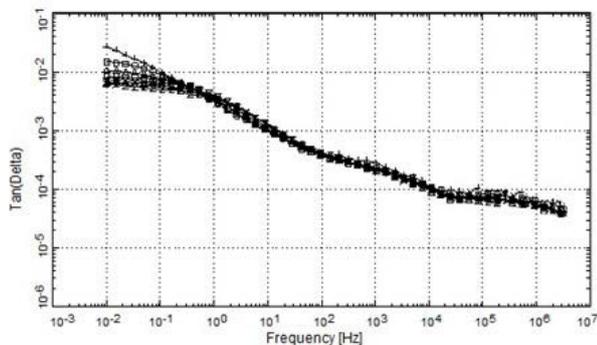


Figura 7. Factor de pérdidas dieléctricas del HD-PE en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C , \circ 40°C , Δ 45°C , \square 50°C , \boxtimes 55°C , \times 60°C , Υ 65°C , $\bar{\surd}$ 70°C , ∇ 75°C .

La Fig. 8 muestra que el factor de pérdidas dieléctricas también tiene una tendencia decreciente con aumentos

de la frecuencia. Sin embargo, cabe señalar que el valor del factor de pérdidas para los compuestos HD-PE+40% GTR (Fig. 10) es siempre mayor que el obtenido para HD-PE no reforzado (Fig. 8). Así, para frecuencias del orden de 10^{-2} Hz (VLF) el factor de pérdidas es mayor que 10^{-1} , mientras que para el HD-PE puro, su valor es de alrededor de 10^{-2} . Además, para frecuencias del orden de MHz, el factor de pérdidas, en las mezclas GTR, es casi $4 \cdot 10^{-2}$, mientras que para el HD-PE, es del orden de 10^{-4} .

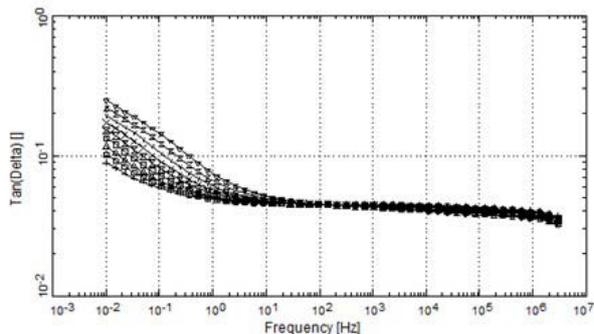


Figura 8. Factor de pérdidas del HDPE + 40% GTR en función de la frecuencia y a diferentes temperaturas. + 35°C , \circ 40°C , Δ 45°C , \square 50°C , \boxtimes 55°C , \times 60°C , Υ 65°C , $\bar{\surd}$ 70°C , ∇ 75°C .

Como resumen del análisis estructural que se puede deducir del análisis, en las figuras 5 y 6 no se observan, de forma clara, relajaciones de tipo α y β en los gráficos de permitividad analizados, relacionadas con fenómenos de intercadena o intracadena respectivamente, no se observan este tipo de fenómenos de relajación con el polietileno, esto es lógico ya que generalmente la α aparece relacionada con las temperaturas de transición vítrea, y la β aparece relacionada con movimientos de cadenas laterales. No se producen, por lo tanto, fenómenos de polarización asociados a estas estructuras y la única relajación dieléctrica que se observa claramente es la que ya hemos mencionado Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), en bajas frecuencias, que es común en materiales compuestos y además térmicamente activada, de tipo Arrhenius:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (7)$$

Al ser térmicamente activadas, se observa como con el aumento de la temperatura el comportamiento de una relajación tipo MWS, hace incrementar el valor de permitividades, así como también de $T_g \delta$ en compuestos con GTR, como se puede visualizar en las figuras 4, 6 y 8.

En la figura 9, se comparan las $T_g \delta$ de varios materiales poliméricos y se comprueba como a nivel del Factor de Pérdidas o Tangente de Delta, hay disparidad de comportamientos en varios polímeros analizados (Figura 9). Entre los polímeros polares analizados, como el PA y el PVC, se observa un rango de valores de Tan Delta mayores que para el resto de los polímeros y también ligeras variaciones con la frecuencia.

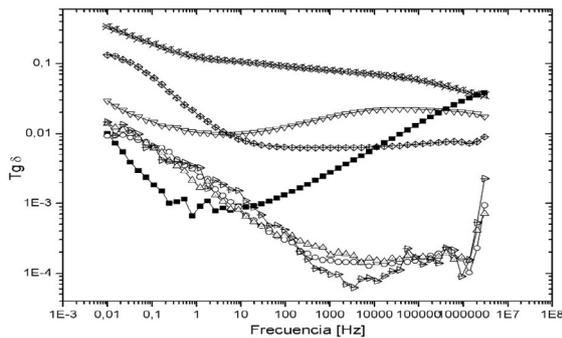


Figura 9. Tangente de delta (Factor de Pérdidas) a 30°C para polímeros, sin ningún material mezclado, en función de la frecuencia: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ✕ PA; ▽ PS.

Los valores de parámetros importantes para diferentes clases de condensadores se dan en la siguiente, Tabla 3; el papel o también electrolítico son de los más comúnmente utilizados como condensadores dieléctricos, es decir con una $T_g \delta$ entre 10^{-3} i 10^{-1} , en un rango de frecuencias de 100 a 1000 Hz, por lo tanto analizando valores de $T_g \delta$ en las mezclas HDPE+40%GTR (figura 8), que nos encontramos dentro de los valores establecidos para esta aplicación en el compuesto analizado, además de mantener unos valores de factores de pérdidas muy estables en los rangos de frecuencia analizados.

Tabla 3. – Valores representativos de las características de los condensadores [25].

Tipo	Rango capacidad	Tan δ a 1 kHz	Máximo voltaje
Cerámica (baja C)	1 pF - 10^3 mF	1×10^{-3}	6 kV
Mica	1 pF - 0,1 mF	5×10^{-4}	1-75 kV
Papel	500 pF - 10 mF	7×10^{-3}	0,1-1,5 kV
Poliestireno	500 pF - 10 mF	1×10^{-4}	1 kV
Papel (aceite)	1000 pF-50 mF	2×10^{-3}	0,1-100 kV
Electrolítico	1 mF - 0,1 F	1×10^{-1}	500 V
Cerámica (alta C)	1000 pF - 0,1 mF	1×10^{-2}	100 V

6. CONCLUSIONES

Después de realizar el análisis del compuesto, vemos que tanto la permitividad real (ϵ') como el factor de pérdidas dieléctricas ($T_g \delta$) aumentan con el aumento del contenido en GTR. Con el compuesto HD-PE+40% GTR, la permitividad real disminuye a medida que aumenta la frecuencia, siendo esta tendencia irrelevante para el HD-PE puro, por lo que en el caso del HD-PE sin GTR, ϵ' no depende de la frecuencia. Esta caída de ϵ' se debe a la dispersión dieléctrica, pero dado que el HD-PE es un material apolar, solo el GTR contribuye a este fenómeno, por lo que es el GTR el que cambia el comportamiento polar del compuesto haciendo ligeramente polar. Se observan también disminuciones similares en las muestras estudiadas para los resultados del índice de pérdidas ϵ'' . En este caso hay contribuciones de conductancia y fenómenos interfaciales a bajas frecuencias. En general, la permitividad parece disminuir levemente cuando aumenta la temperatura,

sin embargo, el factor de pérdidas dieléctricas muestra un comportamiento diferenciado del HD-PE puro, con respecto al de los compuestos HD-PE+GTR. Dado que el GTR es más polar y conductor que el HD-PE, la relajación dieléctrica de la matriz del polímero está enmascarada por las propiedades del relleno (GTR). Una de las conclusiones importantes a la que se llega, es que el refuerzo de GTR, en el polietileno de alta densidad, provoca un aumento considerable de la permitividad y de su factor de pérdidas. Así existen al menos, dos usos principales para estos materiales: como aislador de elementos eléctricos, y como dieléctricos de un condensador

Para el primer uso, lo apropiado es que el material tenga una capacidad lo más pequeña posible y propiedades mecánicas, químicas y térmicas aceptables. Por tanto, es aconsejable un valor de permitividad pequeño. Para el segundo uso, lo apropiado es que el material tenga un alto valor de la permitividad, por lo que el condensador tendría que ser físicamente lo más pequeño posible, En ambos casos (como aislante eléctrico y como dieléctrico de un condensador) la pérdida en corriente alterna suelen ser pequeñas, ya que se reducen al calentamiento del material, y este efecto, se minimiza en el resto de la red. En aplicaciones de alta frecuencia, se desea un valor bajo del índice de pérdidas dieléctricas, ya que estas pérdidas aumentan directamente con la frecuencia. Comparando materiales que tienen aproximadamente la misma permitividad, o en el uso de cualquier material en estas condiciones en las que la permitividad permanece constante, los parámetros considerados tendrían que ser el factor de pérdidas, el factor de potencia, el ángulo de fase, y el ángulo de pérdidas [39-40]. Teniendo en cuenta todo lo comentado, el material compuesto de matriz HD-PE reforzado con 40% en GTR podría cumplir las funciones dieléctricas de un condensador ya que tiene una permitividad y factor de pérdidas superior al HD-PE puro, con valores similares a otros materiales utilizados como dieléctricos para condensadores (como la mica o el papel). Por otra parte, una carga tan alta compromete la flexibilidad de los compuestos poliméricos finales, presentando un buen comportamiento térmico en el rango de temperaturas de trabajo de los condensadores (25-100°C) y con un alto valor de ϵ_r' del compuesto (ϵ_r' : 4,8-5,2), según la Norma UNE-EN 60.831-1, casi el doble que el HD-PE puro (ϵ_r' : 2,4) para frecuencias del orden de 1 MHz. Todas estas características permiten dar una oportunidad a este compuesto polimérico con GTR, el cual podría utilizarse para la integración en la industria de PCB orgánicos, u otras, contribuyendo a la reutilización de los neumáticos [43-52].

7. REFERENCIAS

- Zedler Ł, Klein M, Saeb, M. R. Colom, X. Cañavate, J. Formela K. "Synergistic Effects of Bitumen Plasticization and Microwave Treatment on Short-Term Devulcanization of Ground Tire Rubber" *Polymers* 2018, 10, 1265.

2. Jana, G.k, Das, C. K. "Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 44, (2005) pp. 1399-1412
3. Ghorai, S; Bhunia, S; Roy, M; De, D; Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals, *Polym. Degrad. Stab.* 129 (2016) 34-46, doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.02
4. Ghorai S, Mondal D, Hait S, Ghosh AK, Wiessner S, Das A, De D. Devulcanization of Waste Rubber and Generation of Active Sites for Silica Reinforcement. *ACS Omega.* 2019 (18):17623-17633. doi: 10.1021/acsomega.9b01424. PMID: 31681869; PMCID: PMC6822114.
5. Ghosh, J; Hait, S; Ghorai, S; Mondal, D; Wießner, S; Das, A; De, D. Cradle-to-cradle approach to waste tyres and development of silica based green tyre composites, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 154, (2020) 104629, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104629>.
6. Colom, X. Cañavate, J. Carrillo, F. Suñol J. J. "Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tire Powder" *Journal of Applied Polymer Science*, (2009) 112, 1882–1890 DOI 10.1002/app.29611
7. Isayev, A., T. Liang and Todd M. Lewis. "Effect of particle size on ultrasonic devulcanization of tire rubber in twin-screw extruder." *Rubber Chemistry and Technology* 87 (2014): 86-102.
8. Yao C, Zhao S, Wang Y, Wang B, Wei M, Hu M. Microbial desulfurization of waste latex rubber with *Alicyclobacillus* sp. *Polym Degrad Stab* 2013;98:1724-30.
9. Colom X. Cañavate J. Formela K. Alireza Shadman, Mohammad Reza Saeb "Assessment of the devulcanization process of EPDM waste from roofing systems by combined thermomechanical/microwave procedures" *Polymer Degradation and Stability* (2021) 183 109450.
10. Pistor V., Scuracchio C. H., Oliveira P. J., Fiorio R., Zattera A. J.: Devulcanization of ethylene-propylene diene polymer residues by microwave – Influence of the presence of paraffinic oil. *Polymer Engineering and Science*, 51, (2011) 697–703
11. Formela , K. Hejna, A. Zedler, Ł.. Colom, X. Cañavate J. "Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations" *eXPRESS Polymer Letters* (2019) 13, (6) 565–588 <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.48>
12. Colom, X. Faliq, A. Formela, K. Cañavate J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tire rubber devulcanized by microwave treatment, *Polymer Testing* 52 (2016) 200-208.
13. Rodgers B, Waddell W. Tire engineering. In: Mark JE, Erman B, Eirich FR, editors. *Science and technology of rubber*. United State of America: Elsevier Academic Press; 2011. p. 619–61.
14. Behnood, A, Olek, J. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). *Construction and Building Materials* 151 (2017) 464–478.
15. Mujal R., Asynchronous motor with spiral sheet armature. Improvement of the functional characteristics of the asynchronous motors. 5th International Conference on Electrical Machines and Systems, ICEMS 2001; Shenyang; China; August 2001.
16. Mujal, R.; Boix-Aragonès, O.; Marin, M. Three-phase induction motor with spiral sheet rotor. A: IEEE International Symposium on Industrial Electronics. "IEEE International Symposium on Industrial Electronics". Cambridge.: Library of Congress: 2007936380, 2008, p. 455-460.
17. Mujal R., Boix O. Improvement of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor. IEEE International Symposium on Industrial Electronics, ISIE, Vigo, Spain; 4 June 2007
18. Fukumori K, Matsushita M, Okamoto H, Sato N, Suzuki Y, Takeuchi K. Recycling technology of tire rubber. *JSAE Rev.* 2002; 23:259–64.
19. ASTM D-150: Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation.
20. P. J Mather and K. M Thomas. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials: Part I Structural modification of a carbon black by gasification carbon dioxide and the effect on the electrical and mechanical properties of the composite. *Journal of Materials Science* (1997), Volume 32, Issue 2, Pages: 401-407.
21. C.-W. Nan, Y. Shen, and Jing Ma. Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. 40:131–51. doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104529
22. Facchetti A, Yoon MH, Marks TJ. 2005. Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics. *Adv. Mater.* 17:1705–25
23. Chu BJ, Zhou X, Ren KL, Neese B, Lin MR, et al. 2006. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. *Science* 313:334–36
24. Bauer F, Fousson E, Zhang QM. 2006. Recent advances in highly electrostrictive P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 13:1149–54
25. Tummala RR, Laskar J. 2004. Gigabit wireless: system-on-a-package technology. *Proc. IEEE* 92:376–87
26. Dang ZM, Zheng Y, Xu HP. 2008. Effect of the ceramic particle size on themicrostructure and dielectric properties of barium titanate/polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 110:3473–79
27. Pramanik NC, Seok SI. 2008. High-dielectric constant inorganic-organic hybridmaterials prepared with sol-gel-derived crystalline BaTiO3. *J. Appl. Phys.* 47:531–37
28. Kobayashi Y, Tanase T, Tabata T, Miwa T, Konno M. 2008. Fabrication and dielectric properties of the BaTiO3-polymer nano-composite thin films. *J Eur. Ceram. Soc.* 28:117–22

29. Bai Y, Cheng ZY, Bharti V, Xu HS, Zhang QM. 2000. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites. *Appl. Phys. Lett.* 76:3804–06
30. Cho SD, Jang KW, Hyun JG, Lee SY, Paik KW, et al. 2005. Epoxy/BaTiO₃ composite films and pastes for high dielectric constant and low-tolerance embedded capacitors fabrication in organic substrates. *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* 28:297–303
31. J. L. González Díez. *Materiales compuestos: Tecnología de los plásticos reforzados*. Fondo Editorial de Ingeniería Naval. Madrid, 1995.
32. Yihu Song and Qiang Zheng. Conduction stability of high-density polyethylene/carbon black composites due to electric field action. *European Polymer Journal* (2005), Volume 41, Issue 12, Pages: 2998-3003.
33. G. Geuskens, J. L. Gielens, D. Geshef and R. Deltour. The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *European Polymer Journal* (1987), Volume 23, Issue 12, Pages: 993-995.
34. G. C. Montanari et al. Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE. *J. Phys. D: Appl. Phys* (2001). 34; pp 2902-2911.
35. Marín-Genescà, M. Characterization of electrical behavior, mechanical and thermal of compounds polymeric and with mixtures from recycling. September de 2011. ISBN: 9788469501146.
36. J Yang, Y Liu, S Liu, L Li, C Zhang, T Liu. Conducting polymer composites: material synthesis and applications in electrochemical capacitive energy storage. DOI: 10.1039/C6QM00150E (Review Article) *Mater. Chem. Front.*, 2017, 1, 251-268
37. Weijun Miao, Hao Zhu, Tianchen Duan, Hongbing Chen, Feng Wu, Libin Jiang and Zongbao Wang “ High-density polyethylenecrystals with doublemelting peaks induced by ultra-high-molecular-weight polyethylene fibre” *Royal Society Open Science* (2018) 5: 180394.
38. Mandelkern L. “Crystallization of polymers” (2004) 2, 2nd edn. Cambridge, UK: Cambridge University Press
39. Javier G. Mallette, Luis M. Quej, Alfredo Marquez and Octavio Manero. Carbon black-filled PET/HDPE blends: Effect of the CB structure on rheological and electric properties. *Journal of Applied Polymer Science* (2001), Volume 81, Issue 3, Pages: 562-569.
40. J. F. Feller, I. Linossier and G. Levesque. Conductive polymer composites (CPCs): comparison of electrical properties of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black. *Polymers for Advanced Technologies* (2002), Volume 13, Issue 10-12, Pages: 714-724.
41. Colom, X. Cañavate, J. Carrillo F. Lis MJ. “Acoustic and mechanical properties of recycled polyvinyl chloride/ground tyre rubber composites” *Journal of Composite Materials* (2014), 48(9) 1061–1069.
42. Karger-Kocsis, J.; Mészáros, L.; Bárány, T. Ground tire rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *J. Mater. Sci.* 2013, 48, 1–38.
43. Ikeda, Y.; Kato, A.; Kohjiya, S.; Nakajima, Y. *Rubber Science*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018
44. Marín-Genescà, M.; García-Amorós, J.; Mujal-Rosas, R.; Salueña Berna, X.; Massagués Vidal, L. Comparison of Mechanical and Electrical Characteristics of Various Polymers Blended with Ground Tire Rubber (GTR) and Applications. *Appl. Sci.* 2019, 9, 1564
45. Mujal, R.; Marín-Genescà, M.; Orrit, J.; Rahhali, A.; Colom, X. Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2012, 25, 537–559.
46. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X.; Marin, M.; Rahhali, A. Dielectric, thermal, and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene reinforced with used tires. *Adv. Polym. Technol.* 2013, 32, E399–E415.
47. Mujal-Rosas, R.; Marín-Genescà, M.; García-Amorós, J.; Salueña-Berna, X.; Colom-Fajula, X. Influencia en las propiedades mecánicas de varios compuestos poliméricos reforzados con partículas de GTR. *Afinidad*, 2019, 76, (588) www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/361813.
48. R Mujal-Rosas, M Marín-Genescà, M Ballart-Prunell. Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE, and PP) reinforced with ground tire rubber (GTR). *Science and Engineering of Composite Materials*, 2015, vol. 22, num. 3, p. 231-243.
49. R. Mujal-Rosas, J. Òrrit-Prat, X. Ramis-Juan, M. Marín-Genescà and Ahmed Rahhali. Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber. *Journal of reinforced plastics and composites*, Abril 2011, vol. 30, núm. 7, p. 581-592.
50. Behnood, A, Olek, J. Stress-dependent behavior and rutting resistance of modified asphalt binders: An MSCR approach. *Construction and Building Materials* 157 (2017) 635–646. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.138>