

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Escola Tècnica Superior d'Enginyeries
Industrial i Aeronàutica de Terrassa

CARACTERIZACIÓN DEL
COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO,
MECÁNICO Y TÉRMICO DE COMPUESTOS
POLIMÉRICOS Y CON MEZCLAS
PROVENIENTES DEL RECICLAJE.

TESIS DOCTORAL.

AUTOR: *Marc Marín Genescà*

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO, MECÁNICO Y TÉRMICO DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS Y CON MEZCLAS PROVENIENTES DEL RECICLAJE.

EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

AUTOR: Marc Marín Genescà

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (U.P.C.)

DIRECTOR DE TESIS: Ramón M^a Mujal Rosas

Programa de doctorado de Ingeniería Eléctrica
Departamento de Ingeniería Eléctrica (DEE, 709)

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial i Aeronàutica de
Terrassa (ETSEIAT)

Terrassa, Mayo de 2011

***TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR POR LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE
CATALUNYA (U.P.C.)***

RESUMEN:

Se analiza el estudio y aplicación de las propiedades dieléctricas, térmicas, mecánicas y de microestructura de los compuestos poliméricos homogéneos y compuestos reforzados con neumático fuera de uso (GTR, ground tire rubber). Materiales a caracterizar: PVC, EVA, HDPE, PP, ABS, PA y PS. Las propiedades que se analizarán para definir la viabilidad de los polímeros como materiales componentes para aplicaciones eléctricas son las siguientes:

<i>PROPIEDAD A ENSAYAR</i>	<i>TIPO DE ENSAYO</i>	<i>NORMA ASTM</i>
<i>PROPIEDADES DIELECTRICAS</i>	<i>ANÁLISIS DIELECTRICO, DEA</i>	<i>ASTM D-150</i>
<i>PROPIEDADES MECANICAS</i>	<i>ENSAYO TRACCIÓN-DEFORMACIÓN</i>	<i>ASTM-D-638, tipo V</i>
<i>MICROESTRUCTURA INTERNA</i>	<i>MICROSCOPIO ELECTRÓNICO, SEM</i>	<i>ASTM E986 -04</i>
<i>ANÁLISIS DE ESTRUCTURA INTERNA</i>	<i>CALORIMETRÍA DIFERENCIAL, DSC</i>	<i>ASTM D3418</i>

Análisis de caracterización estructural:

- **MICROESTRUCTURA INTERNA**
- **PROPIEDADES MECANICAS**
- **ANÁLISIS DE ESTRUCTURA INTERNA MEDIANTE CALORIMETRÍA**

Caracterización funcional de las mezclas realizadas:

- **ANÁLISIS DIELECTRICO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS**

ABSTRACT:

We analyze the study and application of dielectric, thermal, mechanical and homogeneous microstructure of polymeric compounds and composites reinforced with ground tire rubber (GTR). Characterize materials: PVC, EVA, HDPE, PP, ABS, PA and PS. The properties that we analyze to determine the viability of polymers as material components for electrical applications are:

<i>PROPERTY TYPE</i>	<i>TESTING OF</i>	<i>ASTM STANDARD TEST</i>
<i>DIELECTRIC PROPERTIES</i>	<i>DIELECTRIC ANALYSIS, DEA</i>	<i>ASTM D-150</i>
<i>MECHANICAL PROPERTIES</i>	<i>TEST DRIVE-WARP</i>	<i>ASTM-D-638, type V</i>
<i>INTERNAL MICROSTRUCTURE</i>	<i>ELECTRON MICROSCOPY, SEM</i>	<i>ASTM E986 -04</i>
<i>MICROSTRUCTURE ANALYSIS</i>	<i>DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, DSC</i>	<i>ASTM D3418</i>

Structural characterization analysis:

- **INTERNAL MICROSTRUCTURE**
- **MECHANICAL PROPERTIES**
- **INTERNAL STRUCTURE ANALYSIS BY CALORIMETRY**

Functional characterization of the mixtures made:

- **DIELECTRIC ANALYSIS USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

PALABRAS CLAVES / DESCRIPTORES:

1. Magnitudes eléctricas y su medida
2. Microscopía electrónica
3. Espectroscopía electrónica
4. Dieléctricos
5. Polímeros compuestos
6. Ingeniería y Tecnología dieléctricas
7. Aplicaciones eléctricas
8. Propiedades de los materiales

PRÓLOGO:

La idea de caracterizar físicamente mezclas de polímeros con neumáticos fuera de uso surge de la necesidad de dar una segunda utilización a este tipo de residuo, su utilización, en nuestro caso, gira entorno a la industria eléctrica y sus múltiples aplicaciones. Estos materiales compuestos deberían ser relativamente sencillos y con el mínimo tratamiento posible para poder encontrar aplicaciones rentables.

En esta tesis se realizan multitud de probetas y ensayos de caracterización, para poder obtener datos sobre características físicas, más concretamente, se tratan propiedades dieléctricas, mecánicas, térmicas y morfológicas.

La propuesta de la temática de la tesis vino por parte del Dr. Ramón M^a Mujal. Su investigación se dirige entorno a aislamientos y dieléctricos, y consiguió encajar una Tesis Doctoral que agrupara reciclaje, aislamiento y materiales dieléctricos. Un factor importante que ayudó a la aplicación de la tesis ha sido mi interés y experiencia personal en cables eléctricos, además, otra área de interés personal es el medio ambiente y el reciclaje de compuestos, así pues la conjunción de todos estos factores, dentro del área de la ingeniería eléctrica, da como resultado la presente tesis doctoral.

Después de esta primera idea, se había de conseguir la colaboración de los diferentes departamentos que disponían de los recursos necesarios, así que para materializar esta primera idea se debía conseguir la complicitad y ayuda de diferentes departamentos de la UPC, concretamente son los siguientes:

- 1) *Departamento de Ingeniería Eléctrica de la ETSEIAT (Campus Terrassa)*
- 2) *Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la ETSEIAT (Campus Terrassa)*
- 3) *Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la ETSEIB (Campus Sur)*
- 4) *Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIAT (Campus Terrassa)*
- 5) *Departamento de Ingeniería Química de la EET (Campus Terrassa)*
- 6) *Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIAT (Campus Terrassa)*

Después de hablar con los responsables de cada departamento se comprobó la gran predisposición de los diferentes departamentos a colaborar con nosotros, después de estos primeros pasos la tesis empezaba a ser posible, y se tenía que empezar a trabajar cuanto antes para poder completar los diferentes ensayos en un tiempo no superior a los dos años.

Los materiales poliméricos que nos interesaban especialmente, son los que se usan en la industria eléctrica: fundamentalmente el XLPE y el EPDM, la mala noticia fue que no se podían realizar mezclas con neumáticos fuera de uso ya que estos dos polímeros, químicamente, no admiten mezclas con otros materiales. Así que los materiales a ensayar son los siguientes materiales poliméricos, que también son frecuentes en la industria eléctrica, estos son: PVC, EVA, HDPE, PP, PA, ABS, PS, LLDPE, EPDM y PET. En total fueron 10 materiales que se intentaron mezclar con polvo de caucho (GTR). De estos 10 materiales, en 3 casos no se pudo completar los ensayos por diferentes problemas, estos fueron LLDPE, EPDM y PET. Así pues, los materiales que pudieron finalizar la serie de ensayos fueron 7: PVC, EVA, HDPE, PP, PA, ABS y PS, desarrollándose un estudio completo comparativo de las diferentes características.

El siguiente paso que se afrontó fue la compra de los diferentes materiales, concretamente, la mayoría de polímeros fueron adquiridos a la empresa BASF y REPSOL-YPF, en sacos de unos 25 kilogramos, y presentados en granza de material. El neumático fuera de uso triturado fue adquirido, ya micronizado, a la empresa de reciclaje GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL DE NEUMÁTICOS, S.L.

Como ya se ha mencionado, el conjunto del estudio ha sido realizado a partir de la colaboración de diferentes departamentos de la UPC; en el departamento de física e ingeniería nuclear de la ETSEIAT (Campus Terrassa), se ha contado con el beneplácito de los doctores Joan Belana y Miguel Mudarra para poder utilizar el instrumental que nos ha permitido realizar el análisis dieléctrico mediante la técnica conocida como espectroscopía de impedancias, que permite analizar diferentes propiedades dieléctricas en muy diversos rangos de frecuencia (desde bajas hasta altas frecuencias), dicho instrumento realiza el ensayo DEA, (dynamic electric analysis), y ha sido clave a la hora de obtener los diferentes parámetros dieléctricos analizados. Agradecer muy especialmente a Jordi Òrrit, profesor ayudante del departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la ETSEIAT (Campus Terrassa), por su inestimable ayuda.

Otro departamento implicado en la presente investigación, ha sido el departamento de ingeniería de Máquinas y Motores Térmicos de la ETSEIB (Campus Sur), donde se han analizado térmicamente las diferentes muestras obtenidas, el ensayo térmico realizado ha sido el DSC, mediante dicho ensayo se obtienen las temperaturas de Transición Vítrea y de Fusión de cada compuesto, de tal forma que se puede analizar los posibles cambios de estructura en las mezclas realizadas, dicha información nos indica el punto de fusión en cada compuesto, se trata de una información importante a la hora de analizar compuestos que tendrán una aplicación eléctrica, ya que la temperatura es un requerimiento importante, para elementos eléctricos. Quiero agradecer al Dr. Xavier Ramis su inestimable colaboración en dicha área.

El departamento de ingeniería química de la EET (Campus Terrassa), ha colaborado de forma muy activa en la realización de esta investigación, su máquina mezcladora, Brabender, ha sido muy importante a la hora de realizar las mezclas de los materiales compuestos, la prensa manual de platos calientes ha servido para terminar las placas de material y finalmente en el troquel se han confeccionado infinidad de probetas que han servido para multitud de pruebas de caracterización, también su máquina de ensayos mecánicos Instron ha servido para caracterizar mecánicamente los diferentes materiales. Por ello quiero agradecer al Dr. Xavier Colom y Ahmed Rahhali, por su ayuda y su colaboración en la presente investigación.

El departamento de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica, ha colaborado también en la presente tesis aportando para ello el microscopio electrónico SEM, mediante imágenes obtenidas mediante dicho microscopio, a 50 y a 180 aumentos se ha podido interpretar mucho mejor microestructuralmente y morfológicamente la interacción de las partículas de polvo de caucho, con la matriz polimérica analizada en cada caso, en la tesis se muestran las microfotografías a 180 aumentos y con tamaño de partícula $<200 \mu\text{m}$ por ser las que aportan más información. El Sr. Josep Palou, del departamento de ciencia de materiales, nos ha ayudado en todo el proceso de sputtering (recubrimiento de las muestras) y con la fotografía final, su ayuda ha sido muy importante para la realización de la presente tesis doctoral.

El departamento de Ingeniería Mecánica, ha colaborado también en la presente tesis, interpretando los resultados del ensayo Tracción-Deformación obtenido en la máquina Instron del Departamento de Ingeniería Química. El profesor que me han ayudado en la interpretación de algunas características mecánicas importantes ha sido el profesor Xavier Salueña.

Finalmente en el departamento de ingeniería eléctrica, el Dr. Ramón Mujal, director de mi tesis doctoral me ha asesorado en como poder interpretar los diferentes resultados obtenidos en aplicaciones dieléctricas además de motivarme constantemente para la realizar la tesis doctoral. La normativa UNE e IEC proporcionada por el servicio de documentación de la UPC ha servido para poder comparar valores de requerimientos importantes en aplicaciones eléctricas.

Además Xavier Cesares, de la asociación nacional de fabricantes de cables, me ha asesorado en este aspecto, normativa aplicable y parámetros más importantes a tener en cuenta en la aplicación.

También en este mismo sentido, el Dr. Pau Casals, del departamento de Ingeniería Eléctrica me ha asesorado en aspectos interesantes a tener en cuenta. Además, agradecer a la empresa Draka Cables (Montserrat Prat) que me ha hecho indicaciones y apuntes interesantes a la hora de dirigir mi investigación en un sentido determinado, además de cederme materiales a coste cero. También se ha contado con la ayuda de la empresa comercializadora de componentes de pastores eléctricos, Koltec-Store, que ha suministrado información técnica y comercial para desarrollar el presente tesis.

Así pues, la presente tesis es un conjunto de esfuerzos de muchas personas que han confluído en un resultado final que se resume en esta investigación. En el momento de redacción del presente prólogo ya se han publicado tres artículos de investigación en revistas indexadas, y dos artículos más se encuentran en edición en dos revistas internacionales, y espero que la presente investigación se traduzca en más comunicaciones en un futuro.

Quiero agradecer por lo tanto, a todas las personas implicadas en la presente tesis, sin duda los colaboradores que quiero agradecer especialmente han sido: Dr. Xavier Ramis (ETSEIB), Ahmed Rahhali (EET), Dr. Xavier Colom (EET) y Jordi Òrrit (ETSEIAT). Lógicamente, también agradecer al motor de la investigación actual, Dr. Ramón M^a Mujal, que sin su empeño y optimismo no hubiera sido posible la presentación de mi tesis doctoral.

También quiero agradecer a mi familia, a mis hermanos Miquel y Anna, a mi abuela Montserrat, y muy especialmente a mis padres Miguel Ángel y Paquita, y a Lis que me han comprendido y apoyado en estos años de sacrificio y dedicación a la tesis doctoral.

GLOSARIO:

Término	Descripción
Aislamiento	Material que ofrece una gran resistencia al paso de la corriente, se le conoce también como dieléctrico.
Aislamiento Eléctrico (Cables)	Es el componente que aísla el conductor de otros conductores o de otras partes conductoras o de tierra.
Aislamiento Extruído	Material dieléctrico aplicado por medio de un proceso de extrusión.
Alto Voltaje	Designación para cables con voltaje de operación mayor a 1.000 volts.
Angulo de Fase Dieléctrico	El ángulo de fase entre la tensión alterna senoidal aplicada a un dieléctrico y la componente de la corriente que tiene la misma frecuencia.
Arborescencia Eléctrica	Fenómeno que se presenta en el aislamiento y que consiste en trayectorias permanentes en forma de ramificaciones, las cuales son debidas a descargas parciales producidas por esfuerzos eléctricos de corriente alterna, directa o de impulso.
Arborescencia Electroquímica	Fenómeno que se presenta en el aislamiento y que se origina por la aplicación de esfuerzos eléctricos en presencia de un líquido.
Armadura	Protección mecánica de los cables. Puede consistir de un tubo metálico, de una capa de alambres o soleras de acero aplicados en forma helicoidal, de fleje de acero colocado en forma helicoidal o de una armadura metálica (Aluminio o Acero) engargolada.
ASTM	(Abreviación de American Society for Testing and Materials): Sociedad de Normalización de Materiales y Métodos de Prueba en Estados Unidos.

Término	Descripción
Cable	Conjunto de alambres reunidos en forma ordenada, pudiendo ser desnudos o aislados.
Cable Concéntrico Normal	Conductor constituido por un núcleo central formado por uno o varios alambres rodeado por una o más capas de alambres dispuestos helicoidalmente, dando por resultado un cable de sección circular.
Cable de Energía o de Potencia	Conductor aislado capaz de conducir cantidades masivas de energía eléctrica.
Cable Submarino	Conductor aislado diseñado para operar en forma continua dentro del agua y que generalmente cuenta con una protección mecánica adicional (armadura).
Cableado	Reunido en forma helicoidal de dos o más conductores desnudos o aislados.
Cableado concéntrico	Conductor central, rodeado de una o mas capas de conductores colocados helicoidalmente en una formación fija.
Cables Monoconductores	Son cables formados por un solo conductor aislado.
Cables Multiconductores	Son cables integrados por 2 o más conductores, aislados individualmente; identificados; con rellenos si se requieren para dar sección circular; cinta y cubierta exterior común.
Calibre	Término usado para referirse a la medida de los alambres y cables.
Canalización Eléctrica	Sistema diseñado exclusivamente para contener y mantener juntos varios conductores eléctricos.
Capacitancia	La relación entre la carga electrostática entre dos conductores y la diferencia de potencial requerida para mantener esa carga.
Cargas	Sustancias inertes que se agregan a los materiales termoplásticos o termofijos para obtener determinadas características.
Cavidad	Es un intersticio en un aislamiento, que no contiene el material aislante base. Puede contener un gas o un líquido y es un punto potencial para la formación de arborescencias.
Compuesto	Material termoplástico o termofijo usado como aislamiento o cubierta y formado por dos o más ingredientes.

Término	Descripción
Conductor	Un alambre o combinación de alambres no aislados entre sí, adecuados para transportar una corriente eléctrica. Pueden ser aislados o desnudos.
Constante Dieléctrica	(Permitividad Relativa) Es el cociente de la Capacitancia de un condensador que contiene un dieléctrico cualquiera entre sus placas, entre la Capacitancia del mismo condensador cuando el dieléctrico es el vacío.
Copolímero	Compuesto que resulta de la polimerización de dos monómeros diferentes.
Corriente de Carga	La corriente transitoria necesaria para establecer la diferencia de potencial en un sistema capacitivo. Queda determinada por la Capacitancia de dicho sistema.
Corriente de Fuga	La corriente que fluye a través de un aislamiento sometido a una diferencia de potencial eléctrico uniforme.
Corriente directa	Corriente eléctrica que fluye en un solo sentido.
Corriente, Capacidad de conducción	Intensidad máxima de corriente que puede circular a través de un conductor aislado sin exceder sus límites de temperatura de aislamiento y/o cubierta.
Cubierta	Protección mecánica termoplástica o termofija colocada sobre el núcleo del cable.

Término	Descripción
Descarga Disruptiva	Es el conjunto de fenómenos asociados a la falla de un aislamiento bajo el efecto de un campo eléctrico incluyendo una fuerte caída de tensión y el paso de una corriente.
Descarga Parcial	Es un tipo de descarga localizada en una porción de un sistema aislante entre dos partes conductoras, resultante de una ionización gaseosa transitoria, cuando el gradiente de tensión excede de un valor crítico.
dieléctrica, Constante	También conocida como Permitividad, es la propiedad de un dieléctrico que determina la cantidad de energía electrostática almacenada por unidad de volumen y por unidad de gradiente de potencial.
Dieléctrico de un cable	Es la parte de un cable cuya función es aislar al conductor de otros conductores o partes conductoras o de tierra. (Ver: Aislamiento).
Dieléctrico, Esfuerzo	El esfuerzo dieléctrico de un material es la máxima diferencia de potencial que puede soportar sin ruptura, este valor depende del espesor y condiciones de la prueba.
Doble Extrusión	Extruído simultáneo de dos materiales diferentes sobre un mismo cable utilizando dos máquinas extrusoras.

Término	Descripción
E.I.A	Electronic Industries Association.
Efecto pelicular	Fenómeno consistente en la distribución no uniforme de la corriente, la cual tiende a concentrarse en la superficie exterior del conductor, y es causado por la variación de la corriente con respecto al tiempo en el propio conductor.
Elastómero	Material macromolecular termofijo que normalmente puede estirarse hasta dos veces su tamaño y recobrar su forma original (similar al hule).
Elongación	Incremento porcentual en longitud de un material sometido a tensión y llevado a ruptura bajo condiciones controladas.
Envejecimiento	Proceso irreversible de cambio de las propiedades de un material después de estar expuesto a las condiciones de operación durante un determinado intervalo de tiempo.
Envejecimiento acelerado	Proceso de aplicación de Temperatura, Voltaje, Etc. superior a los valores normales de operación con el objetivo de observar el nivel de deterioro en muestras.
Esfuerzo dieléctrico	La tensión eléctrica que un aislamiento puede soportar sin sufrir ruptura (falla). Se expresa como tensión aplicada entre el espesor del aislamiento (volts / mm).
Extrusión	Proceso de aplicación de materiales elastoméricos o plásticos empleados como aislamiento o cubiertas de cables, por la presión ejercida mediante un tornillo sinfín que gira dentro de una cámara cilíndrica.

Término	Descripción
Factor de Disipación	Tangente del ángulo de pérdidas de un dieléctrico. Es aproximadamente igual al factor de potencia del mismo.
Factor de Potencia	Es la relación entre la potencia activa y la potencia aparente de un sistema.
Término	Descripción
Halógenos	Serie de elementos de la tabla periódica de la columna 7A, elementos utilizados en la fabricación de materiales inflamables pero que al quemarse producen gases corrosivos y tóxicos, estos elementos son Flúor, Bromo, Iodo y Cloro.
Hertz (Hz)	Término usado para referirse a la frecuencia y que equivale a ciclos por segundo.

Término	Descripción
ICC	(Insulated Conductors Committee). Comité del IEEE que se encarga de realizar investigaciones y estudios referentes a conductores eléctricos aislados.
ICEA	(Anteriormente IPCEA). (Insulated Cable Engineers Association) Asociación profesional de ingenieros especialistas en conductores aislados en Estados Unidos.
IEC	(Internacional Electrotechnical Commission) Organismo Internacional de Normalización en el campo de la electrotecnia.
IEEE	(Institute of Electrical and Electronics Engineers). Asociación profesional de ingenieros en electricidad y electrónica. (Anteriormente AIEE).

Término	Descripción
Malla	Grupo de filamentos metálicos o de fibras entrelazados cilíndricamente para formar una protección mecánica o electrostática.
Multiconductor	Cable formado por dos o más de un conductores aislados individualmente y reunidos para formar un conjunto, pudiendo llevar una cubierta exterior.

Término	Descripción
Negro de Humo	Cargas inertes de carbón o grafito para pigmentar cubiertas exteriores de cables para ser instaladas a la intemperie.

Término	Descripción
Pantalla	Elemento metálico del cable que cubre al núcleo con la finalidad de confinar los campos electrostáticos.
Pantalla sobre el Aislamiento.	En cables de energía de media y alta tensión se forma por dos elementos: Pantalla semiconductor y Pantalla metálica o electrostática.
Pantalla sobre el Conductor	En cables de energía de media y alta tensión es la capa semiconductor aplicada al conductor metálico para hacer su superficie tersa y en íntimo contacto con el aislamiento. Su función es uniformizar el campo eléctrico.
Pérdidas Dieléctricas	Es la rapidez a la cual la energía eléctrica se transforma en calor en un dieléctrico cuando éste se sujeta a un campo eléctrico variable.
Perdidas, factor de	El producto de multiplicar el factor de disipación por la constante dieléctrica para un material aislante.
Permitividad	Ver Constante dieléctrica.
Polietileno	Material termoplástico a base de unidades repetitivas de etileno, con excelentes características dieléctricas como: alta resistencia de aislamiento, baja constante dieléctrica y bajas pérdidas dieléctricas a todas las frecuencias. Existen 2 tipos básicos: Polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad, ambos para 75°C de operación normal.

Término	Descripción
Potencia, Factor de	En un sistema eléctrico de corriente alterna es el coseno del ángulo de defasamiento entre el voltaje y la corriente.
Puente	Circuito de medición que opera mediante el balance de cuatro impedancias a través de las cuales fluye la misma corriente: Ejemplos: <ul style="list-style-type: none"> • Wheatstone - para resistencia óhmica. • Kelvin - para resistencia óhmica baja. • Schering - para Capacitancia, factor de potencia, constante dieléctrica.

Término	Descripción
Radio Mínimo de Curvatura (instalación)	Valor mínimo del radio de la curva a la cual se puede doblar un cable durante su instalación.
Relleno	Material usado para ocupar los espacios de aire del núcleo de cables.
Resistencia a la llama	Material que evita la propagación de la llama.
Resistencia de Aislamiento.	La resistencia que ofrece el aislamiento al flujo de corriente resultante de la aplicación de una tensión eléctrica al mismo.
Rigidez dieléctrica, prueba de	Prueba en que se aplica al cable un voltaje superior al designado y un tiempo determinado para garantizar su funcionamiento.
Rigidez Dieléctrica	Gradiente de potencial al cual ocurre una falla eléctrica o ruptura en el dieléctrico.

Término	Descripción
Semiconductora, Pantalla	Capa de material polimérico que se utiliza para uniformizar y confinar el campo electrostático, en cables de energía de media y alta tensión.

Término	Descripción
Tangente delta	Factor de pérdidas de energía debidas al aislamiento.
Temperatura de operación	Máxima temperatura a la cual un cable puede trabajar por grandes periodos de tiempo sin causar daño a las propiedades físicas del aislamiento.
Temperatura máxima de operación en el conductor	Es la temperatura máxima alcanzada en ciclos de carga típicos de sistemas eléctricos de potencia y alumbrado.
Tensión Eléctrica de Ruptura.	Tensión a la cual ocurre una descarga disruptiva a través de, o sobre la superficie de un aislamiento.
Termofijo o termoestable	Material que una vez curado (vulcanizado), no se deforma mediante la aplicación de calor.
Termoplástico	Material que se suaviza con la aplicación de calor y se solidifica al enfriarse, este proceso puede llevarse a cabo varias veces mientras no se excedan los límites del material.

Término	Descripción
Voltaje de operación	Máximo Voltaje al cual un cable puede trabajar por grandes periodos de tiempo sin causar daño al aislamiento.
Voltaje de ruptura	Valor del voltaje al cual se produce una falla entre el aislamiento del conductor.
Vulcanización	Proceso mediante el cual un polímero se convierte en termofijo.

Término	Descripción
XLPE	Polietileno de cadena cruzada, polietileno con aditivos químicos que forman enlaces permanentes en las cadenas de la estructura molecular del polietileno.

ÍNDICE

Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN	17
1.1. OBJETIVOS	18
1.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	19
1.3. MOTIVACIONES.....	20
1.4. ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	20
1.5. ESTADO DEL ARTE	21
REFERENCIAS.....	23
Capítulo 2 . FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	26
2.1.1. OBJETIVOS ECOLÓGICOS	26
2.1.2. COMPOSICIÓN DEL NEUMÁTICO	27
2.1.3. MÉTODOS DE REUTILIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE GTR	28
2.1.4. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA	29
2.2. POLÍMEROS.....	29
2.2.1. CLASIFICACIÓN POR COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	29
2.2.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA APLICACIÓN	30
2.2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS	30
2.2.4. TENSIÓN DE DEFORMACIÓN.....	31
2.2.5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA – TG.....	31
2.2.6. TRANSICIÓN VITREA.....	32
2.2.7. PROCESADO DE POLÍMEROS.....	33
2.2.7.1. MEZCLA Y PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	33
2.2.7.2. RECUBRIMIENTOS DE CABLES POR EXTRUSIÓN.....	33
2.3. PROPIEDADES DIELECTRICAS A ANALIZAR	33
2.3.1. DIPOLO ELÉCTRICO	33
2.3.2. CONSTANTE DIELECTRICA Y POLARIZABILIDAD.....	33
2.4. FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN.....	34
2.4.1 ORIENTACIÓN DIPOLAR	35
2.4.2 FORMACIÓN DE CARGAS DE ESPACIO	35
2.4.3. EFECTO MAXWELL-WAGNER	35
2.4.4. POLARIZACIÓN ELECTRÓNICA, IÓNICA Y ELÉCTRICA	35
2.4.5. DEPENDENCIA CON LA FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.....	36
2.4.6. RELAJACIÓN DIELECTRICA	37
2.5. MATERIALES DIELECTRICOS	38
2.6. RESUMEN DE CONCEPTOS	38
2.6.1. CONDUCTIVIDAD	38
2.6.2. PERMITIVIDAD Y EL FACTOR DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS	39
2.6.3. CONDUCCIÓN EN CORRIENTE ALTERNA.	40
2.7. LEY DE RELAJACIÓN UNIVERSAL	41
2.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.....	41
BIBLIOGRAFÍA	45
Capítulo 3 . MATERIALES A ANALIZAR EN LA TESIS DOCTORAL	47
3. MATERIALES A ANALIZAR EN LA TESIS.....	48
3.1. <u>POLICLORURO DE VINILO (P.V.C.)</u> - Polyvinyl Chloride	48
3.1.1 PROPIEDADES DEL PVC	49
3.2. <u>POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (H.D.P.E)</u> - High-Density Polyethylene.	50
3.2.1. PROPIEDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)	50
FICHA TÉCNICA DEL <u>H.D.P.E. UTILIZADO</u> :.....	51
3.3. <u>ETILENO ACETATO DE VINILO (E.V.A.)</u> Ethylene Acetate Vinyl	51
3.3.1. PROPIEDADES DEL COPOLÍMERO EVA	52

ÍNDICE

FICHA TÉCNICA DEL <u>E.V.A.</u> UTILIZADO:	52
3.4. <u>POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD</u> (LLDPE)-Linear Low Density Polyethylene	53
3.4.1. PROPIEDADES DEL LLDPE.....	53
FICHA TÉCNICA DEL <u>LLDPE</u> UTILIZADO:	53
3.5. <u>ETILENO PROPILENO DIENO MONÓMERO</u> (EPDM)-Ethylene Propylene Diene Monomer	54
3.5.1. PROPIEDADES DEL EPDM:	54
FICHA TÉCNICA DEL <u>E.P.D.M.</u> UTILIZADO:	54
3.6. <u>POLIPROPILENO</u> (PP) - Polypropylene	55
3.6.1. PROPIEDADES DEL PP	55
FICHA TÉCNICA DEL <u>P.P.</u> UTILIZADO:	55
3.7. <u>POLIETILENO TEREFALATO</u> (PET)-Polyethylene Terephthalate	56
3.7.1. PROPIEDADES DEL PET	56
FICHA TÉCNICA DEL <u>P.E.T.</u> UTILIZADO:	56
3.8. <u>ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO</u> (ABS)-Acrylonitrile Butadiene Styrene.....	56
3.8.1. PROPIEDADES DEL ABS	57
FICHA TÉCNICA DEL <u>A.B.S.</u> UTILIZADO:.....	57
3.9. <u>POLIAMIDA</u> (PA) - Polyamide.....	58
3.9.1. PROPIEDADES DEL PA	58
FICHA TÉCNICA DEL <u>P.A.</u> UTILIZADO:.....	59
3.10. <u>POLIESTIRENO</u> (PS) - Polystyrene	59
3.10.1. PROPIEDADES DEL PS	60
FICHA TÉCNICA DEL <u>P.S.</u> UTILIZADO:	60
3.11. <u>NEUMÁTICO FUERA DE USO TRITURADO</u> (N.F.U.)–Ground Tyre Rubber (G.T.R.)...61	
3.11.1. CARACTERÍSTICAS DEL G.T.R. UTILIZADO:.....	61
FICHA TÉCNICA DEL G.T.R. UTILIZADO:	61
BIBLIOGRAFÍA	62
Capítulo 4	63
ENSAYOS Y PRUEBAS A REALIZAR. EXPERIMENTACIÓN.....	63
4.1. FASES DE EXPERIMENTACIÓN.....	64
4.1.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS DE MATERIALES COMPUESTOS.....	64
4.2. EL ENSAYO D.E.A. - Dynamic Electric Analysis.....	68
4.2.1. MATERIALES Y MÉTODOS	69
4.2.2. PROPIEDADES DIELECTRICAS A OBTENER.....	72
4.3. ENSAYO TENSIÓN-DEFORMACIÓN	74
4.3.1. PROBETA UTILIZADA.....	74
4.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS A OBTENER	75
4.3.3. MÉTODO OPERATIVO	75
4.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO, S.E.M. (Scanning Electron Microscopy) 78	
4.4.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	79
4.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	80
4.5.1. MÉTODO OPERATIVO	81
4.6. PLAN DE TRABAJO.....	83
4.6.1. RESUMEN DEL PLAN DE TRABAJO	85
4.6.2. CRONOGRAMA DE TRABAJO.....	86
4.7. EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.....	88
BIBLIOGRAFÍA	90
Capítulo 5 . PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS	91
5. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS:.....	92

<u>5.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS HDPE+GTR</u>	92
5.1.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA HDPE + GTR	92
5.1.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DEL HDPE + GTR.....	93
5.1.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	93
5.1.2.2. RESISTIVIDAD.....	94
5.1.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	95
5.1.2.4. TANGENTE DE DELTA	96
5.1.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	97
5.1.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND HDPE	98
5.1.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS HDPE	99
5.1.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	100
5.1.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS HDPE+GTR.....	101
5.1.5. CONCLUSIONES	102
REFERENCIAS	104
<u>5.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS EVA+GTR</u>	105
5.2.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA EVA + GTR.....	105
5.2.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS EVA + GTR.....	106
5.2.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	106
5.2.2.2. RESISTIVIDAD.....	107
5.2.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	107
5.2.2.4. TANGENTE DE DELTA	109
5.2.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	109
5.2.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND EVA.....	111
5.2.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS EVA	112
5.2.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	113
5.2.4. CARATERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS EVA+GTR	114
5.2.5. CONCLUSIONES	115
REFERENCIAS	116
<u>5.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PP+GTR</u>	118
5.3.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PP + GTR.....	118
5.3.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PP + GTR.....	119
5.3.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	119
5.3.2.2. RESISTIVIDAD.....	120
5.3.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	120
5.3.2.4. TANGENTE DE DELTA	122
5.3.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	122
5.3.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PP	124
5.3.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS PP	125
5.3.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	125
5.3.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PP+GTR	127
5.3.5. CONCLUSIONES	128
REFERENCIAS	129
<u>5.4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PVC+GTR</u>	131
5.4.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PVC+GTR.....	131
5.4.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PVC+GTR.....	131
5.4.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	131
5.4.2.2. RESISTIVIDAD.....	133
5.4.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	133

5.4.2.4. TANGENTE DE DELTA	137
5.4.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	137
5.4.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PVC.....	139
5.4.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS PVC.....	140
5.4.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	142
5.4.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PVC+GTR	143
5.4.5. CONCLUSIONES	145
REFERENCIAS	146
5.5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PA+GTR.....	147
5.5.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PA+GTR.....	147
5.5.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PA + GTR.....	148
5.5.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	148
5.5.2.2. RESISTIVIDAD.....	149
5.5.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	150
5.5.2.4. TANGENTE DE DELTA	151
5.5.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	151
5.5.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PA.....	153
5.5.2.7. MÓDULO DE ARRENIUS PA	154
5.5.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	154
5.5.4. CARATERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PA+GTR	156
5.5.5. CONCLUSIONES	158
REFERENCIAS	159
5.6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS ABS+GTR.....	160
5.6.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA ABS+GTR.....	160
5.6.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS ABS + GTR.....	161
5.6.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	161
5.6.2.2. RESISTIVIDAD.....	162
5.6.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	163
5.6.2.4. TANGENTE DE DELTA	164
5.6.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	164
5.6.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND ABS.....	166
5.6.2.7. GRÁFICOS DE ARRENIUS ABS	166
5.6.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	167
5.6.4. CARATERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ABS+GTR	168
5.6.5. CONCLUSIONES	170
REFERENCIAS	171
5.7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PS+GTR.....	172
5.7.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PS + GTR.....	172
5.7.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PS + GTR.....	173
5.7.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	173
5.7.2.2. RESISTIVIDAD.....	174
5.7.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	175
5.7.2.4. TANGENTE DE DELTA	176
5.7.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO.....	176
5.7.2.5. DIAGRAMA DE ARGAND PS	178
5.7.2.6. GRÁFICO ARRENIUS PS	179
5.7.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.....	179
5.7.4. CARATERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PS+GTR	180

ÍNDICE

5.7.5. CONCLUSIONES	182
REFERENCIAS	183
<u>5.8. MEZCLAS POLIMÉRICAS FALLIDAS.</u>	184
<u>5.8.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS LLDPE+GTR.</u>	184
5.8.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DEL LLDPE+GTR.....	184
5.8.2.1. CONDUCTIVIDAD.....	184
5.8.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA	185
5.8.2.4. MÓDULO ELÉCTRICO (M'').....	187
5.9. ANÁLISIS TÉRMICO DE LAS PARTÍCULAS DE G.T.R. UTILIZADAS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	188
Capítulo 6 . COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS ANALIZADAS PARA LOS COMPUESTOS REALIZADOS.....	191
6.1. COMPARATIVA DE MORFOLOGÍA INTERNA MEDIANTE S.E.M.....	192
6.2. COMPARATIVA DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS	199
6.2.1. COMPARATIVA DE CONDUCTIVIDADES, 30°C.....	199
6.2.2. COMPARATIVA DE CONDUCTIVIDADES, 120°C.....	201
6.2.3. COMPARATIVA DE RESISTIVIDADES, 30°C.....	203
6.2.4. COMPARATIVA DE RESISTIVIDADES, 120°C.....	205
6.2.5. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD IMAGINARIA ϵ'' A 30°C	206
6.2.6. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD REAL ϵ' A 30°C.....	208
6.2.7. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD IMAGINARIA ϵ'' A 50 Hz	210
6.2.7. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD REAL ϵ' A 50 Hz.....	212
6.2.8. COMPARATIVA TANGENTE DE DELTA A 30°C	214
6.2.9. COMPARATIVA TANGENTE DE DELTA A 50 Hz	216
6.2.10. GRÁFICOS COMPARATIVOS DE DIAGRAMA DE ARGAND	218
6.2.11. COMPARATIVA MÓDULO ARRHENIUS (E_a , T_o).....	219
6.3. COMPARATIVA MECÁNICA.....	221
6.4. COMPARATIVA TÉRMICA DE LOS 7 POLÍMEROS ANALIZADOS.....	225
6.5. COMPARATIVA TÉRMICA DE LOS 6 POLÍMEROS ANALIZADOS MENOS LA POLIAMIDA (PA)	227
6.7. TABLAS DE DATOS	229
6.7.1. TABLAS DE RESULTADOS DE ENSAYOS MECÁNICOS.....	229
6.7.2. TABLAS DE RESULTADOS DE ENSAYOS DIELECTRICOS:.....	232
6.7.3. RESUMEN DE DATOS TÉRMICOS	247
6.7.4. TABLA RESUMEN DE RESULTADOS	248
<u>6.6. CONCLUSIONES FINALES</u>	249
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	250
INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA	250
INFLUENCIA DEL GTR	251
REFERENCIAS	253
Capítulo 7 . DESARROLLO DE APLICACIONES INDUSTRIALES.....	254
7.1. TABLAS RESUMEN DE APLICACIONES ANALIZADAS:	256
BIBLIOGRAFÍA	259
Capítulo 8 . ANÁLISIS DE BENEFICIOS DE LAS APLICACIONES	261
8.1. EL MERCADO DE CO ₂	262
8.2. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: CUBIERTAS PARA CABLES ELÉCTRICOS..	262
8.2.1. AHORRO EN LA INDUSTRIA DEL CABLE EN CUBIERTAS PARA CABLES ELÉCTRICOS POR APLICACIÓN DE GTR. (AÑO 2010).....	264

ÍNDICE

8.2.2. AHORRO POR EL RECICLAJE Y ALMACENAJE DE GTR PARA CUBIERTAS DE CABLES ELÉCTRICOS	265
8.3. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN POR RELLENOS DE CABLES.....	266
8.4. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN PARA CALZADO DE SEGURIDAD	266
8.5. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: EMPALMES, CANALIZACIONES PARA CABLES ELÉCTRICOS y ESPACIADORES PARA LÍNEAS ELÉCTRICAS	267
8.6. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: CONDENSADORES	267
8.7. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: AISLAMIENTO PARA PASTORES Y CERCAS ELÉCTRICAS (B.T.)	268
8.8. RESUMEN DE DATOS DE AHORRO EN EL MERCADO ESPAÑOL Y MUNDIAL.....	269
8.9. CONCLUSIONES SOBRE LA APLICACIÓN	270
8.10. PROPUESTA DE NUEVAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	271
8.10.1. ENSAYO POR CÁMARA DE ENVEJECIMIENTO	271
8.10.2. OTROS POSIBLES MATERIALES COMPATIBLES.	272
8.10.3. ENVEJECIMIENTO QUÍMICO DE MUESTRAS CON ÁCIDOS Y ACEITES	273
8.10.4. PROCESOS DE FABRICACIÓN	273
8.10.5. ENSAYOS MECÁNICOS ALTERNATIVOS.	273
8.10.6. T.G.A. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	273
8.10.7. ANÁLISIS DE PROPAGACIÓN DE LA LLAMA.....	274
8.10.8. PROCESO DE DESVULCANIZADO DEL CAUCHO	274
BIBLIOGRAFÍA	275
ANEXO I: LEGISLACIÓN APLICABLE A LOS GTR.....	276
ANEXO II: GESTORES DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (CATALUÑA)	279
ANEXO III: GRUPOS DE INVESTIGACIÓN.....	280
ANEXO IV: NORMATIVA PARA ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	281
ANEXO V. NORMATIVA PARA CABLES ELÉCTRICOS	282
ANEXO VI. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS MÁS COMUNES.....	285
ANEXO VII. FUNCIONAMIENTO DEL MERCADO DE CO ₂	287
ANEXO VIII. DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS	291
COMPOSITE MEZCLA PVC + GTR:.....	291
COMPOSITE MEZCLA HDPE + GTR:	292
COMPOSITE MEZCLA EVA + GTR:.....	293
COMPOSITE MEZCLA PP + GTR:.....	294
COMPOSITE MEZCLA PA + GTR:.....	295
COMPOSITE MEZCLA ABS + GTR:.....	296
COMPOSITE MEZCLA PS + GTR:.....	297
ANEXO IX. PATENTES.....	298
ANEXO X. TESIS DOCTORALES	308
TESIS DOCTORALES PUBLICADAS RELACIONADAS.....	313
ANEXO XI. ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS DERIVADAS DE LA INVESTIGACIÓN	314

Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

La masiva fabricación de neumáticos y la dificultad para eliminar los stocks de neumáticos abandonados o almacenarlos constituye un grave problema medioambiental. En la actualidad, se utilizan diversos métodos para el reciclaje de neumáticos, como la trituración mecánica, en la cual se separa el caucho vulcanizado del acero y las fibras, utilizando este caucho en numerosas aplicaciones como pavimentos, aislantes, calzados, etc.

La gran cantidad de neumáticos y la dificultad para su eliminación genera un problema medioambiental. Hoy hay diferentes métodos para el reciclaje de neumáticos, entre los que hay que destacar la trituración mecánica, donde se separa el caucho del acero y las fibras.

El reciclaje de los neumáticos gastados es un gran reto hoy en día y es necesario por razones medioambientales y económicas.

Se han realizado esfuerzos considerables dedicados a encontrar nuevos campos de aplicación para los neumáticos de desecho. El uso de neumáticos de desecho finamente molido (GTR) como un relleno en diferentes compuestos poliméricos ha sido el alcance de la presente investigación. La presencia del GTR en los efectos de matriz del polímero compuesto, entre otros, tanto en las propiedades dieléctricas y mecánicas.

Las diferentes directivas europeas aprobadas en la actualidad dan prioridad básicamente, a la minimización, reutilización y reciclaje en primer lugar, después se apuesta por la valorización energética y, ya en último lugar, se admite, como ultima solución a los residuos generados, el almacenamiento en vertederos controlados de residuos.

Así pues, los neumáticos fuera de uso pueden tener distintos destinos (deposición en vertederos o incineración en cementera o, la más interesante, reutilización y reciclaje), del estudio de la legislación europea se deduce que es preferible la vía del reciclaje y valorización de los GTR, respecto las otras dos (incineración o vertedero).

El negro de humo es un componente importante en los neumáticos en porcentajes de hasta un 30%, que se utiliza para mejorar el comportamiento abrasivo de estos. A causa de la gran cantidad de neumáticos fuera de uso que se generan anualmente en todo el planeta, el reciclaje de los mismos es un reto que día a día muchos investigadores están abordando.

Con el presente estudio se pretende dar una segunda salida a los neumáticos fuera de uso (GTR), demostrándose su utilidad como dieléctricos. Para ello, se ha combinado GTR con 10 matrices poliméricas diferentes, obteniendo un material compuesto de matriz polimérica y reforzado con GTR.

Para determinar el comportamiento de este material compuesto, se presentan los ensayos dieléctricos y mecánicos realizados para las diversas mezclas poliméricas con GTR (en concentraciones del 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR), en un rango de temperaturas que varía desde los 30 °C hasta los 120°C, y con unas frecuencias desde $1 \cdot 10^{-2}$ Hz, hasta $3 \cdot 10^6$ Hz. Los ensayos dieléctricos han permitido el análisis de la permitividad, la resistividad, el factor de pérdidas dieléctricas (norma ASTM D-150) y los módulos de relajación (Arrhenius), mientras que mediante los ensayos mecánicos se han calculado el Módulo de Young, Tensión a la tracción, deformación a la tracción y la energía a la rotura, mediante los ensayos térmicos que permiten obtener Tg y Tm, y las transiciones de temperatura y finalmente, mediante fotografías de gran resolución, utilizando microscopía electrónica a 180 aumentos. Se observa que la evolución de estos parámetros en función de la frecuencia y la temperatura

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es la de investigar el comportamiento dieléctrico (conductividad, permitividad, módulo eléctrico, ...) de diferentes materiales compuestos obtenidos

mediante la mezcla de diferentes polímeros con diferentes porcentajes de GTR (hasta un 70%), para ver su respuesta en función de la cantidad de GTR y su posible viabilidad para ser utilizados en aplicaciones concretas en el ámbito eléctrico.

El doble objetivo de esta Tesis doctoral se enmarca en la caracterización y estudio de las propiedades físicas de los materiales compuestos y del aprovechamiento de alguno de estos compuestos para la industria eléctrica, ya sea como semiconductor, cubiertas, canalizaciones, aislamiento y rellenos en el mundo de los cables y de los aislantes en general con la finalidad de dar salida a materiales reutilizables provenientes de neumáticos fuera de uso y dar una nueva aplicación que sea interesante para la industria, dando a la vez una solución al grave problema del reciclaje de este tipo de materiales.

Finalmente, se analiza la valorización para aplicaciones con GTR, concretamente aplicaciones dieléctricas (cubiertas, semiconductores y aislantes).

Para esto se caracterizará o definirá el material desde diferentes puntos de vista:

Análisis de características funcionales (ELÉCTRICO):

- **Dieléctrico**

Análisis de características generales (TÉRMICO - MECÁNICA – MICROESTRUCTURA):

- **Mecánico**

- **Microestructura**

- **Térmico**

En definitiva los hitos principales de la tesis doctoral son:

-Estudiar los materiales y sus características principales.

-Obtener los conocimientos necesarios para elaborar las diferentes mezclas a estudiar y realizar los ensayos mecánicos, eléctricos y térmicos. Tanto del instrumental como del método científico a seguir.

-Interpretar los resultados obtenidos de los ensayos y caracterizar los materiales en función de los resultados.

-Obtener uno o más materiales que puedan ser útiles para algunas aplicaciones de tipo eléctrico.

- Realizar una investigación aplicada en temas eléctricos y ambientales.

1.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

La línea de investigación a seguir en la presente tesis doctoral, sin duda, viene determinada por los resultados iniciales obtenidos en la caracterización, también se estudian posibles aplicaciones para las que se pueda utilizar el material resultante. En función de los resultados obtenidos en la caracterización, se debe proseguir con dos líneas de investigación diferenciadas. Si se obtienen resultados positivos de caracterización del compósito, serían las siguientes:

- El estudio de las posibles aplicaciones para las cuales el material obtenido en esta tesis cumpla las especificaciones técnicas características.
- Estudios de viabilidad económica de la aplicación definitiva.
- Estudios de los mejores sistemas de procesado para la obtención de productos fabricados con el nuevo material obtenido

Si la aplicación del nuevo material obtenido no fuera viable, se podrían abrir otras vías como:

- Estudios de compatibilidad con otras matrices poliméricas, como podrían ser el PCP, CPE o demás matrices poliméricas interesantes, para ver posibles mejoras de ciertas propiedades de aplicabilidad industrial.
- Tratamientos químicos, mecánicos o de cualquier otro tipo, a realizar sobre los materiales para mejorar las propiedades obtenidas.
- Otro tipo de pruebas de caracterización que pueden ser interesantes para otras aplicaciones industriales como podrían ser acústicas o térmicas (como aislamiento), por ejemplo.

1.3. MOTIVACIONES

Los motivos que me han llevado a realizar la presente tesis doctoral, son por el interés que ha despertado en mí el estudio de nuevos materiales de aplicabilidad industrial, las mejoras en las técnicas de caracterización de propiedades físicas de todo tipo y el interés en el área del medio ambiente y reciclaje de residuos.

La razón por la que este tema me interesó es que el reciclaje de los neumáticos es uno de los problemas de primer orden para el medio ambiente. En efecto, en el pasado la descarga y almacenamiento era frecuente pero está prohibida desde el 16 de julio 2006 por una directiva europea. Haciendo frente a la cantidad cada vez mayor de los stocks de neumáticos, la directiva 1999/31/CE tiene por objeto prevenir o reducir los efectos ambientales negativos del vertido de residuos, y en particular, en lo que respecta a las aguas de superficie, las aguas subterráneas, el sol, el aire y la salud humana.

En general, el caucho natural está reforzado con negro de humo, acero y aditivos (a veces tóxicos) para que sea más rígido, estable a los ultravioletas y resistente a la sal que sirve para quitar la nieve de las carreteras. Por esto, los neumáticos viejos pueden ser fuente de incendios tóxicos y de mosquitos que pueden transportar enfermedades. Quemar los neumáticos también produce fuerte contaminación. Existen diferentes tipos de reciclaje, así los neumáticos fuera de uso pueden servir para hacer paredes aislantes, pistas de tenis, vías de tren o parques para niños pequeños.

Pero la manera de reciclaje más utilizado es el recauchutado, que es el proceso de retirado de la banda de rodadura gastada y aplicación de una nueva. El recauchutado resulta económico para grandes neumáticos, ya que su precio es muy bajo, pero el recauchutado no puede reciclar todos los neumáticos. Por ello, este trabajo tiene por objeto encontrar nuevas utilidades para el GTR, reforzando otros materiales de base.

Otro objetivo importante es la realización de una tesis doctoral sobre temática medioambiental que pueda tener un carácter innovador y que pueda servir para futuras investigaciones aplicadas sobre temas de valorización de residuos.

Una área de la ingeniería que me ha resultado interesante ha sido la de la Física e Ingeniería Nuclear, que ayudado por la máquina de espectroscopía dieléctrica, permite caracterizar una serie de valores físicos dieléctricos sobre casi cualquier compuesto. Esta posibilidad nos abre un amplísimo abanico de posibilidades de nuevos avances en diversas áreas de la ingeniería.

Además, el interés personal en la investigación, que siempre me ha llamado mucho la atención con todo lo relacionado con los avances que se producen en la ciencia y la técnica día a día. Todo ello ha llevado a despertar mi interés en estudios del área que actualmente presento.

1.4. ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Aquí el polvo de GTR sirve para hacer materiales compuestos. En ciencia de materiales, reciben el nombre de materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades:

- Están formados por 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente;
- Presenten varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una intercara;

Aunque hay una gran variedad de materiales compuestos, se pueden distinguir las siguientes partes:

-Agente reforzante: es una fase de carácter discreto y su geometría es fundamental la hora de definir las propiedades mecánicas del material, que para la presente investigación será el GTR.

-Matriz: tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. Transmite los esfuerzos al agente reforzando. También lo protege y da cohesión al material.

El alcance de la primera parte de la presente Tesis trata la caracterización dieléctrica, térmica, mecánica y morfológica, mediante normativa vigente, de matrices de polímeros: HDPE, PP, EVA, PVC, PA, ABS y PS, además de EPDM, LLDPE y PET con mezclas en porcentajes crecientes (hasta el 70%) de polvo de GTR.

El **EPR** trabaja a altas temperaturas de procesado, que pueden destruir el neumático que se intenta añadir. El **XLPE** se trata de un material reticulado que daría muchos problemas para la mezcla con GTR. Apenas ahora se está estudiando cómo mezclar XLPE reticulado reciclado para añadirlo en mezclas del mismo material. Ya que el proceso de reticulación no admite ningún tipo de heterogeneidad en el material. Y además la alta temperatura del proceso puede destruir el neumático que se quiere añadir

En la segunda parte de la Tesis doctoral se trabajará en la investigación de la normativa vigente IEC (Internacional) y UNE (Española) para dar una aplicación a la industria eléctrica concreta a los materiales investigados y definir exactamente la normativa a la que responderá el o los materiales escogidos. Como resultado final se definen los materiales que presentan mejores características.

El alcance de la segunda parte de la tesis, pasa por comparar los valores de los estándares para las aplicaciones mencionadas en la introducción con los valores de la caracterización y extraer conclusiones sobre requerimientos técnicos. Así como hacer valoraciones económicas y medioambientales de los beneficios que pueden aportar dichas aplicaciones.

Algunas de las posibles aplicaciones que se analizan serán las de cubiertas exteriores (estas mezclas pueden dar una buena resistencia mecánica y buena resistencia a los rayos ultravioletas), relleno interior en cables, aislamientos y recubrimiento semiconductor para diferentes tipos de cables (que se utiliza para a igualar el campo eléctrico en un cable) y canalizaciones eléctricas, tanto para aplicaciones especiales, en la industria, como usos domésticos y aplicaciones eléctricas en general.

Se puede incluir también el uso de estos materiales para cables submarinos, cables de distribución para la industria petrolífera, industria química en ambientes muy agresivos y cables de distribución para baja tensión y canalizaciones eléctricas.

1.5. ESTADO DEL ARTE

El GTR constituye aquí el agente reforzante. De esta manera, el GTR no serviría en las aplicaciones de elevados requerimientos que ya tienen los polímeros. Por ejemplo, el Polietileno tiene muchas aplicaciones a alta frecuencia, en los cables de radar o como aislante en los cables telefónicos o submarinos. El PVC es el plástico, más utilizado para instalaciones interiores.

La mayoría de materiales poliméricos presentan muy buenas propiedades como materiales aislantes, con valores de conductividad por debajo de $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Se sabe que con la incorporación de aditivos

conductores como grafito, negro de humo, óxidos metálicos, etc... mejora significativamente la conductividad. De entre todos, el negro de humo es el que más se utiliza por su bajo coste y por su fácil manipulación.

Se están invirtiendo muchos esfuerzos para encontrar nuevos campos de aplicación que puedan absorber esta cantidad tan grande de GTR que se generan año tras año. El uso de estos GTR como refuerzos en materiales compuestos ha sido ampliamente estudiado en muchos trabajos [1-5]. La presencia de estos en materiales compuestos de matriz polimérica modifica tanto el comportamiento dieléctrico, mecánico como térmico.

Para mejorar el comportamiento dieléctrico es necesario dispersar, dentro de la matriz polimérica, materiales con alta capacidad dieléctrica como son el titanato de bario [6-7], o el titanato zirconiato de plomo [8]. Sin duda el negro de humo es el aditivo más común y fácil de manipular, Markov et al [9] han observado que la presencia de negro de humo y fibra de vidrio, como refuerzo en materiales compuestos, incrementa tanto las propiedades mecánicas como el comportamiento eléctrico.

Otros trabajos como Nasko et al [10] y León C. [11], han estudiado el comportamiento dieléctrico entre diferentes termoplásticos y los GTR. Los materiales compuestos son heterogéneos y sus propiedades dependen de la cantidad, el tamaño y la forma del refuerzo, así como de otros factores como son la preparación de los mismos, así como la compatibilidad. Saad et al. [12] e Ishida et al. [13] han estudiado diferentes muestras de PVC con diferentes composiciones y proporciones variables de aditivos como el negro de carbón (CB). Los estudios eléctricos muestran que la composición de PVC con CB produce una muestra con una conductividad eléctrica muy superior a otros aditivos, obteniéndose un semiconductor de PVC plastificado con buenas propiedades mecánicas.

Tsangaris et al. [14-16] ha estudiado el módulo eléctrico que relaciona el proceso de relajación dieléctrica, la polarización de la interfase o efecto Maxwell-Wagner-Sillars. El módulo eléctrico, que se ha propuesto para la descripción de los sistemas con conductividad iónica y los procesos relacionados con la relajación, presenta ventajas en comparación con el clásico planteamiento de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica.

En compuestos poliméricos los fenómenos de relajación en la región de baja frecuencia son atribuidos a la heterogeneidad de los sistemas. La investigación de estos procesos eléctricos se realiza a través del módulo eléctrico. El modelo de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole y ecuaciones Havriliak-Negami para la relajación dieléctrica se expresan en forma de módulo eléctrico. La correlación entre la experimentación, los datos y las diversas expresiones producidas, muestran que la polarización de la interfase en los sistemas estudiados está, mejor descrita por el enfoque Davidson-Cole y en sistemas con la mayor heterogeneidad se debe utilizar el enfoque de Havriliak-Negami.

Otras investigaciones [17-20] estudiaron las propiedades dieléctricas de los polímeros, en función de la frecuencia y la temperatura. La atención se centró en la baja frecuencia de las propiedades dieléctricas y se estudiaron muestras con diferentes pesos moleculares. A continuación se observaron dos procesos de retraso dipolar, uno a causa de un movimiento local en la cadena polimérica y el otro debido a la transición vítrea.

A bajas frecuencias se observa el mecanismo de polarización de carga para altas temperaturas. El efecto es más pronunciado en muestras de más masa. Los efectos detectados de inclusiones de aire en matrices de compuestos poliméricos pueden ser descritos por la teoría de Maxwell-Wagner.

La polarización interfacial, llamada Maxwell-Wagner-Carreu o Maxwell-Wagner-Sillar (MWS), se observa en los sistemas heterogéneos, compuestos de dos o más fases. Resultado de la investigación de las conductividades y las permitividades en los compuestos analizados, se produce, en la interfase, la acumulación de cargas en el espacio macroscópico. Una aproximación teórica al tema en términos de teoría dieléctrica conduce a una relajación de tipo Debye.

Luo et al [21] estudió compuestos de polímeros conductivos, con polímeros semi-cristalinos, éste estudió la resistencia y el comportamiento de PTC (positive temperature coefficient) del polietileno de alta densidad (HDPE), con diferentes negros de carbono.

Las ecuaciones de dispersión adecuadas para describir fenómenos dieléctricos fueron dadas por Von Hippel, Van Beck, Boettcher y Bordewijk [22-23]. En los polímeros y materiales compuestos de polímeros, la polarización de la interfase está casi siempre presente, porque los aditivos o impurezas hacen de estos, sistemas heterogéneos.

En general, en los sistemas con un componente conductor, la interfase de relajación, de conductividad y permitividad del dieléctrico, pueden ser tanto en las altas como en las bajas frecuencias. Para superar esta dificultad en el estudio de la polarización de la interfase, se utiliza el módulo eléctrico, utilizado para la investigación fenómenos de relajación dieléctrica en conductores iónicos. También ha sido utilizado en los polímeros para estudiar su comportamiento de relajación de la conductividad [24].

El estudio dieléctrico y de propiedades fisicoquímicas de un material compuesto polimérico preparado para la incorporación de partículas de negro de carbón en una matriz de polímero ha sido realizado también en diferentes trabajos [25-26]. Mediante diferentes tipos de negros de carbono, con estructuras muy diferentes de los agregados, se obtienen datos experimentales sobre la permitividad de estos compuestos en función de la frecuencia.

Gracias a una técnica de medida utilizando un analizador de impedancias, capaz de medir la permitividad compleja y valores de permeabilidad de las muestras en el rango de frecuencias 10^8 - 10^{10} Hz, se observa que la parte real de la permitividad, depende de la concentración de negro de carbón, y del rango de frecuencia de investigación.

Scarpa et al [27] informa de los resultados del comportamiento dieléctrico de polietileno con negro de humo, envejecidas por UV radiada en un período prolongado de tiempo, en el rango de frecuencias 10^5 - 10^6 Hz.

La conductividad eléctrica tiene un comportamiento similar para gran variedad de materiales desordenados, como estudió Ramos et al [28]. Para semiconductores, sólidos amorfos y vítreos, cerámicas y polímeros muestran un pico en la curva real de la conductividad, σ' (S) vs. F. Uno en las frecuencias bajas y otro en los valores más altos de frecuencias. Para valores de frecuencia intermedia la conductividad aumenta obedeciendo a la relación σ' (f). Las medidas de la conductividad eléctrica a diferentes temperaturas, se llevaron a cabo con el LDPE con diferentes concentraciones de negro de humo. Se estudió como la dispersión de la molécula de negro de humo contribuye en la conducción eléctrica. Tanto en la σ real como en la σ imaginaria.

Por lo que se observa, el tema ya está siendo investigado desde finales de los años 90 en diversas partes del mundo, pero siempre de forma bastante particular y específica para casos concretos y muy específicos. Creo que con esta Tesis doctoral puedo aportar al conocimiento un estudio extenso y profuso sobre el tema dando conclusiones sobre comportamiento eléctrico que puedan ser adoptadas y que puedan explicar la mayoría de sistemas que se puedan estudiar para aditivos con GTR, además se realizará una amplia caracterización y análisis de diferentes propiedades físicas, mecánicas y térmicas con diferentes materiales y con proporciones de aditivos de GTR variables. Finalmente, se estudia la adopción de los compuestos más aptos para la industria eléctrica.

REFERENCIAS

- 1 .- Colom, X. Carrillo, F. Cañavate. J. Composites part A-applied science and manufacturing 38 (1) 44 (2007)
- 2 .- Debapriya De, Debasish De, Singharoy G. M. Polymer Engineering and Science 47, 1091 (2007)

- 3 .- Colom, X. Cañavate, J. Carrillo, F. Suñol, JJ. Journal of Applied Polymer Science 112 (4) 1882 (2009)
- 4 .- Fuhrmann I., Karger-Kocsis J. Journal of Applied Polymer Science 89 1622 (2003)
- 5 .- Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velasco, JI; Pagès, P.; Mujal, R.; Nogués, F. European Polymer Journal 42 2369-2378 (2006)
- 6.-Sekar R, Tripathi A.K. Pillain PKC Materials Science and Engineering B 5, 33 (1989)
- 7 .- Chanmal C.V Jog J.P. EXPRESS Polymer Letters, 2 (4) 294 (2008)
- 8 .- Qijia He; Aimin Zhang Journal Material Science 43,820 (2008)
- 9 .- Markov A, Fiedler B, Schulte K, Composite Part A 37, 1390 (2006)
- 10 .- Nasko, A.K. Khastgir, D. Bhowmick A.K. De S.K. Journal of Applied Polymer Science 84,993 (2002)
- 11 .- León C., Lucía M.L., Santamaría J. Physics Review B, 55 (2) 882 (1997)
- 12 .- Saad, ALG; Aziz, HA; Dimitry, OIH Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004)
- 13 .- Ishida, Y. Kollo Z., 168, 29 (1960).
- 14.-Tsangaris, G.M. Psarras G.C. Journal of Material Science 34, 2151 (1999)
- 15 .- Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Koulombi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998)
- 16 .- Tsangaris G.M. Koulombi N, Kyvelidis, S. Material Chemical Physics 44, 245 (1996)
- 17 .- Ramajo, L. Reboredo, M.M. Castro, MS, Revista Matèria, 10 (4), 556 (2005)
- 18 .- Psarras GC, Manolakaki E., Tsangaris GM; Composites A, 33, 375 (2002).
- 19 .- Saad, ALG; Hassan, AM; Youssif, MA; Ahmed MGM; Compositions; Journal of Applied Polymer Science, 65 (1) 27 (1997)
- 20 .- Steeman, PAM; Gondard, C.; Scherrenberg, RL Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 32 (1) 119.
- 21 -Luo, S.; Wong, C.P. Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2000. Proceedings. International Symposium on 6-8 March 2000 Page(s):343 – 348
- 22.- Arthur R. von HIPPEL, *les dielectriques et leurs applications*, édition Dunod, Paris, 1961;
- 23.- Hippel A. R., *Dielèctrics i Ones*, N. Y.: John Willey & Sons, 1954. Volkov A. A., Prokhorov A. S., "Broadband Dielectric Spectroscopy of Solids", Radiophysics and Quantum Electronics, 2003, vol. 46, Issue 8, p. 657-665.
- 24.- M Albella Martin, y J.M Martínez Duart, física de dieléctricos, aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos, boxareu editores, 1984;
- 25.- Boulic, F.; Brosseau, C.; Quefellec, P.; Le Mest, Y.; Loaec, J.; Beroual, A.; Properties and Applications of Dielectric Materials, Proceedings of the 5th International Conference on Page(s):66 - 69 vol.1
- 26.- Brosseau, C.; Bourbigot, C.; Beroual, A.; Queffelec, P.; Le Mest, Y.; Loaec, J.; Electrical Insulation, 1996., Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Page(s):850 - 853 vol.2
- 27.- Scarpa, P.C.N. Das-Gupta, D.K. Electrical Insulation, 1998. Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium on LAC-COPEL/UFPR, Curitiba, Brazil; On page(s): 149 - 152 vol.1
- 28.- Ramos, R.J. Bianchi, R.F. Faria, R.M. Electrets, 1999. ISE 10. Proceedings. 10th International Symposium on 525 - 528

Capítulo 2 . FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Se debe conocer la problemática ambiental que rodea los neumáticos para valorar el problema en su magnitud real. Actualmente el problema medioambiental que ocasionan los residuos de todo tipo, es reconocido por todo el mundo. La gran cantidad de neumáticos que se fabrican actualmente y las dificultades para reutilizarlos una vez usados, constituye uno de los problemas medioambientales más graves de los últimos años en todo el mundo.

MARCO LEGAL

Mediante el R. D. 1619/2005, fabricantes e importadores que introducen neumáticos por primera vez en el mercado español de reemplazo, a los cuales denomina productores, son responsables de prevenir, reducir, reciclar y valorizar los residuos que generen cada año.

La Ley 10/98 de Residuos, estableció la necesidad de elaborar planes específicos de diferentes tipos de residuos, como resultado de la integración de los diferentes planes autonómicos. Fruto de este mandato, en octubre de 2001 se publicó el I Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso (PNGTR) en el que se establecieron una serie de objetivos ecológicos de complejo cumplimiento en un contexto de libre mercado en su gestión. Esta Ley, establece también el principio de «quién contamina paga», haciendo recaer sobre el bien mismo, en el momento de su puesta en el mercado, los costes de la gestión adecuada de los residuos que genera dicho bien en la etapa de post-consumo.

El Real Decreto 1619/2005 de 30 de diciembre, sobre gestión de neumáticos fuera de uso, se debe a la aplicación de los preceptos y principios de la Ley 10/98 aplicados de forma directa a un bien de consumo generalizado en toda España. La novedad de este Real Decreto es la responsabilidad del productor de neumáticos (fabricante, importador o adquirente intracomunitario) con el residuo del mismo después de su uso, una vez agotada la posibilidad de prolongar su vida útil mediante su reutilización. Explicita, que esta responsabilidad debe ejercerse siguiendo el principio de jerarquía de gestión que prioriza el reciclado frente a la valorización energética y a ambas sobre el vertido.

2.1.1. OBJETIVOS ECOLÓGICOS

Se pretende la recuperación y valorización del 100% de neumáticos fuera de uso troceados incluidos los que ya están almacenados en los vertederos o depósitos existentes. La normativa incluye la prohibición de la eliminación (vertido o incineración sin recuperación energética), de estos neumáticos enteros y los troceados a partir de julio de 2006, así como la reducción en un 5% en peso, de los GTR generados mediante el alargamiento de la vida útil de los nuevos. Hasta el 2015 se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

Reducción de un 10% de los GTR generados mediante el alargamiento de la vida útil de los neumáticos, la mejora del uso de los neumáticos.

Reciclaje del 50% de los GTR generados, correspondiente al 40% de la cantidad total de GTR generados en su utilización como constituyentes de mezclas bituminosas para pavimentos de carreteras y el 10% restante a la utilización en otras aplicaciones industriales.

Año 2010	UE		España	
	TN GTR	%	TN GTR	%
Generación	2.796.000	100	305.718	100
Recauchutado	325.000	12	37.173	12,2
Reciclaje de material	852.000	30	42.500	13,9
Valorización energética	901.000	32	52.500	17,2
Depósito	414.000	15	153.787	50,3
Exportación -reutilización	304.000	11	19.758	6,4

Tabla 2.1- Modalidades de tratamiento de los GTR en España y la UE. Fuente: Signus Ecovalor

Aplicaciones	Granulometría del caucho utilizado	Porcentaje %
Bases elásticas en pavimentos deportivos	1,5-5 mm	13,4
Campos de hierba artificial	0,5-2 mm	60
Pavimentos multiusos	1,5-4 mm	1,3
Pavimentos de seguridad	1,5-4 mm	11,3
Aislamientos acústicos y contra el ruido de impacto	0,5-1,5 mm	3,3
Pistas de atletismo	1,5-4 mm	5
Industrias del caucho y asfaltos modificados	0,4 mm	5,7
Total		100

Tabla 2.2.- Cantidad y porcentaje de GTR reciclados, por aplicaciones. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente

2.1.2. COMPOSICIÓN DEL NEUMÁTICO

El neumático está compuesto básicamente por tres productos:

1. Caucho (natural y sintético)
2. Acero
3. Fibra textil

El caucho utilizado en la fabricación de neumáticos está formado por un grupo de polímeros (compuestos químicos de elevado peso molecular), basados en hidrocarburos:

1. Polisopreno sintético
2. Polibutadieno
3. Estireno-butadieno

Para mejorar las propiedades del caucho, se adicionan materiales:

1. Suavizantes (que aumentan la trabajabilidad del caucho antes de la vulcanización).
2. Óxido de zinc y de magnesio (activadores).
3. Antioxidantes (para aumentar la vida del caucho evitando su degradación por la acción del oxígeno y ozono).
4. Negro de humo (especie de humo negro obtenido por la combustión incompleta de gases naturales).

A continuación se muestran dos tablas con la composición y características de los diferentes tipos de neumáticos:

Caucho natural	14%
Caucho sintético	27%
Negro de humo	28%
Acero	14-15%
Fibra textil y aditivos	16-17%
Características Peso medio	8,6Kg
Volumen	0,06 m ³

Tabla 2.3. Composición y características de los neumáticos (automóviles y camionetas). Fuente: www.monografias.com

Caucho natural	27%
Caucho sintético	14%
Composición Negro de humo	28%
Acero	14-15%
Fibra textil y aditivos	16-17%

Tabla 2.4. Composición y características de los neumáticos (camiones y microbús). Fuente: www.monografias.com

Los elementos químicos que componen un neumático varían según el tipo de neumático y el país de fabricación, en la tabla siguiente se muestra una estimación de los porcentajes:

Elemento	Tanto por ciento
Carbono	70%
Hidrógeno	7%
Cloro	0,2-0,6%
Hierro	16,3%
Óxido de zinc	2%
Dióxido de silicio	5%
Cromo	97ppm
Níquel	77ppm
Plomo	90-760ppm
Cadmio	5-10ppm
Talio	0,2-0,3ppm

Tabla 2.5 .- Análisis químico del neumático. Fuente: www.monografias.com

27%	Negro de humo
3%	Caucho
22%	Acero
48%	Otros

Tabla 2.6.- Relación porcentual de los componentes del neumático

2.1.3. MÉTODOS DE REUTILIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE GTR

La gestión alternativa al depósito en vertederos que se estaba desarrollando y que a partir del 16 de julio de 2006 quedó prohibida, tiene tres alternativas:

1. Recauchutado de GTR.

2. Tratamiento de GTR destinado a su reciclaje.

Para la obtención de materias primas utilizadas en otros procesos de producción industrial.

3. Valorización de los GTR para la generación de energía.

La gestión más limpia y en la que deben centrarse los esfuerzos de las Administraciones Públicas, es el reciclaje del material.

Mediante la valorización de neumáticos fuera de uso (GTR), se obtienen los siguientes subproductos: caucho, acero y fibra textil. Del proceso de valorización de los GTR se obtendrán, aproximadamente, los siguientes porcentajes de material: *60% de caucho; 30% de acero; 10% de fibra textil.*

El producto libre de fibras textiles, dentro de la máquina de cribado se reducirá a polvo de diferentes dimensiones según la demanda del mercado. Una vez se obtiene el producto final, éste se transportará a la empaquetadora y a la zona de almacén habilitada. Después del proceso de separación del GTR salen las siguientes fracciones separadas:

Acero: supone más de un 20% en peso de los GTR.

Goma o caucho: compuesto básico presente en más de un 75% en peso en los GTR.

Fibras textiles: La parte minoritaria, poco significativa del GTR cuya función es como ligante entre las mallas de acero y el caucho.

NEGRO DE HUMO: El negro de humo es un tipo de negro de carbón y a la vez este es un material de carbón fabricado industrialmente en forma de esferas de unos 10 a 100 nm. El negro de carbón se forma por la combustión incompleta de hidrocarburos donde se forman radicales que se combinan para dar lugar a las partículas de negro de carbón. El negro de carbón es carbón prácticamente puro, con un mínimo de contenido de alquitranes y otras sustancias. Se produce por la combustión incompleta de combustibles ricos en compuestos aromáticos que se queman en recipientes planos. Poseen una amplia distribución de tamaños de partícula (hasta 100 nm).

2.1.4. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

Termólisis

El tratamiento termolítico de eliminación de residuos se basa en la descomposición de la materia orgánica por efecto térmico con bajos niveles de oxígeno.

COMBUSTIBLE	PODER CALORÍFICO (Kcal. / Kg.)
Estiércol de vaca	4054
Paja de trigo	4657
Madera seca	4793
Corteza de pino	5204
Carbón	7400
Neumático	8300
Petróleo	10409

Tabla 2.7. Poderes caloríficos de diferentes combustibles.

La principal ventaja es la reducción de costes que resulta de la utilización de esta fuente de energía. En el caso de una industria cementera, este ahorro es importante, ya que en estas industrias la energía supone un 35 - 45% del coste total.

2.2. POLÍMEROS

Un polímero es una macromolécula constituida por la unión repetida de muchas unidades pequeñas (monómeros) a través de enlaces covalentes. La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina unidad repetitiva y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina reacción de polimerización. Los polímeros, a diferencia de los materiales metálicos, la mayor parte son amorfos, aunque, en algunas ocasiones, pueden presentarse parcialmente cristalizados. Constituidos por cadenas muy largas de unidades méricas (meros). Se muestran las estructuras internas de los diferentes tipos de polímeros en función de si son Termoplásticos, Termoestables o Elastómeros.

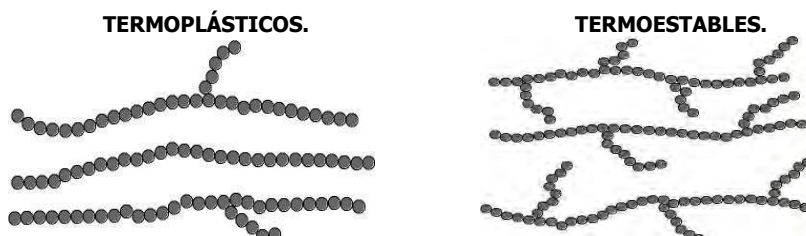
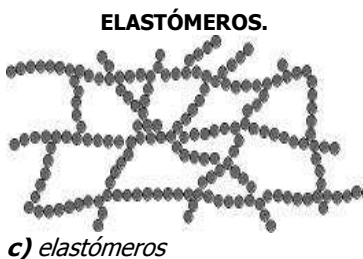


Fig. 2.1. Estructura de polímeros **a)** termoplásticos – **b)** termoestables



c) elastómeros

2.2.1. CLASIFICACIÓN POR COMPORTAMIENTO TÉRMICO

Según su comportamiento frente al calor se tiene la siguiente clasificación:

1) TERMOPLÁSTICOS: son aquellos que tras ablandarse o fundirse por efecto del calor, recuperan sus propiedades originales después de enfriarse. Son polímeros lineales y solubles en disolventes orgánicos. Son polímeros que funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados para darles

su forma definitiva, que se estabilizan al enfriarse. Este ciclo se puede repetir y permite reciclarlos. Comprenden el 90% de polímeros. Se dividen en:

a) Cristalinos: cristalizan al enfriar a una temperatura característica, la temperatura de fusión, T_f ;
b) Amorfos: no presentan estructura cristalina, la fusión es un tránsito menos brusco de líquido subenfriado (estado vítreo o duro) a líquido (estado gomoso o blando). Existe la denominada temperatura de transición vítrea, T_g , inferior a la de fusión (si el polímero es cristalino o semicristalino), por debajo de la cual el polímero no posee movilidad molecular excepto las vibraciones y pequeños desplazamientos locales de unos pocos segmentos: las cadenas no se mueven una respecto a la otra, y el polímero es rígido. Por encima de T_g existe esta movilidad, que produce principalmente dos efectos: la posibilidad de moverse unas cadenas respecto de las otras (flujo plástico al aplicar una fuerza) y el fenómeno de la elasticidad.

II) TERMOESTABLES O TERMOFIJOS: son aquellos que después del calentamiento se convierten en sólidos más rígidos que los polímeros originales. Esta característica se debe normalmente a una polimerización adicional o de entrecruzamiento. Suelen ser insolubles en disolventes orgánicos y se descomponen a altas temperaturas.

2.2.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA APLICACIÓN

Los polímeros pueden presentar unas propiedades u otras dependiendo de la temperatura.

1) Plásticos

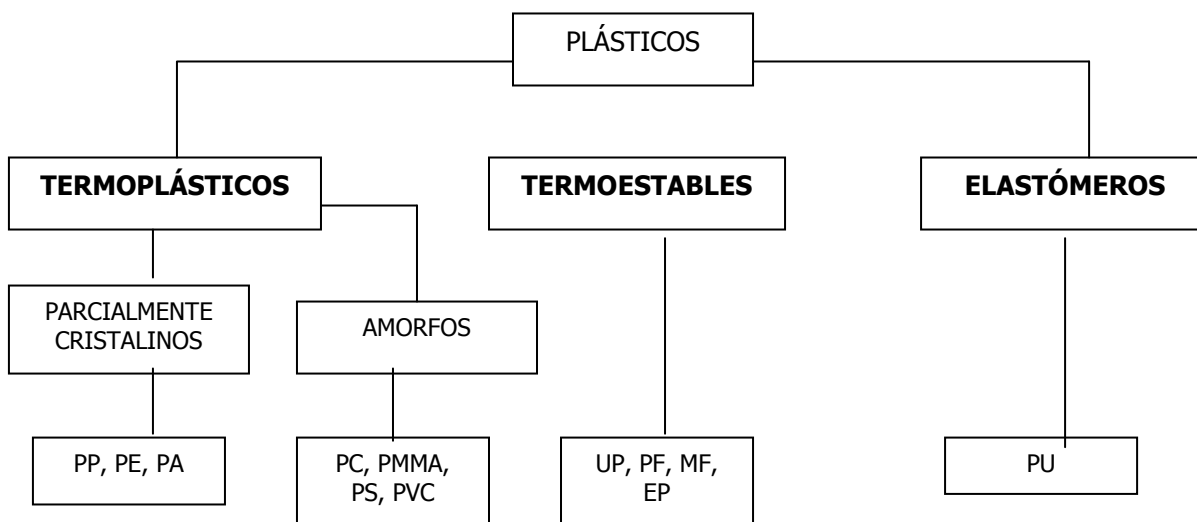
2) Fibras sintéticas o semi-sintéticas

3) ELASTÓMEROS: materiales que presentan propiedades elásticas (elastómeros), pueden sufrir grandes deformaciones, recuperando su forma original una vez cesa la causa que produjo la deformación, por ejemplo goma de caucho. Muchos polímeros pueden presentar unas propiedades u otras dependiendo de la temperatura. Así un elastómero puede transformarse en un vidrio termoplástico si la temperatura desciende por debajo de su temperatura de transición vítrea.

4) Recubrimiento y adhesivos

2.2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

Atendiendo a clasificaciones de plásticos se establece la siguiente clasificación básica sobre plásticos:



PP: Polipropileno, PE: Polietileno, POM: Polioximetileno, PA: Poliamida, PC: Policarbonato, PMMA: Polimetilmetacrilato, PS: Poliestireno, PVC: Policloruro de Vinilo, UP: Poliéster no saturado, PF: Resina melanina-formaldehído, EP: Resina epoxi, PUR: Poliuretano

Fig. 2.2- Clasificación de Plásticos.

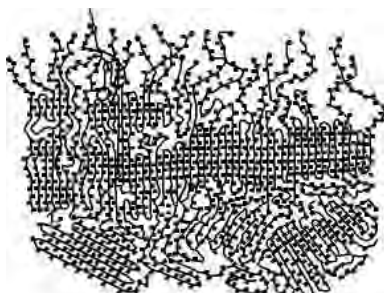


Fig. 2.3- Un dibujo esquemático de un polímero altamente cristalino, como el HDPE. En la parte superior el polímero ha fundido y los segmentos plegados han adoptado una disposición más abierta.

2.2.4. TENSIÓN DE DEFORMACIÓN

Los plásticos rígidos como el poliestireno, el polimetilmetacrilato o los policarbonatos pueden soportar una gran tensión, pero no demasiada elongación antes de su ruptura. La pendiente de la recta es muy pronunciada, debe ejercerse una considerable fuerza para deformar un plástico rígido. Los plásticos flexibles como el polietileno y el polipropileno difieren de los plásticos rígidos en el sentido que no soportan tan bien la deformación, pero tampoco tienden a la ruptura. Los elastómeros tienen módulos muy bajos. Los elastómeros que recobran su forma poseen una alta elongación reversible.

Material	Densidad (kg/cm ³)	Módulo elástico (MPa x 10 ²)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia al impacto (lb/in.)
Polietileno de baja densidad	0.917-0.932	1.7-2.8	8.3-31.7	100-650	No se rompe
Polietileno de alta densidad	0.952-0.965	10.6-10.9	22-31	10-1200	0.4-4.0
Coluro de polivinilo	1.30-1.58	24-41	41-52	40-80	0.4-22
Politetrafluoretileno	2.14-2.20	4.0-5.5	14-34	200-400	3
Polipropileno	0.90-0.91	11-16	31-41	100-600	0.4-1.2
Poliestireno	1.04-1.05	23-33	36-52	1.2-2.5	0.35-0.45
Polimetilmetacrilato de metilo	1.17-1.20	22-32	48-76	2-10	0.-0.6
Fenol de formaldehido	1.24-1.32	28-48	34-62	1.5-2.0	0.24-4.0
Nilon 66	1.13-1.15	16-38	76-94	15-300	0.55-2.1
Poliéster (PET)	1.29-1.40	28-41	48-72	30-300	0.25-0.70
Policarbonato	1.20	24.0	60	110	16

Tabla 2.8.- Propiedades mecánicas de diferentes polímeros a temperatura ambiente.

2.2.5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA – Tg.

Existen tres temperaturas importantes en los materiales poliméricos:

Temperatura de Transición Vítrea (Tg): Temperatura o intervalo de temperaturas por debajo del cual un polímero se encuentra en un estado vítreo.

Temperatura de Fusión (Tm o Tf): Temperatura o pequeño intervalo de temperaturas en el cual los cristales desaparecen en un polímero semicristalino y éste pasa rápidamente de sólido semicristalino a un líquido muy viscoso.

Temperatura de Descomposición (T≈): Temperatura a la cual se rompen los enlaces covalentes de las cadenas. El efecto resultante pasa por disminuir drásticamente el peso molecular del material haciéndolo más débil.

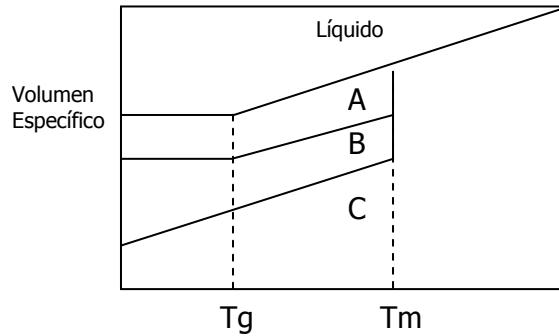


Fig. 2.4.- Temperatura de transición vítrea.

2.2.6. TRANSICIÓN VITREA

A temperaturas altas los polímeros se encuentran en un estado de líquido viscoso disponiendo las cadenas moleculares de una movilidad elevada. El enfriamiento del líquido por debajo de su punto de fusión normalmente estimula la formación de un sólido cristalino.

A mayor enfriamiento aumentará la viscosidad (o disminuirá la movilidad molecular), alcanzándose valores en torno a 10^1 - 10^{13} poise. Una vez que el enfriamiento alcance la temperatura correspondiente a la *transición vítrea* del material, los movimientos moleculares disminuyen de forma considerable convirtiéndose el material en un sólido amorfo, y produciéndose variaciones muy rápidas de numerosas propiedades del material. Desde el punto de vista termodinámico, existen diferentes tipos de transiciones como por ejemplo, la fusión y la cristalización que se conocen como transiciones de primer orden. Las transiciones de primer orden se caracterizan por disponer de una función de Gibbs o entalpía libre $G=U+PV-TS$ que está medida en función de las propiedades de estado (P, V, T).

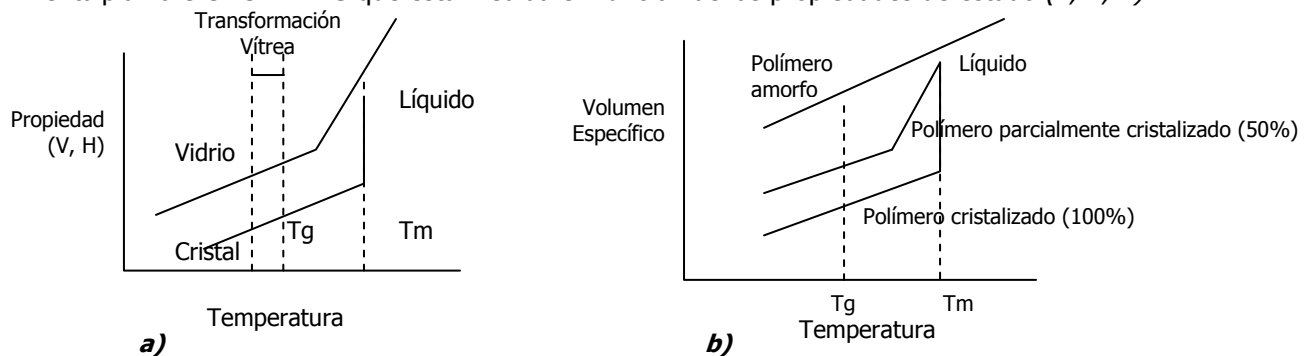


Fig. 2.5.- a) Experimentalmente la detección de la temperatura de transición vítrea T_g se hace midiendo la capacidad calorífica del material en función de la temperatura; **b)** Evolución de la entalpía o volumen libre en función de la temperatura que da lugar a la formación de material cristalino o vítreo según el tipo de enfriamiento

La transición vítrea está relacionada con los movimientos de los segmentos del polímero. Por debajo de T_g , las cadenas se hallan con una movilidad muy restringida. En esta situación el material se encuentra en un estado vítreo, con una rigidez que aunque no impide la vibración molecular sí restringe considerablemente los movimientos de las cadenas.

Los polímeros de bajo peso molecular tienen una mayor concentración de extremos y originan un mayor volumen libre, por lo tanto la T_g es menor. Una de las ecuaciones experimentales típicas, basadas en la teoría del volumen libre, que relacionan la T_g con el peso molecular es:

$$T_g = T_\infty - (A/M^b) \quad \text{(Ecuación 2.1.)}$$

Donde T_∞ representa la temperatura de transición vítrea para el polímero con peso molecular ∞ , A y b son constantes empíricas que dependen del volumen libre del material y M es el peso molecular promedio. Esta igualdad es válida para un amplio número de polímeros con el valor de $b=1$, aunque

existen excepciones en algunos materiales que ocasionan una variación del exponente b . Un parámetro muy importante para la localización de la T_g es la velocidad a la cual el polímero se enfría.

2.2.7. PROCESADO DE POLÍMEROS

2.2.7.1. MEZCLA Y PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Para un sólido seco (en granza o en polvo), la preparación requiere varias y sucesivas etapas. La primera operación del procesado de los polímeros consiste en la mezcla y preparación de los componentes del material a transformar mediante cualquiera de las técnicas de conformado. No se trata sólo de obtener una buena mezcla de los distintos aditivos con el material base, sino, también, de asegurar la homogeneidad de la carga, para evitar segregaciones, y la ausencia de aire absorbido u ocluido que daría lugar a la aparición de defectos. En las primeras etapas, se emplean mezcladoras diseñadas para producir una intensa cizalladura en el material. La temperatura de la mezcla se debe a la acción de un calefactor y, también, al efecto de la cizalladura y de la fricción.

2.2.7.2. RECUBRIMIENTOS DE CABLES POR EXTRUSIÓN

Un caso particular de los recubrimientos es la fabricación de cables. En realidad este proceso consiste en el recubrimiento de un núcleo metálico mediante la adición de una o varias capas de plástico. El proceso puede asimilarse a la fabricación de un tubo hueco en el que se ha sustituido el núcleo hueco por el cable que se quiere recubrir. El cable se introduce en la boquilla por diferente posición que el plástico, reuniéndose ambos en la salida.

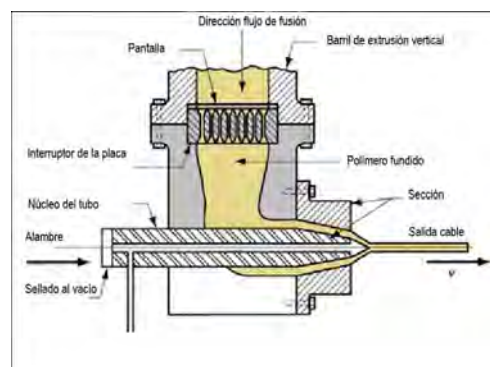


Fig. 2.6.- Recubrimiento de cables.

2.3. PROPIEDADES DIELECTRICAS A ANALIZAR

2.3.1. DIPOLO ELÉCTRICO

Un **dipolo eléctrico** es un sistema de dos cargas de signo opuesto e igual magnitud cercanas entre sí. Los dipolos aparecen en cuerpos aislantes dieléctricos. A diferencia de lo que ocurre en los materiales conductores, en los aislantes los electrones no son libres. Al aplicar un campo eléctrico a un dieléctrico aislante este se polariza dando lugar a que los dipolos eléctricos se reorienten en la dirección del campo disminuyendo la intensidad de éste.

2.3.2. CONSTANTE DIELECTRICA Y POLARIZABILIDAD

La definición de constante dieléctrica relativa ϵ en un medio isótropo o cúbico viene dada por:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 \cdot E_{\text{int}} + P}{\epsilon_0 \cdot E_{\text{int}}} = 1 + \chi \quad ; \quad \chi = \frac{P}{\epsilon_0 \cdot E_{\text{int}}} = \epsilon - 1 \quad \text{(Ecuación 2.2, 2.3)}$$

Donde E_{int} es el campo macroscópico interno en el medio. La **polarizabilidad** α de un átomo está definida en función del campo eléctrico local en ese átomo que da lugar a un momento dipolar y asumiendo una dependencia lineal entre ambos parámetros:

$$p = \alpha E_{local} \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

α : Propiedad del material denominada polarizabilidad
 \mathcal{E} : depende de la ordenación de los átomos en el cristal

Por lo tanto, la polarización de un material será igual a:

$$P = \sum Ni p_i = \sum Ni \alpha E_{loc}(i) \quad \text{(Ecuación 2.5)}$$

Ni : densidad de los átomos i
 αi : polarizabilidad de los átomos i
 $E_{loc}(i)$: campo local en las posiciones i .

La relación existente entre \mathcal{E} y las α que a su vez dependerá de la relación entre E_{int} y E_{loc} dado que $\mathcal{E} = 1 + \chi$ se obtiene.

$$\frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E} + 2} = \frac{\sum Ni \cdot \alpha i}{3 \cdot \epsilon_0} \quad \text{(Ecuación 2.6)}$$

Denominada ecuación de **Clausius-Mosotti**, donde el sumatorio en i se extiende a los diferentes mecanismos de polarización existentes en el material. La **ecuación de Clausius-Mosotti** relaciona la permitividad del medio ϵ en términos de las propiedades moleculares.

La **polarizabilidad** es la tendencia relativa de una distribución de cargas, tal como la nube electrónica de un átomo o molécula, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ión cercano o un dipolo. La polarizabilidad electrónica α está definida como la razón del momento dipolar inducido P de un átomo al campo eléctrico E que produce dicho momento bipolar:

$$p = \alpha E \quad \text{(Ecuación 2.7)}$$

La polarizabilidad tiene las unidades SI de $C \cdot m^2 \cdot V^{-1} = A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1}$ pero suele expresarse más frecuentemente como volumen de polarizabilidad con unidades de cm^3 o en $\text{Å}^3 = 10^{-24} cm^3$.

$$\alpha(cm^3) = \frac{10^6}{4\pi \epsilon_0} \alpha(C \cdot m^2 \cdot V^{-1}); \quad \text{(Ecuación 2.8)}$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

La polarizabilidad de las partículas individuales está relacionada a la susceptibilidad eléctrica media del medio por la ecuación de Clausius-Mosotti.

2.4. FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN

Al polarizar un material dieléctrico los mecanismos de conducción activados por el campo se encuentran en un estado de desequilibrio que puede prolongarse durante un tiempo muy largo en comparación con el tiempo de polarización.

2.4.1 ORIENTACIÓN DIPOLAR

Mecanismo polar asociado a dipolos permanentes. Al aplicar el campo, los dipolos permanentes del material se orientan en función de la intensidad del campo y en contra de la agitación térmica característica de la temperatura de polarización. La respuesta de polarización o despolarización dipolar es más lenta que la electrónica e iónica.

2.4.2 FORMACIÓN DE CARGAS DE ESPACIO

Formación de carga espacial en el volumen del material. Las cargas libres, electrones e iones, se activan por el campo dirigiéndose hacia los electrodos. El posible desplazamiento a distancias macroscópicas de las cargas, está condicionado por las posibles recombinaciones, centros de atrapamiento, imperfecciones del material y su propia movilidad, que es función de la temperatura. Por estas causas, las cargas libres quedan localizadas en el volumen del material, dando lugar a regiones de carga espacial.

2.4.3. EFECTO MAXWELL-WAGNER

Otro efecto de volumen importante se presenta en muestras heterogéneas en las que las cargas se desplazan con tendencia a acumularse en las interfases de separación de los componentes del material. En tal caso, la distinta permitividad entre zonas provoca que se acumulen cargas como si de pequeños condensadores se tratara. Al calentar las muestras, las cargas circulan en sentido opuesto y se disipan por conducción.

2.4.4. POLARIZACIÓN ELECTRÓNICA, IÓNICA Y ELÉCTRICA

Se distinguen 3 mecanismos que pueden contribuir a la polarización:

1. **Polarización electrónica o atómica:** desplazamiento de la nube de electrones con respecto al núcleo formando un dipolo.
2. **Polarización iónica:** desplazamiento de un ión con relación a otros de distinto signo induciéndose un dipolo.
3. **Polarización eléctrica:** (o simplemente polarización) es el campo vectorial que expresa la densidad de los momentos eléctricos dipolares permanentes o inducidos en un material dieléctrico. La unidad de medida en el SI es coulomb por metro cuadrado.

Algunas sustancias presentan **moléculas polares**. En ellas el centro de las cargas positivas no coincide con el centro de las cargas negativas y hay una asimetría en la distribución de cargas en la molécula. Las sustancias cuyas moléculas poseen cargas eléctricas distribuidas en forma simétrica se denominan *apolares*.

Considérese el siguiente dieléctrico, cuyas moléculas son polares:

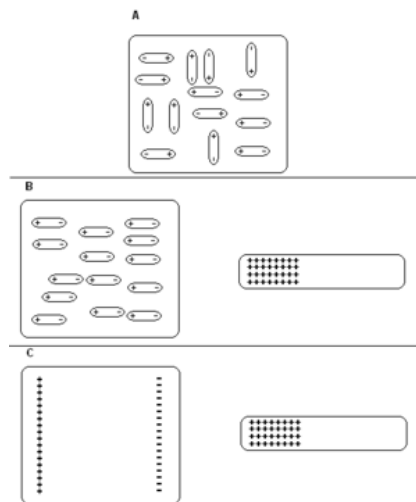


Fig. 2.7.-Polaridad de átomos en moléculas

En estas condiciones, las moléculas de esta sustancia están distribuidas al azar, como se representa en la figura **A**. Al acercar a este dieléctrico un cuerpo electrizado (por ejemplo, con carga positiva), la carga de este último actuará sobre las moléculas del aislante, haciendo que se orienten y alineen en la forma indicada en la figura **B**. Cuando esto sucede, se dice que el dieléctrico está *polarizado*. La figura **C** muestra que el efecto final de esta polarización consiste en hacer aparecer cargas negativas y positivas distribuidas.

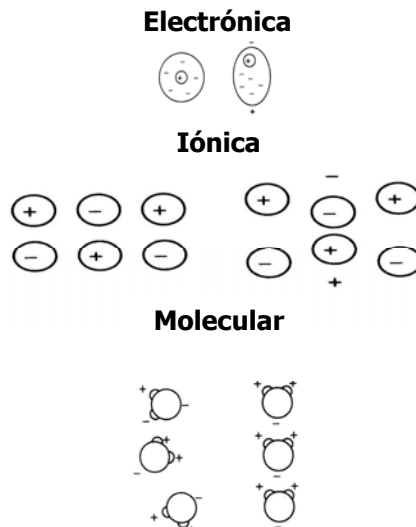


Fig. 2.8.-Mecanismos de polarización

2.4.5. DEPENDENCIA CON LA FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

La dependencia de la polarizabilidad con la frecuencia del campo eléctrico aplicado sigue una curva del tipo siguiente donde se observan zonas del espectro asociadas a descensos en la polarizabilidad hasta hacerse ésta cero.

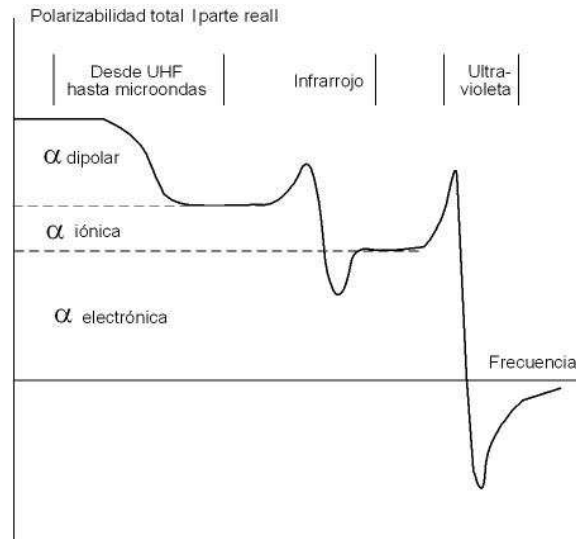


Fig. 2.9.-Dependencia con la frecuencia de las diferentes contribuciones a la polarizabilidad

Las sucesivas bajadas de α (polarizabilidad del material) están asociadas a desconexiones de mecanismos de polarización motivados por el incremento de la frecuencia. Superado cierto valor de ésta, el mecanismo de polarización deja de actuar, se produce la desconexión del mismo. Para muy altas frecuencias, ningún mecanismo de polarización actuará con lo que $\alpha = 0$, la polarización de la materia será nula. La curva de variación de la constante dieléctrica con la frecuencia se denomina curva de dispersión.

La curva de dispersión en la región correspondiente al proceso de polarización dipolar, también denominado orientacional, tiene una forma diferente a la curva en la zona de polarización electrónica o iónica. Los mecanismos de polarización son completamente diferentes; mientras que en el primero se da un proceso de reorientación de dipolos permanentes, proceso de relajación dipolar, en el caso de dipolos inducidos, iónicos y electrónicos, aparecen fenómenos de resonancia.

2.4.6. RELAJACIÓN DIELECTRICA

Se define el tiempo de relajación t como el intervalo de tiempo que caracteriza la restauración de un sistema perturbado a su configuración de equilibrio en donde la amplitud de oscilación en torno al equilibrio toma la forma $= \exp(-t/\tau)$ y la frecuencia de relajación como el valor recíproco del tiempo de relajación. Las frecuencias de relajación de la orientación presentan un amplio dominio de variación y dependen fuertemente de la temperatura.

Según la teoría de Debye, donde se asume una dependencia de la polarizabilidad inversamente proporcional a la frecuencia del campo aplicado ω y al tiempo de relajación τ , la parte de la polarizabilidad debida a la orientación depende de la frecuencia de la forma:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau} \quad \text{(Ecuación 2.9)}$$

α_0 : Polarizabilidad estática de orientación

Debido a la relajación, la constante dieléctrica puede escribirse de la siguiente forma:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' ; \quad \epsilon = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} + i \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty)) \cdot \omega \tau}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} \quad \text{(Ecuación 2.10)}$$

Queda la relajación con una parte real sin máximo ni mínimo en torno a la frecuencia de relajación ω_0 , tal y como quedaba de manifiesto en los resultados experimentales, y con una parte imaginaria con un máximo en ω_0 asociado a la absorción de energía por parte del material.

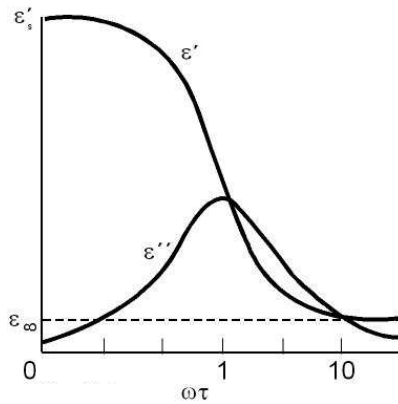


Fig. 2.10.-Relajación dipolar mostrando la variación ϵ' y ϵ'' en función de $\omega\tau$

2.5. MATERIALES DIELECTRICOS

A continuación se muestran algunos materiales dieléctricos junto a su constante dieléctrica real y factor de pérdidas.

Material	ϵ' a 1 MHz	Tan δ a 1 MHz
Alumina	4,5-8,4	0,0002-0,01
Ambar	2,65	0,015
Vidrio Pyrex	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

Tabla 2.9.- Constante dieléctrica relativa y factor de pérdidas de varios materiales

Entre las aplicaciones electrónicas de los dieléctricos se encuentran los condensadores. A continuación, se dan valores típicos de los parámetros para distintas clases de condensadores en la siguiente tabla.

Tipo	Margen capacidad	Tan δ a 1 kHz	Voltaje máximo
Cerámico (baja C)	1 pF-10 ⁻³ mF	1x10 ⁻³	6 kV
Mica	1 pF-0,1 mF	5x10 ⁻⁴	1-75 kV
Papel	500 pF-10 mF	7x10 ⁻³	0,1-1,5 kV
Poliestireno	500 pF-10 mF	1x10 ⁻⁴	1 kV
Papel (aceite)	1000 pF-50 mF	2x10 ⁻³	0,1-100 kV
Electrolítico	1 mF-0,1 F	1x10 ⁻¹	500 V
Cerámico (alta C)	1000 pF-0,1 mF	1x10 ⁻²	100 V

Tabla 2.10.- Valores representativos de las características de condensadores

2.6. RESUMEN DE CONCEPTOS

2.6.1. CONDUCTIVIDAD

La conductividad eléctrica es la capacidad de un cuerpo de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. La conductividad es la inversa de la resistividad, por lo tanto:

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{(Ecuación 2.11)}$$

La conductividad en medios sólidos según la teoría de bandas de energía en sólidos cristalinos, son materiales conductores aquellos en los que las bandas de valencia y conducción se superponen, formándose una nube de electrones libres causante de la corriente al someter al material a un campo eléctrico. La conductividad también está en relación con la permitividad imaginaria y la permitividad del vacío por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \quad \text{(Ecuación 2.12)}$$

Con: ω = frecuencia angular (Hz, $\omega = 2\pi f$).

2.6.2. PERMITIVIDAD Y EL FACTOR DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS

La permitividad es una constante física que describe como un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio. Es determinada por la habilidad de un material de polarizar a respuesta de un campo eléctrico aplicado y, de esta manera, cancelar parcialmente el campo dentro del material. Pero se tienen que diferenciar dos tipos de permitividad: **la permitividad real y la permitividad imaginaria.**

La permitividad es dada como relación a la del vacío, denominándose permitividad real o permitividad relativa, ϵ_r o ϵ' (también llamada constante dieléctrica). En este trabajo se denominará permitividad real, ϵ' y también constante dieléctrica. La permitividad del vacío ϵ_0 es $8,85419 \cdot 10^{-12}$ F / m

La unidad imaginaria o absoluta (ϵ'') se calcula multiplicando la permitividad real por la del vacío: $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \epsilon_0$. Pero hay también otra relación entre ϵ' y ϵ'' , que también hace intervenir el ángulo de desfase (tan δ , sin unidad): $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$

Permitividad relativa (ϵ_r): La permitividad relativa de un aislante es la relación entre la capacidad C_x de un condensador en el cual el espacio entre los electrodos y alrededor de ellos está entero y exclusivamente lleno del aislante en cuestión, y la capacidad C_0 . con la misma disposición de electrodos en el vacío:

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad \text{(Ecuación 2.13)}$$

La unidad relativa ϵ_r del aire seco exento de gas carbónico a la presión atmosférica normal es igual a 1.00053, de tal manera que prácticamente la capacidad C_a del dispositivo de electrodos en el aire se puede utilizar en lugar de C_0 para determinar la permitividad relativa ϵ_r con precisión suficiente. La unidad de un aislante en un cierto sistema de medida viene definida por el producto de su permitividad relativa ϵ_r por la permitividad del vacío ϵ_0 en el mismo sistema ($\epsilon_0 = 0,08854$ pF / cm.).

Ángulo de pérdidas (δ): El ángulo de pérdidas de un aislante es el ángulo complementario del desfase entre la tensión aplicada y la corriente que resulta, cuando el dieléctrico del condensador se compone exclusivamente del material aislante.

Factor de pérdidas dieléctricas (Tang δ): Es la tangente del ángulo de pérdidas δ .

Índice de pérdidas (ϵ_r''): El índice de pérdidas de un aislante es igual al producto de su factor de pérdidas $\tan \delta$ por su permitividad relativa ϵ_r :

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r \cdot \tan \delta \quad \text{(Ecuación 2.14)}$$

Permitividad compleja relativa (ϵ_r^*): La permitividad compleja relativa se obtiene por combinación de la permitividad relativa y el índice de pérdidas:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' ; \epsilon_r' = \epsilon_r \quad \text{(Ecuación 2.15)}$$

Siendo ϵ_r la permitividad relativa:

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \cdot \text{tg}\delta ; \text{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{(Ecuación 2.16, 2.17)}$$

Las variaciones de la permitividad y del factor de pérdidas son consecuencia de la polarización dieléctrica y la conductividad. A frecuencias elevadas, la permitividad y el factor de pérdidas son independientes de la intensidad del campo eléctrico, siempre que no se produzcan descargas parciales en el interior del dieléctrico.

2.6.3. CONDUCCIÓN EN CORRIENTE ALTERNA.

Los diagramas Cole-Cole ponen de manifiesto que la permitividad tiene dos componentes: una debida a la relajación y la otra a la conducción de portadores de carga libre:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) \text{relajación} + \epsilon^*(\omega) \text{conducción} \quad \text{(Ecuación 2.18)}$$

donde:

$\epsilon^*(\omega)$ = la permitividad medida experimentalmente.

$\epsilon^*(\omega)$ relajación = la permitividad que corresponde a la respuesta dieléctrica del sólido.

$\epsilon^*(\omega)$ conducción = la permitividad que corresponde a conducción por portadores de carga libre.

En la figura 2.11 se representan la conductividad medida experimentalmente y la calculada; además, se dibujan los diagramas Cole-Cole de $\epsilon^*(\omega)$ y $\epsilon'(\omega)$ relajación calculadas a temperatura ambiente.

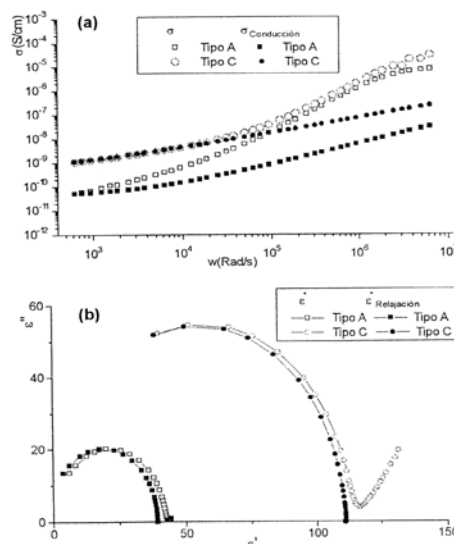


Fig. 2.11.- (a) Conductividad experimental σ y de conducción, (b) diagramas Cole-Cole de experimentales ϵ' y de relajación para las láminas con un flujo de calor de 5 °C/min (Lámina A), y 500°C/min (Lámina C), a temperatura ambiente. Las láminas del tipo C son más conductoras que las del tipo A.

En los diagramas Cole-Cole de $\epsilon^*(\omega)$ la relajación se ajusta bastante bien ($X^2=0,1$) a una relajación tipo Debye, pudiéndose deducir ϵ_s y el tiempo de relajación τ , se representan en función de la temperatura.

$$\epsilon^* \text{relajación} = \epsilon_\infty + ((\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau)) \quad \text{(Ecuación 2.19)}$$

El crecimiento de ϵ_s con la temperatura es consecuencia de la proximidad a la transición de fase donde la ϵ' es máxima. En una relajación tipo Debye el tiempo de relajación sigue la ecuación de Arrhenius.

$$\tau = (2n / kT) \exp (E_a / kT) \quad \text{(Ecuación 2.20)}$$

Donde E_a es la energía de la barrera. Según esta ecuación la τ decrece con la temperatura. Utilizando el modelo de relajación interfacial Maxwell-Wagner, se deduce que los tiempos de relajación son inversamente proporcionales a la conductividad ($\tau \propto 1/\sigma$). La variación térmica de τ es inversa a la de σ .

2.7. LEY DE RELAJACIÓN UNIVERSAL

La desaparición de una perturbación externa debería conducir a un proceso de relajación exponencial en el dominio del tiempo con un tiempo de relajación característico τ . Para este tipo de sistemas y en el dominio de la frecuencia, la susceptibilidad es (Respuesta tipo Debye):

$$\chi(\omega) = (1 + (j\omega\tau))^{\gamma} \quad \text{(Ecuación 2.21)}$$

La respuesta de tipo no Debye encontrada experimentalmente en multitud de sistemas reales en las que el tiempo de relajación no es constante sino que se incrementa con el tiempo las respuestas suelen describirse con funciones empíricas como Havriliak-Negami:

$$\chi(\omega) = (1 + (j\omega\tau)^{\alpha})^{-\gamma} \quad \text{(Ecuación 2.22)}$$

o la función de Cole-Davidson: $\chi(\omega) = (1 + (j\omega\tau)^{\beta})^{-\gamma}$ (Ecuación 2.23)

Que dan cuenta de dependencias potenciales de la susceptibilidad en el dominio de la frecuencia. Este comportamiento fue bautizado por Jonscher como "respuesta dieléctrica universal". Esta dispersión se puede expresar de la forma:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 [1 + (\omega/\omega_p)^n] \quad \text{(Ecuación 2.24)}$$

Donde σ_0 es la conductividad de largo alcance o DC, ω_p es la frecuencia característica de la conductividad que marca el cambio de régimen es decir, de la región potencial a la región constante de la conductividad DC. El parámetro n es un exponente fraccionario que suele tener un valor de 0.6 para los conductores iónicos y que es una medida del grado de interacción del movimiento de portadores de carga.

2.8. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS

La espectroscopía dieléctrica (también llamada espectroscopía de impedancia) mide las propiedades dieléctricas de un medio como función de la frecuencia. El método se basa en la interacción de un campo externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra, expresado como la permitividad.

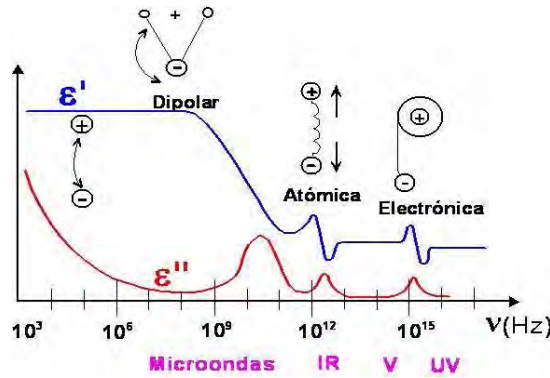


Figura 2.12.- Un espectro de permitividad dieléctrica sobre un amplio rango de frecuencias. Se muestran las componentes reales e imaginarias de la permitividad y varios procesos: relajación iónica y dipolar, y resonancias atómicas y electrónicas a altas energías.

Hay varios mecanismos dieléctricos relacionados con la forma en que el medio que se estudia reacciona ante el campo aplicado. Cada mecanismo dieléctrico tiene una frecuencia característica. Los mecanismos dieléctricos se pueden dividir en procesos de relajación y de resonancia. Los procesos más comunes, son: Polarización electrónica, Polarización atómica, Relajación bipolar, Relajación iónica.

Para medir la respuesta de los conductores iónicos en el dominio de la frecuencia, deben usarse por lo tanto campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina **espectroscopía de impedancias**. Es la única técnica experimental capaz de cubrir más de 18 órdenes de magnitud en frecuencia, conjugando diferentes instrumentos permitiendo seguir la respuesta eléctrica de los materiales en ese espectacular rango de frecuencias.

El principio de medida de la impedancia a una frecuencia consiste en aplicar a la muestra un pequeño voltaje sinusoidal de amplitud V_0 y frecuencia f y medir la intensidad de corriente I inducida. Si la muestra se encuentra en el régimen de respuesta lineal, se puede considerar que su respuesta debe ser una corriente sinusoidal de la misma frecuencia f , pero desfasada un cierto ángulo θ respecto al voltaje y con una amplitud I_0 .

Para obtener un espectro de la impedancia ($V(f)/I(f)$) basta variar la frecuencia f en el rango deseado. Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a un comportamiento capacitivo. Esta magnitud es la conductividad de la muestra. Las muestras que se miden experimentalmente deben tener una relación área/espesor grande (A/d), de forma que se cumpla bien la aproximación de un condensador de placas planoparalelas y que la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por el cociente A/d :

$$C = (A/d) \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \quad \text{y} \quad \sigma = (d/A) \cdot Y \quad \text{(Ecuación 2.25)}$$

Siendo C la capacidad, ϵ la permitividad relativa, ϵ_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad, Y la admitancia, d el espesor de la muestra y A el área del contacto.

La magnitud más usada en el análisis de conductores iónicos es la conductividad compleja σ^* . Como ya se ha mostrado anteriormente, en estos materiales la parte real muestra una universalidad de acuerdo a dependencias potenciales tipo Jonscher y siendo su parte real:

$$\sigma'(w) = \sigma_0 \left(1 + \cos\left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) \cdot (\omega / \omega_p)^{n-1}\right) \quad \text{(Ecuación 2.26)}$$

La permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ está relacionada con la conductividad mediante las expresiones:

$$\sigma^* = i\omega \epsilon_0 \epsilon^* \quad \epsilon^* = \sigma^* / i\omega \epsilon_0 \quad \text{(Ecuación 2.27)}$$

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad \epsilon' = \sigma'' / \omega \epsilon_0 \quad \text{(Ecuación 2.28)}$$

$$\sigma'' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad \epsilon'' = \sigma' / \omega \epsilon_0 \quad \text{(Ecuación 2.29)}$$

La magnitud de mayor importancia para el estudio propuesto es el módulo eléctrico M^* , que se define como el inverso de la permitividad, y tiene las siguientes relaciones con ϵ^* y σ^* :

$$M^* = 1/\epsilon^*; \quad M^* = i\omega\epsilon_0/\sigma^* \quad \text{(Ecuación 2.30)}$$

El módulo eléctrico presenta varias ventajas con respecto a las representaciones clásicas de la conductividad y la permitividad. La primera ventaja es que conecta el dominio del tiempo con el de la frecuencia proporcionando directamente una medida de la interacción de los portadores de carga móviles en la conducción iónica en el dominio del tiempo. Además, graficando la parte imaginaria del módulo frente a la frecuencia se presenta un máximo que muestra el tiempo característico del proceso de conducción, el cual ocurre a una frecuencia $\omega = \sigma/\epsilon$, en donde el inverso de dicha frecuencia es el tiempo característico de relajación del campo eléctrico en el interior del material conductor.

A la hora de estudiar la dinámica del proceso de conducción es mejor hacerlo en el dominio del tiempo de modo que cuando se aplica un campo eléctrico al material conductor, el campo eléctrico total en el conductor irá disminuyendo con el tiempo a un tiempo característico $\tau = \epsilon/\sigma$.

La función que describe esta disminución del campo eléctrico en el interior del material es precisamente la función de relajación que se representa como $\Phi(t)$ y que está relacionada con el módulo eléctrico ($M^* = 1/\epsilon^*$) mediante la expresión:

$$M^*(\omega) = M^*_{\infty} [1 - \int_0^{\infty} (-d\Phi/dt) e^{-j\omega t} dt] \quad \text{(Ecuación 2.31)}$$

Donde $M^*(\omega)$ es una magnitud compleja tal que

$$M^* = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 2.32)}$$

- Diagrama de Argand

Representación de la impedancia en un diagrama vector o Diagrama de Argand, mediante el Módulo Eléctrico. La impedancia del material puede ser considerada como una magnitud vectorial y representada en un diagrama vector o Diagrama de Argand por medio de un punto. Cada punto representa la magnitud y dirección del vector Módulo Eléctrico a una frecuencia dada. Esta forma de visualización de la impedancia compleja en función de la frecuencia se conoce como diagrama de Argand (Nyquist o de Cole Cole). La teoría sobre la contribución de carga de espacio de Coelho se basa en el concepto de dipolo macroscópico.

Una muestra con neutralidad eléctrica, tiene los portadores móviles uniformemente distribuidos en ausencia de campo. Si se aplica un campo eléctrico a la muestra, los portadores móviles se desplazan hacia el electrodo de signo opuesto, dejando portadores de signo opuesto junto al otro electrodo, resultando una vez alcanzado el equilibrio la siguiente distribución de carga. Esta distribución constituye un macro dipolo que oscilaría en un campo alterno con la frecuencia del campo, originando un proceso de relajación que afecta al calor de la permitividad del medio. Para el desarrollo del modelo se suponen que los procesos que regulan el transporte de carga son la conducción óhmica y la difusión originada por el gradiente de concentración de los portadores.

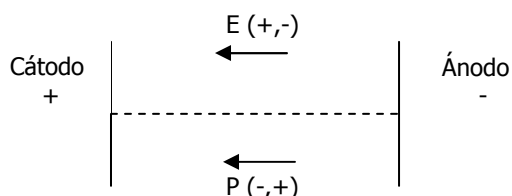


Figura 2.13.- Representación esquemática de la distribución de densidad de carga en un campo continuo que representa el dipolo macroscópico en el modelo de Coelho.

Coelho ha demostrado que el diagrama de Argand correspondiente a la relajación de carga de espacio es muy parecido al círculo de Cole-Cole.

- Módulo de Arrhenius

La energía de activación se define como la energía que hay que superar para que una reacción química que se produzca. La energía de activación también se puede definir como la energía mínima necesaria para iniciar una reacción química. La energía de activación de una reacción suele ser denotada por E_a . La energía de activación se puede considerar como la altura de la barrera de potencial (llamada la barrera de energía) que separa dos mínimos de energía potencial (de los reactivos y productos de una reacción). Para reproducir una reacción química debe existir un número considerable de moléculas con energía igual o mayor que la energía de activación.

ECUACIÓN DE ARRHENIUS: Arrhenius observó que la mayoría de reacciones mostraba un mismo tipo de dependencia con la temperatura. Esta observación condujo a la Ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{(Ecuación 2.33)}$$

Donde:

A y **E_a** son conocidos como los parámetros de Arrhenius de la reacción.

- **A:** es el factor de frecuencia o factor pre-exponencial (mismas unidades que k), es la frecuencia con la que se producen las colisiones (con orientación adecuada) en la mezcla reactiva por volumen.
- **E_a:** es la energía de activación (expresada como $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ o eV), y es la energía cinética mínima de la colisión necesaria para que la reacción ocurra.

El término exponencial $e^{-E_a/RT}$ es la fracción de colisiones con suficiente energía para reaccionar. Esta fracción aumenta cuando T aumenta, debido al signo negativo que aparece en el exponente.

- **T** = temperatura en Kelvin.
- **R** = constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
- **k** = constante de velocidad.

El término de Energía de activación de la ecuación de Arrhenius es un parámetro determinado experimentalmente que indica la sensibilidad de la velocidad de reacción a la temperatura. Para la caracterización de la Energía de activación y tiempo de relajación, se parte de la siguiente expresión:

$$\log_{10}(f) = (\log_{10}(e)) \cdot (-E_a/1000\text{kB}) \cdot (1000/T) + \log_{10}(f_0) \quad \text{(Ecuación 2.34)}$$

Donde:

- f: frecuencia (Hz)
- kB: constante de Boltzmann (eV): $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
- f_0 : frecuencia de inicio (Hz)
- T: temperatura (en K)
- E_a: energía de activación (eV)

Los pasos realizados para obtener los gráficos de Arrhenius y E_a y T₀ son:

1. Tablas y gráficos Frecuencia-M'' para todos los % de GTR y a diferentes temperaturas.
2. Realizar los gráficos resultantes de las tablas anteriores.
3. Buscar máximos con programa informático, que se correspondan a la relajación MWS.
4. Almacenar los datos de frecuencia-M'' en los máximos localizados.
5. Hacer el gráfico $\log(f) - 1000/T$ y hacer la recta de regresión en cada caso.
6. A partir de aquí se obtiene la pendiente de la recta y la ordenada al origen, y se calcula E_a y T_0 .

Si se representa: $\log F$ frente a $1000/T$:

$$y = \text{pendiente} \cdot x + \text{ordenada al origen} \quad \text{(Ecuación 2.35)}$$

$$\ln(f) = -E_a/KT + \ln(f_0) \quad \text{(Ecuación 2.36)}$$

Graficando: $\log(\text{Hz})$ –eje Y-, y $1000/T$ –eje X-, y haciendo el ajuste lineal; entonces se plantea la siguiente expresión:

$$\log_{10}(f) = (\log_{10}(e) \cdot (-E_a/1000kB)) \cdot (1000/T) + \log_{10}(f_0) \quad \text{(Ecuación 2.37)}$$

Así, siguiendo esta correlación de datos:

$$\begin{aligned} \text{Pendiente} &= (\log(e) \cdot E_a)/1000kB \\ \text{Ordenada al origen} &= \log(f_0) \end{aligned}$$

De la anterior expresión:

$$\begin{aligned} T_0 &= 1/\text{alog (ordenada al origen)} \\ E_a &= \text{pendiente} \cdot 1000 \cdot k\text{Boltzmann (eV)}/\log(e) \end{aligned}$$

A partir de los puntos $\log F$, situados en el gráfico ($\log F - 1000/T$), se puede encontrar la ecuación de la línea por la que se definirán los valores de E_a y de T_0 . A partir de aquí, y una vez encontrado E_a y T_0 se puede definir la energía de activación de la relajación dieléctrica estudiada (MWS), y el tiempo de iniciación (T_0).

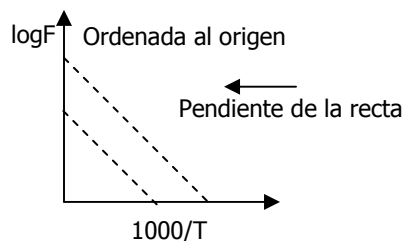


Figura 2.14.- Representación esquemática de la representación espacial del módulo Arrhenius mediante rectas de regresión lineal a partir de picos máximos de relajación.

BIBLIOGRAFÍA

1. UE. Directiva 1999/31/CE del Consejo de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos.
2. España. Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.
3. España. Resolución de 8 de octubre de 2001, de la Secretaria General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 5 de octubre de 2001, por el que se aprueba el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso, 2001-2006.
4. www.mma.es (Ministerio de Medio Ambiente)
5. www.signus.es (sistema integrado de gestión de neumáticos usados)
6. www.monografias.com (Monografías por categorías)
7. www.textoscientificos.com (Página web sobre textos científicos)
8. www.dicat.csic.es (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)
9. Mesalles, A. Fabricación de granulado de caucho de GTR por molienda mecánica. Seminario sobre Innovación en el Aprovechamiento de GTRs, 2000.

10. UAB, UPC, UB, Agencia metropolitana de residuos. "Quinta jornada técnica sobre la gestión de residuos municipales. Los residuos especiales de origen doméstico, 2001". AMB. Entidad del medio ambiente.
11. European Standard prEN 14243. "End-of-Life Tyre-Recycling-Materials". 2005.
12. Stephen L. Rose. "Fundamental Principles of Polymeric Materials". John Wiley & Sons, 1993, EEUU, 2ª. Edición.
13. Eberhard Breitmaier und Günther Jung. "Organische Chemie II". Georg Thieme Verlag. Stuttgart, República Federal de Alemania, 1983.
14. M^a Dolors Riera. "Apunts d'Enginyeria dels Materials". 2on cicle d'Enginyeria de Mines
15. A. Horta. Macromoléculas; UNED, Madrid 1982.
16. M.A. Llorente y A. Horta. "Técnicas de caracterización de polímeros". UNED, Madrid, 1991.
17. G. Challa; Ellis Horwood. "Polymer Chemistry"; 1993.
18. Cowie; Blachie. "Polymers: Chemistry & physics of modern materials"; JMG. London, 1991.
19. Lovell, Chapman & Hall, "Introduction to polymers", RJ. Young and PA. London, 1991.
20. Tipler; Física; Capítulo 24, volumen 2, 5 Ed. Reverte
21. Serway; Física; Capítulo 20, volumen 2, 3 Ed. McGraw Hill
22. Richard P. Feynman; Lecturas de Física; Volumen II Electricidad y Magnetismo, Editorial Reverté
23. F.W. Sears y M.W. Zemansky; Física; Ed. Aguilar
24. Electricidad y Magnetismo. Berkeley Physics Course - Volumen 2; Editorial Reverté
25. J.M. Albella Martín y J.M. Martínez Duart; Física de dieléctricos; Marcombo Boixareu Editores
26. B.M. Taréiev; Física de los materiales dieléctricos; Editorial Mir, Moscú
27. Vanderschueren, J., *Charge Storage and Transport in Dielectrics*, (1973), p 155, Perlman, M., Elect. Soc. Inc.
28. Donald R. Askeland; Ciencia e Ingeniería de los materiales; Ed. Paraninfo Thomson Learning, 2001
29. Gross, B., *Brit. Journal Applied Physics*, 1, (1950), 259.

Capítulo 3 . MATERIALES A ANALIZAR EN LA TESIS DOCTORAL

3. MATERIALES A ANALIZAR EN LA TESIS

En el presente capítulo se analizan los materiales que se utilizan para la tesis, son los siguientes EVA, HDPE, PP, PVC, ABS, PA y PS además de EPDM, LLDPE y PET. Se han elegido estos 10 polímeros por varias razones que a continuación se exponen.

Reúnen las siguientes características físicas, que son importantes en aplicaciones industriales y eléctricas:

1. Resistencia al Calor
2. Propiedades Eléctricas
3. Resistencia a la Llama
4. Resistencia a la Intemperie
5. Resistencia al Agua
6. Resistencia a la Gasolina y al Aceite

Son polímeros muy comunes que fácilmente se encuentran en el mercado, son materiales que tienen un coste económico moderado, se pueden mezclar fácilmente con otros plásticos, son fácilmente extruibles y moldeables, tienen buenas propiedades físicas, y concretamente, mecánicas, caloríficas y eléctricas.

Estos han sido los motivos principales por los que se ha decidido realizar las pruebas sobre estos 10 materiales, se trata de 10 de los polímeros más comúnmente utilizados en la industria, y no requieren de tratamientos específicos o complejos para su utilización y manejo, además se pueden realizar mezclas de estos polímeros con otros compuestos sin dificultades técnicas de relieve.

3.1. POLICLORURO DE VINILO (P.V.C.) - Polyvinyl Chloride

El policloruro de vinilo, conocido por sus siglas como PVC, ha sido uno de los polímeros con más aplicaciones y más exitoso del mercado, sus consumos anuales son aproximadamente de unos 20 MT/año. El PVC se caracteriza por tener unas excelentes resistencia mecánica y química, a un precio muy asequible.

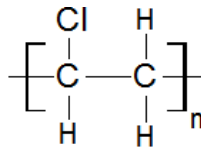


Fig. 3.1.- Composición del polímero PVC

El PVC está formado por el monómero cloruro de vinilo (VCM), así, el polímero PVC está formado por varios monómeros VCM, en combinación con otro monómero como el acetato de vinilo. El competitivo precio del PVC es un factor clave para poder entender su éxito en el mercado de los polímeros, la causa de este precio barato es debido a que en un 57% es cloro, y que se puede obtener de NaCl (cloruro sódico) o sal común, el resto, un 43% proviene del etileno, este sí que es un derivado del petróleo, así pues, el PVC tiene una dependencia menor del petróleo que la mayoría de polímeros comerciales y por lo tanto su precio es mucho más económico.

Se presenta como un material blanco que comienza a reblandecer alrededor de los 80 °C y se descompone sobre 140 °C. Cabe mencionar que es un polímero por adición y además una resina que resulta de la polimerización del cloruro de vinilo o cloro etileno. Tiene una muy buena resistencia eléctrica y a la llama.

En la industria hay dos tipos:

1. Rígido
2. Flexible (de alta densidad): utilizado para cables eléctricos.

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

El PVC se caracteriza por ser dúctil y tenaz; presenta estabilidad dimensional y resistencia ambiental. Además, es reciclable por varios métodos.

El policloruro de vinilo o PVC (del inglés polyvinyl chloride) es un polímero termoplástico. El átomo de cloro enlazado a cada átomo de carbono le confiere características amorfas principalmente e impiden su recristalización, la alta cohesión entre moléculas y cadenas poliméricas del PVC se deben principalmente a los momentos dipolares fuertes originados por los átomos de cloro creando repulsiones electrostáticas que reducen la flexibilidad de las cadenas poliméricas, esta dificultad en la conformación estructural, en la mayoría de las aplicaciones, hace necesario la incorporación de aditivos para ser obtenido un producto final deseado. Entre sus características están su alto contenido en halógenos. El PVC es útil porque resiste dos cosas: fuego y agua. También tiene resistencia a la llama, porque contiene cloro. Cuando intenta quemar el PVC, los átomos de cloro son liberados, inhibiendo la combustión.

Obtención: De fórmula $-(CH_2 - CHCl)_n-$, es obtenido por el polimerización de los monómeros de cloruro de vinilo, $CH_2 = CHCl$.

3.1.1 PROPIEDADES DEL PVC

El PVC utilizado es de compuestos ETINOX, se trata de un termoplástico comercial amorfo pudiendo ser transparente e incoloro pero siendo pigmentado la mayoría de las veces. Este plástico es duro, sólido y naturalmente lento a la combustión con una resistencia química conveniente. Presenta buenas propiedades de protección y una resistencia en el UV, frágil a 5°C y una temperatura de utilización máxima de 50°C. Tiene una elevada resistencia a la abrasión, junto con una baja densidad (1,4 g/cm³), buena resistencia mecánica y al impacto. Al utilizar aditivos tales como estabilizantes, plastificantes entre otros, el PVC puede transformarse en un material rígido o flexible, característica que le permite ser usado en un gran número de aplicaciones. Debido a las moléculas de cloro que forman parte del polímero PVC, no se quema con facilidad ni arde por si solo y cesa de arder una vez que la fuente de calor se ha retirado. Se vuelve flexible y moldeable sin necesidad de someterlo a altas temperatura y mantiene la forma dada y propiedades una vez enfriado a temperatura ambiente, lo cual facilita su modificación.

PROPIEDADES DEL PVC:

- Alta resistencia química.
- Fácil mecanización.
- Buenas propiedades dieléctricas.
- Buen comportamiento en entornos corrosivos.
- Puede ser soldado por aportación y por contacto.
- Buena resistencia mecánica y al impacto
- Tiene una elevada resistencia a la abrasión.

Fotografía



Fig. 3.2.- Granza de PVC

FICHA TÉCNICA DEL P.V.C. UTILIZADO:

Producto: ETINOX

Empresa: Ercros España, SA

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

CARACTERÍSTICAS DEL PVC	
Mecánicas	
Elongación a la rotura (%):	60
Módulo de tensión (GPa):	2,5 – 4,0
Resistencia a la tracción (MPa):	20 – 70
Físicas	
Densidad (g·cm ⁻³):	1,4
Índice de refracción:	1,54
Resistencia en el UV:	Buena
Resistencia a la radiación:	Pasable
Térmicas	
Calor específico (J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹):	1000 – 1500
Conductividad térmica a 23°C (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹):	0,12 – 0,25
Temperatura máxima de explotación (°C):	50 – 75
Temperatura mínima de explotación (°C):	-30
Eléctricas	
Constantes dieléctricas a 1 MHz:	2,7 – 3,1
Resistencia dieléctrica (kV·mm ⁻¹):	14
Resistencia química	
Ácidos - concentrados:	Buena – mala
Ácidos – diluidos:	Buena
Alcalinos:	Buena
Alcoholes:	Buena
Grasas y aceites:	Buena
Halógenos:	Pasable
Hidrocarburos aromáticos:	Mala

Tabla 3.1. Características del PVC facilitadas por el fabricante

3.2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (H.D.P.E) - High-Density Polyethylene.

El **polietileno de alta densidad**, es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno. Se designa como HDPE (en inglés, *High Density Polyethylene*) o PEAD (*polietileno de alta densidad*). El polietileno es probablemente el polímero que más se ve en la vida diaria. Tiene una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula del polietileno no es más que una cadena larga de átomos de carbono. Si hay ramificación se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LLDPE. Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal, o HDPE. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato. El polietileno de alta densidad es un polímero cuya estructura es lineal, sin ramificaciones.

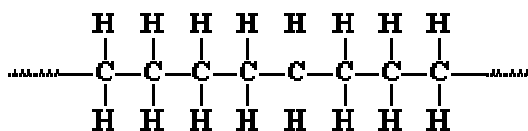


Fig. 3.3.- Estructura del HDPE

3.2.1. PROPIEDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

Tiene un bajo nivel de ramificaciones, por lo cual su densidad es alta, las fuerzas intermoleculares son altas también.

Resistente a las bajas temperaturas.

Alta resistencia a la tensión; compresión, tracción.

Baja densidad en comparación con metales u otros materiales.
 Impermeable, inerte (al contenido), baja reactividad, no tóxico.
 Poca estabilidad dimensional, creep.
 Excelente resistencia térmica y química y muy buena resistencia al impacto.
 Es sólido, incoloro, translúcido, casi opaco.
 Muy buena procesabilidad, es decir, se puede procesar por los métodos de conformado empleados para los termoplásticos, como inyección y extrusión.
 Es flexible, aún a bajas temperaturas.
 Es tenaz. Es más rígido que el polietileno de baja densidad.
 Es muy ligero. Su densidad es igual o menor a 0,952 g/cm³.
 No es atacado por los ácidos, resistente al agua a 100°C y a la mayoría de los disolventes ordinarios.

Características	HDPE
Grado de cristalinidad [%]	60 hasta 80
Densidad [g/cm ³]	0,94 hasta 0,97
Módulo [N/mm ²]	~1000
Temperatura de fusión [°C]	130 hasta 135
Estabilidad química	Excelente
Esfuerzo de ruptura [N/mm ²]	20,0-30,0
Elongación a ruptura [%]	12
Módulo elástico E [N/mm ²]	1000
Coefficiente de expansión lineal [K ⁻¹]	2·10 ⁻⁴
Temperatura máxima permisible [°C]	100
Temperatura de reblandecimiento [°C]	140

Tabla 3.2. Características Físicas del HDPE

FICHA TÉCNICA DEL H.D.P.E. UTILIZADO:

Denominación de producto: ALCUDIA 4810-B

Empresa: Repsol- YPF

Polietileno de Alta Densidad Granulado

CILINDRO	CABEZAL	Tª DE FUNDIDO
160-190°C	170-190°C	170-190°C

Tabla 3.3. Características de procesado del HDPE, facilitado por fabricante

Propiedades	Método	Unidad	Valor
GENERAL			
Índice de Fluidez (2,16 Kg/190°C)	ISO 1133	g/10 min	3,0
Densidad a 23°C	ISO 1183	g/cm ³	0,902
MECÁNICAS			
Resistencia a la tracción	ISO 527	Mpa	21
Alargamiento a la tracción	ISO 527	%	700
Módulo elásticos en flexión	ISO 178	Mpa	1000
OTRAS			
Resistencia a la fisuración en un medio ambiente activo (ESCR), F50	MA-55-3020	h	25

Tabla 3.4. Características del HDPE facilitadas por el fabricante

3.3. ETILENO ACETATO DE VINILO (E.V.A.) Ethylene Acetate Vinyl

Acetato de vinilo de etileno (también conocido como EVA) es el copolímero de etileno y acetato de vinilo. El peso de acetato de vinilo en general varía de 20 a 40%, y el resto está compuesto de etileno. El material tiene una buena claridad y brillo, propiedades de barrera, de buena resistencia a la temperatura, resistencia eléctrica, resistencia al estrés por esfuerzos mecánicos, resistencia a la fisuración, propiedades adhesivas a prueba de agua, y la resistencia a la radiación UV. El copolímero EVA es competitivo para muchas aplicaciones eléctricas.

El **Etileno Vinilo Acetato** o **EVA** es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de Etileno y Acetato de Vinilo. Se designa como EVA (por sus siglas en inglés, *Ethylene Vinyl Acetate*). Se llama **goma EVA** al Etileno acetato de vinilo o EVA por sus siglas en inglés (*Ethylene Vinyl Acetate*). El Etileno Vinil Acetato es un polímero de adición formado por unidades repetitivas de Etileno y Acetato de Vinilo, como se puede ver a continuación:

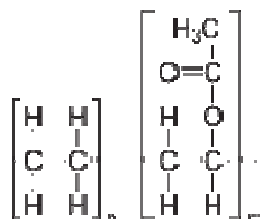


Fig. 3.4.- Estructura química del Etileno Vinil Acetato.

3.3.1. PROPIEDADES DEL COPOLÍMERO EVA

El EVA es un copolímero tipo termoplástico. Sus características más destacables son:

1. Apariencia Física: Flexible
2. Propiedades Ópticas: Translúcido
3. Baja absorción de agua
4. Fácil de moldear al calor

1) Índice de fusión MI2.16	ASTM D1238	2,5g/10min
2) Densidad	ASTM D1505	0,938g/cm
3) Contenido de acetato de vinilo		18%
5) Punto de fusión DSC		84°C
8) Resistencia a la tracción	ASTM D638	45kg/cm
9) Resistencia a la tracción a la rotura	ASTM D638	150kg/cm
10) Alargamiento a la rotura	ASTM D638	800%
11) Módulo de flexión	ASTM D790	400kg/cm
12) Dureza shore Un	ASTM D2240	88
13) Dureza shore D	ASTM D2240	38

Tabla 3.5. Especificaciones del EVA

FICHA TÉCNICA DEL E.V.A. UTILIZADO:

Denominación de producto: EVA ALCUDIA PA-539

Empresa: Repsol-YPF

Alcudia – Copolímero EVA granulado

Propiedades	Método	Unidad	Valor
Generales			
Índice de Fluidez (190°C, 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	2
Contenido de acetato de vinilo	Interno	%	18
Densidad a 23°C	ISO 1183	Kg/m ³	937
Temperatura de reblandecimiento Vicat (carga 10 N)	ISO 306	°C	64
Temperatura de fusión	Interno	°C	87
ESCR	ASTM D-1693	h(F50)	>300
Resistencia al impacto (F50)	ISO 7765-1	g	600
Resistencia al rasgado (DM/DT)	ISO 6383-2	kN/m	40/55
Resistencia a la tracción en el punto de Rotura (DM/DT)	ISO 527-3	Mpa	26/22
Alargamiento en Punto de Rotura (DM/DT)	ISO 527-3	%	320/640
Turbidez	ASTM D-1003	%	4

Tabla 3.6. Características del EVA facilitadas por el fabricante

3.4. POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)-Linear Low Density Polyethylene

LLDPE, similar al HDPE pero introduciendo comonomeros olefinas más largas (especialmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno). Esto se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LLDPE. Aplicado a los cables, termoestables, es sinónimo de que soportan más temperatura sin deformar y, como al pasar la corriente se genera calor, mejoran las características eléctricas del cable.

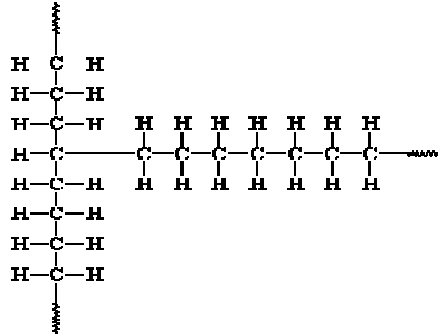


Fig. 3.5.- Estructura del LLDPE

3.4.1. PROPIEDADES DEL LLDPE

Las propiedades mecánicas del HDPE son mejores a las del LLDPE ensayado, como se puede observar en la tabla comparativa de valores. A continuación la tabla de comparativa de propiedades para diferentes tipos de polietileno:

Propiedad	LDPE	LLDPE	HDPE
Densidad, g/cm ³	0,92-0,93	0,922-0,926	0,95-0,96
Resistencia a la tracción x 1000 PSI	0,9-2,5	1,8-2,9	2,9-5,4
Elongación, %	550-600	600-800	20-120
Cristalinidad, %	65	50	95
Máxima temperatura de uso, °C	82-100	110	80-120

Tabla 3.7. Características Físicas del LLDPE

FICHA TÉCNICA DEL LLDPE UTILIZADO:

Producto: Exelene- LLDPE- Granulado

Empresa: Montachem International.

Polietileno Lineal de Baja Densidad. LLDPE-superhexeno1.

Índice de fluidez: 1,0 – Densidad: 0,924 g/cm³

PROPIEDADES	ENSAYO ASTM	UNIDADES	VALORES
Propiedades de la resina			
Índice de fluidez	D1238	g/10 min	1,0
Densidad	D792	g/cm ³	0,924
Temperatura de fusión	DSC	°C	124
Paquete de aditivos	Antioxidante, Agente antibloqueo, Agente deslizante		
Propiedades de película soplada de 25,4 µm			
Resistencia a la tracción	D882A	Psi	8.000
Elongación en la ruptura	D882A	%	720

Tabla 3.8. Características del LLDPE facilitadas por el fabricante

3.5. ETILENO PROPILENO DIENO MONÓMERO (EPDM)-Ethylene Propylene Diene Monomer

El caucho E.P.D.M. es un material sintético, elaborado con: etileno, propileno, dieno monómero. El contenido de etileno es de alrededor de 45% a 75%. Cuanto mayor sea el contenido de etileno mayores serán posibilidades de carga del polímero, y se tendrá una mejor mezcla y extrusión. Los dienos, por lo general abarcan entre el 2,5% en peso de hasta el 12% en peso.

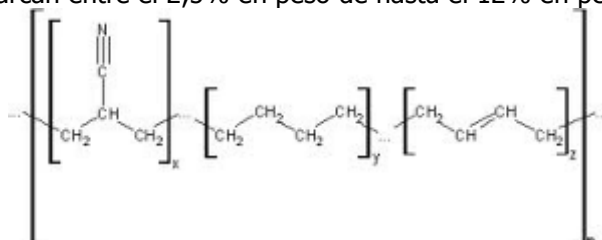


Fig. 3.6.- Composición del polímero EPDM

A continuación se especifican las cualidades de este tipo de elastómero:

- La característica más apreciada en la industria es su resistencia a la oxidación. El dieno que se incorpora en la fase final de la polimerización, lo hace un elastómero difícilmente oxidable.
- Es destacable su resistencia a la intemperie y a los agentes atmosféricos.
- Resistente al calor, campo de temperaturas entre -15°C a 130°C. (puede llegar a 140°C).
- Resistencia muy notable al agua en general.
- Buenas propiedades de resistencia eléctrica.
- No se degrada ni envejece con facilidad.
- Fácil de procesar, fabricándose con suma agilidad piezas por extrusión, moldeo.

3.5.1. PROPIEDADES DEL EPDM:

Propiedades Mecánicas	
Dureza Shore, Shore A	40 - 90
Resistencia a la Tracción	25 MPa
Densidad	De 0,90 a 2,00 g·cm ⁻³
Propiedades Térmicas	
Máxima Temperatura de Servicio	100-120 °C
Minima Temperatura de servicio	-54 °C
Temperatura de Trans. Vítrea	-54 °C

Tabla 3.9. Características Físicas EPDM

FICHA TÉCNICA DEL E.P.D.M. UTILIZADO:

Empresa: Kinele Group, SL

Producto: Granza EPDM. Etileno-Propileno-Dieno-Monómero

Material EPDM: granulado de 1-4 mm de diámetro

CARACTERÍSTICAS	UNIDAD	VALOR
Dureza	° Shore A	60
Peso específico	Kg/dm ³	1,55
Densidad aparente	Kg/l	1,56
Alargamiento a la rotura	%	750
Resistencia de estiramiento	N/mm ²	6
Volumen granulado	Kg/l	0,73

Tabla 3.10. Características Físicas EPDM facilitadas por el fabricante

3.6. POLIPROPILENO (PP) - Polypropylene

El polipropileno es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estereoespecífico. El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental.

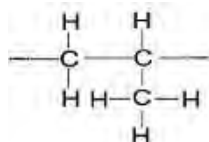


Fig. 3.7.- Composición del polímero PP

3.6.1. PROPIEDADES DEL PP

Rango de temperatura de trabajo 0°C +100°C.

Posee una gran capacidad de recuperación elástica.

Resiste al agua hirviendo, pudiendo esterilizarse a temperaturas de 140°C sin deformación.

Resiste a las aplicaciones de carga en un ambiente a una temperatura de 70°C sin deformación.

Gran resistencia a la penetración de los microorganismos.

Grado de cristalinidad intermedio entre el polietileno de alta y el de baja densidad.

	PP homopolímero	PP copolímero
Módulo elástico en tracción (GPa)	1,1 a 1,6	0,7 a 1,4
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100 a 600	450 a 900
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 a 42	28 a 38
Módulo de flexión (GPa)	1,19 a 1,75	0,42 a 1,40
Resistencia al impacto Charpy (kJ/m ²)	4 a 20	9 a 40
Dureza Shore D	72 a 74	67 a 73
Temperatura de fusión (°C)	160 a 170	130 a 168
Temperatura máxima de uso continuo (°C)	100	100
Temperatura de transición vítrea (°C)	-10	-20

Tabla 3.11. Características Físicas del PP

FICHA TÉCNICA DEL P.P. UTILIZADO:

Denominación de producto: ISPLEN PP 040 G1E

Empresa: Repsol- YPF

Isplen – Polipropileno granulado

Propiedades	Método	Unidad	Valor
Físicas			
MFI (230°C/2,16 Kg)	ISO 1133	g/10 min	3,0
Densidad	ISO 1183	g/cm ³	0,902
Mecánicas en probeta inyectada			
Módulo elástico en flexión	ISO 178	MPa	1350
Resistencia a la tracción en pto. Yield	ISO 527-2	MPa	34
Alargamiento a la tracción en pto. Yield	ISO 527-2	%	8
Térmicas			
Vicat 9.8/49 N	ISO 306	°C	153/94
HDT 455/1820 KPa	ISO 75	°C	91/58

Tabla 3.12. Características del PP facilitadas por el fabricante

3.7. POLIETILENO TEREFTALATO (PET)-Polyethylene Terephthalate

El polietileno tereftalato (PET), es un polímero plástico, lineal, con alto grado de cristalinidad y termoplástico en su comportamiento, lo cual lo hace apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado. Es extremadamente duro, resistente al desgaste, dimensionalmente estable, resistente a productos químicos y tiene buenas propiedades dieléctricas.

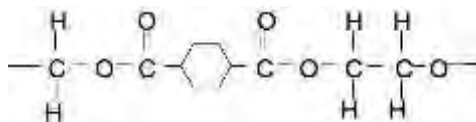


Fig. 3.8.- Composición del polímero PET

El PET tiene una temperatura de transición vítrea baja (temperatura a la cual un polímero amorfo se ablanda). Esto ocasiona que los productos fabricados con dicho material no puedan calentarse por encima de dicha temperatura. El PET se obtiene mediante la condensación del etilenglicol y el ácido tereftálico.

3.7.1. PROPIEDADES DEL PET

PROPIEDADES A 23°C	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Peso específico	gr/cm ³	D-792	53479	1,39
Resistencia a la tracción	Kg/cm ²	D-638	53455	900 / --
Resistencia a la compresión	Kg/cm ²	D-695	53454	260 / 480
Resistencia a la flexión	Kg/cm ²	D-790	53452	1450
Alargamiento a la rotura	%	D-638	53455	15
Módulo de elasticidad	Kg/cm ²	D-638	53457	37000
Dureza	Shore D	D-2240	53505	85 - 87
Temperatura de fusión	°C			255
Constante dieléctrica a 60 hz		D-150	53483	3,4
Resistencia superficial	Ohm	D-257	53482	> 10 a la 14
Resistencia volumétrica	Ohms·cm	D-257	53482	> 10 a la 15
Rigidez dieléctrica	Kv/mm	D-149		22

Tabla 3.13. Características Físicas del PET

FICHA TÉCNICA DEL P.E.T. UTILIZADO:

Empresa: Seda Group

Producto: Artenius Flow – Polietileno Tereftalato granulado

Propiedad	Norma	Unidad	Valor
Viscosidad Intrínseca	ISO 1628	l/g	0,84
Acetaldehído	ASTM F2013	ppm	1
Densidad aparente		g/cm ³	0,84
Densidad específica – Amorfo		g/cm ³	1,33
Densidad específica – Cristalino		g/cm ³	1,39
Cristalinidad		%	48
Temperatura de fusión		°C	240-250

Tabla 3.14. Características del PET facilitadas por el fabricante

3.8. ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO (ABS)-Acrylonitrile Butadiene Styrene

El ABS es una mezcla de un copolímero vítreo (estireno – acrilonitrilo) y un compuesto elástico principalmente el polímero de butadieno. La estructura con la fase elastómera del polibutadieno (forma de burbujas) inmersa en una dura y rígida matriz SAN (copolímero acrilonitrilo-estireno). El ABS es un plástico más fuerte que el poliestireno debido a los grupos nitrilo. Estos son muy polares, así

que se atraen mutuamente permitiendo que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse. Esta fuerte atracción sostiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo el material más fuerte. También el polibutadieno, con su apariencia de caucho, hace al ABS más resistente que el poliestireno.

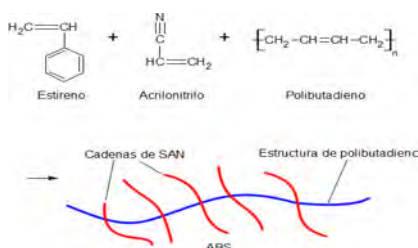


Fig. 3.9.- Composición del polímero ABS

3.8.1. PROPIEDADES DEL ABS

El ABS tiene una buena resistencia mecánica y al impacto combinado con unas buenas condiciones para el procesado. La resistencia al impacto de los plásticos ABS se ve incrementada al aumentar el porcentaje de contenido en butadieno pero disminuyen entonces las propiedades de resistencia a la tensión y disminuye la temperatura de deformación por calor. Pueden ser extraídos, moldeados por inyección, soplado y prensado. Los grados de bajo impacto son los que más fácil se procesan. Los de alto impacto son más dificultosos porque al tener un mayor contenido en caucho los hace más viscosos. A pesar de que no son altamente inflamables, mantienen la combustión. Hay algunos tipos autoextinguibles para cuando se requiere algún producto incombustible, otra solución consiste en aplicar algún retardante de llama.

FICHA TÉCNICA DEL A.B.S. UTILIZADO:

Producto: Terluran HH-106

Empresa: BASF

Valores típicos a 23 ° C	Método de ensayo	Unidades	Valores
Propiedades			
Abreviatura del polímero	-	-	ABS
Densidad	ISO 1183	kg / m ³	1050
Procesamiento			
Proceso: Moldeo por inyección (M)			M
Pre-secado: temperatura	-	° C	80
Pre-secado: Tiempo	-	h	2-4
Temperatura de fusión, moldeo por inyección	-	° C	230 a 270
Temperatura del molde, moldeo por inyección	-	° C	30 a 60
Contracción de moldeo, longitudinal	-	%	0,4 a 0,7
Propiedades Mecánicas			
Módulo de tracción	ISO 527-1/-2	MPa	2400
Límite elástico, de 50 mm / min	ISO 527-1/-2	MPa	51
Tensión de rotura, de 50 mm / min	ISO 527-1/-2 10	% /	9
Módulo de flexión	ISO 178	MPa	72
Resistencia al impacto Izod (23 ° C)	ISO 180 / A	kJ / m ²	19
Resistencia al impacto Izod (-30 ° C)	ISO 180 / A	kJ / m ²	7
Propiedades térmicas			
HDT (1,80 MPa) 75-1/-2	ISO	° C	106
HDT B (0,45 MPa) 75-1/-2	ISO	° C	111
Máx. temperatura de servicio		° C	85
Conductividad térmica	DIN 52612-1	W / (m·K)	0,17
Propiedades eléctricas			
Resistencia volumétrica	IEC 60093	ohmios·m	> 1E13

Tabla 3.15. Características del ABS facilitadas por el fabricante

3.9. POLIAMIDA (PA) - Polyamide

Una **poliamida** es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, y también ser sintéticas, como el nailon o Kevlar. La poliamida es un termoplástico semicristalino que posee una buena resistencia mecánica, tenacidad y resistencia al impacto elevadas; tiene un buen comportamiento al deslizamiento, y buena resistencia al desgaste.

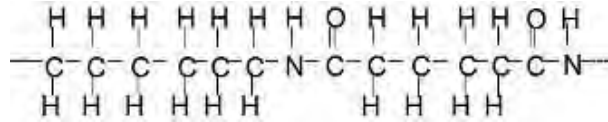


Fig. 3.10.- Composición del polímero PA

3.9.1. PROPIEDADES DEL PA

PROPIEDADES MECÁNICAS A 23°C	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Peso específico	gr/cm ³	D-792	53479	1,14
Resistencia a la tracción (fluencia / rotura)	Kg/cm ²	D-638	53455	450 / --
Resistencia a la compresión (1 y 2 % def)	Kg/cm ²	D-695	53454	150 / 280
Resistencia a la flexión	Kg/cm ²	D-790	53452	400
Alargamiento a la rotura	%	D-638	53455	200
Módulo de elasticidad (tracción)	Kg/cm ²	D-638	53457	14000
Dureza	Shore D	D-2240	53505	72 - 76
Calor específico	Kcal/Kg·°C	C-351		0,4
Temperatura de fusión	°C			220
Constante dieléctrica a 60 hz	D-150		53483	7,4
Resistencia superficial	Ohm	D-257	53482	> 10 ¹²
Resistencia volumétrica	Ohms-cm	D-257	53482	> 10 ¹²

Tabla 3.13. Características físicas del PA

FICHA TÉCNICA DEL P.A. UTILIZADO:

Producto: Ultramid B3S

Empresa: BASF

Valores típicos a 23 ° C	Método de ensayo	Unidades	Valores
Propiedades			
Abreviatura del polímero	-	-	PA6
Densidad	ISO 1183	Kg / m ³	1130
Índice de viscosidad (0,5% en el 96% de H ₂ SO ₄)	ISO 307, 1157, 1628	cm ³ / g	145
Absorción de agua, la saturación en agua a 23 °C, ISO 62	-	%	9-10
Absorción de humedad, el equilibrio a 23 ° C/50% r.h. ISO 62	-	%	2,6 a 3,4
Procesamiento			
La temperatura de fusión, DSC	ISO 11357-1/-3	° C	220
MVR 275 ° C / 5 kg	ISO 1133	cm ³ / 10 min	175
Temperatura de fusión, moldeo por inyección o extrusión -	-	° C	250 a 270
Temperatura del molde, moldeo por inyección	-	° C	40 a 80
Contracción de moldeo, limitada 4)	-	%	0,55
Propiedades Mecánicas			
Módulo de tracción	ISO 527-1/-2	MPa	3400/1200
Límite elástico, de 50 mm / min	ISO 527-1/-2	MPa	90/45
Tensión de rotura, de 50 mm / min	ISO 527-1/-2 10	%	> 50
Módulo de flexión	ISO 178	MPa	3000
Resistencia al impacto Izod (23 ° C)	ISO 180 / A	kJ / m ²	5 / N
Resistencia al impacto Izod (-30 ° C)	ISO 180 / A	kJ / m ²	5 / -
Propiedades térmicas			
HDT (1,80 MPa) 75-1/-2	ISO	° C	65
HDT B (0,45 MPa) 75-1/-2	ISO	° C	180
Máxima temperatura de servicio (operación de ciclo corto) -	-	° C	180
Conductividad térmica	DIN 52612-1	W / (m·K)	0,33
Capacidad calorífica específica	-	J / (kg·K)	1700
Propiedades eléctricas			
Permitividad relativa (1 MHz)	IEC 60250	-	3,3 / 7
Resistencia de volumen	IEC 60093	Ohmios·m	> 1E13
Resistencia superficial	IEC 60093	Ohm	> 1E10

Tabla 3.17. Características del PA facilitadas por el fabricante

3.10. POLIESTIRENO (PS) - Polystyrene

Este material incorpora la presencia de un anillo de fenilo que proporciona una configuración de gran rigidez, fácilmente procesable pero relativamente frágil y quebradizo. La fragilidad se mejora por copolimerizaciones con polibutadieno. Tienen alta resistencia química, buena tenacidad, son duros y rígidos, exhibiendo la transparencia y claridad del PS.

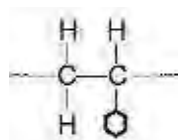


Fig. 3.11.- Composición del polímero PS

3.10.1. PROPIEDADES DEL PS

• Densidad	$\geq 19 \text{ kg/m}^3$
• Conductividad térmica 10°C	$\geq 35 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$
• Resistencia a compresión	$\geq 100 \text{ kPa}$
• Tracción	$> 150 \text{ kPa}$
• Flexión	$> 150 \text{ kPa}$
• Clasificación al fuego M1	UNE 23727
• Clasificación al fuego E	EUROCLASE

Tabla 3.18.- Resumen de las características del PS

FICHA TÉCNICA DEL P.S. UTILIZADO:

Producto: Polystyrol 486 M

Empresa: BASF

Valores típicos a 23 ° C	Método de ensayo	Unidades	Valores
Propiedades Mecánicas			
Módulo de tracción	ISO 527-1/-2	MPa	1800
Límite de elasticidad, de 50 mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	24
Módulo de cizallamiento	ISO 6721-2	MPa	750
Resistencia al impacto Charpy (23 ° C)	ISO 179/1eU	kJ / m^2	N
Resistencia al impacto Charpy (-30 ° C)	ISO 179/1eU	kJ / m^2	160
Duración	ISO 2039-1	s	30
Propiedades térmicas			
Ablandamiento Vicat temperatura VST/B/50	ISO 306	° C	87
Ablandamiento Vicat temperatura VST/A/50	ISO 306	° C	96
HDT (1,80 MPa)	ISO 75-1/-2	° C	74
HDT B (0,45 MPa)	ISO 75-1/-2	° C	83
Procesamiento			
Proceso: Moldeo por inyección (M), Extrusión (E), moldeo por soplado (B) -			ME
Temperatura de fusión, moldeo por inyección -		° C	180 a 260
Temperatura del molde, moldeo por inyección -		° C	10 a 60
Temperatura de fusión, platos -		° C	200 a 230
Temperatura de fusión, la película plana -		° C	200 a 240
Propiedades eléctricas			
Permitividad relativa (100 Hz)	IEC 60250-	-	2,5
Permitividad relativa (1 MHz)	IEC 60250-	-	2,5
Resistencia de volumen	IEC 60093	ohmios · m	$> 1\text{E}16$
Resistencia superficial	IEC 60093	Ohm	$> 1\text{E}13$
Resistencia dieléctrica	IEC 60243-1	K20/P50 kV / mm	155
Propiedades ópticas			
Brillo de la superficie	-	Skalenteile	34
Inflamabilidad			
UL 94 (d = 1,6 mm)	UL 94	de clase	HB
UL 94 (d = 3,2 mm)	UL 94	de clase	HB
IEC 65 (d = 2,4 mm)	-	-	-
Otras propiedades			
Densidad	ISO 1183	kg / m^3	1050

Tabla 3.19. Características del PS facilitadas por el fabricante

3.11. NEUMÁTICO FUERA DE USO TRITURADO (N.F.U.)–Ground Tyre Rubber (G.T.R.)

El caucho natural está reforzado con negro de humo, acero y aditivos. La empresa que proporciona el GTR se llama GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL DE NEUMÁTICOS, S.L., empresa de reciclaje. Como los residuos proceden de neumáticos distintos y de distintas marcas, el polvo de neumático puede estar desvulcanizado o no, en nuestro caso no se ha desvulcanizado el polvo de neumático, esta opción podría ser interesante para una segunda serie de ensayos para poder comparar resultados entre muestras de neumático normal (vulcanizado) y muestras con GTR desvulcanizado. El componente que se encuentra en mayor proporción son los cauchos naturales y sintéticos. El negro de carbono se incorpora en proporciones variables en la fabricación de las distintas partes de los neumáticos, consiguiéndose variaciones en la rigidez, y en la resistencia a la tracción y la abrasión.

3.11.1. CARACTERÍSTICAS DEL G.T.R. UTILIZADO:

Densidad = 630 kg/m ³
POLVO: Partículas de tamaño Ø < 1 mm
Permeabilidad (Conductividad hidráulica)
Peso reducido, alto contenido en huecos
Baja capacidad de compactación
Baja reactividad frente a gases y líquidos
Baja biodegradabilidad
Resistente a la intemperie
Alto poder calorífico (6.500 y 8.000 Kcal./Kg)
Alto contenido en Carbono
Elevada resistencia al corte
Absorbente de vibraciones
Flexibilidad

Tabla 3.20.- Características del Neumático Fuera de Uso

COMPOSICIÓN MATERIAL	(% en peso)
Caucho/elastómeros	55-75%
Negro de carbono	20-35%
Fibras textiles	<5%
Óxido de cinc	<3%
Azufre	<2%
Aditivos	<10%

Tabla 3.21.- Componentes del GTR



Fig. 3.12.- Polvo de GTR de tamaño comprendido entre 200 y 500 µm

FICHA TÉCNICA DEL G.T.R. UTILIZADO:

Datos facilitados por GMN. Gestión Medioambiental de Neumáticos SL.

Denominación de producto: NC0-0,5

Descripción: Caucho granulado 00-0,5

Código: NC0-0,5

Productor: Gestión Medioambiental de Neumáticos, SL - Pol. Ind. Piverd, s/n - Maials; Lleida - España

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

Composición del GTR utilizado:

Goma (SBR, BR, goma natural)	55-75% en peso
Negro de Carbono	20-35% en peso
Fibras textiles	<5%
Óxido de zinc	<3%
Azufre	<2%
Aditivos	<10%

Tabla 3.22. Características del GTR facilitadas por el fabricante

Propiedades físicas y Químicas:

Pureza del caucho	88-95%
Forma	Sólida en grana o polvoriento
Color	Negro
Olor	Goma
Punto de fusión	115°C
Temperatura de ignición	321°C, durante 50 segundos
Explosión	No explosivo
Densidad aparente	500-600 Kg/m ³
PH	Neutro
Solubilidad	Acetona

Tabla 3.23. Características del GTR facilitadas por el fabricante

BIBLIOGRAFÍA

1. Fundamental Principles of Polymeric Materials. Stephen L. Rose. John Wiley & Sons, 1993, EEUU, 2ª. Edición.
2. Macromoléculas, A. Horta; UNED, Madrid 1982.
3. Técnicas de caracterización de polímeros, MA Llorente y A. Horta; UNED, Madrid, 1991.
4. Polymers: Chemistry & physics of modern materials; JMG. Cowie; Blachie; London, 1991.
5. Polímeros, J. Areizaga, M. M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin. Ed. Síntesis, Madrid,
6. Fundamentos de Ciencia de Polímeros. Painter P.C., Coleman M.M. (1996) Ed. Technomic.
7. Macromoléculas. Ed. UNED. Horta A.(1982)
8. www.textoscientificos.com/
9. www.monografias.com
10. www.polimeros.com

Capítulo 4 .

ENSAYOS Y PRUEBAS A REALIZAR. EXPERIMENTACIÓN

4.1. FASES DE EXPERIMENTACIÓN.

Añadiendo elastómeros (GTR) a polímeros termoplásticos (PVC, HDPE, PP, PA, ABS, PS y EVA), se elabora un material compuesto de elastómeros, y de esta forma aumenta su flexibilidad. La combinación de una matriz polimérica con GTR reutilizado micronizado podría combinar buenas propiedades de uso con un valor medioambiental añadido.

El trabajo ha consistido en la elaboración de estos polímeros y en el análisis de las propiedades mecánicas, dieléctricas, térmicas y morfológicas. En efecto, se va a estudiar la influencia del añadido de GTR sobre los polímeros PVC, HDPE, PP, PA, ABS, PS y EVA en cantidades diferentes, además del EPDM, PET y LLDPE, los cuales no se pudieron procesar y realizar las experimentaciones previstas. Así, se comparan los resultados para determinar que tipo de mezcla obtiene mejores características.

A continuación se muestra el TRABAJO EXPERIMENTAL: FASES DE EXPERIMENTACIÓN:

- 1. PVC, HDPE, PP, PA, ABS, PS, EPDM, PET, LLDPE y EVA**
- 2. GTR**
- 3. Tamizado de GTR**
- 4. Balanza de precisión (mezcla polimérica)**
- 5. La máquina con rodillos (Brabender)**
- 6. La prensa (Collins)**
- 7. El troquel**
- 8. Ensayo DEA**
- 9. La máquina Universal de Ensayo Tracción-Deformación**
- 10. Fotografías SEM**
- 11. Ensayo DSC**

4.1.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS DE MATERIALES COMPUESTOS

MATERIALES:

Los materiales usados pueden ser procesados fácilmente con las máquinas de inyección estándar o máquinas mezcladoras de plástico específicas, como la Máquina Brabender tipo W PL 50 EHT. El neumático reciclado usado (GTR), con diferentes tamaños de partícula ($<700\mu\text{m}$), fue proporcionado por Gestión Medioambiental de Neumáticos SL (España). Se ha comprobado mediante análisis TGA que el contenido de negro de humo es de alrededor del 30%. El GTR original se separó por tamizado en tres categorías de partículas: $<200\mu\text{m}$, $200-500\mu\text{m}$ y $> 500\mu\text{m}$.

PREPARACIÓN DE COMPUESTOS:

Las muestras de GTR deben ser previamente seleccionadas mediante un tamiz mecánico, y posteriormente secadas en un horno con aire forzado, a una temperatura de 100 °C durante 24 horas.

Se prepararon siete muestras de material compuesto para cada elemento con GTR de composiciones (0, 5, 10, 20, 40, 50 y 70%). El proceso de mezcla se realizó mediante una máquina Brabender (mezclador-plastógrafo) a temperatura de procesamiento (dato ficha técnica).

El polvo de neumáticos reciclados se secó en un horno a 100 °C durante 24 horas. Se prepararon 7 muestras de polímeros en compuestos con GTR, variando la composición (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR), para cada tamaño de partícula. El proceso de mezcla se hizo con un mezclador Brabender tipo W PL 50 EHT (Brabender ® GmbH & Co. KG, Alemania), a Temperatura de Procesamiento (ficha técnica) para evitar la degradación del polímero, y un tiempo de mezcla utilizando una prensa de platos calientes en un Mod Collin. P 200E (Dr. Collin GmbH, Alemania).

La matriz de diferentes materiales de base se sometió al mismo proceso de calandrado, para simular la misma historia térmica que los diferentes materiales compuestos obtenidos. Los laminados de los

diferentes materiales de base con GTR (150 x 150 x 2 mm) se obtuvieron mediante una prensa de platos calientes a 100 kN y 210 °C durante 10 min. La etapa de refrigeración, con un circuito cerrado de agua corriente, se realizó en la misma prensa y a la misma presión.

El proceso de enfriamiento se llevó a cabo con agua fría a presión hasta que llegar a la temperatura ambiente, este proceso se realizó en la misma prensa, a presión, durante 5 minutos. Las muestras se realizaron de la forma adecuada de acuerdo a la norma ASTM 412-98 especificaciones para realizar mediciones de tensión de prueba. Una muestra del polímero puro (sin GTR) se preparó también con los mismos requisitos con el fin de obtener resultados comparables.

EQUIPO EMPLEADO:

1) La máquina para tamizar el GTR



Figura 4.1.- La máquina para tamizar el GTR

El tamizado: El GTR suministrado por la empresa, es un compuesto de partículas pequeñas y negras, de diámetros diferentes, para ello hay que tamizar las distintas muestras. La muestra de GTR utilizado es de diámetro superior a las 200 μm . Así pues, se deben tamizar las partículas, y separarlas en los siguientes tamaños:

- 500 μm ;
- Entre 200 y 500 μm ;
- <200 μm .

El GTR es vendido en sacos, en el cual todos los diámetros son mezclados. Para tamizar el GTR, se prepara una cierta cantidad de este elastómero sobre las vasijas situándolo en la más alta de ellas. Las copelas tienen en su fondo una rejilla que permite dejar pasar las partículas de GTR cuyos diámetros son inferiores a la talla de los hoyos de la rejilla. Se disponen las copelas según este orden de arriba abajo: diámetro superior a 500 μm / diámetro comprendido entre 200 y 500 μm / diámetro inferior a 200 μm . Se pone en marcha la máquina por medio del interruptor y se espera unos treinta minutos. Una vez el GTR esta tamizado, queda ordenado en los diferentes depósitos previstos para este fin.

2) La máquina mezcladora de rodillos (Brabender):



Figura 4.2 - 4.3. - 4.4 - Detalle de los rodillos de mezcla de la máquina Brabender



Figura 4.5. – 4.6. - Máquina Brabender utilizada en las mezclas poliméricas con GTR

Sobre esta fotografía, se distingue la máquina Brabender, mezcladora con rodillos. La mezcladora, está compuesta por rodillos, dicha máquina dispone de dos rodillos que dan vueltas y a los que se imponen las temperaturas de procesamiento. Se usa para las mezclas de material con 2 o más componentes.

Para efectuar una mezcla, hay que introducir los granulados de polímeros termoplásticos y los granulados de GTR por la rejilla situada por encima de la máquina. El calor de los rodillos es diferente para el que derrite los granulados del polímero termoplástico y del GTR que viene a mezclarse a él. Luego, se debe retirar la mezcla que funde gracias a un palo de madera. Por fin, se retira la mezcla cuando todo está bien mezclado. La realización de las muestras es un proceso que requiere de un cierto tiempo de trabajo (aproximadamente entre 7-9 minutos) mediante el plastógrafo. El plastógrafo Brabender incorpora un software de control de parámetros importantes de las mezclas a realizar: Los más importantes son el Par (Torque - N·m) y la temperatura de mezcla (°C), además de parámetros como el tiempo de procesamiento, los gramos de la muestra y la velocidad de los rodillos de la mezcla.

Temperatura impuesta: Para realizar el proceso de mezclado de dichas muestras, debe llegar a unas temperaturas de procesamiento (°C), para obtener unas muestras homogéneas. Cuando la máquina ha logrado el calor impuesto, se pueden procesar poco a poco los materiales entre los dos rodillos, que van girando y reuniendo todas las partículas con la matriz para formar una materia uniforme.

<i>PVC: 195-200°C</i>
<i>EVA: 105-110°C</i>
<i>HDPE: 150-155 °C</i>
<i>LDPE: 150-155 °C</i>
<i>PA 6: 195 – 200 °C</i>
<i>ABS: 180- 185 °C</i>
<i>PS: 180 – 185 °C</i>
<i>PP: 155-165 °C</i>

Tabla 4.1.- Temperaturas de procesamiento para cada material con la máquina mezcladora Brabender:

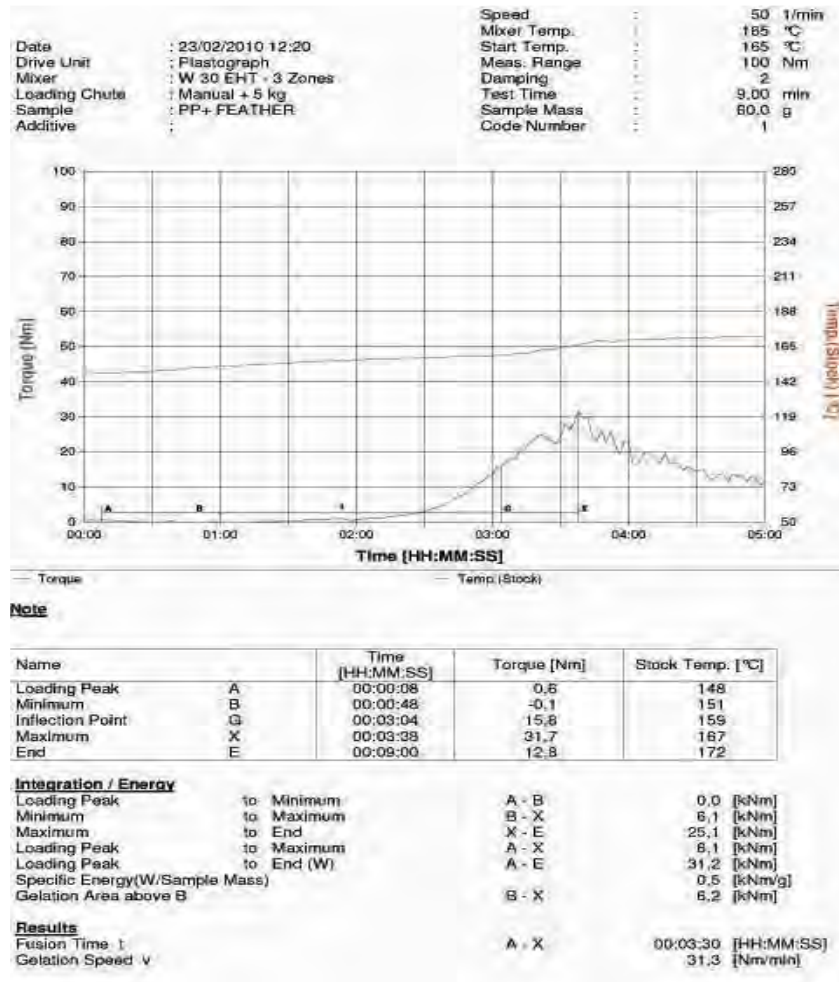


Figura 4.7. – Resultados de las variables de mezcla en la Máquina Brabender utilizada en las mezclas poliméricas con GTR. Este informe de mezcla es el correspondiente a PP+5%GTR. Tamaño de partícula de GTR inferior a 200 µm

3) La prensa de platos calientes:



Figura 4.8. – 4.9.- La prensa

La prensa: Cuando salen de los rodillos, las probetas de mezcla se colocan entre dos placas metálicas (proceso de prensado). Se imponen un calor y una presión en dicha prensa para obtener muestras, y placas. Por ejemplo: **Tª PVC: 210 °C - Presión: 200 bares.**

Para prensar una mezcla y así fabricar una placa, hay que colocar la mezcla sacada de los rodillos entre dos placas de hierro, y se instalan en la prensa. El calor de las paredes permite la presión, que calienta las placas de hierro, y así se calienta la mezcla, la presión aplicada sobre la mezcla permitirá a ésta aplastarse. Luego, se conecta el agua fría a la prensa para enfriar las placas. Las placas tienen

unas dimensiones de 18cm x 18cm. De esta manera se fabrican las placas que se utilizarán para el resto de ensayos, por medio de la prensa de presión y a las siguientes temperaturas:

PVC: 210 °C
EVA: 120 °C
HDPE: 170 °C
LDPE: 170 °C
PA 6: 210 °C
ABS: 195°C
PS: 195°C
PP: 165°C

Tabla 4.2.- Temperaturas de prensado: Presión constante: a 200 bar.

4) El troquel:

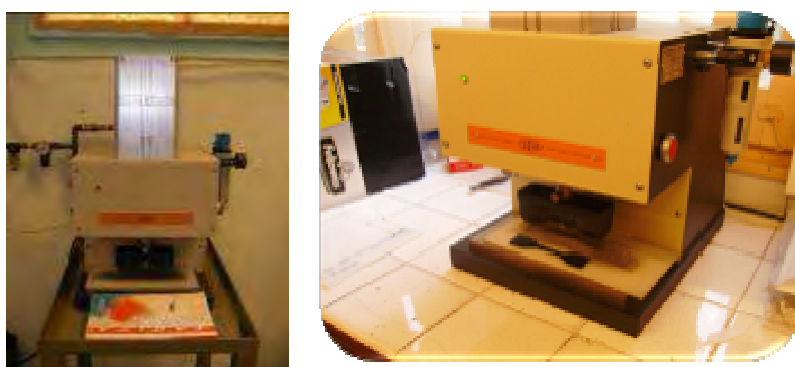


Figura 4.10 – 4.11.- El troquel

Para formar las probetas (ver la figura 4.12), se coloca la placa bajo el troquel y se aprietan ambos botones situados sobre los lados de la máquina. Bajo la presión, el plástico se recorta para formar las probetas. Una placa permite efectuar máximo ocho probetas con las dimensiones aproximadas siguientes: Anchura: 5,5 mm - Espesor: 2,5 mm.



Figura 4.12.- Una probeta

Así pues, se recortan las placas en forma de probetas por medio del troquel. Estas probetas, posteriormente, se estiran con la máquina Universal de Ensayo Tracción-Deformación.

4.2. EL ENSAYO D.E.A. - Dynamic Electric Analysis

ANÁLISIS DIELECTRICO:

El análisis dieléctrico se realizó sólo con las partículas con tamaño menor de 200µm, ya que éstas han proporcionado los mejores resultados en las pruebas anteriores. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidos por medio del ensayo DEA (Análisis Dinámico eléctrico) con el equipo BDS40 al que se ha incorporado un sensor de temperatura de Novotherm Novocontrol utilizando un molde de compresión de 2,5 cm de diámetro y de 0,1 mm de espesor. Las medidas se llevaron a cabo en un rango de frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^6$ Hz, con un barrido de temperatura entre 30 y 120 °C y a una velocidad de 3 °C/min utilizando sensores en paralelo con la placa.

FUNDAMENTO TEÓRICO:

En esta técnica se aplica un campo eléctrico variable en la muestra y se registra su respuesta. Con el dispositivo experimental que se dispone para la investigación se puede estudiar el comportamiento del material en un amplio intervalo de frecuencias (de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz a $3 \cdot 10^6$ Hz) a diferentes temperaturas (de -160°C a 400°C), en nuestro caso de 30°C a 120°C

Sometido un dieléctrico a este tipo de campos se puede determinar la dependencia con la frecuencia tanto de la permitividad ($\epsilon(\omega)$) como de la conductividad ($\sigma(\omega)$). En algunos materiales de estructura desordenada (polímeros, semiconductores amorfos, sólidos, cristalinos, dopados,...) se ha observado una contribución dispersiva a procesos conductivos, que experimentalmente se ha asociado a una expresión del tipo: $\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$

Donde σ' es la parte real de la conductividad, A es un parámetro que depende de la temperatura y $0 \leq n \leq 1$. Este exponente fraccionario se asocia a interacciones entre los portadores de carga. La permitividad dieléctrica (ϵ) se mide mediante DEA.

En la presente tesis se estudian diferentes procesos relacionados con los mecanismos de conducción que tienen lugar en materiales poliméricos compuestos.

4.2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Propiedades eléctricas:

Los análisis están hechos gracias a una **máquina de espectroscopía de impedancias**: el DEA (Dynamic Electric Analysis en inglés o Análisis Eléctrico Dinámico). Para dicha prueba, se corta un trozo de probeta, grande como una ficha, con unas dimensiones de 2,5 cm de diámetro y de 0,1 mm de espesor, y se coloca entre dos electrodos en contacto con la muestra. Este equipo ha sido cedido por el grupo de investigación en materiales dieléctricos de la ETSEIAT de la UPC (Dilab).

La permitividad dieléctrica (ϵ') y las pérdidas dieléctricas (ϵ'') fueron medidas mediante DEA. Se deben entrar los parámetros siguientes antes de comenzar el ensayo dieléctrico:

- El grueso del trozo previamente medido con un micrómetro de profundidad;
- Las temperaturas del análisis;
- Y el intervalo de frecuencia del análisis.

Cuando estos parámetros están definidos, se puede activar la máquina, que dará una corriente alterna entre los dos electrodos. La fuerza de esta tensión es de 10 Voltios. Dos respuestas resultan de esta corriente: una intensidad resistiva y una intensidad reactiva.

El desfase entre estas dos intensidades calcula los parámetros eléctricos: permitividad real, permitividad imaginaria, ángulo de desfase y conductividad. También da otros parámetros pero estos son los que nos interesan. Los análisis se han realizado en un intervalo de frecuencias y temperaturas diferentes que más adelante se comentará.



Figura 4.13. – 4.14. Muestras utilizadas para el ensayo DEA



Figura 4.15 - 4.16. -4.17 -4.18.- Fotografía de los electrodos del DEA con la muestra polimérica.



Figura 4.19. -4.20 -4.21.- Equipo DEA utilizado, con el ordenador utilizado para tratamiento y almacenamiento de datos y equipo de nitrógeno líquido para realizar estudios a muy bajas temperaturas. Equipo cedido por el grupo de investigación de física de los dieléctricos de la ETSEIAT (Dilab)



Figura 4.22. -4.23.- Equipo DEA utilizado.



Figura 4.24. -4.25 -4.26.- Unidad NOVOCONTROL para los parámetros del ensayo DEA

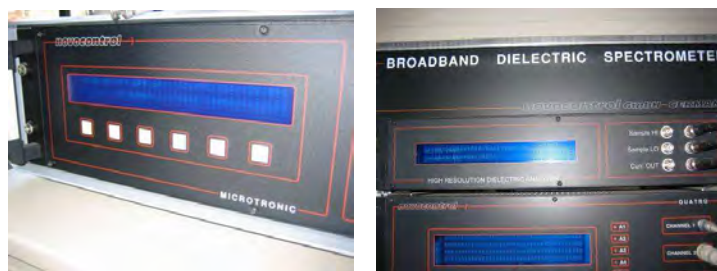


Figura 4.27. -4.28.- Unidades de control del DEA, temperatura y control de parámetros del ensayo

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

Después de unas horas de experimentación, se obtuvieron valores de diversos parámetros, los cuales se graficarán mediante un software informático específico que permite relacionar los diferentes parámetros ya comentados (del ordenador integrado en la máquina de ensayos dieléctricos). Después se comentarán los resultados obtenidos y se comprobará la influencia del GTR sobre las propiedades dieléctricas de los diferentes polímeros analizados.

Probetas

En primer lugar cabe destacar que se tienen dos tipos de probetas: uno formado únicamente por el polímero puro y el otro tipo de probeta es la que contiene el polímero reforzado con un % de GTR. Las dimensiones de las probetas están definidas por la norma ASTM D-150, y se muestran en la figura 1 a). En esta figura se observa que las probetas son cilíndricas de 2,5 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor.

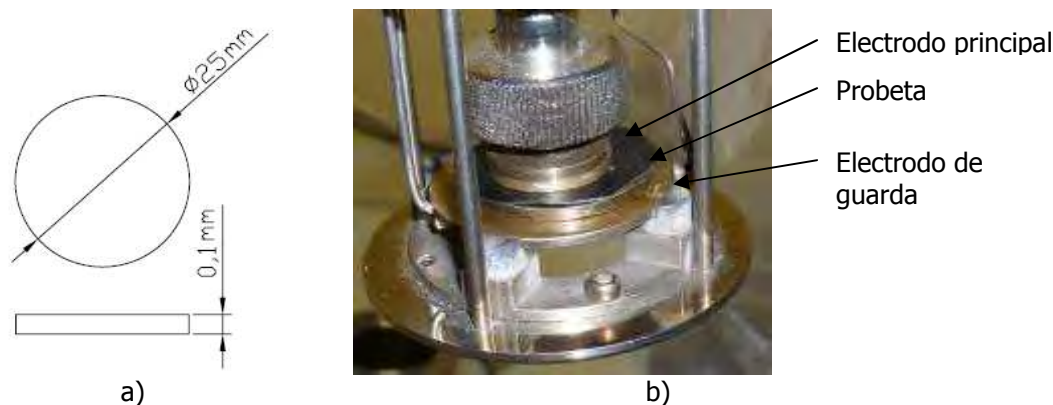


Figura 4.29.- Probetas utilizadas. a) Dimensiones; b) Colocación entre los electrodos.

En la figura 4.29. b) se aprecia una probeta de polímero+GTR situada entre los dos electrodos utilizados en el ensayo.

Método

Una vez colocada la probeta entre los dos electrodos se debe de introducir en una cámara de ensayo, la función de la cual es proporcionar la temperatura deseada en todo momento.

A continuación se seleccionan los parámetros del ensayo mediante el ordenador y estos son pasados a la unidad de control. Estos parámetros son:

- Tensión aplicada: 1 V.
- Rango de frecuencias: $1 \cdot 10^{-2} \text{ Hz} - 3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$
- Rango de temperaturas: $30 \text{ }^\circ\text{C} - 120 \text{ }^\circ\text{C}$

Seguidamente el sistema va realizando las mediciones para las distintas frecuencias y temperaturas. Los resultados se aprecian en posteriores apartados. Después de obtener los resultados de las diferentes muestras, se analizó el potencial dieléctrico de la mezcla de materiales en profundidad.

En el laboratorio se dispone de un amplificador de señal, se trata de un multímetro vectorial, lo que permite la determinación automática y simultánea de las dos componentes de la magnitud compleja: en fase (parte real) y en oposición (parte imaginaria). El rango de frecuencias abarcado por este amplificador va entre $1 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$ y $3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$.

El software utilizado para la obtención de los datos es el WinDETA 4.1 de NOVOCONTROL. Este software ha sido utilizado para gobernar el sistema DEA, para configurar la búsqueda de las diferentes variables y propiedades eléctricas a analizar y finalmente para obtener datos ASCII, en cada caso, que posteriormente fueron procesadas con los programas informáticos (para realizar gráficos) MICROCAL

ORIGIN y GRACE de Linux, que permiten realizar gráficos en 2D y 3D de las diferentes variables analizadas.

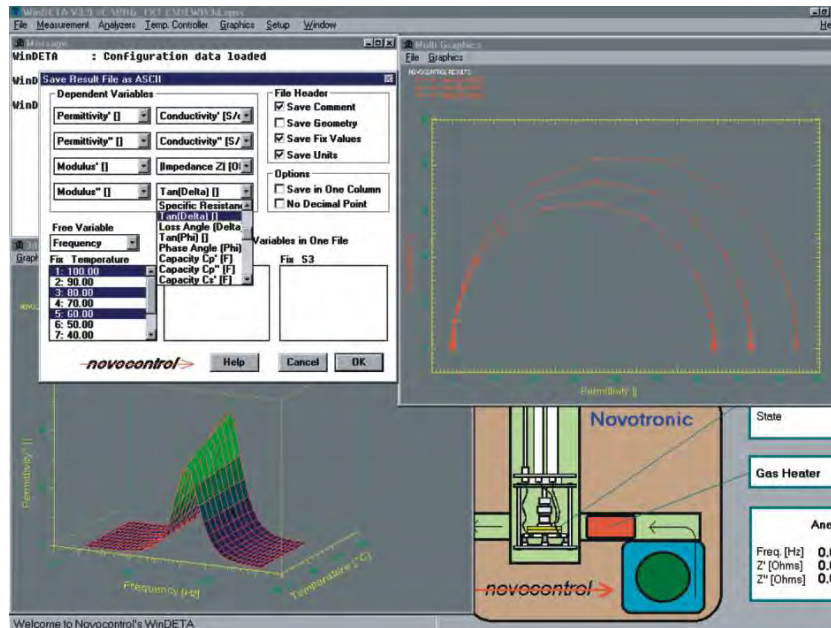


Figura 4.30.- Programa WinDETA de Novocontrol, para el análisis dieléctrico y obtención de datos.

Todas estas propiedades fueron definidas para las mezclas poliméricas seleccionadas con GTR al final de la caracterización, y se decidió, a partir de la ponderación de ciertas propiedades, si dichas mezclas pueden ser aptas para el aprovechamiento en la industria eléctrica. Posteriormente, en la segunda parte de la Tesis doctoral se compararon valores reales con valores de las normas adecuadas en cada caso para determinar la viabilidad de los compuestos y de las mezclas adoptadas.

4.2.2. PROPIEDADES DIELECTRICAS A OBTENER

La manifestación dieléctrica de los polímeros implica un almacenamiento y disipación parcial de la energía cuando se aplica un estímulo eléctrico a dichos materiales. A nivel molecular la disipación parcial de energía (fenómeno de relajación) está asociada a diversos tipos de movimientos de segmentos dipolares presentes en las cadenas poliméricas, lo que se traduce en variaciones importantes de sus propiedades microscópicas, como la permitividad relativa, ϵ_r .

PROPIEDADES FUNCIONALES ELÉCTRICAS A OBTENER MEDIANTE ENSAYO D.E.A.:

- Permitividad real
- Permitividad imaginaria
- Ángulo de desfase
- Conductividad
- Tangente de delta
- Resistencia específica
- Módulo Real
- Módulo Imaginario

- La unidad imaginaria (ϵ'')

- La unidad imaginaria ϵ'' en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La unidad imaginaria ϵ'' en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- La unidad imaginaria ϵ'' en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- La unidad real (ϵ')

- La unidad real ϵ' en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La unidad real ϵ' en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La unidad real ϵ' en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- La conductividad (σ)

- La conductividad σ en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La conductividad σ en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La conductividad σ en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- La tangente delta (Tan δ)

- La tangente delta δ en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La tangente delta δ en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La tangente delta δ en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- La resistividad (ρ)

- La resistencia específica en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La resistencia específica en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- La resistencia específica en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- El módulo real (M')

- El módulo real en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- El módulo real en función de la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- El módulo real en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- El módulo imaginario (M'')

- El módulo imaginario en función de la frecuencia a temperatura constante (30 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- El módulo imaginario de acuerdo con la temperatura a frecuencia constante (50 Hz) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).
- El módulo imaginario en función de la frecuencia a temperatura constante (120 °C) para diversas concentraciones de GTR (0%, 5 %,....., 70%).

- Diagrama de Argand

Representación de la impedancia en un diagrama vector o Diagrama de Argand, mediante el Módulo Eléctrico que es, una magnitud compleja: $M^* = M' + jM''$

- Módulo de Arrhenius

La energía de activación también se puede definir como la energía mínima necesaria para iniciar una reacción química. **Ea**: es la energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), y es la energía cinética mínima para que la reacción ocurra.

4.3. ENSAYO TENSIÓN-DEFORMACIÓN

ANÁLISIS MECÁNICO:

Pruebas de tensión-deformación se llevaron a cabo con la máquina de ensayos de tracción-deformación Instron 3366 a 10 kN (Instron, Reino Unido) de la máquina universal, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM-D-638-Serie V. La velocidad de la prueba, siempre fue la misma, 20 mm/min. La temperatura de ensayo fue de 23 ± 2 °C y la humedad relativa fue de $50 \pm 5\%$. El estudio de las propiedades mecánicas, de acuerdo con la concentración de GTR en la matriz y el tamaño de las partículas, incluyen el módulo de Young, resistencia a la tensión, el alargamiento a la rotura y la tenacidad o dureza para cada compuesto, y se calcularon utilizando la versión de software Bluehill versión 2. Se utilizaron cinco muestras de cada tipo de compuesto para las pruebas. La media y desviación estándar fueron calculadas para cada magnitud, sin tener en cuenta las muestras con un resultado que se comprobó que eran defectuosas.

FUNDAMENTO TEÓRICO:

Los ensayos mecánicos realizados se centran exclusivamente en el comportamiento de las probetas en el ensayo universal de Tracción-Deformación (Stress-Strain). Las propiedades estudiadas incluyen el módulo de Young, dureza, resistencia a la tracción y el porcentaje de deformación frente a la ruptura de los compuestos analizados. El análisis estadístico se llevó a cabo con los datos de los ensayos mecánicos para determinar la significación de los valores de módulo de Young, dureza, resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación a la rotura.

El ensayo tracción-deformación consiste en someter unas probetas, de formas y dimensiones normalizadas, a esfuerzos de tracción que producen deformaciones en forma de alargamientos. A medida que se incrementan los esfuerzos, se van obteniendo los valores del alargamiento de las probetas, hasta que llega el momento en que éstas se rompen. Los resultados obtenidos se representan en unos diagramas que reciben el nombre de curvas de tensión-deformación, a partir de las cuales se obtienen los parámetros que definen la resistencia mecánica a la tracción los materiales compuestos analizados.

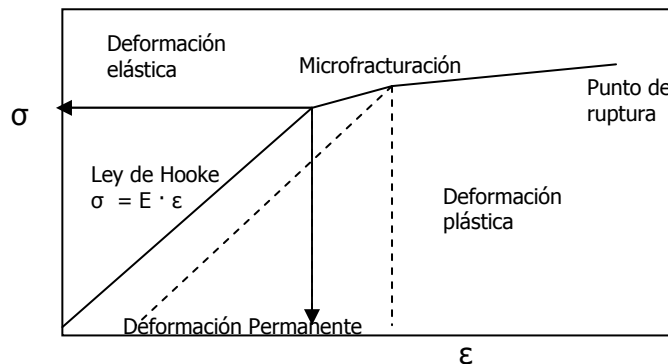


Figura 4.31.- Curva esfuerzo-deformación característica de un material flexible, Donde σ = esfuerzo (MPa) y ϵ =deformación (%)

4.3.1. PROBETA UTILIZADA

Las probetas para materiales compuestos reforzadas son del tipo M-I. El espesor de las probetas es de 2,5 mm. Las probetas que se ensayaron deben presentar superficies libres de defectos visibles, arañazos o imperfecciones.

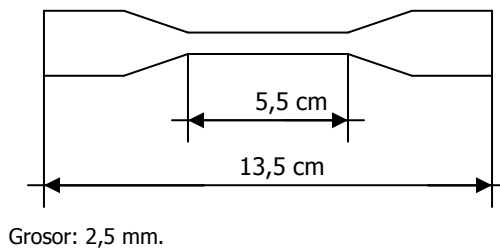


Figura 4.32.- Probetas empleadas en los ensayos de tracción en plásticos.

4.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS A OBTENER

La evaluación del ensayo se realizó a partir de las curvas tensión-deformación. Los parámetros más importantes son las tensiones (en N/mm² o en MPa), el Módulo de elasticidad y la deformación o alargamiento (en %). **Los parámetros que se representan en la gráfica de los ensayos son los siguientes:**

- 1. Módulo elástico o de Young (E), en MPa:** Es un valor representativo de los materiales elásticos y corresponde a la resistencia a la deformación cuando se aplican cargas externas. Dentro de la curva tensión-deformación es la pendiente en la zona lineal de la curva.
- 2. Resistencia a la rotura (σ) en MPa:** Es la tensión sometida al punto de ruptura de la probeta.
- 3. Deformación a rotura (ϵ) en %:** Es el valor de la deformación sufrida por la probeta en el punto donde rompe.
- 4. Tenacidad, Dureza o Energía a la rotura, en J:** Es el valor de la energía absorbida por el material antes de romper. Se obtiene a partir del área bajo la curva tensión-deformación.

4.3.3. MÉTODO OPERATIVO

El ensayo de Tensión-Deformación ha sido ejecutado con la máquina universal de ensayo del modelo Instron 3366, siguiendo la norma ASTM D638 Tipo V, que hace referencia al ensayo para materiales plásticos. Se analizan un mínimo de 5 probetas para cada muestra, y se calcula la media y la desviación estándar para cada magnitud. El equipo está dotado de un sistema informático de adquisición y tratamiento de datos, BLUEHILL versión 2, que se encarga de hacer el tratamiento de los datos y de realizar las curvas características para cada probeta.

El ensayo consiste en deformar una probeta por estiramiento uniaxial y registrar dicha deformación frente a la tensión aplicada. Se realiza en la máquina de tracción con velocidad regulable y un registro gráfico. Los diagramas así obtenidos, son denominados diagramas de tensión-deformación.

La probeta se coloca dentro de las mordazas tensoras, de manera que se adapten bien y tengan efecto de cuña con accionamiento hidráulico. La fuerza inicial no debe ser demasiado alta, porque de lo contrario podría falsear el resultado del ensayo. Así mismo se debe vigilar que no se produzca deslizamiento de la probeta. La máquina de ensayos está diseñada para alargar la probeta a una velocidad constante y para medir continua y simultáneamente la carga instantánea aplicada (con una celda de carga) y el alargamiento resultante (utilizando un extensiómetro). El ensayo dura varios segundos y es destructivo, o sea, la probeta del ensayo se rompe.

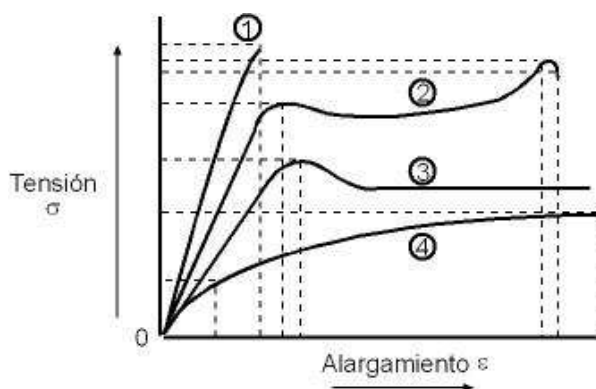


Diagrama tensión - alargamiento (tracción)

- 1 - Plástico quebradizo 3 - Plástico estirable
2 - Plástico deformable 4 - Plástico plastificado

Figura 4.33.- Diagramas tensión-deformación para diferentes tipos de plásticos.

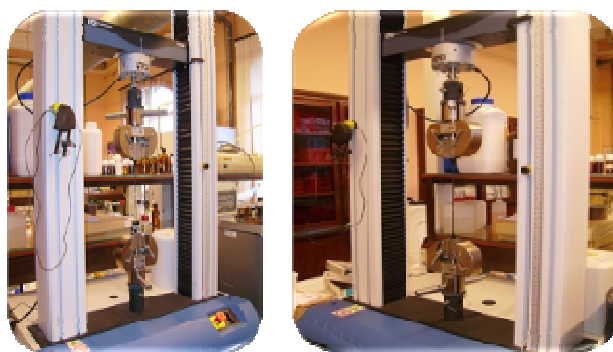
Las curvas tensión-deformación para plásticos muestran una región lineal a bajas tensiones, y una línea tangente a esa porción de curva, y permiten calcular el módulo de elasticidad.



Figura 4.34.- 4.35. - Imágenes del resultado del ensayo tracción deformación. Se aplica una fuerza a la probeta hasta que ésta rompe

Se ha realizado el ensayo de tracción de cinco probetas para cada material y se ha obtenido la media aritmética de estos valores para definir las propiedades mecánicas de los materiales.

La máquina Universal de Ensayo



Figuras 4.36. y 4.37.- La máquina Universal de Ensayo INSTRONN 3365

Cuando la máquina Universal de Ensayo está con la muestra preparada, es necesario lanzar el programa Bluehill versión 2 sobre la escritorio del ordenador. Una vez esta operación esta efectuada y el programa lanzado, acciona el botón «Ensayo». El programa reclama entonces el método que hay que utilizar.

Una vez el método esta escogido, se entra un nombre en la serie de tracción y se hace clic en «siguiente». Antes de lanzar la serie, es necesario indicar el número del ensayo, su anchura y su espesor. El usuario podrá entonces apretar el botón «siguiente», colocar su probeta sobre la máquina

Universal de Ensayo, a continuación se hace clic en «balancear carga» luego sobre «iniciar». La probeta está entonces bajo el efecto de la tracción.

Cuando la probeta esta rota, se hace clic sobre «aceptar», luego dos veces sobre «siguiente», y se entran las características de la nueva probeta que hay que romper. El método está programado para efectuar cinco ensayos.

Una vez rotas las cinco probetas, se hace clic en «finalizar muestra», los resultados se registran entonces automáticamente, el usuario debe ir a buscarlos en sus documentos. Para colocar la probeta en la máquina, se aprietan las mordazas de sujeción de ésta por medio de las pinzas.

Para la realización del test se siguen los siguientes pasos:

1. Se prepara el software en función de las características a estudiar: Primeramente se elige el método en el que se basarán los cálculos a realizar por el programa, se introducen las variables necesarias, dimensiones de las probetas y velocidad de ejecución.
2. Se coloca la probeta en las mordazas de sujeción.
3. Antes de dar la orden de inicio del ensayo es muy importante balancear la carga, es decir, dar valor 0 a la carga preestablecida.
4. Se ordena el inicio del ensayo, donde se irá aumentando la tensión en función de la velocidad de deformación constante antes establecida hasta llegar a la ruptura. Se selecciona la velocidad de ensayo de acuerdo con la norma ASTM. Ésta ha de ser siempre aquella que provoque la rotura de la probeta en un tiempo comprendido entre 0,5 y 5 minutos. La velocidad aplicada en el ensayo es de 20mm/min.
5. Una vez rota la probeta, se vuelve a la posición inicial. Los valores obtenidos se reflejan en el gráfico y en la tabla de resultados.
6. Se repiten los pasos a partir del punto número 2 en cinco ocasiones, y se realiza la media. Mediante los valores medios se realizará la comparación entre los diferentes compuestos a estudiar.

OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE DATOS:

Mediante el software BLUEHILL que controla la máquina del ensayo tracción-deformación de la máquina instronn, se obtienen series de datos para cada tipo de mezcla de material, se obtiene la curva de cada ensayo realizado, y cinco probetas para cada tipo de material. Finalmente se expone una tabla con los resultados finales, que se utilizarán para calcular las medias de cada magnitud y desviaciones estándar. El primer tratamiento de datos con software BLUEHILL, es como en la siguiente figura, se trata del ensayo de EVA+50% de GTR:

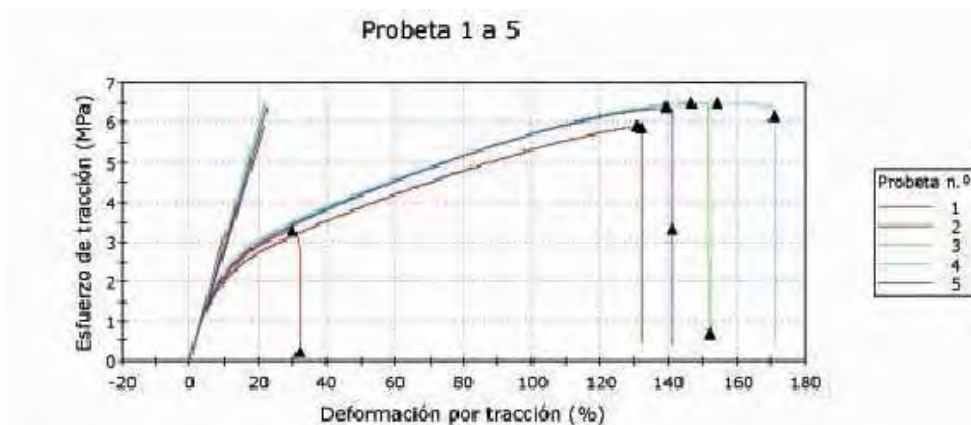


Figura 4.38.- Obtención de datos mecánicos mediante software BLUEHILL para el control de la máquina Instronn de Ensayo de tracción.

4.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO, S.E.M. (Scanning Electron Microscopy)

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM):

SEM se utilizó para analizar la superficie de fractura de las muestras rotas en las pruebas de tensión-deformación. Es posible analizar los efectos de este material de relleno en la matriz mediante la observación de la superficie de fractura del polímero con las partículas de refuerzo. Algunas de las imágenes de las muestras fueron analizadas de acuerdo al tamaño de las partículas y la concentración de GTR. Un microscopio JEOL 5610 se utilizó, y las muestras fueron recubiertas previamente con una capa delgada de oro con el fin de aumentar la conductividad. Las muestras fueron fotografiadas a 50-180 aumentos.

FUNDAMENTO TEÓRICO:

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la microestructura de muestras microscópicas. El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital.



Figura 4.39.- 4.40. - SEM JEOL

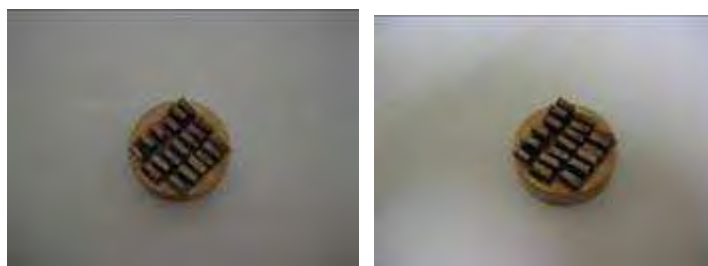


Figura 4.41.- 4.42. Fotografías del portamuestras del SEM, con las muestras recubiertas en una capa de 20 nanómetros de oro



Figura 4.43.- 4.44. – 4.45. - Fotografías de la urna de almacenamiento de las muestras. Las muestras se deben conservar en ausencia de humedad

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

4.4.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Los requisitos que deben cumplirse para la preparación de las muestras son: fijación, deshidratación y secado; además, la superficie debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no en las muestras plásticas por lo que éstas se recubren con una capa fina de oro. El sputtering es un proceso en el que se depositan iones a alta velocidad de algún material conductor (oro en este caso) sobre una superficie que se buscará que esté limpia y sin imperfecciones.

La cámara portamuestras está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permiten varios movimientos:

- Desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X e Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra.
- Movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y movimiento de inclinación en el plano horizontal entre $(-5$ y $+45^\circ)$.

Esto permite inclinar la muestra, tomando como eje cualquier punto que se que se está observando. También es posible inclinar la muestra sin necesidad de variar el enfoque, lo que es indispensable si se desea tomar un par estereoscópico de fotografías. Existen diferentes tipos de portamuestras, según el tamaño de la muestra a observar.

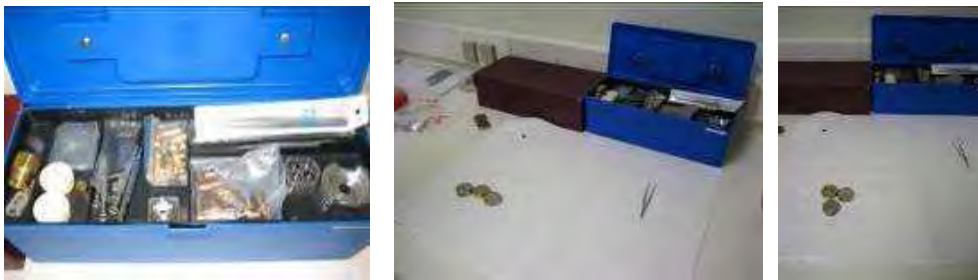


Figura 4.46.- 4.47. – 4.48.- Fotografías del equipo necesario para montar las muestras necesarias en el portamuestras



Figura 4.49.- 4.50.- 4.51. Fotografías de la máquina de recubrimientos (sputtering)



Figura 4.52.- 4.53. Imágenes de detalle del equipo de "sputtering".

● **Modo de alto vacío:** es el modo en que trabajan los microscopios electrónicos convencionales, con una alta resolución de imagen y de microanálisis. Presenta el inconveniente de que las muestras

deben ser conductoras, por lo que si no lo son deben recubrirse con películas conductoras como oro o grafito. En nuestro caso fue utilizado el oro como recubrimiento.



Figura 4.54.- 4.55. – 4.56 – 4.57 - SEM JEOL

Una vez se visualiza la muestra en la pantalla del equipo mediante el software del microscopio Jeol, a continuación se realiza la identificación de las zonas más interesantes a fotografiar, normalmente serán zonas donde la presencia de partículas permita ver su integración en el resto de matriz o cualquier otro detalle importante, como la superficie de rotura. Y finalmente se procede a realizar la fotografía a 180 aumentos y a exportar el archivo resultante en formato JPG.

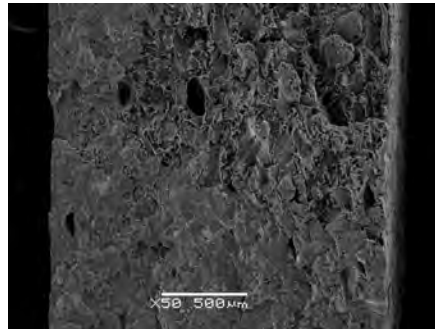


Figura 4.58. Imagen del SEM a 50 aumentos de PA+ 40%GTR con partículas de tamaño inferior a 200 μm

4.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

ANÁLISIS CALORIMÉTRICO:

Análisis calorimétricos se llevaron a cabo utilizando un Mettler DSC-822e calorímetro con un brazo robótico TSO801RO. Las muestras de aproximadamente 10 mg de la masa se depositaron en los moldes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno. Experimentos no isotérmicos se realizaron entre - 50 °C y 250 °C a 10 °C·min⁻¹ a fin de determinar el calor de la fusión. El contenido cristalino (χ) de las muestras se calcula como el cociente entre el calor de fusión experimental, obtenido a partir del termograma, y el calor teórico de la fusión de un cristal perfecto de tamaño infinito, obtenidos a partir de contribuciones de los grupos de aditivos.

FUNDAMENTO TEÓRICO:

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. El DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. Los materiales que presentan todas sus transiciones térmicas en ese intervalo son los polímeros. En el campo de los polímeros pueden determinarse transiciones térmicas T_g, T_m. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que se usa para monitorizar los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como función de la temperatura. Las propiedades a obtener con el DSC son:

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

- Calor específico
- Transiciones de fase
- Determinación de puntos de fusión
- Determinación de parte amorfa y cristalina
- Cinéticas de reacción

Para el estudio DSC de la presente tesis se ha utilizado el método de DSC dinámico por flujo de calor.



Figura 4.59.- 4.60. - Imágenes del equipo DSC con el que se han realizado las pruebas térmicas



Figura 4.61.- 4.62. - Imágenes de dispositivo del nitrógeno líquido utilizado en el DSC

Se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de 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 inerte de referencia de forma independiente (polímero puro).

4.5.1. MÉTODO OPERATIVO

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, en nuestro caso es de 10 mg, así como el estado y forma de la misma. La cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida.



Figura 4.63.-Equipo DSC para ensayos térmicos de muestras

Para las mediciones en el DSC, se utilizaron trozos de muestra utilizadas para los ensayos a tracción. Las muestras se prepararon a diferentes concentraciones de GTR (0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 70%). Las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio (10 mm. de diámetro y 5 mm. de altura). Posteriormente se midieron con un equipo de DSC a una razón de calentamiento de 10 °C/min. y los termogramas se realizaron en un rango de temperaturas de -50°C hasta 250°C.

Materiales

- Probetas de materiales a ensayar
- Cápsulas de aluminio 50 ml
- Pinzas y espátula

Equipo necesario

- METTLER TOLEDO DSC 822
- Ordenador con software de control del DSC
- Software STARe
- Microbalanza



Figura 4.64.- 4.65. - 4.66.- Equipo DSC METTLER TOLEDO utilizado para los ensayos térmicos



Figura 4.67.- 4.68.- Equipo informático utilizado para el tratamiento y almacenamiento de los ensayos térmicos

El software de control del DSC es el sistema STARe de METTLER TOLEDO. Dicho sistema consta del software STARe para el módulo DSC822e. Es necesario tener instalado el software STARe para poder utilizar el DSC822e.

Para obtener las curvas DSC, hay que seguir los siguientes pasos:

La posición del sensor del DSC debe encontrarse en el centro exacto del horno. Si el sensor del DSC no se encuentra en el centro exacto, se debe ajustar la posición del sensor con la herramienta de centrado. A continuación nos servimos del programa de temperaturas STARe para crear un método adecuado para el módulo básico: Tipo de ensayo dinámico - módulo de -50 a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. A continuación activamos la medida mediante el software, así, al aplicar calor a la muestra y a una referencia patrón, la temperatura de ambas varía de manera análoga hasta que la muestra sufre una transición de fase, que el programa informático recoge. La técnica de calorimetría diferencial DSC, utiliza un programa convencional de variación de temperatura, el cual abarca el rango entre -80 y 600 °C. De esta forma es posible medir el flujo de calor respecto de la temperatura con gran precisión.

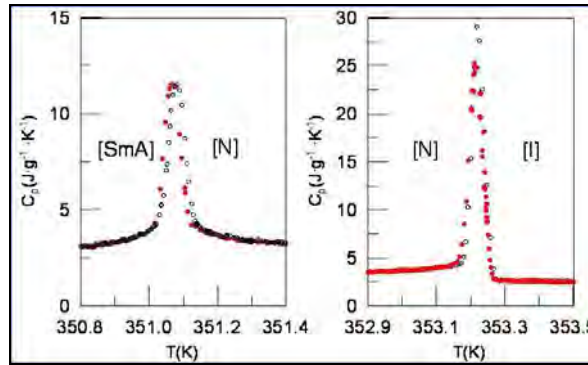


Figura 4.69.- Procesamiento y almacenamiento informático de los ensayos térmicos mediante software STARe

4.6. PLAN DE TRABAJO

MATERIALES

Caucho vulcanizado de diferentes tamaños de partícula >500 micras de diámetro; 500-200 micras de diámetro; <200 micras de diámetro. La matriz del compuesto estará formada por un sistema polimérico termoplástico y termoestable. Se va a trabajar con un conjunto de polímeros que tienen una temperatura de procesamiento inferior a la temperatura de destrucción del caucho desvulcanizado. En principio, de una lista preliminar, se han seleccionado los siguientes polímeros, que además ya se utilizan en la industria eléctrica: Poliamida, Poliestireno, Policloruro de Vinilo, ABS (Butilo), Acetato de vinilo etileno, Polietileno de alta densidad, Polipropileno.

La mayoría de materiales citados fueron adquiridos a la empresa Ultrapolymers, una empresa del grupo de plásticos alemán BASF, y REPSOL-YPF, salvo en algunas excepciones como por ejemplo para el PVC que fue adquirido a ETINOX (Ercros).

METODOLOGÍA

Preparación de las mezclas. Para el estudio de los diferentes comportamientos físicos a analizar se mezcló una cantidad determinada de caucho (neumático triturado) (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR) y tres tamaños de partículas (<200 μ m, 200<p<500 μ m y >500 μ m), con diferentes cantidades de polímero seleccionado. La mezcla se sometió a una agitación energética (mínimo 500 rpm) en un mezclador adecuado, a una temperatura que puede oscilar entre 105-200°C durante unos minutos (normalmente 5-10). Se prensó y enfrió la mezcla en una prensa especial. La mezcla resultante se colocó en los dispositivos o moldes para el troquelado de la misma finalmente la muestra se utilizó para probetas de los diferentes ensayos: ensayo tracción-deformación, en cápsulas de aluminio para el estudio térmico, placas de electrodos para ensayo dieléctrico y portamuestras para fotografías SEM.

El seguimiento de la cinética de calorimetría dinámica se realizó en un calorímetro Mettler 822e equipado con un intracooler. Posteriormente las muestras se sometieron a un análisis DSC dinámico que permitió determinar la Tg y Tm. Básicamente mediante esta técnica se observan los cambios en la estructura interna del polímero cuando se añade caucho de GTR.

La microscopía electrónica de barrido nos permite obtener el grado de interacción entre la matriz polimérica seleccionada y el polvo de neumático, describiéndose así los cambios microestructurales observados.

Análisis mediante espectroscopía de relajación dieléctrica. Se trabajará con un analizador dieléctrico DEA 2970 de TA instruments utilizando la célula cerámica de una cara con electrodos coplanares tipo peine. El intervalo de frecuencias de medida está entre 1·10⁻²Hz y 3·10⁶ Hz.

Paralelamente a los ensayos por DSC dinámicos se realizaron los ensayos por DEA, que permitieron determinar variables eléctricas.

Morfología de los compuestos. Se estudió la morfología de los polímeros mediante microscopía electrónica (SEM). Los ensayos correspondientes se llevaron a cabo por parte del servicio de microscopía electrónica del Departamento de Ingeniería de Materiales de la UPC en la ETSEIAT del Campus de Terrassa. El coste estimado de estos ensayos se incluye en el apartado de material del presupuesto.

Relajación estructural. Se estudió el comportamiento térmico de los compuestos mediante DSC, se obtuvo el termograma final (flujo de calor/temperatura). Se determinó el punto de fusión de la muestra y la Temperatura de transición vítrea para determinar la modificación de la estructura interna de la matriz y posibles reacciones que puedan darse en la mezcla.

Propiedades dinámico-mecánicas. Se realizó en el laboratorio de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química de la EET (Campus Terrassa). Mediante el ensayo Tracción-Deformación y siguiendo la norma ASTM correspondiente se determinaron los siguientes coeficientes: Módulo de Young, Resistencia a la Tracción, Alargamiento a la Rotura, Energía a la Rotura o Dureza. De este modo, se pudieron caracterizar y comparar, para todos los porcentajes de caucho de neumático (hasta el 70%). Asimismo, también se comparó como afecta el diámetro de las partículas en cada caso, ya que también se debieron realizar probetas con diferentes diámetros de partícula de polvo de neumático: <200 μm ; 200-500 μm ; >500 μm

Propiedades dieléctricas. Se efectuaron mediante el equipo de análisis dieléctrico descrito anteriormente. Se emplearon electrodos planos con muestras en forma de film de unos 2mm de espesor, en el rango usual de frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ Hz y $3 \cdot 10^6$ Hz (rango de muy bajas a muy altas frecuencias). Con el fin de detectar las relajaciones a bajas y altas temperaturas (30°C - 120°C)

HITOS Y RESULTADOS A ALCANZAR:

1. *Síntesis de compuestos.* Se prepararon los sistemas formados por el caucho pulverizado y los polímeros termoplásticos y termoestables seleccionados descritos en la metodología. Se prepararon sistemas con diferentes proporciones de caucho. Se estudiaron las propiedades físicas de los sistemas compuestos.

2. *Ensayos térmicos por DSC.* Determinación del rango de temperaturas adecuado para cada sistema. Velocidades de calentamiento (flujo calorimétrico) convencional de 10 °C/min. Comprobación de las muestras a temperaturas superiores a la Tg. Estudio en los sistemas por debajo de la Tg.

Resultados esperados: Determinación del intervalo de temperaturas óptimo para de los sistemas poliméricos analizados. Comprobación de la modificación en la estructura interna del polímero y de la temperatura de fusión y de transición vítrea de los compuestos. Estudio del efecto del contenido de polvo de caucho en propiedades térmicas básicas.

3. *Dinámica dieléctrica mediante DEA:* Propiedades dieléctricas (DEA) de los compuestos finales. Estudio de estas propiedades a bajas y altas temperaturas. Comparación de resultados dieléctricos. Determinación de relajaciones asociadas a la incorporación de polvo de neumático al sistema. Estudio del efecto de la conductividad iónica en el sistema. Resultados obtenidos por el DEA. Obtención de datos y gráficas de evolución de la permitividad, conductividad, resistividad y módulo dieléctrico, así como de la tangente de delta en un rango de temperaturas y frecuencias amplio ya definido. Evolución de los parámetros del ensayo. También se efectuó la observación y análisis de las relajaciones dieléctricas.

Resultados esperados: Efecto de contenido de caucho en la dinámica molecular del sistema seguida a través de los tiempos de relajación dieléctricos del sistema. Efecto del caucho en el mapa de relajaciones mecánica, dieléctrica y térmica a partir del diagrama log (tiempo relajación) frente a la inversa de la temperatura. Evolución de las variables importantes a nivel eléctrico.

4. *Propiedades dinámico-mecánicas.* Con el Ensayo de Tracción-Deformación se determinaron los siguientes coeficientes: Módulo de Young, Resistencia a la Tracción, Alargamiento a la Rotura, Energía

a la Rotura o Dureza, se caracterizaron para todos los porcentajes de polvo de neumático (hasta el 70%) y tamaños de partícula (tres tamaños).

Resultado esperado: Analizar el comportamiento mecánico en función del porcentaje y tamaño de partículas del caucho añadido.

5. *Morfología de los compuestos.* Análisis de los compuestos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (Técnica SEM). Estudio de las condiciones internas del compuesto, tamaños de las partículas y porcentajes de caucho añadidos en los sistemas poliméricos.

Resultado esperado: Establecer las condiciones de interacción del sistema y analizar el grado de unión entre los componentes en función del porcentaje del aditivo y el tamaño de partícula utilizado.

4.6.1. RESUMEN DEL PLAN DE TRABAJO

El Plan de Trabajo es el siguiente:

Para cada material, se seleccionaron tres tamaños de partículas de refuerzo (GTR): <200 µm, 200-500µm, y >500µm. Esta selección, mediante tamiz, se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la ETT (Campus Terrassa). Para cada material se realizaron las siguientes concentraciones con GTR (0% polímero en estado puro, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, y 70%). Es decir, 7 en total. Estas mezclas se han realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la ETT. Se realizó manualmente y por lo tanto el coste de dicho trabajo fue aproximadamente de unos 10 €/h.

En total, y por material, las combinaciones son: $7 \times 7 = 49$ combinaciones.

Finalmente, en total se tienen 7 materiales a ensayar:

1. **ETILENO ACETATO DE VINILO (EVA)**
2. **POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)**
3. **POLICLORURO DE VINILO (PVC)**
4. **POLIPROPILENO (PP)**
5. **POLIAMIDA (PA)**
6. **ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO (ABS)**
7. **POLIESTIRENO (PS)**

Las pruebas a efectuar son:

1. **Dieléctricas.** DEA (Dielectric Spectrometry analysis). Una probeta por ensayo. Estas pruebas se realizan en el Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la ETSEIAT. Para este ensayo sólo se utilizó un único tamaño de partícula: < 200 micras, ya que se considera que el coste que supondría hacer 3 tipos de tamaños diferentes de partícula en este caso no justifica el elevado coste que puede tener, respecto de la información que se puede obtener.
2. **SEM** (Scanning Electron Microscopy). Cinco probetas por ensayo (sirven las probetas de los ensayos a Tracción-deformación). Estas pruebas se realizaron en el Departamento de Ingeniería de Materiales de la ETSEIAT (Campus Terrassa). Este ensayo se paga a 18 €/h más 5 € de recubrimiento de muestras.
3. **Mecánicas.** Ensayo Tracción-Deformación. Cinco probetas por ensayo. Estas pruebas se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la ETT (Campus Terrassa). Se considera el precio por este ensayo de 20 €/h.
4. **Térmicas.** Ensayo DSC. 1 probeta por ensayo, en este caso se puede realizar con probetas provenientes del ensayo Tracción-Deformación. Estas pruebas se hacen en el Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la UPC, en la ETSEIB. Se considera un precio por hora de unos 32 €/h.

4.6.2. CRONOGRAMA DE TRABAJO

En este cronograma figuran la totalidad de los trabajos realizados, y la estimación temporal que han requerido:

Actividades / Tareas	Primer año (*)	Segundo año (*)	Tercer año (*)
Selección y obtención de materiales	x x x x		
Realización de probetas según ensayos ASTM	x x x x		
Propiedades Mecánicas. Comportamiento mecánico	x x	x x x x	
Propiedades Dieléctricas. Comportamiento dieléctrico	x x	x x x x x	
Propiedades Térmicas. Comportamiento Térmico		x x x x x	
Propiedades Microestructurales. Microscopio electrónico		x x x x x	
Gráficas y comportamiento Térmico		x x x x	x x x
Gráficas y comportamiento Dieléctrico		x x x x	x x x x
Gráficas y comportamiento Mecánico		x x x x	x

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

Actividades / Tareas	Primer año (*)	Segundo año (*)	Tercer año (*)
Hipótesis y Viabilidad para aplicación			x x x x x x x
Conclusiones finales.			x x x x
Definición de trabajos futuros a realizar		x x	x x x x
Reuniones de coordinación con el director de la Tesis	x x	x x	x x

(*) X es el número de casillas (meses) que corresponden a cada trabajo

4.7. EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

Para la realización de la presente tesis se han invertido las siguientes cantidades económicas, que a continuación se expresan con el fin de cuantificar económicamente el valor de toda la caracterización, dieléctrica, térmica, mecánica y microestructural:

PRESUPUESTO DE LA INVESTIGACIÓN:

Para llevar a cabo esta investigación multidisciplinar se necesitan equipos y activos humanos. Los equipos son caros y en estos momentos se están utilizando equipos que no son propios, que son propiedad de otros departamentos de la UPC. Además también se deben comprar los materiales con los que se realiza la presente investigación. En concreto para realizar las pruebas se necesitan los siguientes equipos y materiales:

- **Prueba dieléctrica:** D.E.A. (Dielectric Spectrometry analysis): realizado con el equipo BDS40, que lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol.
- **Prueba mecánica:** Deformación-Tracción: realizado con la máquina universal Instron 3366 y las especificaciones de la Norma ASTM-D-638, tipo V
- **Scanning Electron Microscopy SEM.** Realizado con el microscópico JEOL 5610
- **Prueba térmica.** Ensayo DSC, realizado con equipo DSC Mettler TOLEDO 822. Una probeta por ensayo, en este caso se puede realizar con restos probetas provenientes del ensayo Tracción-Deformación

COMPRAS DE MATERIALES:

1. GTR, o neumático fuera de uso triturado, adquirido a GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL DE NEUMÁTICOS, S.L, a un coste de 0,5 €/Kg., unos 30 Kg. como pedido mínimo, de los que tan solo unos 3-4 Kg. serán necesarios para toda la investigación. Coste total de GTR: 15 €
2. PVC granulado 3,5 €/Kg., suministrado por la compañía ERCROS, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 3,5 €/Kg. x 25 Kg. = 87,5 €
3. EVA granulado, 3,89 €/Kg., suministrado por la compañía REPSOL-YPF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 3,89 €/Kg. x 25 Kg. = 97,25 €
4. HDPE granulado 3,5 €/Kg , suministrado por la compañía REPSOL-YPF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 3,5 €/Kg. x 25 Kg. = 87,5 €
5. LLDPE granulado 3,20 €/Kg , suministrado por la compañía MONTACHEM INTERNATIONAL, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 3,20 €/Kg. x 25 Kg. = 80 €
6. PET granulado 2 €/Kg , suministrado por la compañía LA SEDA GROUP, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 2 €/Kg. x 25 Kg. = 50 €
7. PP granulado 3,95 €/Kg , suministrado por la compañía REPSOL-YPF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 3,95 €/Kg. x 25 Kg. = 98,75 €
8. ABS granulado 2,97 €/Kg, suministrado por la compañía BASF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 2,97 €/Kg. x 25 Kg. = 74,25 €
9. PA granulado 4,23 €/Kg , suministrado por la compañía BASF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 4,23 €/Kg. x 25 Kg. = 105,75 €
10. EPDM granulado 2,2 €/Kg , suministrado por la compañía KINELE GROUP, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 2,2 €/Kg. x 25 Kg. = 55 €
11. PS granulado 2,39 €/Kg , suministrado por la compañía BASF, el pedido mínimo es de 25 Kg., por lo tanto: 2,39 €/Kg. x 25 Kg. = 59,75 €

Coste total por compra de materiales para realizar la presente experimentación es de: 59,75 € + 55 € + 105,75 € + 74,25 € + 98,75 € + 50 € + 80 € + 87,5 € + 97,25 € + 87,5 € + 15 € = **810,75 €**

El coste del presente trabajo de investigación pasa pues por, alquiler de equipos técnicos, mano de obra especializada, compra de materiales para realizar las mezclas y también para pagar las fotografías SEM, ya que actualmente este servicio que ofrece el Departamento de Ciencia de Materiales de la ETSEIAT, cobra a precio UPC de 18 €/h, más 5 € por el recubrimiento electrolítico de las muestras.

ESTIMACIÓN DEL COSTE DE LA INVESTIGACIÓN:

Horas de realización probetas (incluye separación por tamaños, la mezcla de la máquina Brabender, más concentraciones de GTR/Polímero, más compresión con la prensa, más corte con cizalla):

PROBETAS A REALIZAR POR CADA MATERIAL:

1. **ENSAYO MECÁNICO:** 21 combinaciones diferentes por material (7 mezclas con diferentes proporciones de GTR x 3 tamaños de partícula diferentes) x 7 materiales x 5 ensayos de una probeta (ensayo mecánico según norma ASTM) = **735 probetas.**
 2. **ENSAYO DIELECTRICO:** 7 combinaciones diferentes por material (7 mezclas con diferentes proporciones de GTR x 7 materiales (ensayos dieléctricos) = **49 probetas**
 3. **ENSAYO TÉRMICO:** Sirven las mismas probetas utilizadas para el ensayo mecánico = **0 probetas**
 4. **ENSAYO MICROESTRUCTURA:** Sirven las mismas probetas utilizadas para el ensayo mecánico = **0 probetas**
- Total probetas = 784 probetas.**

Tamizado + Mezcla + Prensado + Corte.

Realizado en el Laboratorio de Polímeros de la EET

En promedio 5 probetas terminadas / hora

Número de horas para preparar probetas: (784 probetas) / (5 probetas/hora) = 156,8 h

Precio 7 €/h por utilización de los equipos: Mezcladora Brabender, Tamizado, Presión, Corte

Precio por hora de mano de obra especializada: 10 €/h

Coste Alquiler de Equipos: 1.097,6 €

Coste Mano de Obra: 1.568 €

Fotografías SEM. Microscopio Electrónico de Barrido

Realizado en el Laboratorio de Ingeniería de Materiales de la ETSEIAT (UPC)

Precio de 5 € por probeta para recubrimiento + Precio de utilización de equipo 18 €/hora

Para cada material se tardan unas 5h por tamaño y sesión.

Hay tres tamaños. En total por material 5x3 = 15 horas.

Tiempo total = 15 h / material = 15 h

Coste S.E.M. = (15 horas x 18€/hora) + (5€/combinación x 49 combinaciones) =

515 €/material x 7 materiales: 3.605 €

Ensayo de Espectroscopía Dieléctrica

Realizado en el Laboratorio del Dep. de Ingeniería Física y Nuclear de la ETSEIAT (UPC)

Coste por hora de la máquina de ensayos dieléctricos: 35 €/hora

Tiempo medio empleado para una combinación: 2,5 horas

Tiempo total empleado para ensayar los 7 materiales: 7 materiales x 7 combinaciones x 2,5 horas =

122,5 horas x 35 €/hora: 4.287,5 €. **Coste Ensayo D.E.A.: 4.287,5 €**

Ensayos Mecánicos

Realizado en el Laboratorio del Dep. de Ingeniería Química de Polímeros de la EET (UPC)

Coste por hora de la máquina de ensayos mecánicos: 20 €/hora

Tiempo medio empleado para un material entero (5 probetas x 3 tamaños de partícula): 4 horas

Tiempo total empleado para ensayar los 7 materiales: 7 materiales x 4 horas = 28 horas x 20 €/hora:

560 €. **Coste Ensayos Mecánicos: 560 €**

Ensayos Térmicos

Realizado en el Laboratorio del Dep. de Máquinas y Motores Térmicos, de la ETSEIB (UPC)

Coste por hora de la máquina de ensayos térmicos: 32 €/hora

Tiempo medio empleado para una combinación: 0,5 hora

Tiempo total empleado para ensayar los 7 materiales: 7 materiales x 21 combinaciones x 0,5 hora =

73,5 horas x 32 €/hora: 2.352 €. **Coste Ensayos Térmicos: 2.352 €**

Valoración de gastos por materiales que no se pudieron concluir:

En este caso la valoración comprende el coste por operaciones que se realizaron sobre los materiales que no se pudieron concluir por diferentes motivos, estos materiales son: EPDM y PET no supusieron ningún coste, pero para el LLDPE si que se debería imputar un coste más de fabricación y ensayo

DEA: **DEA: 612,5 €**

Fabricación: 380,7 €

ESTIMACIÓN APROXIMADA DEL COSTE DE LOS TRABAJOS REALIZADOS EN LA PRESENTE TESIS DOCTORAL= 15.274,05 €

1.097,6 € + 1.568 € + 3.605 € + 4.287,5 € + 560 € + 2.352 € + 612,5 € + 380,7 € + 810,75 € = 15.274,05 €

Hay que decir que algunos de estos costes han sido aportados mediante recursos personales como pueden ser: la mano de obra aportada, aportación de materiales para realizar las probetas comprados a diferentes suministradores, las fotografías mediante microscopio electrónico abonando la tarifa establecida. El resto de equipos (Pruebas Mecánicas, Térmicas y Espectroscopía Dieléctrica) han sido cedidos o se han realizado las pruebas por parte de cada departamento gracias a gestiones realizadas por el Dr. Mujal con los responsables de cada departamento implicado; Dr. Belana (Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT); Dr. Colom (Ingeniería Química, EET) y Dr. Ramis (Máquinas Térmicas, ETSEIB) a los cuales se ha agradecido su ayuda y colaboración.

BIBLIOGRAFÍA

1. William D. Callister, Jr; Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales; Editorial Reverté
2. I. M Ward and D. W. Hadley; Mechanical properties of Solid Polymers; Wiley 1998.
3. A. Sarce; Introducción a la Ciencia de los Materiales; IT (1995). Actualización (2002).
4. J.M. Albella Martín y J.M. Martínez Duart; Física de dieléctricos; Marcombo Boixareu Editores
5. B.M. Taréiev; Física de los materiales dieléctricos; Editorial Mir, Moscú
6. Vanderschueren, J.; *Charge Storage and Transport in Dielectrics*; (1973), p 155, Perlman, M., Elect. Soc. Inc.
7. Hayat, M. (1981); Fixation for electron microscopy; Academic Press.
8. Oxford Instrument microanalysis group (1997) Link ISIS operator's guide. Oxford instruments (UK) Limited microanalysis group. Vol. I. Pp 1-14.England, UK
9. Víctor Poblete P.M. Pilleux C. Et al (2001); Ciencia De Los Materiales: Microscopia Electrónica De Barrido; Universidad de Chile; Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
10. <http://club.idecnet.com/~modegar/video/comoseve/HowLDsLookLike.htm>
11. <http://www.uma.es/Investigadores/servinv/microscopia.html>
12. Brydson, J. A.; *Plastic Materials*; 7 th ed, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
13. Nielsen, Lawrence E.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; 2nd ed. New York:
14. Martínez, A.B.; *Materiales Plásticos*; 1988.
15. Norma ASTM-D-638, tipos V. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN
16. Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
17. <http://www2.ing.puc.cl/~icm2312/apuntes/materiales/materials3.html>
18. <http://www.monografias.com/trabajos38/>
19. Llorente Uceta, M.A. y Horta Zubiaga, A.; Técnicas de caracterización de polímeros. UNED, 1991
20. Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. y Serratos, J.M.; Introducción a la ciencia de materiales; C.S.I.C., 1993.
21. Barton, J.M.; Polymer Characterization by Thermal Method Analysis; Ed. Jen Chiu (New York, 1974)
22. User's Manual. Sistema STARe de METTLER TOLEDO. Módulo DSC822e

Capítulo 5 . PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS

5. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS:

A continuación se presentan los resultados de la investigación. Por un lado se analiza la microestructura de las mezclas o fotografía de alta resolución SEM, donde se observará el grado de homogeneidad de la muestra, y la forma en que la matriz y el aditivo han interactuado. Por otro lado se muestran y analizan los resultados de las pruebas eléctricas realizadas sobre las muestras realizadas. Por último se muestra y analizan, también, los resultados de las características mecánicas y térmicas de las diferentes mezclas realizadas.

Así pues a continuación se muestran estos cuatro tipos de análisis para cada una de las siete matrices poliméricas analizadas: PVC, ABS, PA, PS, PP, HDPE y EVA.

5.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS HDPE+GTR

5.1.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA HDPE + GTR

Algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de GTR/HDPE del ensayo Deformación-Tracción se muestran a continuación. Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión al realizarse la mezcla con el HDPE, por lo que su dispersión en la matriz no es tan homogénea, mientras que el HDPE (termoplástico polimérico) alcanza esta temperatura, siendo su dispersión correcta. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

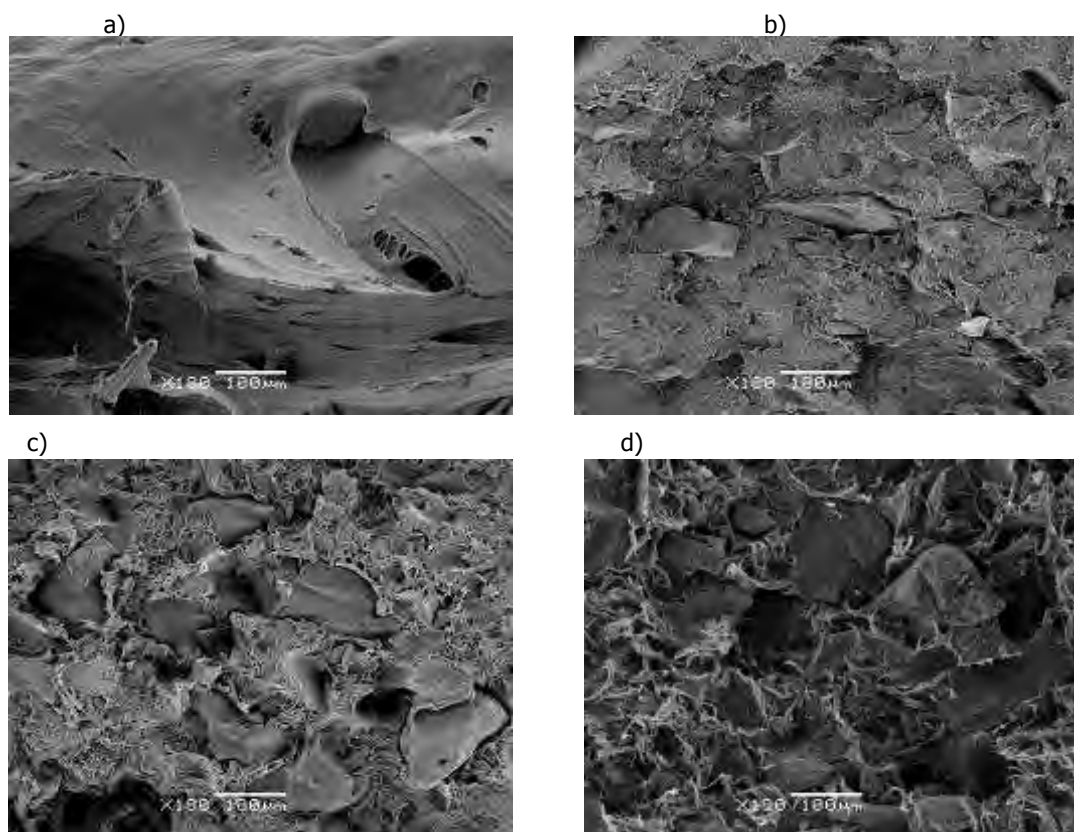


Figura 5.1.- Fotografía SEM de las mezclas de HDPE-GTR, para varios porcentajes de neumático triturado. a) HDPE/GTR-5%; b) HDPE/GTR-20%; c) HDPE/GTR-40%; d) HDPE/GTR-50%

El tamaño de partícula es un parámetro a considerar, ya que afecta de forma significativa a la interacción entre componentes [1]. Las partículas de pequeño tamaño disponen de superficies específicas mayores, lo que aumentan sus posibilidades de una buena compatibilidad con el polímero. Estas pequeñas partículas pueden desarrollar microgrietas, pero como sus longitudes son inferiores a la longitud crítica no perjudican la adhesión interfacial. En cambio, las partículas de gran tamaño son

más propensas a presentar grietas y fallas importantes, aparte de la formación de aglomerados de partículas debido a una mala dispersión. Estos aglomerados reducen considerablemente la correcta unión interfacial con presencia de zonas sin matriz, lo que facilita la formación de núcleos de tensión donde se inician las fracturas del material.

La figura 5.1-a, muestra el compuesto con baja concentración de GTR (5%). Se observa que la partícula del refuerzo está integrada en la matriz mostrando una buena adhesión interfacial con pequeñas áreas con cortes limpios que indican que la partícula se ha roto en vez de separarse al realizarse el ensayo a la tracción. En el contorno de la partícula no aparecen huecos importantes, y algunos fragmentos de HDPE, se dispersan sobre la superficie de la partícula de GTR adhiriéndose a ella [2]. Además, la mayor superficie rugosa específica, proporciona una morfología al HDPE por la que es capaz de penetrar en los orificios y, a través de un mecanismo físico, fijar el refuerzo en la matriz (Fig. 5.1.b). Utilizando materiales con baja compatibilidad es necesario un alto porcentaje de polímero termoplástico para que envuelva la partícula de refuerzo.

La figura 5.1-d, muestra por el contrario, un compuesto con altas concentraciones de refuerzo (50%), lo que provoca un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje de HDPE no es suficiente para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de considerable tamaño. Cuando se fractura el compuesto, la superficie del refuerzo aparece completamente laminada y con una baja adhesión de los segmentos de la matriz.

Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Las figuras 5.1.c y 5.1.d muestran respectivamente un hueco donde la partícula ha sido extraída de la matriz, y una partícula sin ningún signo de estar adherida a la matriz, mostrando una interacción medio-baja entre los componentes. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño, empobreciéndose la adhesión interfacial y disminuyendo sus propiedades microestructurales. Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz (figs. 5.1-b y 5.1-c), aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes, siendo las propiedades microestructurales un reflejo de esta concentración.

5.1.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DEL HDPE + GTR

El análisis dieléctrico se realizó sólo con las partículas con tamaño menor de 200µm, ya que han proporcionado los mejores resultados en las pruebas anteriores [3].

5.1.2.1. CONDUCTIVIDAD

La Figura 5.2 muestra los resultados de la conductividad real de los diferentes compuestos HDPE / GTR a 30 °C y 120 °C. Las mediciones de conductividad en los compuestos de HDPE+GTR en la zona correspondiente a las frecuencias altas se observa la dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia. Esto se ajusta a una ecuación de dispersión sublineal mediante el modelo de conductividad, como es habitual en polietileno y materiales similares [4],

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.1)}$$

Donde σ_0 es la conductividad (DC) mientras que A y n (con valores entre 0 y 1) dependen de la temperatura y los materiales. De esta expresión, se deduce la existencia de dos regímenes diferenciados, uno a baja frecuencia dominado por la conductividad en corriente continua e independiente de la frecuencia, y otro dispersivo en el que la conductividad tiene una dependencia potencial con la frecuencia.

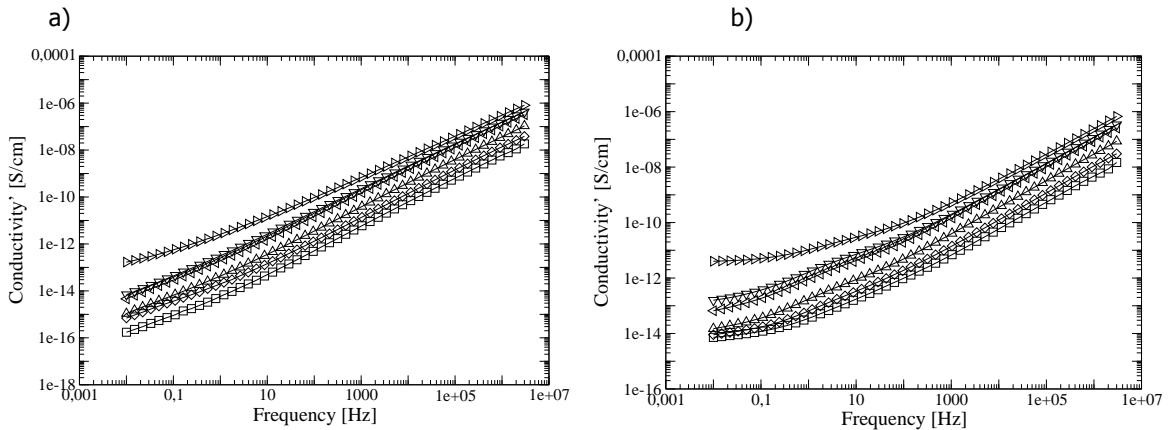


Figura 5.2. Conductividad σ para HDPE/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: \circ HDPE; \square HDPE+5%GTR; \diamond HDPE+10%GTR; \triangle HDPE+20%GTR; \triangleleft HDPE+40%GTR; ∇ HDPE+50%GTR; \triangleright HDPE+70%GTR.

El polietileno de alta densidad tiene una conductividad DC muy baja, para la mayoría de las temperaturas y las concentraciones de GTR la frecuencia de cruce que delimita uno u otro régimen se encuentra por debajo del rango de frecuencias analizadas. Sólo a altas temperaturas o a concentraciones de GTR altas es posible ver claramente el cambio en la pendiente en la región de bajas frecuencias del espectro. La razón es que al aumentar la temperatura o la concentración de GTR, y por lo tanto la cantidad de negro de carbón en el material compuesto, la conductividad DC aumenta y desplaza la frecuencia de cruce a valores más altos. Como se esperaba, también hay una relación directa entre la concentración de GTR y la conductividad, tanto en corriente continua y los regímenes de dispersión. El negro de humo presente dentro de las partículas de GTR es mucho más conductor que los polímeros de aislamiento y se utiliza generalmente para mejorar las propiedades eléctricas de estos materiales. Sin embargo, el aumento de la conductividad no es suficiente para hacer que el material pierda su condición de aislamiento. Por otro lado, al comparar ambos gráficos (5.2-a y 5.2-b) se observa como la conductividad a bajas frecuencias aumenta mucho cuando se mide a 120 °C (aumenta dos órdenes de magnitud), básicamente debido al aumento de la conducción DC. Para frecuencias altas el aumento de la conductividad con la temperatura es mucho menor.

5.1.2.2. RESISTIVIDAD

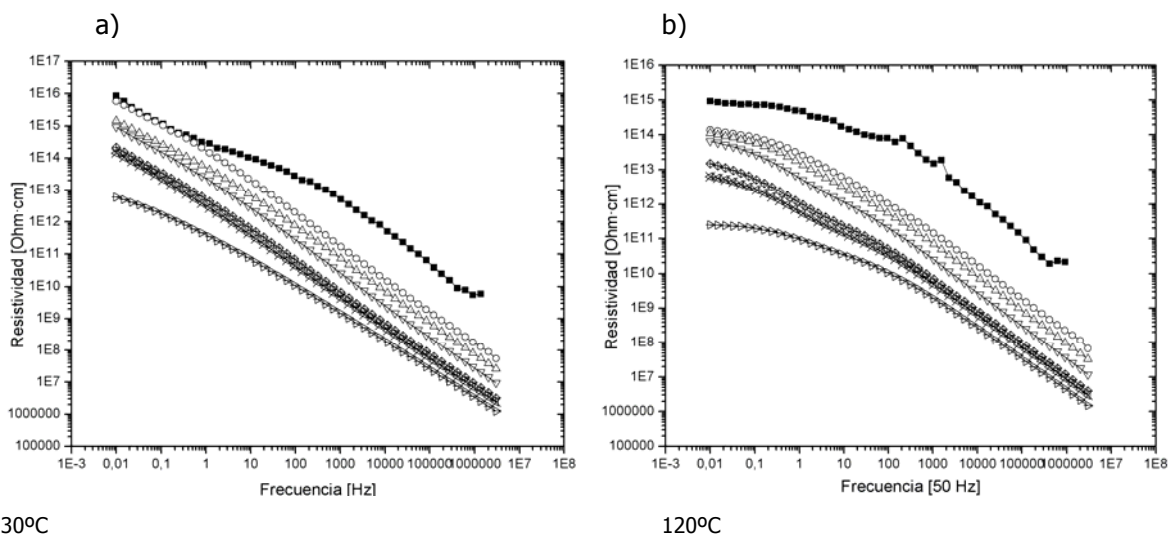


Figura 5.3. Resistividad ρ para HDPE/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: \blacksquare HDPE; \circ HDPE+5%GTR; \triangle HDPE+10%GTR; ∇ HDPE+20%GTR; \diamond HDPE+40%GTR; \otimes HDPE+50%GTR; \triangleright HDPE+70%GTR.

Para porcentajes nulos (0%) de GTR y a 30°C las muestras de HDPE son las más resistivas de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR disminuye hasta dos órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados. Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 7 órdenes de magnitud la resistividad de la muestra.

Para el caso de muestras de HDPE más GTR a 120°C, así, para contenidos (10-70%) de GTR y a 120°C las muestras de HDPE se comportan como buenos aislantes (10^{11} Ohm·cm) a valores de frecuencia de 50 Hz. Para el HDPE a 120°C la evolución a mayor GTR es de 4 órdenes de magnitud y oscila entre el 10^{15} al 10^{11} Ohm·cm, por lo tanto la adición de GTR ha afectado de forma importante el comportamiento resistivo del HDPE que se ha analizado. El HDPE se comporta como buen aislante eléctrico a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante.

5.1.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La Figura 5.4 muestra, para diferentes compuestos de polietileno de alta densidad / GTR, los valores de permitividad real (ϵ') e imaginaria (ϵ''), que son proporcionales a la energía almacenada y disipada, respectivamente, en cada ciclo, en relación a la frecuencia, a una temperatura de 30 °C.

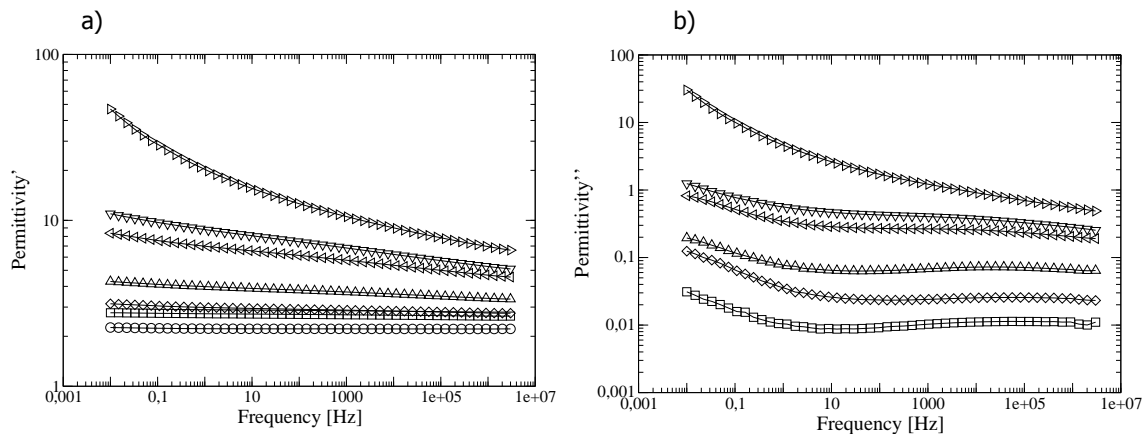


Figura 5.4. Real (a) y imaginaria (b) permitividad dieléctrica de HDPE/GTR, a 30°C en relación a la frecuencia: ○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ◇ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; ◁ HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; ▷ HDPE+70%GTR.

Tanto la permitividad real como el factor de pérdidas dieléctricas aumentan a medida que aumenta el contenido de GTR. La permitividad real disminuye a medida que aumenta la frecuencia, siendo esta tendencia menos significativa para las concentraciones de menor porcentaje en GTR. En el caso del polietileno de alta densidad sin GTR, ϵ' no depende de la frecuencia. Esta caída se debe a la dispersión dieléctrica [5], pero como el HDPE es un material no polar, el GTR sólo contribuye a dicho fenómeno. Se observan disminuciones similares en todas las muestras estudiadas para los resultados de ϵ'' . En este caso se tienen contribuciones de la conductancia ($\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$) y a los fenómenos interfaciales en

las frecuencias bajas. Por otra parte, para las frecuencias más altas es posible observar una relajación en ϵ'' que muestra un máximo entre $1 \cdot 10^3$ y $1 \cdot 10^5$ Hz. Se identifica la relajación β de polietileno de alta densidad, que se relaciona con la ramificación en polietileno [6].

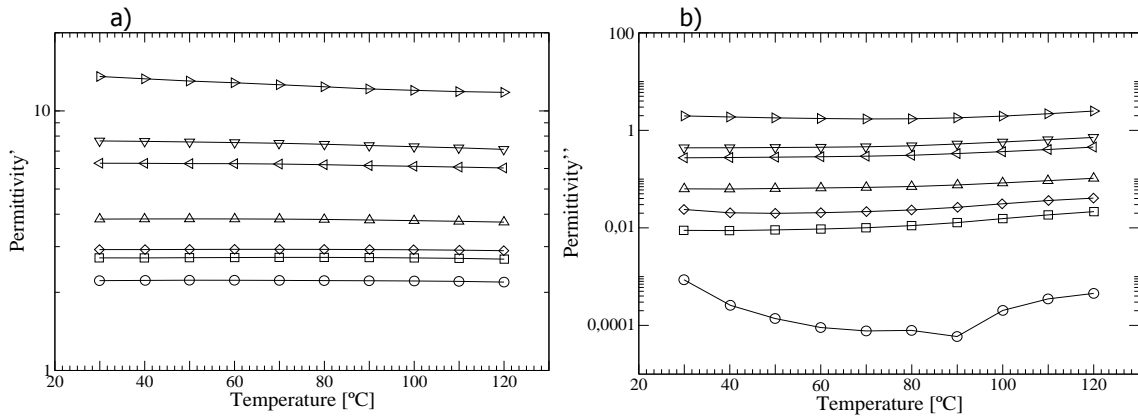


Figura 5.5. Permittividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de HDPE/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ◇ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; ◁ HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; ▷ HDPE+70%GTR.

La permitividad dieléctrica y las pérdidas dieléctricas a una frecuencia de 50 Hz y a varias temperaturas entre 30 °C y 120 °C se muestran en la figura 5.5. Mayores contenidos de GTR están directamente relacionados con mayores valores de ϵ' y ϵ'' . Hay un orden de magnitud entre la constante dieléctrica del polietileno de alta densidad y las muestras con 70% de GTR analizadas. Hay alrededor de cuatro órdenes de magnitud en caso de que el factor de pérdidas dieléctricas de la matriz de HDPE (puro) hasta muestras de HDPE con contenidos del 70% de GTR.

En general, la permitividad parece disminuir un poco cuando sube la temperatura. Sin embargo, los resultados de factor de pérdidas dieléctricas muestran un comportamiento diferenciado del polietileno de alta densidad puro de los compuestos de polietileno de alta densidad con GTR. Los datos de ϵ'' obtenidos de la muestra de polietileno de alta densidad puro, se observa una relajación con un pico alrededor de 90 °C, y posteriormente empieza a aumentar de nuevo. El pico de alrededor de 90 °C se identifica con la relajación α de polietileno y en temperaturas más altas parece haber un máximo de alrededor de 120 °C. Como el GTR es más polar y conductor que el polietileno de alta densidad, la relajación dieléctrica de la matriz del polímero es enmascarada por las propiedades del relleno, es decir, del GTR.

5.1.2.4. TANGENTE DE DELTA

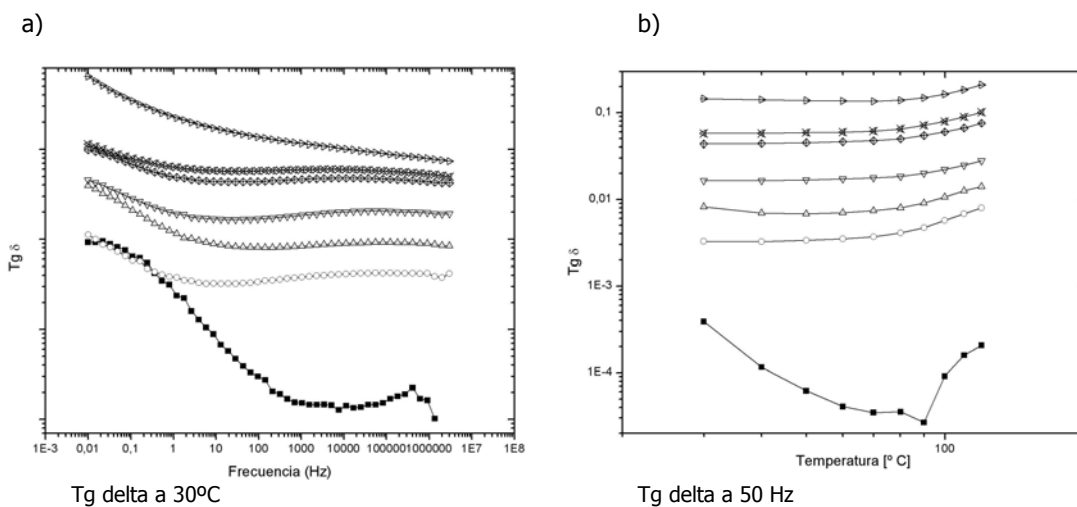
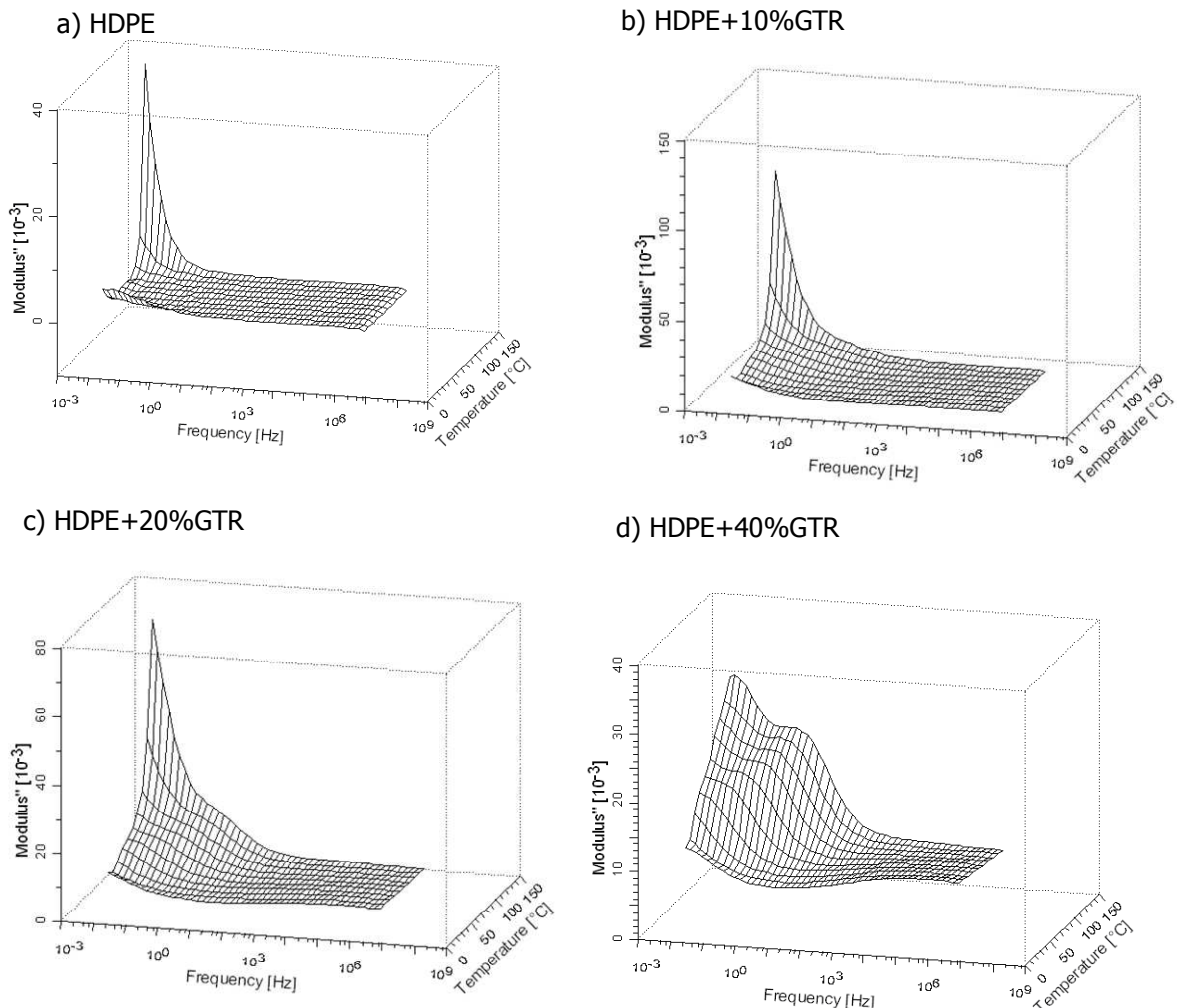


Figura 5.6. Tangente de delta ($Tg \delta$) para HDPE/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ HDPE; ○ HDPE+5%GTR; △ HDPE+10%GTR; ▽ HDPE+20%GTR; ◇ HDPE+40%GTR; ⋈ HDPE+50%GTR; ▷ HDPE+70%GTR.

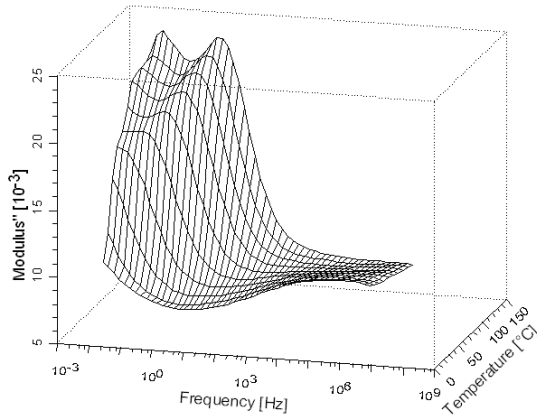
Se analizan los resultados de las Tg de δ para el caso del polímero HDPE + GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la Tg de δ , que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la Tg de δ en este caso, ya que aumenta hasta dos órdenes de magnitud la Tg de δ . Para la máxima proporción de GTR esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observan valores cercanos a la unidad. El HDPE se encuentra en valores con menor Tg de δ con valores entre al 0,01-0,1. La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia a bajas frecuencias y a mantenerse estable en las altas frecuencias en todos los compuestos de HDPE con GTR, y para 70% de GTR experimenta una tendencia descendente a alta frecuencia.

Las Tg de δ analizadas para el caso de HDPE + GTR, con la temperatura (de 30 °C a 120 °C). El compuesto con mayor Tg de δ es para el 70% de GTR. El HDPE sin aditivos de GTR presenta valores de Tg δ entre 10^{-3} - 10^{-4} para temperaturas cercanas a los 30 °C, y la adición de GTR aumenta la Tg de δ en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30 °C, pero aumenta tres órdenes de magnitud la Tg de δ para elevadas temperaturas (120 °C). La Tg de delta presenta una tendencia a aumentar con el aumento de Temperatura que experimenta un ligero aumento de la tendencia a partir de los 80 °C. Así pues, la tendencia general es a aumentar el valor de la Tg de δ con aumentos de la temperatura.

5.1.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO



e) HDPE+50%GTR



f) HDPE+70%GTR

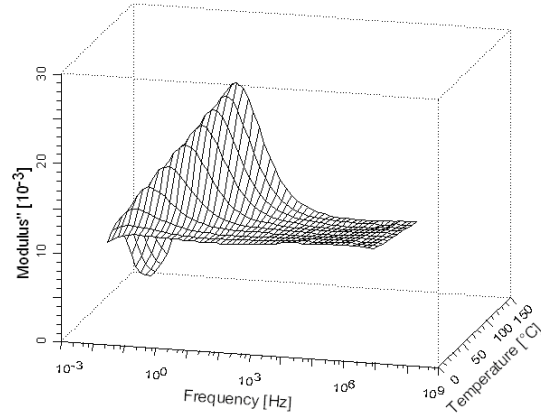


Figura 5.7. Diagramas 3D del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y la frecuencia para HDPE (a), HDPE/GTR-10% (b), HDPE/GTR-20% (c), HDPE/GTR-40% (d), HDPE/GTR-50% (e), HDPE/GTR-70% (f).

Los fenómenos de relajación interfacial en materiales heterogéneos por lo general se encuentran en frecuencias muy bajas, por lo que no son visibles en las mediciones de baja temperatura para el rango de frecuencias estudiado. Además, en dichas frecuencias hay varios fenómenos que suelen oscurecer tal relajación interfacial (electrodo de polarización, los fenómenos de conducción). Para superar estos problemas puede ser conveniente utilizar el formalismo del módulo dieléctrico [7-8]:

$$M = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.2)}$$

En el régimen de baja frecuencia el análisis del módulo imaginario (M'') nos proporciona las características del factor de pérdida dieléctrica para evitar cualquier contribución de la conductancia. La figura 5.7, a la vez muestra la evolución del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia para el polietileno de alta densidad y las seis diferentes proporciones de polietileno de alta densidad con GTR. Se observa la relajación MWS a alta temperatura y a baja frecuencia.

5.1.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND HDPE

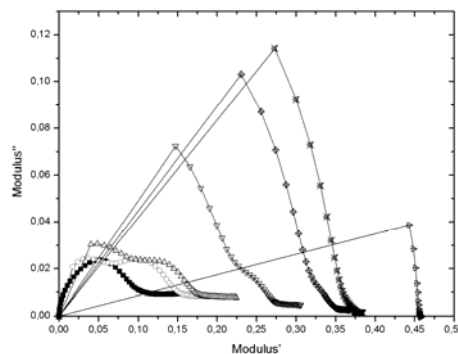


Figura 5.8. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con HDPE+GTR a 120°C (a) : ■ HDPE+70%GTR; ○ HDPE+50%GTR; △ HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+20%GTR; ◇ HDPE+10%GTR; ⊠ HDPE+5%GTR; ▷ HDPE.

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

No se observan relajaciones de Coelho [9] para ninguna muestra analizada de HDPE con diferentes contenidos de GTR.

5.1.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS HDPE

En la figura 5.9 se han representado los datos del MWS relajación máxima frecuencia en relación a la inversa de la temperatura. Los puntos se ajustan bien a una línea recta. Este comportamiento obedece a la expresión de Arrhenius para la relajación activada térmicamente,

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{(Ecuación 5.3)}$$

Donde f es la máxima frecuencia 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.

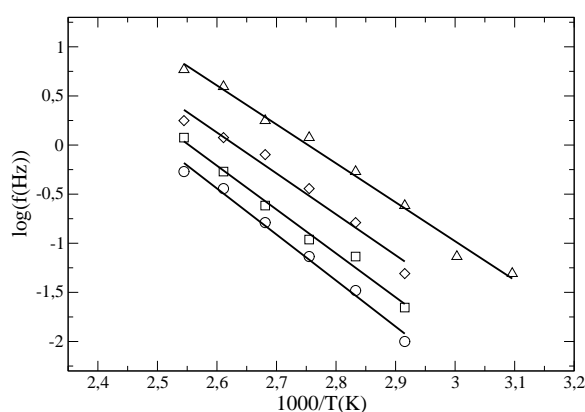


Figura 5.9.: Gráfico Arrhenius, $\log f$ en relación con $1/T$ para la relajación MWS: ○ HDPE+20%GTR; □ HDPE+40%GTR; ◇ HDPE+50%GTR; △ HDPE+70%GTR.

Los parámetros obtenidos del ajuste de la curva se muestran en la tabla 5.1.

%GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	0.93	1.83E-12
40	0.89	4.01E-12
50	0.83	1.12E-11
70	0.79	1.22E-11

Tabla 5.1.- La energía de activación y el tiempo característico de relajación MWS para cualquier concentración GTR analizados.

Sólo se localiza claramente el pico de relajación MWS para concentraciones superiores al 20% de GTR y, así, se realiza una regresión lineal. La tabla 5.1 muestra una disminución de la energía de activación (E_a) cuando aumenta la concentración de GTR. Por otro lado, el tiempo característico, $\tau_0 = 1/f_0$, aumenta con el contenido de GTR. Y en ambos casos, el cambio más importante se produce entre el 40% y el 50% de concentración en GTR. A pesar de que la evolución de ambos parámetros son claros y coherentes, los cambios observados no son muy importantes. La adición del GTR, que contiene negro de humo, reduce la energía de activación como era esperado, pero no dramáticamente. De todos modos, la relajación MWS sólo comienza a ser significativa en el 20% de la concentración de GTR.

5.1.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la cristalinidad y microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Midiendo las temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos, estos cambios pueden ser analizados en la figura 5.10.

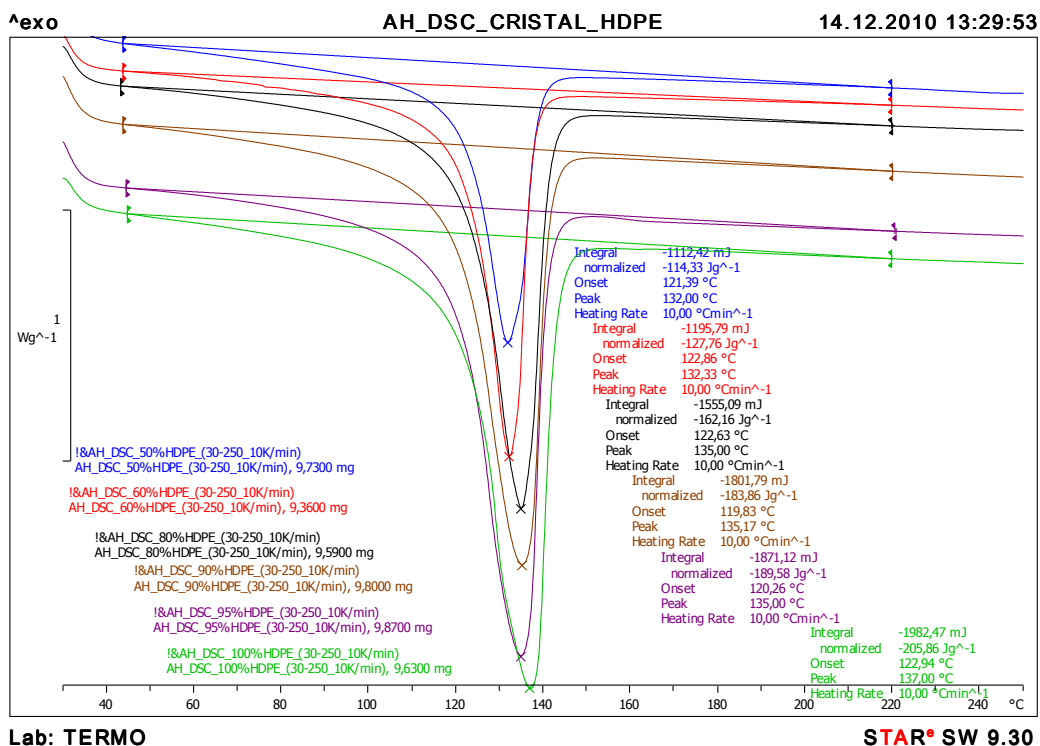


Figura 5.10. Pico de fusión de HDPE con diferentes porcentajes de GTR. Termograma: Flujo de calor-Temperatura

Formulación (% HDPE)	Δh (J/g mezcla)	Δh (J/g HDPE)	χ (%)	T_{max} (°C)	I_{max} (A)
100	205.9	205.9	70.3	137.0	380
95	189.6	199.6	68.1	135.0	265
90	183.8	204.3	69.7	135.2	272
80	162.1	202.7	69.1	135.0	265
60	127.8	212.9	72.7	132.3	189
50	114.3	228.7	78.0	132.0	182
30	110.2	229.2	82.3	131.0	178

Tabla 5.2.- Resultados del ensayo térmico

La Cristalinidad (χ) se calculó mediante el calor de fusión de 100% de material cristalino, tomado como 293 J/g para el polietileno de lo propuesto por Wunderlich [10]. Para las muestras, el espesor máximo laminar (I_{max}) se calculó a partir de T_m , de acuerdo con la propuesta por Wochowicz y Elder [11], con la ecuación de Thomson por:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \left(\frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l} \right) \right] \quad \text{(Ecuación 5.4)}$$

Con los siguientes parámetros de polietileno de alta densidad: temperatura de fusión de equilibrio de un cristal infinito $T_m^0 = 414,6$ K, la entalpía de fusión por unidad de volumen $\Delta h_m = 2,88 \cdot 10^8$ J/m³, y la superficie de energía libre del plano basal $\sigma_e = 60,9 \cdot 10^3$ J/m².

En la tabla anterior, se muestra que para pequeños tamaños de partícula ($<200\mu\text{m}$), la entalpía de fusión tiende a disminuir ligeramente cuando se aumenta la cantidad de GTR hasta un 10%. Este fenómeno podría estar relacionado con la nuclearización de las pequeñas partículas del GTR en el interior de la matriz durante la preparación de las muestras para su fusión. Se observa que baja el pico de fusión de la muestra de HDPE porque cada vez en las muestras analizadas hay menos HDPE, y es por eso que desciende el pico de fusión.

En cuanto a los resultados no salen grandes diferencias en cuanto a la cristalinidad. Lo único que parece es que cuando se aumenta mucho en contenido de refuerzo, la cristalinidad aumenta un poco y el grueso máximo del cristal disminuye. Esto podría significar que el refuerzo actúa como núcleo de los cristales y favorece que se formen más cristales y un poco más pequeños y menos gruesos.

Las pequeñas partículas de neumático actúan como agentes de nuclearizado aumentando la compactación de la estructura en sus fronteras. La mejora de la cristalización provoca un aumento de la entalpía de fusión que también se relaciona con la mejora de las características mecánicas dadas para estos tamaños de partícula, tales como la resistencia a la tracción y el módulo de Young. Para concentraciones del 5-20% en GTR, se observa una muy pequeña disminución de la entalpía de fusión del HDPE de aproximadamente el 3%, debido a que el efecto de la nuclearización de las partículas es contrarrestado por la mala adherencia interfacial entre componentes, creando superficies de fractura.

Un aumento de la temperatura de fusión podría estar asociado a una estructura cristalina más compacta. En este caso, los resultados demuestran que para varias concentraciones de GTR (5-50%) y tamaño de partícula pequeños ($<200\mu\text{m}$), las diferencias de temperatura no son significativas y se puede afirmar que el efecto de las partículas de GTR en la microestructura del HDPE es poco relevante a nivel térmico.

5.1.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS HDPE+GTR

Las figuras 5.11 y 5.12 muestran los resultados de las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Deformación-Tracción. Estas propiedades se analizaron con varias concentraciones y tamaños de las partículas del GTR en la matriz del HDPE [12-13].

La figura 5.11-a se representa el Módulo de Young del compuesto, en el que, en contraste con otros materiales formados por adición de elastómeros, el GTR provoca una disminución tanto de la capacidad de deformación, como de la ductibilidad y la plasticidad de la matriz del HDPE [14]. Se observa que la rigidez (para concentraciones de hasta el 10% en GTR), aumenta con respecto al HDPE original (5-8%) para pequeños tamaños de partículas ($<200\mu\text{m}$), y se mantiene prácticamente igual para partículas de $200-500\mu\text{m}$. Esto es debido a que las partículas grandes proporcionan una mayor probabilidad de grietas, mientras que las partículas pequeñas desarrollan pequeñas microfisuras por debajo de la longitud crítica. Esto resulta evidente en el caso de partículas por encima de los $500\mu\text{m}$, mostrando un descenso significativo de los valores de las propiedades mecánicas en todos los casos estudiados (descensos del 20-35% para concentraciones del 5-10% respectivamente). Además, la posibilidad sufrir una aglomeración con partículas de mayor tamaño durante el proceso de fusión debe ser considerado. Cuando el contenido de los neumáticos reutilizados aumenta, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos, y sin importar demasiado el tamaño de las partículas. Para concentraciones del 40% y 70% en GTR los valores son entre 3 y 5 veces menores que los del HDPE puro.

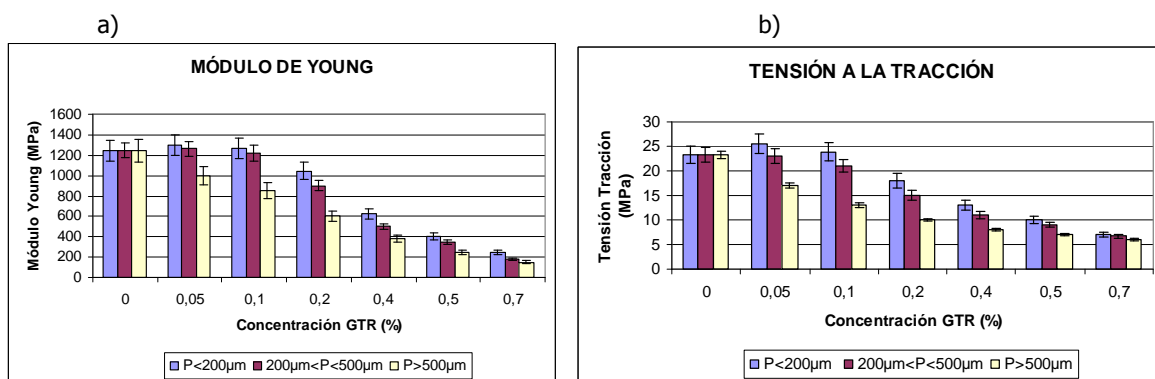


Figura 5.11.- a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del HDPE/GTR y tamaños de partícula.

La figura 5.11-b, muestra la tensión a la tracción, la cual sigue un comportamiento similar al Módulo de Young. Así, para concentraciones bajas del GTR (5-10%) y pequeños tamaños de partícula, el valor de la tensión a la tracción aumenta ligeramente (4-8%), mientras que a partir de concentraciones mayores del 10% los valores caen de forma pronunciada, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo o bien el tamaño de la partícula. Para concentraciones del GTR del 20% la resistencia a la tracción disminuye un 25% para partículas de menos de 200 μm, y un 35% para partículas de tamaños entre 200 μm-500 μm. Para concentraciones mayores (40% en GTR), los valores se estabilizan, no importando en esta ocasión, el tamaño de las partículas, con valores unas 2,5 veces inferiores a los del HDPE puro. En el caso de tamaños de partículas superiores a 500 μm, incluso para bajas concentraciones de GTR (5%), la resistencia a la tracción disminuye un 25%.

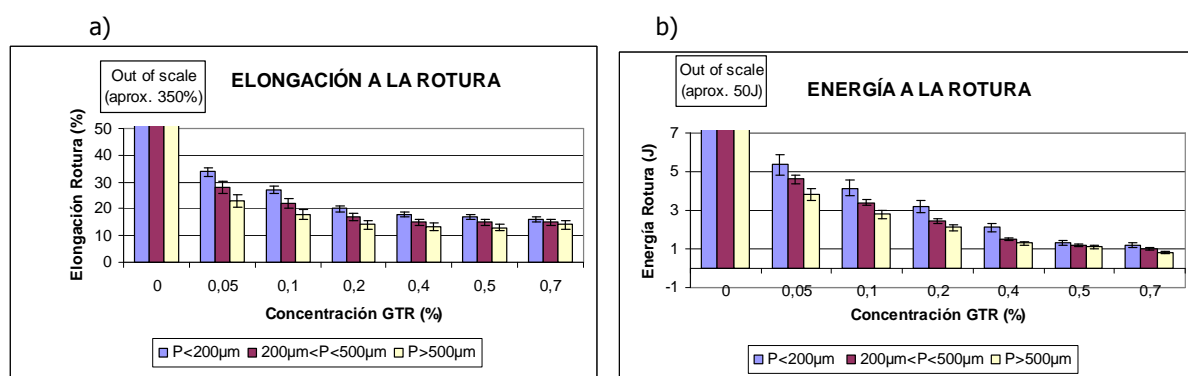


Figura 5.12.- a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de HDPE/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 5.12-a) y de la dureza o energía a la rotura (Fig. 5.12-b). La tenacidad y la elongación a la rotura de los compuestos del GTR, muestran valores mucho más bajos que la matriz del HDPE puro (del orden de 7 veces inferiores). Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son poco importantes en este caso, mostrándose diferencias entre tamaños de partícula que no llegan al 14%. La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. La reducción de la capacidad de deformación de la goma influye en la disminución del alargamiento y, posteriormente, en la disminución de la dureza.

5.1.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías SEM muestran diferencias relativas en los resultados en función del tamaño de las partículas y de su concentración. Referente al tamaño de las partículas, cuando son de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido a su alta rugosidad específica y a la escasa magnitud de

sus poros y grietas. Por el contrario, las partículas grandes provocan un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. La concentración de GTR también influye en la microestructura del compuesto empeorando en todos los casos su unión interfase, formando aglomerados que provocan en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

El estudio calorimétrico nos indica que las diferencias en la entalpía de fusión son pequeñas cuando se varía la concentración de GTR, lo que significa que la matriz está poco alterada por la presencia del refuerzo en cuanto a su estructura cristalina. Sin embargo, esta entalpía de fusión tiende a aumentar ligeramente para compuestos con tamaños de partículas inferiores a 200 μm y bajas concentraciones del GTR (5-10%), debido al efecto de la nucleación de las partículas del GTR en el interior del HDPE. En general, las partículas con tamaños superiores a 200 μm causan una disminución de la entalpía de fusión en todos los casos, mostrando una mayor fragilidad.

En principio, el ensayo Deformación-Tracción debería mostrar que al añadir el refuerzo del GTR en la matriz se aumentan las propiedades mecánicas del compuesto, por lo que su incorporación sería positiva. Así ocurre para concentraciones de hasta el 10% y tamaño de partículas pequeños, la unión refuerzo-matriz es correcta por lo que las propiedades mecánicas como la tenacidad y la tensión a la tracción mejoran. Sin embargo, rebasada la concentración del 10% en GTR, y con todos los tamaños de partícula, las propiedades mecánicas disminuyen, siendo este descenso más significativo cuando se utilizan tamaños grandes de partícula.

Se comprueba que dos materiales lisos mezclados no se imbrican unos en otros, y así pueden estirarse. En nuestro caso, el añadido de GTR no mejora las propiedades mecánicas de los polímeros. En el momento de las experiencias, se ha podido comprobar que la incorporación del GTR no mejora tampoco las propiedades dieléctricas del material. Tratamientos al ácido no convienen ya que por una parte contamina el medio, y por otra parte el proceso de fabricación es más oneroso.

Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, está alrededor del 10-15% de concentración del GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 20-25% en GTR, lo que permitiría que su uso fuera viable en diversos campos de la industria.

De los ensayos dieléctricos, en primer lugar se desprenden dos conclusiones de los gráficos: que la permitividad real, la permitividad imaginaria, el ángulo de desfase y la resistencia decrecen mientras la conductividad crece entre 0,01 y 50 Hz. Pero no se pueden justificar estas evoluciones por la presencia de GTR ya que los gráficos de las probetas de HDPE solo muestran las mismas evoluciones. Es decir que la frecuencia tiene una influencia sobre los valores de estos parámetros dieléctricos, que se explicará más adelante (Ver en conclusiones finales "influencia de la frecuencia sobre las propiedades dieléctricas"). Y después que la permitividad (real e imaginaria), la conductividad y el ángulo de desfase aumentan con la temperatura. Lo que significa que la temperatura tiene una influencia sobre las propiedades dieléctricas del HDPE.

En segundo lugar se puede notar en los datos numéricos de la permitividad (real e imaginaria), la conductividad y el ángulo de desfase aumentan con el porcentaje de GTR. Esto significa que la presencia de GTR tiene una influencia importante sobre las propiedades dieléctricas del HDPE.

Además, otras experiencias sobre las propiedades dieléctricas han sido efectuadas. Estas experiencias tenían por objeto mostrar el interés del añadido de GTR en un polímero tal como el HDPE. Las conclusiones que se volvieron a resaltar muestran que el añadido de GTR empeora las propiedades dieléctricas. En efecto, para utilizaciones que no necesitan mucha resistencia mecánica, estos materiales pueden ser utilizados.

REFERENCIAS

- [1] Liu, H. S.; Richard, C. P.; Mead, J. L.; Stacer, R. G. In Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics; Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell, 2000.
- [2] Figovslq, O.; Beilin, D.; Blank, N.; Potapo, J.; Chernyshe, V. *Cem Concr. Compos* 1996, 18, 437.
- [3] J. Orrit, R. Mujal, F. Nogues, X. Colom; *Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory*. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009
- [4] León C., Lucía M.L., Santamaría J. *Physics Review B*, 55(2) 882 (1997)
- [5] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1590 (2004).
- [6] McCrum, N.G.; Read, B.E.; Williams, G.; *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*; Dover Publications, INC., New York (1991).
- [7] Fuhrmann, I.; Karger-Kocsis, J. *J Appl Polym Sci* 2003, 89, 1622.
- [8] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; *Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism*. *Journal of Applied Physics*, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [9] Coelho, R.; *Rev. Phys. Appl.* 18, 137 (1983).
- [10] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol. 1, 388, Academic Press: New York, 1973.
- [11] Wochowicz, A., Eder, M., *Polymer*, 25, 1268-1270 (1984)
- [12] Goncharuk, G. P.; Knunyants, M. I.; Kryuchkov, A. N.; Obolonkova, E. S. *J Polym Sci Part B: Polym Chem* 1998, 40, 166.
- [13] Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velasco, J. I.; Pages, P.; Mujal, R.; Nogues, F. *Eur Polym J* 2006, 42, 2369.
- [14] Bucknall, C. B. In *Toughened Plastics*; Applied Science Publishers: London, 1997.

5.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS EVA+GTR

5.2.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA EVA + GTR

Microscopía electrónica de barrido

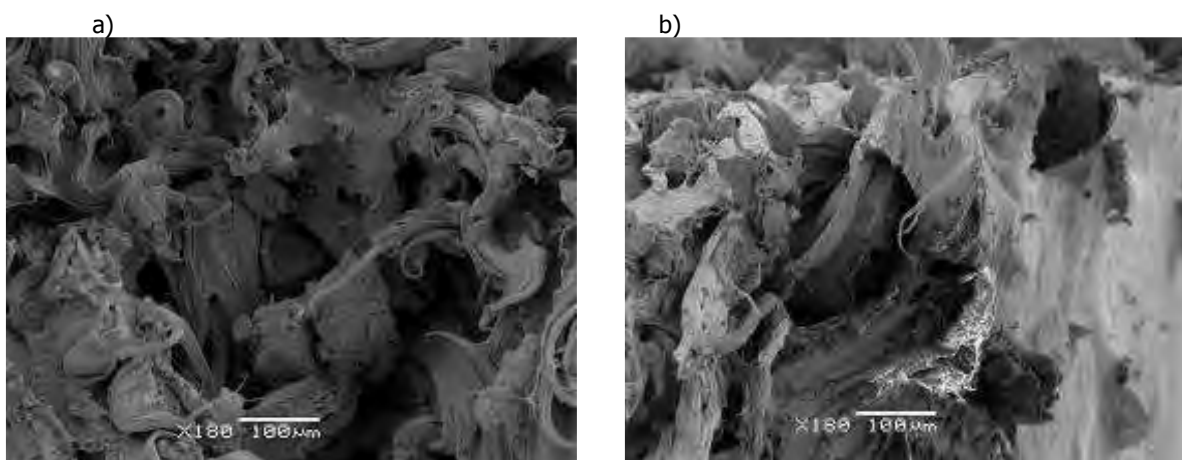
Algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas EVA/GTR del ensayo Deformación-Tracción [1-2] son mostradas en la figura 5.13. Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión al realizarse la mezcla con el EVA, por lo que se observan en las microfotografías, partículas de GTR dispersas en el medio homogéneo que es la matriz del EVA, mientras que el EVA (termoplástico polimérico) alcanza esta temperatura, siendo su dispersión correcta. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

La figura 5.13-a, muestra el compuesto con baja concentración de GTR (10%) y partículas con tamaños inferiores a 200 μm . Se observa que la partícula del refuerzo esta integrada y recubierta prácticamente por la matriz, mostrando una buena adhesión interfacial. En el contorno de la partícula no aparecen huecos, y fragmentos de EVA se dispersan sobre toda la superficie de la partícula adhiriéndose a ella.

La figura 5.13-d, muestra por el contrario, un compuesto con altas concentraciones de refuerzo (70%) y con el mismo tamaño de partícula, lo que provoca un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje de EVA no es suficiente para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando, este aglomerado, como una partícula de gran tamaño.

Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz, aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes. Con el 20% en GTR (Fig. 5.13-b) todavía es aceptable la cohesión interfacial, mientras que con porcentajes del 40% en GTR (Fig. 5.13-c) las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas.



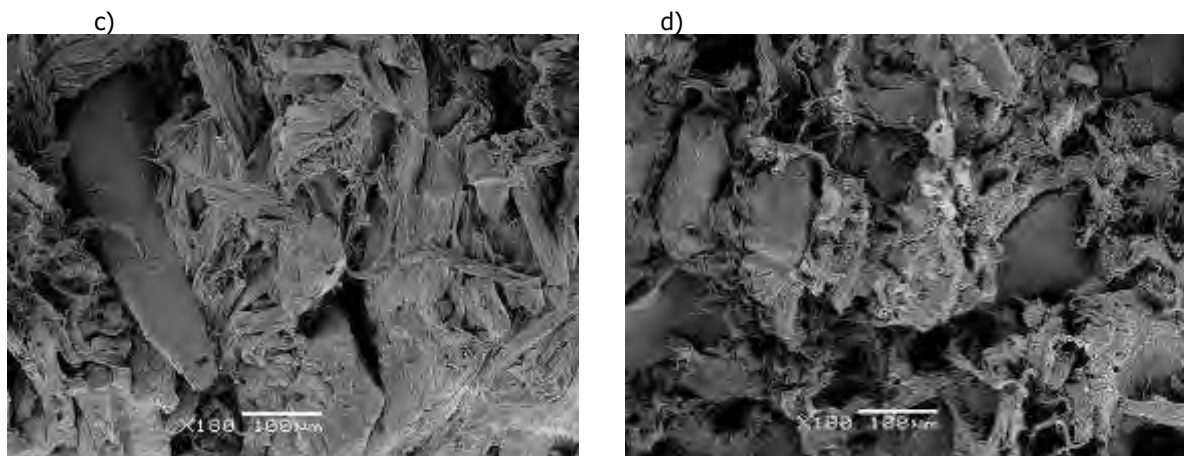


Figura 5.13.- Microfotografías SEM del EVA-GTR, para algunas concentraciones de partículas de GTR en el polímero: a) EVA/GTR-10%; b) EVA/GTR-20%; c) EVA/GTR-40%; d) EVA/GTR-70%

5.2.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS EVA + GTR

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

5.2.2.1. CONDUCTIVIDAD

La figura 5.14 muestra la conductividad real que resulta de la mezcla del EVA con GTR a temperaturas de 30 $^{\circ}$ C hasta 120 $^{\circ}$ C. Como es habitual en los materiales poliméricos desordenados [3], la conductividad se adapta al siguiente modelo lineal,

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.5)}$$

Donde σ_0 es la conductividad por corriente directa (DC), $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia, mientras que A y n (que tienen valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y las propiedades del material. Esta ecuación implica que en la zona correspondiente a las frecuencias altas, la dependencia de la conductividad de la frecuencia es lineal. Por otra parte, en las frecuencias bajas el término DC es dominante y la conductividad no depende de la frecuencia.

Desde σ_0 aumenta con la temperatura, la frecuencia ω_c se desplaza a valores más altos al pasar de 30 $^{\circ}$ C hasta 120 $^{\circ}$ C. Esto también explica por qué la conductividad a bajas frecuencias es entre dos y cuatro veces mayor, del EVA+70% GTR y EVA, respectivamente, cuando se miden los valores a 120 $^{\circ}$ C con respecto a los 30 $^{\circ}$ C. Para las altas frecuencias las muestras con concentraciones altas de GTR no experimentan cambios significativos, respecto del EVA y las muestras de menor concentración de GTR, a altas frecuencias, a 30 $^{\circ}$ C, oscila entre 10 $^{-7}$ S/cm para muestras (0%) sin GTR, y 10 $^{-6}$ S/cm para muestras con altos contenidos en GTR (70%). Esto implica que, por EVA o alta concentración de EVA en los compuestos, los parámetros A y n deben cambiar resultando una menor dispersión de la conductividad para las temperaturas superiores. En el caso de compuestos con alto contenido de GTR debería haber una nula o débil relación entre los parámetros y la temperatura.

Los diagramas de conductividad también muestran que en los compuestos, la conductividad, aumenta con el contenido del GTR en las DC y los regímenes de dispersión. La razón es que el negro de humo dentro de las partículas de GTR es mucho más conductivo que el EVA. Sin embargo, el aumento de la conductividad DC no excede de los 10 $^{-10}$ S/cm, manteniéndose lejos de la conductividad de los materiales semiconductores.

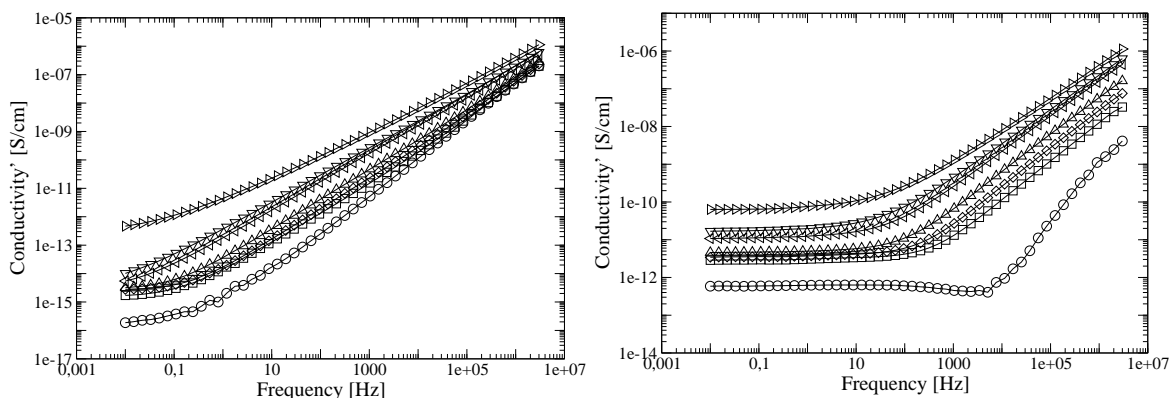
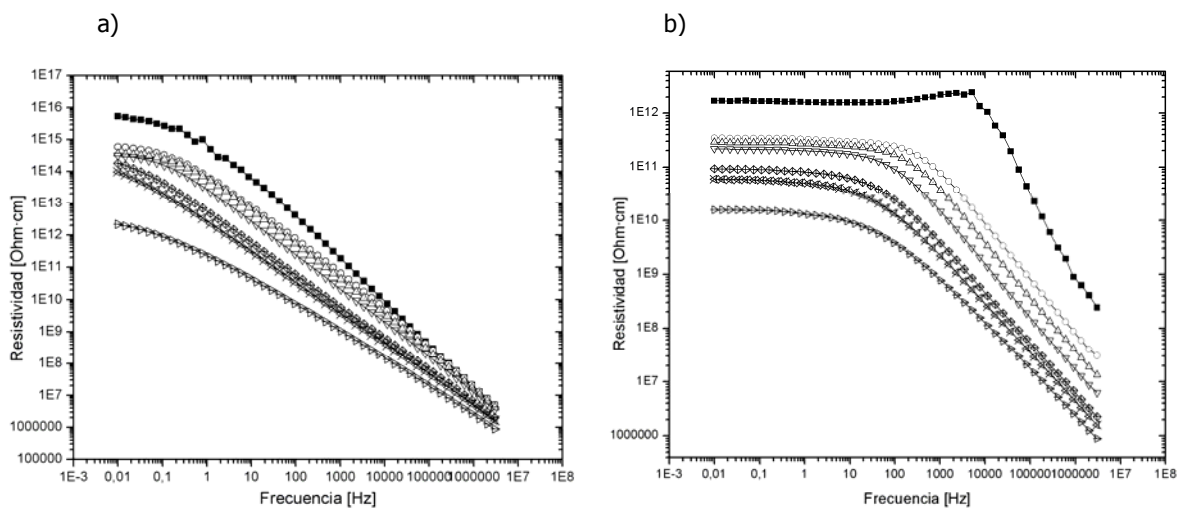


Figura 5.14.- Conductividad σ para mezclas EVA/GTR a temperaturas 30 °C (a) a 120 °C (b), en función de la frecuencia: \circ EVA; \square EVA+5%GTR; \diamond EVA+10%GTR; \triangle EVA+20%GTR; ∇ EVA+40%GTR; \times EVA+50%GTR; \triangleright EVA+70%GTR.

5.2.2.2. RESISTIVIDAD



Resistividad a 30°C

Resistividad a 120°C

Figura 5.15. Resistividad ρ para HDPE/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

\blacksquare HDPE; \circ HDPE+5%GTR; \triangle HDPE+10%GTR; ∇ HDPE+20%GTR; \diamond HDPE+40%GTR; \times HDPE+50%GTR; \triangleright HDPE+70%GTR.

Los diagramas de resistividad en este caso muestran que en los compuestos, la resistividad disminuye con el contenido de GTR. La razón es que el negro de humo dentro de las partículas de GTR es mucho más conductor que el EVA. Sin embargo, el aumento de la conductividad DC no excede de los 10^{10} ohm·cm, manteniéndose lejos de comportamientos semiconductores. Se observa que a 120 °C se tiene un diferente comportamiento resistivo, a bajas frecuencias se mantiene constante la resistividad y para altas frecuencias se comprueba, que baja dramáticamente a partir de los 100 Hz aproximadamente, llegando a características semiconductoras para muy altas frecuencias.

5.2.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La figura 5.16 muestra los valores de permitividad real (ϵ') y permitividad imaginaria o factor de pérdidas (ϵ'') a 30 °C. Se puede observar que tanto la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con el aumento de contenido de GTR. Este aumento es especialmente importante para las concentraciones de GTR superiores al 20%. Por otra parte, se observa una

disminución de la permitividad real cuando aumenta la frecuencia debido a la dispersión dieléctrica [4].

También se observa una disminución en el factor de pérdidas en las bajas frecuencias, ya que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia. Pero en el régimen de altas frecuencias y para las concentraciones de GTR no superiores al 20%, se observa un aumento con la frecuencia. Teniendo en cuenta la temperatura y la frecuencia con que ocurre este fenómeno que puede ser fácilmente identificada con la relajación α del EVA. La flexibilización podría estar relacionada con movimientos segmentarios en la fase amorfa por encima de la temperatura de transición vítrea, lo que pasa por debajo de 0 °C. También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material con la temperatura. La figura 5.17 muestra la permitividad y el factor de pérdida dieléctrica a frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30°C y 120°C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración de GTR.

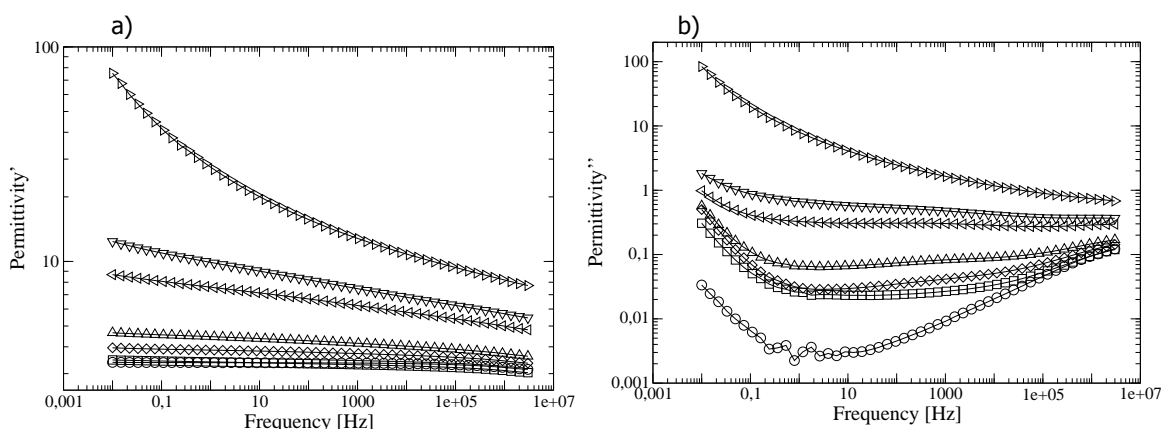


Figura 5.16.- Permitividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de EVA/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◁ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

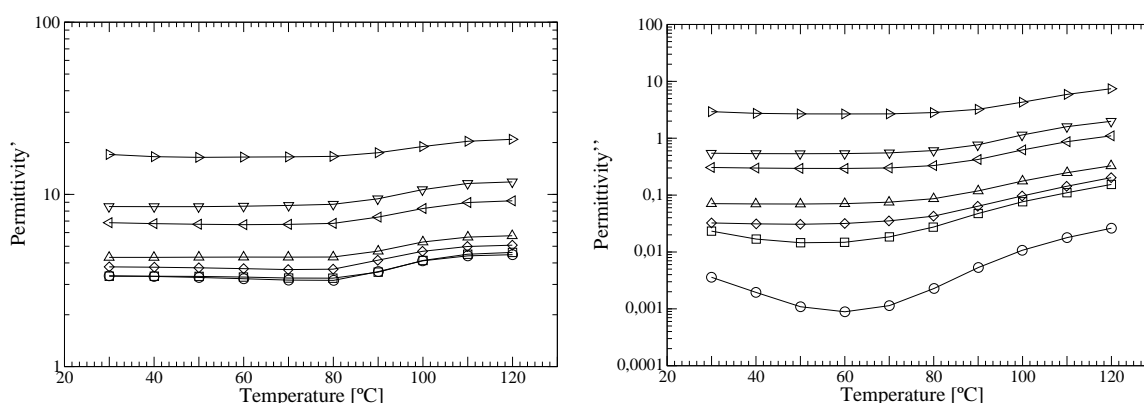
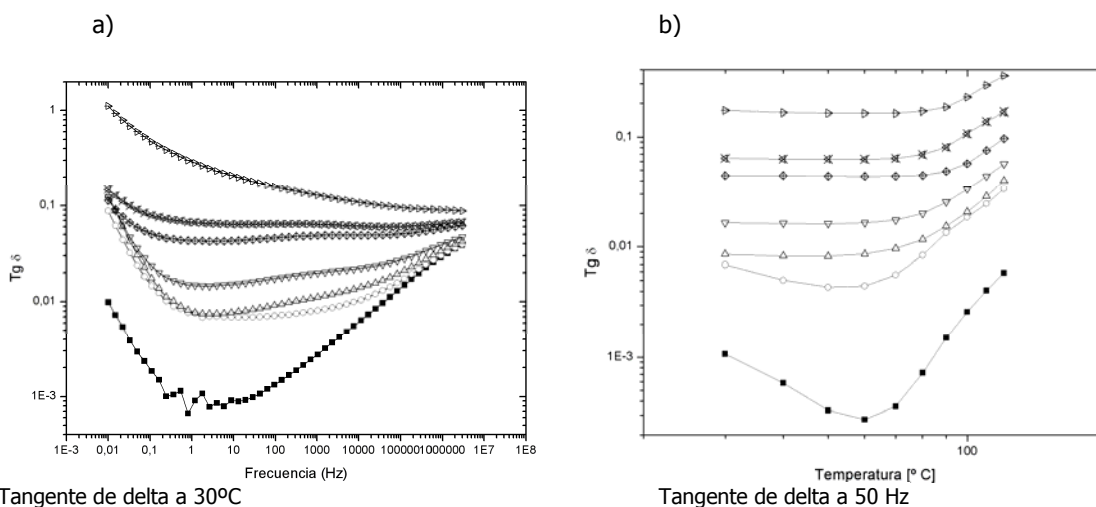


Figura 5.17.- Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas EVA/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◁ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

Para todas las concentraciones, la permitividad experimenta una transición entre dos regímenes estables. Dicha transición se inicia a 80 °C, tiene su punto de inflexión entre 90 y 100°C y termina a 110°C. Cabe señalar que este rango de temperaturas coincide con el intervalo de fusión de EVA. Por otra parte, las pérdidas dieléctricas varían desde el mínimo a 60°C y comienzan a aumentar con la temperatura. Como el gráfico de relajación EVA ya ha sido estudiado, se puede concluir que a bajas temperaturas se está viendo la cola de la relajación α mencionada, mientras que a altas

temperaturas se observa el efecto de los procesos de conducción en ϵ'' .

5.2.2.4. TANGENTE DE DELTA



Tangente de delta a 30 $^{\circ}$ C

Tangente de delta a 50 Hz

Figura 5.18. Tangente de delta ($Tg \delta$) para HDPE/GTR a 30 $^{\circ}$ C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: \blacksquare HDPE; \circ HDPE+5%GTR; Δ HDPE+10%GTR; ∇ HDPE+20%GTR; \diamond HDPE+40%GTR; \otimes HDPE+50%GTR; \blacktriangleright HDPE+70%GTR.

Los resultados son muy parecidos a la permitividad dieléctrica imaginaria, o factor de pérdidas dieléctricas ϵ'' , así pues: También se observa una disminución en la tangente de delta en las bajas frecuencias, ya que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia. Pero en el régimen de altas frecuencias y para las concentraciones de GTR no superiores al 20%, se observa un aumento con la frecuencia. Teniendo en cuenta la temperatura y la frecuencia con que ocurre este fenómeno que puede ser fácilmente identificada con la relajación α del EVA. La flexibilización podría estar relacionada con movimientos segmentarios en la fase amorfa por encima de la temperatura de transición vítrea, lo que pasa por debajo de 0 $^{\circ}$ C. A partir de los 80 $^{\circ}$ C la Tg de delta aumenta un orden de magnitud, así pues en el rango de temperaturas que oscilan de los 20 $^{\circ}$ C hasta los 80 $^{\circ}$ C se mantiene estable la tangente de delta, aumentando la Tg de δ con la incorporación de GTR.

5.2.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

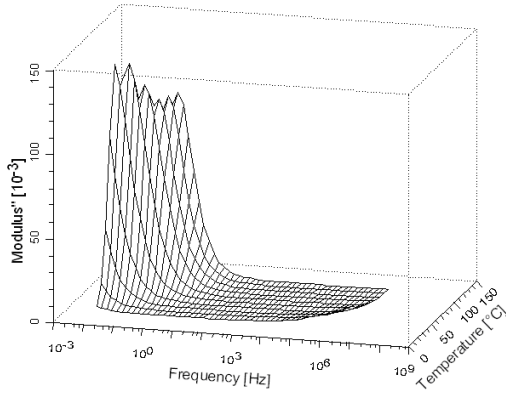
Los procesos conductivos enmascaran a altas temperaturas y a bajas frecuencias a los fenómenos de relajación dieléctrica, hay algunas formas de eliminar esta contribución. Una forma de lograr este objetivo es mediante el formalismo denominado módulo eléctrico [5, 6, 7, 8]:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.6)}$$

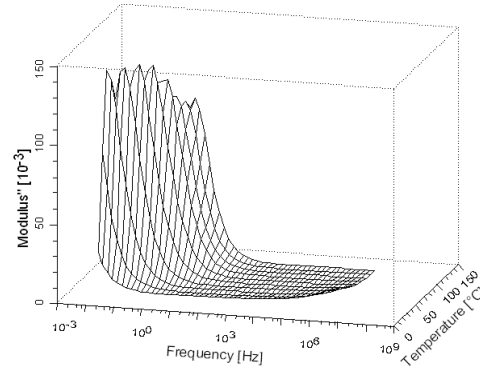
El módulo eléctrico corresponde a la relajación del campo eléctrico cuando el desplazamiento eléctrico se mantiene constante y, por lo que, en la parte real de la relajación dieléctrica [3, 9]. El interés del enfoque del módulo eléctrico surge del hecho de que en el caso de los procesos de conducción que se observan en las frecuencias bajas y altas temperaturas, el factor de pérdida muestra un fuerte aumento mientras que la parte imaginaria del módulo eléctrico muestra un pico, y hace posible el análisis de la relajación dieléctrica [10].

La figura 5.19 muestra el comportamiento del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia del EVA y muestras compuestas de 0, 5, 10, 20, 40, 50 y 70% de concentración de GTR. En todos los casos se observa una relajación única. De hecho, la relajación se puede dividir en dos, por encima y por debajo de 100 $^{\circ}$ C, su comportamiento cambia en este punto. Este fenómeno puede estar relacionado con el final de la fase cristalina de fusión en torno a esta temperatura.

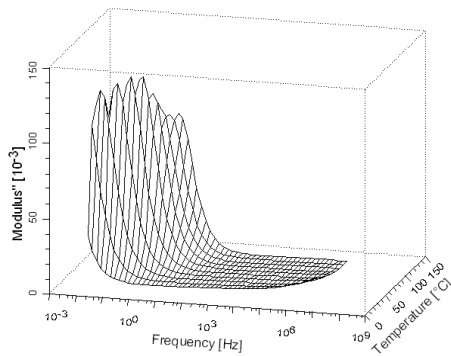
a) EVA



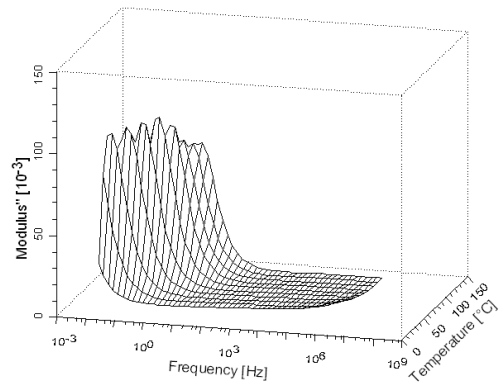
b) EVA+5%GTR



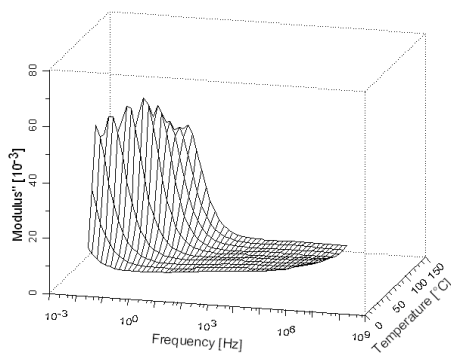
c) EVA+10%GTR



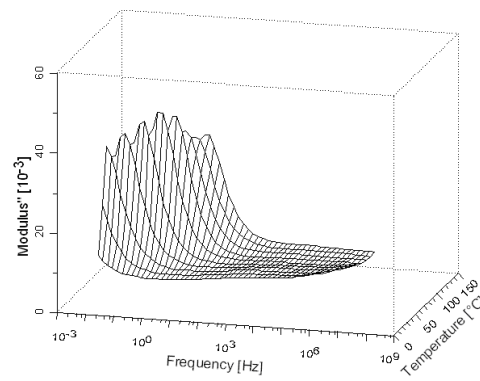
d) EVA+20%GTR



e) EVA +40% GTR



f) EVA +50% GTR



g) EVA +70% GTR

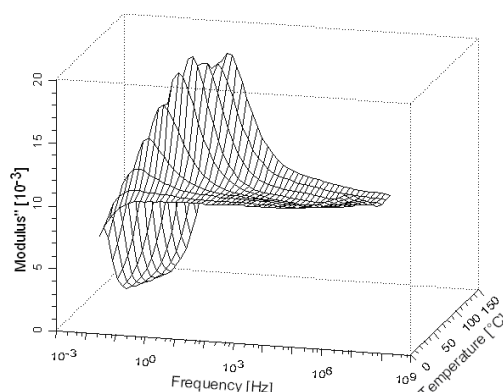


Figura 5.19.- Diagramas en 3 dimensiones del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y frecuencia para EVA (a), EVA/GTR-5% (b), EVA/GTR-10% (c), EVA/GTR-20% (d), EVA/GTR-40% (e), EVA/GTR-50% (f), EVA/GTR-70% (g)

En la región de frecuencias bajas y altas temperaturas las relajaciones dieléctricas se deben principalmente a los procesos de conducción. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden resultar debidos a la acumulación de carga en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial Maxwell-Wagner-Sillar. Los polímeros semicristalinos pueden presentar una cierta relajación MWS debido a las diferencias en la permitividad y la conductividad entre las fases amorfas y cristalinas. Estos fenómenos se pueden encontrar en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos. En este trabajo se analizan muestras de EVA y compuestos EVA+GTR con diferentes concentraciones. A medida que el EVA es parcialmente cristalino, a temperaturas inferiores a 100°C y los compuestos de inclusión de partículas de GTR en una matriz polimérica, aumenta el efecto MWS que podría considerarse al menos dentro de este rango de temperaturas. Sin embargo, la relajación sigue apareciendo en las muestras de EVA, cuando la fase cristalina ya se ha derretido. Además, la adición y el aumento de GTR, mucho más conductor, no cambia las características del pico, aparte de reducir su intensidad y desplazamiento a frecuencias más altas debido al aumento de ϵ' y σ , respectivamente. Por lo tanto, la relajación de la carga espacial debe ser considerada en el punto interfacial de MWS.

5.2.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND EVA

En la figura 5.20 M'' se representa en función de M' en el llamado diagrama de Argand para el módulo eléctrico a 120 °C. Se observa un arco en el régimen de bajas frecuencias para todas las muestras. Esto es coherente con el modelo de Coelho [11] para la relajación de carga espacial. Dicho modelo supone que cuando un campo eléctrico se aplica a una muestra, las cargas libres se mueven a través de la muestra hacia el electrodo de signo contrario y, finalmente, la acumulación de cargas cerca de los electrodos da como resultado un macrodipolo. Si el campo oscila, entonces el macrodipolo se ve obligado a oscilar con la frecuencia del campo, y aparece una relajación bipolar [12]. Se puede también observar que para el EVA y bajas concentraciones GTR el arco es un semicírculo casi perfecto lo que implica que los electrodos se bloquean. Sin embargo, como la concentración de GTR se eleva, los electrodos pierden esta propiedad mientras la permitividad, las pérdidas dieléctricas y la conductividad aumentan.

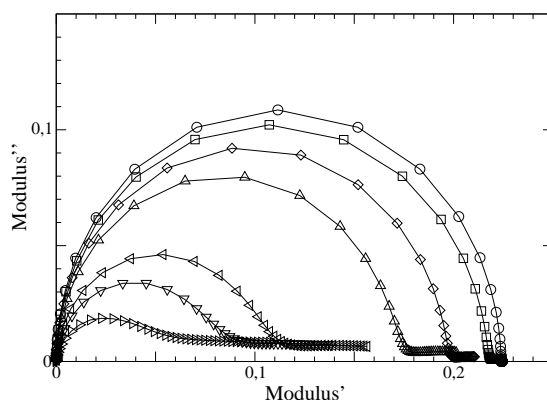


Figura 5.20: Diagrama de Argand en función del módulo eléctrico: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◁ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

5.2.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS EVA

En la figura 5.21 se representa el logaritmo de la relajación máxima frecuencia en relación a la inversa de la temperatura. Si se tiene en cuenta los puntos obtenidos por encima y por debajo de 100 ° C por separado, que puede adaptarse a dos líneas rectas de acuerdo a la expresión de Arrhenius para la relajación activada térmicamente,

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{(Ecuación 5.7)}$$

Donde f es la frecuencia máxima 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.

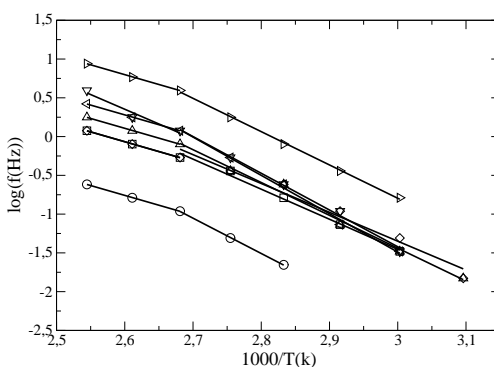


Figura 5.21: Gráfico de Arrhenius del log. f en relación con $1000/T$: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◁ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

Los parámetros obtenidos a partir de los parámetros de la recta de regresión lineal de la curva se muestran en la tabla 5.3.

%GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
0	0.9	5.68E-12
5	0.77	6.64E-11
10	0.74	1.53E-10
20	0.84	5.46E-12
40	0.98	4.51E-14
50	0.94	1.62E-13
70	0.85	8.13E-13

Tabla 5.3: Energía de activación y el tiempo característico de las relajaciones de M'' para diferentes concentraciones de GTR analizados a diferentes temperaturas.

Por debajo de 100 °C, la energía de activación y el tiempo de relajación no muestran una tendencia clara. A más de 100 °C la energía de activación se mantiene casi constante al variar la concentración de GTR, y disminuye el tiempo de la relajación característica. Dado que la conductividad del negro de carbón en el GTR es mucho más alto que el EVA, la disminución de E_a se explica por la movilidad de carga espacial que se incrementa [8] con el GTR.

5.2.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la cristalinidad y microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Se han medido las temperaturas y las entalpías de fusión, y a partir de estas se ha determinado el grado de cristalinidad de las muestras [13]. En la Tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos y la Figura 5.22 muestra a modo de ejemplo el análisis calorimétrico para las formulaciones con partículas de <200 μm .

Formulación (% GTR)	<200 μm				>500 μm			
	Δh (J/g mix)	Δh (J/g EVA)	χ (%)	T_m (°C)	Δh (J/g mix)	Δh (J/g EVA)	χ (%)	T_m (°C)
0	78.0	78.0	29.2	90.0	78.0	78.0	29.2	90.0
5	73.5	77.4	29.0	88.0	74.2	78.2	29.3	88.2
10	70.3	78.1	29.2	87.8	70.4	78.2	29.2	88.5
20	60.9	76.1	28.5	88.8	62.2	77.7	29.1	88.3
40	47.1	78.4	29.4	86.7	47.2	78.7	29.5	87.3
60	38.7	77.4	29.0	87.1	38.0	76.0	28.5	87.6
70	23.6	78.7	29.5	86.2	23.8	79.2	29.7	85.3

Tabla 5.4. - Parámetros calorimétricos de las mezclas de EVA y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μm (Δh entalpía de fusión, χ grado de cristalinidad, T_m temperatura de fusión)

En la tabla 5.4 puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo la temperatura de fusión tiende a disminuir ligeramente, aunque no de forma lineal. En general la temperatura de fusión puede relacionarse con el grosor de la lamela formada, siendo éste mayor cuanto mayor es la temperatura. Por lo tanto parece que las partículas tienden a disminuir ligeramente el grosor de la lamela, probablemente por los impedimentos espaciales que impone el refuerzo no cristalino al crecimiento de las lamelas de la parte cristalina.

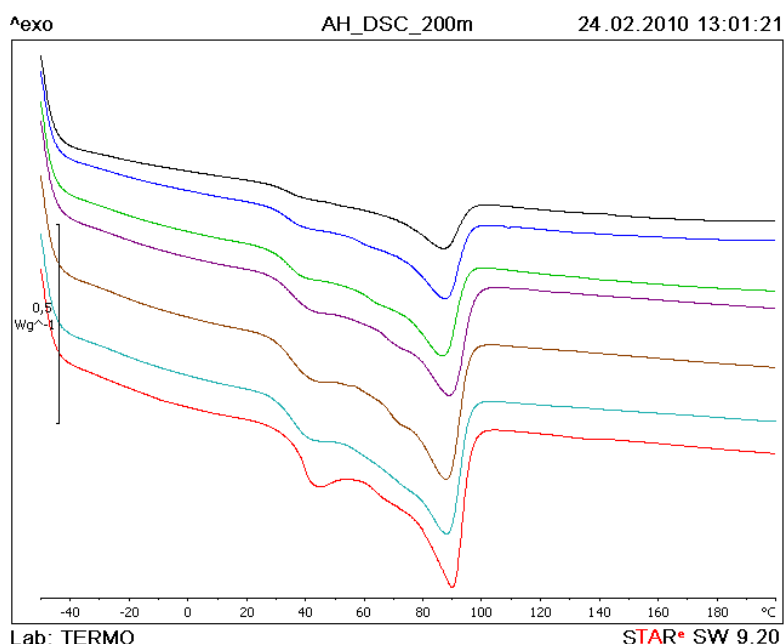


Figura 5.22. Fusión de las mezclas de EVA y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μm . Se observa que, al igual que en el HDPE, para diferentes contenidos de GTR se modifica el pico de fusión, ya que disminuye la cantidad de EVA en las mezclas de EVA+GTR por lo que con menor flujo calorimétrico se llega a la temperatura de fusión. La tabla 5.4 muestra también como la entalpía de fusión por gramo de mezcla disminuye al aumentar el contenido de refuerzo. Esta disminución no debe atribuirse a ningún cambio en la cristalinidad sino al contenido de material cristalizante (EVA), menor al aumentar el contenido de refuerzo. Analizando la entalpía por gramo de EVA o la cristalinidad puede observarse como las partículas no modifican significativamente el proceso de cristalización-fusión del EVA en cuanto al contenido de EVA cristalizado.

En cuanto al tamaño de partícula, puede observarse como éste no influye sobre la cristalinidad de la matriz, obteniéndose resultados equivalentes con partículas de <200 μm y con partículas de >500 μm (Tabla 5.4). Los resultados de DSC permiten concluir que las partículas no ejercen una influencia significativa sobre la matriz en términos de cristalinidad debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por lo tanto los cambios observados en las propiedades mecánicas y eléctricas, al aumentar el contenido de partículas de GTR, no deben atribuirse a cambios en la matriz del EVA sino exclusivamente a cambios debido a la incorporación de las partículas de GTR y en la interfase matriz/partícula.

5.2.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS EVA+GTR

Las figuras 5.23 y 5.24, muestran los resultados obtenidos mediante el ensayo de las propiedades mecánicas de deformación-tracción. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de las partículas de GTR en la matriz del EVA [2].

La figura 5.23-a muestra el Módulo de Young del compuesto. Se observa que la rigidez para concentraciones pequeñas en GTR (de hasta el 10%) aumenta significativamente con respecto al EVA original, pasando de un valor de 13,2 MPa a 41,7 MPa para pequeños tamaños de partículas (<200 μm). Estos aumentos, también se observan, aunque en menor cuantía, con los restantes tamaños de partícula, pasando el módulo de young de los 13,2 MPa originales a unos valores de 34,6 MPa y 29 MPa para la misma concentración en GTR y tamaños de partícula de 200-500 μm y >500 μm respectivamente. Este hecho es debido a que las grandes partículas proporcionan una mayor probabilidad de grietas, aparte de sufrir aglomeraciones durante el proceso de fusión. Cuando el contenido del GTR sigue aumentando por encima del 10% en GTR, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos. Así, para concentraciones del 40%, y 50% en GTR los valores son un 17% y un 27% inferiores a los del EVA puro para el tamaño de partícula <200 μm , llegándose a alcanzar, aproximadamente, los valores del EVA puro para concentraciones del 70% en GTR, sin importar, en este caso el tamaño de las partículas

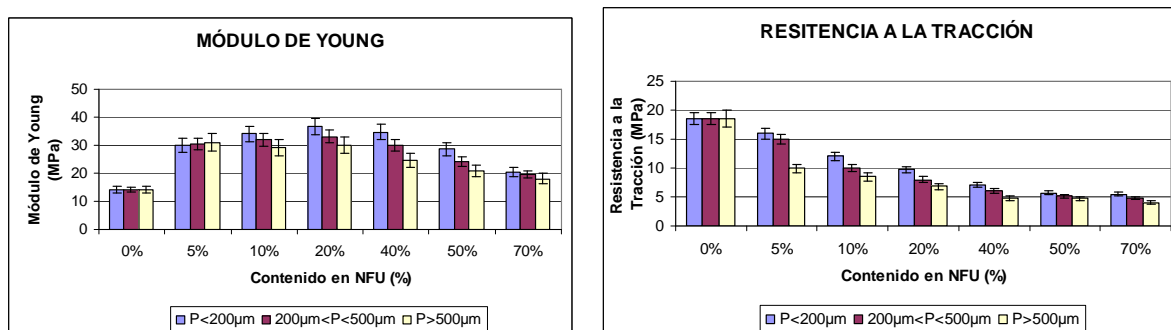


Figura 5.23. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del EVA/GTR y tamaños de partícula.

La figura 5.23-b, muestra la tensión a la tracción, la cual difiere de la rigidez, mostrando una disminución ya desde bajas concentraciones de GTR. Así, para concentraciones en GTR del 5-10%, las

disminuciones ya son significativas (un 31% y un 48% respectivamente para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$).

Estos descensos son más significativos para tamaños de partículas mayores, alcanzando 44% y 53% respectivamente para tamaños de partículas entre $200\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$, y 54% y 66% respectivamente para partículas $>500\mu\text{m}$. A partir del 20% en GTR, los valores caen de forma pronunciada sin importar el tamaño de la partícula ni la concentración del GTR en la matriz, dando valores entre 3 y 4 veces menores que el EVA original, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo.

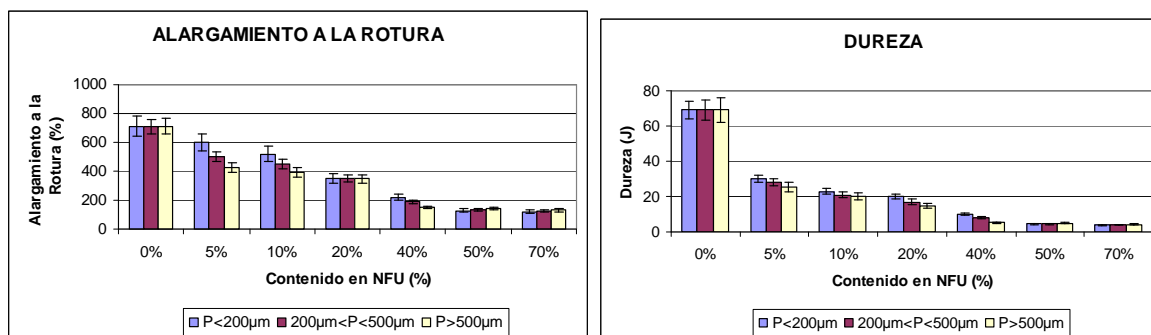


Figura 5.24. a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de EVA/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 5.24-a) y de la dureza o energía a la rotura (Fig. 5.24-b). Así, para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$ la elongación a la rotura de los compuestos del GTR [14-15] muestran disminuciones del 29%, 43% y 50% para las concentraciones del 5%, 10% y 20% en GTR respectivamente. A partir de la concentración del 40%, los valores son siempre inferiores a 2,5 veces el del EVA puro.

Para la dureza, estas disminuciones son aún mayores, siendo ya 2 veces inferiores al EVA puro con concentraciones del 5%, y elevándose este valor a 4 veces a partir de concentraciones superiores al 20%. Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son poco importantes en este caso, mostrándose diferencias que no llegan al 12%. La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. La reducción de la capacidad de deformación de la goma influye en la disminución del alargamiento y, posteriormente, en la disminución de la dureza.

5.2.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías SEM muestran diferencias relativas a los resultados en función del tamaño de las partículas y de su concentración en GTR. Referente al tamaño de las partículas, cuando son de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido a su alta rugosidad específica y a la escasa magnitud de sus poros y grietas. Por el contrario, las partículas grandes provocan un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. La concentración de GTR también influye en la microestructura del compuesto empeorando en todos los casos su unión interfase, formando aglomerados que provocan en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

Mediante DSC se han observado como las partículas de GTR no influyen en el grado de cristalinidad del EVA, aunque, sí limitan ligeramente el aumento del grosor de las lamelas. A pesar de ello las diferencias observadas en la temperatura de fusión (grosor de la lamela) no son suficientemente significativas para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas, que deben atribuirse a cambios en las partículas y en la interfase matriz/partícula.

Los ensayos deformación-tracción muestran como, al añadir el GTR en la matriz hasta el 10% y

especialmente para tamaños de partícula pequeños, aumenta el módulo de young del compuesto, a pesar de que las otras propiedades mecánicas disminuyen. Este comportamiento puede relacionarse con que para estas formulaciones la unión refuerzo-matriz es correcta por lo que ciertas propiedades mecánicas como la rigidez mejoran. Sin embargo, rebasada la concentración del 10% en GTR, y con todos los tamaños de partícula, todas las propiedades mecánicas disminuyen, siendo este descenso más significativo cuando se utilizan grandes tamaños de partícula.

La conductividad, así como la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con la concentración de GTR en los compuestos. Como ocurre en materiales similares, la conductividad en corriente alterna presenta un comportamiento de dispersión lineal en todos los casos.

Sin embargo, mientras que la conductividad DC aumenta fuertemente con la temperatura, disminuye la conductividad de CA.

Trazando ϵ' y ϵ'' frente a la temperatura, se observa otro proceso dieléctrico. Comienza en el mismo punto de fusión del EVA y se relaciona con un fenómeno de conducción. Para llevar a cabo un análisis de la relajación conductora se explica mediante el formalismo del módulo eléctrico. El diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación por debajo y por encima de 100°C ha dado lugar a un análisis. Al ajustar el modelo de Arrhenius para los mecanismos térmicos activados se obtiene el tiempo de relajación característico y la energía de activación en los regímenes térmicos para EVA y las concentraciones de GTR/ EVA.

No hay una correlación clara entre el contenido de GTR y los parámetros de relajación; la energía de activación no depende de la concentración GTR, mientras que el tiempo de relajación es mayor y disminuye con el contenido en GTR. Los resultados concuerdan con la relajación de la carga espacial descrita por el modelo de Coelho [11]. Las diferencias por encima y por debajo de 100°C se explican por medio de la fusión fase cristalina. Del gráfico de Argand se puede observar que los electrodos casi se obstruyen en la muestra de EVA y se obstruyen en menor medida al aumentar el contenido en GTR. Por último, las características aislantes del EVA no desaparecen con la adición de GTR pero para altas concentraciones (sobre todo por encima del 20% GTR) se reducen drásticamente.

La conductividad, así como la permitividad dieléctrica y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan en los compuestos con mayor concentración de GTR. Como ocurre en materiales similares, la conductividad de CA presenta un comportamiento sublineal de dispersión en todos los casos. Sin embargo, mientras que la conductividad DC se eleva fuertemente con la temperatura, disminuye la conductividad de CA.

Con respecto a la constante dieléctrica y el factor de pérdida dieléctrica, se observa una caída con el aumento de la frecuencia, en las bajas frecuencias, mientras que la relajación dieléctrica α (alfa) del EVA se puede detectar en las altas frecuencias y a temperatura ambiente.

Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, y sin ningún tipo de pretratamiento previo con ácidos, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, está alrededor del 10-15% de concentración del GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 20-25% en GTR, lo que permitiría que su uso fuera viable en diversos campos de la industria.

REFERENCIAS

- [1] Dierkes, W. K. In Recent Research Developments in Macromolecules; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost: Trivandrum, 2003; Vol. 7.
- [2] E. Malunka, A. S. Luyt, H. Krump. *Preparation and characterization of EVA-sisal fiber composites*. Journal of Applied Polymer Science. Volume 100, Issue 2, Pages: 1607-1617 (2006).
- [3] León C., Lucía M.L., Santamaría J. *Physics Review B*, 55(2) 882 (1997)
- [4] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1590 (2004).

- [5] Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998).
- [6] Psarras, G.C.; Gatos, K.G.; Karahaliou¹, P.K.; Georga, S.N.; Krontiras, C.A.; Karger-Kocsis, J.; Relaxation phenomena in rubber/layered silicate Nanocomposites, eXPRESS Polymer Letters 1(12) 837–845 (2007).
- [7] Yu, S.; Hing, P.; Hu, X.; J. Appl. Phys. 88, 398 (2000).
- [8] Molak, A.; Paluch, M.; Pawlus, S.; Klimontko, J; Ujma, Z. and Gruszka I.; Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting (Na_{0.75}Bi_{0.25}) (Mn_{0.25}Nb_{0.75}) O₃ ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 1450–1460 (2005).
- [9] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. Journal of Applied Physics, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [10] Macedo, P.B.; Moynihan, C.T.; Bose, R.; Phys. Chem. Glasses 13, 171 (1972).
- [11] Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
- [12] J. Orrit, R. Mujal, F. Nogues, X. Colom; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009
- [13] van Krevelen DW. Properties of polymers. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier; 1994.
- [14] Kim JI, Ryu SH, Chang YW. Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composite. J Appl Polym Sci 2000;77:2595–602.
- [15] B. Ganesh, G. Unnikrishnan. *Cure characteristics, morphology, mechanical properties, and aging characteristics of silicone rubber/ethylene vinyl acetate blends*. Journal of Applied Polymer Science. Volume 99, Issue 3, Pages: 1069-1082 (2006).

5.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PP+GTR

5.3.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PP + GTR

Algunas microfotografías SEM [1] de la superficie de fractura de las pruebas de tracción-deformación de PP + partículas de GTR [2] se muestran en la figura 5.25, para las diferentes concentraciones y tamaño de partícula <200µm. Una escala de aumentos a 180 ha sido seleccionada en todos los casos, ya que permite una mejor comparación de texturas. Las partículas de GTR no llegan a su temperatura de fusión cuando se mezclan con el PP. Por lo que algunas partículas dispersas de GTR se pueden ver en la matriz del PP, como se muestra en las microfotografías, mientras que el PP (polímero termoplástico) llega a esta temperatura y la dispersión es correcta. El resultado es una masa microgranulada con un grado de dispersión que depende del tiempo de mezcla y de la temperatura, y que no facilita la cohesión entre las fases.

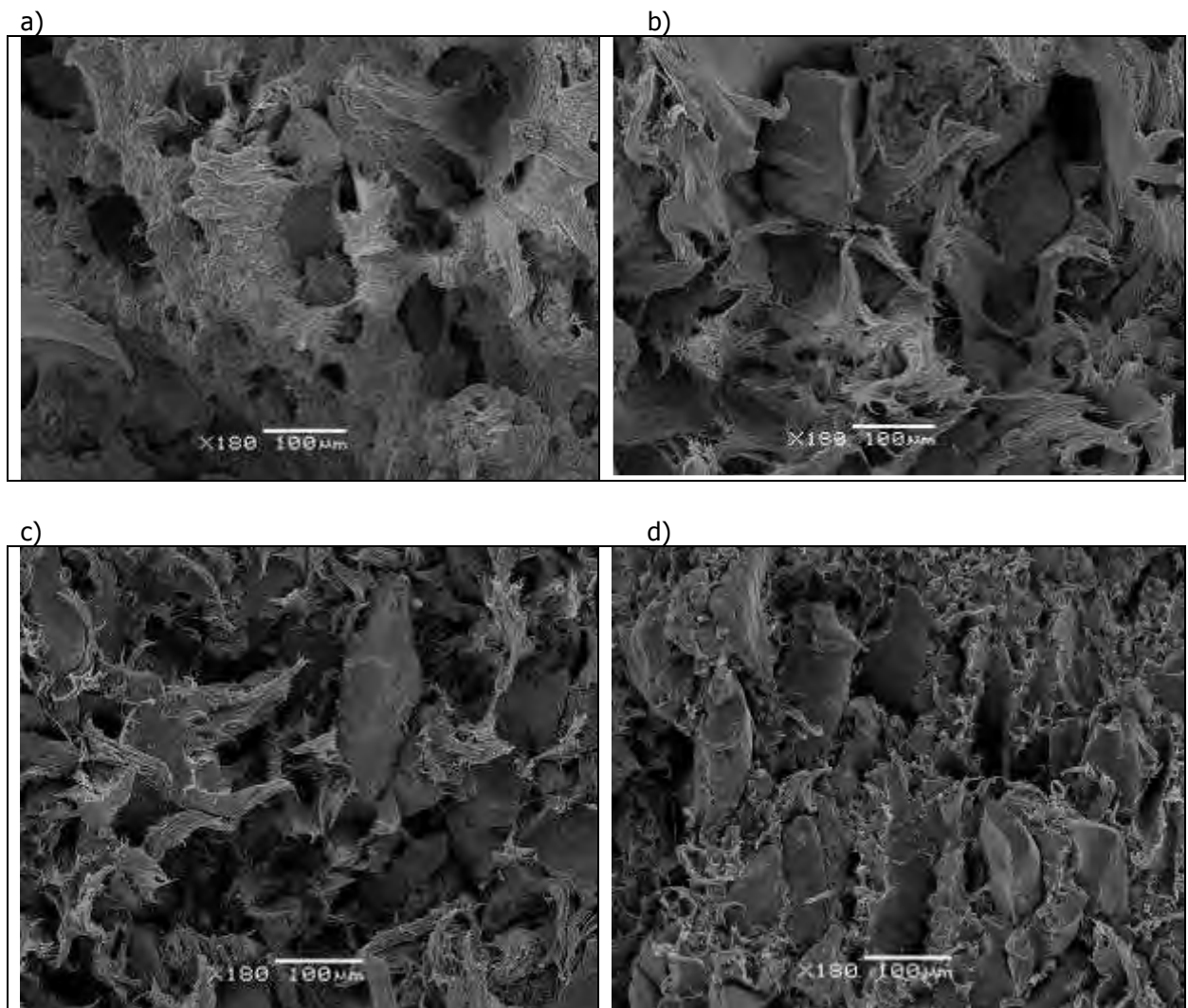


Figura 5.25.- Microfotografías SEM del PP-GTR, para algunas concentraciones de partículas de GTR en el polímero (tamaños de partícula <200µm): a) PP/GTR-10%; b) PP/GTR-20%; c) PP/GTR-40%; d) PP/GTR-70%

Para una baja concentración de GTR (Figura 5.25-a – PP+10% de GTR) y los tamaños de partícula <200µm, el refuerzo está débilmente integrado en la matriz del PP, mientras que todavía proporciona una cohesión aceptable entre las fases y buena adherencia, pero también algunos poros aparecen en la forma de las partículas que debilitan la unión en su conjunto. Es importante señalar que, a diferencia de otros polímeros, no existen diferencias significativas en la adhesión según los diferentes tamaños de las partículas, y se debe a la pobre cohesión entre las fases, incluso con bajos porcentajes de refuerzo de GTR.

Por otro lado, con el 70% de GTR (figura 5.25-d) de concentración del GTR y el mismo tamaño de partículas (<200 μm), aparece un aumento en las fallas y grietas en la matriz, y también el empeoramiento de la adhesión de la interfase. En este caso, el porcentaje de PP no es suficiente para cubrir las partículas de GTR, por lo que su unión es más difícil, con grietas en la superficie y aparecen los poros de un tamaño considerable. Las partículas de GTR son limpias y fáciles de extraer, por lo que la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR, hay mayores posibilidades de aglomeración de las partículas existentes, actuando éste, como una partícula de gran tamaño.

Por último, para las concentraciones intermedias de GTR dentro de la matriz de PP, hay diferencias de vinculación entre los componentes. Con el 20% de GTR (Figura 5.25-b) la cohesión interfacial sigue siendo aceptable, mientras que con porcentajes del 50% GTR (Figura 5.25-c) las partículas comienzan a mostrar discontinuidades importantes en su superficie con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan el compuesto.

5.3.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PP + GTR

El análisis dieléctrico se realizó sólo con las partículas con tamaño menor de 200 μm .

5.3.2.1. CONDUCTIVIDAD

En la figura 5.26 se muestra el comportamiento de la conductividad real de los diferentes compuestos de PP / GTR a 30 °C y 120 °C. Los resultados de la conductividad de las muestras puras de PP presentan una dispersión importante debido a la baja conductividad del material. Los resultados se ajustan al modelo de conductividad sublineal de dispersión, que ya se han encontrado en similares compuestos poliméricos analizados previamente [3, 4, 5, 6]. Además, las curvas son casi idénticas a las observadas en compuestos de polietileno de alta densidad con GTR estudiado anteriormente [28].

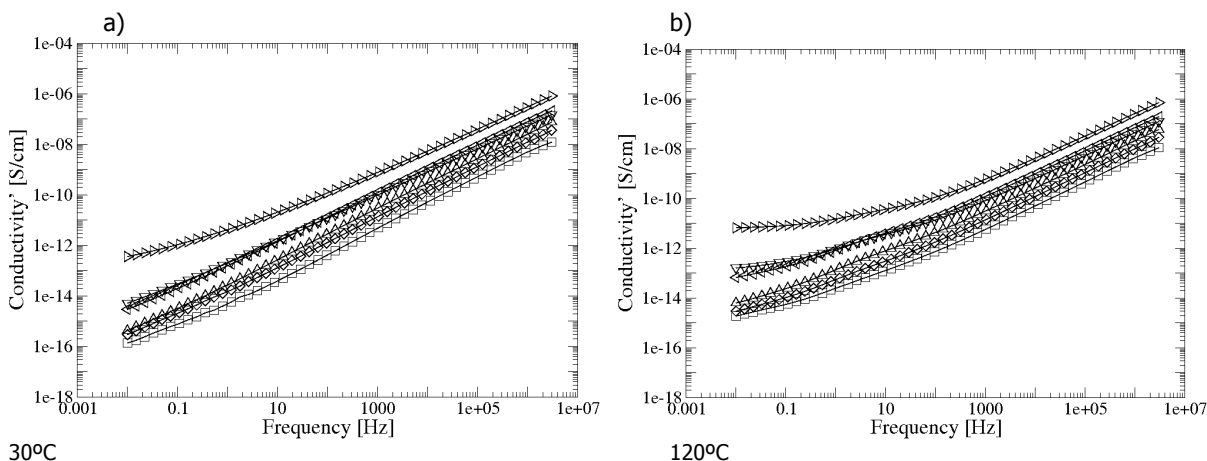
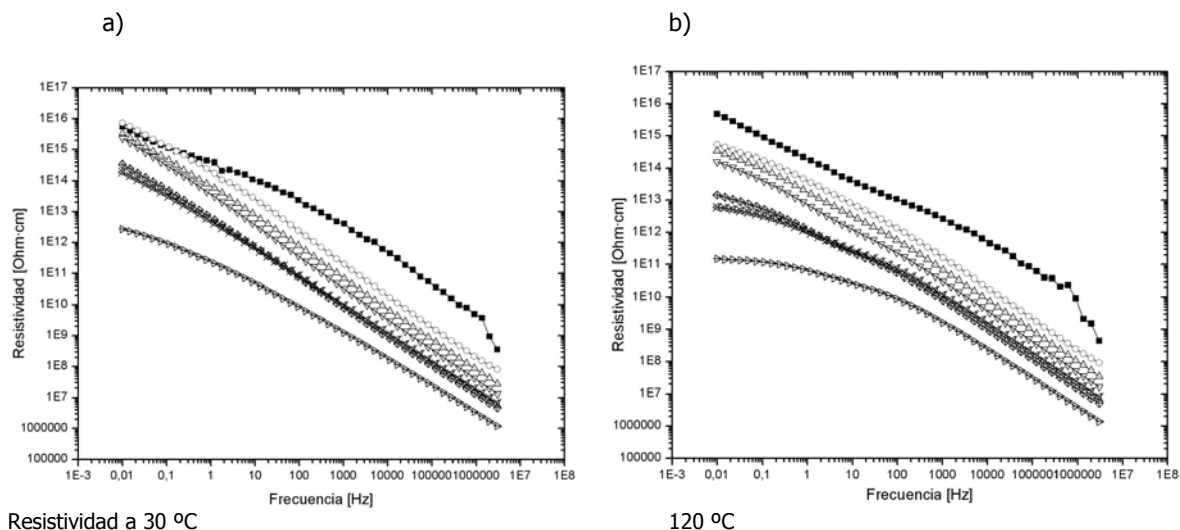


Figura 5.26.- Conductividad σ para mezclas PP/GTR a temperaturas 30 °C (a) a 120 °C (b), en función de la frecuencia: \circ PP; \square PP+5%GTR; \diamond PP+10%GTR; \triangle PP+20%GTR; \triangleleft PP+40%GTR; ∇ PP+50%GTR; \triangleright PP+70%GTR.

Los resultados de la conductividad de las muestras puras de PP presentan una dispersión importante debido a la baja conductividad del material. A bajas frecuencias, la conductividad DC, que no depende de la frecuencia, domina el espectro y la conductividad medida tiende a perder su apariencia de ley de potencia para convertirse en plana. Este hecho es especialmente significativo a altas temperaturas y altas concentraciones de GTR. Por un lado, la conductividad DC está térmicamente activada como se puede observar al comparar la conductividad en un régimen de frecuencias bajas a 30 °C y 120 °C. Sin embargo, la conductividad de dispersión no cambia al aumentar la temperatura como se puede observar en frecuencias más altas. Por otra parte, el carbono presente en las partículas de negro de humo del GTR mejoran la conductividad del material compuesto (10^{-11} - 10^{-16} S/cm [7]).

5.3.2.2. RESISTIVIDAD



Resistividad a 30 °C 120 °C
Figura 5.27. Resistividad ρ para PP/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

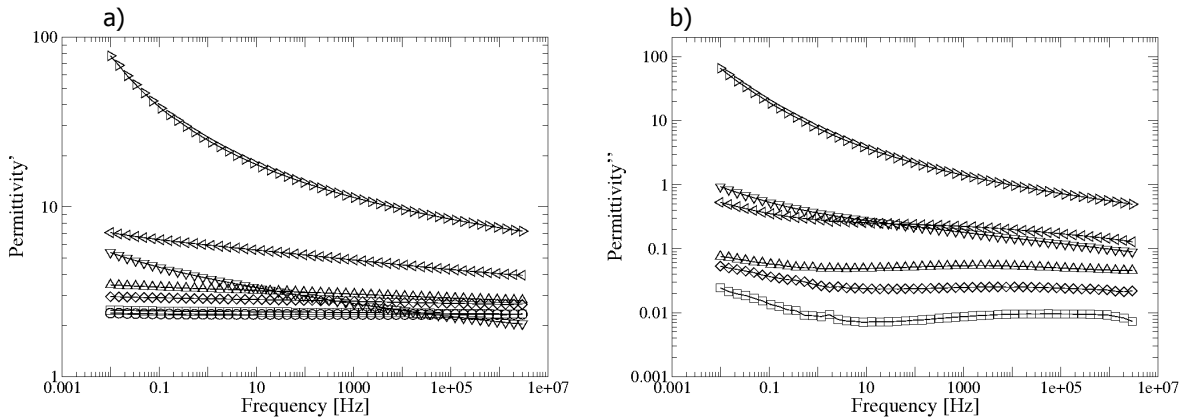
■ PP; ○ PP+5%GTR; △ PP+10%GTR; ▽ PP+20%GTR; ◇ PP+40%GTR; ⊠ PP+50%GTR; ▷ PP+70%GTR.

Para porcentajes (%) de GTR y a 30°C las muestras de PP sin GTR, son las más resistivas de las muestras analizadas. Con el aumento del porcentaje de GTR disminuye hasta 4 órdenes de magnitud (10^{16} a 10^{12}) el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados. Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 7 órdenes de magnitud (10^{14} a 10^7) la resistividad, en porcentajes de 40 y 50% de GTR.

Para el caso de muestras de PP más GTR a 120 °C, así, para contenidos (10-50%) de GTR y a 120°C las muestras de PP se comportan como buenos aislantes ($>10^{11}$ Ohm·cm) con valores de media frecuencia (alrededor de 50 Hz). Para el PP a 120°C la evolución a mayor porcentaje de GTR es de 6 órdenes de magnitud y oscila entre el 10^{16} al 10^{10} Ohm·cm, por lo tanto la adición de GTR ha afectado de forma importante el comportamiento resistivo del PP que se ha analizado. El PP se comporta como un buen aislante eléctrico a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante.

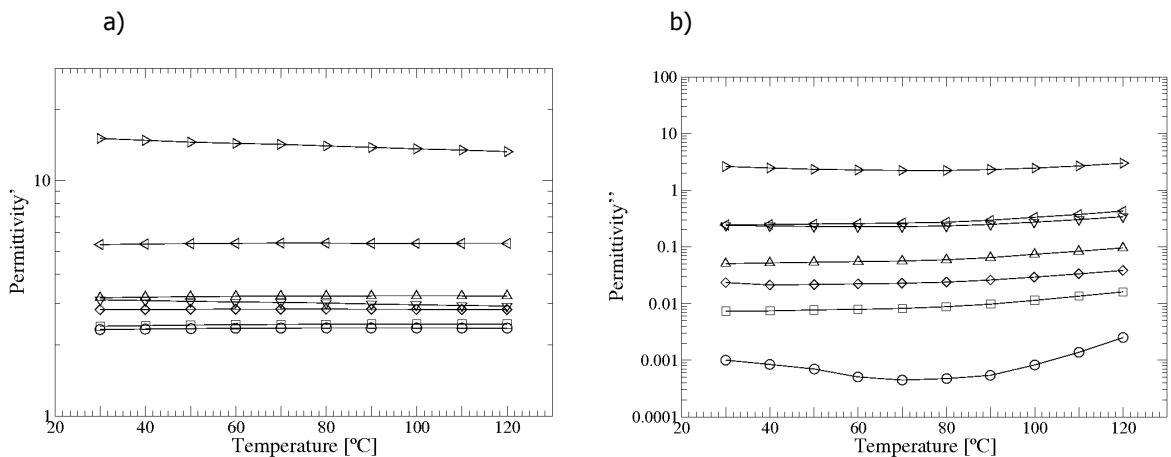
5.3.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

En la figura 5.28-a se muestra la permitividad real (ϵ') en relación a la frecuencia a una temperatura de 30°C con compuestos de PP+concentraciones de GTR. En la Figura 5.28-b, se representa el factor de pérdidas dieléctricas.



Permitividad real (T^a : 30°C) Permitividad imaginaria (T^a : 30°C)
Figura 5.28. Permitividad real (a) y permitividad imaginaria (b) de HDPE/GTR, a 30°C en relación a la frecuencia: ○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ◇ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; ◁ HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; ▷ HDPE+70%GTR.

Ambas permitividades, real e imaginaria tienden a aumentar a medida que aumenta el contenido de GTR. La permitividad real decrece con la frecuencia, siendo esta tendencia menos significativa para las concentraciones de GTR inferiores. En el caso del PP sin GTR, ϵ' no depende de la frecuencia. Esta caída se debe a la dispersión dieléctrica [8], pero como el PP es un material no polar, el GTR contribuye a dicho fenómeno. Disminuciones similares se observan en todas las muestras estudiadas por los resultados de pérdida dieléctrica. En este caso no son las contribuciones de la conductancia, ya que la pérdida dieléctrica medida depende de la conductividad dividido por la frecuencia y los fenómenos interfaciales que aumentan el factor de pérdida en las frecuencias bajas. Por otro lado, a frecuencias más altas es posible observar un ligero pico de relajación ϵ'' para las concentraciones bajas de GTR, y se puede identificar la relajación β del PP, que tiene su origen en las regiones amorfas [9], como sólo está relacionada con el PP, tiende a desaparecer con el aumento de la cantidad de relleno.



Permitividad real a 50 Hz (Constante dieléctrica) Permitividad imaginaria a 50 Hz
Figura 5.29. Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de HDPE/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ◇ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; ◁ HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; ▷ HDPE+70%GTR.

En la figura 5.29 se muestra la constante dieléctrica y factor de pérdidas dieléctricas a una frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30 y 120 °C. En general, cuanto mayor es la concentración GTR, mayores son los valores de ϵ' y ϵ'' , se trata de un orden de magnitud entre la permitividad real del PP y PP+70% de GTR y más de tres órdenes de magnitud para el caso de las pérdidas dieléctricas del PP puro hasta el PP+70%GTR.

Con respecto a la temperatura, ϵ' no tiene dependencia significativa con la temperatura. Por otra parte, para ϵ'' , los datos obtenidos de PP puro muestran una caída inicial hasta alcanzar una temperatura de 70 °C, entonces, ϵ'' comienza a subir. En el caso de compuestos de PP+GTR el aumento se observa también, pero sólo en algunos casos, la caída inicial puede ser apreciada. De acuerdo con el gráfico de relajación del PP, la región de baja temperatura es la cola de la relajación β . Sin embargo, la relajación α , que se relaciona con la zona cristalina, no se observa. El aumento observado en la región de temperatura más alta tiene que ver con la relajación de la conducción.

5.3.2.4. TANGENTE DE DELTA

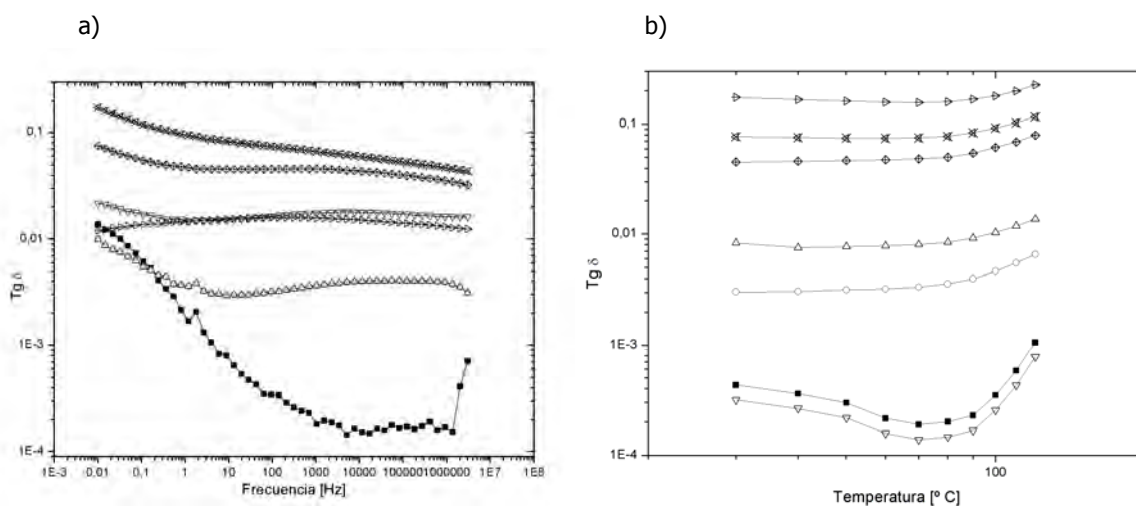


Figura 5.30. Tangente de delta ($Tg \delta$) para PP/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ PP; ○ PP+5%GTR; △ PP+10%GTR; ▽ PP+20%GTR; ◇ PP+40%GTR; ⋈ PP+50%GTR; ▷ PP+70%GTR.

En la figura 5.30-a se analizan los resultados de las Tg de δ para el caso del polímero PP+GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la Tg de δ , que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-2} para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la Tg de δ en este caso, ya que aumenta hasta dos órdenes de magnitud la Tg de δ . Para la máxima proporción de GTR del 70% esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observan valores cercanos a 10^{-1} . La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia a bajas frecuencias y a mantenerse estable en las altas frecuencias en todos los compuestos de PP con GTR, y para 50-70% de GTR experimenta una ligera tendencia descendente a altas frecuencias.

En la figura 5.30-b) las Tg de δ analizadas para el caso de PP+GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C) se constata que el compuesto con mayor Tg de δ es para el 70% de GTR. El PP sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-3} - 10^{-4} para temperaturas cercanas a los 30°C, y la adición de GTR aumenta la Tg de δ en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30°C. La Tg de delta presenta una tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura, que experimenta un ligero aumento de la tendencia a partir de los 80 °C. Así pues, la tendencia general es a aumentar el valor de la Tg de δ con aumentos de la temperatura. Aun así se experimentan aumentos de la Tg de delta a partir de los 70°C, y sobretodo en muy bajas concentraciones de GTR.

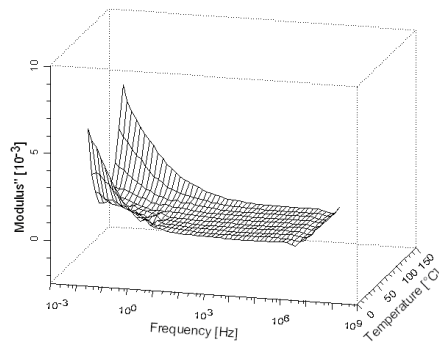
5.3.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

En la región de las altas temperaturas y bajas frecuencias las magnitudes dieléctricas están generalmente relacionadas con la conducción y en el caso de materiales heterogéneos con fenómenos interfaciales. Para hacer un análisis adecuado de relajación puede ser conveniente utilizar el formalismo del módulo eléctrico [10, 11]:

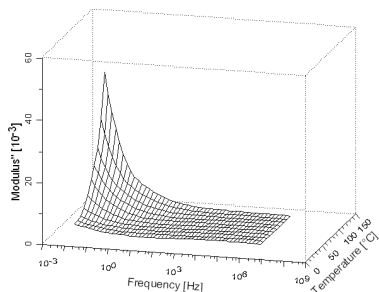
$$M = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.7)}$$

La figura 5.31 muestra la evolución del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia para el PP y 6 concentraciones diferentes de PP y GTR. En el caso del PP puro, la relajación β se puede observar fácilmente a bajas temperaturas y las bajas frecuencias. Por otra parte, a temperaturas altas, la relajación de conducción antes mencionada se puede apreciar en bajas frecuencias. Al aumentar la concentración de GTR, esta relajación se desplaza hacia frecuencias más altas hasta su punto más alto que se hace visible en el rango de frecuencias estudiado, mientras que disminuye en intensidad.

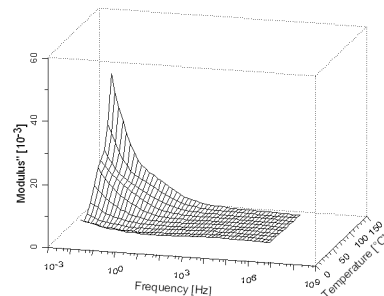
a) 0% GTR



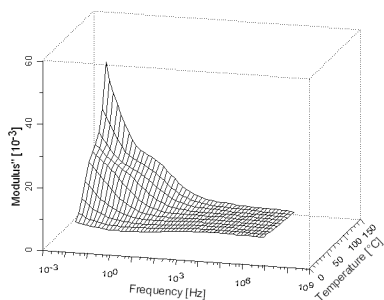
b) 5% GTR



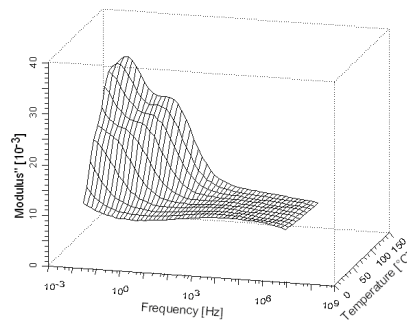
c) 10% GTR



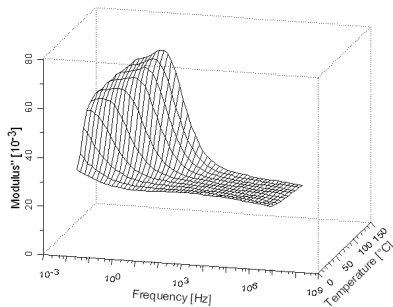
d) 20% GTR



e) 40% GTR



f) 50% GTR



g) 70% GTR

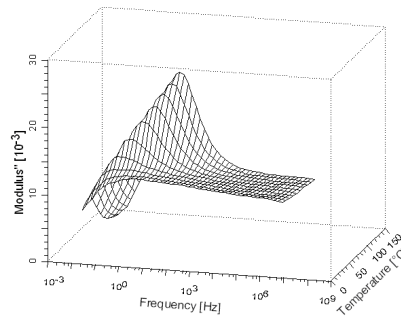


Figura 5.31. Evolución del Módulo Imaginario con la frecuencia y la temperatura. Diagramas en 3 dimensiones del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y la frecuencia por PP (a), PP/GTR-5% (b), PP/GTR-10% (c), PP/GTR-20% (d), PP/GTR-40% (e), PP/GTR-50% (f), PP/GTR-70% (g)

Por último, se puede detectar una relajación relacionada con la presencia de las partículas de GTR. Aparece como una curva suave en la ladera del pico de conducción GTR para las concentraciones bajas. Al aumentar la concentración de GTR se vuelve más y más prominente. El 50% del GTR se funde con el pico de la conducción, y con el 70% de GTR presenta una forma similar a la anterior concentración (50%GTR). Se observa un pico (máximo) de la relajación que se puede asociar con los fenómenos interfaciales de Maxwell-Wagner-Sillar, que son típicos de materiales heterogéneos con regiones de diferentes conductividades y permitividades.

5.3.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PP

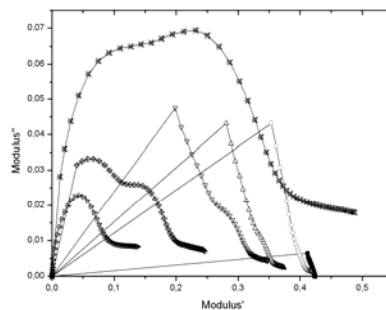


Figura 5.32. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con PP+GTR a 120°C (a) : ■ PP; ○ PP+5%GTR; △ PP+10%GTR; ▽ PP+20%GTR; ◇ PP+40%GTR; ⊠ PP+50%GTR; ▹ PP+70%GTR.

Para concentraciones de 50% y de 70% se constata un tipo de relajación dieléctrica, pero no se observa un semicírculo en el diagrama de Argand, por lo que no se produce relajación de Coelho [12].

5.3.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS PP

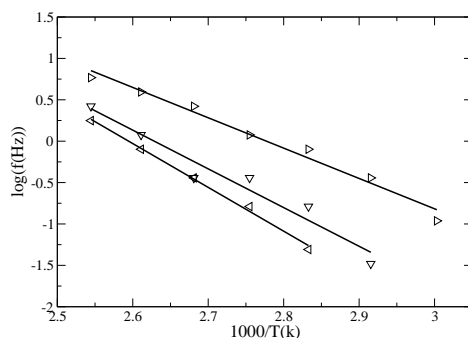


Figura 5.33: Módulo de Arrhenius PP. Gráfico Arrhenius del $\log f$ en relación con $1/T$ para la relajación de MWS \triangleleft PP+40%GTR; ∇ PP+50%GTR; \triangleright PP+70%GTR.

En la figura 5.33 se ha representado la frecuencia máxima de la relajación en relación a la inversa de la temperatura. Sólo se ha analizado para concentraciones del 40%-50%-70% de GTR. Los puntos se ajustan bien a una línea recta. Este comportamiento obedece a la expresión de Arrhenius para la relajación activada térmicamente:

$$f = f_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad \text{(Ecuación 5.8)}$$

Donde f es la frecuencia máxima 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. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste lineal (recta de regresión lineal) se muestran en la tabla 5.5.

%GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
40	1.05	1.88E-14
50	0.96	1.72E-13
70	0.73	6.61E-11

Tabla 5.5: Energía de activación (E_a) y el tiempo característico (τ_0) de relajación MWS para diferentes concentraciones de GTR analizadas.

Los datos contenidos en la Tabla 5.5 muestran una disminución de E_a cuando aumenta la concentración de GTR. Por otro lado, el tiempo característico, $\tau_0 = 1/f_0$, aumenta con la GTR. La adición de GTR reduce la energía activa.

Sólo para concentraciones superiores al 40% de GTR se localiza claramente el máximo MWS y, así, se ha realizado un ajuste lineal. La tabla 5.5 muestra una ligera disminución de E_a cuando aumenta la concentración de GTR. Por otro lado, el tiempo característico, $\tau_0 = 1/f_0$, aumenta con la concentración GTR. Y en ambos casos, el cambio más importante se produce entre el 40 y el 50% de la concentración en GTR. A pesar de ser la evolución de ambos parámetros claros y coherentes, los cambios observados no son muy importantes. La adición de la concentración de GTR, que contiene negro de humo, reduce la energía de activación como era esperado, pero no dramáticamente. La relajación MWS sólo comienza a ser significativa a partir del 40% de la concentración de GTR.

5.3.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

La calorimetría diferencial de barrido se ha utilizado para determinar el efecto de las partículas de refuerzo en la cristalinidad del polipropileno (matriz polimérica). Con este fin, las temperaturas y entalpías de fusión de las muestras se han medido. A partir de estos datos, el grado de cristalinidad se ha determinado mediante el cálculo de la relación entre el calor de fusión experimental y el calor de

fusión teórico que se asocia a un material 100% cristalino. La tabla 5.6 resume los resultados que se obtuvieron, y en la figura 5.34 se muestra el análisis calorimétrico para las formulaciones con las partículas de tamaño inferior a 200 µm.

Formulación (% PP)	Tf	Δh (J/g mezcla)	Δh (J/g PP)	χ (%)
100	171.2	87.3	87.3	42.1
95	171	82.0	86.3	41.7
90	171	77.5	86.2	41.6
80	170.8	66.6	83.3	40.2
60	168.8	51.4	85.6	41.3
50	168.5	43.5	87.0	42.0
30	167	26.1	87.1	42.0

Tabla 5.6. - Parámetros calorimétricos de las mezclas de PP y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 µm (Δh entalpía de fusión, χ grado de cristalinidad, Tf temperatura de fusión)

La cristalinidad (χ) se calculó mediante el calor de fusión de 100% de material cristalino. Este calor es 207,2 J/g para el polipropileno y se estima basado en los datos correspondientes a las contribuciones de Van Krevelen, DW [13].

La tabla 5.6 muestra cómo, al aumentar la cantidad de partículas, la temperatura de fusión se mantiene constante en un primer momento, y sólo tiende a disminuir ligeramente con altas cantidades de refuerzo. Se indica que el espesor de láminas no cambia con cantidades moderadas de refuerzo, y láminas de menor espesor se forman con cantidades altas de partículas de GTR. Probablemente, estas cantidades tan altas de GTR limitarían el crecimiento de las láminas. En cualquier caso, el efecto es pequeño, y no se esperan cambios significativos en la cristalinidad de la matriz por este concepto.

También se puede observar cómo la entalpía de fusión por gramo de mezcla, disminuye en gran medida, cuando baja el contenido de PP. Esta disminución se debe al efecto de dilución que se hace por el refuerzo en la matriz de polipropileno, y no con cambios significativos de cristalinidad. Esto puede ser confirmado plenamente en el análisis de la entalpía de fusión por gramo de polipropileno y su cristalinidad. Se puede comprobar como ambos parámetros son casi constantes y sin relación con el contenido del GTR.

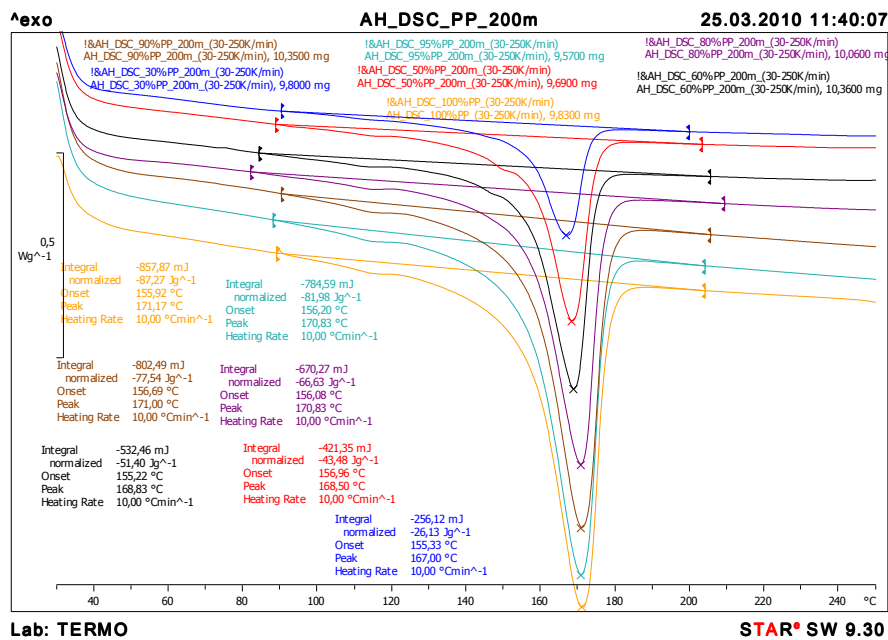


Figura 5.34. Pico de fusión de PP con diferentes porcentajes de GTR. Termograma: Flujo de calor - Temperatura

Los resultados del ensayo DSC apoyan la conclusión de que las partículas de GTR no ejercen ninguna

influencia significativa en la matriz de polipropileno, en términos de cristalinidad, probablemente debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Así pues no se producen cambios estructurales en la matriz de polipropileno.

5.3.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PP+GTR

La figura 5.35 muestra los resultados de las propiedades mecánicas determinadas por medio de la prueba de tracción-deformación. Estas propiedades se analizaron para las concentraciones de partículas de GTR de diferentes tamaños en la matriz de PP.

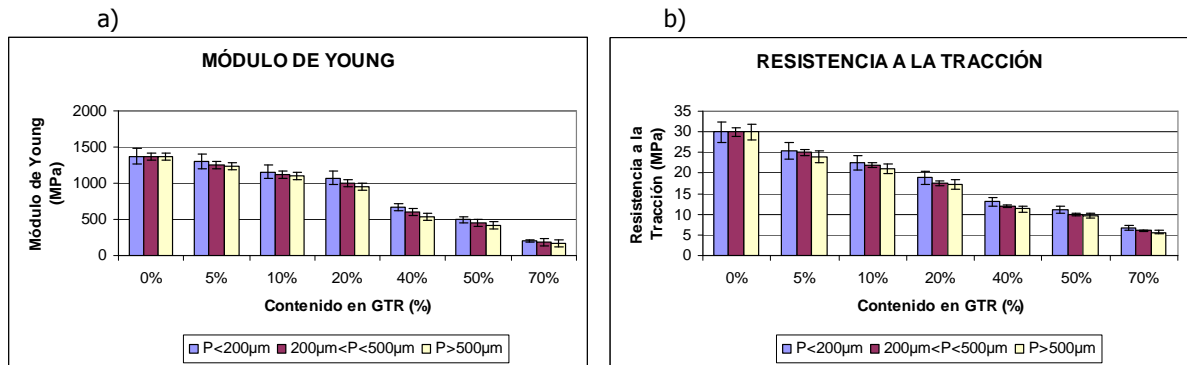


Figura 5.35. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del PP/GTR y tamaños de partícula.

En la figura 5.35-a, muestra el módulo de young, se observa que disminuyen los valores según se añada relleno de GTR. El comportamiento de los compuestos, sin embargo, es diferente según varía la concentración del GTR en la matriz. Así, para las concentraciones pequeñas de GTR (5%, 10% y 20%), que disminuye ligeramente para partículas <200μm, pasando de los valores originales correspondientes al PP puro a valores del 5%, 15% y 22% menores. Para mayores concentraciones GTR (40%, 50% y 70%) y el mismo tamaño de las partículas, las disminuciones son más evidentes (52%, 65% y 85% respectivamente) y con diferencias de acuerdo a los diferentes tamaños de partículas. Este comportamiento, tal como se explica en el SEM, se debe al hecho de que la cohesión de la interfase con las partículas es leve, con grietas y fracturas que debilitan las propiedades mecánicas desde el principio.

La Figura 5.35-b muestra la resistencia a la tracción, que muestra un comportamiento similar al módulo de Young, pero, en este caso, teniendo también el tamaño de las partículas de menos de 200μm como referencia. La disminución de la tensión es más uniforme y lineal, y con valores inferiores a los de polímero PP puro, del 15%, 25%, 37%, 57%, 65% y 78% para las concentraciones de 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% respectivamente. Por otra parte, las diferencias entre los distintos tamaños de las partículas son insignificantes, ya que son de alrededor de un 5%-15% al comparar los tamaños extremos de partícula analizados. Esto significa que cuando aumenta el contenido de neumáticos reutilizados, la adhesión interfacial se debilita, causando una disminución en la rigidez en todos los casos, sin importar el tamaño de partícula. Además, se debe considerar la posibilidad de sufrir una aglomeración de las partículas durante el proceso de mezclado del compuesto.

a)

b)

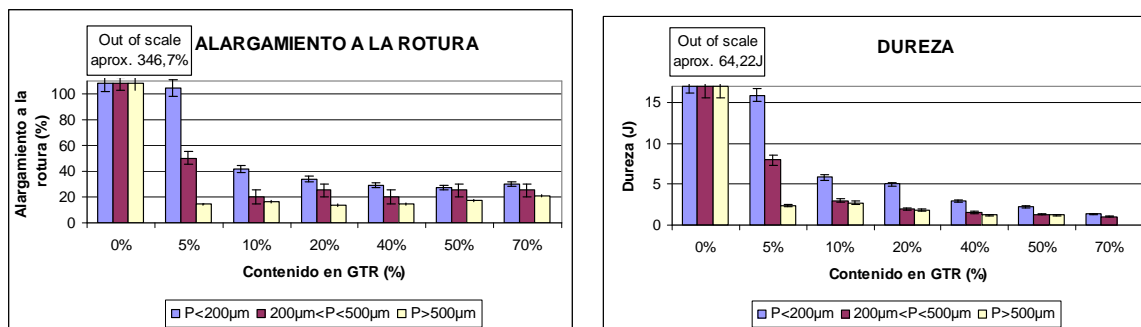


Figura 5.36. a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de PP/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos producen una notable disminución del alargamiento a la rotura (Figura 5.36-a) y de la dureza (Figura 5.36-b). La tenacidad y el alargamiento a la rotura en compuestos con GTR da valores mucho más bajos que la matriz del PP puro (para el caso de PP+70%GTR alrededor de 9 veces menor alargamiento relativo a la rotura, y 12 veces menor dureza relativa).

Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son importantes en este caso, que muestra las diferencias en las dos magnitudes. Así pues, si los valores obtenidos de partículas con tamaños extremos ($>500\mu\text{m}$ y $<200\mu\text{m}$) se comparan, los valores de las magnitudes, se pueden duplicar o incluso triplicar, en el caso de la dureza. Esto se debe al hecho de que las partículas grandes tienen una mayor probabilidad de grietas, mientras que las pequeñas partículas desarrollan microfisuras pequeñas de menor longitud crítica. La disminución en el alargamiento a la rotura se ha documentado en otros compuestos [14-15] y está relacionado con la adherencia imperfecta de la interfase entre los componentes. La capacidad de la goma para deformar influye en la disminución del estiramiento y, en consecuencia, en una disminución en la dureza.

5.3.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías SEM muestran las diferencias relativas en sus resultados, dependiendo del tamaño de partícula y la concentración. En relación con el tamaño de las partículas, cuando son pequeñas se adhieren mejor a la matriz debido al pequeño tamaño de sus poros y grietas. Por otra parte, las partículas grandes causan un aumento en las fallas y grietas en la matriz y el empeoramiento de adhesión interfacial. La concentración del GTR también influye en la microestructura del compuesto, empeorando en todos los casos su unión interfacial, formando aglomerados que causan grietas y poros de tamaño considerable en su superficie.

Se ha comprobado, por DSC, cómo las partículas no influyen en el grado de cristalinidad del PP, aunque restringirá ligeramente el engrosamiento de las láminas. Sin embargo, las diferencias que aparecen en la temperatura de fusión (espesor de láminas) no son lo suficientemente importantes como para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas, que son atribuibles a los cambios en las partículas y en la interfase de la partícula con la matriz.

Con respecto a las pruebas mecánicas, se ha observado que la adición de la GTR, en general, reduce las características mecánicas del PP. Por lo tanto, no sólo el módulo de Young, pero también resistencia a la tracción, dureza y elongación se reducen por la incorporación de la carga de la matriz. Esta reducción es moderada hasta porcentajes entre 10%-20%, con aumentos más pronunciados por encima de estas concentraciones, que se explica tanto por la adición de goma como por la adhesión incorrecta de las partículas en la matriz.

Con respecto al análisis dieléctrico, se ha observado que la conductividad real, así como la permitividad y el factor de pérdida dieléctrica, aumentan con la concentración de los compuestos en GTR. El aumento en la conductividad es más alta en el régimen de bajas frecuencias (por PP/GTR-70% que es de alrededor de 10^4 veces mayor que para el PP). Por otra parte, la permitividad tiende a

disminuir con la frecuencia. Este descenso es más pronunciado para mayores concentraciones de GTR. El factor de pérdidas dieléctricas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras. Se ha utilizado el formalismo del módulo eléctrico que puede analizar el mapa de relajaciones dieléctricas a bajas temperaturas y a bajas frecuencias. Se ha encontrado un pico relacionado con la presencia del GTR. Al ajustar el modelo de Arrhenius se ha obtenido la energía de activación y el tiempo característico de esta relajación activada térmicamente. Se ha encontrado que la energía de activación disminuye con la concentración de GTR mientras que aumenta el tiempo característico. Por último, las características de aislamiento se reducen con la presencia de GTR, sobre todo por encima del 20% GTR

La conductividad real, así como la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas, aumentan con la concentración de GTR en los compuestos. Como ocurre en materiales similares, la conductividad presenta un comportamiento sublineal de dispersión en todos los casos. El aumento en la conductividad es más alta en el régimen de bajas frecuencias (el 70% GTR / PP es de alrededor de 10^4 veces mayor que para el PP100%), pero en cualquier caso, las muestras mantienen relativamente sus propiedades aislantes. Por otro lado, disminuye la permitividad con la frecuencia. Este descenso es más pronunciado para las concentraciones de GTR mayores que para el PP puro. El factor de pérdidas dieléctricas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras.

El análisis de la temperatura muestra que la permitividad real disminuye ligeramente mientras que el factor de pérdidas dieléctricas aumenta con la temperatura, a excepción del PP puro (100%), que presenta su propio complejo espectro dieléctrico.

Tal espectro está enmascarado cuando el GTR, más conductivo, se añade al polímero PP. El formalismo del módulo dieléctrico nos ha permitido estudiar la relajación MWS debido a la polarización interfacial. Al ajustar el modelo de Arrhenius se ha obtenido la energía de activación y el tiempo característico de esta relajación activada térmicamente de todos los compuestos estudiados. Se ha encontrado que la energía de activación disminuye con el porcentaje de GTR y aumenta el tiempo característico. Pero en ambos casos, los cambios no son muy importantes. Para las concentraciones de GTR inferiores al 40%, esta relajación no es significativa.

Los resultados alcanzados a través del análisis de estos compuestos (polipropileno+GTR), obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, indican que al considerar sólo el tamaño de la partícula GTR como una variable, y sin ningún tipo de pre-tratamiento previo con ácidos, el límite de concentración a fin de que las propiedades mecánicas y dieléctricas del compuesto mantengan los valores aceptables, es alrededor del 10-15% la concentración de GTR. Otros métodos deben ser probados como es la desvulcanización del GTR, para verificar si estos porcentajes podrían aumentar un 20-25% GTR, lo que haría viable su uso en diversos campos de la industria.

REFERENCIAS

- [1] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004).
- [2] Vaisman, L.; González, M.F.; Marom, G.; Polymer, 44, 1229 (2003).
- [3] Lewis, T. J.; IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul. vol. 9 No. 5, 717 (2002).
- [4] León C., Lucía M.L., Santamaría J. Physics Review B, 55(2) 882 (1997)
- [5] Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998).
- [6] S Yu, P Hing, X Hu; J. Appl. Phys. 88, 398 (2000).
- [7] J. Orrit, R. Mujal, F. Nogue, X. Colom; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009
- [8] McCrum, N.G.; Read, B.E.; Williams, G.; Anelastic and dielectric effects in polymeric solids; Dover Publications, INC., New York (1991).
- [9] Katsunami, K. Ishii, K. Tanaka, Y. Ohki, Y. Dielectric properties of polymer blend of polypropylene and polyethylene. Properties and Applications of Dielectric Materials. On page(s): 999 . (1991)
- [10] Molak, A.; Paluch, M.; Pawlus, S.; Klimontko, J; Ujma, Z. and Gruszka I.; Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting (Na_{0.75}Bi_{0.25}) (Mn_{0.25}Nb_{0.75}) O₃ ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 1450–1460 (2005).

- [11] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. *Journal of Applied Physics*, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [12] Coelho, R.; *Rev. Phys. Appl.* 18, 137 (1983).
- [13] Van Krevelen DW. *Properties of polymers*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier; 1994.
- [14]. M. Haque, N. Islam, M. Huque, Hasan M., S. y S. Islam Islam, fibra de coco compuestos de polipropileno reforzados: Propiedades físicas y mecánicas, de materiales compuestos avanzados, 19 (1), 91-106 (2010).
- [15]. Yahya A., M. A. Mull, M.N. Ismail, A. Y. Hefny y E.M.J. Abdel Bary, efecto del polvo de caucho modificados químicamente los residuos como relleno en vulcanizados de caucho natural, *Appl Polym Ciencia*. 93, 30-37 (2004).

5.4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PVC+GTR

5.4.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PVC+GTR

A fin de obtener información sobre la microestructura de los compuestos se han realizado microfotografías SEM de las muestras con todas las concentraciones de GTR utilizadas. A partir del corte transversal por rotura en el ensayo mecánico de tracción-deformación de las muestras.

En las fotografías realizadas se analizan todos los tamaños de partícula, aunque sólo se muestran estas cinco fotografías para tamaños de partícula inferiores a 200 μm de diámetro para las partículas de GTR. En todos los casos se ve poca interacción entre la matriz polimérica (PVC) y el refuerzo de GTR. Se observan, en las figuras 5.37-c y 5.37-d los granos del refuerzo de GTR en la matriz polimérica de PVC, en estas imágenes el refuerzo queda integrado en la matriz polimérica a pesar de tener unas concentraciones importantes de GTR, a mayor porcentaje de GTR, se observa una menor cohesión en la interfase aumentando los espacios y poros por la presencia de las partículas de refuerzo.

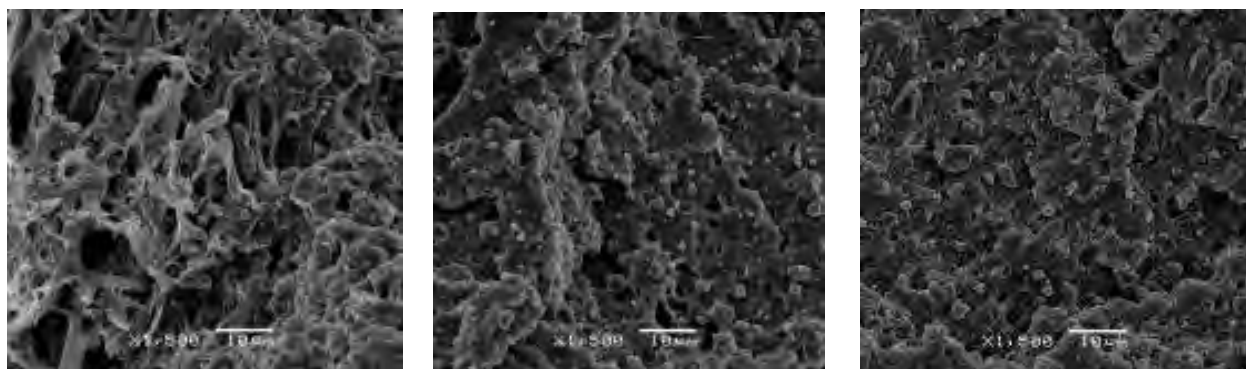
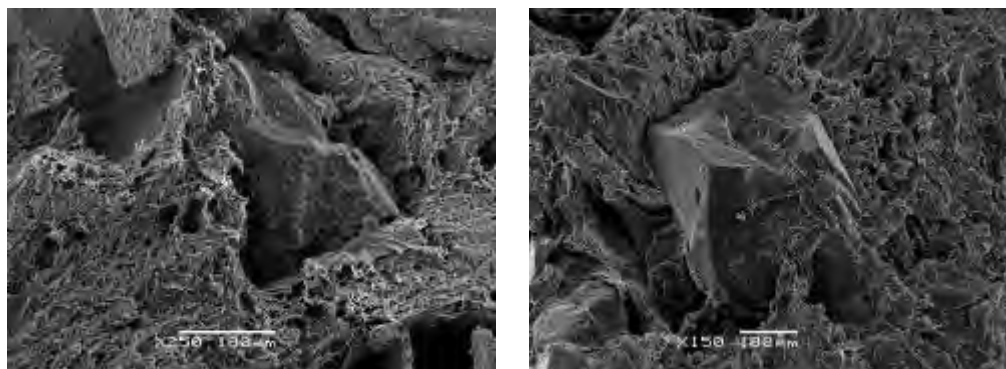


Figura 5.37.- SEM micrografía del PVC-GTR, para varios porcentajes de concentración.
a) PVC; b) PVC/GTR-5%; c) PVC/GTR-10%



SEM micrografía del PVC-GTR, para varios porcentajes de concentración.
c) PVC/GTR-20% y d) PVC/GTR-40%

5.4.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PVC+GTR

5.4.2.1. CONDUCTIVIDAD

Los resultados obtenidos para la parte real de la conductividad de los diferentes compuestos muestran dos regímenes diferenciados. A bajas frecuencias la conductividad es independiente de la frecuencia para temperaturas por encima de 90°C. En cambio, en el régimen de altas frecuencias la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica. Esto es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.1)}$$

Donde σ_0 es la conductividad DC mientras que A y n (que toma valores comprendidos entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura, del material y del contenido de GTR. Esta relación se conoce como *respuesta dinámica universal* y es propia de materiales con un alto grado de desorden, como es el caso de los polímeros. La frecuencia que delimita uno u otro régimen no es fija y se desplaza hacia valores más altos con la temperatura. En la Figura 5.38 se puede ver la relación de la conductividad con la frecuencia para los diferentes compuestos analizados para temperaturas de 30 y 120°C.

En el primer caso, el régimen DC ni siquiera aparece para el rango de frecuencias estudiado. En el segundo, la conductividad a bajas frecuencias ha aumentado unos cuatro órdenes de magnitud debido básicamente al aumento de la conducción DC. Para altas frecuencias el aumento con la temperatura es mucho menor. Por otro lado, a 30°C parece que el aumento de la concentración de GTR va unida a un incremento de la conductividad (excepto para la muestra con un 20% de GTR, para la cual ésta es menor que para el 10%). Sin embargo, a 120°C la conductividad cae con la concentración de GTR a partir del 40%.

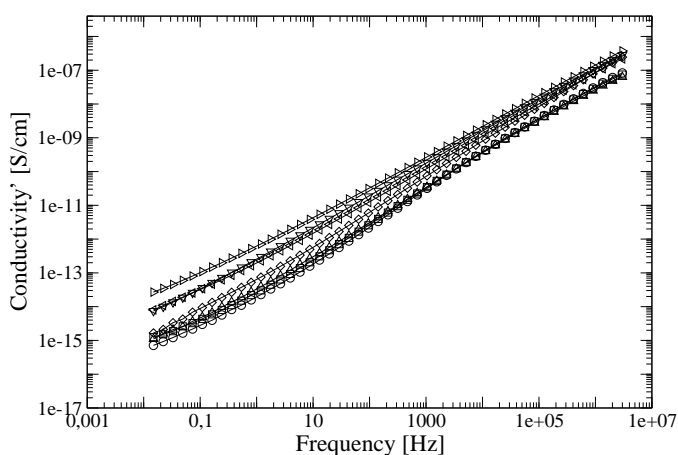


Figura 5.38. a)- Conductividad σ para el PVC/GTR a 30°C en función de la frecuencia: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◇ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ◁ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

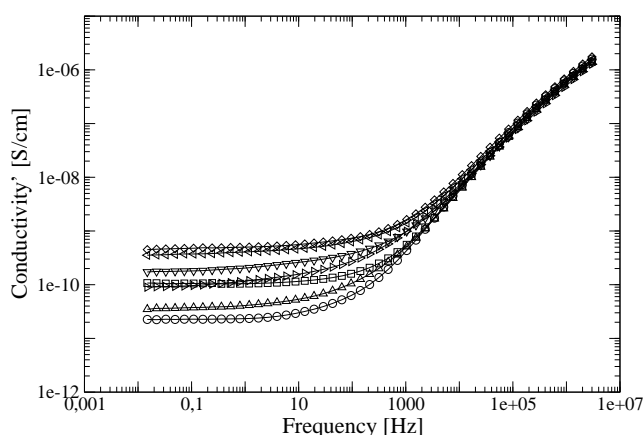


Figura 5.38 b)- Conductividad σ para el PVC/GTR a 120°C, en función de la frecuencia: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◇ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ◁ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

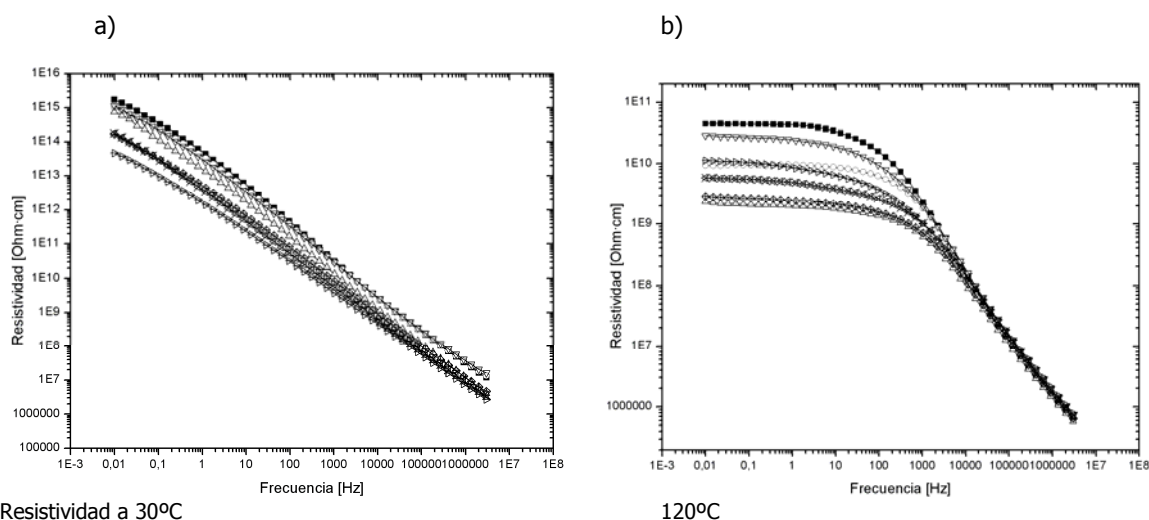
Las figura 5.38-a y 5.38-b muestran los resultados de conductividad de los diferentes compuestos a 30°C y 120°C respectivamente. Tal como se observa, a bajas temperaturas (30°C) hay un aumento de la conductividad en función de la frecuencia independientemente de la cantidad de GTR que incorpore el material compuesto.

Asimismo, también se observa como la conductividad aumenta al incrementar el contenido de GTR, *Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.*

pasando de $4 \cdot 10^{-16}$ para el PVC hasta $7 \cdot 10^{-14}$ para el PVC+70%GTR a una frecuencia de 0,01 Hz. Por el contrario al aumentar la temperatura (120°C) el comportamiento de estos materiales es distinto, aparecen dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias (hasta 100Hz) y otra a frecuencias superiores a 100Hz. (figura 5.38-b).

En la zona de bajas frecuencias la conductividad se mantiene constante y aumenta con el contenido de GTR, por el contrario a partir de 100 Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica y es independiente del contenido de GTR. Tal como describe León et al. [1] este comportamiento, es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal.

5.4.2.2. RESISTIVIDAD



Resistividad a 30°C

120°C

Figura 5.39. Resistividad ρ para PVC/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

■ PVC; ° PVC+5%GTR; Δ PVC+10%GTR; ▽ PVC+20%GTR; ◇ PVC+40%GTR; ⋈ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

Para porcentajes (%) de GTR, a 30 °C, las muestras de PVC puro son las más resistentes de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR disminuye hasta dos órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados. Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 9 órdenes de magnitud la resistividad.

Para el caso de muestras de PVC más GTR a 120 °C, así, para contenidos (10-70%) de GTR y a 120°C las muestras de PVC se comportan como aislantes ($>10^{12}$ Ohm·cm) a valores intermedios de frecuencia (50 Hz). Para el PVC a 120 °C la adición de GTR ha afectado negativamente y de forma moderada el comportamiento resistivo del PVC que se ha analizado. El PVC se comporta como buen aislante eléctrico a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante. Y se observa que a 120°C y a altas frecuencias tiende a converger en una sola recta, se produce una inflexión a partir de los 100 Hz.

5.4.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

En la Figura 5.40-a y 5.40-b se aprecian los valores de la permitividad real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') en función de la frecuencia a una temperatura de 30°C para las diferentes concentraciones de GTR. Tanto la permitividad real como la imaginaria son influenciadas por el contenido de partículas y la frecuencia. En general, ambas aumentan al incrementarse el contenido de GTR. Sin embargo, se observa un comportamiento anómalo para el PVC con un 20% de GTR, el cual presenta unos valores menores que los del 10%.

Esta anomalía será una constante en el resto de medidas dieléctricas. Por otro lado, mientras que la permitividad real decrece claramente con la frecuencia, en los compuestos con bajos contenidos de

GTR, las pérdidas (ϵ'') decrecen hasta una frecuencia alrededor de los 10Hz, para luego aumentar y pasar por un máximo situado entre $1 \cdot 10^4$ y $1 \cdot 10^5$ Hz.

Comparando este comportamiento con los datos recabados por Ishida et al [2] acerca de la relajación β del PVC, se puede afirmar que se trata del mismo fenómeno. Para contenidos de GTR por encima del 20% esta relajación se vuelve menos significativa, hasta quedar oculta para el 70% de GTR.

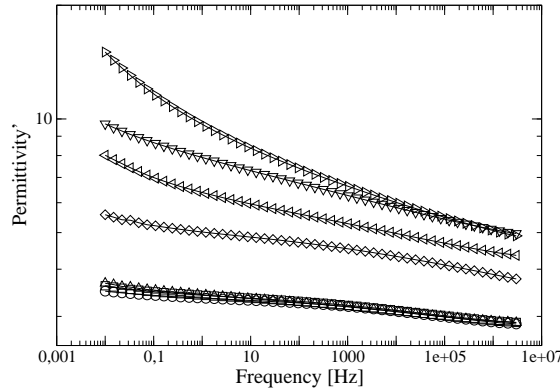


Figura 5.40 a)- Permitividad dieléctrica (ϵ') del PVC/GTR, a 30°C en función de la frecuencia: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◊ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ◁ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

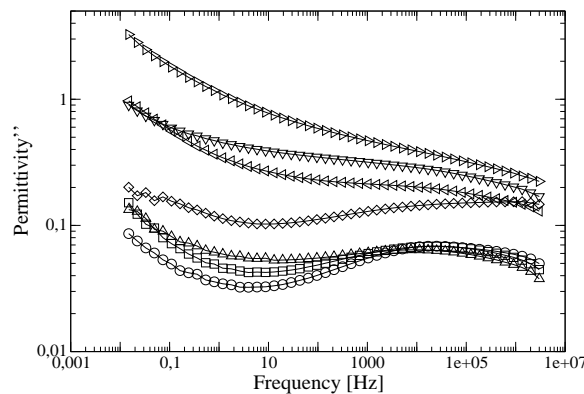


Figura 5.40 b)- Factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') del PVC/GTR, a 30°C en función de la frecuencia: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◊ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ◁ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

El comportamiento de las permitividades real e imaginaria con la temperatura para una frecuencia de 50 Hz (Fig. 5.41-a y 5.41-b) es muy similar. En el caso de la permitividad real, se observa un incremento muy suave con la temperatura hasta los 70°C. A continuación, hay un cambio brusco de pendiente que hace aumentar considerablemente la permitividad entre los 80°C y los 110°C. A partir de esta temperatura la permitividad real parece estancarse otra vez, con la excepción de las muestras con concentraciones de 10% y 40% de GTR.

En este caso, parecen continuar con una tendencia ascendente (aunque no tan pronunciada) que las lleva a superar las permitividades reales de las muestras de 50 y 70% de GTR, las cuales, para temperaturas más bajas, son claramente superiores. Algo muy parecido ocurre con la permitividad imaginaria. Pero en este caso, mientras que en la muestra virgen a partir de 90°C las pérdidas empiezan a disminuir (dibujando un máximo) en el resto de muestras continúan aumentando, aunque con una pendiente menor.

Lo observado está de acuerdo con que la temperatura aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas incrementando la permitividad. Cerca de la transición vítrea -Glass Transition- ($T_g=80^\circ\text{C}$) se producen movimientos cooperativos que dan lugar a una relajación α , observable a diferentes temperaturas dependiendo de la frecuencia.

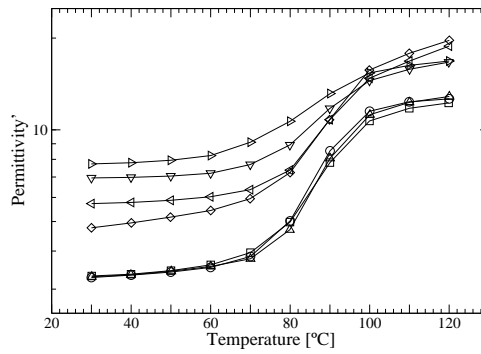


Figura 5.41 a)- Permittivity' del PVC/GTR, a 50 Hz en función de la temperatura: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◇ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ▽ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

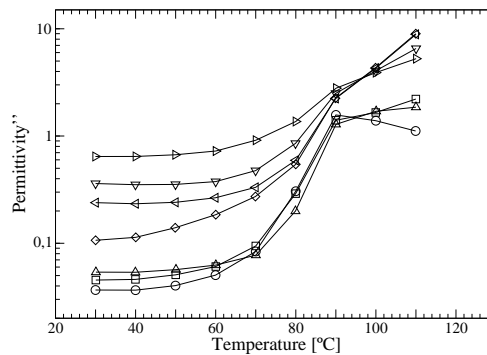


Figura 5.41 b)- Permittivity'' del PVC/GTR, a 50 Hz en función de la temperatura: ○ PVC; □ PVC+5%GTR; ◇ PVC+10%GTR; △ PVC+20%GTR; ▽ PVC+40%GTR; ▽ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

En las Figuras 5.41-a y 5.41-b se puede ver la evolución con la temperatura de las componentes real e imaginaria de la permitividad para el PVC y el PVC con diferentes porcentajes de GTR. En ambos casos, tanto para la componente real como para la imaginaria, se puede ver la evolución de la relajación α en el espectro de frecuencias. Aparece a muy bajas frecuencias a partir de los 80-90°C y evoluciona hacia altas frecuencias a medida que se aumenta la temperatura. Por otro lado, el efecto que parece provocar la adición de GTR al PVC es el aumento de ϵ' y, sobretodo, ϵ'' , a bajas frecuencias.

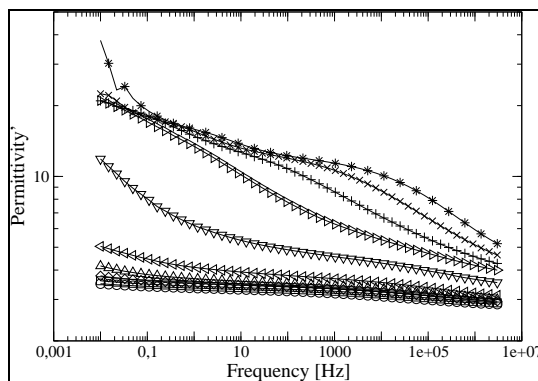


Figura 5.42- Permittivity' a varias temperaturas para el PVC: ○ 30°C; □ 40°C; ◇ 50°C; △ 60°C; ▽ 70°C; ▽ 80°C; ▷ 90°C; + 100°C, × 110°C; * 120°C.

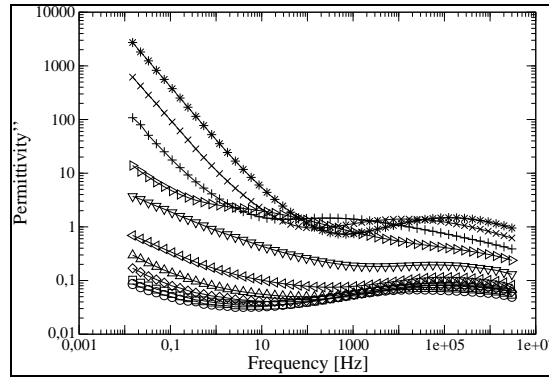


Figura 5.43- Permittividad imaginaria (ϵ'') a varias temperaturas para el PVC: \circ 30°C; \square 40°C; \diamond 50°C; \triangle 60°C; \triangleleft 70°C; ∇ 80°C; \triangleright 90°C; $+$ 100°C, \times 110°C; $*$ 120°C.

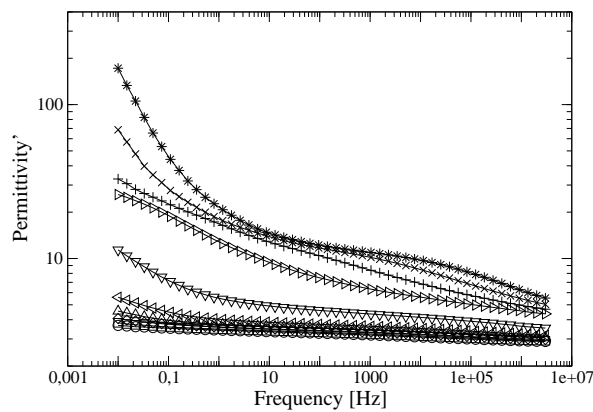


Figura 5.44 a)- Permittividad dieléctrica (ϵ') a varias temperaturas para el PVC/GTR-20%: \circ 30°C; \square 40°C; \diamond 50°C; \triangle 60°C; \triangleleft 70°C; ∇ 80°C; \triangleright 90°C; $+$ 100°C, \times 110°C; $*$ 120°C.

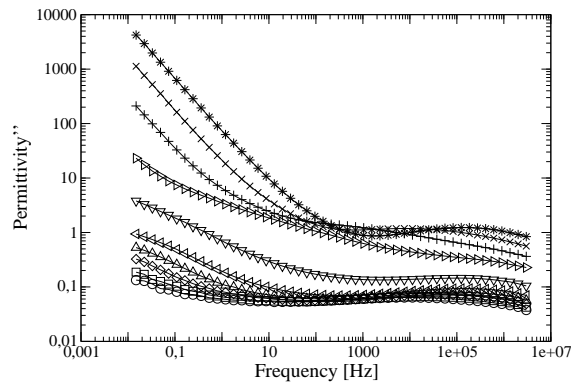


Figura 5.44. b)- Permittividad imaginaria (ϵ'') a varias temperaturas para el PVC/GTR-20%: \circ 30°C; \square 40°C; \diamond 50°C; \triangle 60°C; \triangleleft 70°C; ∇ 80°C; \triangleright 90°C; $+$ 100°C, \times 110°C; $*$ 120°C.

5.4.2.4. TANGENTE DE DELTA

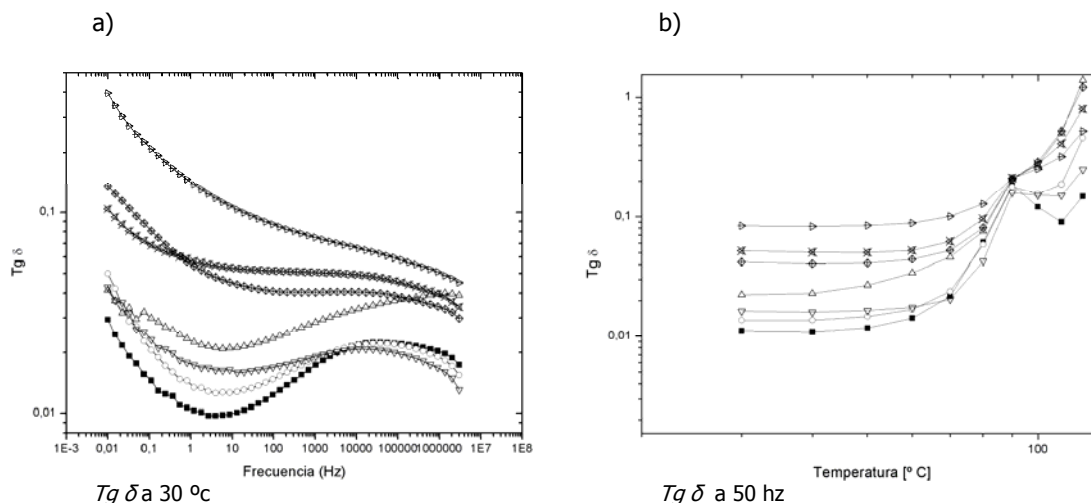


Figura 5.45. Tangente de delta ($Tg \delta$) para PVC/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ PVC; ○ PVC+5%GTR; △ PVC+10%GTR; ▽ PVC+20%GTR; ◇ PVC+40%GTR; ✕ PVC+50%GTR; ▷ PVC+70%GTR.

Se analizan los resultados de las $Tg \delta$ para el caso del polímero PVC + GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la $Tg \delta$, que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-2} para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la $Tg \delta$ en este caso, ya que aumenta hasta dos órdenes de magnitud la $Tg \delta$. Para la máxima proporción de GTR del 70% esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observan valores cercanos a la unidad. El PVC se encuentra en valores con menor $Tg \delta$ con valores entre al 0,01-0,1.

En las Figura 5.45-b se puede ver la evolución con la temperatura de las $Tg \delta$ para el PVC y el PVC con diferentes porcentajes de GTR. Se puede ver la evolución de la relajación α en el espectro de frecuencias. Aparece a muy bajas frecuencias a partir de los 80-90 °C y evoluciona hacia altas frecuencias a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, el efecto que parece provocar la adición de GTR al PVC es el aumento de $Tg \delta$ a bajas frecuencias.

5.4.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

La contribución iónica en la región de bajas frecuencias y altas temperaturas hace necesario para el análisis de los fenómenos de relajación el uso del formalismo del módulo dieléctrico [3]:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.9)}$$

En la figura 5.46-a se observan los valores de las componentes real (M') e imaginaria (M'') del módulo dieléctrico en función de la frecuencia a 120°C. M' crece fuertemente con la frecuencia hasta un valor situado entre 1 y 200 Hz, dependiendo de la concentración de GTR, para luego continuar con un crecimiento mucho más suave. Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre en la medida de las pérdidas dieléctricas, en el caso del estudio de M'' se puede apreciar una nueva relajación a bajas frecuencias que se puede atribuir a un fenómeno de tipo Maxwell-Wagner-Sillars (MWS).

Esta clase de relajación tiene su origen en la polarización interfacial y aparece en materiales heterogéneos. Como los polímeros parcialmente cristalinos, como el PVC, contienen regiones cristalinas con conductividades y permitividades diferentes de las regiones amorfas, resulta que también en ellos se puede detectar este fenómeno [4]. Por esto, el PVC ya presenta esta relajación a pesar de tener un 0% de GTR.

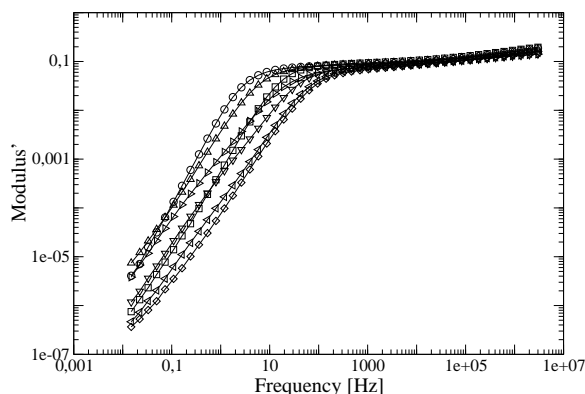


Figura 5.46.- Módulo eléctrico real M' del PVC/GTR a 120°C , en función de la frecuencia: \circ PVC; \square PVC+5%GTR; \diamond PVC+10%GTR; \triangle PVC+20%GTR; \triangleleft PVC+40%GTR; ∇ PVC+50%GTR; \triangleright PVC+70%GTR.

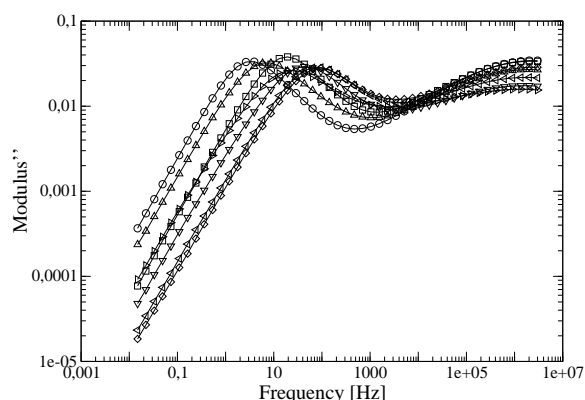


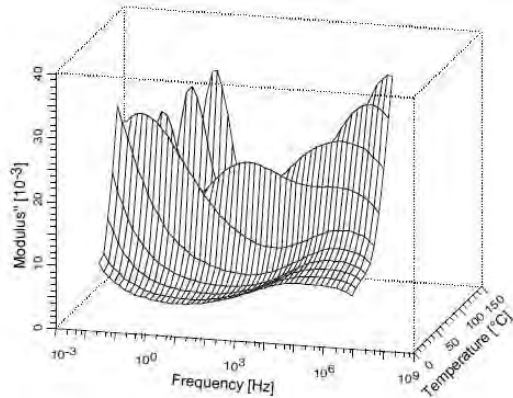
Figura 5.47. - Módulo eléctrico imaginario M'' del PVC/GTR a 120°C , en función de la frecuencia: \circ PVC; \square PVC+5%GTR; \diamond PVC+10%GTR; \triangle PVC+20%GTR; \triangleleft PVC+40%GTR; ∇ PVC+50%GTR; \triangleright PVC+70%GTR.

Las figuras 5.46 y 5.47 muestran los valores de las componentes real (M') e imaginaria (M'') del módulo dieléctrico del PVC y de los diferentes compuestos PVC/GTR (hasta un 70% de GTR) en función de la frecuencia a 120°C . El módulo dieléctrico real crece significativamente con la frecuencia hasta un valor situado entre 1 y 200 Hz, dependiendo de la concentración de GTR, hasta estabilizarse. Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre en la medida de las pérdidas dieléctricas (ϵ''), al analizar el módulo dieléctrico imaginario (M'') se observa una nueva relajación a bajas frecuencias que se puede atribuir al efecto Maxwell-Wagner-Sillars, descrito anteriormente. Esta clase de relajación tiene su origen en la polarización interfacial y la conducción iónica y aparece en materiales heterogéneos. Semejante fenómeno ha sido detectado previamente por varios autores [5, 6, 7] en composiciones de PVC en la zona de bajas frecuencias y elevada conducción iónica. La matriz de PVC presenta esta relajación debido a la existencia de heterogeneidades estructurales [8-9], así como a la presencia de algunos aditivos que lleva incorporados.

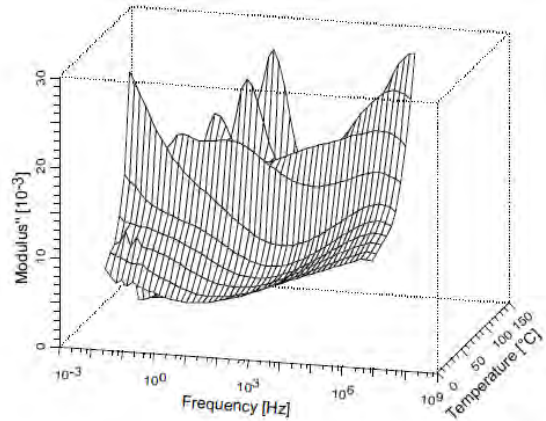
Tal como se muestra en la figura 5.48, a medida que aumenta el contenido de refuerzo GTR el pico de relajación se desplaza hacia frecuencias más altas, debido al efecto de polarización interfacial con acumulación de cargas en la interfase matriz-refuerzo.

La figura 5.48 permite ver simultáneamente la evolución con la temperatura y la frecuencia para diferentes concentraciones de PVC y GTR. Se observa la existencia de como mínimo tres relajaciones: α (altas frecuencias-altas temperaturas), β (altas frecuencias-bajas temperaturas) y MWS (bajas frecuencias-altas temperaturas), a las que ya se han referido anteriormente. Se trata de fenómenos activados térmicamente, es decir, que se desplazan a mayores frecuencias a medida que aumenta la temperatura. Esto permite hacer un análisis de la dependencia de cada relajación con la temperatura y buscar diferencias para las distintas concentraciones de GTR.

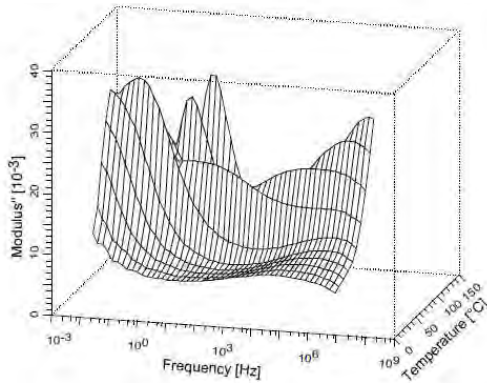
a) PVC



b) PVC+10%GTR



c) PVC+20%GTR



d) PVC+40%GTR

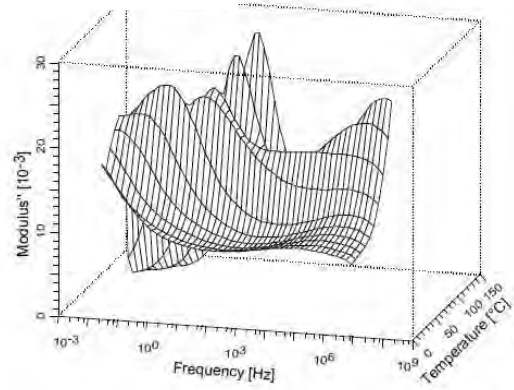


Figura 5.48.- Imagen en 3D curvas isotermas del PVC a), Imagen en 3D curvas isotermas del PVC/GTR-10% b), Imagen en 3D curvas isotermas del PVC/GTR-20% c), Imagen en 3D curvas isotermas del PVC/GTR-40% d)

Como se puede ver, para concentraciones de hasta el 20% de GTR, no hay una tendencia clara de los parámetros obtenidos. A partir de esta concentración, la energía de activación decae drásticamente con el aumento de GTR mientras que el factor pre-exponencial en los tiempos de relajación aumenta de manera significativa.

5.4.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PVC

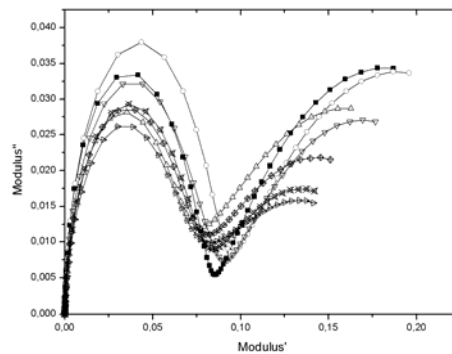


Figura 5.49. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con PVC+GTR a 120°C (a) : ■ PVC; ○ PVC+5%GTR; △ PVC+10%GTR; ▽ PVC+20%GTR; ◇ PVC+40%GTR; ⊠ PVC+50%GTR; ▾ PVC+70%GTR.

En el presente diagrama de Argand (figura 5.49) se observa que se producen relajaciones dieléctricas a partir de M' aproximadamente en los 0,04, esta relajación dieléctrica es de tipo alfa. Tampoco se observa que se reproduzca una relajación de Coelho [10] que pueda desprenderse del diagrama de Argand, ya que el semicírculo característico de esta relajación no se observa en el gráfico.

5.4.2.7. MÓDULO DE ARRHENIUS PVC

Relajación β

El comportamiento de la relajación β , que estaría ligada a movimientos locales de la cadena principal, obedece a la expresión de Arrhenius para relajaciones activadas térmicamente, según la siguiente ecuación:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{(Ecuación 5.10)}$$

donde f es la frecuencia del máximo de la relajación, f_0 es la frecuencia natural (a $T=\infty$), E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados Kelvin.

Trabajos previos han obtenido energías de activación de entre 13 y 15 kcal/mol [11]. En los ajustes llevados a cabo con las muestras de PVC/GTR se han obtenido energías de activación de entre 10 y 14 kcal/mol. Asimismo, no se ha observado una evolución clara ni ningún tipo de correlación entre los parámetros obtenidos y la variación de la concentración de GTR.

Relajación α

Va ligada a movimientos cooperativos de las cadenas principales asociadas a la transición vítrea (Glass Transition) en la cual la fracción amorfa del polímero pasa de un estado vítreo (glass) a un estado gomoso (rubber). La relación de esta relajación con la temperatura se puede describir bien con la ecuación de Williams-Landel-Ferry [11], la cual puede expresarse como [12]:

$$f = f_g e^{\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}} \quad \text{(Ecuación 5.11)}$$

donde f_g es la frecuencia del máximo a la T_g , C_1 y C_2 son constantes, y T_g es la temperatura de la transición vítrea. En el caso del PVC sin GTR se ha obtenido un buen ajuste como se puede comprobar en la figura 5.50.a).

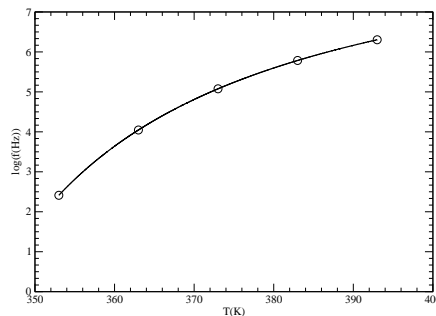


Figura 5.50 (a): Representación del $\log f$ en función de T para la relajación α : \circ PVC (puntos experimentales); — PVC (curva WLF).

Los parámetros obtenidos son los siguientes:

% GTR	f_0 (Hz)	C_1	C_2 (K)	T_g (K)
0	2795,19	14,2305	39,8674	358,715

Tabla 5.7. Los parámetros obtenidos relajación alfa

Pico Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)

Si se representa la frecuencia del máximo del pico MWS en función del inverso de la temperatura se puede ver que los puntos se ajustan bastante bien a una recta (figura 5.50.b).

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

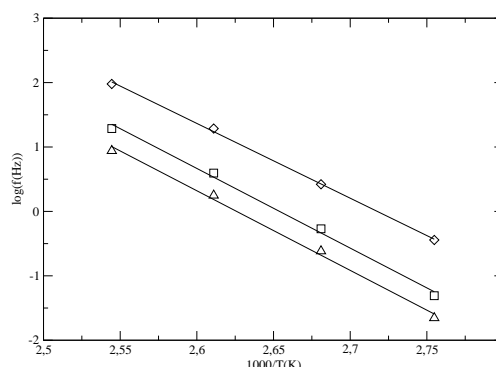


Figura 5.50. (b) Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: □ PVC+40%GTR; ◇ PVC+50%GTR; △ PVC+70%GTR.

La relajación de Maxwell-Wagner-Sillars, como se ha comentado previamente viene causada por la polarización interfacial y la conducción iónica. En la figura 5.50.b se observa la gráfica de la frecuencia del máximo de la relajación MWS en función del inverso de la temperatura para distintas muestras de PVC/GTR.

En la gráfica de la figura 5.50.b la correlación sigue una recta con pendiente negativa, que se ajusta perfectamente al modelo de Arrhenius (ecuación 5.10). Asimismo, en la tabla 5.8 se han tabulado los valores que se han obtenido de la energía de activación (E_a), así como del factor pre-exponencial ($\tau_0 = 1/f_0$). Como se puede apreciar, para concentraciones de hasta el 20% de GTR, la energía de activación se mantiene estable con un valor de 2,45 eV, y a partir de esta concentración, se reduce significativamente con el aumento de GTR, hasta un valor de 0,75 para concentraciones del 70% de GTR. Este decrecimiento es debido a interacciones de tipo dipolar entre PVC-GTR [13, 14]. El factor pre-exponencial se mantiene con unos valores por debajo de 10-30, hasta el 20%, para aumentar hasta $1,25 \cdot 10^{-11}$, para concentraciones de GTR del 70%. Este comportamiento indica que por encima de un 20% de GTR la proximidad entre las partículas de GTR es lo suficientemente grande como para que exista una interacción significativa entre ellas. Los componentes polares de las interfases PVC-GTR se ven influenciados por las cargas presentes en las interfases vecinas, lo que significa que la energía necesaria para que los componentes polares puedan desplazarse o relajarse se ve reducida por la energía potencial electroestática proporcionada por dichas cargas. El aumento de la influencia entre las interfases provoca que la inercia frente a cualquier estímulo externo sea mayor y por lo tanto a los componentes polares les es más difícil seguir la frecuencia del campo externo, hecho que permite explicar porque los tiempos de la relajación MWS presentan este aumento significativo de $3,46 \cdot 10^{-33}$ hasta $1,25 \cdot 10^{-11}$.

Como esto encaja con el modelo de Arrhenius, se han hecho ajustes para las diferentes muestras de PVC y se han obtenido los siguientes valores de E_a y $\tau_0 = 1/f_0$:

% GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	2.45	3.46E-33
40	1.76	3.18E-25
50	1.00	3.82E-15
70	0.75	1.25E-11

Tabla 5.8. Parámetros MWS para diversas concentraciones de GTR + PVC

Como se puede ver, para concentraciones de hasta el 20% de GTR, no hay una tendencia clara de los parámetros obtenidos. A partir de esta concentración, la energía de activación decae drásticamente con el aumento de GTR mientras que el factor pre-exponencial en los tiempos de relajación aumenta de manera significativa.

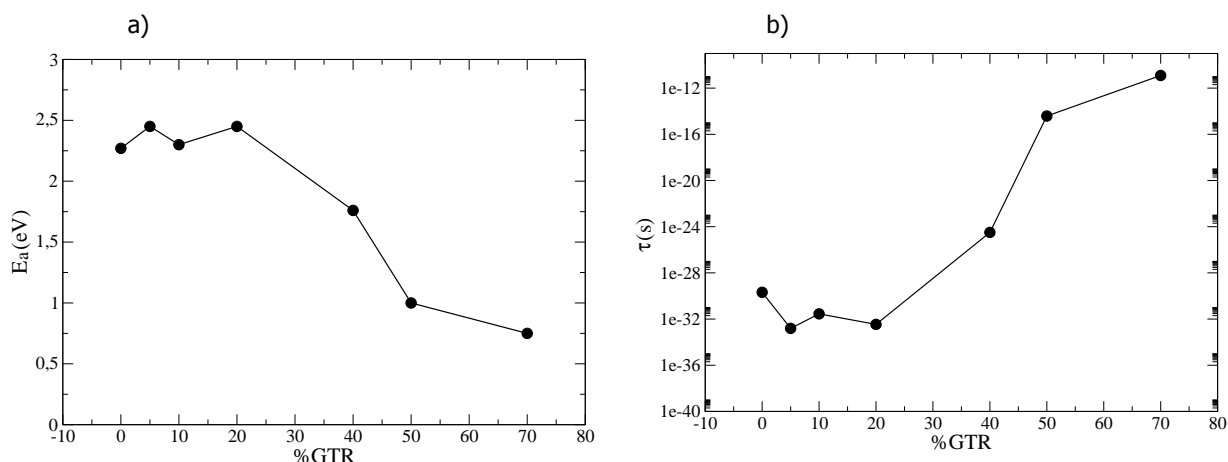


Figura 5.51. La energía de activación (a) y el tiempo característico (b) de la relajación MWS en relación a la concentración de GTR.

Como se puede observar en la figura 5.51, para las concentraciones de GTR hasta un 20%, la energía de activación se mantiene estable con un valor promedio de 2,35 eV, y después de esta concentración, se reduce significativamente a medida que aumenta GTR, alcanzando un valor de 0,75 para las concentraciones de 70% GTR.

El factor pre-exponencial se mantiene en valores inferiores a 10^{-30} , hasta el 20%, y se incrementó a $1,25 \cdot 10^{-11}$, para las concentraciones de 70% GTR. Este comportamiento parece indicar que para más de un 20% GTR, la proximidad entre las partículas del GTR es lo suficientemente grande para que exista una interacción significativa entre ellos.

Las cargas o componentes polares de las interfases de PVC-GTR se observa que son influenciados por las interfases de vecinas cargadas, lo que significa que la energía necesaria para que éstos se muevan o se relajen se reduce por la energía potencial electrostática resultante de la interacción electrostática. El aumento de la influencia mutua entre las interfases también pueden causar la inercia frente a cualquier estímulo externo al ser mayor y por lo tanto las cargas y componentes polares tienen dificultades para seguir la frecuencia del campo externo.

Este último punto podría explicar por qué las características naturales de tiempo de la relajación MWS aumentan considerablemente con la concentración de GTR (el τ_0 variación logarítmica es directamente proporcional a la variación de la energía de activación). Sin embargo, debe ser necesario para complementar esa explicación teniendo en cuenta la respuesta dipolar del PVC. La disminución de la cantidad de PVC mediante el aumento de la concentración de relleno conduce a una caída en la barrera de potencial que las cargas interfaciales han superar y, por lo tanto, en la energía de activación desciende para altos contenidos de GTR.

5.4.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la cristalinidad y microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Midiendo las temperaturas de transición vítrea de los compuestos.

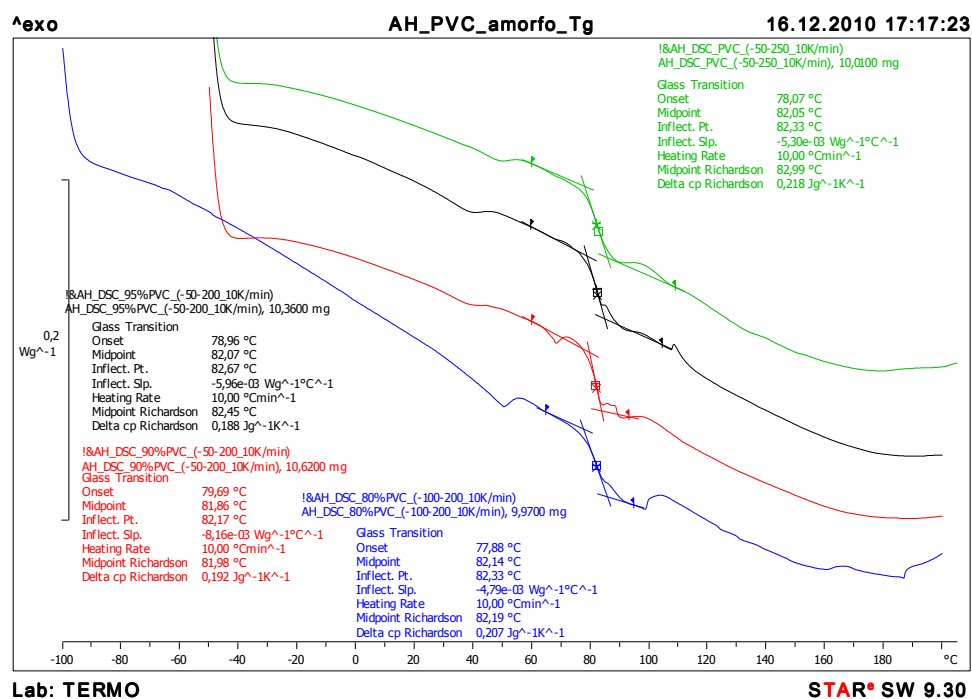


Figura 5.52. DSC (calorimetría diferencial de barrido) termogramas para el PVC (-), PVC, PVC+GTR 5%, PVC+GTR 10% y PVC+GTR 20%.

El cambio en la pendiente correspondiente a la transición vítrea se observa en todos los casos en torno a 80 °C. Las medidas calorimétricas (figura 5.52) indican que la temperatura de transición vítrea (T_g) es de alrededor de 80 °C.

Este material no es cristalino por lo tanto al ser amorfo sólo da una temperatura de transición vítrea (T_g). Esto se ve en el ensayo calorimétrico como un salto de la capacidad calorífica. Antes de la T_g el material es un vidrio y tiene una C_p y que al pasar la T_g el material se vuelve gomoso y pasa a tener una C_p diferente. Para evaluar la T_g lo que se hace normalmente es trazar una tangente a la región del vidrio y otro en la de la goma y el punto medio entre estas dos tangentes o un punto de inflexión del salto se define como la T_g . En la figura 5.52 la T_g se puede evaluar de varias formas, todas son muy parecidas y dan prácticamente el mismo resultado. Los resultados de la tabla para todas las formulaciones dan prácticamente igual, el refuerzo no afecta a la matriz de forma significativa.

Formulación (% PVC)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)
100	83.0	0.218
95	82.5	0.188
90	82.0	0.192
80	82.2	0.207
60	81.0	0.212
50	80.2	0.219
30	78.6	0.221

Tabla 5.9. - Parámetros calorimétricos de las mezclas de PVC y partículas de GTR para tamaño de partículas <200 μm (T_g temperatura de transición vítrea)

5.4.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PVC+GTR

El GTR sin tratamiento de ningún tipo, es un material flexible. Por este motivo, el material resiste las tensiones a la tracción, al existir deslizamiento interno entre los dos materiales [5, 15]. Se observa también, que cuando se aumenta la cantidad de GTR, el módulo de Young disminuye en consecuencia, así pues se observa lo siguiente:

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

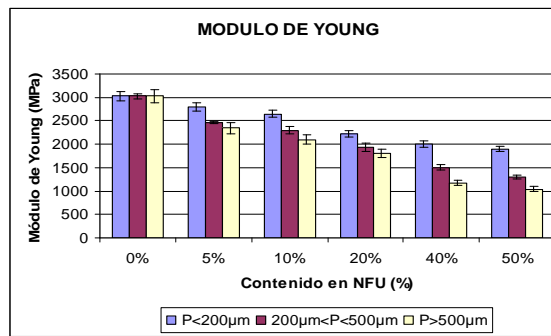


Figura 5.53.- Módulo de Young (MPa) para diversas concentraciones de PVC+GTR

En las figuras 5.53 y 5.54 se observa, en la mezcla PVC+GTR, que al añadir GTR disminuye la tensión a la tracción, así como el módulo de young, esto es especialmente visible a partir del 20% de concentración de GTR en la matriz polimérica. Para concentraciones inferiores se mantiene estable, disminuyendo ligeramente.

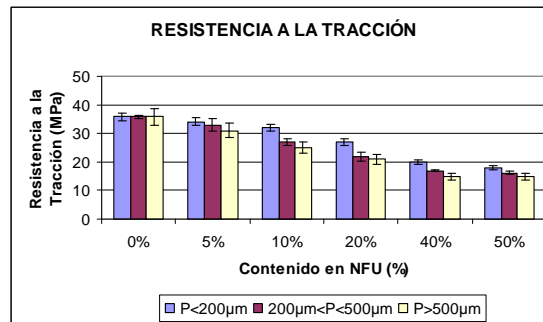


Figura 5.54.- Tensión a la Tracción (MPa) para diversas concentraciones de PVC+GTR

En la figura 5.55 se observa que la mezcla PVC+GTR, tiene una dureza que al añadir 10-20% de GTR mejora dicho coeficiente. Básicamente en partículas de diámetro inferior a 200 micras. Así se puede observar como en general para un 10-20% las propiedades mecánicas se mantienen estables.

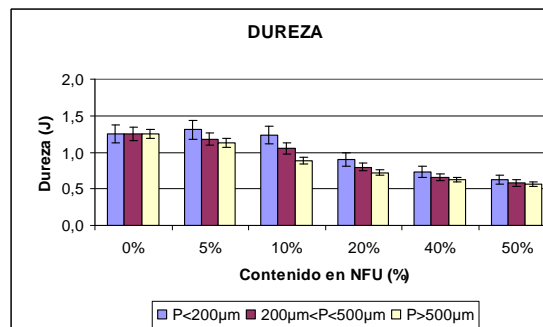


Figura 5.55.- Dureza o Tenacidad (J) para diversas concentraciones de PVC+GTR

Finalmente, con la utilización de la mezcla de PVC+GTR el alargamiento a la rotura parece mejor cuando la cantidad de GTR es del 10 %.

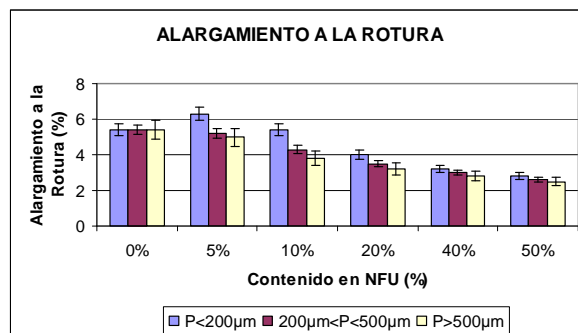


Figura 5.56.- Alargamiento a la Rotura (J) para diversas concentraciones de PVC+GTR

El añadido de GTR no mejora las propiedades mecánicas de los polímeros. En efecto, para utilizaciones que no necesitan mucha resistencia mecánica, estos materiales pueden ser fabricados. El límite a partir del cual empiezan a decaer dramáticamente tanto las propiedades dieléctricas como mecánicas se encuentra entre un 10 y un 20%, este sería, pues el límite de contenido de GTR admitido para mantener las propiedades mecánicas estables dentro de la matriz polimérica.

5.4.5. CONCLUSIONES

A bajas temperaturas (30°C) hay un aumento de la conductividad en función de la frecuencia independientemente de la cantidad de GTR que incorpore el material compuesto. Se observa como la conductividad aumenta al incrementar el contenido de GTR, pasando de $4 \cdot 10^{-16}$ S/cm para el PVC hasta $7 \cdot 10^{-14}$ S/cm para el PVC70%GTR a una frecuencia de 0,01 Hz. Por el contrario al aumentar la temperatura (120°C) el comportamiento de estos materiales es distinto, aparecen dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias (hasta 100Hz) y otra a frecuencias superiores a 100Hz.

En la zona de bajas frecuencias la conductividad se mantiene constante y aumenta con el contenido de GTR, por el contrario a partir de 100 Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica y es independiente del contenido de GTR. Tanto la permitividad real como la imaginaria son influenciadas por el contenido de partículas y la frecuencia. En general, ambas aumentan al incrementarse el contenido de GTR. Sin embargo, se observa un comportamiento anómalo para el PVC con un 20% de GTR, el cual presenta unos valores menores que los del 10%.

Se puede deducir de lo expuesto, y de las mediciones realizadas, que un contenido entre un 10-20% de GTR no da cambios significativos de conductividad, ni de permitividad. Dieléctricamente sus propiedades se mantienen estables, dentro de los porcentajes de GTR mencionados. Mecánicamente el añadido de GTR no mejora las propiedades mecánicas de los polímeros, para utilizaciones que no necesitan mucha resistencia mecánica, estos materiales pueden ser adoptados. Se comprueba que el tamaño de partícula idóneo es el inferior a 200 micras, ya que queda mejor integrado en la matriz. Se observa que entre un 10-20% en GTR las propiedades mecánicas permanecen estables.

Finalmente este material no es cristalino por lo tanto al ser amorfo sólo da una temperatura de transición vítrea (Tg). Esto se ve en el ensayo calorimétrico como un salto de la capacidad calorífica. Antes de la Tg el material es un vidrio y tiene una Cp y que al pasar la Tg el material se vuelve gomoso y pasa a tener una Cp diferente. Para evaluar la Tg lo que se hace es trazar una tangente a la región del vidrio y otro en la de la goma y el punto medio entre estas dos tangentes o un punto de inflexión del salto se define como la Tg. Se comprueba que calorimétricamente, tampoco hay cambios importantes, así que entre un 10-20% en GTR también puede ser aceptable calorimétricamente.

Visto este análisis físico sobre el PVC+GTR, el límite a partir del cual empiezan a decaer dramáticamente tanto las propiedades dieléctricas como mecánicas se encuentra entre un 10% y un 20%, este sería, pues el límite de contenido de GTR, a partir del cual descienden, de forma importante, sus propiedades mecánicas y dieléctricas.

REFERENCIAS

- [1] León C., Lucía M.L., Santamaría J.; Correlated ion hopping in single-crystal yttria- stabilized zirconia; Phys. Rev. B, 55, 2, pp. 882–887 (1997)
- [2] Ishida, Y. (1960). Kolloid Z., 168, 29
- [3] Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M.; Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles; Composites A, 33, p. 375 (2002).
- [4] Chanmal C.V., Jog. J.P.; Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites; eXPRESS Polymer Letters Vol.2, No. 4, 294-301 (2008) - Arous M., Ben Amor I., Kallel A., Fakhfakh Z., Perrier G.; Crystallinity and dielectric relaxations in semicrystalline poly(ether ether ketone); Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 1405-1414 (2007)
- [5] J. Orrit, R. Mujal, F. Nogues, X. Colom; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009
- [6] Q. M. Zhang et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. Nature (2002), Volume 419, Pages: 284-287.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] P. J Mather and K. M Thomas. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials: Part II The relationship between the positive temperature coefficient and the volume resistivity. Journal of Materials Science (1997), Volume 32, Issue 7, Pages: 1711-1715.
- [10] Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
- [11] McCrum N.G., Read B.E., Williams G.; Anelastic and dielectric effects in polymeric solids; Dover Publications, INC., New York, pp. 434-436 (1991)
- [12] Van Turnhout J.; Thermally stimulated discharge of polymer electrets; Centraal laboratorium, Delft, p.33 (1972).
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] J. L. González Díez. Materiales compuestos: Tecnología de los plásticos reforzados. Fondo Editorial de Ingeniería Naval. Madrid, 1995.

5.5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PA+GTR

5.5.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PA+GTR

Microscopía electrónica de barrido

Se muestran en la figura 5.57 algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas PA/GTR del ensayo Deformación-Tracción [1]. Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión al realizarse la mezcla con el PA, por lo que se observan en las microfotografías, partículas de GTR dispersas en el medio homogéneo que es la matriz del PA, mientras que el PA (polímero semicristalino) alcanza esta temperatura, siendo su dispersión correcta. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

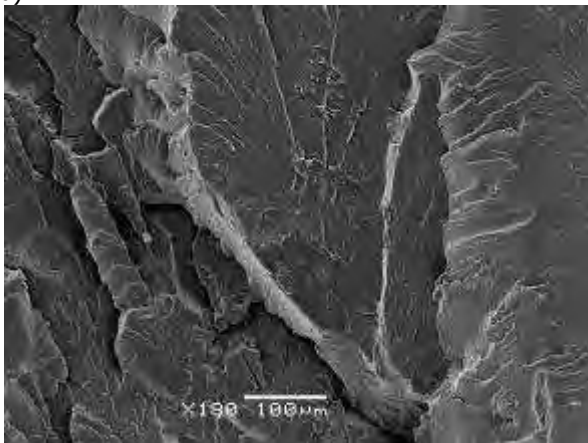
La figura 5.57-a, muestra el compuesto con baja concentración de GTR (10%) y partículas con tamaños inferiores a 200 μm . Se observa que la partícula del refuerzo está integrada y recubierta totalmente por la matriz, mostrando una buena adhesión interfacial. En el contorno de la partícula no aparecen huecos, y las partículas de GTR se dispersan en la matriz de PA.

La figura 5.57-d muestra un compuesto con altas concentraciones de refuerzo (70%) y con el mismo tamaño de partícula, lo que provoca un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje de PA es suficiente para envolver las partículas de GTR, a pesar de ello la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de pequeño tamaño.

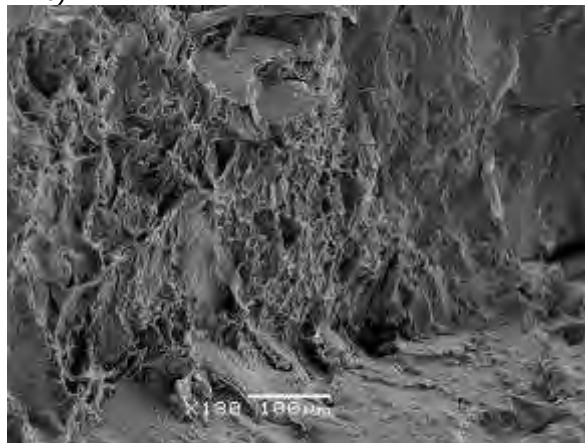
Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño.

Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz, aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes. Con el 20% en GTR (Fig. 5.57-b) posee una aceptable cohesión interfacial, mientras que con porcentajes del 40% en GTR (Fig. 5.57-c) las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de tamaño considerable que debilitan sus propiedades mecánicas como se comprobará en el posterior análisis mecánico.

a)



b)



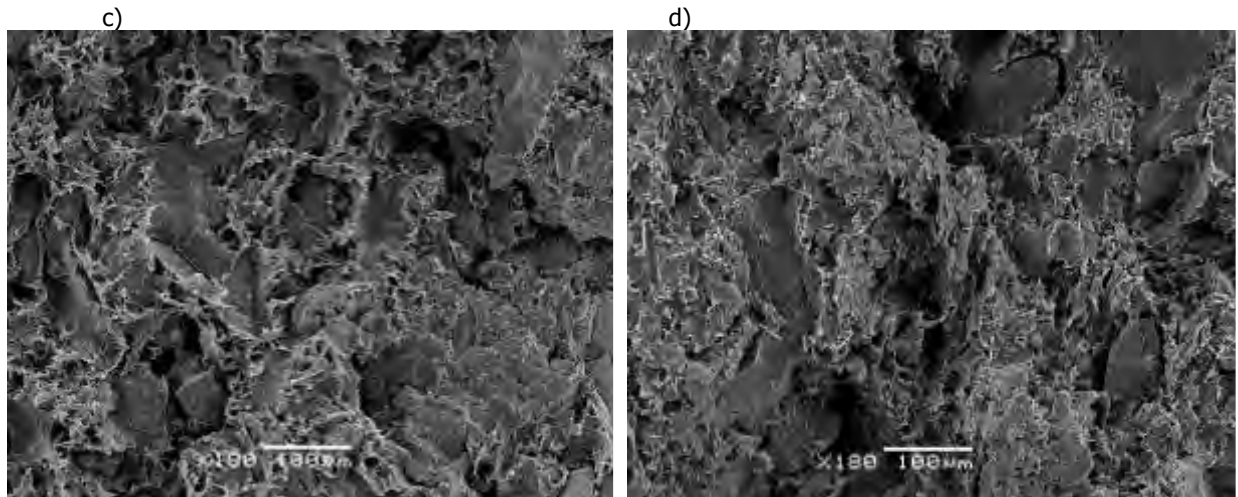


Figura 5.57.- Microfotografías SEM del PA-GTR, para algunas concentraciones de partículas de GTR en el polímero: a) PA/GTR-10%; b) PA/GTR-20%; c) PA/GTR-40%; d) PA/GTR-70%

5.5.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PA + GTR

Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con las partículas de tamaños inferiores a 200 μ m.

5.5.2.1. CONDUCTIVIDAD

La figura 5.57 muestra la conductividad real que resulta de la mezcla del PA con GTR a temperaturas de 30 $^{\circ}$ C hasta 120 $^{\circ}$ C. Como es habitual en los materiales poliméricos desordenados [2], la conductividad se adapta al siguiente modelo lineal,

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.12)}$$

Donde σ_0 es la conductividad por corriente directa (DC), $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia, mientras que A y n (que tienen valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y las propiedades del material. Esta ecuación implica que en la zona correspondiente a las frecuencias altas (10⁵ Hz), la dependencia de la conductividad de la frecuencia es lineal. Por otra parte, en las frecuencias bajas el término DC es dominante y la conductividad no depende directamente de la frecuencia.

Desde σ_0 aumenta con la temperatura, la frecuencia ω_c se desplaza a valores más altos al pasar de 30 $^{\circ}$ C hasta 120 $^{\circ}$ C. Esto también explica por qué la conductividad a bajas frecuencias tiene valores de cerca de 2 y 3 órdenes de magnitud mayores, para el PA+70%GTR y el PA puro cuando se miden los valores a 120 $^{\circ}$ C con respecto a los 30 $^{\circ}$ C, respectivamente.

Sin embargo, para las altas frecuencias las muestras con concentraciones altas de GTR no experimentan cambios significativos. Para PA o PA+GTR, los parámetros A y n deben cambiar resultando una menor dispersión de la conductividad para las temperaturas superiores.

Los diagramas de conductividad también muestran que en los compuestos, la conductividad aumenta con el contenido en GTR, en el régimen de conductividad DC y los regímenes de dispersión. La razón es que el negro de humo dentro de las partículas de GTR es mucho más conductivo que el PA. Sin embargo, el aumento de la conductividad DC no excede de los 10⁻⁶ S/cm, cerca de la de los materiales semiconductores.

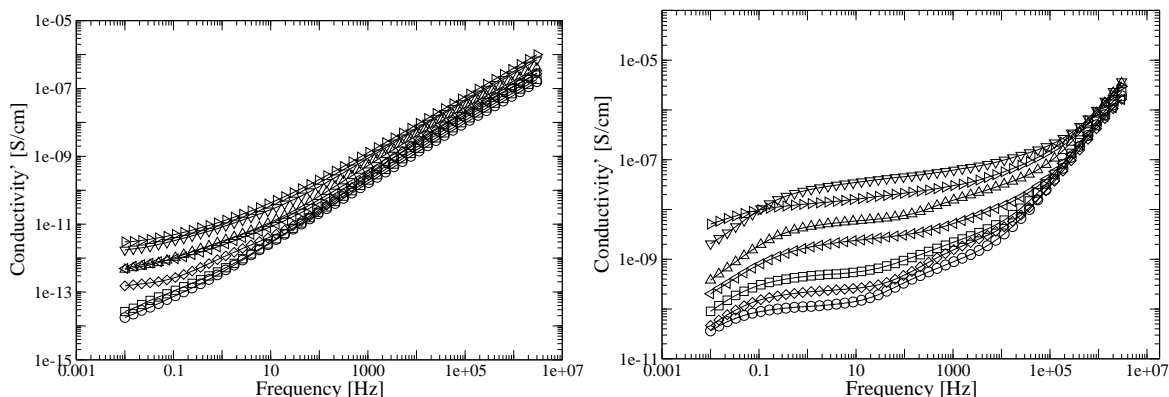
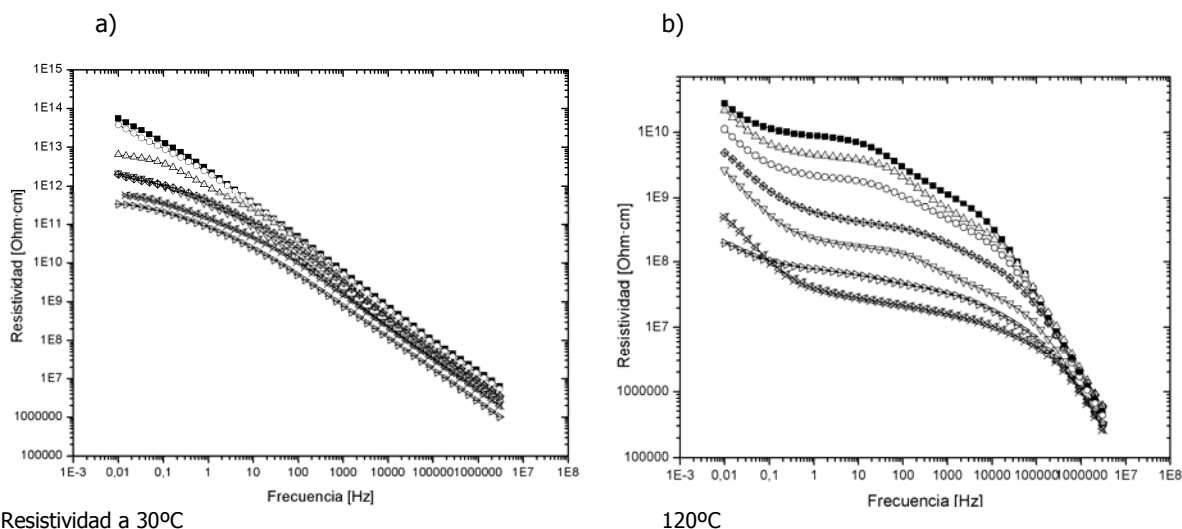


Figura 5.58.- Conductividad σ para mezclas PA/GTR a temperaturas 30 °C (a) a 120 °C (b), en función de la frecuencia: \circ PA; \square PA+5%GTR; \diamond PA+10%GTR; \triangle PA+20%GTR; \triangleleft PA+40%GTR; ∇ PA+50%GTR; \triangleright PA+70%GTR.

5.5.2.2. RESISTIVIDAD



Resistividad a 30°C 120°C
Figura 5.59. Resistividad ρ para PA/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

■ PA; \circ PA+5%GTR; \triangle PA+10%GTR; ∇ PA+20%GTR; \diamond PA+40%GTR; \otimes PA+50%GTR; \triangleright PA+70%GTR.

Para porcentajes (%) de GTR y a 30°C las muestras de PA son las más resistivas de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR disminuye hasta 3 órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados. Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 7 órdenes de magnitud la resistividad.

Para el caso de muestras de PA más GTR a 120 °C, así, para contenidos bajos (0-5%) de GTR y a 120 °C las muestras de PA se comportan como buenos aislantes (10^{10} Ohm·cm) a valores de frecuencia de 50 Hz. Para el PA a 120°C la adición de GTR ha afectado de forma importante el comportamiento resistivo del PA que se ha analizado. El PA+GTR a 120°C se comporta como semiconductor eléctrico a medias y a altas frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante, y tienden a coincidir las diferentes muestras analizadas. Se ha encontrado, en este caso, un material que en altas concentraciones de GTR (50-70%) y para altas temperaturas y en frecuencias altas-medias es semiconductor. Se podría incentivar este comportamiento añadiendo porcentajes de negro de humo.

5.5.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La figura 5.60 muestra los valores de permitividad real (ϵ') y permitividad imaginaria o factor de pérdidas (ϵ'') a 30 °C. Se puede observar que tanto la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con el aumento de contenido de GTR. Este aumento es especialmente importante para las concentraciones de GTR superiores al 20%. Por otra parte, se observa una disminución de la permitividad real cuando aumenta la frecuencia debido a la dispersión dieléctrica [3, 4].

También se observa un aumento en el factor de pérdidas en las bajas frecuencias, ya que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia. Pero en el régimen de alta frecuencia y para las concentraciones de GTR no superiores al 20%, se observa un descenso con la frecuencia. Teniendo en cuenta la temperatura y la frecuencia con que no se puede identificar ninguna relajación alfa del PA. También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material con la temperatura. La figura 5.61 muestra la permitividad y el factor de pérdida dieléctrica a frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30 y 120 °C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración de GTR.

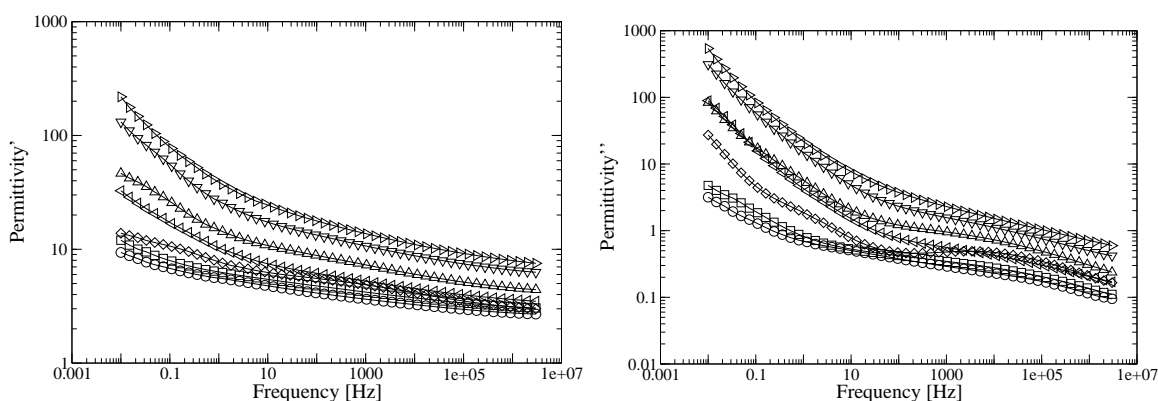


Figura 5.60.- Permitividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de PA/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: ○ PA; □ PA+5%GTR; ◇ PA+10%GTR; △ PA+20%GTR; ◁ PA+40%GTR; ▽ PA+50%GTR; ▷ PA+70%GTR.

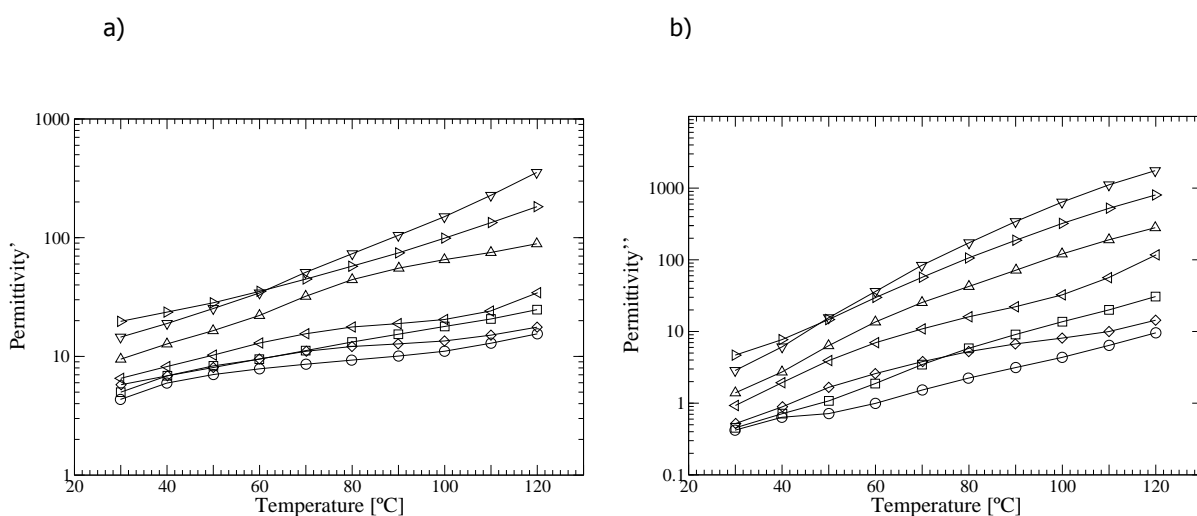


Figura 5.61.- Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas PA/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ PA; □ PA+5%GTR; ◇ PA+10%GTR; △ PA+20%GTR; ◁ PA+40%GTR; ▽ PA+50%GTR; ▷ PA+70%GTR.

Para todas las concentraciones, la permitividad experimenta una tendencia a aumentar, experimentando máximos para temperaturas de 120°C. Cabe señalar que este rango de temperatura se encuentra cerca del punto de fusión del PA. Por otra parte, las pérdidas dieléctricas varían desde el mínimo a 30°C y comienza a aumentar con la temperatura. Se puede concluir que a altas temperaturas se observa el efecto de los procesos de conducción en ϵ'' .

5.5.2.4. TANGENTE DE DELTA

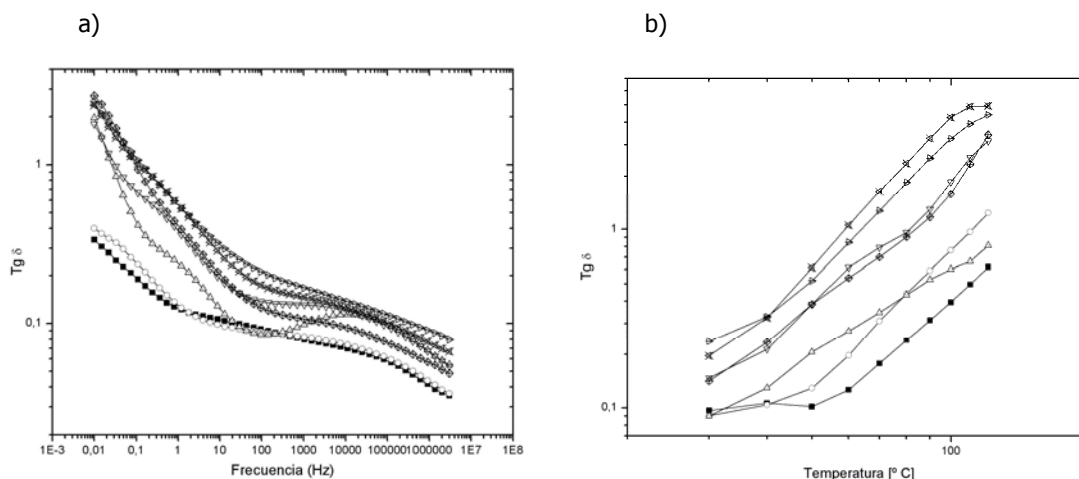


Figura 5.62. Tangente de delta ($Tg \delta$) para PA/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ PA; ° PA+5%GTR; Δ PA+10%GTR; ▽ PA+20%GTR; ◇ PA+40%GTR; ⋈ PA+50%GTR; ▷ PA+70%GTR.

Para las concentraciones de GTR se observa un descenso con la frecuencia. También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material con la temperatura. La figura 5.62-b muestra la Tg de δ a frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30°C y 120°C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración de GTR y con la temperatura.

El resultado de la Tg de δ para el caso del polímero PA+GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la Tg de δ , que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la Tg de δ en este caso, ya que aumenta hasta un orden de magnitud la Tg de δ . Para la máxima proporción de GTR del 70% esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observan valores que superan la unidad. La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia a bajas frecuencias y también en las altas frecuencias en todos los compuestos de PA con GTR.

Las Tg de δ analizadas para el caso de PA+GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C). El compuesto con mayor Tg de δ es para el 70% de GTR. El PA sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para temperaturas cercanas a los 30 °C, y la adición de GTR aumenta la Tg de δ en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30 °C, pero aumenta en dos órdenes de magnitud la Tg de δ para elevadas temperaturas (120°C). La Tg de delta presenta una tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura que experimenta un ligero aumento de la tendencia a partir de los 50 °C. Así pues, la tendencia general es a aumentar el valor de la Tg de δ con aumentos de la temperatura.

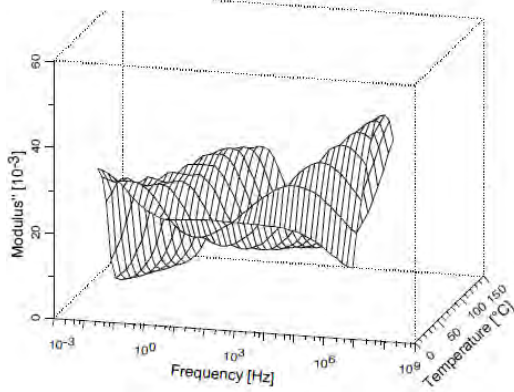
5.5.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

Los procesos conductivos enmascaran a altas temperaturas y a bajas frecuencias a los fenómenos de relajación dieléctrica, hay algunas formas de eliminar esta contribución. Una forma de lograr este objetivo es mediante el formalismo denominado módulo eléctrico [5, 6, 7, 8, 9, 10]:

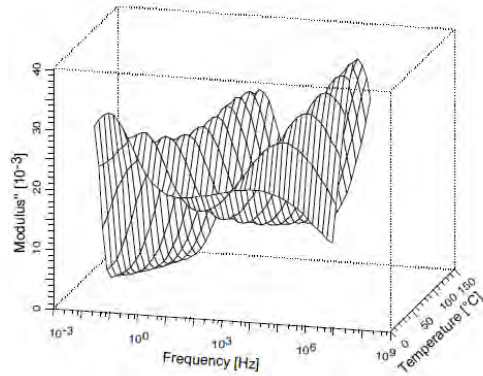
$$M = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.13)}$$

La figura 5.63 muestra el comportamiento del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia del PA y muestras compuestas de 0, 5, 10, 20, 40, 50 y 70% de concentración de GTR. En todos los casos se observan dos relajaciones. De hecho, las relajaciones se pueden dividir en dos, a bajas y altas frecuencias, y su comportamiento se acentúa con el aumento de la temperatura. Este fenómeno puede estar relacionado con el final de la fase cristalina de fusión en torno a esta temperatura.

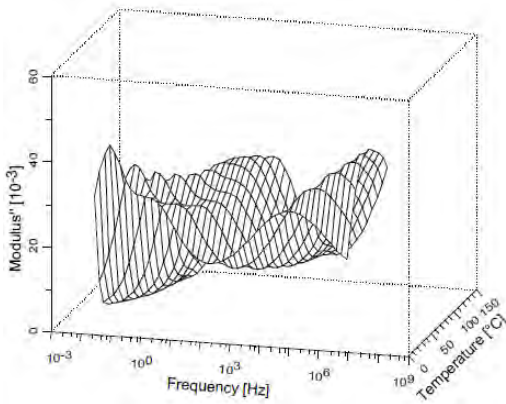
a) PA



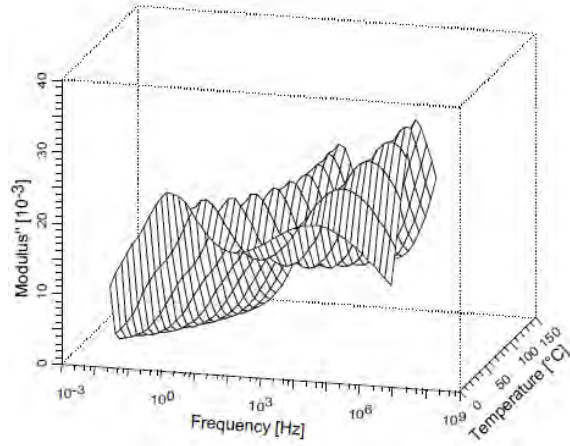
b) PA+5%GTR



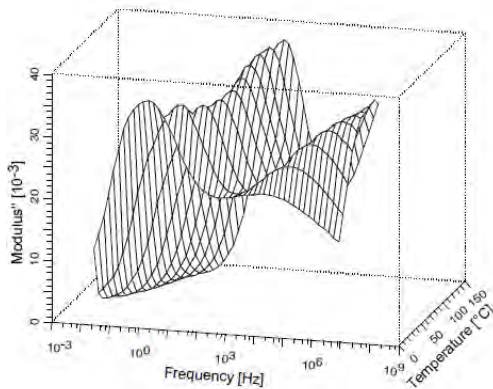
c) PA+10%GTR



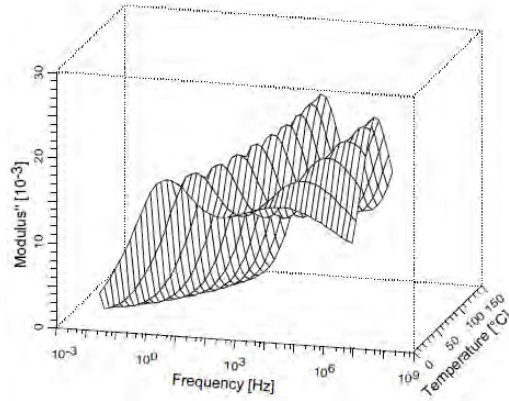
d) PA+20%GTR



e) PA +40% GTR



f) PA +50% GTR



g) PA +70% GTR

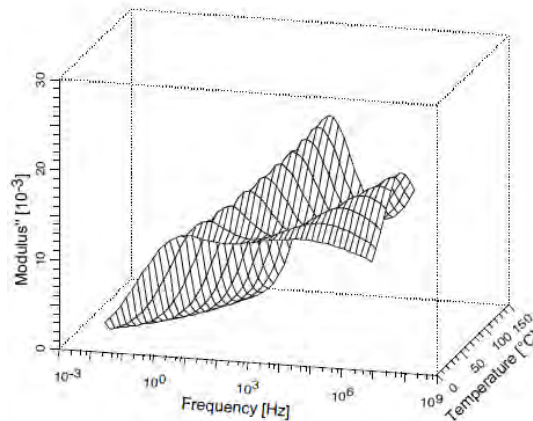


Figura 5.63.- Diagramas en 3 dimensiones del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y frecuencia por PA (a), PA 100%, (b) PA/GTR-5% (c), PA/GTR-10% (d), PA/GTR-20%, (e) PA/GTR-40%, (f) PA/GTR-50%, (g) PA/GTR-70%.

En la región de **frecuencias bajas y altas temperaturas** las relajaciones dieléctricas se deben principalmente a los procesos de conducción. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden resultar debido a la acumulación de carga en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial **Maxwell-Wagner-Sillar**. Los polímeros semicristalinos pueden presentar una cierta relajación MWS debido a las diferencias en la permitividad y la conductividad entre las fases amorfas y cristalinas. Estos fenómenos también se pueden encontrar en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos. En este trabajo se analizan muestras de PA y compuestos GTR+PA con diferentes concentraciones. A medida que el PA es parcialmente cristalino, a temperaturas inferiores a 130 °C y los compuestos de inclusión de partículas de GTR en una matriz polimérica, el efecto MWS podría considerarse al menos dentro de este rango de temperaturas. Sin embargo, la relajación sigue apareciendo en las muestras de PA, cuando la fase cristalina ya se ha derretido. Además, la adición y el aumento de GTR mucho más conductor no cambia las características del pico, aparte de reducir su intensidad y desplazamiento a frecuencias más altas debido al aumento de ϵ' y σ , respectivamente. Por lo tanto, la relajación de la carga espacial debe ser considerada en el punto interfacial de MWS. A altas frecuencias y a altas temperaturas se da la relajación alfa (α).

5.5.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND PA

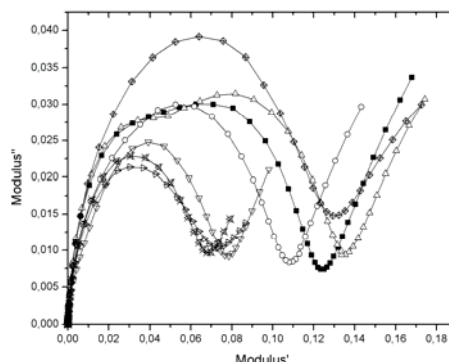


Figura 5.64. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con PA+GTR a 120°C (a) : ■ PA; ○ PA+5%GTR; △ PA+10%GTR; ▽ PA+20%GTR; ◇ PA+40%GTR; ⋈ PA+50%GTR; ▷ PA+70%GTR.

Para concentraciones de GTR todas las muestras analizadas se constata un tipo de relajación dieléctrica, que se ha analizado con más profundidad mediante los gráficos tridimensionales M'' - T^a -Frecuencia. No se observa un semicírculo en el diagrama de Argand, por lo que no se produce

relajación de Coelho [11], por lo que no se da efecto Macro dipolo.

5.5.2.7. MÓDULO DE ARRENIUS PA

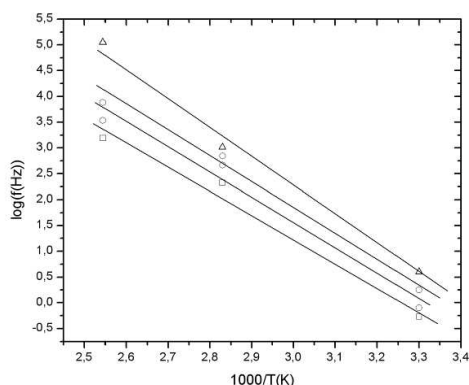


Figura 5.65.: Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: \square PA+20%GTR; \circ PA+40%GTR; ∇ PA+50%GTR; \triangle PA+70%GTR;

Los parámetros obtenidos para el ajuste lineal de los puntos de la figura 5.65 se muestran en la tabla 5.9.

%GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	0.97	1.13E-17
40	0.93	5.47E-16
50	1.16	1.87E-20
70	0.97	3.67E-17

Tabla 5.9.- Energía de Activación y tiempo característico de la relajación de MWS para varias concentraciones de GTR analizadas.

El parámetro E_a obtenido es máximo para el 50% de GTR, así como el tiempo de activación (τ_0), para el resto de parámetros E_a y τ_0 para la relajación MWS analizada son muy parecidos.

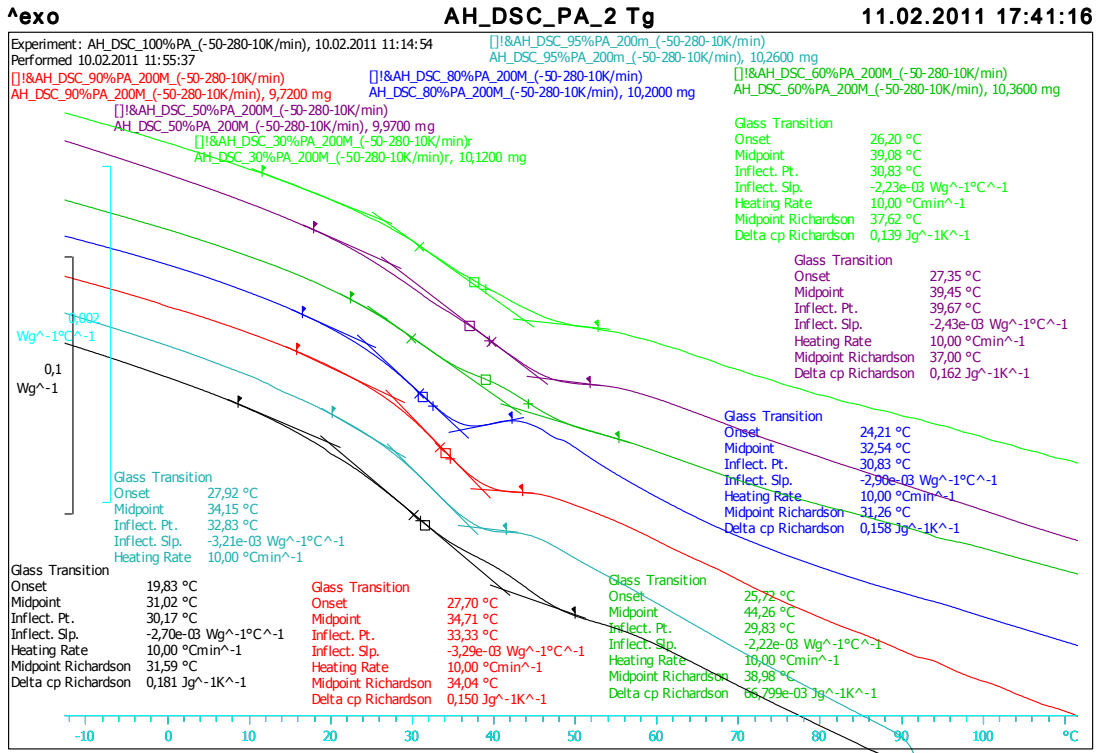
5.5.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la cristalinidad y microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Se han medido las temperaturas y las entalpías de fusión, y a partir de estas se ha determinado el grado de cristalinidad de las muestras. En la Tabla 5.10 se resumen los resultados obtenidos y la figura 5.66 y 5.67 muestra a modo de ejemplo el análisis calorimétrico para las formulaciones con partículas de $<200 \mu\text{m}$.

Formulación (% PA)	Δh (J/g mezcla)	Δh (J/g PA)	χ (%)	T_{max} (°C)	T_g (°C)
100	72.5	72.5	38.1	227	31
95	71.7	75.5	39.6	227	33
90	65.2	72.4	36.7	227	35
80	55.9	69.9	36.6	226	36
60	41.5	69.2	36.3	224	37
50	32.3	64.6	33.8	224	38
30	20.7	69.0	36.0	222	39

Tabla 5.10.- Parámetros calorimétricos de las mezclas de PA y partículas de GTR para tamaños de partículas $<200 \mu\text{m}$ (Δh entalpía de fusión, χ grado de cristalinidad, T_m temperatura de fusión, T_g temperatura de transición vítrea.)

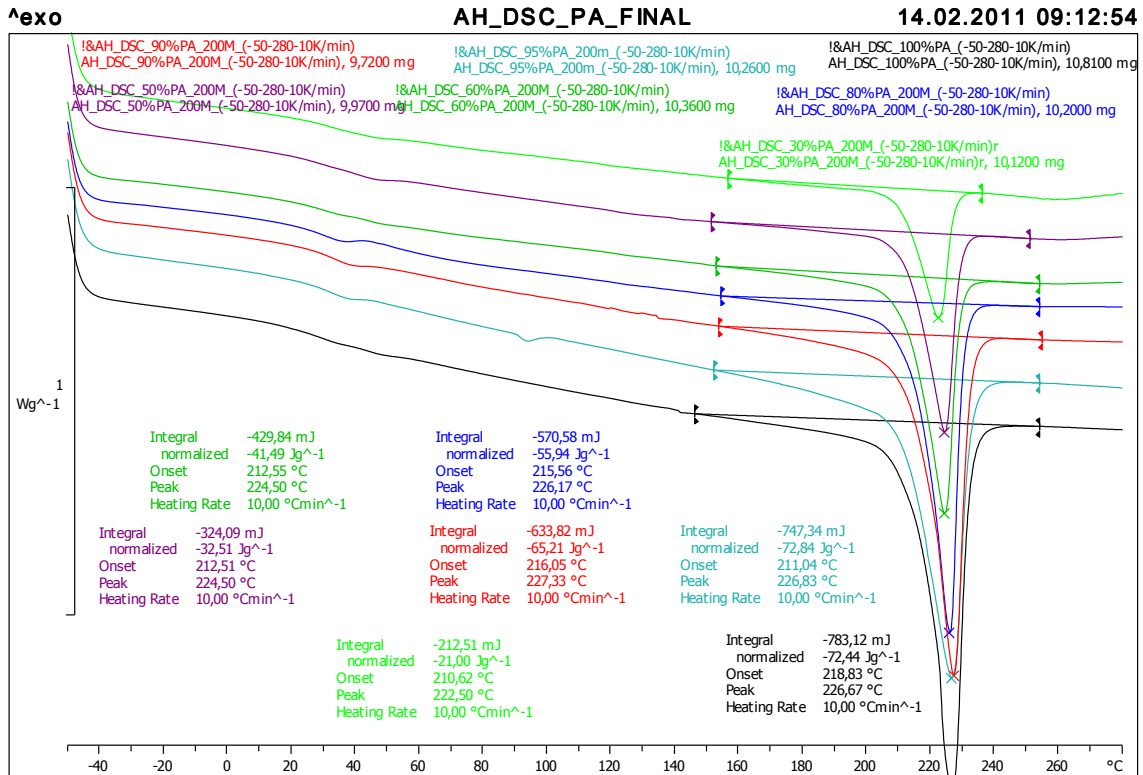
La cristalinidad (χ) se calculó mediante el calor de fusión de 100% material cristalino, considerada en 190,6 J / g para el PE de lo propuesto por Inoue [13].



Lab: TERMO

STAR[®] SW 9.30

Figura 5.66. Transición vítrea de las mezclas de PA y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μ m.



Lab: TERMO

STAR[®] SW 9.30

Figura 5.67. Fusión de las mezclas de PA y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μ m.

El resultado del ensayo térmico DSC para la poliamida 6 + GTR es similar a otros sistemas. Una diferencia importante es que el PA es semicristalino y por lo tanto además del pico de fusión se tiene una transición vítrea. Si se observan los gráficos anteriores se ve un salto en la capacidad calorífica a unos 35-40 °C esto es la Tg. En la ampliación se ve mejor, figura 5.66. En este caso se observa el pico de fusión entre 140 °C y 280 °C.

Más allá de los datos y los gráficos la Tg puede condicionar las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto se está muy cerca de la transición vítrea eso quiere decir que el material ya empieza a ser elastomérico.

En la tabla 5.10 puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo la temperatura de fusión tiende a disminuir ligeramente, aunque no de forma lineal. En general la temperatura de fusión puede relacionarse con el grosor de la lamela formada, siendo, esta, mayor cuanto mayor es la temperatura. Por lo tanto parece que las partículas tienden a disminuir ligeramente el grosor de la lamela, probablemente por los impedimentos espaciales que impone el refuerzo no cristalino al crecimiento de las lamelas de la parte cristalina.

Se observa que, al igual que en los otros materiales (como HDPE, PP o EVA), para diferentes contenidos de GTR se modifica el pico de fusión, ya que disminuye la cantidad de PA en las mezclas de PA+GTR por lo que con menor flujo calorimétrico se llega a la temperatura de fusión.

La tabla 5.10 muestra también como la entalpía de fusión por gramo de mezcla disminuye al aumentar el contenido de refuerzo. Esta disminución no debe atribuirse a ningún cambio en la cristalinidad sino al contenido de material cristalizable (PA), menor al aumentar el contenido de refuerzo. Analizando la entalpía por gramo de PA o la cristalinidad puede observarse como las partículas no modifican significativamente el proceso de cristalización-fusión del PA en cuanto al contenido de PA cristalizado.

Los resultados de DSC permiten concluir que las partículas no ejercen una influencia significativa sobre la matriz en términos de cristalinidad debida a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por lo tanto los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido de partículas no deben atribuirse a cambios en la matriz de PA sino exclusivamente a cambios en las partículas y en la interfase matriz/partícula.

5.5.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PA+GTR

La figura 5.68, muestra los resultados obtenidos mediante el ensayo de las propiedades mecánicas de deformación-tracción. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de las partículas de GTR en la matriz del PA.

La figura 5.68-a muestra el Módulo de Young del compuesto, y la figura 5.68-b muestra la resistencia a la rotura. Se observa que la resistencia a la rotura para concentraciones pequeñas en GTR (de hasta el 10%) aumenta ligeramente con respecto al PA original, pasando de un valor cercano a 45 MPa a casi 50 MPa para grandes tamaños de partículas (>500 μm). Se experimentan descensos en mayor cuantía, con los restantes tamaños de partícula, pasando el módulo de Young de los 45 MPa originales a unos valores de 35 MPa y 44 MPa para la misma concentración en GTR y tamaños de partícula de <200 μm y 200-500 μm respectivamente.

Este hecho es debido a que las grandes partículas, en bajas concentraciones, tienen una mejor integración en la matriz de PA y proporcionan una menor probabilidad de grietas. Esto se debe al tamaño relativamente grande de la molécula del PA, que hace que se integren mejor partículas grandes (>500 μm) que partículas pequeñas, la acumulación de partículas pequeñas en bajas concentraciones provoca una baja cohesión de la matriz y el refuerzo, este comportamiento es específico de este material para bajas concentraciones refuerzo. Cuando el contenido del GTR sigue aumentando por encima del 10% en GTR, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos, llegando a un comportamiento similar al de otros polímeros analizados. Así, para concentraciones del 40%, y 50% en GTR los valores son inferiores a

los del PA puro para el tamaño de partícula $<200\mu\text{m}$, para concentraciones del 70% en GTR, se encuentran, ya valores de resistencia a la rotura muy parecidos, sin importar, en este caso el tamaño de las partículas

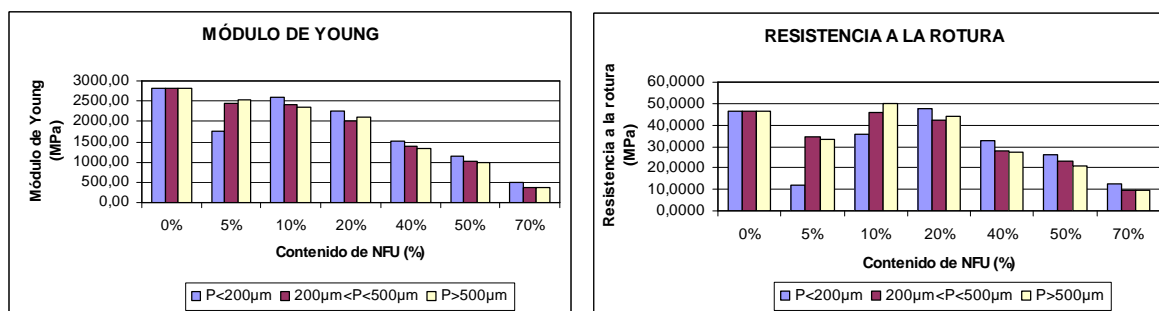


Figura 5.68. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del PA/GTR y tamaños de partícula.

La figura 5.68-a, muestra el Módulo de Young, con un comportamiento muy parecido al de la resistencia a la rotura, mostrando una disminución ya desde bajas concentraciones de GTR. Así, para concentraciones en GTR del 5%, las disminuciones ya son significativas (para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$ y $200\text{-}500\mu\text{m}$).

A partir del 40% en GTR, los valores caen de forma pronunciada sin importar el tamaño de la partícula ni la concentración del GTR en la matriz, dando valores entre 2-4 veces menores que el PA original, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo.

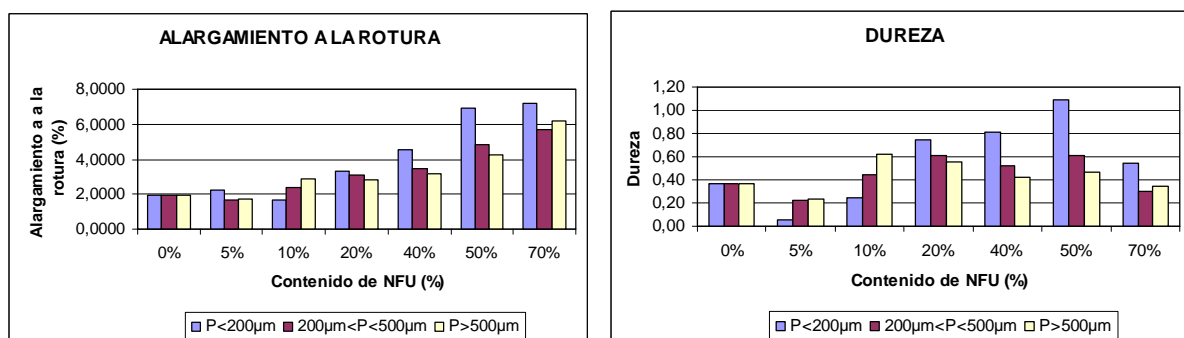


Figura 5.69. a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de PA/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable mejora de la elongación a la rotura (Fig. 5.69-a) y de la dureza (Fig. 5.69-b). Así, para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$ la elongación a la rotura de los compuestos del GTR muestran aumentos de entre 3-4 veces más para las concentraciones del 50% y 70% en GTR respectivamente. A partir de una concentración de prácticamente el 5%, los valores son siempre mejores al del PA puro.

Para la dureza, este comportamiento es parecido, siendo ya 2-3 veces superiores al del PA puro con concentraciones del 50%, aunque para concentraciones del 5% empeora mucho este dato para tamaños de partícula $<200\mu\text{m}$. Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son muy importantes en este caso, mostrándose importantes diferencias. El aumento de la elongación a la rotura está relacionada con que el GTR tiene una mejor elongación que el PA, estos materiales se integran moderadamente bien, así la relación interfacial imperfecta entre los componentes hace que mejoren las propiedades de dureza y elongación. Comparativamente, el PA es uno de los materiales con menor elongación de los que se han analizado, así que no va a ser difícil mejorar estas propiedades con el refuerzo de GTR

5.5.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías SEM muestran diferencias relativas en los resultados en función del tamaño de las partículas y de su concentración. Referente al tamaño de las partículas, cuando son de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido a su alta rugosidad específica y a la escasa magnitud de sus poros y grietas. Por el contrario, las partículas grandes provocan un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. La concentración de GTR también influye en la microestructura del compuesto mostrando una moderadamente buena cohesión en la interfase en todos los casos.

Mediante DSC se han observado como las partículas de GTR no influyen en el grado de cristalinidad del PA, aunque si limitan ligeramente el aumento del grosor de las lamelas. A pesar de ello las diferencias observadas en la temperatura de fusión (grosor de la lamela) no son suficientemente significativas para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas, que deben atribuirse a cambios en las partículas y en la interfase matriz/partícula.

Los ensayos deformación-tracción muestran como, al añadir el GTR en la matriz y especialmente para tamaños de partícula pequeños, aumenta el alargamiento a la rotura y la dureza del compuesto, a pesar de que las otras propiedades mecánicas disminuyen. Este comportamiento puede relacionarse con que para estas formulaciones la unión refuerzo-matriz es correcta [14] por lo que ciertas propiedades mecánicas como la elongación a la rotura mejoran. Sin embargo, rebasada la concentración del 20% en GTR, y con comportamientos que varían en función del tamaño de partícula y concentración de GTR, las propiedades mecánicas del Módulo de Young y Resistencia a la Tracción disminuyen, siendo este descenso más significativo cuando se utilizan grandes tamaños de partícula, el caso contrario son las propiedades de la dureza y el alargamiento a la rotura.

La conductividad, así como la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con la concentración de GTR en los compuestos. Como ocurre en materias similares, la conductividad en corriente alterna presenta un comportamiento de dispersión lineal en todos los casos.

Sin embargo, mientras que la conductividad DC aumenta fuertemente con la temperatura, disminuye la conductividad de CA. Con respecto a la permitividad dieléctrica y el factor de pérdidas, se observa una disminución de la frecuencia en las bajas frecuencias, mientras que la relajación del PA puede ser detectada en las frecuencias altas y temperatura ambiente y otra en bajas frecuencias y altas temperaturas (MWS).

Trazando ϵ' y ϵ'' frente a la temperatura se observa una tendencia a aumentar. Para llevar a cabo un análisis de la relajación conductora se explica mediante el formalismo del módulo eléctrico. El diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación por debajo y por encima de 120 °C ha dado lugar a un análisis arrhenius. Al ajustar el modelo de Arrhenius para los mecanismos térmicos activados se ha obtenido el tiempo de relajación característico y la energía de activación en el régimen térmico (MWS) para PA y las concentraciones de GTR/ PA. En la gama de temperaturas más bajas no hay una correlación clara entre el contenido de GTR y los parámetros de relajación. El tiempo de relajación disminuye con el contenido GTR. Las diferencias por encima de 120°C se explican por medio de la fusión fase cristalina. Del gráfico de Argand se puede observar que los electrodos no se obstruyen en la muestra de PA y se obstruyen en mayor medida al aumentar el contenido en GTR, aunque no se bloquean y no se observa una relajación de Coelho [11] (semicírculo). Por último, la alta conductividad (relativamente) del PA aumenta con la adición de GTR para altas concentraciones (sobre todo por encima del 40% GTR) llega a aumentar en 2 órdenes de magnitud la conductividad.

Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, está alrededor del 20% de concentración del GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 40% en GTR.

REFERENCIAS

- [1] Dierkes, W. K. In Recent Research Developments in Macromolecules; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost: Trivandrum, 2003; Vol. 7.
- [2] Sussi, M.A. Govinda Raju, G.R. Charging and discharging currents in composite polyamide dielectrics. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. On page(s): 118 (1992)
- [3] León C., Lucía M.L., Santamaría J. Physics Review B, 55(2) 882 (1997)
- [4] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004).
- [5] Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998).
- [6] Psarras, G.C.; Gatos, K.G.; Karahaliou¹, P.K.; Georga, S.N.; Krontiras, C.A.; Karger-Kocsis, J.; Relaxation phenomena in rubber/layered silicate Nanocomposites, eXPRESS Polymer Letters 1(12) 837–845 (2007).
- [7] Yu, S.; Hing, P.; Hu, X.; J. Appl. Phys. 88, 398 (2000).
- [8] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. Journal of Applied Physics, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [9] Macedo, P.B.; Moynihan, C.T.; Bose, R.; Phys. Chem. Glasses 13, 171 (1972).
- [10] Diahm, S. Locatelli, M. L. Lebey, T. Dinculescu, S. Dielectric and thermal properties of Polyamide-imide (PAI) films. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. On page(s): 482. (2010)
- [11] Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
- [12] Versavaud, S. Regnier, G. Vincent, M. Influence of temperature on dielectric properties of PA-12/CNT composites. Solid Dielectrics (ICSD), 2010 10th IEEE. On page(s): 1 (2010)
- [13] Inoue M. J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed. A, 1, 2697 (1963).
- [14] Varlow, B.R. Malkin, G.J. Improvements in the electrical and mechanical strength of pre-stressed insulation. Dielectric Materials, Measurements and Applications, 2000. Eighth International Conference on (IEE Conf. Publ. No. 473). On page(s): 470 . (2002)

5.6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS ABS+GTR

5.6.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA ABS+GTR

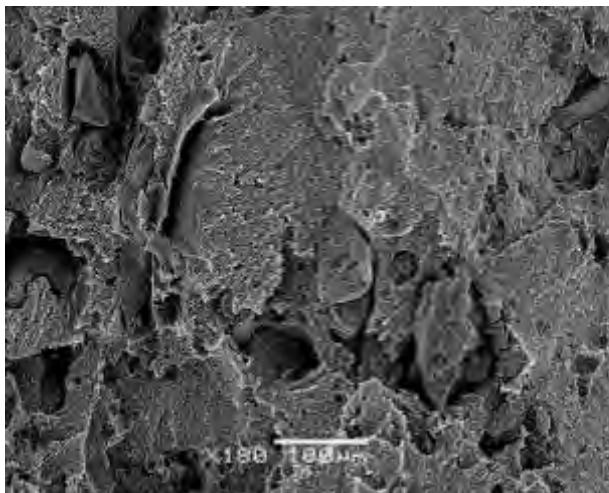
Microscopía electrónica de barrido

La figura 5.70-a, muestra el compuesto con baja concentración de GTR (10%) y partículas con tamaños inferiores a 200 μ m. Se observa que la partícula del refuerzo está integrada y recubierta prácticamente por la matriz, mostrando una buena adhesión interfacial [1]. En el contorno de la partícula no aparecen huecos, y fragmentos de ABS se dispersan sobre toda la superficie de la partícula adhiriéndose a ella.

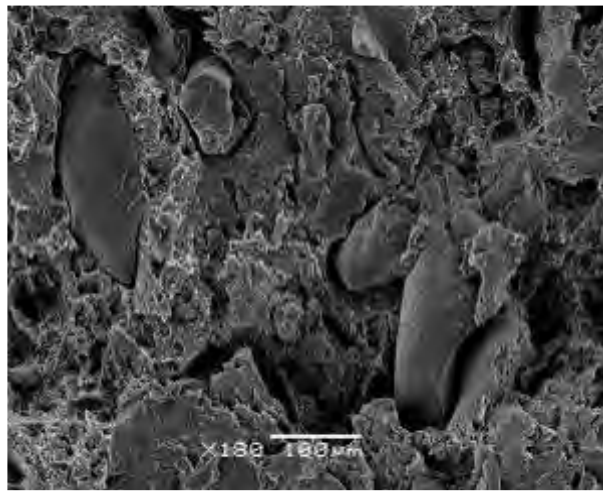
La figura 5.70-d, muestra por el contrario, un compuesto con altas concentraciones de refuerzo (70%) y con el mismo tamaño de partícula, lo que provoca un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje de ABS no es suficiente para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño. Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz, aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes. Con el 20% en GTR (Figura 5.70.- a) la cohesión interfacial es aceptable, mientras que con porcentajes del 70% en GTR (Figura 5.70. -c) las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas.

Se observa, para esta última proporción de GTR (70% GTR), huecos por la desaparición del GTR en el momento del ensayo de tracción, así, se deduce que la cohesión es mínima para esta proporción de GTR.



a)



b)

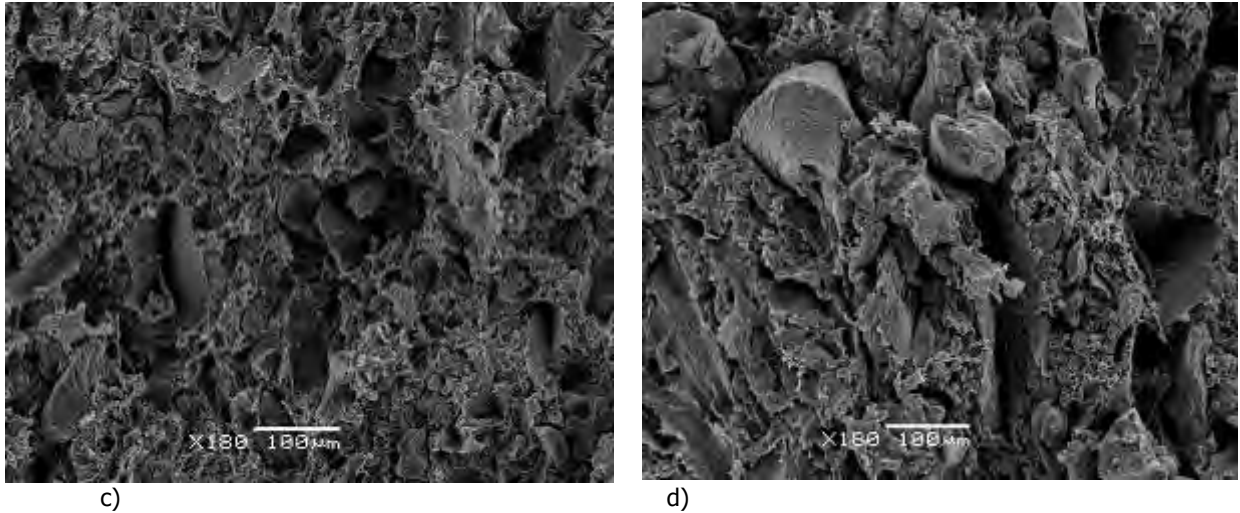


Figura 5.70.- Microfotografías SEM del ABS-GTR, para algunas concentraciones de partículas de GTR de tamaño inferior a 200 micras en el polímero: a) ABS/GTR-10%; b) ABS/GTR-20%; c) ABS/GTR-40%; d) ABS/GTR-70%

5.6.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS ABS + GTR

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

5.6.2.1. CONDUCTIVIDAD

Conductividad

La figura 5.71 muestra la conductividad real que resulta de la mezcla del ABS con GTR a temperaturas de 30 °C hasta 120 °C. Como es habitual en los materiales poliméricos desordenados [3], la conductividad se adapta al siguiente modelo lineal:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.14)}$$

Donde σ_0 es la conductividad por corriente directa (DC), $\omega=2\pi f$, donde f es la frecuencia, mientras que A y n (que tienen valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y las propiedades del material.

Esta ecuación implica que en la zona correspondiente a las frecuencias altas, la dependencia de la conductividad con la frecuencia es lineal. Por otra parte, en las frecuencias bajas el término DC es dominante y la conductividad no depende de la frecuencia. La conductividad (σ) aumenta con la temperatura al pasar de 30°C hasta 120°C.

Esto también explica por qué la conductividad a bajas frecuencias es entre uno y dos veces mayor cuando se realizan medidas de conductividad (S/cm), a 30°C y a 120°C, del ABS puro y ABS+70%GTR, respectivamente.

Los diagramas de conductividad también muestran que, en los compuestos, la conductividad aumenta con el contenido de GTR. La razón es que el negro de humo dentro de las partículas de GTR es más conductivo que el ABS. Sin embargo, el aumento de la conductividad llega a los 10^{-7} S/cm para las altas frecuencias, manteniendo propiedades como materiales semiconductores a alta frecuencia.

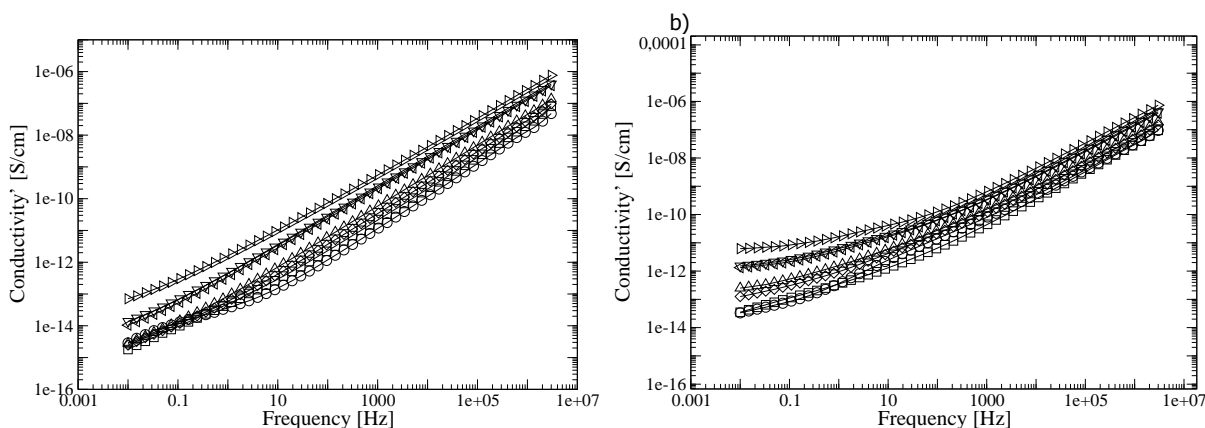
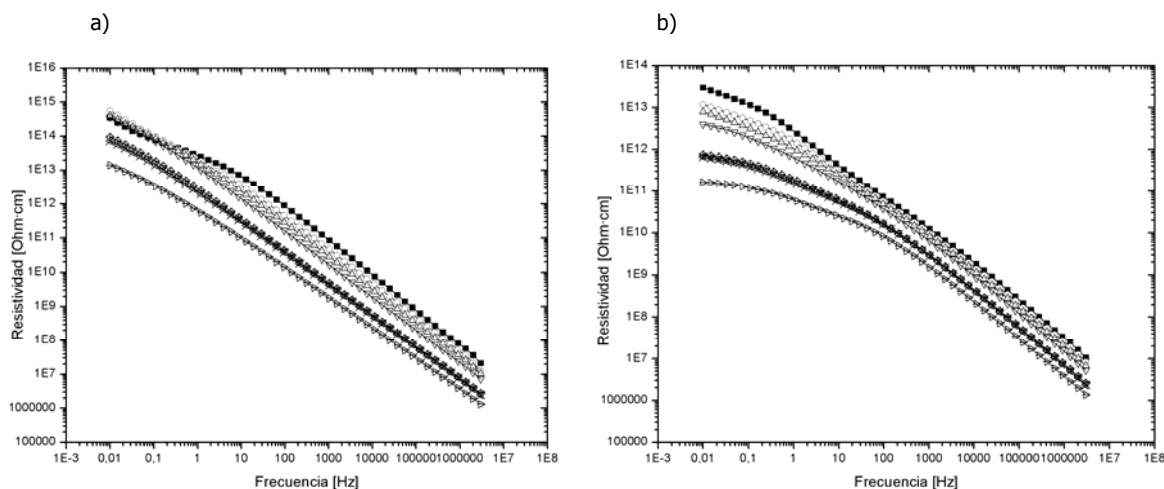


Figura 5.71.- Conductividad σ para mezclas ABS/GTR a temperaturas 30 °C (a) a 120 °C (b), en función de la frecuencia: \circ ABS; \square ABS+5%GTR; \diamond ABS+10%GTR; \triangle ABS+20%GTR; \triangleleft ABS+40%GTR; ∇ ABS+50%GTR; \triangleright ABS+70%GTR.

5.6.2.2. RESISTIVIDAD



Resistividad a 30°C Resistividad a 120°C
Figura 5.72. Resistividad ρ para ABS/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

■ ABS; \circ ABS+5%GTR; \triangle ABS+10%GTR; ∇ ABS+20%GTR; \diamond ABS+40%GTR; \otimes ABS+50%GTR; \triangleright ABS+70%GTR.

Para porcentajes (%) de GTR y a 30 °C las muestras de ABS puro son las más resistentes de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR disminuye hasta dos órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados.

Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 7 órdenes de magnitud la resistividad. Para el caso de muestras de ABS con GTR, para contenidos (10-70%) de GTR y a 120°C las muestras de ABS se comportan como buenos aislantes (10^{11} Ohm·cm) a valores de bajas y medias frecuencias (0,01-50Hz). Para el ABS a 120 °C la evolución a mayor porcentaje de GTR es de 2 órdenes de magnitud y oscila entre el 10^{13} al 10^{11} Ohm·cm, por lo tanto, la adición de GTR ha afectado de forma moderada el comportamiento resistivo del ABS analizado. El ABS se comporta como buen aislante eléctrico a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma importante. Para el ABS con bajas concentraciones de GTR no hay grandes cambios en la resistividad resultante respecto del ABS puro.

5.6.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La figura 5.73 muestra los valores de permitividad real (ϵ') y permitividad imaginaria o factor de pérdidas (ϵ'') a 30 °C. Se puede observar que tanto la permitividad real como el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con el aumento de contenido de GTR. Este aumento es especialmente importante para las concentraciones de GTR superiores al 20%. Por otra parte, se observa una disminución de la permitividad real cuando aumenta la frecuencia debido a la dispersión dieléctrica [2, 3, 4, 5]. También se observa una disminución en el factor de pérdidas a las bajas frecuencias, ya que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia.

En el régimen de altas frecuencia y para las concentraciones de GTR no superiores al 20%, se observa que ϵ' no aumenta con la frecuencia. También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material con la temperatura. La figura 5.74 muestra la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas a frecuencias de 50 Hz y varias temperaturas, de 30 °C a 120 °C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración de GTR. Se muestra una leve tendencia de ϵ' y ϵ'' a aumentar con la temperatura, como en la mayoría de casos analizados.

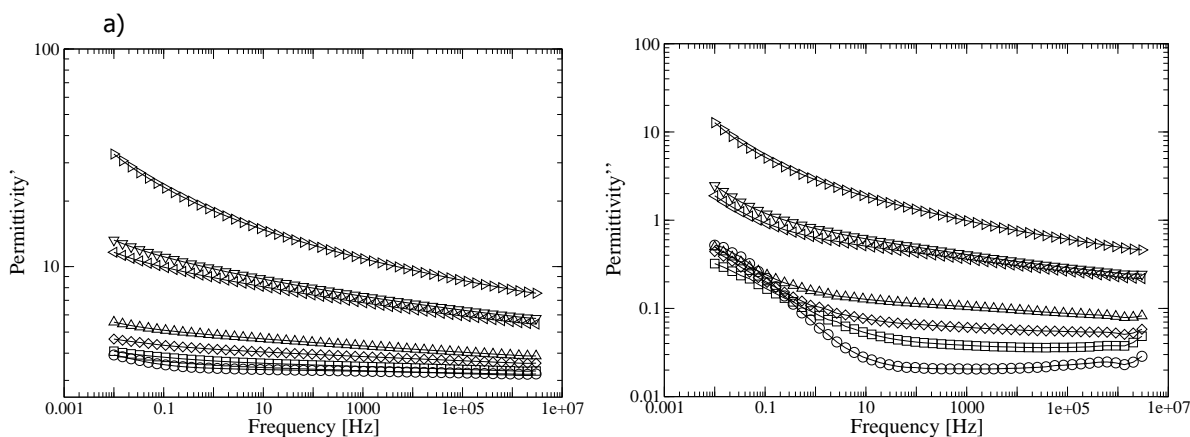


Figura 5.73.- Permitividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de ABS/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▾ ABS+50%GTR; ▹ ABS+70%GTR.

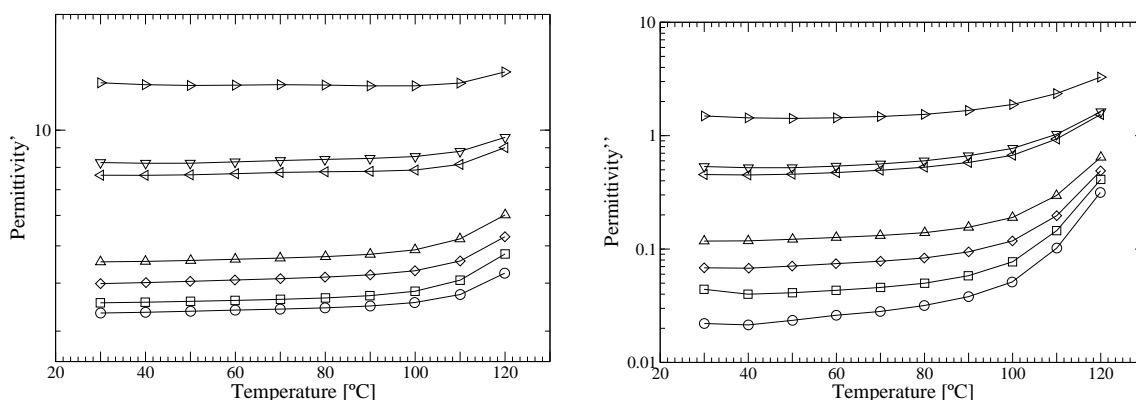


Figura 5.74.- Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas ABS/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▾ ABS+50%GTR; ▹ ABS+70%GTR.

Para todas las concentraciones, la permitividad ϵ'' experimenta un aumento importante que se inicia a 80 °C, tiene su punto máximo a 120°C, y coincide con la primera transición vítrea (que se da alrededor de los 106,2 °C). Por otra parte, ϵ' varía desde el mínimo, a 30°C, y comienza a aumentar con la temperatura, aunque de forma mucho menor que ϵ'' .

5.6.2.4. TANGENTE DE DELTA

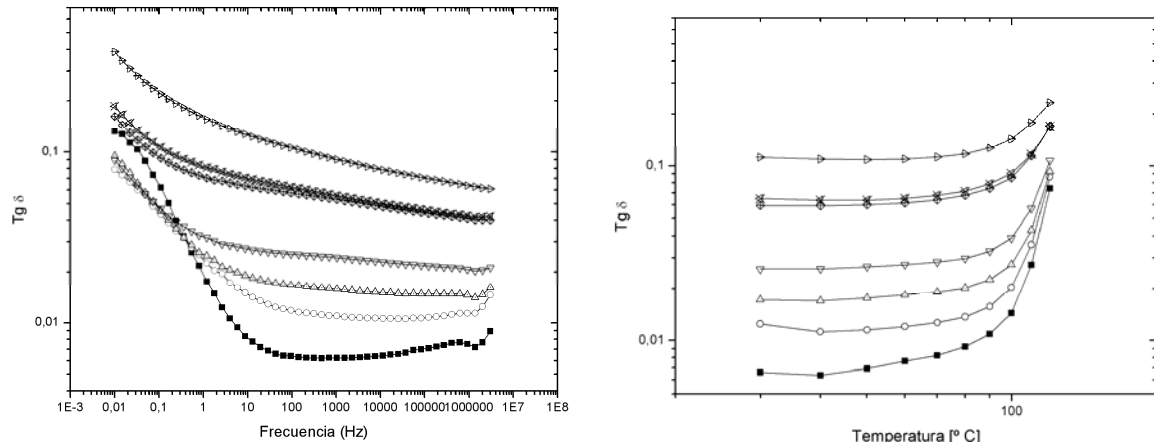


Figura 5.75. Tangente de delta ($Tg \delta$) para ABS/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ ABS; ○ ABS+5%GTR; △ ABS+10%GTR; ▽ ABS+20%GTR; ◇ ABS+40%GTR; ✕ ABS+50%GTR; ▹ ABS+70%GTR.

Las Tg de δ para el caso del polímero ABS + GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la Tg de δ , que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para bajas frecuencias, y la adición de GTR afecta moderadamente la Tg de δ , ya que aumenta, no llegando a un orden de magnitud el aumento de la Tg de δ . La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia a bajas frecuencias y a mantenerse estable en las altas frecuencias en todos los compuestos de ABS con GTR.

Para el caso de las Tg de δ analizadas para el caso de ABS+GTR, con la temperatura (de 30 °C a 120 °C), el compuesto con mayor Tg de δ es para el 70% de GTR. La Tg de delta presenta una tendencia a aumentar con el aumento de temperatura, y experimenta un aumento importante de la tendencia a partir de los 80 °C. Se observa claramente una relajación MWS (Maxwell-Wagner-Sillar) de este material, que se expresa en aumentos muy pronunciados de la Tg de δ a alta temperatura (120°C) y a bajas frecuencias (0,01 Hz). Esto se observa de forma clara en los análisis tridimensionales del módulo eléctrico.

5.6.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

Los procesos conductivos enmascaran a altas temperaturas y a bajas frecuencias a los fenómenos de relajación dieléctrica, hay algunas formas de eliminar esta contribución. Una forma de lograr este objetivo es mediante el formalismo denominado módulo eléctrico [6-12]:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.15)}$$

La figura 5.76 muestra el comportamiento del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia del ABS y muestras compuestas de 0, 5, 10, 20, 40, 50 y 70% de concentración de GTR. En todos los casos se observa una relajación única. De hecho, la relajación se puede dividir en dos, por encima y por debajo de los 100 °C, su comportamiento cambia en este punto. Este fenómeno puede estar relacionado con el inicio de la primera transición vítrea que se localiza para el ABS, en torno a esta temperatura.

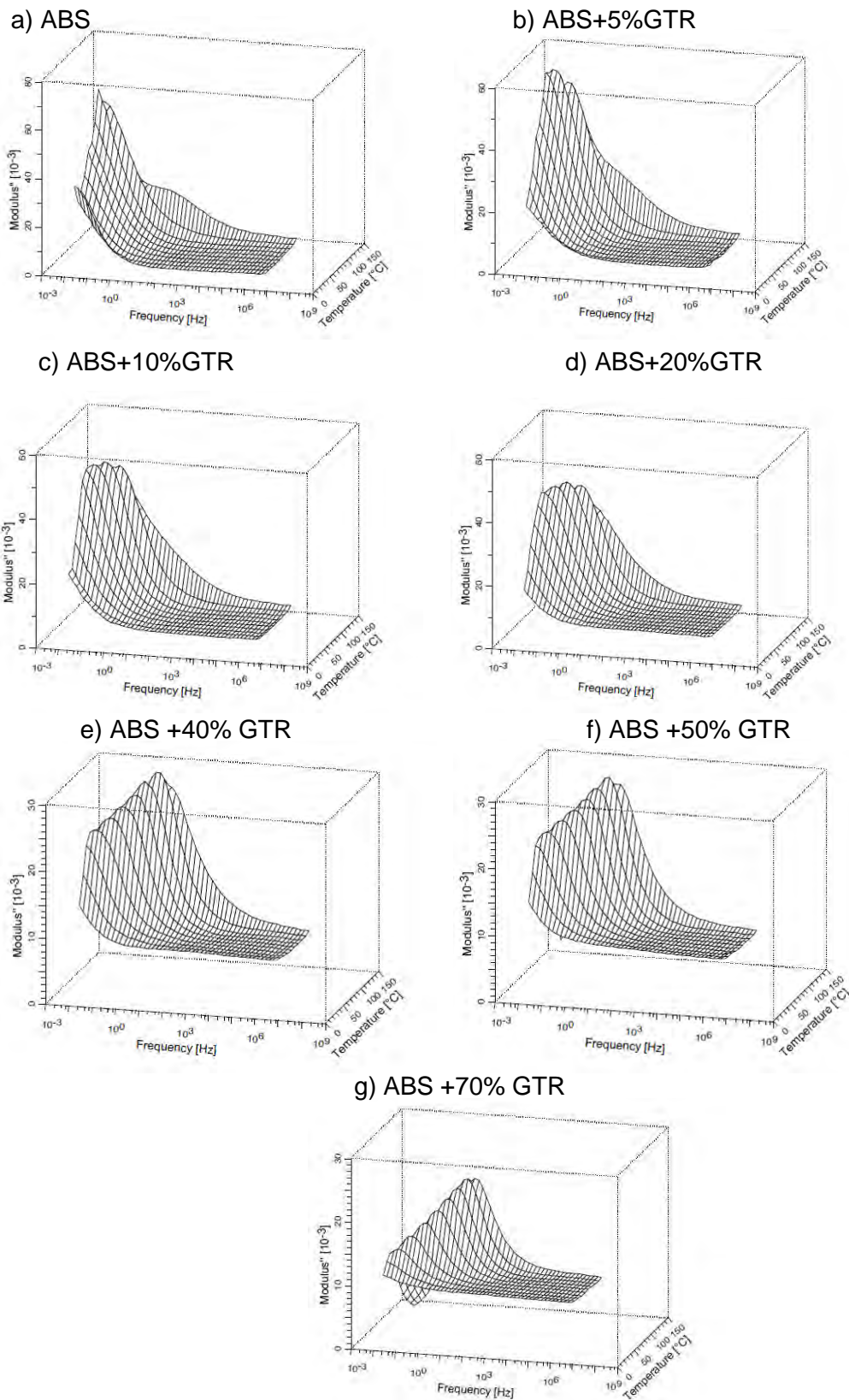


Figura 5.76.- Diagramas en 3 dimensiones del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y frecuencia para ABS (a), ABS 100%, (b) ABS/GTR-5% (c), ABS/GTR-10% (d), ABS/GTR-20%, (e) ABS/GTR-40%, (f) ABS/GTR-50%, (g) ABS/GTR-70%.

En la región de frecuencias bajas y altas temperaturas las relajaciones dieléctricas se deben principalmente a los procesos de conducción. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

resultar debido a la acumulación de carga en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial Maxwell-Wagner-Sillars. Los polímeros pueden presentar una cierta relajación MWS debido a las diferencias en la permitividad y la conductividad entre las fases vítrea y cristalina. Estos fenómenos también se pueden encontrar en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos. En este trabajo se analizan muestras de ABS y compuestos GTR/ABS con diferentes concentraciones. A medida que el ABS es parcialmente vítreo, a temperaturas superiores a 100°C, para los compuestos de inclusión de partículas de GTR en una matriz polimérica, el efecto MWS podría considerarse dentro de este rango de temperaturas. La relajación sigue apareciendo en las muestras de ABS, cuando se aumenta la temperatura a partir de los 106,2 °C, ya en la fase gomosa, si se aumentara la temperatura se entraría en la otra transición vítrea del ABS (125,5°C) y se observaría un aumento claro del pico de relajación MWS. Además, la adición y el aumento de GTR, mucho más conductor, no cambia las características del pico de relajación, aparte de reducir su intensidad y desplazarlo a frecuencias más altas, así pues, la relajación de la carga espacial debe ser considerada en el punto interfacial de (MWS).

5.6.2.6. DIAGRAMA DE ARGAND ABS

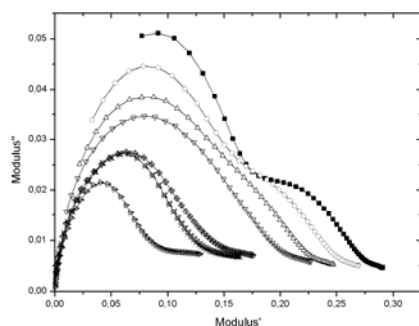


Figura 5.77. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con ABS+GTR a 120°C (a) : ■ ABS; ○ ABS+5%GTR; △ ABS+10%GTR; ▽ ABS+20%GTR; ◇ ABS+40%GTR; ⊠ ABS+50%GTR; ▹ ABS+70%GTR.

Para el diagrama de Argand no se observa una relajación de Coelho [13] (semicírculo completo), y se producen varios máximos en la gráfica $M''-M'$ que pueden corresponder a relajaciones dieléctricas. Aunque los electrodos se encuentran parcialmente bloqueados, no se experimenta ningún efecto macrodipolo (relajación dieléctrica de Coelho).

5.6.2.7. GRÁFICOS DE ARRENIUS ABS

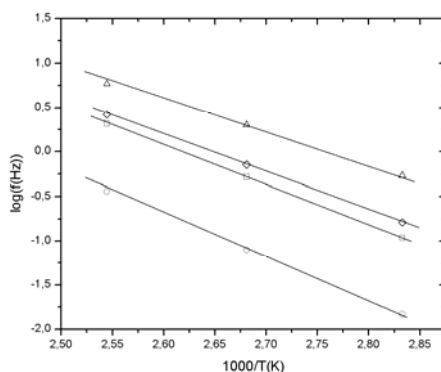


Figura 5.78: Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: □ ABS+20%GTR; ○ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; △ ABS+70%GTR;

Los parámetros obtenidos a partir de la recta de regresión lineal se muestran en la tabla 5.11.

% GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	0.95	1.71E-12
40	0.88	2.44E-12
50	0.83	7.69E-12
70	0.71	1.13E-10

Tabla 5.11.- La energía de activación y el tiempo característico de relajación MWS para las concentraciones GTR+ABS analizados.

Se observa una tendencia a disminuir la Energía de activación (E_a) y a aumentar el tiempo τ_0 para la relajación dieléctrica analizada. Coincide con el máximo pico de relajación MWS analizado en los gráficos tridimensionales M'' , Frecuencia y Temperatura.

5.6.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Se han medido las temperaturas de transición vítrea (T_g), que para el ABS se han detectado dos transiciones vítreas (106,2 °C y 125,5°C). En la tabla 5.12 se resumen los resultados obtenidos y la figura 5.79 muestra a modo de ejemplo el análisis calorimétrico para las formulaciones con partículas de <200 μm .

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

Tabla 5.12.- Parámetros calorimétricos de las mezclas de ABS y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μm (T_g , temperatura de de transición vítrea)

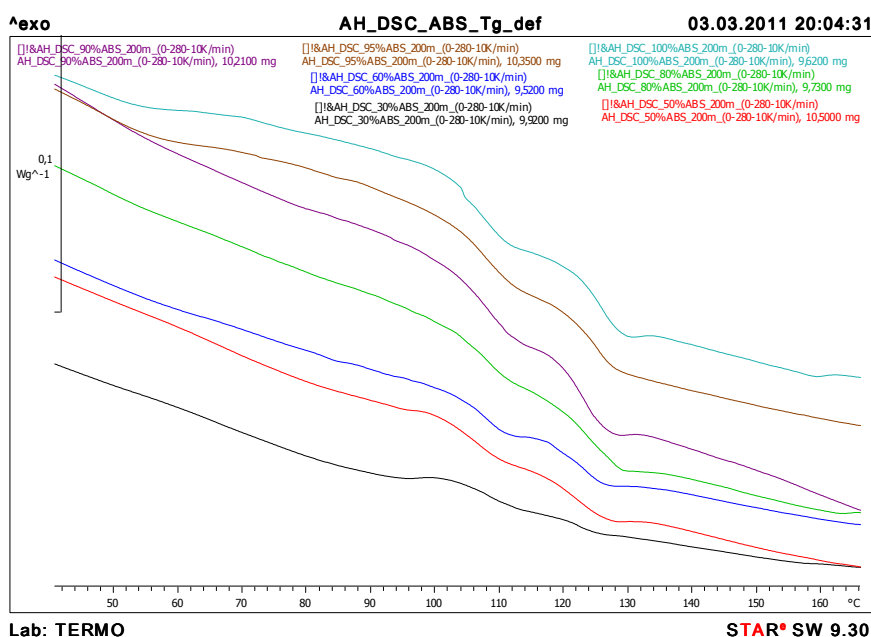


Figura 5.79. Transición vítrea de las mezclas de ABS y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 μm .

A continuación se analizan los resultados de las muestras con ABS. En principio no se ve ningún efecto del caucho en cuanto a propiedades térmicas de las mezclas. El material acrilonitrilo butadieno estireno, ABS, es amorfo, por lo que sólo se obtienen transiciones vítreas, experimentalmente el ABS tiene dos transiciones vítreas (TGS), debido a que es un copolímero. Así, se tienen las temperaturas de transición vítrea de los dos grupos que conforman el ABS; el acrilonitrilo (A): 125,5 °C y el butadieno estireno (BS): 106,2 °C.

Los análisis se han llevado a cabo con el análisis calorimétrico diferencial (DSC) y se han determinado dos temperaturas de transición de transición vítrea (Tg) para las composiciones donde se encuentran los copolímeros polibutadieno-acrilonitrilo (ABS), esta dos Tg para la matriz pura analizada de ABS se encuentran localizadas en 106,2 °C y en 125,5 °C. Se ha comprobado que los copolímeros que tienen más de 35% de acrilonitrilo presentan una única Tg, mientras que los copolímeros que presentan menos del 35% de acrilonitrilo poseen dos Tg principales. La presencia de dos fases se discute en términos de las condiciones de polimerización y estructura molecular en Lyle et al. [14]. La presencia de dos temperaturas de transición vítrea en cauchos de nitrilo no es inusual. Las dos temperaturas de transición vítrea se producen en todas las gomas comerciales acrilonitrilo butadieno-no reticulado de menos de 35% de acrilonitrilo. Se ha comprobado los cambios en la composición y temperaturas de transición vítrea para los diferentes compuestos de ABS. La presencia de dos Tg demuestran la presencia de dos fases incompatibles de los contenidos de ABS analizados, las fases son Butadieno-Estireno (106,2°C) y la Acrilonitrilo (125,5°C), también ha sido analizado por Jorgensen et al [15].

En principio todo sale similar a otros sistemas. Más allá de los datos y los gráficos la Tg puede condicionar las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales a altas temperaturas ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto se encuentra un poco lejos de la transición vítrea. En la tabla 5.12 puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo, la temperatura de transición vítrea, para el primer grupo (Acrilonitrilo), tiende a aumentar ligeramente hasta el 70% de GTR, y para el otro grupo (Butadieno Estireno) tiende a disminuir ligeramente, aunque no de forma lineal. Analizando los resultados puede observarse como las partículas no modifican significativamente los procesos térmicos del ABS en cuanto a la adición de GTR en una matriz de ABS. Los resultados de DSC permiten concluir que las partículas no ejercen una influencia significativa sobre la matriz en términos de estructura interna debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por lo tanto los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido de partículas no deben atribuirse a cambios en la matriz de ABS sino exclusivamente a cambios por la incorporación de partículas de GTR y en la interfase matriz/partícula.

5.6.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ABS+GTR

La figura 5.80, muestra los resultados obtenidos mediante el ensayo de las propiedades mecánicas de tracción-deformación. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de las partículas de GTR en la matriz del ABS [16].

La figura 5.80-a muestra el Módulo de Young del compuesto. Se observa que para concentraciones pequeñas en GTR (de hasta el 10%) disminuye de forma poco importante con respecto al ABS original, manteniendo valores similares, pasando de un valor de 2500 MPa a 2400 MPa para pequeños tamaños de partículas (<200 μ m). Un caso específico de estos aumentos, es observar como las partículas de mayores tamaños (>500 μ m) tienen un comportamiento, en algunos casos mejor a los otros dos tamaños de partícula analizados.

Este hecho puede ser debido a que las grandes partículas se integran mejor, en bajos porcentajes de GTR (5-10%), en un copolímero como el ABS, ya que su estructura interna deja espacios donde las grandes partículas pueden encajar mejor (>500 μ m) que las partículas de menores tamaños (200-500 μ m y <200 μ m), así pues, los resultados no dan lugar a dudas, en pequeñas concentraciones de GTR y para partículas pequeñas se da una mayor probabilidad de grietas, aparte de sufrir aglomeraciones de partículas en la fase de realización de las mezclas poliméricas.

Cuando el contenido del GTR sigue aumentando por encima del 10% en GTR, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos. Así, para concentraciones del 40% y 50% en GTR los valores son entre 2 y 3 veces inferiores a los del ABS puro para el tamaño de partícula $<200\mu\text{m}$.

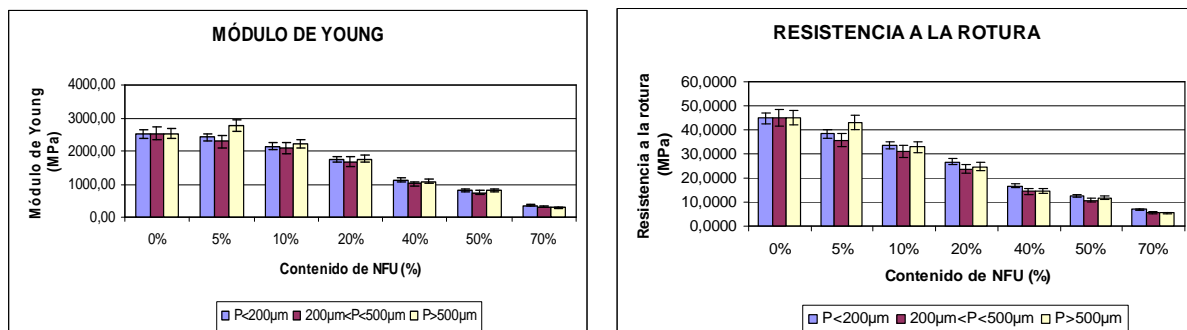


Figura 5.80. a) Módulo de Young (MPa), b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones de ABS/GTR y tamaños de partícula.

La figura 5.80-b, muestra la tensión a la tracción, la cual difiere de la rigidez, mostrando una disminución ya desde bajas concentraciones de GTR. Así, para concentraciones en GTR del 5-10%, las disminuciones ya son significativas (para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$), excepto para el caso de partículas mayores ($>500\mu\text{m}$) que en el 5% de concentración apenas repercuten en el resultado para ABS puro. En estos descensos repercute muy poco el tamaño de partícula. A partir del 40% en GTR, los valores caen de forma pronunciada sin importar el tamaño de la partícula ni la concentración del GTR en la matriz, dando valores entre 2 y 3 veces menores que el ABS original, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo.

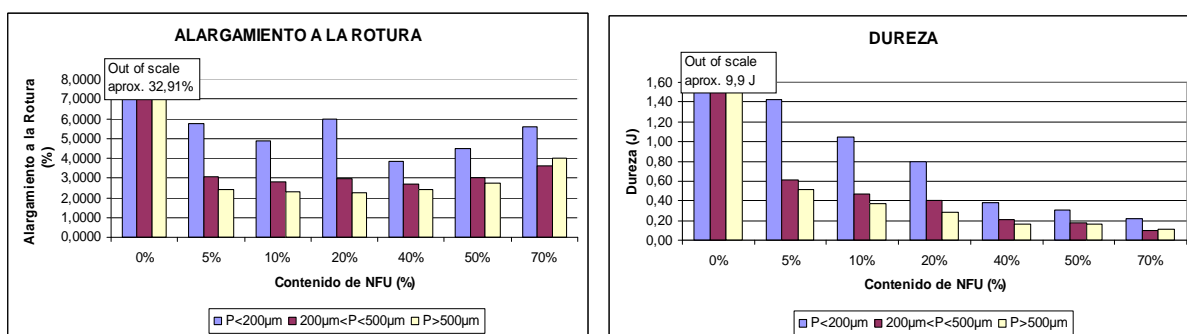


Figura 5.81. a) Elongación a la Rotura (%), b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de ABS/GTR y tamaños de partículas.

El refuerzo de partículas de neumáticos reutilizados (GTR) en todos los compuestos produce un empeoramiento de la elongación a la rotura (Fig. 5.81-a) y de la dureza (Fig. 5.81-b). Así, para tamaños de partículas $<200\mu\text{m}$ la elongación a la rotura de los compuestos del GTR muestran descensos de hasta el 85%, para las concentraciones del 5 al 70% en GTR prácticamente, muy estables para todas las concentraciones de GTR. A partir de una concentración de prácticamente el 5%, los valores son siempre peores al del ABS puro. Parece una ligera mejora de las propiedades de elongación con el aumento de la concentración de GTR, y el tamaño de partícula influye negativamente en los resultados tanto de dureza como de elongación.

Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son muy importantes en este caso, mostrándose importantes diferencias obteniendo mejores resultados para tamaños de partícula $<200\mu\text{m}$. La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con que el GTR tiene una menor elongación que el ABS, estos materiales se integran moderadamente bien, así la relación interfacial imperfecta entre los componentes hace que empeoren las propiedades de dureza y elongación. Comparativamente, el ABS es un material con buenas elongación y dureza (o energía a la rotura) de los analizados, así que va a ser difícil mejorar estas propiedades con la incorporación del GTR.

5.6.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías SEM muestran diferencias relativas en los resultados en función del tamaño de las partículas y de su concentración. Referente al tamaño de las partículas, para contenidos de GTR del 20-70%, cuando son de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido a su alta rugosidad específica y a la escasa magnitud de sus poros y grietas. Por el contrario, las partículas grandes provocan un aumento de las fallas y grietas en la matriz empeorándose la adhesión interfacial, excepto para concentraciones bajas de GTR (5-10%). La concentración de GTR también influye en la microestructura del compuesto empeorando en todos los casos su unión interfase, formando aglomerados que provocan en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

Mediante DSC se han observado como las partículas de GTR no influyen en el grado de cristalinidad del ABS, aunque si limitan ligeramente el aumento del grosor de las lamelas. A pesar de ello las diferencias observadas en la temperatura de fusión (grosor de la lamela) no son suficientemente significativas para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas, que deben atribuirse a cambios en las partículas y en la interfase matriz/partícula.

Los ensayos deformación-tracción muestran como, al añadir el GTR en la matriz hasta el 10% y especialmente para tamaños de partícula pequeños, aumenta ligeramente el módulo de Young del compuesto, a pesar de que las otras propiedades mecánicas disminuyen. Este comportamiento puede relacionarse con que para estas formulaciones la unión refuerzo-matriz es correcta por lo que ciertas propiedades mecánicas como la rigidez mejoran. Sin embargo, rebasada la concentración del 10% en GTR, y con todos los tamaños de partícula, todas las propiedades mecánicas disminuyen, siendo este descenso más significativo cuando se utilizan grandes tamaños de partícula.

La conductividad, así como la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con la concentración de GTR en los compuestos. Como ocurre en materias similares, la conductividad en corriente alterna presenta un comportamiento de dispersión lineal en todos los casos.

Sin embargo, mientras que la conductividad DC aumenta fuertemente con la temperatura, disminuye la conductividad en CA. Con respecto a la permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, se observa una disminución de la conductividad en las bajas frecuencias, mientras que la relajación del ABS puede ser detectada en las frecuencias altas y temperatura ambiente.

Trazando ϵ' y ϵ'' frente a la temperatura, se observa otro proceso dieléctrico. Comienza en el mismo punto de fusión del ABS y se relaciona con un fenómeno de conducción. Para llevar a cabo un análisis de la relajación conductora se explica mediante el formalismo del módulo eléctrico. El diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación ha dado lugar a un análisis Arrhenius. Al ajustar el modelo de Arrhenius para los mecanismos térmicos activados se obtiene el tiempo de relajación característico y la energía de activación en los regímenes térmicos para ABS y las concentraciones de GTR/ABS.

No hay una correlación clara entre el contenido de GTR y los parámetros de relajación, aunque la tendencia que se observa es que la energía de activación disminuye con la concentración en GTR, mientras que el tiempo de relajación aumenta con el contenido GTR. Del gráfico de Argand se puede observar que los electrodos casi se obstruyen en la muestra de ABS y se obstruyen en menor medida al aumentar el contenido en GTR. Por último, las características aislantes del ABS no desaparecen con la adición de GTR pero para altas concentraciones (sobre todo por encima del 20% GTR) se reducen drásticamente.

Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, y sin ningún tipo de pretratamiento previo con ácidos, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, esta alrededor del 10-15% de concentración del GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 20-25% en GTR, lo que permitiría que su uso fuera viable en diversos campos de la industria.

REFERENCIAS

- [1] Dierkes, W. K. In Recent Research Developments in Macromolecules; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost: Trivandrum, 2003; Vol. 7.
- [2] Danduran, J.; Lacabanne, C.; Boulet, J.P.; Dielectric relaxation phenomena in ABS terpolymer. Electrets, 1991. (ISE 7) Proceedings., 7th International Symposium on ., Page(s): 645 - 650 (1991).
- [3] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004).
- [4] Dandurand, J.; Lacabanne, C.; Boulet, J.P.; Depolarization phenomena in acrylate-butadiene-styrene terpolymer. Properties and Applications of Dielectric Materials, 1991., Proceedings of the 3rd International Conference on. Page(s): 1087 - 1089 vol.2 (1991)
- [5] Dandurand, J.; Lacabanne, C.; Martinez, J.J.; Boulet, J.P.; Dielectric phenomena in acrylate-butadiene-styrene terpolymer. Dielectric Materials, Measurements and Applications, 1992., Sixth International Conference on Page(s): 123 - 126 (1992)
- [6] León C., Lucía M.L., Santamaría J. Physics Review B, 55(2) 882 (1997)
- [7] Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998).
- [8] Psarras, G.C.; Gatos, K.G.; Karahaliou1, P.K.; Georga, S.N.; Krontiras, C.A.; Karger-Kocsis, J.; Relaxation phenomena in rubber/layered silicate Nanocomposites, eXPRESS Polymer Letters 1(12) 837–845 (2007).
- [9] Yu, S.; Hing, P.; Hu, X.; J. Appl. Phys. 88, 398 (2000).
- [10] Matsuoka, S.; Aloisio, C. J.; Bair, H. E.; Interpretation of shift of relaxation time with deformation in glassy polymers in terms of excess enthalpy. Journal of Applied Physics Volume: 44 , Page(s): 4265 – 4268 (1973) ,
- [11] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. Journal of Applied Physics, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [12] Macedo, P.B.; Moynihan, C.T.; Bose, R.; Phys. Chem. Glasses 13, 171 (1972).
- [13] Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
- [14] Lyle A. Chandler, Edward A. Collins. Multiple glass transitions in butadiene-acrylonitrile copolymers. Journal of Applied Polymer Science. Volume 13, pages 1585–1593, (1969)
- [15] Jorgensen A. H., Chandler L. A., and Collins E. A.. Multiple Glass Transitions in Butadiene—Acrylonitrile Copolymers. Formation of Incompatible Phases during Copolymerization. Rubber Chem. Technol. Vol. 46, (16 pages), 1087 (1973)
- [16] Orrit J., Mujal R., Nogues F., Colom X.; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009

5.7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS PS+GTR

5.7.1. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA PS + GTR

Microscopía electrónica de barrido

Se muestran algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas PS/GTR del ensayo Deformación-Tracción [1-2] en la figura 5.82. Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión al realizarse la mezcla con el PS, por lo que se observan en las microfotografías, partículas de GTR dispersas en el medio homogéneo (matriz del PS), mientras que el PS alcanza su temperatura de fusión, siendo su dispersión correcta. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

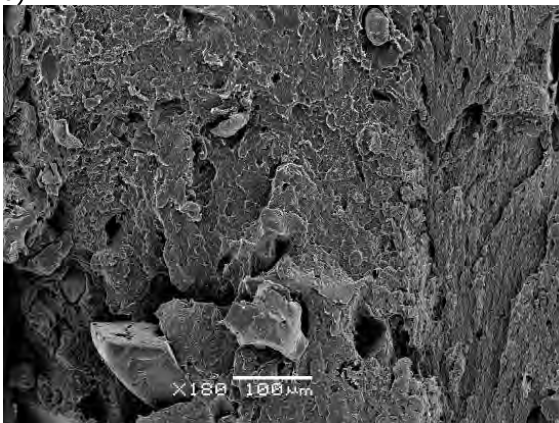
La figura 5.82-a, muestra el compuesto con baja concentración de GTR (10%) y partículas con tamaños inferiores a 200µm. Se observa que la partícula del refuerzo está integrada y recubierta prácticamente por la matriz, mostrando una buena adhesión interfacial. En el contorno de la partícula no aparecen huecos, y fragmentos de PS se dispersan sobre toda la superficie de la partícula adhiriéndose a ella.

La figura 5.82-d, muestra por el contrario, un compuesto con altas concentraciones de refuerzo (70%) y con el mismo tamaño de partícula, lo que provoca un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje de PS no es suficiente para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de considerable tamaño.

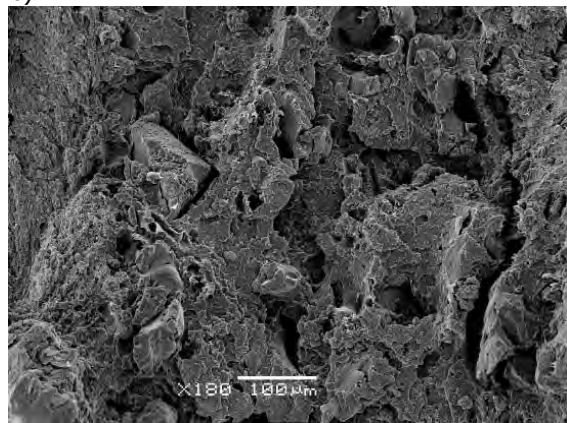
Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se ha producido a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño.

Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz, aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes. Con el 20% en GTR (Fig. 5.82-b) la cohesión interfacial es, todavía, aceptable, mientras que con porcentajes del 40% en GTR (Fig. 5.82-c) las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas que posteriormente se analizarán.

a)



b)



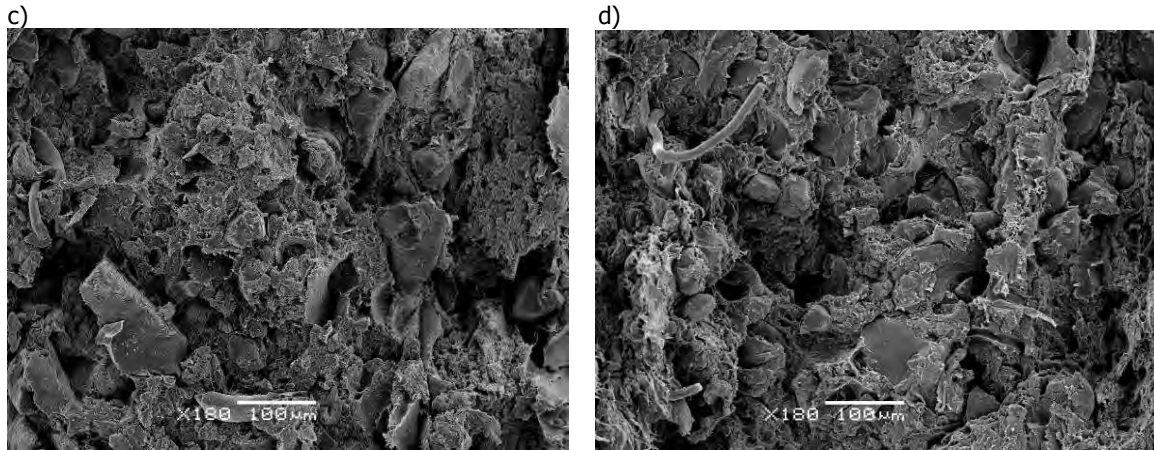


Figura 5.82.- Microfotografías SEM del PS-GTR, para algunas concentraciones de partículas de GTR en el polímero: a) PS/GTR-10%; b) PS/GTR-20%; c) PS/GTR-40%; d) PS/GTR-70%

5.7.2. ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS PS + GTR

Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con las partículas de tamaños inferiores a 200µm.

5.7.2.1. CONDUCTIVIDAD

La figura 5.83 muestra la conductividad real que resulta de la mezcla del PS con GTR a temperaturas de 30°C hasta 120°C. Como es habitual en los materiales poliméricos desordenados [3], la conductividad se adapta al siguiente modelo lineal:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.16)}$$

Donde σ_0 es la conductividad por corriente directa (DC), $\omega=2\pi f$, donde f es la frecuencia, mientras que A y n (que tienen valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y las propiedades del material. Esta ecuación implica que en la zona correspondiente a las frecuencias altas, la dependencia de la conductividad con la frecuencia es lineal. Por otra parte, en las frecuencias bajas el término DC es dominante y la conductividad no depende de la frecuencia. La conductividad (σ) aumenta con la temperatura al pasar de 30 °C hasta 120 °C y la frecuencia (ω_c), y se desplaza a valores más altos. Esto también explica por qué la conductividad a bajas frecuencias es entre 1 y 1,5 veces mayor cuando se mide a 120 °C con respecto a los 30 °C, respectivamente, los valores medidos de los compuestos PS+GTR.

Los diagramas de conductividad también muestran que en los compuestos, la conductividad aumenta con el contenido en GTR. La razón es que el negro de humo dentro de las partículas de GTR es mucho más conductivo que el PS. Sin embargo, el aumento de la conductividad DC no excede de los 10^{-11} S/cm a bajas frecuencias (<100 Hz), manteniendo buenas propiedades como materiales aislantes eléctricos.

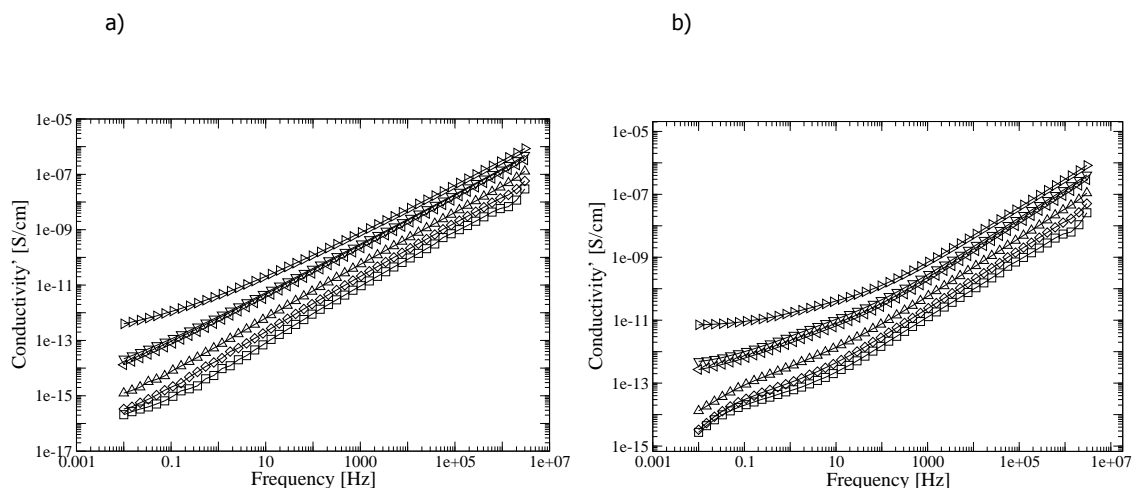


Figura 5.83.- Conductividad σ para mezclas PS/GTR a temperaturas 30 °C (a) a 120 °C (b), en función de la frecuencia: \circ PS; \square PS+5%GTR; \diamond PS+10%GTR; \triangle PS+20%GTR; \triangleleft PS+40%GTR; ∇ PS+50%GTR; \triangleright PS+70%GTR.

5.7.2.2. RESISTIVIDAD

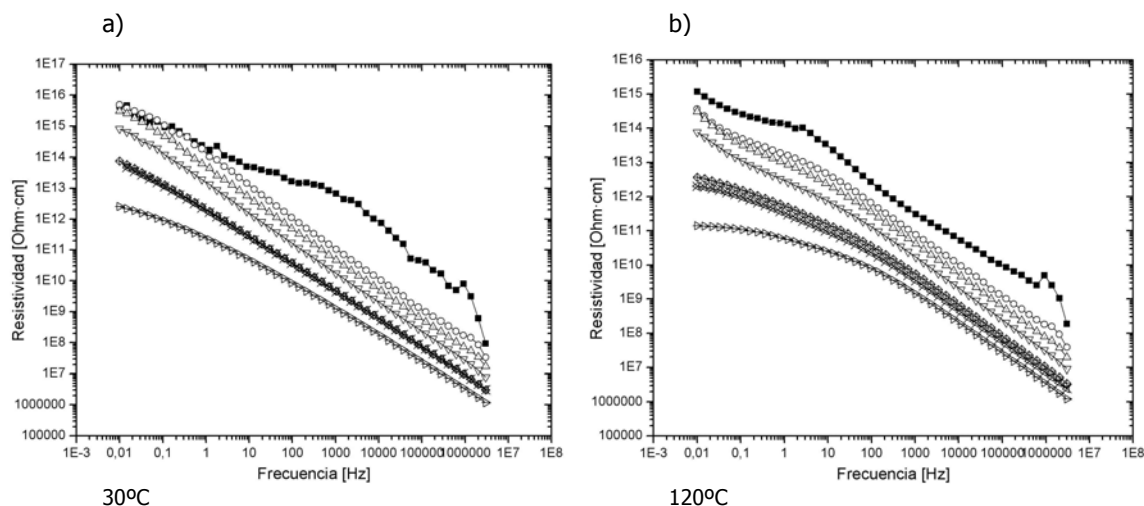


Figura 5.84. Resistividad ρ para PS/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia:

\blacksquare PS; \circ PS+5%GTR; \triangle PS+10%GTR; ∇ PS+20%GTR; \diamond PS+40%GTR; \otimes PS+50%GTR; \triangleright PS+70%GTR.

Para porcentajes nulos (%) de GTR y a 30°C las muestras de PS puro son las más resistivas de las muestras analizadas [4]. Con el aumento de GTR disminuye hasta tres órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en los diferentes % de GTR analizados. Se observa que con el aumento de la frecuencia desciende dramáticamente el comportamiento resistivo, descendiendo hasta 6 órdenes de magnitud la resistividad.

Para el caso de muestras de PS más GTR a 120 °C, así, para contenidos (10-70%) de GTR y a 120°C las muestras de PS se comportan como buenos aislantes (10^{11} Ohm·cm) a valores de bajas frecuencias (0,01-1 Hz). Para el PS a 120 °C, la evolución a mayor porcentaje de GTR es de 4 órdenes de magnitud, por lo tanto, la adición de GTR ha afectado de forma importante el comportamiento resistivo del PS analizado. El PS se comporta como buen aislante eléctrico a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante. En general, con bajas concentraciones de GTR (5-20%) no hay cambios significativamente importantes de la resistividad.

5.7.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La figura 5.85 muestra los valores de permitividad real (ϵ') y de permitividad imaginaria o factor de pérdidas (ϵ'') a 30 °C. Se puede observar que tanto la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con el aumento de contenido de GTR. Este aumento es especialmente importante para las concentraciones de GTR igual o superior al 40%. Por otra parte, se observa una disminución de la permitividad real cuando aumenta la frecuencia debido a la dispersión dieléctrica [5]. También se observa una disminución en el factor de pérdidas en las bajas frecuencias, ya que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia.

Teniendo en cuenta la temperatura y la frecuencia con que ocurre este fenómeno, puede ser fácilmente identificado con la relajación α del PS. También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material con la temperatura. La figura 5.86 muestra la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas a la frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30 °C y 120 °C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración de GTR, aunque de una forma poco significativa.

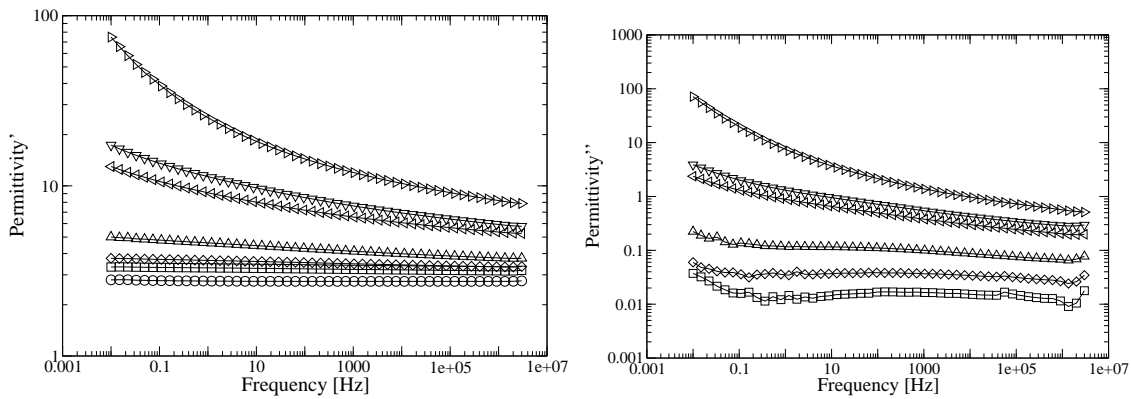


Figura 5.85.- Permitividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de PS/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: \circ PS; \square PS+5%GTR; \diamond PS+10%GTR; \triangle PS+20%GTR; \triangleleft PS+40%GTR; ∇ PS+50%GTR; \triangleright PS+70%GTR.

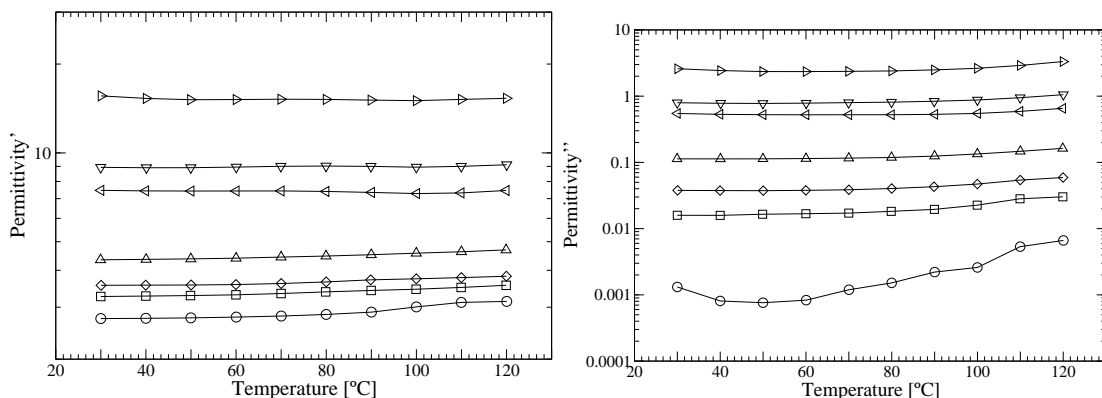


Figura 5.86.- Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas PS/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: \circ PS; \square PS+5%GTR; \diamond PS+10%GTR; \triangle PS+20%GTR; \triangleleft PS+40%GTR; ∇ PS+50%GTR; \triangleright PS+70%GTR.

Para todas las concentraciones, la permitividad experimenta una transición entre dos regímenes estables. Dicha transición se inicia a 80 °C, tiene su punto de inflexión entre 90 y 100°C y termina a

110°C. Por otra parte, las pérdidas dieléctricas varían desde el mínimo a 50°C y comienza a aumentar con la temperatura como se confirma con la figura 5.87 (Tg δ), se puede concluir que a altas temperaturas se observa el efecto de los procesos de conducción en ε".

5.7.2.4. TANGENTE DE DELTA

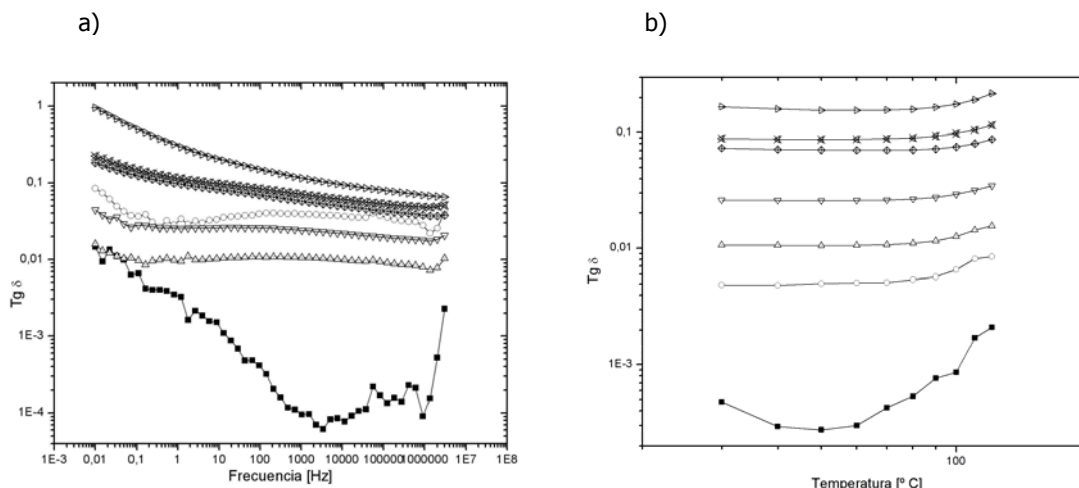


Figura 5.87. Tangente de delta (Tg δ) para PS/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la temperatura y frecuencia respectivamente: ■ PS; ○ PS+5%GTR; △ PS+10%GTR; ▽ PS+20%GTR; ◇ PS+40%GTR; ⊠ PS+50%GTR; ▷ PS+70%GTR.

Los resultados de las Tg de δ para el caso del polímero PS+GTR, se observa que la tendencia con el aumento de la frecuencia es a disminuir la Tg de δ, en el rango de las bajas frecuencias. Sin aditivos de GTR la Tg de δ presenta valores de 10⁻² para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la Tg de δ en este caso, ya que aumenta hasta dos órdenes de magnitud la Tg de δ. Para la máxima proporción de GTR del 70% esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observan valores cercanos a la unidad. La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia a bajas frecuencias y a mantenerse con pocas variaciones en las altas frecuencias en todos los compuestos de PS con GTR.

Las Tg de δ analizadas para el caso de PS + GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C). El compuesto con mayor Tg de δ es para el 70% de GTR. La adición de GTR a una matriz de PS aumenta la Tg de δ en este caso, es decir, y también experimenta una tendencia ascendente para temperaturas ascendentes (30°C-120°C), pero el aumento es poco significativo de la Tg de δ para elevadas temperaturas (120°C), no llegando a un orden de magnitud. La Tg de delta experimenta un ligero aumento de la tendencia a partir de los 80-90°C. Así pues, la tendencia general es a aumentar el valor de la Tg de δ con aumentos de la temperatura. En este ensayo se ha comprobado que la adición de GTR ha afectado a la Tg de delta, aumentando hasta un orden de magnitud del PS puro al PS+20%GTR, a 30°C, se observa la tendencia a aumentar la Tg de δ con la T^a, da a indicar la existencia de una relajación MWS, que se comprobará de forma más específica en el análisis tridimensional del Módulo eléctrico.

5.7.2.5. MÓDULO ELÉCTRICO

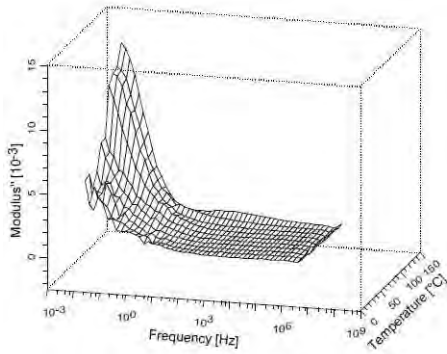
Los procesos conductivos enmascaran a altas temperaturas y a bajas frecuencias a los fenómenos de relajación dieléctrica, hay algunas formas de eliminar esta contribución. Una forma de lograr este objetivo es mediante el formalismo denominado módulo eléctrico [6-11]:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad \text{(Ecuación 5.17)}$$

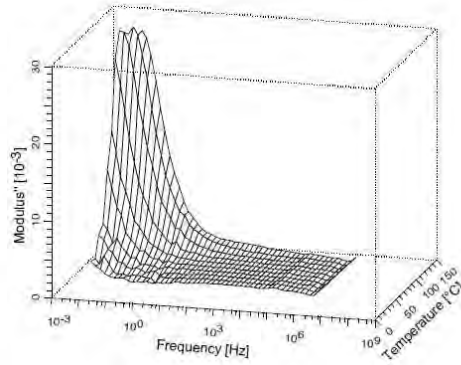
En la figura 5.88 muestra el comportamiento del módulo imaginario con la temperatura y la frecuencia

del PS y muestras compuestas de 0, 5, 10, 20, 40, 50 y 70% de concentración de GTR. En todos los casos se observa una relajación única. De hecho, la relajación se puede dividir en dos, por encima y por debajo de 100°C, su comportamiento cambia en este punto. Este fenómeno puede estar relacionado con el inicio de la fase vítrea a esta temperatura.

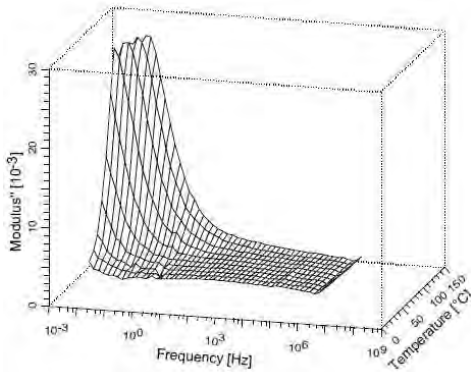
a) PS



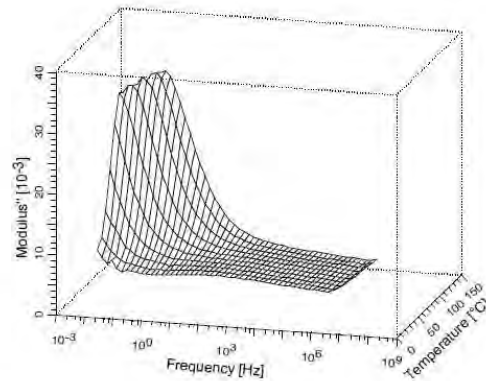
b) PS+5%GTR



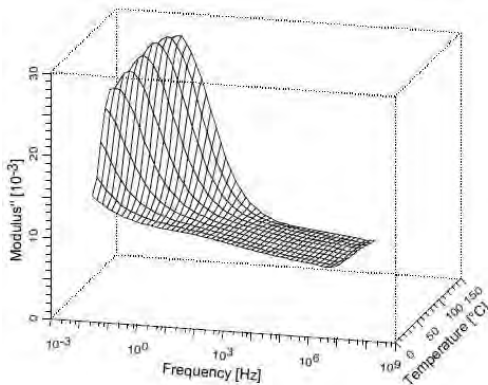
c) PS+10%GTR



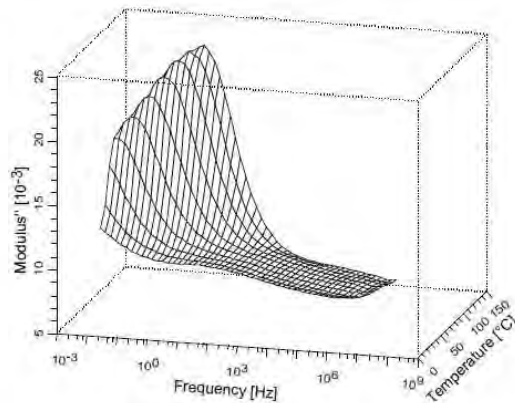
d) PS+20%GTR



e) PS +40% GTR



g) PS +50% GTR



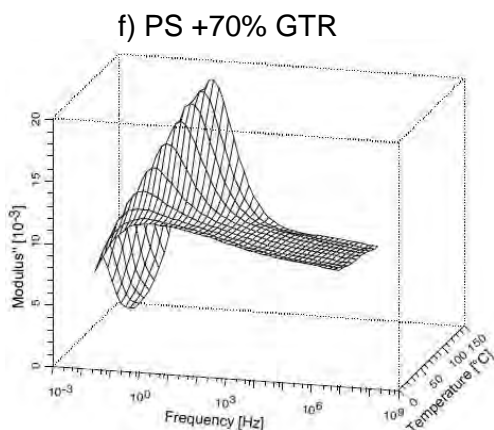


Figura 5.88.- Diagramas en 3 dimensiones del componente imaginario del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y frecuencia por PS (a), PS 100%, (b) PS/GTR-5% (c), PS/GTR-10% (d), PS/GTR-20%, (e) PS/GTR-40%, (f) PS/GTR-50%, (g) PS/GTR-70%.

En la región de frecuencias bajas y altas temperaturas las relajaciones dieléctricas se deben principalmente a los procesos de conducción. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden resultar debido a la acumulación de carga en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial Maxwell-Wagner-Sillar. Estos fenómenos de relajación dieléctrica a baja frecuencia y alta temperatura, también se pueden encontrar en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos.

En este trabajo se analizan muestras de PS y compuestos GTR/PS con diferentes concentraciones. A medida que el PS es parcialmente vítreo, (a temperaturas inferiores a 100°C) y los compuestos de inclusión de partículas de GTR en una matriz polimérica de PS aumentan, el efecto MWS podría considerarse al menos dentro de este rango de temperaturas. Además, la adición y el aumento de GTR mucho más conductor no cambia de forma significativa las características del pico de relajación, aparte de desplazarlo a frecuencias más altas debido al aumento de ϵ' y σ , respectivamente.

5.7.2.5. DIAGRAMA DE ARGAND PS

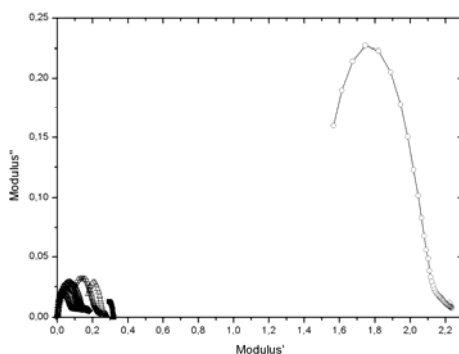


Figura 5.89. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con PS+GTR a 120°C (a) : ■ PS; ○ PS+5%GTR; △ PS+10%GTR; ▽ PS+20%GTR; ◇ PS+40%GTR; ✕ PS+50%GTR; ▷ PS+70%GTR.

Para el diagrama de Argand no se observa una relajación de Coelho [12] (semicírculo completo). Aunque los electrodos se encuentran parcialmente bloqueados, no se experimenta ningún efecto macrodipolo (relajación dieléctrica de Coelho).

5.7.2.6. GRÁFICO ARRENIUS PS

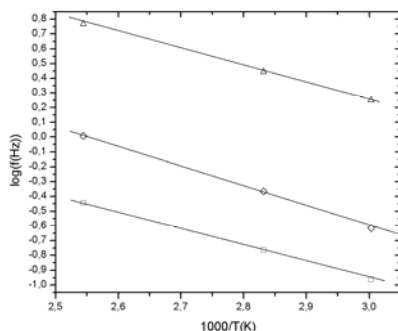


Figura 5.90.- Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: \square PS+40%GTR; \circ PS+50%GTR; \triangle PS+70%GTR;

Los parámetros obtenidos a partir de la recta de regresión lineal se muestran en la tabla 5.13.

% GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
40	0.23	3.65E-3
50	0.27	3.49E-4
70	0.22	2.25E-4

Tabla 5.13.- La energía de activación y el tiempo característico de relajación MWS para las concentraciones de PS+GTR analizadas.

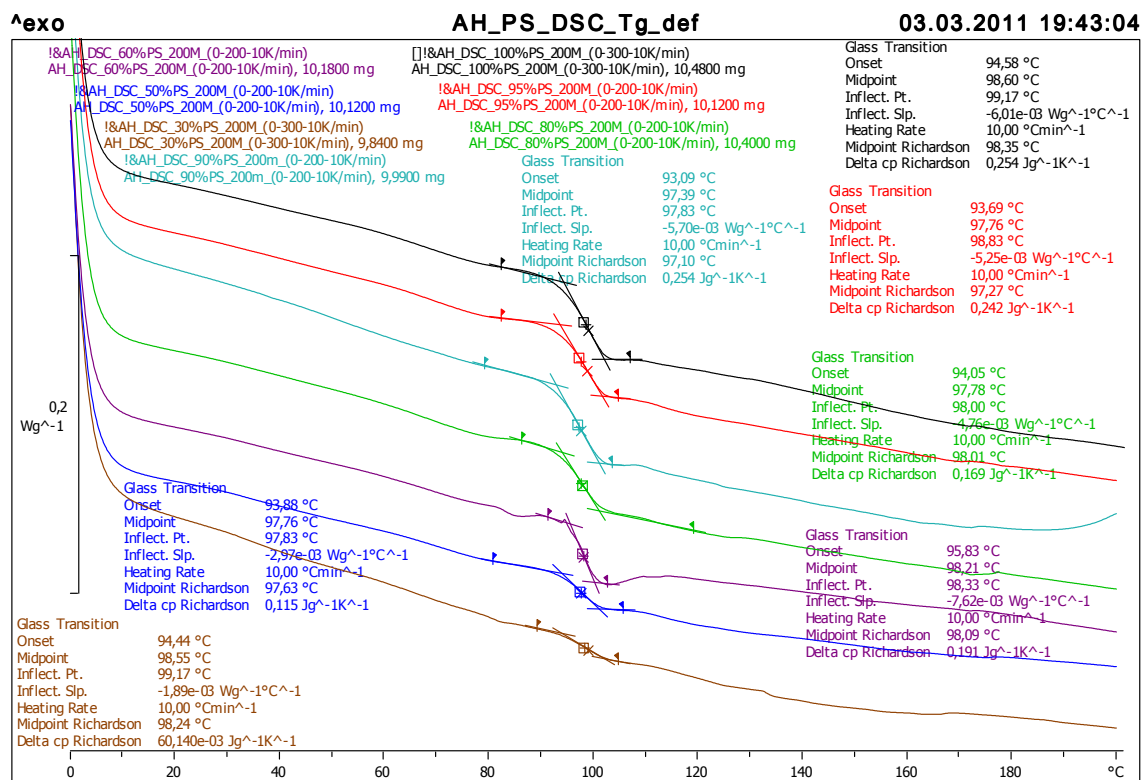
Se dan unas energías de activación (E_a) muy elevadas, y muy poca variación en función del contenido en GTR, esto es coherente con la poca variación de la relajación dieléctrica estudiada en las diferentes muestras, ya que no se observan grandes cambios en el pico de relajación. También se observan pocos cambios en el τ_0 en función del % de GTR.

5.7.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz al añadir un segundo componente como refuerzo. Se han medido las temperaturas de transición vítrea del polímero amorfo PS. En la tabla 5.14. se resumen los resultados obtenidos y la figura 5.91 muestra el termograma resultante del análisis calorimétrico para las formulaciones con partículas de diámetro $<200 \mu\text{m}$.

Formulación (% PS)	T_g (°C)
100	97.7
95	97.3
90	97.1
80	98.0
60	98.1
50	97.6
30	98.2

Tabla 5.14: Parámetros calorimétricos de las mezclas de PS y partículas de GTR para tamaños de partículas $<200 \mu\text{m}$ (T_g temperatura de transición vítrea)



Lab: TERMO

STAR® SW 9.30

Figura 5.91. Transición vítrea de las mezclas de PS y partículas de GTR para tamaños de partículas <200 µm.

A continuación se analizan los resultados de las muestras con PS. En principio no se ve ningún efecto del caucho en cuanto a propiedades térmicas. El material polimérico poliestireno, PS, es amorfo, por lo que sólo se localiza una transición vítrea, experimentalmente el PS tiene una transición vítrea (TGS) a 97,7°C

En principio todo sale similar a otros sistemas. La Tg puede condicionar las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales a altas temperaturas ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto se encuentra un poco lejos de la transición vítrea. En la tabla 5.14 puede observarse como, al aumentar la cantidad de refuerzo, la temperatura de transición vítrea para el PS tiende a aumentar ligeramente hasta el 70% de GTR, aunque no de forma lineal. Analizando los resultados puede observarse como las partículas no modifican significativamente los procesos térmicos del PS en cuanto a la adición de GTR en una matriz de PS.

Los resultados de DSC permiten concluir que las partículas no ejercen una influencia significativa sobre la matriz en términos de estructura interna debida a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo de GTR. Por lo tanto los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido de partículas no deben atribuirse a cambios en la matriz de PS sino únicamente a cambios en las partículas incorporadas y en la interfase matriz/partícula.

5.7.4. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS PS+GTR

Las figuras 5.92 y 5.93, muestran los resultados obtenidos mediante el ensayo de las propiedades mecánicas de deformación-tracción. Estas propiedades se analizaron para diferentes concentraciones y tamaños de las partículas de GTR en la matriz del PS [13].

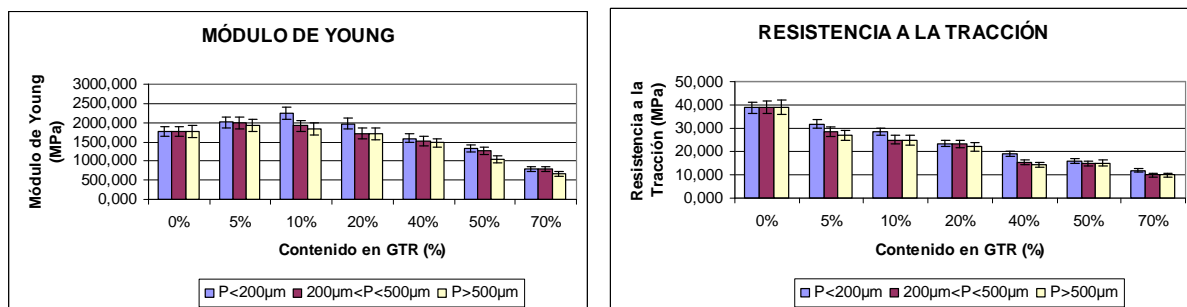


Figura 5.92. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones de PS/GTR y tamaños de partícula.

La figura 5.92-a muestra el Módulo de Young del compuesto. Se observa que la rigidez para concentraciones pequeñas en GTR (de hasta el 10%) aumenta significativamente con respecto al PS original, pasando de un valor de 1750 MPa a 2200 MPa para pequeños tamaños de partículas ($< 200 \mu\text{m}$). Estos aumentos, también se observan, aunque en menor cuantía, con los restantes tamaños de partícula, pasando el módulo de Young de los 1750 MPa originales a unos valores de 2000 MPa y 1800 MPa para la misma concentración en GTR y tamaños de partícula de 200-500 μm y $> 500 \mu\text{m}$, respectivamente.

La figura 5.92-b, muestra la tensión a la tracción, la cual difiere de la rigidez, mostrando una disminución ya desde bajas concentraciones de GTR. Así, para concentraciones en GTR del 5-10%, las disminuciones ya son significativas (un 31% y un 48% respectivamente para tamaños de partículas $< 200 \mu\text{m}$), mientras que a partir de concentraciones mayores del 20% de GTR los valores caen de forma pronunciada, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo y el tamaño de la partícula. Para concentraciones de GTR del 20%, la resistencia a la tracción, disminuye más del 40% para partículas de todos los tamaños. Para concentraciones mayores (50% en GTR), los valores se estabilizan, no importando en esta ocasión, el tamaño de las partículas, con valores unas 2-3 veces inferiores a los del PS puro.

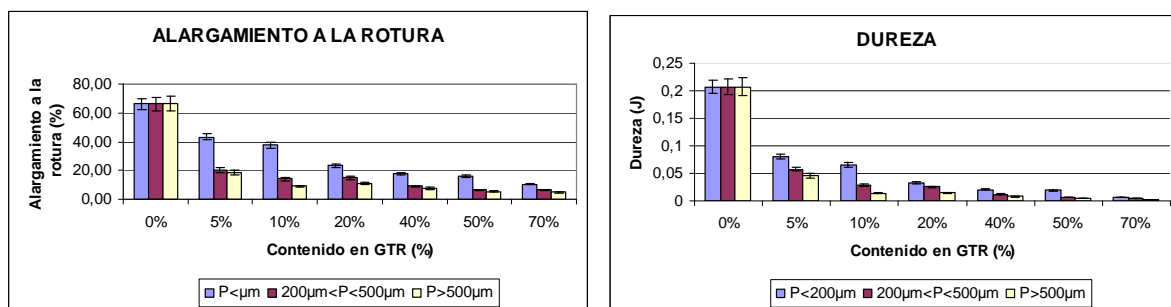


Figura 5.93. a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de PS/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 5.93-a) y de la dureza (Fig. 5.93-b). Así, para tamaños de partículas $< 200 \mu\text{m}$ la elongación a la rotura de los compuestos del GTR [14] muestran disminuciones del 28%, 30% y 58% para las concentraciones del 5%, 10% y 20% en GTR respectivamente. Para la dureza, estas disminuciones son aún mayores, siendo ya menos de la mitad del PS puro con concentraciones del 5%, y disminuyendo aún más este valor a 4 veces a partir de concentraciones superiores al 20%. Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas pueden ser importantes en este caso, mostrando diferencias en valores de dureza de 3 veces inferiores para tamaños de partícula $> 500 \mu\text{m}$ respecto de la partícula $< 200 \mu\text{m}$, para concentraciones en GTR del 10%. En general no hay grandes diferencias en los tamaños de partícula $> 500 \mu\text{m}$ y de 200 μm -500 μm . La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. La reducción de la capacidad de deformación de la goma

influye en la disminución del alargamiento y, posteriormente, en la disminución de la dureza.

5.7.5. CONCLUSIONES

Las microfotografías realizadas con microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran diferencias relativas en los resultados en función del tamaño de las partículas y de su concentración. Referente al tamaño de las partículas, cuando son de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido a su alta rugosidad específica y a la escasa magnitud de sus poros y grietas. Por el contrario, las partículas grandes provocan un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. La concentración de GTR influye en la microestructura del compuesto empeorando en todos los casos su unión interfase, formando aglomerados que provocan en su contorno grietas y poros de considerable tamaño, que afectan a las propiedades mecánicas finales del compuesto.

Mediante ensayo de calorimetría diferencial (DSC) se han observado como las partículas de GTR no influyen en la estructura interna del PS. A pesar de ello las diferencias observadas en la temperatura de transición vítrea no son suficientemente significativas para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas, que deben atribuirse a cambios estructurales por la adición de partículas de GTR y en la interfase matriz/partícula.

Los ensayos deformación-tracción muestran como, al añadir el GTR en la matriz hasta el 10% y especialmente para tamaños de partícula pequeños, aumenta el módulo de Young del compuesto, a pesar de que las otras propiedades mecánicas disminuyen. Este comportamiento puede relacionarse con que para estas formulaciones la unión refuerzo-matriz es correcta por lo que ciertas propiedades mecánicas como la rigidez mejoran. Sin embargo, rebasada la concentración del 10% en GTR, y con todos los tamaños de partícula, todas las propiedades mecánicas disminuyen, siendo este descenso más significativo cuando se utilizan grandes tamaños de partícula. Para las propiedades de alargamiento a la rotura y energía a la rotura, experimentan caídas importantes a partir de la adición del 5% de GTR

La conductividad, así como la permitividad y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan con la concentración de GTR en los compuestos. Como ocurre en materiales similares, la conductividad en corriente alterna presenta un comportamiento de dispersión lineal en todos los casos. La conductividad aumenta con la temperatura. Con respecto a la permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, se observa una disminución de la ϵ' y ϵ'' en con el aumento de la frecuencia, mientras que la relajación MWS del PS puede ser detectada en las frecuencias bajas y temperaturas altas.

Trazando ϵ' y ϵ'' frente a la temperatura, se observa otro proceso dieléctrico. Para llevar a cabo un análisis de la relajación conductora se explica mediante el formalismo del módulo eléctrico. Al ajustar el modelo de Arrhenius para los mecanismos térmicamente activados se obtiene el tiempo de relajación característico y la energía de activación en los regímenes térmicos para el PS y las concentraciones de GTR/PS.

La energía de activación no depende de la concentración GTR, mientras que el tiempo de relajación disminuye con el contenido GTR. Del gráfico de Argand se puede observar que los electrodos no se obstruyen en la muestra de PS ni con adición de GTR. Los resultados no concuerdan con la relajación de la carga espacial descrita por el modelo de Coelho [12]. Por último, las características aislantes del PS no desaparecen con la adición de GTR pero para altas concentraciones (sobre todo por encima del 40% GTR) se reducen drásticamente. Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de cauchos reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, esta alrededor del 5-20% de concentración del GTR.

REFERENCIAS

- [1] Dierkes, W. K. In Recent Research Developments in Macromolecules; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost: Trivandrum, 2003; Vol. 7.
- [2] Prime, D. Paul, S. Josephs-Franks, P. Electrical properties of nanometre thin film polystyrene for organic electronic applications. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on Vol. 15 ,On page(s): 905. (2008)
- [3] León C., Lucía M.L., Santamaría J. Physics Review B, 55(2) 882 (1997)
- [4] Zhao, G. ter Mors, M. Wenckebach, W.T. Planken, P.C.M. THz near-invisible materials: the dielectric properties of polystyrene foam. Lasers and Electro-Optics, On page(s): 237 vol.1 Date of Current Version: 15 abril 2003
- [5] Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004).
- [6] Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science 33 2027 (1998).
- [7] Psarras, G.C.; Gatos, K.G.; Karahaliou1, P.K.; Georga, S.N.; Krontiras, C.A.; Karger-Kocsis, J.; Relaxation phenomena in rubber/layered silicate Nanocomposites, eXPRESS Polymer Letters 1(12) 837–845 (2007).
- [8] Takeda, Shinichi Dielectric properties of polystyrene thin films formed by rf electrodeless excitation. Journal of Applied Physics Volume: 47, Issue: 12 On page(s): 5480 (1976)
- [9] Molak, A.; Paluch, M.; Pawlus, S.; Klimontko, J; Ujma, Z. and Gruszka I.; "Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting (Na_{0.75}Bi_{0.25}) (Mn_{0.25}Nb_{0.75}) O₃ ceramics" J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 1450–1460 (2005).
- [10] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Díaz-Calleja, R.; Sanchís, M.J.; Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. Journal of Applied Physics, 88 (8) 4807-4812 (2000).
- [11] Macedo, P.B.; Moynihan, C.T.; Bose, R.; Phys. Chem. Glasses 13, 171 (1972).
- [12] Coelho, R.; Rev. Phys. Appl. 18, 137 (1983).
- [13] Ma, Gui-Qiu; Yuan, Xu-Bo; Han, Yun-Ping; Cui, Li-Li; Sheng, Jing. Light-scattering study of the morphology, structure, and mechanical properties of high impact polystyrene alloys with poly(cis-butadiene) rubber. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. Vol: 27, page(s): 1454 Date of Current Version: 24 junio 2009
- [14] J. Orrit, R. Mujal, F. Noguez, X. Colom; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory. Vol: 66, Nu: 541. Pag: 278-286. 2009

5.8. MEZCLAS POLIMÉRICAS FALLIDAS.

A continuación se adjuntan los tres materiales de los que no se ha podido realizar la experimentación como en los anteriores materiales, estos han sido: LLDPE, EPDM y PET, los motivos por los que no se han podido desarrollar los ensayos, han sido diversos y se explican a continuación:

El polietileno de baja densidad (LLDPE) es un polímero con cadenas largas, altamente ramificado, ligadas y más dispersas. En el estudio de comportamiento mecánico de este material no se puede seguir estirando según la velocidad de la norma ASTM de (20mm/min.), este material ha soportado sin romperse hasta el tope de la máquina de tracción utilizada. Es un polímero más blando y flexible que el HDPE, así, por esta imposibilidad de analizar el material en el ensayo de tracción-deformación se desestimó la experimentación de dicho material debido a que no se podría comparar completamente con el resto de materiales de los que si se pudieron completar todos los ensayos y pruebas.

El caucho de etileno propileno dieno o EPDM es un polímero elastómero que tiene buena resistencia a la abrasión y al desgaste. La composición de este material contiene entre un 45% y un 75% de etileno, siendo, en general, más resistente cuanto mayor sea este porcentaje. Es muy fácil de procesar, fabricándose, con suma agilidad, piezas por extrusión, moldeo, sin embargo en su procesamiento (Mezcladora Brabender) ha sido complicado por su comportamiento ante la temperatura, el material se pone sólido directamente al abrir los rodillos de la máquina, y resulta muy difícil sacarlo y seguir los procesos de fabricación de las probetas, lo mismo pasa después de proceso de enfriamiento al sacarlo de la prensa de platos calientes (Collin).

El tereftalato de polietileno (PET) es un polímero termoplástico lineal, con un alto grado de cristalinidad. Como todos los termoplásticos puede ser procesado mediante extrusión, inyección, moldeo, este material tiene una temperatura de fusión muy alta lo que significa que al procesarlo se quema el GTR al llegar a la temperatura por encima de la de fusión del PET, esto produce un humo tóxico, por eso se recomienda trabajarlo por extrusión o inyección.

5.8.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MEZCLAS LLDPE+GTR

Para este material no se han podido realizar microfotografías SEM, debido a que el gran alargamiento que experimenta este polímero no permite hacer un ensayo tracción-deformación con las mismas características que el resto. Así pues no se ha podido realizar la rotura de probetas para este ensayo y por lo tanto tampoco se ha podido realizar la microscopía electrónica para este material.

5.8.2. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DEL LLDPE+GTR

El análisis dieléctrico se realizó sólo con las partículas con tamaño menor de 200µm.

5.8.2.1. CONDUCTIVIDAD

La figura 5.94 muestra los resultados de la conductividad real de los diferentes compuestos LLDPE / GTR a 30 ° C y 120 ° C. Las mediciones de conductividad LLDPE+GTR en la zona correspondiente a las altas frecuencias se observa la dependencia de la conductividad de la frecuencia como algo lineal. Esto se ajusta a una ecuación de dispersión sublineal mediante el modelo de conductividad (Ec. 5.18), como es habitual en polietileno y materiales similares:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad \text{(Ecuación 5.18)}$$

Donde σ_0 es la conductividad (DC) mientras A y n (con valores entre 0 y 1) estos parámetros dependen de la temperatura y los materiales. De esta expresión, se deduce la existencia de dos regímenes diferenciados, uno a baja frecuencia dominado por la conductividad en corriente continua e independiente de la frecuencia, y otro dispersivo en el que la conductividad tiene una dependencia potencial con la frecuencia.

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

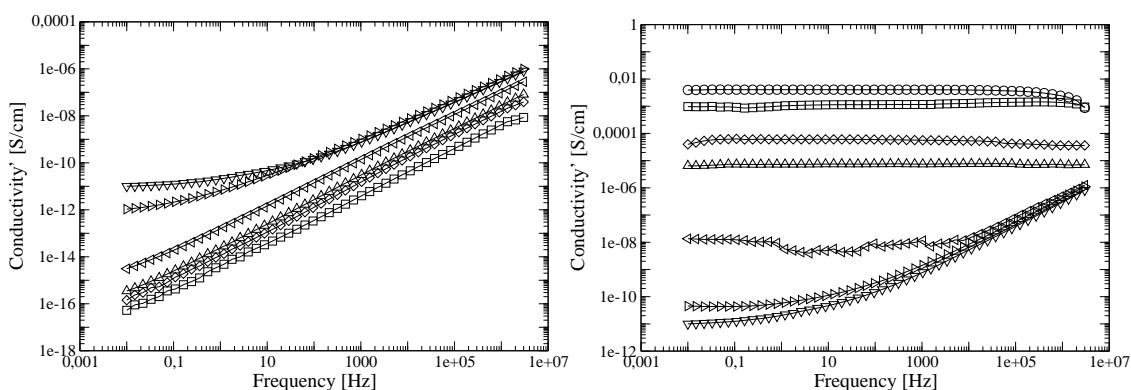


Figura 5.94. Conductividad σ para LLDPE/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: ○ LLDPE; □ LLDPE+5%GTR; ◇ LLDPE+10%GTR; △ LLDPE+20%GTR; ◁ LLDPE+40%GTR; ▽ LLDPE+50%GTR; ▷ LLDPE+70%GTR.

El LLDPE tiene una conductividad DC muy baja, para la mayoría de las temperaturas y las concentraciones de GTR la frecuencia de cruce que delimita uno u otro régimen se encuentra por debajo del rango de frecuencias analizadas. Sólo a altas temperaturas o a concentraciones de GTR altas es posible ver claramente el cambio en la pendiente en la región de bajas frecuencias del espectro. La razón es que al aumentar la temperatura o la concentración de GTR, y por lo tanto la cantidad de negro de humo en el material compuesto, la conductividad DC aumenta y desplaza la frecuencia de cruce a valores más altos. Como se esperaba, también hay una relación directa entre la concentración de GTR y la conductividad, tanto en corriente continua y los regímenes de dispersión. El negro de humo presente dentro de las partículas de GTR es mucho más conductor que los polímeros de aislamiento y se utiliza generalmente para mejorar las propiedades eléctricas de estos materiales. Sin embargo, el aumento de la conductividad no es suficiente para hacer que el material pierda su condición de aislamiento. Por otro lado, al comparar ambos gráficos (5.94-a y 5.94-b) se observa como la conductividad a bajas frecuencias aumenta mucho cuando se mide a 120°C (aumenta entre 2 y 4 órdenes de magnitud). Para frecuencias altas el aumento de conductividad con la temperatura es mucho menor.

5.8.2.3. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

La Figura 5.95 muestra, para diferentes compuestos de polietileno de baja densidad / GTR, los valores de permitividad real (ϵ') e imaginaria (ϵ''), que son proporcionales a la energía almacenada y disipada, respectivamente, en cada ciclo, en relación a la frecuencia, a una temperatura de 30 ° C.

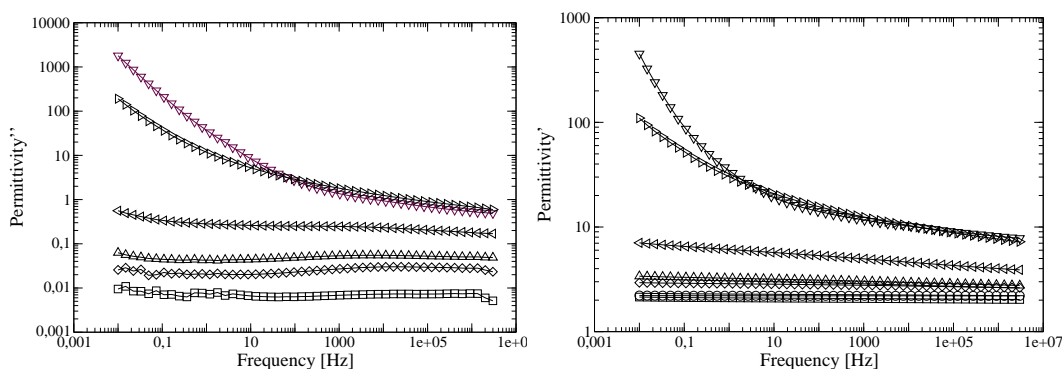


Figura 5.95. Real (a) y imaginaria (b) permitividad dieléctrica de LLDPE/GTR, a 30°C en relación a la frecuencia: ○ LLDPE; □ LLDPE+5%GTR; ◇ LLDPE+10%GTR; △ LLDPE+20%GTR; ◁ LLDPE+40%GTR; ▽ LLDPE+50%GTR; ▷ LLDPE+70%GTR.

Tanto la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas aumentan a medida que aumenta el contenido de GTR. La permitividad real disminuye a medida que aumenta la frecuencia, siendo esta tendencia menos significativa para las concentraciones de menos GTR. En el caso del LLDPE sin GTR, ϵ' no depende de la frecuencia. Esta caída se debe a la dispersión dieléctrica, pero como el LLDPE es un material no polar, el GTR sólo contribuye a dicho fenómeno. Se observan disminuciones similares en todas las muestras estudiadas para los resultados de ϵ'' . En este caso se tienen contribuciones de la conductancia ($\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$) y a los fenómenos interfaciales en las frecuencias bajas.

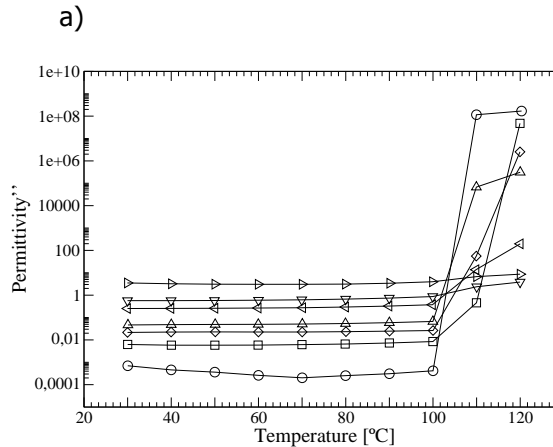


Figura 5.96. pérdidas dieléctricas (a) de LLDPE/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ LLDPE; □ LLDPE+5%GTR; ◇ LLDPE+10%GTR; △ LLDPE+20%GTR; ▽ LLDPE+40%GTR; ▾ LLDPE+50%GTR; ▷ LLDPE+70%GTR.

La permitividad dieléctrica y las pérdidas dieléctricas a una frecuencia de 50 Hz y a varias temperaturas entre 30 y 120 ° C se muestran en la figura 5.96. Mayores contenidos de GTR están directamente relacionados con mayores valores de ϵ' y ϵ'' . Hay 3 órdenes de magnitud entre la ϵ'' del polietileno de baja densidad y las muestras con GTR 70% analizados.

En general, la permitividad parece disminuir un poco cuando sube la temperatura. Sin embargo, los resultados de factor de pérdidas dieléctricas muestran un comportamiento diferenciado de polietileno de baja densidad de los compuestos de polietileno de alta densidad + GTR. Los datos obtenidos de la muestra de polietileno de baja densidad de ϵ'' se observa una relajación con un pico alrededor de 100°C-110°C, y posteriormente empieza a aumentar de nuevo. El pico de alrededor de 110 °C se identifica con la relajación α de polietileno y en temperaturas más altas del pico del α parece haber un máximo (alrededor de 120 °C). Como el GTR es más polar y conductor que el polietileno de baja densidad, la relajación dieléctrica de la matriz del polímero es enmascarada por las propiedades de relleno (GTR).

5.8.2.4. MÓDULO ELÉCTRICO (M'')

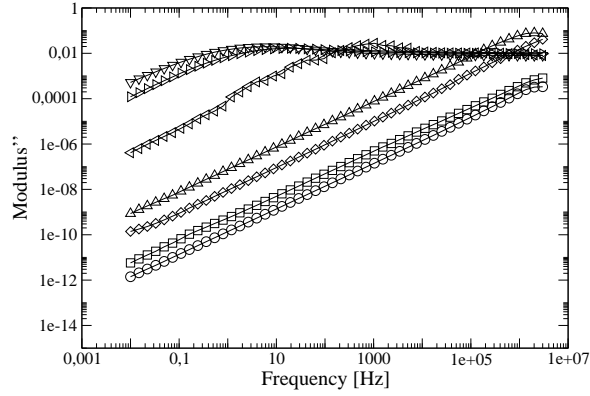
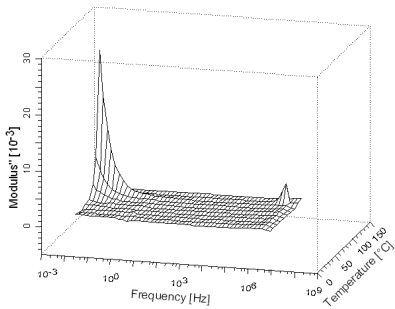
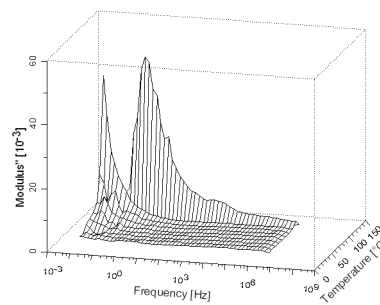


Figura 5.97. Módulo eléctrico imaginario M'' del LLDPE/GTR a 120°C, en función de la frecuencia: ○ LLDPE; □ 5%GTR; ◇ 10%GTR; △ 20%GTR; ▽ 40%GTR; ▽ 50%GTR; ▷ 70%GTR.

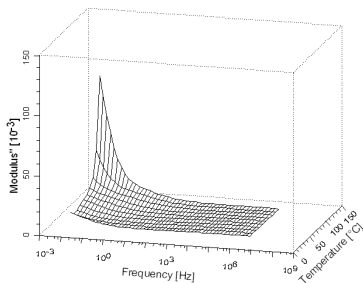
LLDPE-0%GTR



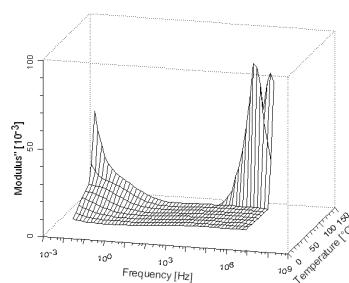
LLDPE-5%GTR



LLDPE-10%GTR



LLDPE-20%GTR



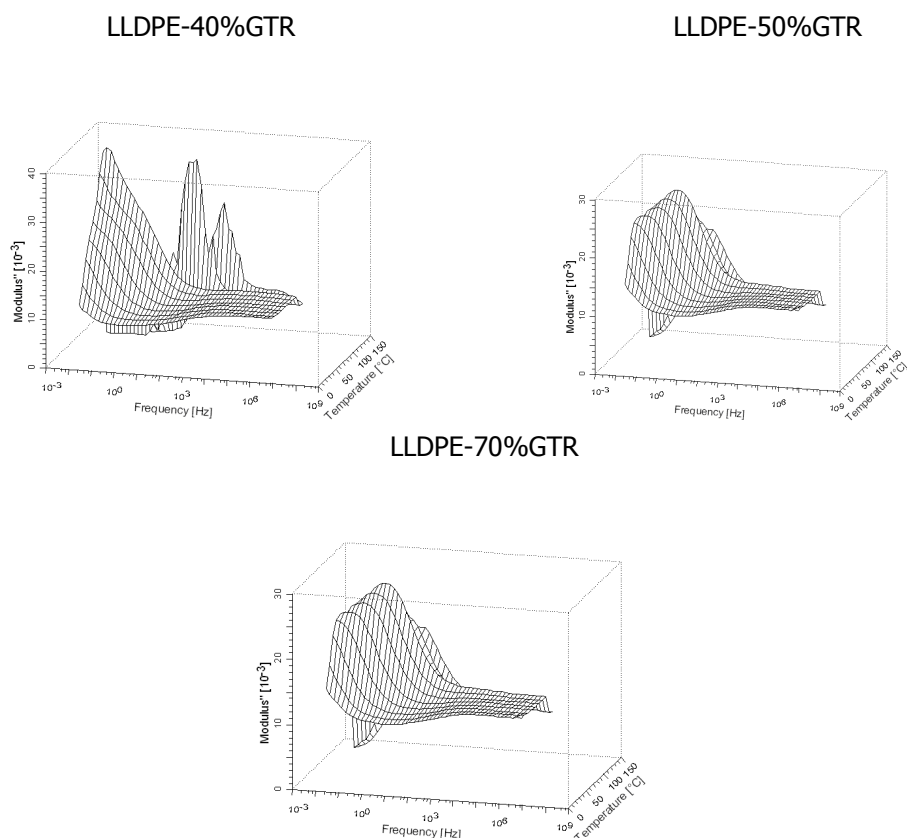


Figura 5.98. Módulos M'' en función de la temperatura y la frecuencia. Observación de las diferentes relajaciones dieléctricas.

5.9. ANÁLISIS TÉRMICO DE LAS PARTÍCULAS DE G.T.R. UTILIZADAS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

Una vez analizados todos los compuestos realizados para la tesis doctoral, sólo nos queda analizar el aditivo que se ha utilizado para toda la investigación, es decir, el polvo de neumático utilizado, así pues, se hace un estudio del GTR puro. Para ello se hacen dos tipos de ensayos térmicos. Un ensayo de calorimetría diferencial (DSC) y un análisis termogravimétrico (TGA). Y se adjuntan los gráficos resultantes para poder analizar los resultados.

ENSAYO T.G.A. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO:

En cuanto al TGA el experimento realizado ha sido el siguiente: Se calienta el GTR en atmósfera de N_2 desde $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y después a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se mantiene la muestra 5 minutos en atmósfera de oxígeno (O_2 , oxidante). Esto es lo que se ve en la figura 5.99. El eje de abscisas está en unidades de tiempo ya que es una mezcla de experiencia dinámica e isotérmica.

Con este tipo de ensayo además de verse cuando empieza a degradar (esto se ve cuando la masa empieza a disminuir) se pueden diferenciar los diferentes componentes del material. Se observa en la figura 5.99 que hay una caída de peso (%) importante entre el inicio y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde al contenido de elastómero de la muestra. A partir de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una segunda caída de peso correspondiente a la oxidación del negro de carbón. Esta caída por lo tanto es proporcional al contenido de negro de carbón del material. Se observa también que al final de todo queda material sin degradar, la parte que queda sin degradar corresponde a inorgánicos que no se volatilizan en este rango de temperatura ni en presencia de oxígeno. Cuantificando este salto se puede afirmar que la muestra de GTR analizada contiene un 54,63% de elastómeros, un 29,14% de negro de carbón y un 16,23% de inorgánicos.

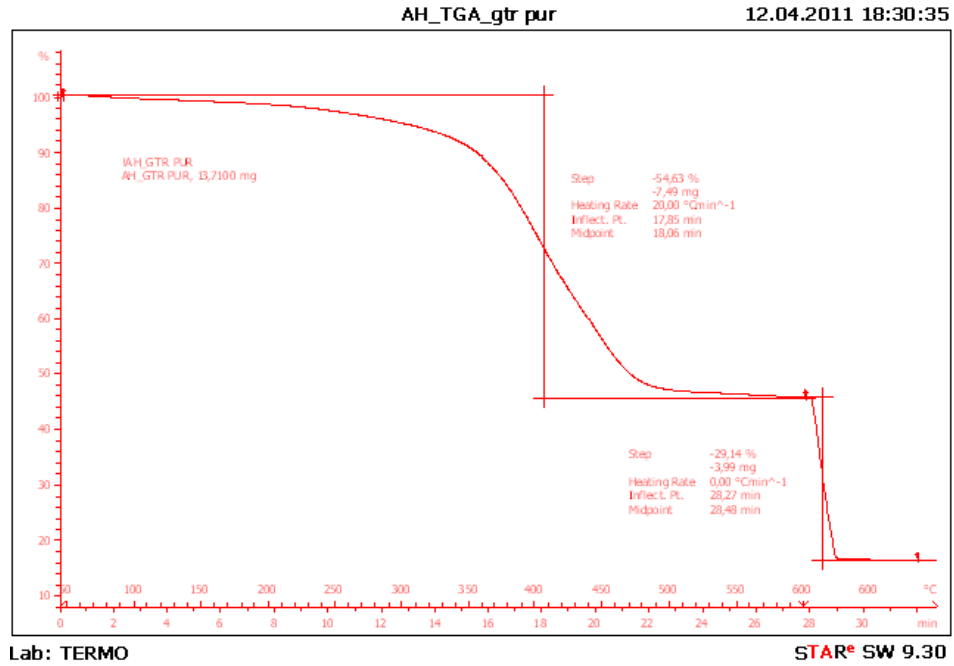


Figura 5.99. Resultados del TGA. Masa de la muestra (%) en función de la temperatura (°C) y el tiempo (min). Observación de la evolución de los parámetros de % de masa con la Temperatura y el tiempo.

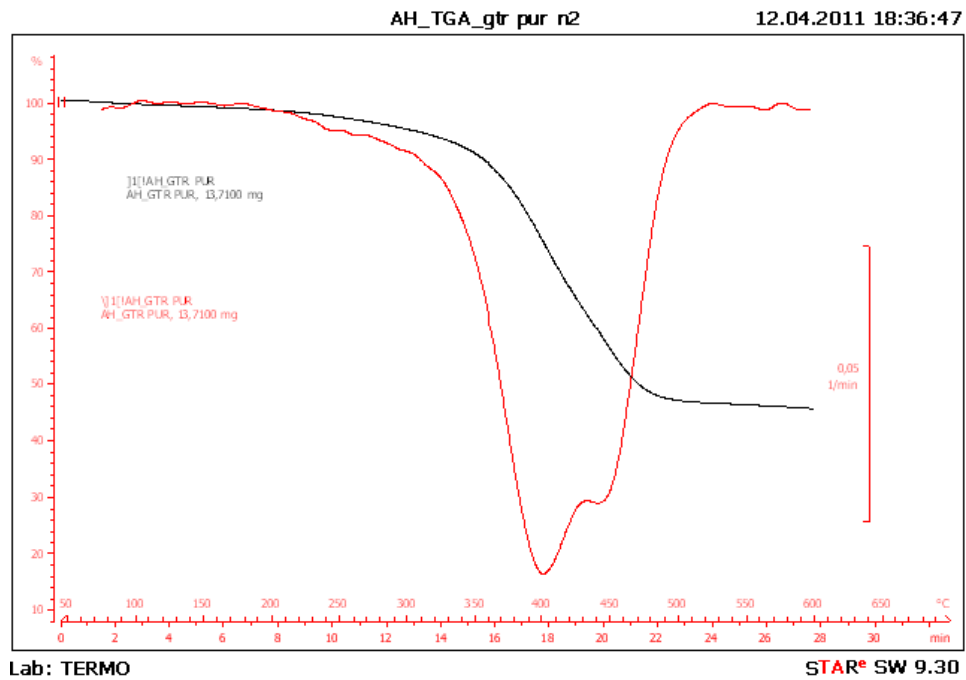


Figura 5.100. Resultados del TGA. Masa de la muestra (%) en función de la temperatura (°C) y el tiempo (min.). Observación de la evolución de los parámetros de % de masa con la Temperatura y el tiempo. Degradación en el tramo de calentamiento hasta 600 °C

En la figura 5.100 hay una ampliación de la degradación en el tramo de calentamiento hasta 600 °C que corresponde a la degradación de los elastómeros. En la figura también se observa la derivada de la pérdida de peso que es la velocidad de pérdida de peso. Se pueden ver dos mínimos. Esto quiere decir que posiblemente hay dos elastómeros diferentes en la formulación del GTR. Por el rango de temperaturas donde aparecen, el primero posiblemente sería caucho natural y el segundo estireno-butadieno. Aproximadamente se puede cuantificar la cantidad que hay de cada uno. Concretamente del 54,63% que hay de elastómeros un 36,34% de caucho natural y el 18,02% restante estireno-butadieno.

El ensayo DSC está en la figura 5.101. Se ve muy claro la temperatura de transición vítrea del GTR (Tg: -60,83 °C) y un pico exotérmico muy pequeño entre 150 y 240 °C. Por encima de 240 °C ya empieza claramente la degradación. Respecto al pico exotérmico observado (150-240°C) se trata de algún proceso de entrecruzamiento del GTR al calentarse. Sin embargo hay que decir que la magnitud del pico es poco importante.

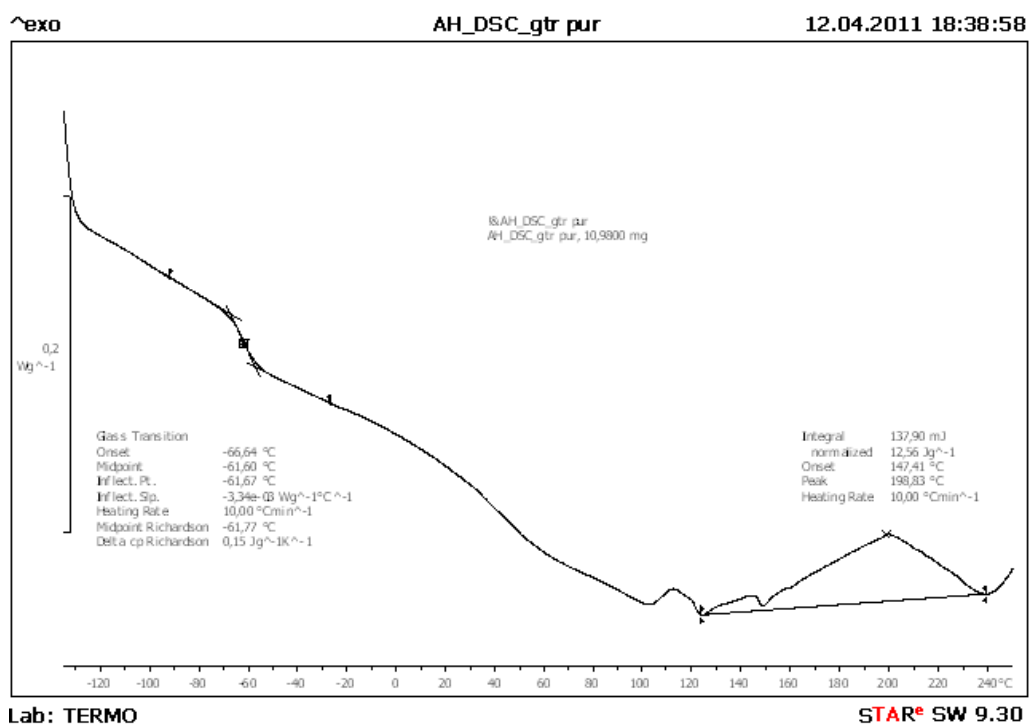


Figura 5.101. Resultados del ensayo de calorimetría diferencial (DSC) para el GTR analizado. Termograma: Flujo de calor (W/g) – Temperatura (°C)

Capítulo 6 . COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS ANALIZADAS PARA LOS COMPUESTOS REALIZADOS

6. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS ANALIZADAS PARA LOS COMPUESTOS REALIZADOS

A continuación se presentan los resultados comparativos de los 7 materiales, analizados para los diferentes porcentajes de GTR incorporados: 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, 70%

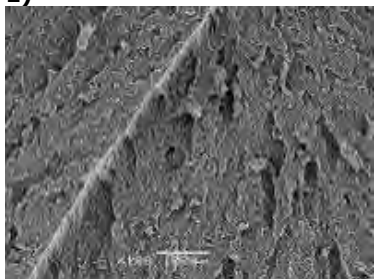
6.1. COMPARATIVA DE MORFOLOGÍA INTERNA MEDIANTE S.E.M.

TAMAÑO DE PARTÍCULA DE PARTÍCULAS DE GTR < 200 μm

FOTOGRAFÍAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE GTR (% GTR).

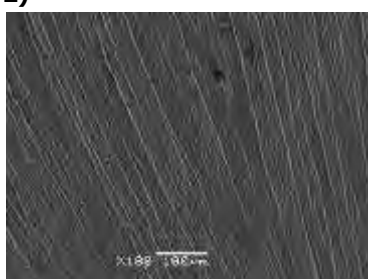
0% GTR

1)



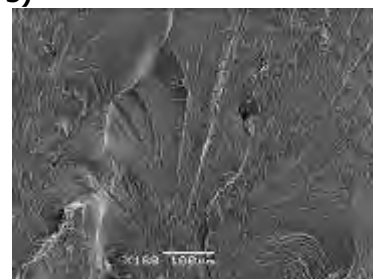
ABS

2)



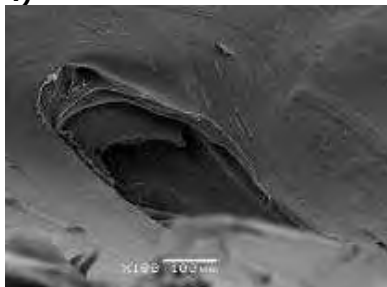
EVA

3)



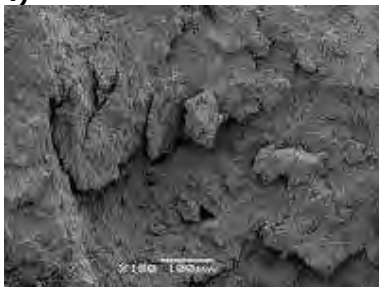
PA

4)



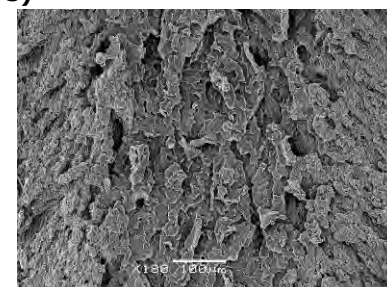
HDPE

4)



PVC

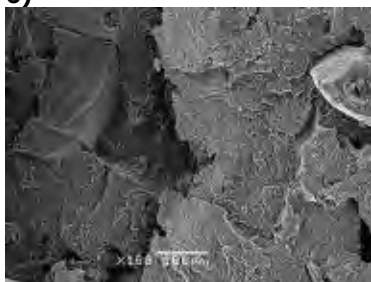
5)



PS

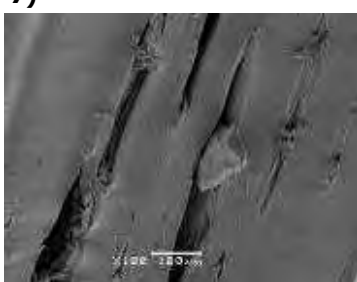
5% GTR

6)



ABS

7)



EVA

8)



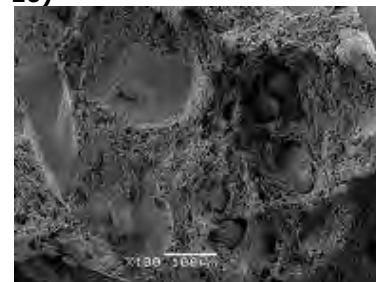
PP

9)



HDPE

10)



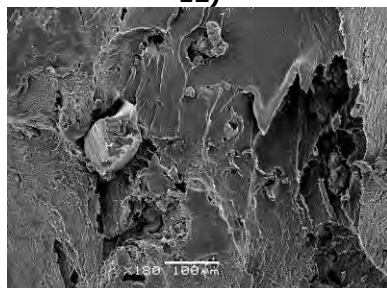
PVC

11)



PA

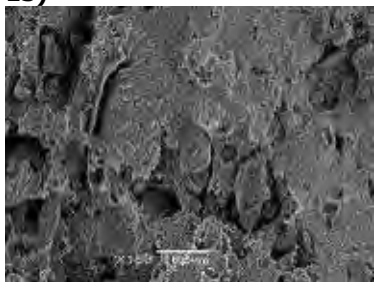
12)



PS

10% GTR

13)



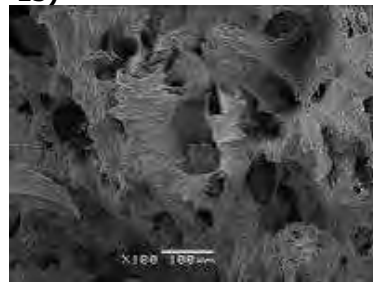
ABS

14)



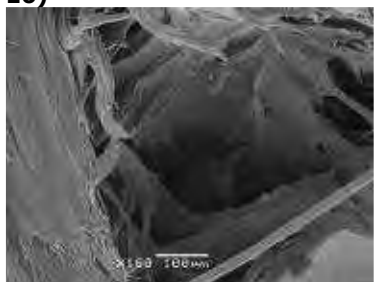
EVA

15)



PP

16)



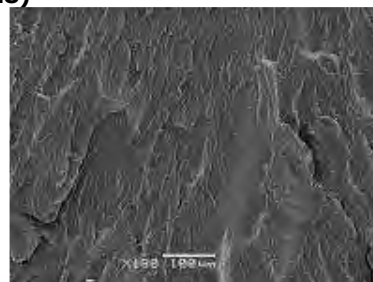
HDPE

17)



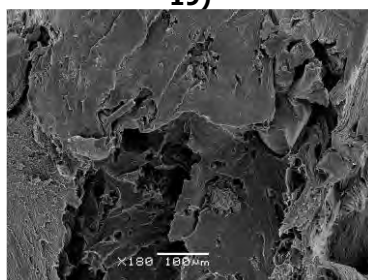
PVC

18)



PA

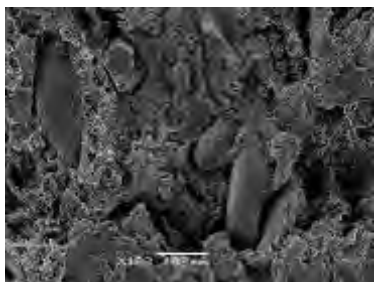
19)



PS

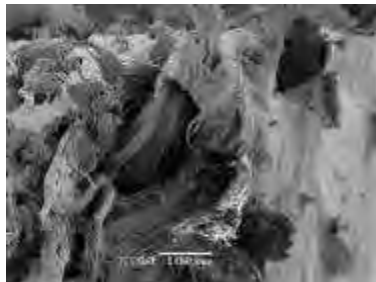
20% GTR

20)



ABS

21)



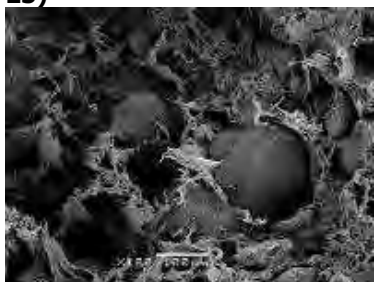
EVA

22)



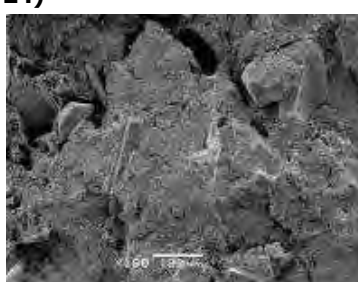
PP

23)



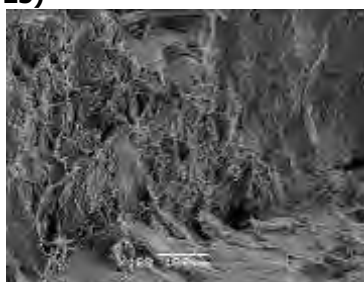
HDPE

24)



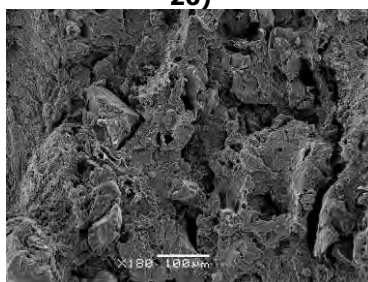
PVC

25)



PA

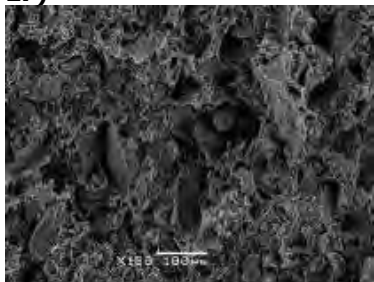
26)



PS

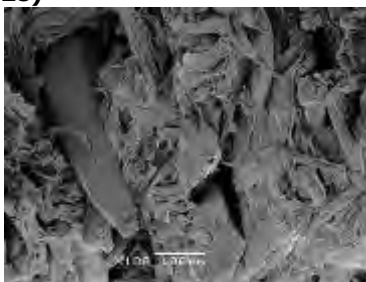
40% GTR

27)



ABS

28)



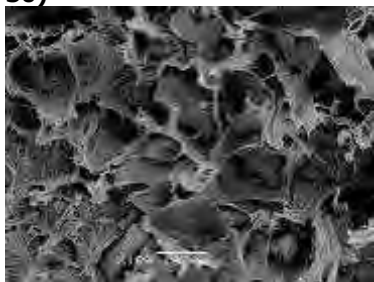
EVA

29)



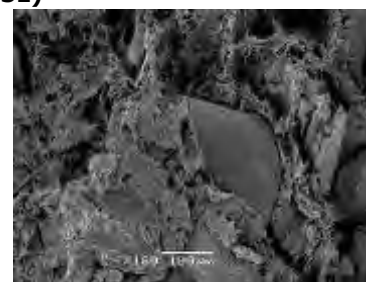
PP

30)



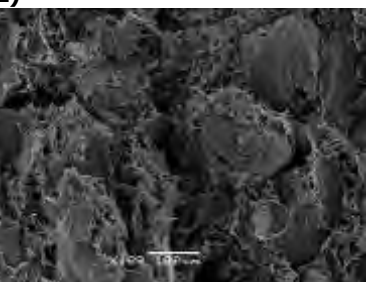
HDPE

31)



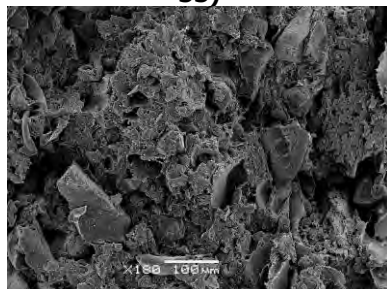
PVC

32)



PA

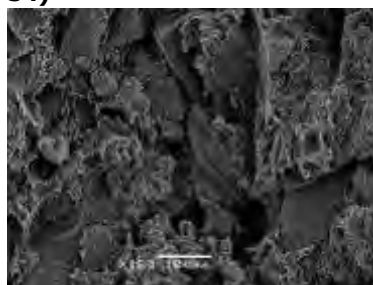
33)



PS

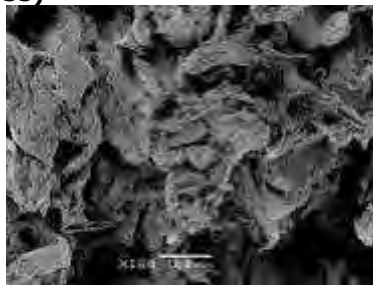
50% GTR

34)



ABS

35)



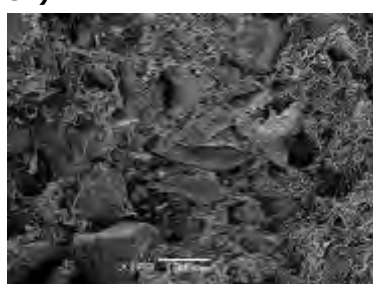
EVA

36)



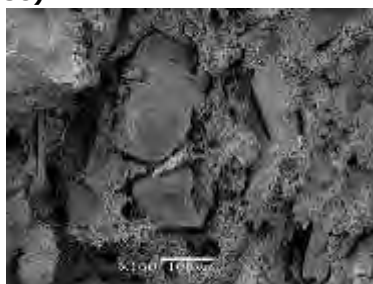
PP

37)



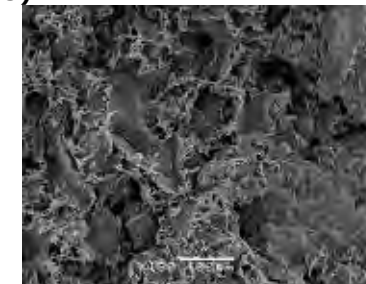
HDPE

38)



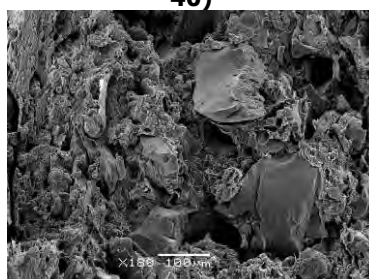
PVC

39)



PA

40)



PS

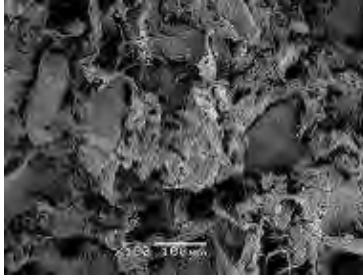
70% GTR

41)



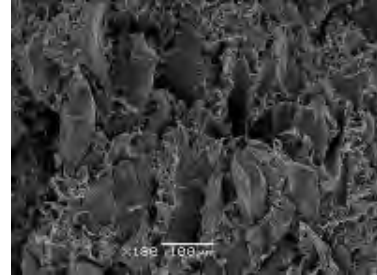
ABS

42)



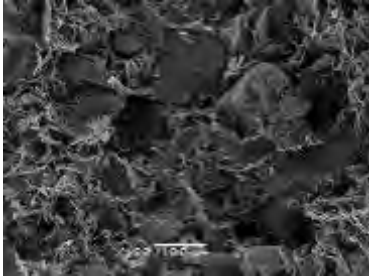
EVA

43)



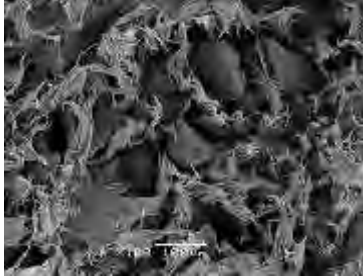
PP

44)



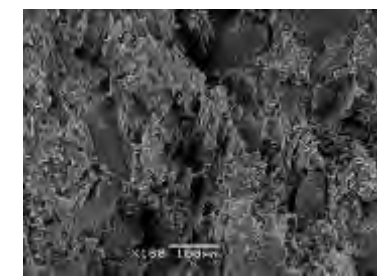
HDPE

45)



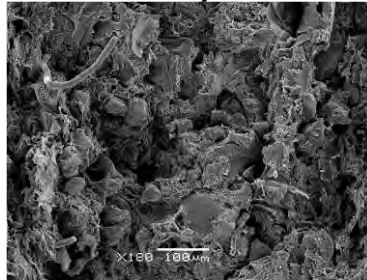
PVC

46)



PA

47)



PS

COMENTARIOS Y DISCUSIÓN:

Se muestran, en las anteriores figuras, microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas polímero/GTR del ensayo Tracción-Deformación [1-2]. Para cada porcentaje de GTR (%) de los compuestos de los polímeros + GTR, se muestran las fotografías para un mismo tamaño de partícula <200µm y los diferentes porcentajes de GTR del 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR analizados (ver propiedades mecánicas y térmicas). Las presentes fotografías han sido realizadas en un microscopio electrónico de barrido (ETSEIAT, Dept. de Ingeniería y Ciencia de Materiales), a 180 aumentos.

En todos los casos, las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de fusión al realizarse la mezcla observándose claramente estas partículas dispersas en el medio homogéneo de la matriz polimérica, la cual, sí que alcanza esta temperatura. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases. En general, para un 10% de concentración en GTR (figuras 13-19), las partículas del refuerzo están integradas y recubiertas por la matriz, mostrando una buena adhesión interfacial. Se intuyen pequeñas áreas limpiamente cortadas lo que indica que la partícula se ha roto antes de separarse en el ensayo de tracción. En el contorno de la partícula aparecen pocos huecos, un caso donde particularmente no se observan huecos ni partículas sueltas es el PA (microfotografía 18). Para el caso del ABS, PP y HDPE se observa una buena integración del GTR en la matriz polimérica.

Para concentraciones intermedias de GTR en la matriz, aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes [figuras 20-40]. Con el 20% en GTR todavía es aceptable la cohesión interfacial y así lo demuestran las propiedades mecánicas y calorimétricas de los compuestos analizadas en apartados posteriores, se observa que algunas partículas han desaparecido de la matriz, debido a que la interacción comienza a ser menor, como en el caso de HDPE, PP y EVA en contenidos del 20% de GTR.

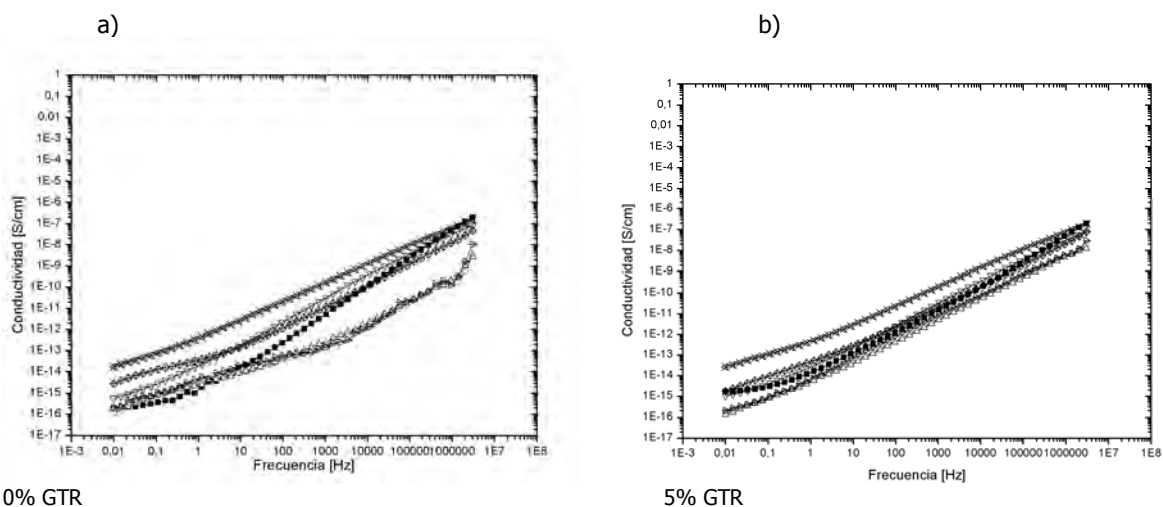
Con porcentajes del 40% y del 50% en GTR las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas, se comprueba una baja integración del GTR en las matrices del PS y PVC en contenidos del 40-50% de GTR. Se observa que para el PA a diferentes concentraciones extremas se tiene una buena cohesión, y la ausencia de poros y partículas de GTR suelto, se observa una buena integración, también el ABS tiene una integración buena, aunque para porcentajes del 50-70% la integración cada vez es peor. En posteriores análisis, como son los resultados de los ensayos térmicos y mecánicos para los materiales a las mismas proporciones de GTR se podrá confirmar la tendencia observada en el presente análisis de la morfología interna, mediante fotografías SEM.

Para compuestos de EVA+GTR, la matriz polimérica envuelve bien las partículas de GTR en bajos porcentajes de GTR, a medida que aumenta la concentración de GTR empeora su integración con la matriz. El HDPE con 20% de GTR (figura 23) empieza a mostrar partículas de GTR en la superficie de rotura poco integradas con la matriz, para porcentajes intermedios de GTR (40-50%), el ABS y PA muestran una buena integración con la matriz polimérica, en cambio PS, PP y PVC muestran poros y grietas en la matriz envolvente de las partículas de GTR.

En general y para concentraciones elevadas del 70% en GTR (figuras 41-47), se produce un aumento de las fallas y grietas en la matriz, empeorándose la adhesión interfacial. En este caso, el porcentaje del polímero no es suficiente para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en su contorno grietas y poros de considerable tamaño, ejemplos muy claros de esta mala integración del GTR con la matriz polimérica son el PVC, PS y HDPE. Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones de GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando, este aglomerado, como una partícula de gran tamaño.

6.2. COMPARATIVA DE CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS

6.2.1. COMPARATIVA DE CONDUCTIVIDADES, 30°C



0% GTR

5% GTR

Figura 6.1. Conductividad a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

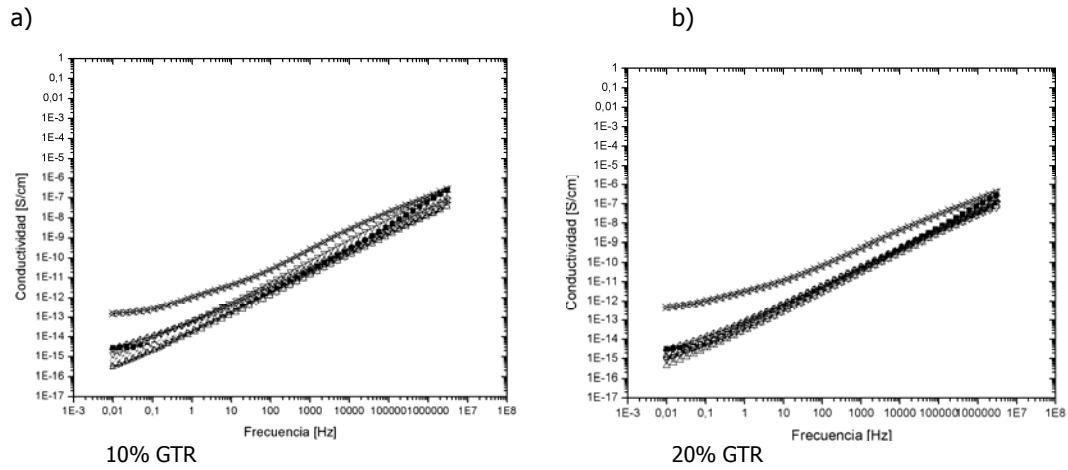


Figura 6.2. Conductividad a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

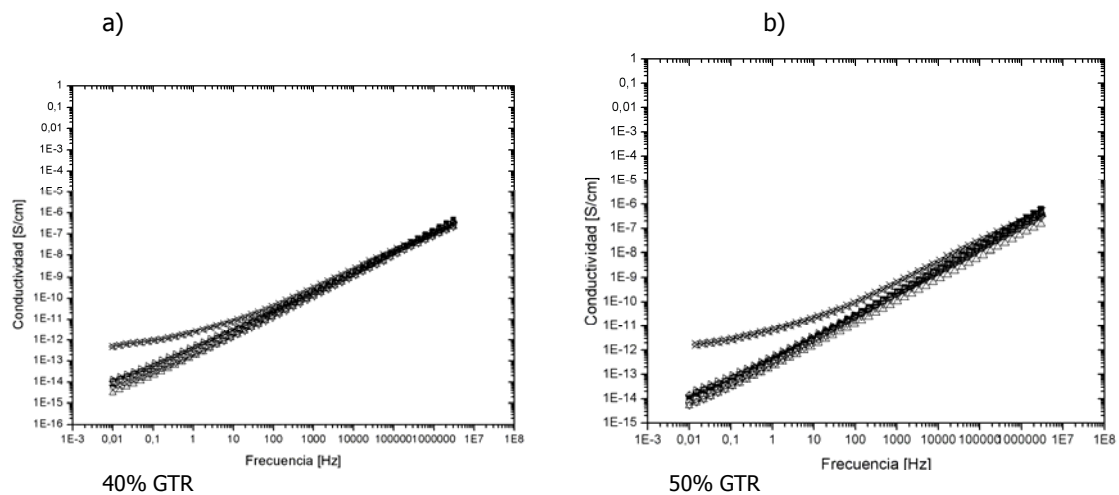


Figura 6.3. Conductividad a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

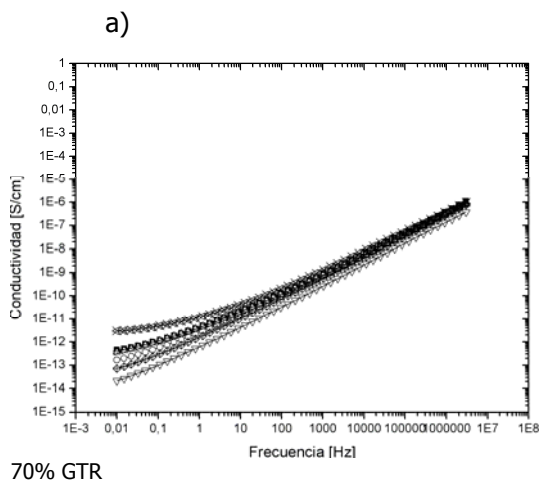


Figura 6.4. Conductividad a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

Para compuestos con contenidos de GTR y a 30°C las muestras de PA son las más conductivas de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR se aumenta hasta dos órdenes de magnitud el

comportamiento conductivo de las muestras, en la mayoría de los casos analizados, para el PA puro a baja frecuencia: 0,01Hz: $1,76 \cdot 10^{-14}$ S/cm.

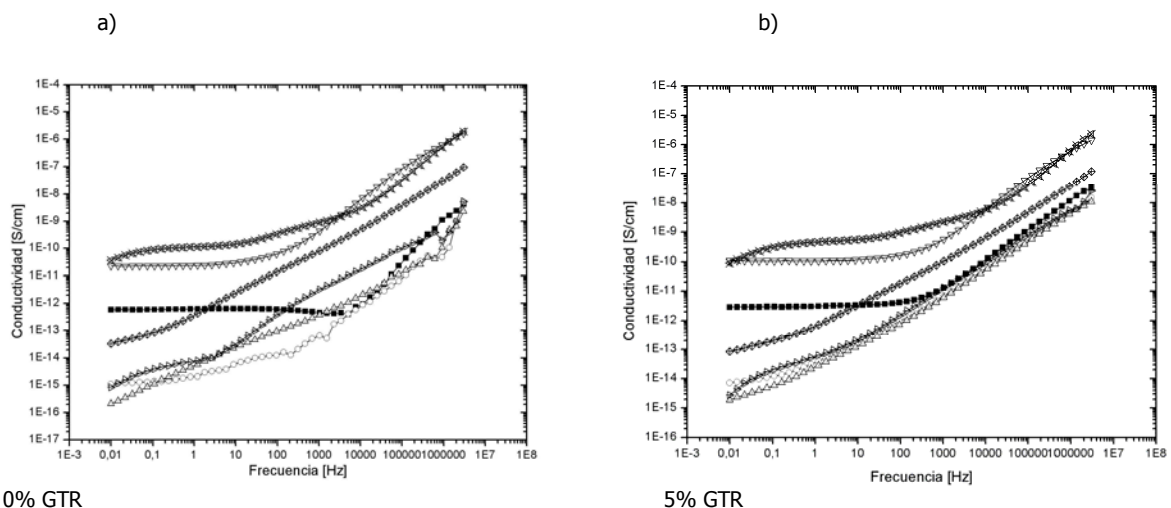
Del 0-5% el comportamiento conductivo es más heterogéneo, siendo los menos conductivos el PS y PP, para 0,01 Hz, tienen unas conductividades de $2,27 \cdot 10^{-14}$ S/cm y $1,83 \cdot 10^{-16}$ S/cm, respectivamente, para PS y PP puros, también se observa que con el aumento de la frecuencia aumenta el comportamiento conductivo, convergiendo en órdenes de magnitud más próximos, a partir de unos 10^5 Hz, llegando, para muestras de contenido del 70% de GTR y frecuencia de $3 \cdot 10^6$ Hz a órdenes de magnitud de 10^7 para todos los materiales a excepción del EVA+70% que llega a $1,13 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

Para compuestos de PP+GTR, en concentraciones del 5-50%, para bajas frecuencias (0,01 Hz) y a 30 °C, es el material con un comportamiento más aislante (10^{-16} - 10^{-15} S/cm), a 50 Hz se tienen unas conductividades de 10^{-13} - 10^{-11} S/cm. Para el 70% en GTR el PS se revela como el material más aislante (10^{-14} S/cm) seguido del ABS (10^{-13} S/cm), a frecuencia industrial (50 Hz) se observa una conductividad de 10^{-10} S/cm.

El PVC puro (0%GTR), se encuentra en valores de conductividad a bajas frecuencias (0,01 Hz) de $5 \cdot 10^{-15}$ S/cm, llegando a valores de 10^{-7} S/cm, a altas frecuencias ($3 \cdot 10^6$ Hz), los más resistivos sin GTR son HDPE, PS y PP, (0,01 Hz: 10^{-16} S/cm; $3 \cdot 10^6$ Hz: 10^{-8} S/cm) seguidos de EVA, PVC y ABS (0,01 Hz: 10^{-15} S/cm; $3 \cdot 10^6$ Hz: 10^{-7} S/cm) y finalmente se encuentra el PA, el más resistivo (0,01 Hz: 10^{-14} S/cm; $3 \cdot 10^6$ Hz: 10^{-6} S/cm). Para contenidos de GTR del 40-50% la conductividad converge, en valores de bajas frecuencias 0,01 Hz: 10^{-14} - 10^{-15} S/cm, y en valores de altas frecuencias $3 \cdot 10^6$ Hz: 10^{-7} - 10^{-6} S/cm, en baja frecuencia, el PA se encuentra en valores de conductividad de 10^{-12} S/cm, es decir, aumenta dos órdenes de magnitud respecto del resto de polímeros.

Así pues se observa que con la adición del GTR tiende a converger el comportamiento conductivo de casi todos los polímeros a muy bajas frecuencias: 0,01 Hz, excepto para el caso del PA, que se mantiene dos órdenes de magnitud por encima del resto de los polímeros analizados, o sea, para el 40-50%, PA: $4,95 \cdot 10^{-13}$ y $1,73 \cdot 10^{-12}$ S/cm, y para el resto de polímeros 10^{-15} S/cm y en el caso del ABS y PS que, para el 40% de GTR, llegan a conductividades de $1,05 \cdot 10^{-4}$ y $1,32 \cdot 10^{-14}$ S/cm, respectivamente.

6.2.2. COMPARATIVA DE CONDUCTIVIDADES, 120°C



0% GTR

5% GTR

Figura 6.5. Conductividad a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; △ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

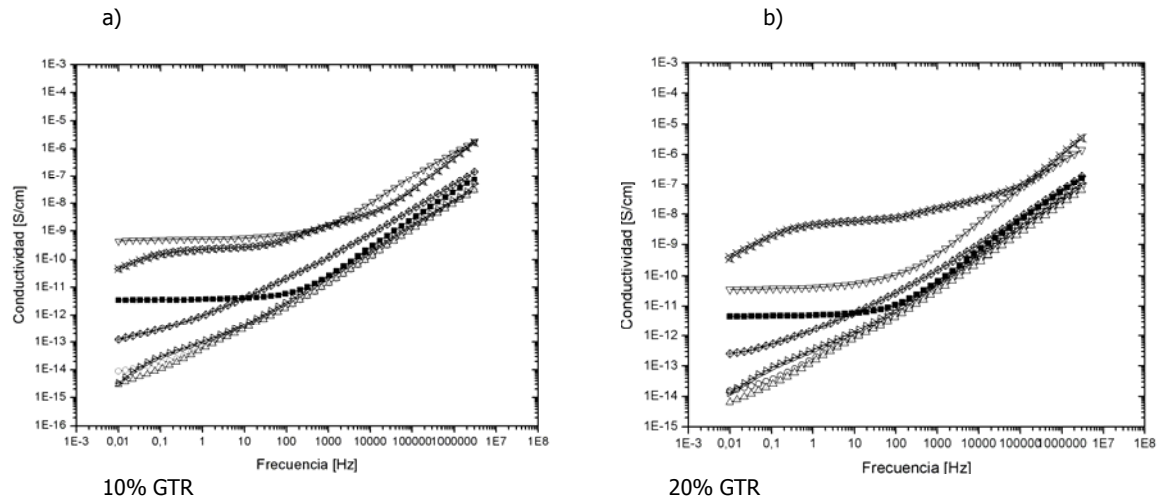


Figura 6.6. Conductividad a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

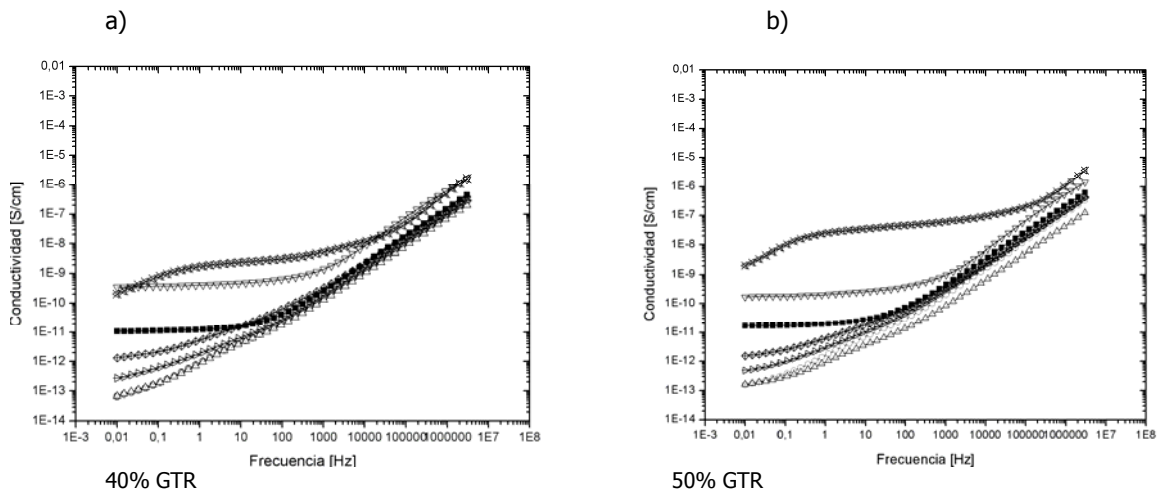


Figura 6.7. Conductividad a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

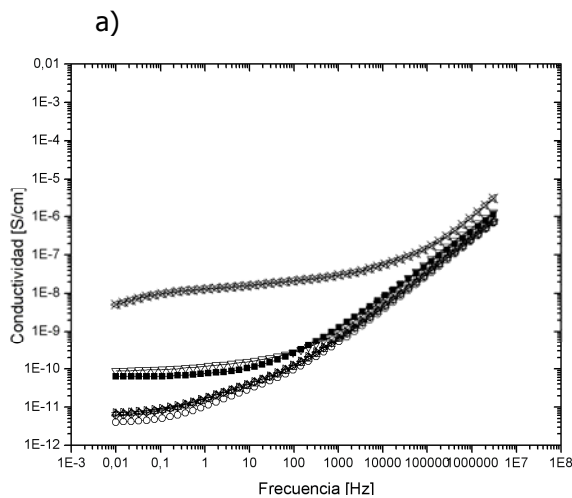


Figura 6.8. Conductividad a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% (a) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

Para contenidos (50-70%) de GTR y a 120°C, y a 50 Hz, las muestras de PA llegan a valores muy cercanos de comportamiento eléctrico semiconductor ($4,18 \cdot 10^{-8}$ - $1,92 \cdot 10^{-8}$ S/cm) es el único caso en que estos polímeros + GTR se vuelven semiconductores. A altas frecuencias ($3 \cdot 10^6$ Hz) y a altas temperatura (120°C), y altos contenidos de GTR (70%) los polímeros EVA-PA-PVC llegan a valores netamente semiconductivos (10^{-6} S/cm).

Para el PA, a bajas frecuencias (0,01 Hz) la evolución de 0 a 70% de GTR es de hasta tres órdenes de magnitud y oscila entre el $3,64 \cdot 10^{-11}$ al $5,09 \cdot 10^{-9}$ S/cm. Los menos conductivos y por lo tanto mejores aislantes eléctricos son, por este orden: PP, HDPE y PS, que se comportan como buenos aislantes a bajas y medias frecuencias, a 50 Hz, van de 10^{-14} S/cm para el 0% de GTR hasta 10^{-11} S/cm para el 70% de contenido de GTR. Para altas frecuencias y altos contenidos de GTR la conductividad tiende a aumentar, y se observa la tendencia a converger en órdenes de magnitud muy parecidos, a partir de unos 10^5 Hz, llegando a valores de 10^{-6} - 10^{-7} S/cm para todos los polímeros con altos contenidos de GTR, por lo tanto, factores como la frecuencia, la temperatura y la incorporación de GTR afectan claramente el comportamiento dieléctrico de los polímeros analizados.

6.2.3. COMPARATIVA DE RESISTIVIDADES, 30°C

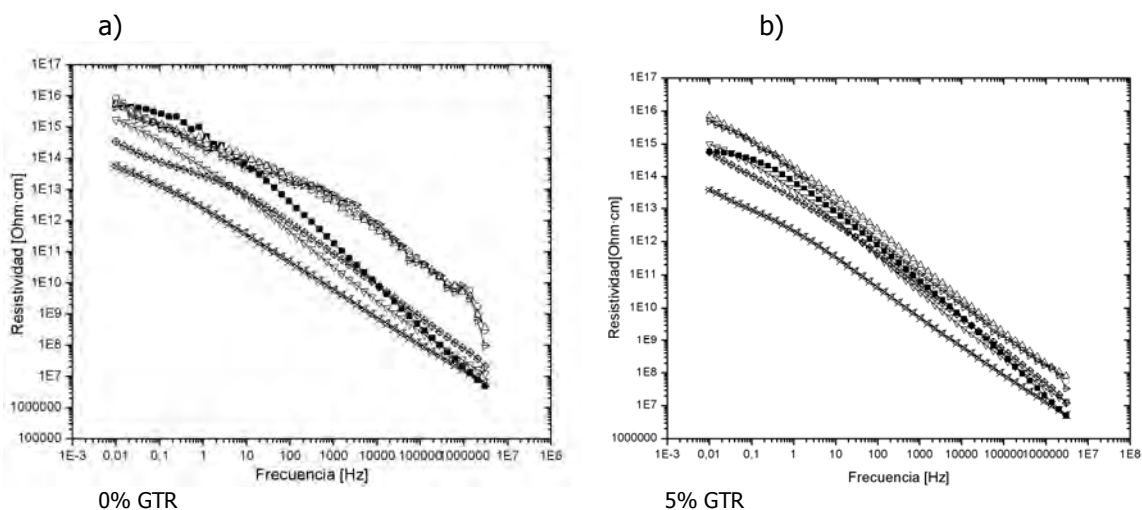


Figura 6.9. Resistividad ρ a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; △ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

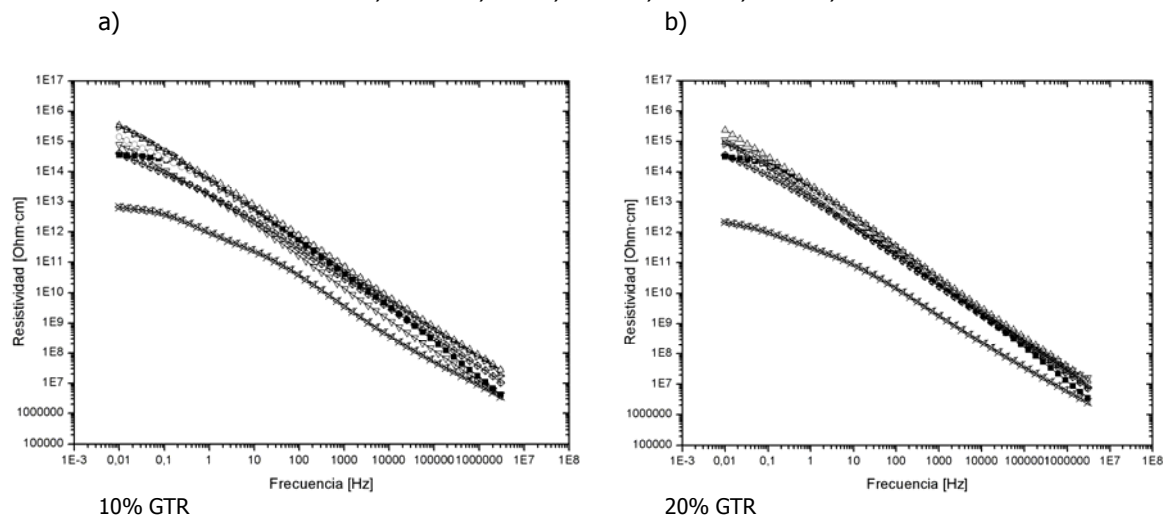


Figura 6.10. Resistividad ρ a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; △ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

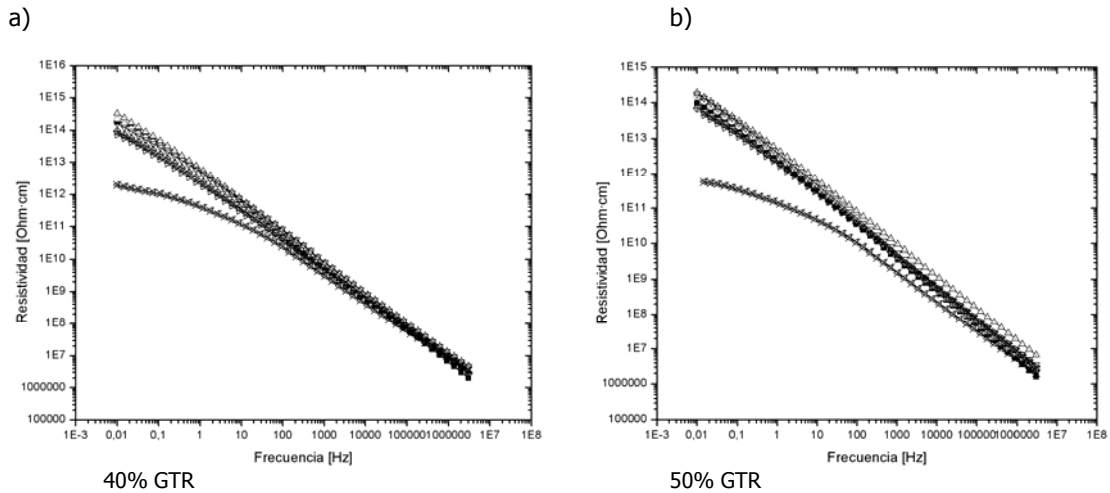


Figura 6.11. Resistividad ρ a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

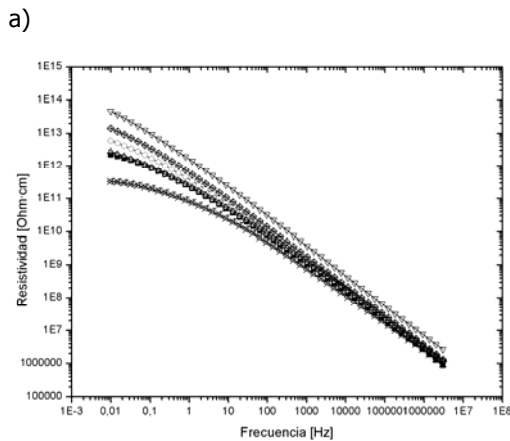


Figura 6.12. Resistividad ρ a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% (a) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

Para los compuestos con contenidos (%) de GTR y a 30°C las muestras de PA son las menos resistivas de las muestras analizadas. Con el aumento de GTR disminuye hasta dos órdenes de magnitud el comportamiento resistivo de las muestras, en la mayoría de los casos analizados.

Del 0-5% el comportamiento conductivo es más heterogéneo en los polímeros analizados, siendo los más resistivos el PS y PP. Se observa que con el aumento de la frecuencia disminuye vertiginosamente el comportamiento resistivo, convergiendo en órdenes de magnitud muy parecidos, de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, a partir de unos 10^5 Hz .

Se observa, pues, que con la adición del GTR tiende a converger el comportamiento resistivo de casi todos los polímeros, a excepción para el caso de la poliamida, que se mantiene dos órdenes de magnitud por debajo del resto de los polímeros analizados, o sea, para el 40-50%, PA: $10^{10} \Omega/\text{cm}$, y para el resto de polímeros $10^{12}-10^{13} \Omega/\text{cm}$, hay que tener en cuenta esta diferencia ya que se puede acentuar para aumentos de temperatura, como se analizará más adelante. Se comprueba que con la incorporación de GTR y con aumentos de frecuencia el comportamiento resistivo disminuye.

6.2.4. COMPARATIVA DE RESISTIVIDADES, 120°C

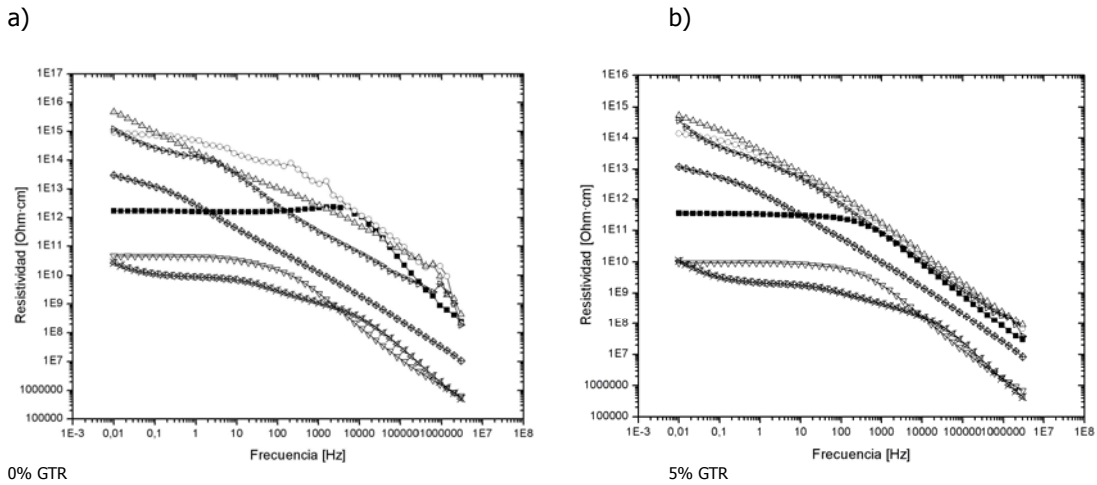


Figura 6.13. Resistividad ρ a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

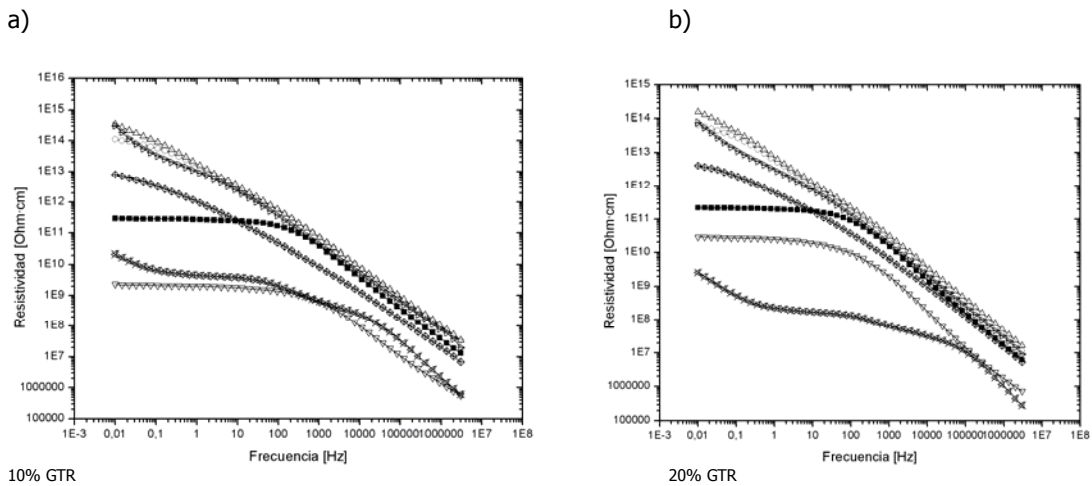


Figura 6.14. Resistividad ρ a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

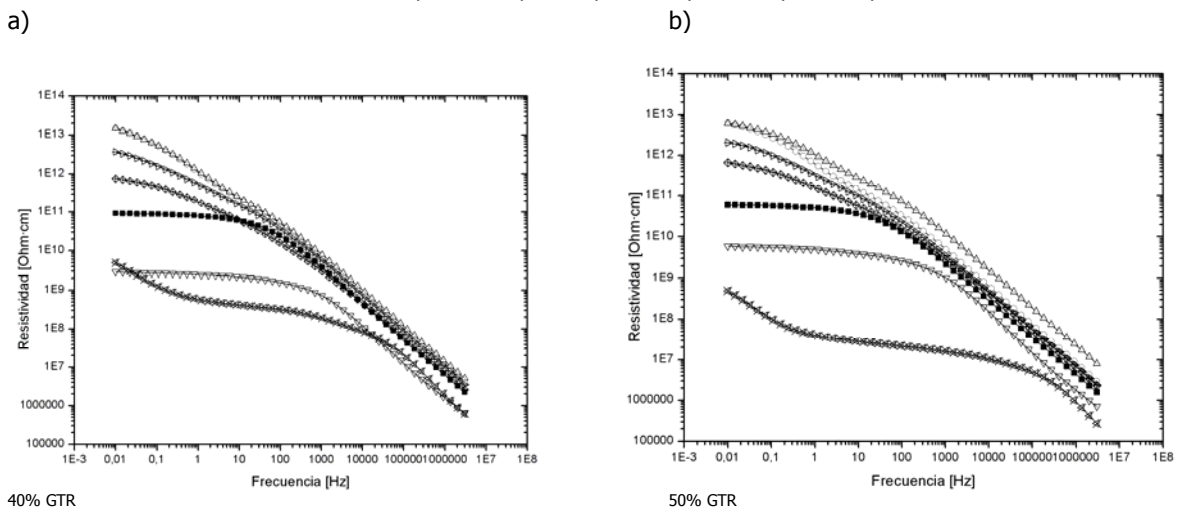
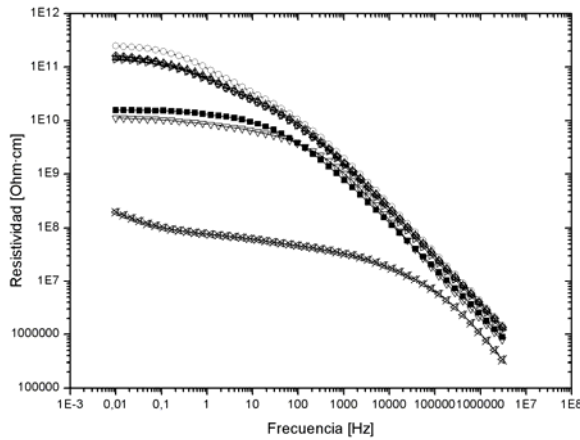


Figura 6.15. Resistividad ρ a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

a)



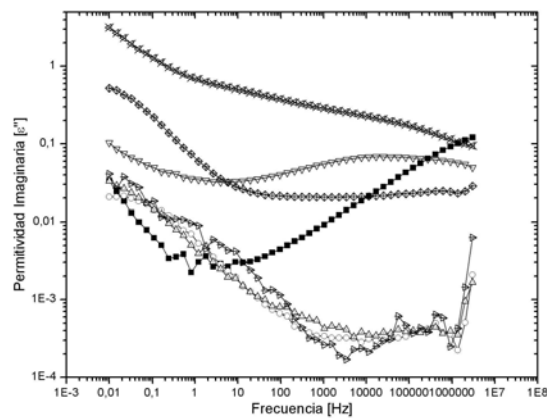
70% GTR

Figura 6.16. Resistividad ρ a 120°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% (a) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

En este caso se analizan las muestras de polímeros más GTR a 120°C, así, para contenidos (10-70%) de GTR y a 120°C las muestras de PA se vuelven prácticamente semiconductoras (10^7 Ohm·cm) a valores de frecuencia de 50 Hz, es el único caso en que estos polímeros + GTR tienen un comportamiento cercano a los semiconductores. Para el caso de otro polímero, el PVC+10% también tiene un comportamiento ligeramente semiconductor, aunque en posteriores análisis, la resistividad del PVC, se aleja de los valores de la poliamida. Para la poliamida 6 la evolución a mayor GTR es de tres órdenes de magnitud y oscila entre el 10^{-10} al 10^{-7} Ohm·cm, por lo tanto la adición de GTR ha afectado de forma importante el comportamiento resistivo de la poliamida que se ha analizado. Los más resistivos y mejores aislantes eléctricos son, por este orden: PP, HDPE y PS, que se comportan como buenos aislantes a bajas y medias frecuencias. Para altas frecuencias la resistividad tiende a disminuir de forma muy importante, y se observa la tendencia a converger en órdenes de magnitud muy parecidos, a partir de unos 10^5 Hz.

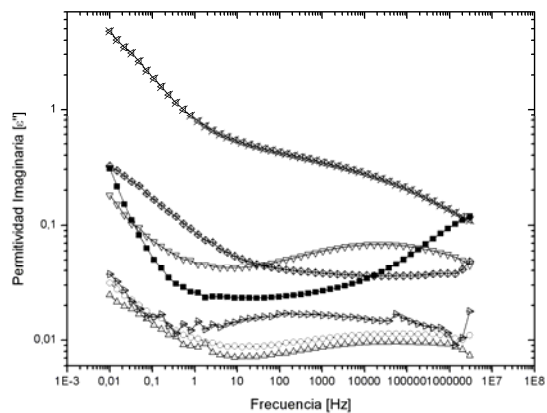
6.2.5. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD IMAGINARIA ϵ'' A 30°C

a)



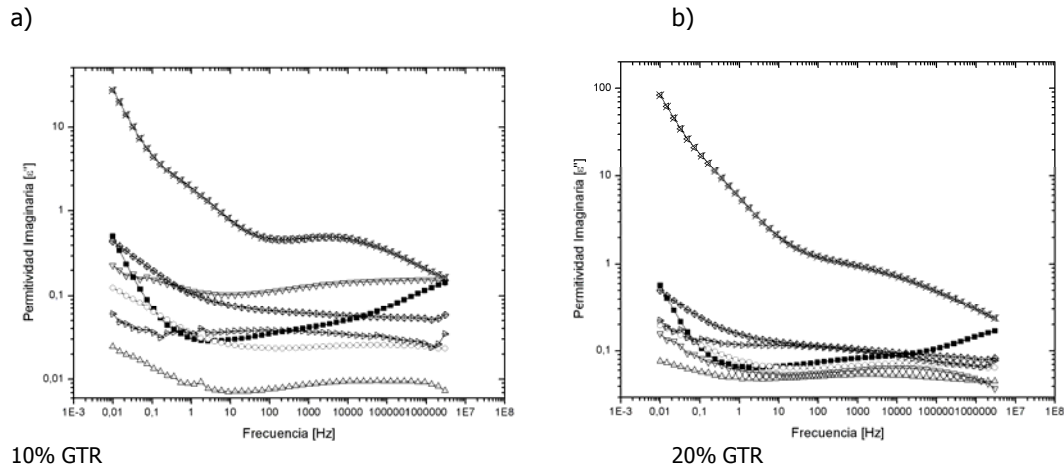
0% GTR

b)



5% GTR

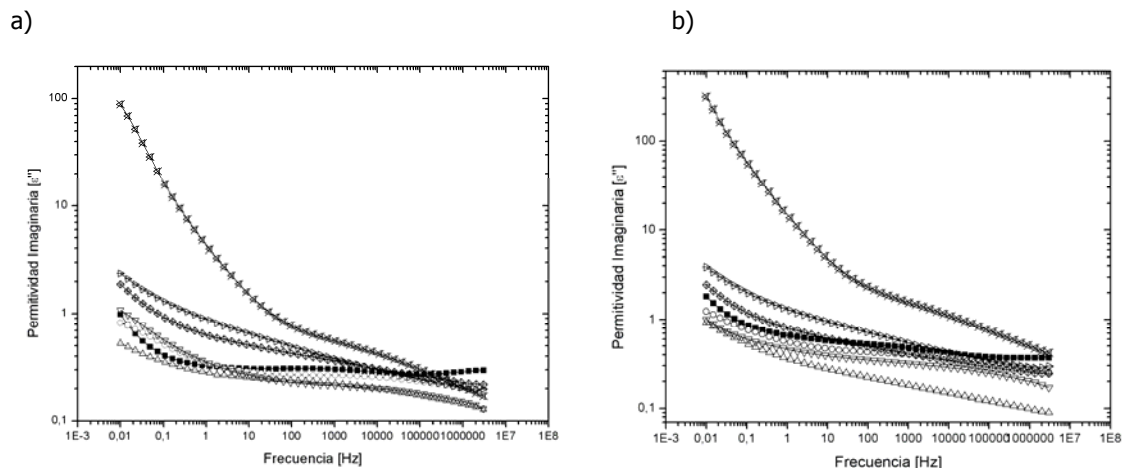
Figura 6.17. Permitividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.



10% GTR

20% GTR

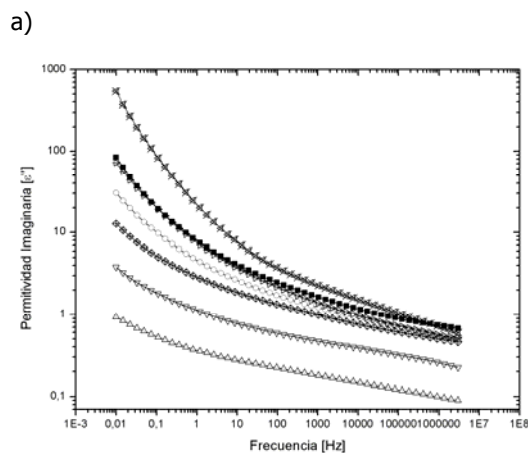
Figura 6.18. Permitividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▽ PS.



40% GTR

50% GTR

Figura 6.19. Permitividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▽ PS.



70% GTR

Figura 6.20. Permitividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▽ PS.

Se observan las permitividades imaginarias analizadas para el caso de los 7 polímeros + GTR, el material con mayor permitividad imaginaria es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de un orden de magnitud (10^1) para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la permitividad imaginaria en este caso, ya que aumenta dos órdenes de magnitud. Así los materiales con menor permitividad imaginaria son el PP y el HDPE, y les sigue el PS y EVA. Para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observa que el PP se encuentra con valores con menor permitividad imaginaria con valores cercanos a la unidad, y el polímero PVC le sigue con bajos valores de ϵ'' .

La tendencia general es a disminuir el valor de la permitividad imaginaria con aumentos de la frecuencia, aunque para el EVA solo es a partir del 50% en GTR que adquiere esta tendencia. La poliamida experimenta fuertes descensos de la permitividad imaginaria con la frecuencia en porcentajes de GTR del 10-50% a 50Hz: 0,52034-2,8579 y a $3 \cdot 10^6$ Hz: 0,1653-0,41995. En bajas concentraciones de GTR la permitividad imaginaria es heterogénea y a medida que se adiciona GTR el comportamiento se empieza a asimilar, en general la permitividad imaginaria en compuestos con el 70% de GTR oscila entre 1 y 10^{-1} para casi todos los polímeros, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud en este caso para bajas frecuencias, en las altas frecuencias tiende a converger en valores de permitividad imaginaria cercanos a la unidad. La poliamida llega a valores de permitividad imaginaria de 311,82 - 540,62 en bajas temperaturas (30 °C), bajas frecuencias (0,01 Hz) y con muy altas concentraciones de GTR (50-70%).

6.2.6. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD REAL ϵ' A 30°C

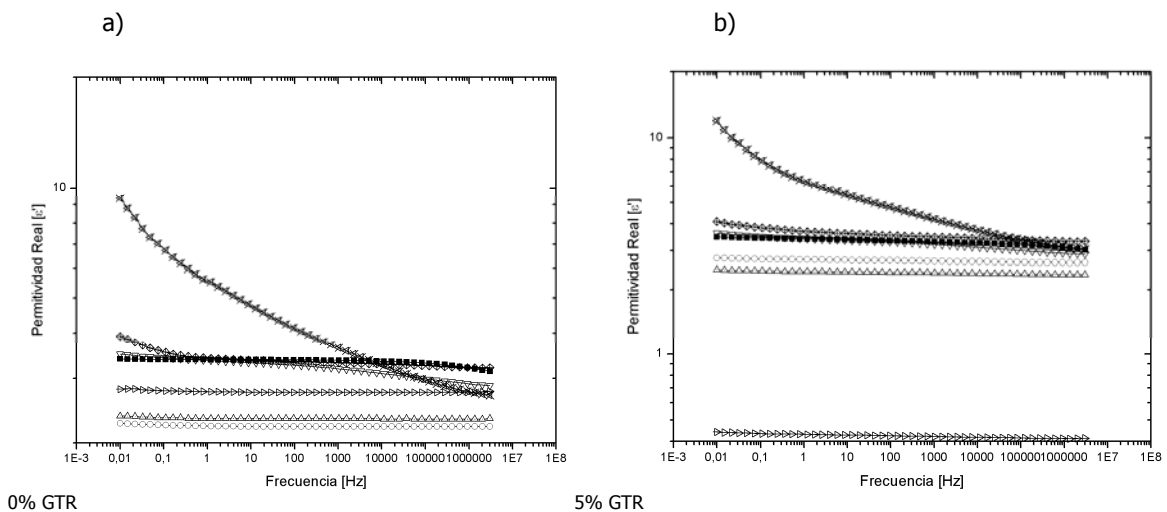
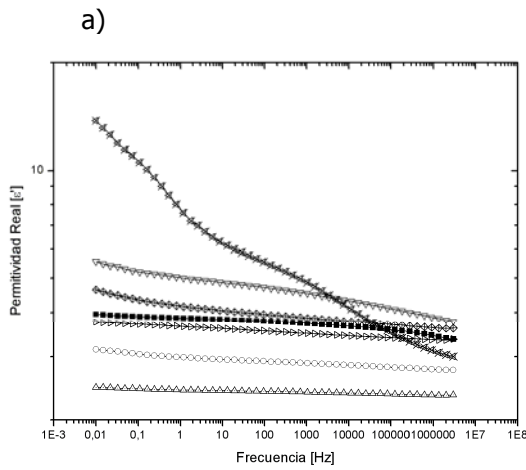
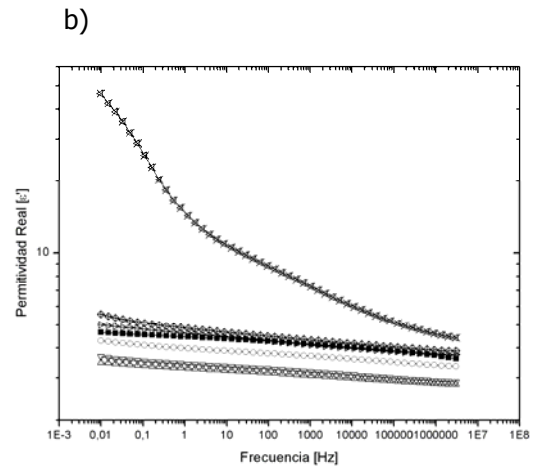


Figura 6.21. Permitividad dieléctrica real ϵ' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

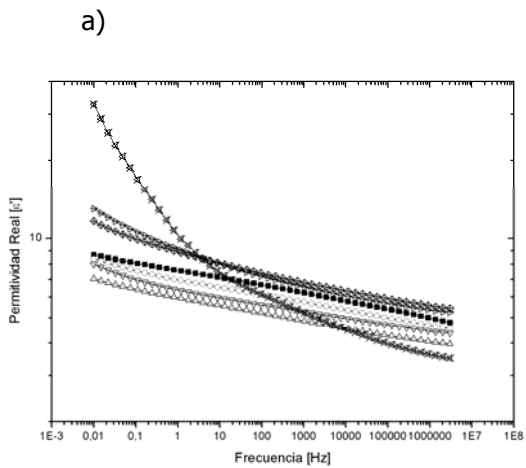


10% GTR

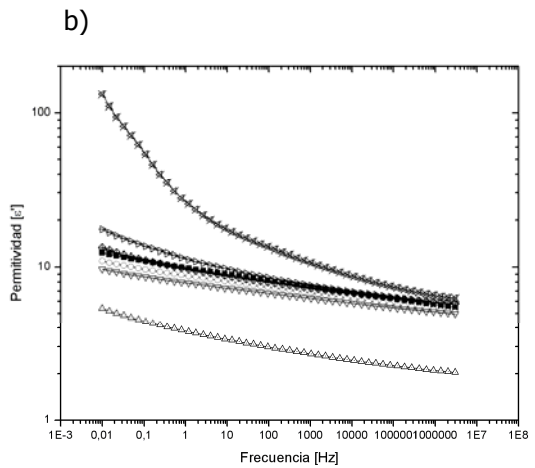


20% GTR

Figura 6.22. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

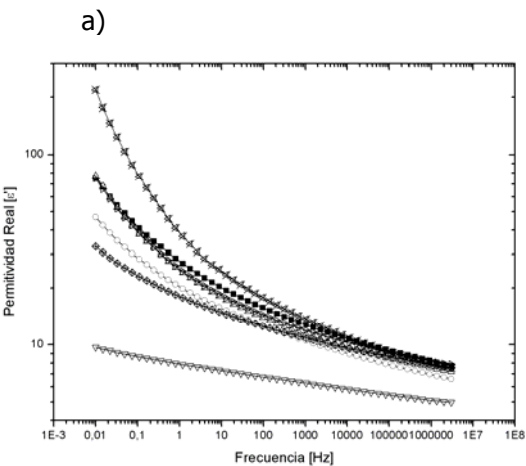


40% GTR



50% GTR

Figura 6.23. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.



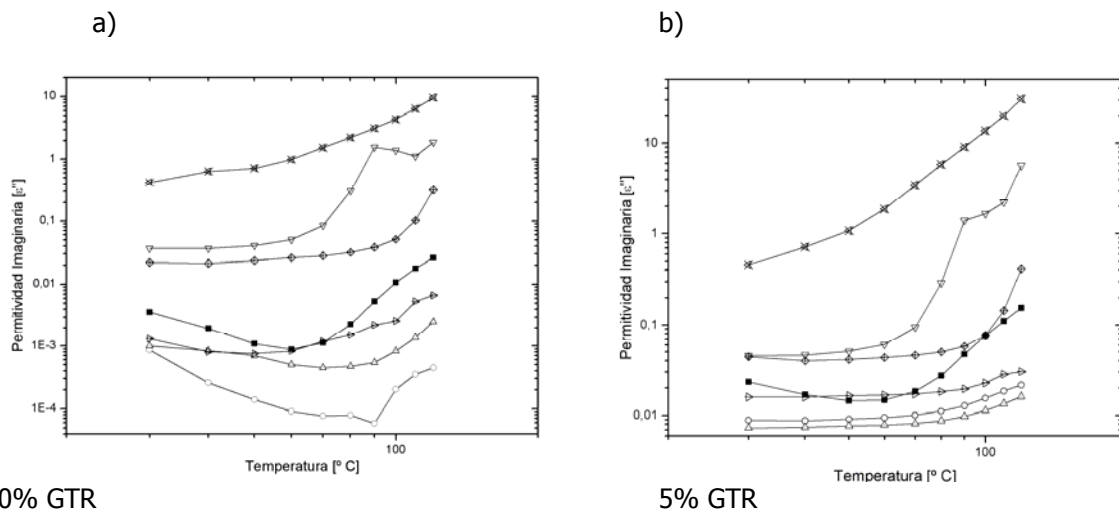
70% GTR

Figura 6.24. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

Se observan las permitividades reales analizadas para el caso de los 7 polímeros + GTR, el material con mayor permitividad real es la poliamida, que sin aditivos de GTR y hasta un 10% de GTR presenta valores de 10 para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la permitividad real en este caso, ya que aumenta hasta 3 órdenes de magnitud la permitividad real. Así los materiales con menor permitividad imaginaria son el PP y el HDPE, y les sigue el PS y EVA, para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, sigue siendo el PP, pero el PVC también tiene valores muy bajos de permitividad real. Llegando al 70% de GTR donde se observa que el PVC se encuentra en valores con menor permitividad real con valores cercanos a 10^1 , y el polímero ABS le sigue con bajos valores de permitividad real, (32,9).

La tendencia general es a mantener constante (excepto para la PA) el valor de la permitividad real con aumentos de la frecuencia, aunque para compuestos a partir del 40% en GTR que adquiere la tendencia a disminuir la permitividad real. La poliamida experimenta fuertes descensos de la permitividad real con la frecuencia en porcentajes de GTR del 10-50%. En bajas concentraciones de GTR la permitividad real es constante e invariable y a medida que se adiciona GTR el comportamiento empieza a seguir una tendencia a converger en puntos cercanos a 10. En general la permitividad real oscila entre 1-10 para casi todos los polímeros, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud, en este caso, para bajas frecuencias. En las altas frecuencias tiende a converger en valores de permitividad real cercanos a 10 (un orden de magnitud). La poliamida llega a valores de permitividad imaginaria de 10^3 en bajas frecuencias (0,01 Hz) y con muy altas concentraciones de GTR (a partir del 70% en GTR).

6.2.7. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD IMAGINARIA ϵ'' A 50 Hz



0% GTR

5% GTR

Figura 6.25. Permitividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 50Hz para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ✕ PA; ▽ PS.

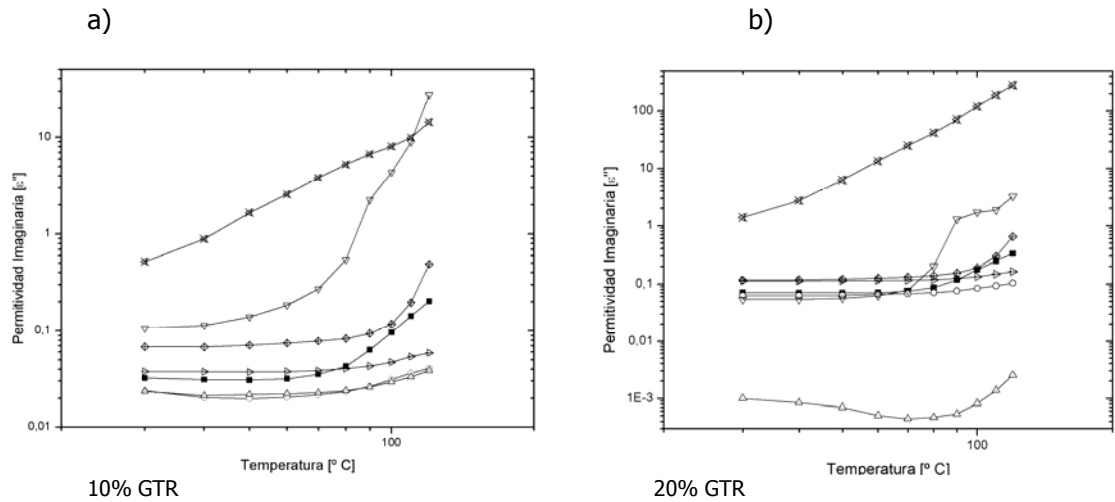


Figura 6.26. Permittividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 50Hz para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ✕ PA; ▽ PS.

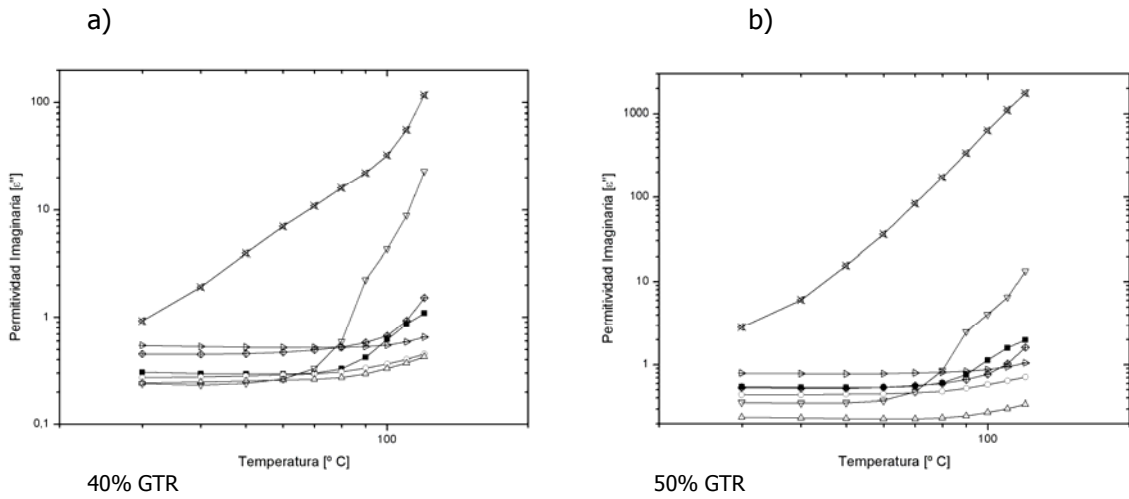


Figura 6.27. Permittividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 50Hz para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ✕ PA; ▽ PS.

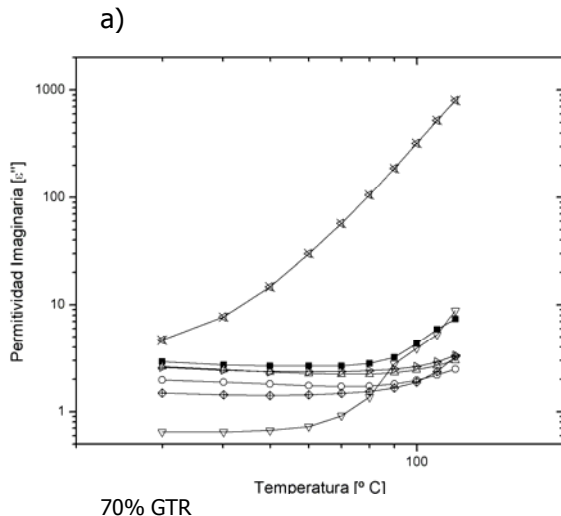
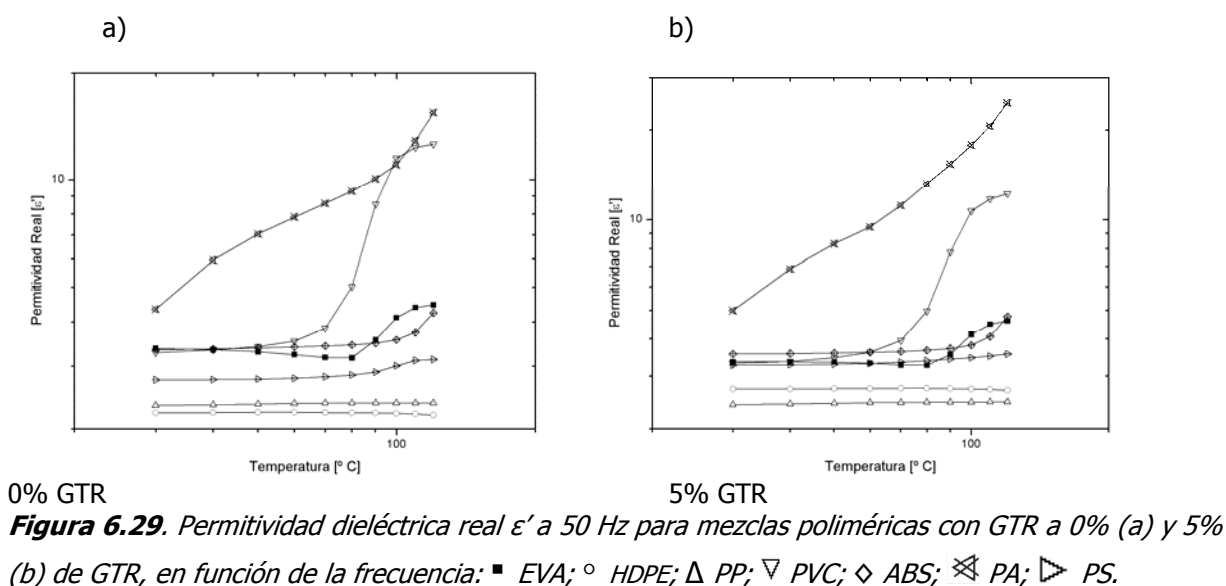


Figura 6.28. Permittividad dieléctrica imaginaria ϵ'' a 50Hz para mezclas poliméricas con GTR a 70% de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ✕ PA; ▽ PS.

Se analiza la permitividad dieléctrica imaginaria para el caso de los 7 polímeros + GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C). El material con mayor permitividad imaginaria es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de 1 para temperaturas cercanas a los 30°C, y se deduce que la adición de GTR no afecta a la permitividad imaginaria en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30°C, pero aumenta dos órdenes de magnitud la Permitividad imaginaria para elevadas temperaturas (120°C). Así los materiales con menor Permitividad imaginaria son el PP, HDPE, EVA y PS (0,000375-0,00718-0,000322 para Tª: 30°C), les siguen el PVS y ABS (cercano a 0,1 para Tª: 30°C), y finalmente con mayor permitividad imaginaria se encuentra el PA (cercana a la unidad para Tª: 30°C), para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, tendiendo a converger todos los polímeros en permitividad imaginaria cercana a la unidad y con pocas variaciones con el aumento de Temperatura, con la excepción del PVC y del PA.

La tendencia general es a aumentar el valor de la permitividad imaginaria con aumentos de la temperatura. La poliamida experimenta fuertes aumentos de la Permitividad imaginaria con la temperatura en porcentajes de GTR del 40-70%, y pasa de ϵ'' : 10 a 10^3 . En bajas concentraciones de GTR la ϵ'' es heterogénea y a medida que se adiciona GTR el comportamiento se empieza a asimilar. En general la ϵ'' oscila entre 1 y 10^{-1} para casi todos los polímeros, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud, en las altas temperaturas (120 °C) tiende a converger en valores de ϵ'' cercanos a la unidad. El PVC tiene un comportamiento variable con la temperatura y experimenta grandes aumentos de la ϵ'' de los 70°C a los 120°C, de hasta dos órdenes de magnitud a partir de la adición de GTR (0,49 a 22,96).

6.2.7. COMPARATIVA DE PERMITIVIDAD REAL ϵ' A 50 Hz



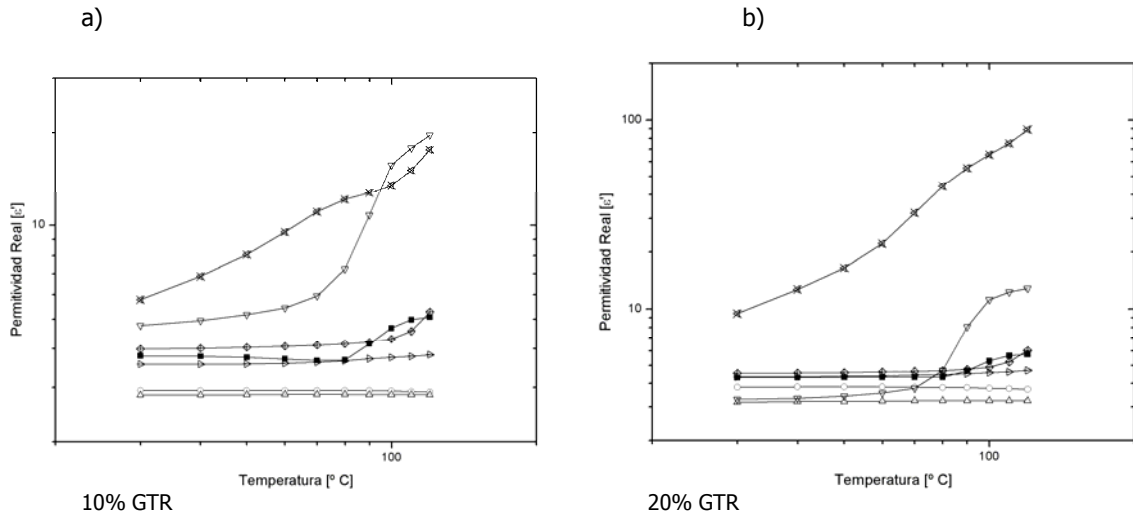


Figura 6.30. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

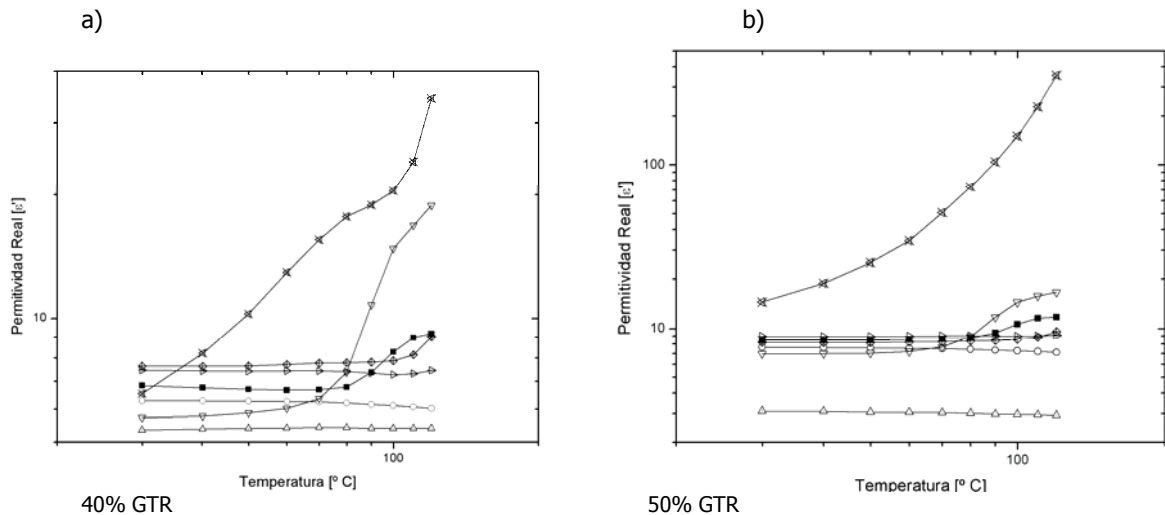


Figura 6.31. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

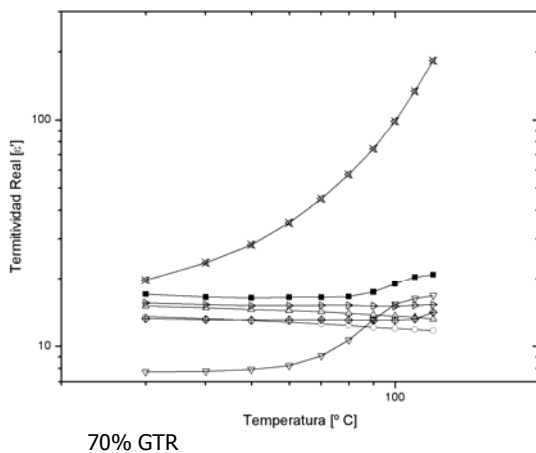


Figura 6.32. Permittividad dieléctrica real ϵ' a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 70% de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

A continuación se analiza la permitividad dieléctrica real para el caso de los 7 polímeros + GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C). El material con mayor permitividad real es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de 2,5 para temperaturas cercanas a los 30°C, y se deduce que la adición de GTR afecta la permitividad imaginaria en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30°C, pero aumenta un orden de magnitud la Permitividad real para elevadas temperaturas (120 °C). Así los materiales con menor Permitividad real son el PP, HDPE, EVA y PS (entre 1-2 para T^a: 30°C), les siguen el PVC y ABS (3,27 y 3,34 para T^a: 30°C), y finalmente con mayor Permitividad real se encuentra el PA (4,34 para T^a: 30°C), para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, tendiendo a converger todos los polímeros y con muy pocas variaciones con el aumento de temperatura, con la excepción del PVC, PA y EVA.

La tendencia general es a aumentar el valor de la Permitividad real con aumentos de la temperatura. La poliamida experimenta fuertes aumentos de la Permitividad imaginaria con la temperatura en porcentajes de GTR del 40-70%, aumentando ϵ'' en un orden de magnitud. En bajas concentraciones de GTR la ϵ' es heterogénea y a medida que se adiciona GTR el comportamiento se empieza a asimilar. En general la ϵ' oscila entre 2 y 20 para casi todos los polímeros, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud, en las altas temperaturas tiende a converger en valores de ϵ' cercanos a 11. El PVC tiene un comportamiento variable con la temperatura y experimenta grandes aumentos de la ϵ' de los 70°C a los 120°C, de hasta dos órdenes de magnitud a partir del 0% de GTR hasta el 50% de adición de GTR, es decir, el GTR atenúa el aumento de la ϵ' del PVC con la temperatura.

6.2.8. COMPARATIVA TANGENTE DE DELTA A 30°C

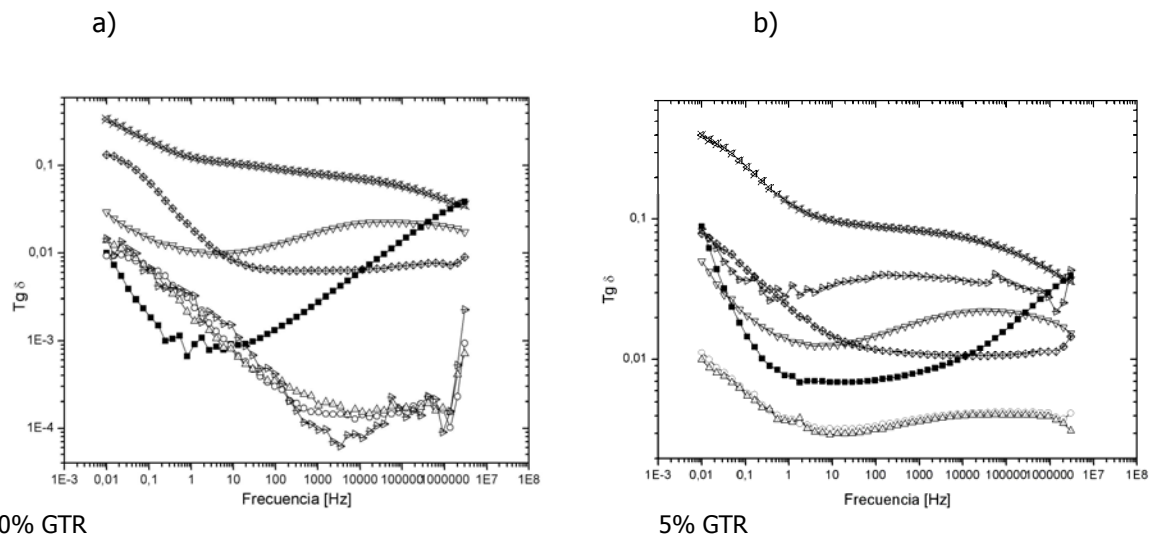


Figura 6.33. Tangente de delta a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

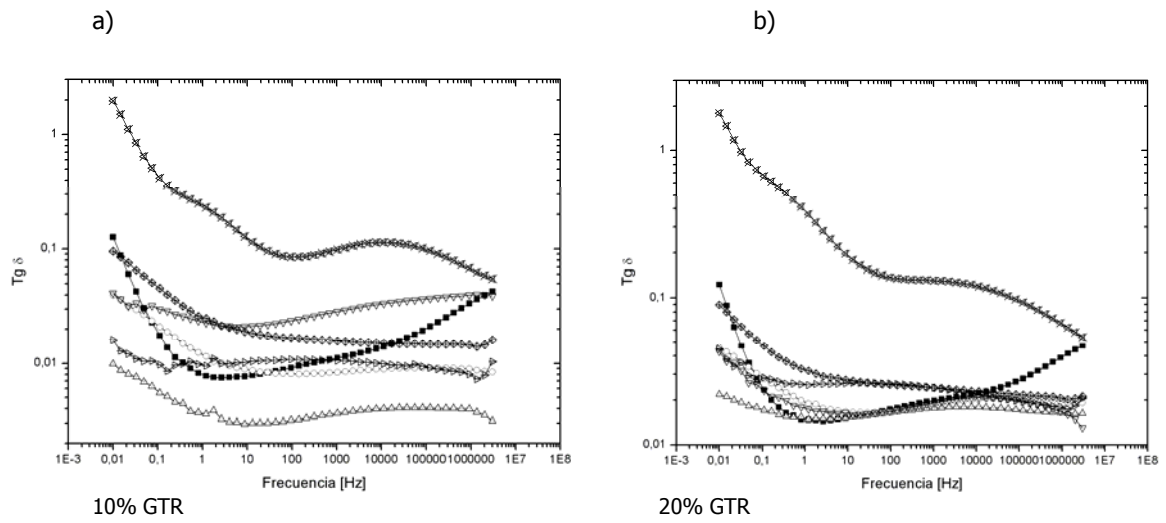


Figura 6.34. Tangente de delta a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

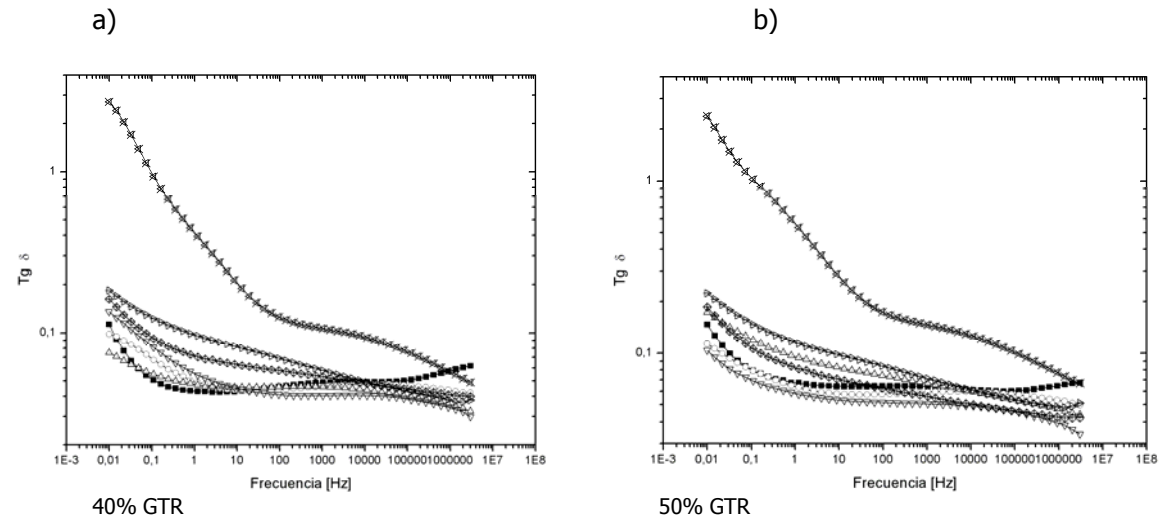


Figura 6.35. Tangente de delta a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

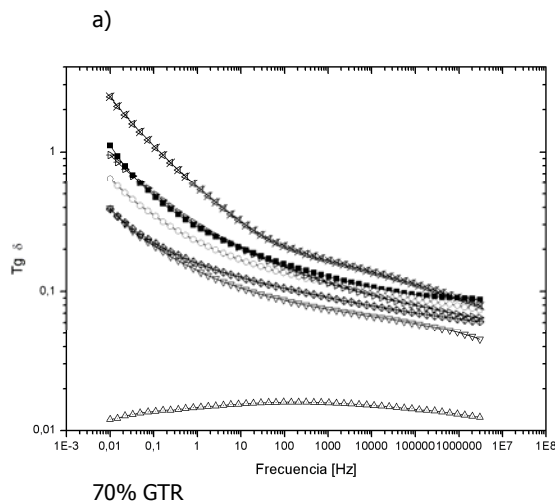
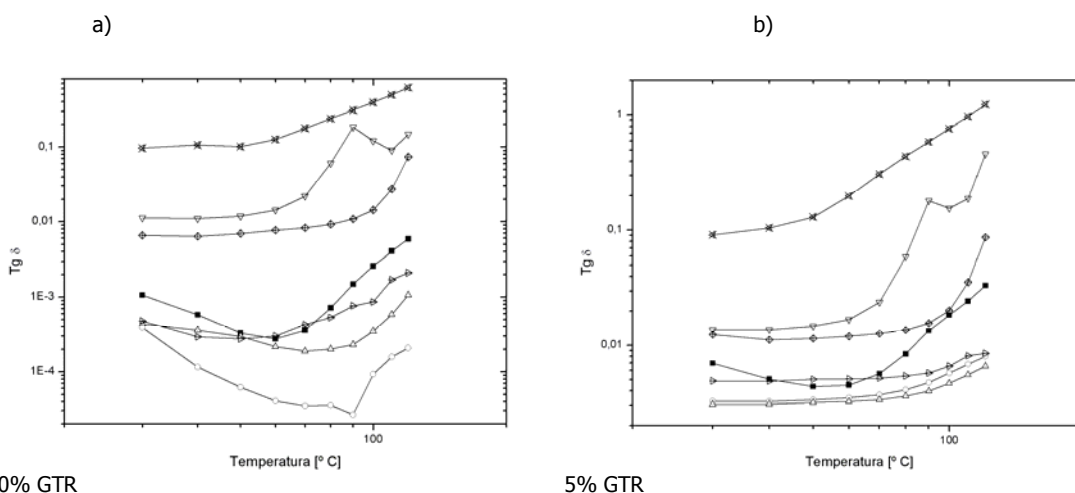


Figura 6.36. Tangente de delta a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

Se observan las Tg de δ analizadas para el caso de los 7 polímeros + GTR, el material con mayor tangente de delta es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para bajas frecuencias, y se deduce que la adición de GTR afecta la Tg de δ en este caso, ya que aumenta un orden de magnitud la Tg de δ . Así los materiales con menor Tg de δ son el PP y el HDPE, y les sigue el EVA, para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, llegando al 70% de GTR donde se observa que el PP se encuentra en valores con menor Tg de δ , con valores cercanos al 0,01, y el copolímero EVA se encuentra de forma bastante estable siempre con bajos valores de Tg de δ .

La tendencia general es a disminuir el valor de la Tg de δ con aumentos de la frecuencia, aunque para el EVA sólo es a partir del 70% en GTR que adquiere esta tendencia. La poliamida experimenta fuertes descensos de la Tg de δ con la frecuencia en porcentajes de GTR del 10-50%. En bajas concentraciones de GTR la Tg de δ es heterogénea y a medida que se adiciona GTR el comportamiento se empieza a asimilar. En general la Tg de delta oscila entre 10^{-1} y 10^{-2} a bajas frecuencias para casi todos los polímeros, excepto para el caso del PA que llega a valores de Tg de δ que llega a valores de 2-3 en las bajas frecuencias, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud en este caso para bajas frecuencias, en las altas frecuencias tiende a converger en valores de Tg de δ cercanos a 10^{-1} .

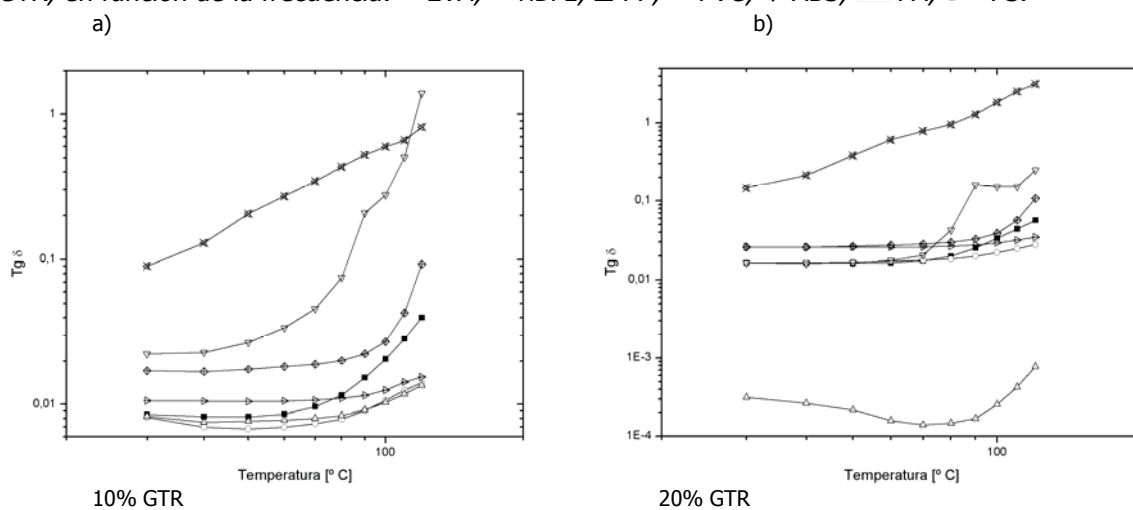
6.2.9. COMPARATIVA TANGENTE DE DELTA A 50 Hz



0% GTR

5% GTR

Figura 6.37. Tangente de delta a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.



10% GTR

20% GTR

Figura 6.38. Tangente de delta a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⊠ PA; ▷ PS.

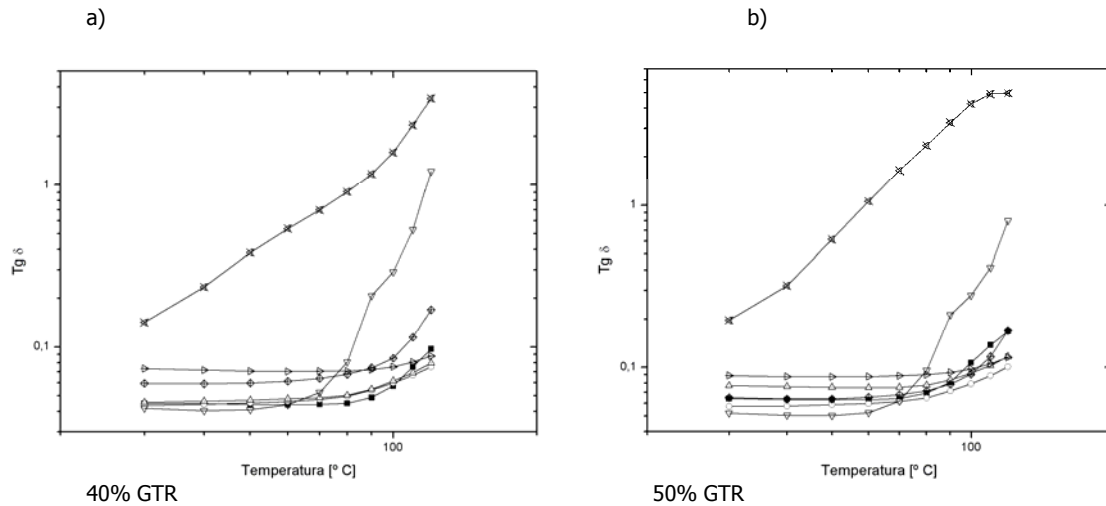


Figura 6.39. Tangente de delta a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⌘ PA; ▷ PS.

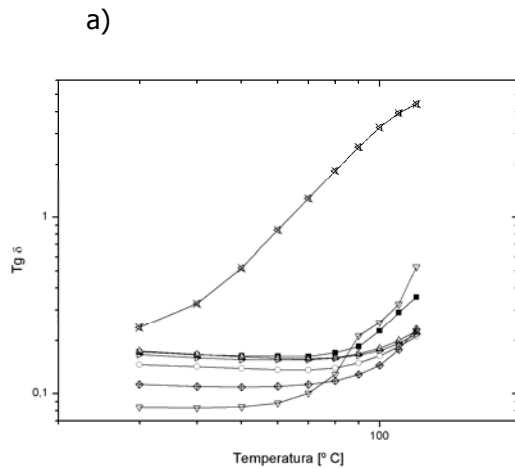


Figura 6.40. Tangente de delta a 50 Hz para mezclas poliméricas con GTR a 70% (a) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⌘ PA; ▷ PS.

Se analizan las Tg de δ analizadas para el caso de los 7 polímeros + GTR, con la temperatura (de 30°C a 120°C). El material con mayor Tg de δ es la poliamida, que sin aditivos de GTR presenta valores de 10^{-1} para temperaturas cercanas a los 30°C, y se deduce que la adición de GTR afecta ligeramente la Tg de δ en este caso, es decir, para temperaturas cercanas a los 30°C, pero aumenta dos órdenes de magnitud la Tg de δ para elevadas temperaturas (100°C). Así los materiales con menor Tg de δ son el PP, HDPE, EVA y PS ($0,001$ para T^a : 30°C), les siguen el PVS y ABS ($0,01$ para $T^a= 30^\circ\text{C}$), y finalmente con mayor Tg de delta se localiza el PA ($0,1$ a 30°C), para aumentos de la proporción de GTR esta relación cambia, tendiendo a converger todos lo polímeros en Tg de delta 10^{-1} y con pocas variaciones con el aumento de temperatura, con la excepción del PVC y del PA.

La tendencia general es a aumentar el valor de la Tg de δ con aumentos de la temperatura. La poliamida experimenta fuertes aumentos de la Tg de δ con la temperatura en porcentajes de GTR del 40-70%, y pasa de Tg de delta del $0,1$ a 10 . En bajas concentraciones de GTR la Tg de δ es heterogénea y a medida que se adiciona GTR el comportamiento se empieza a asimilar, en general, la Tg de δ oscila entre 10^{-1} y 10^{-2} para casi todos los polímeros excepto para el PA, la adición de GTR hace aumentar un orden de magnitud, en las altas frecuencias tiende a converger en valores de Tg de δ cercanos a 10^{-1} . El PVC tiene un comportamiento variable con la temperatura y experimenta grandes aumentos de la Tg de δ de los 70°C a los 120°C, de hasta un orden de magnitud a partir de la adición de GTR.

6.2.10. GRÁFICOS COMPARATIVOS DE DIAGRAMA DE ARGAND

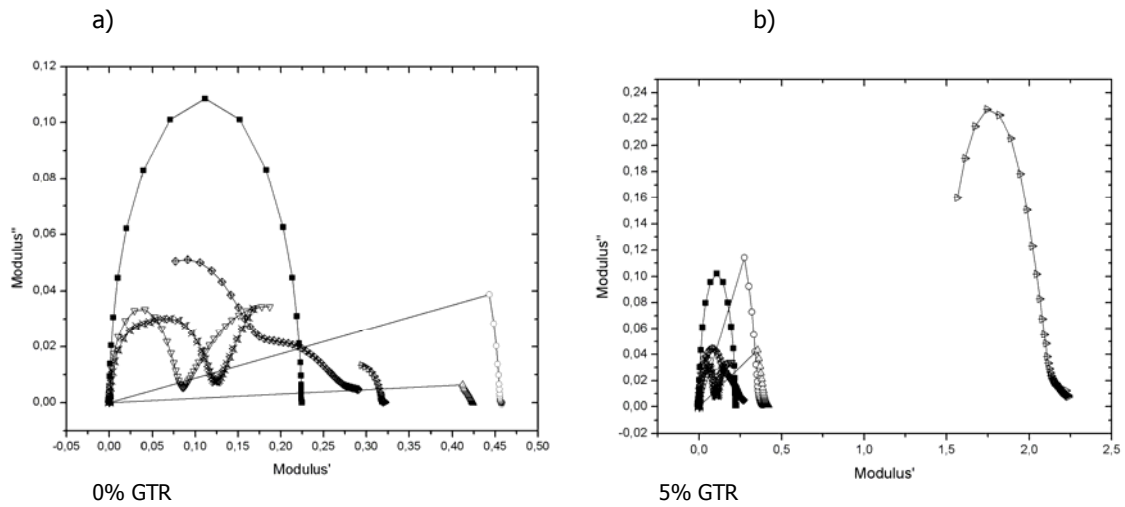


Figura 6.41. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 0% (a) y 5% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

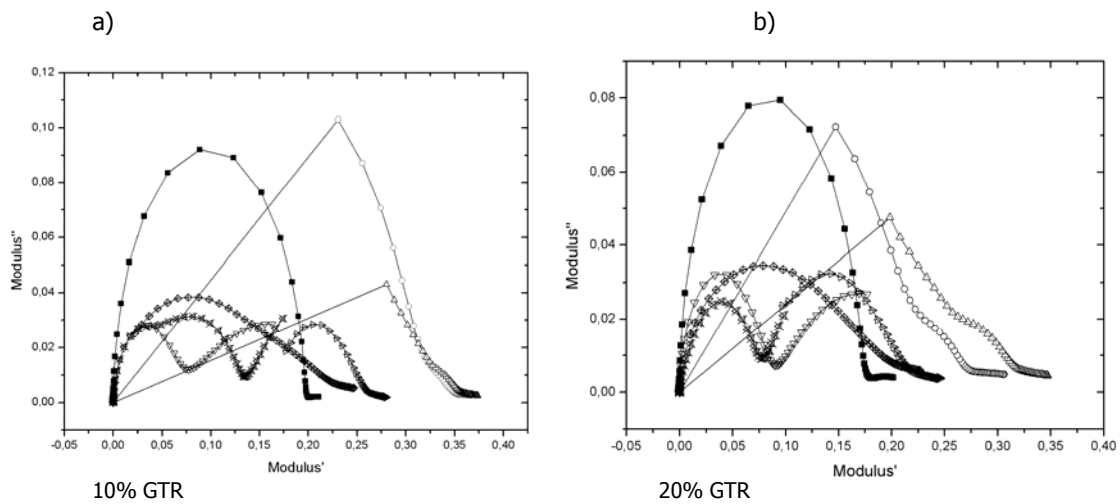


Figura 6.42. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 10% (a) y 20% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

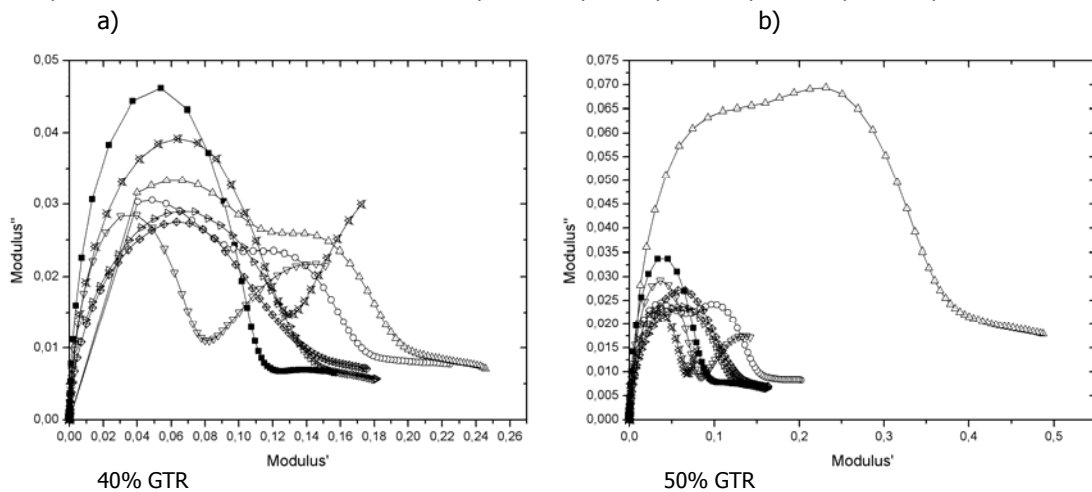
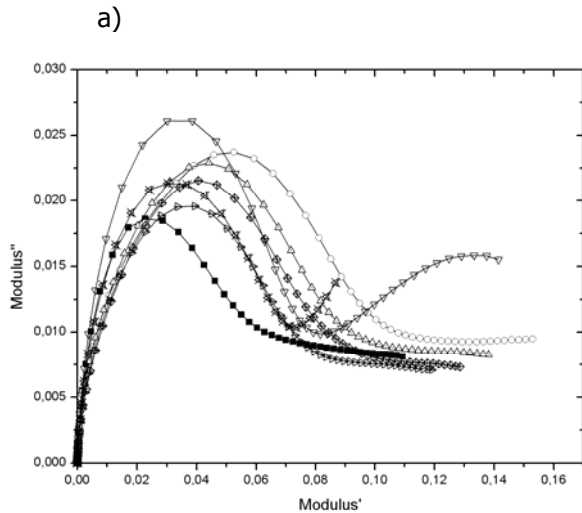


Figura 6.43. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 40% (a) y 50% (b) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.



70% GTR

Figura 6.44. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con GTR a 70% (a) de GTR, en función de la frecuencia: ■ EVA; ° HDPE; Δ PP; ▽ PVC; ◇ ABS; ⋈ PA; ▷ PS.

Se observan fenómenos de relajaciones dieléctricas de Coelho ($M'-M''$), en que cargas de diferente signo se acumulan en los electrodos de diferente signo, para el EVA, a 0%, 5%, 10% y 20% de concentración de GTR, para el resto de los gráficos no se encuentra ninguna relajación dieléctrica de Coelho más, es decir, la teoría del Macrodipolo solo se confirmaría para EVA (0%-5%-10%-20%), no reproduciéndose más para ningún otro material ni concentración de GTR. Para el resto de gráficos se observa que para porcentajes de GTR superiores al 40% (40%-50%-70%), se visualiza una relajación dieléctrica (MWS), de lo que se deduce que los electrodos se encuentran parcialmente bloqueados por el GTR.

6.2.11. COMPARATIVA MÓDULO ARRHENIUS (E_a , T_0)

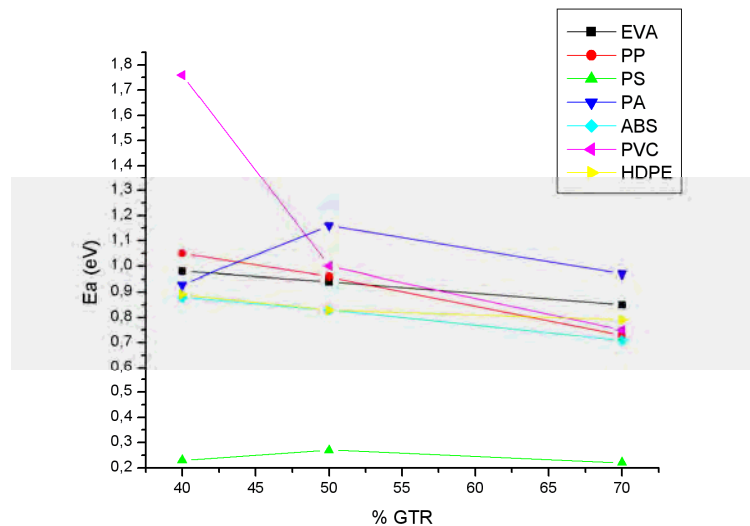


Figura 6.45. Gráfico de Arrhenius, para los 7 polímeros analizados. Energía de Activación (E_a) para mezclas poliméricas con contenidos del 40%, 50% y 70% en GTR.

En el presente gráfico (Fig. 6.45) se observa la Energía de activación (E_a en eV) de la relajación dieléctrica analizada (MWS) en función del porcentaje de GTR analizado (40%-50%-70%), la tendencia de la E_a observada es a disminuir con el % de GTR, es decir con más proporción de GTR habrá una energía de activación (E_a) de la relajación dieléctrica inferior y por lo tanto la energía (eV)

que se precisa para que se reproduzca dicha relajación es cada vez inferior, es decir, es más probable que se dé dicha relajación por que la E_a es inferior. Para valores del 70% en GTR, los valores de E_a son muy parecidos 0,75-1,05 eV. El PS tiene una energía de activación muy baja, que propicia que se produzca la relajación MWS, y el PVC a 40% en GTR empieza con una E_a importante que desciende a medida que aumenta el % en GTR, finalmente para el resto de polímeros el comportamiento de la E_a es muy similar.

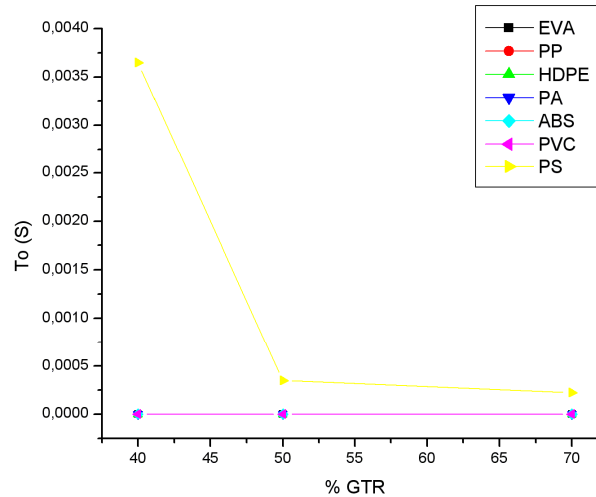


Figura 6.46. Gráfico de Arrhenius, para los 7 polímeros analizados. Tiempo de inicio (T_0) para mezclas poliméricas con contenidos del 40%, 50% y 70% en GTR.

El tiempo de inicio de activación de la relajación dieléctrica analizada (MWS), es mayor en el PS que para el resto de polímeros analizados, y en la figura 6.47 se observa una tendencia a aumentar con el aumento de la proporción del GTR. Los valores del T_0 para el PS son tan grandes que no nos permiten observar el resto de valores de T_0 en la escala en que se encuentran. Es por esto, que en el siguiente gráfico se analiza el T_0 en función del %GTR sin el PS para una mejor observación de los datos.

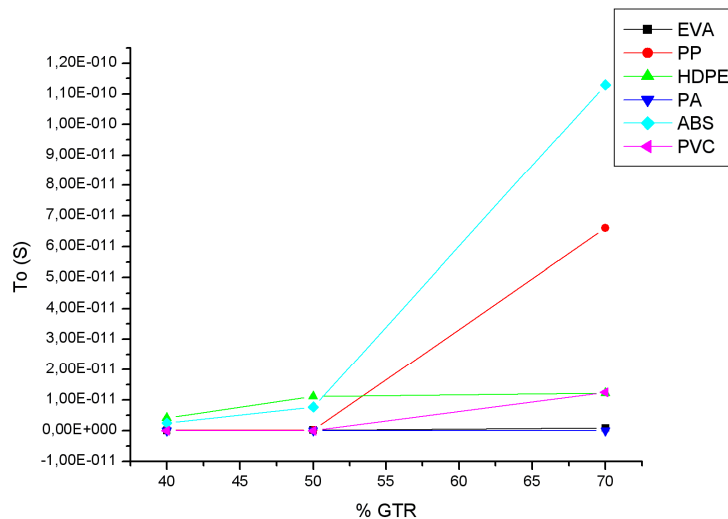


Figura 6.47. Gráfico de Arrhenius, para 6 polímeros analizados. Tiempo de inicio (T_0) para mezclas poliméricas con GTR a 40%, 50% y 70% de GTR.

En el presente gráfico (Fig. 6.47) se observa el tiempo de inicio de activación (T_0) de la relajación dieléctrica analizada (MWS) en función del porcentaje de GTR analizado, la tendencia del T_0 observado es a aumentar con el % de GTR, es decir, con más proporción de GTR habrá una frecuencia (F_0) de

inicio activación de relajación dieléctrica inferior y por lo tanto, el tiempo que precisa para que se reproduzca dicha relajación es cada vez superior. Para valores del 40% en GTR los valores de T_0 son muy bajos, a partir del 50% y del 70% se observa que se destaca el T_0 de la relajación dieléctrica del ABS llegando al $1,1 \cdot 10^{-10}$ s y también la del PP ($6,5 \cdot 10^{-11}$ s). El caso contrario, es decir, para valores de T_0 inferiores, se encuentran el PA y el copolímero EVA, que además presentan una tendencia casi plana, sin experimentar aumentos significativos del T_0 en función del porcentaje de GTR presente en la muestra.

6.3. COMPARATIVA MECÁNICA

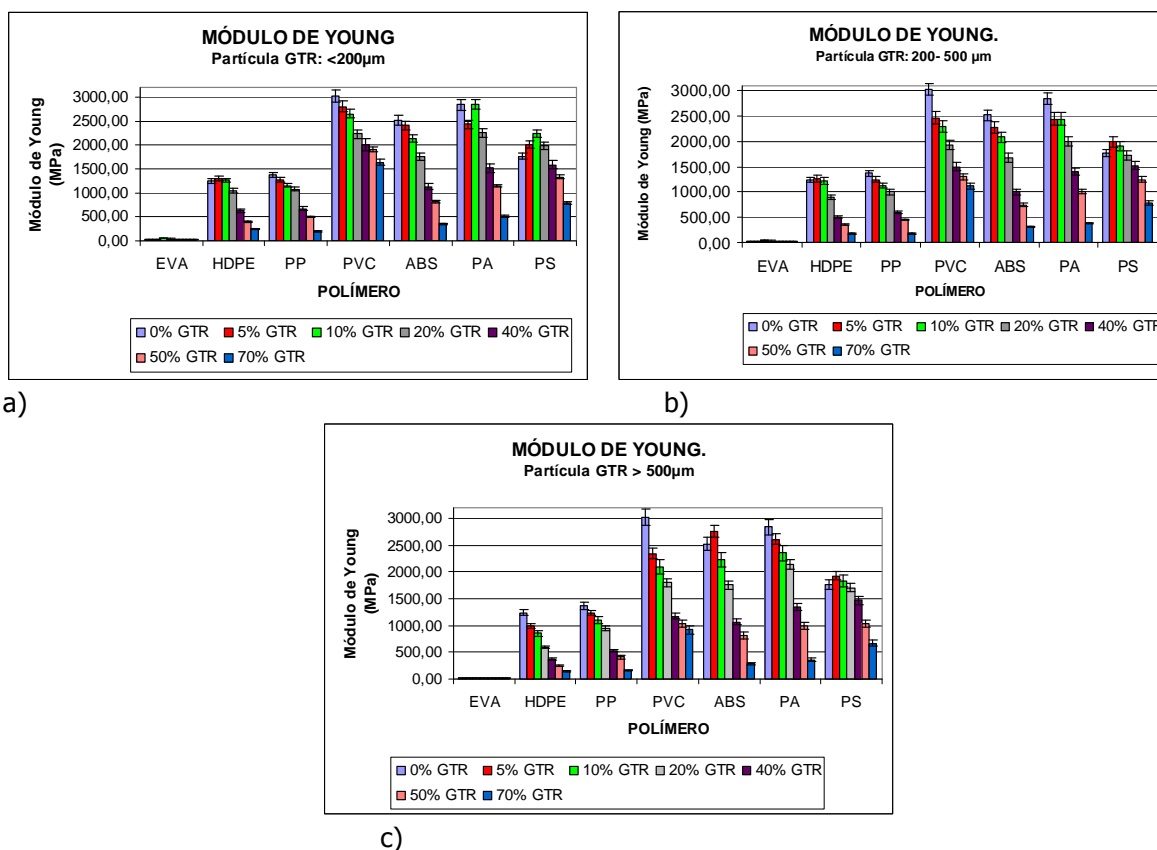


Figura 6.48. Módulo de Young (MPa) para tres tamaños diferentes de partícula (a) <200µm, (b) 200-500 µm, (c) >500 µm. En compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, 70%).

De la observación de los diferentes gráficos comparativos del módulo de young (figura 6.48) se deduce que los materiales analizados tienen características comparables del módulo de young. De todos ellos los que tienen un mayor módulo de young son: PVC, PA y ABS (3028,89-2841,47-2522,37 MPa). De forma destacada el polímero PVC llega a los 3028,89 MPa y en segundo lugar, y en un rango de valores muy parecidos, se localiza el polímero PA (2841,47 MPa), a partir de la adición de partículas de GTR con diferentes diámetros de partícula, en general, caen las propiedades de módulo de young. Hay que decir que, en general, se observa un mejor comportamiento del módulo de young para muestras analizadas con partículas de diámetro <200µm, que para partículas de 200-500 µm, y para diámetros >500 µm se observan los peores comportamientos del módulo de young.

Comparativamente el polímero con mejores propiedades del módulo de young es el PVC y con porcentajes de GTR de hasta el 20% se observa un buen comportamiento del módulo de young para partículas de los 3 tamaños analizados: <200 µm; 200-500 µm; >500 µm (2225,87-1929,87-1800MPa), en cambio para porcentajes de GTR superiores al 20% (40%-50%-70%) (2005,87-1900-1627 MPa) el comportamiento del módulo de young desciende a valores cercanos al 40% valor del polímero sin aditivo.

Para el resto de materiales, se deduce que en general tienen buenos comportamientos del Módulo de Young, aunque para el PS y el HDPE la adición de GTR afecta positivamente a estas propiedades, y sufren un cierto aumento del módulo de young para porcentajes de GTR del 5-10-20% de GTR. Un caso muy destacado es el copolímero EVA, que presenta unas propiedades de módulo de young muy bajas (13,26MPa) y mejora con la incorporación de GTR (41,67 MPa para EVA+10%GTR), comparativamente posee unas propiedades poco importantes del módulo de young para este polímero.

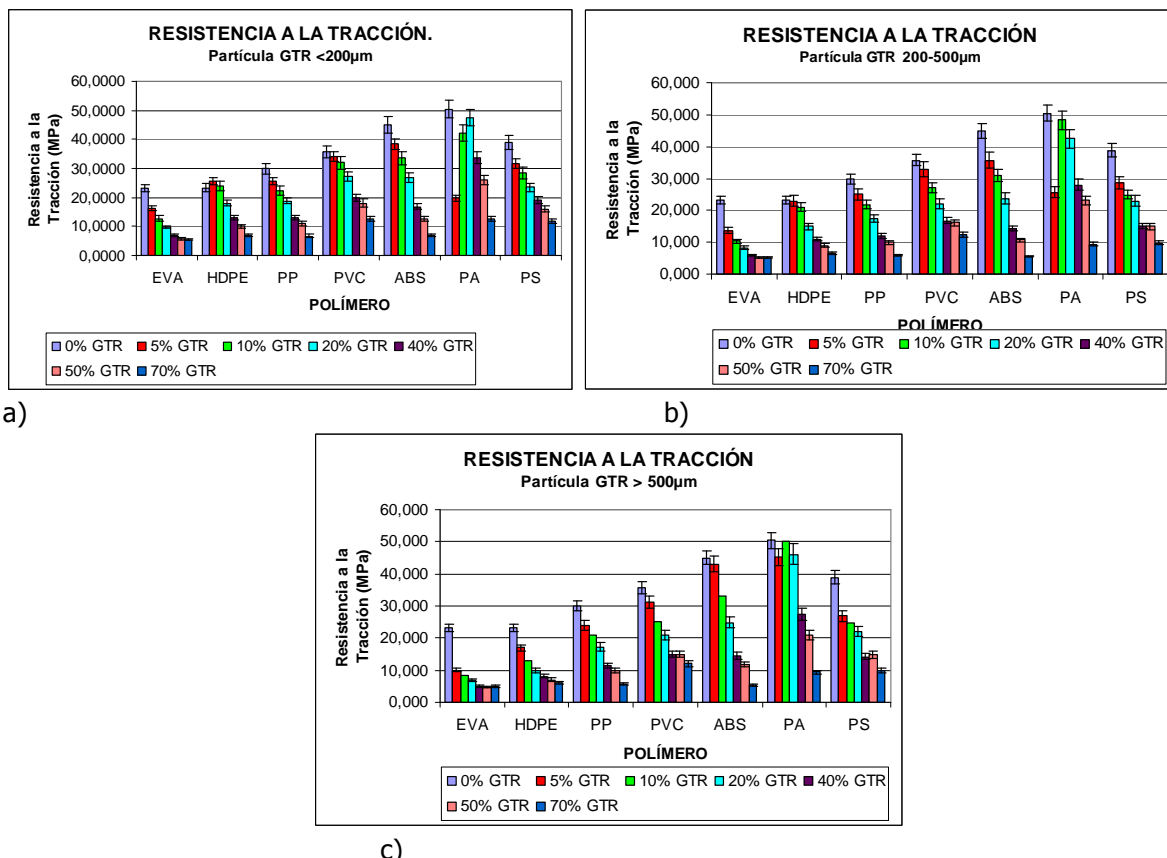


Figura 6.49. Resistencia a la tracción (MPa) para tres tamaños diferentes de partícula (a) <200µm, (b) 200-500 µm, (c) >500 µm. En compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, 70%)

De la observación de los diferentes gráficos comparativos de resistencia a la rotura se deduce que los materiales analizados tienen características comparables de resistencia a la rotura. De todos ellos los que tienen una mayor resistencia a la rotura son: PA, ABS, PS y PVC. De forma muy destacada el polímero PA llega a los 50,41 MPa y en segundo lugar se encuentra el polímero ABS (44,98 MPa) a partir de la adición de partículas de GTR con diferentes diámetros de partícula, caen las propiedades de resistencia a la rotura, el comportamiento de la resistencia a la rotura no varía de forma significativa para los 3 tamaños de partícula analizados. Para partículas <200µm - 200-500 µm - >500 µm, y PA con bajos porcentajes de GTR (PA+5%GTR), se obtienen los siguientes valores de resistencia a la rotura: 19,67 MPa - 25,74 MPa - 45,153 MPa, ésta es la excepción que se encuentra en el presente análisis, en general las partículas de menor tamaño presentan un mejor comportamiento que para tamaños de partícula superiores, pero para el caso de las propiedades de resistencia a la rotura para la poliamida 6 con un 5% de GTR, se comprueba que se invierte esta tendencia, la explicación más lógica es que el tamaño de molécula de PA es superior que para el resto de casos, y por lo tanto, que para pequeños porcentajes de aditivo de GTR (5%) acepta mejor partículas de mayores tamaños, ya que se produciría una aglomeración de partículas pequeñas que empeoran sus propiedades mecánicas.

Hay que decir que en general se observa un mejor comportamiento de la resistencia a la rotura para muestras analizadas con partículas <math><200\mu\text{m}</math>. Para partículas de tamaños de $200\text{-}500\mu\text{m}$, y $>500\mu\text{m}$ se observan peores comportamientos de resistencia a la rotura.

Comparativamente el polímero con mejores propiedades de resistencia a rotura es el PA y con porcentajes de GTR de hasta el 20% se observa un buen comportamiento de la resistencia a la rotura (47,39MPa) para partículas de los 3 tamaños analizados, en cambio para porcentajes de GTR superiores al 20% (40%-50%-70%) el comportamiento de la resistencia a la rotura desciende a valores cercanos a valores del 50% de resistencia a la rotura del polímero sin aditivo.

Para el resto de materiales, se deduce que en general tienen buenos comportamientos de resistencia a la rotura, aunque para el PS y el EVA (38,89 MPa-23,08 MPa) la adición de GTR afecta negativamente a estas propiedades, y sufren una cierta caída de la resistencia a la rotura para porcentajes superiores al 20% de GTR (40%-50%-70%); por ejemplo, para el PS+40/50/70% GTR se tienen los siguientes valores de resistencia a la rotura: 19,07-15,93-11,80 MPa, para compuestos de EVA+40/50/70% GTR se obtienen los valores de resistencia a la rotura de: 7,02-5,70-5,46 MPa a partir del cual ya representan menos del 50% de la resistencia (MPa) de la matriz polimérica, es decir del polímero sin GTR.

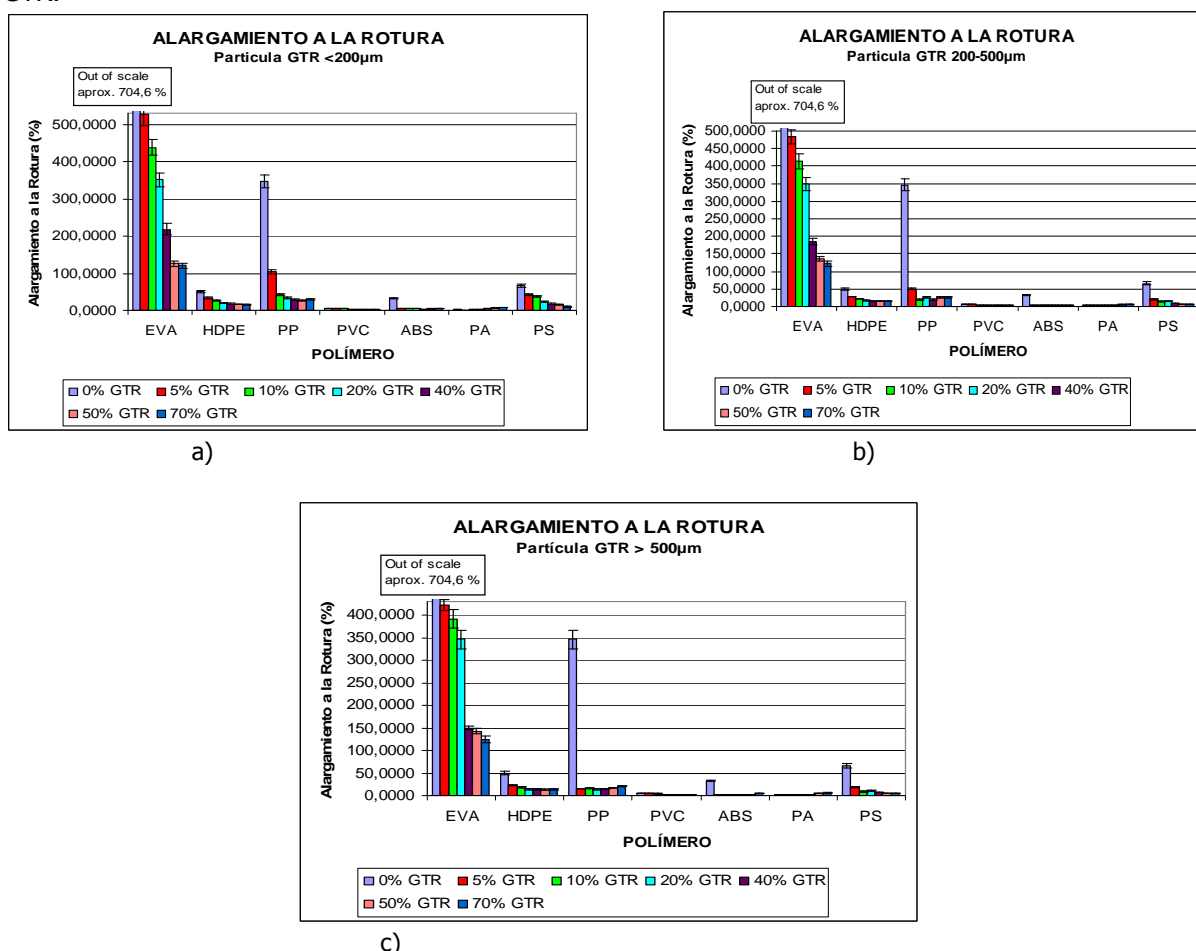


Figura 6.50. Alargamiento a la rotura (%) para tres tamaños diferentes de partícula (a) <math><200\mu\text{m}</math>, (b) $200\text{-}500\mu\text{m}$, (c) $>500\mu\text{m}$. En compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, 70%)

De la observación de los diferentes gráficos comparativos de alargamiento a la rotura se deduce que se han analizado dos materiales que tienen características especiales de alargamiento a la rotura, estos son básicamente, de forma muy destacada el copolímero EVA (704,6%) y en segundo lugar se encuentra el polímero PP (346,71%), a partir de la adición de partículas de GTR con diferentes diámetros de partícula, caen dramáticamente las propiedades de elongación de PP, tan solo para partículas de tamaños <math><200\mu\text{m}</math> hay una cierta atenuación de esta considerable caída de la elongación.

Hay que decir que en general se observa un mejor comportamiento del alargamiento a la rotura para muestras analizadas con partículas de diámetros $<200\mu\text{m}$, que para las partículas de $200\text{-}500\mu\text{m}$, y finalmente para partículas de diámetro $>500\mu\text{m}$ se observan peores comportamientos de elongación a la rotura.

Comparativamente el polímero con mejores propiedades de alargamiento es el EVA y con porcentajes de GTR de hasta el 10-20% se observa un buen comportamiento a la elongación (EVA+10%GTR: 438% - EVA+20%GTR: 351,53%) para partículas de tamaños $<200\mu\text{m}$, en cambio para el PP con el mismo porcentaje (10%-20%) y mismo tamaño de partícula su comportamiento de alargamiento es muy deficiente, llegando al 15% del polímero sin refuerzo (PP+10%GTR: 41,73% - PP+20%GTR: 33,89%). Para el resto de materiales, se encuentra el PS y el HDPE que tienen ciertas propiedades de alargamiento, aunque no llegan a valores del 100% de alargamiento a la rotura (PS: 66,27% - HDPE: 50,12%), la adición de GTR afecta negativamente estas propiedades, pero sufren una cierta caída del % de alargamiento hasta porcentajes del 20% de GTR (PA+20%GTR: 23,30% - HDPE+20%GTR: 20,01%) a partir del cual ya representan porcentajes inferiores al 50% de la matriz polimérica.

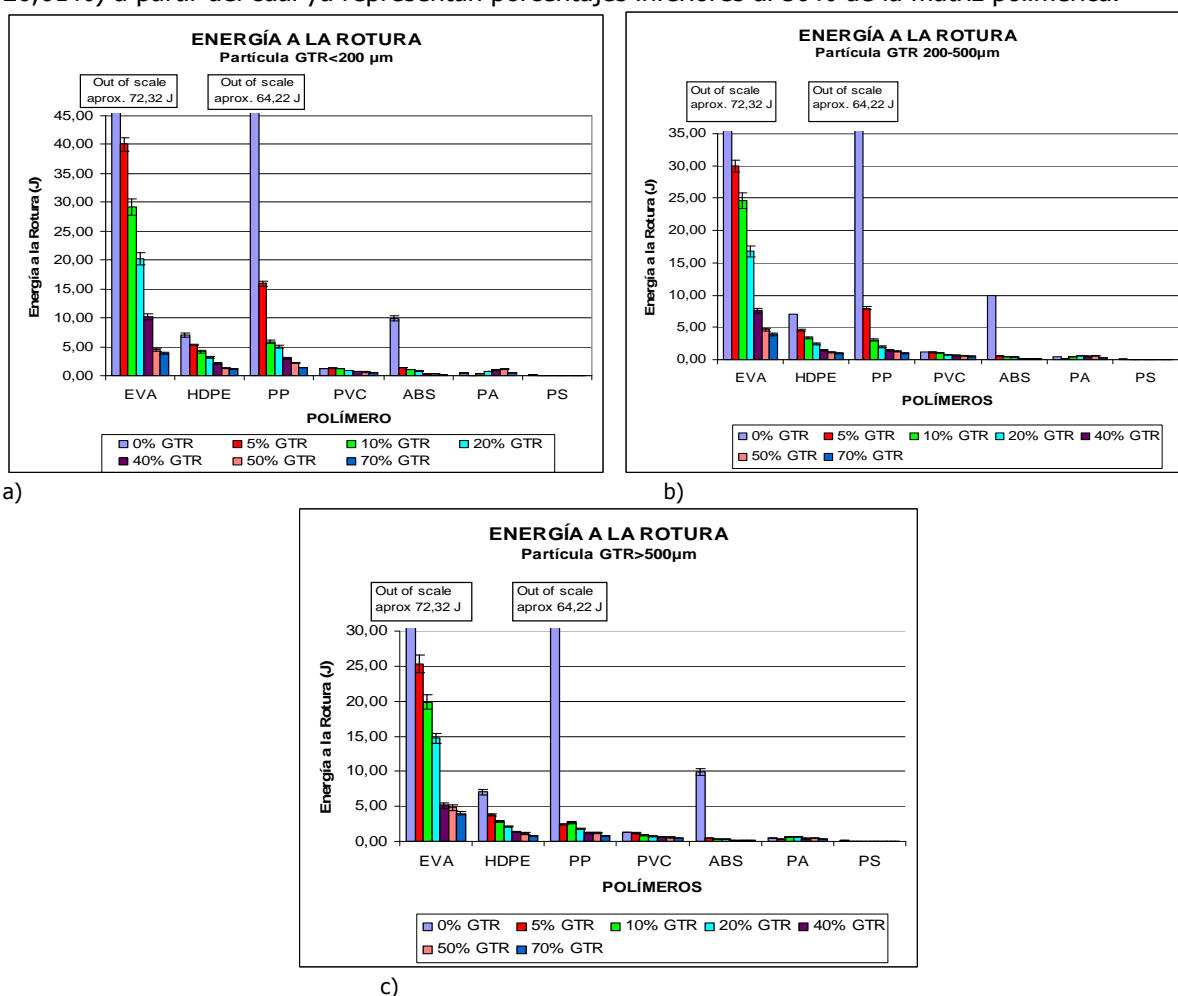


Figura 6.51. Energía a la rotura (J) para tres tamaños diferentes de partícula (a) $<200\mu\text{m}$, (b) $200\text{-}500\mu\text{m}$, (c) $>500\mu\text{m}$. En compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50%, 70%).

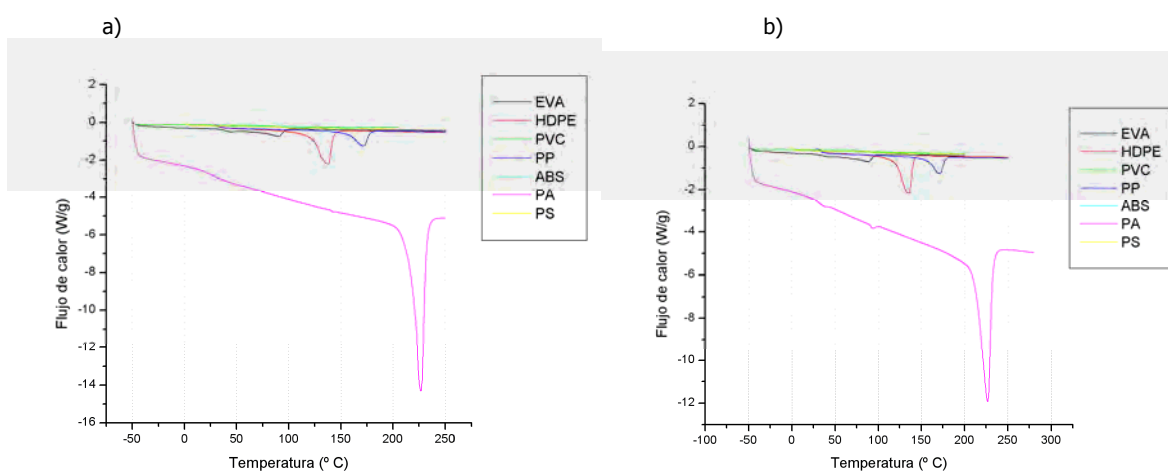
De la observación de los diferentes gráficos comparativos de la energía a la rotura (J) se puede afirmar que los materiales analizados tienen características muy heterogéneas de energía a la rotura o dureza. De todos ellos los que tienen un mayor energía a la rotura son: EVA, PP y en un segundo nivel se localizarían los polímeros ABS y HDPE. De forma destacada el polímero EVA llega a los 72,32 J y en segundo lugar, y en un rango de valores muy parecido se localiza el polímero PP (64,22 J). A partir de la adición de partículas de GTR con diferentes diámetros de partícula caen dramáticamente las propiedades de la energía a la rotura (J), para PP+10-20% de GTR descienden de forma muy

importante las energías de rotura del compuesto hasta valores de 5,84 J - 4,99 J. Hay que decir que se observa, en todos los casos y sin excepciones, un mejor comportamiento de la energía a la rotura (J) para muestras analizadas con partículas de tamaño $<200\mu\text{m}$, seguidas de compuestos con partículas de diámetros 200-500 μm , y finalmente para partículas $>500\mu\text{m}$ se observan peores comportamientos de energía a la rotura.

Comparativamente el polímero con mejores propiedades de energía a la rotura es el copolímero EVA y con porcentajes de GTR de hasta el 20% se observa un buen comportamiento de la energía a la rotura (20,24 J) para partículas de tamaño $<200\mu\text{m}$, en cambio para porcentajes de GTR superiores al 20% (40%-50%-70%) el comportamiento de la energía a la rotura desciende (10,16J-4,51J-3,86J) a valores cercanos al 40% valor del polímero sin aditivo. Para el PP, ABS y en menor medida el HDPE la adición de GTR afecta muy negativamente las propiedades de resistencia a la rotura (J), y sufren una caída vertiginosa de la resistencia a la rotura para porcentajes en GTR a partir del 5% de GTR, no llegando a valores del 5% respecto de valores de la matriz sin GTR. Para el HDPE la adición de GTR no afecta tan gravemente la resistencia a la rotura.

Un caso muy destacado son los polímeros PVC, PA y PS, que presentan unas propiedades de energía a la rotura muy bajas, comparativamente poseen unas propiedades muy poco significativas de la energía a la rotura para estos polímeros y con adición de GTR se empeoran dichas características.

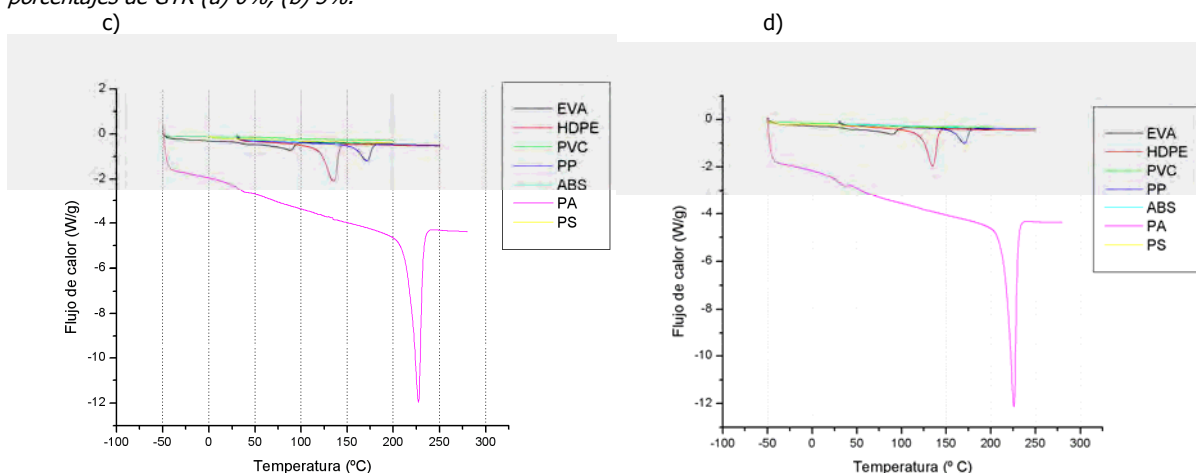
6.4. COMPARATIVA TÉRMICA DE LOS 7 POLÍMEROS ANALIZADOS



0% GTR, 100% Matriz Polimérica

5% GTR; 7 POLÍMEROS

Figura 6.52. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en 7 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (a) 0%, (b) 5%.

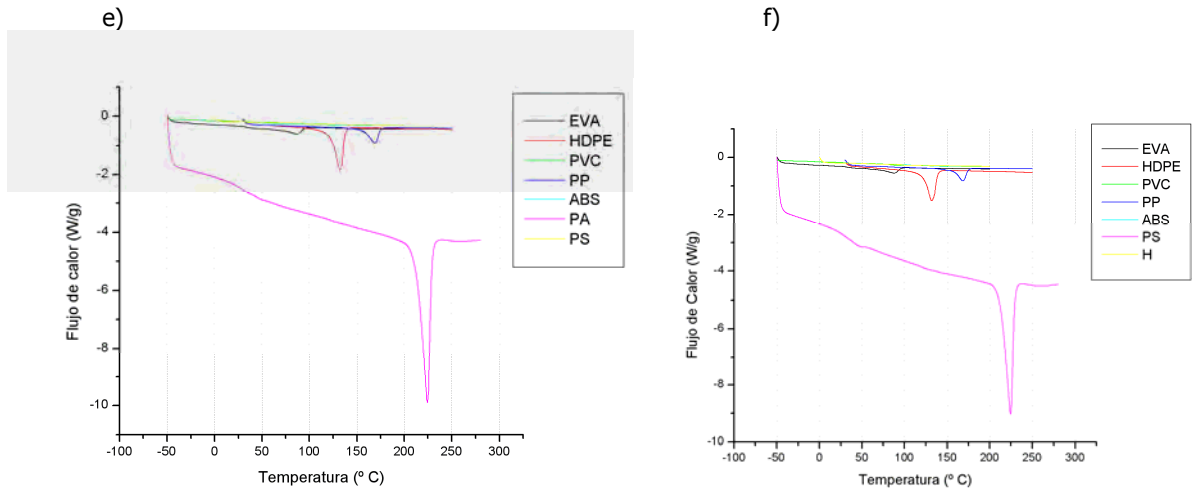


10% GTR; 7 POLÍMEROS

20% GTR; 7 POLÍMEROS

Figura 6.53. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en 7 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (c) 10%, (d) 20%.

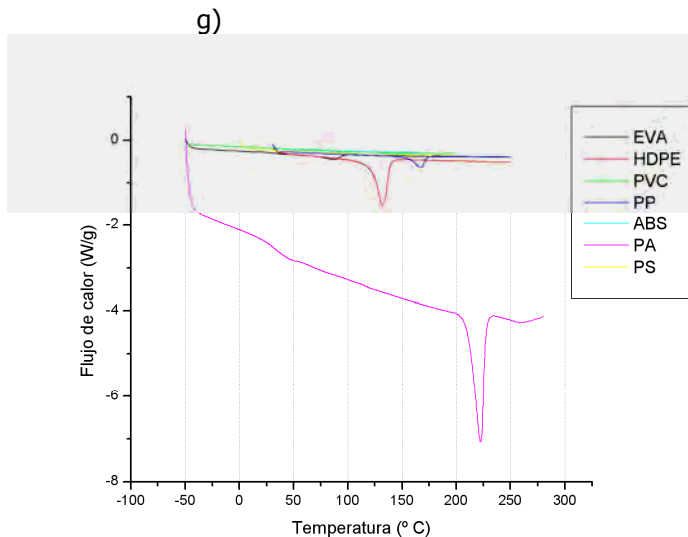
Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.



40% GTR; 7 POLÍMEROS

50% GTR; 7 POLÍMEROS

Figura 6.54. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 7 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (e) 40%, (f) 50%.



70% GTR; 7 POLÍMEROS

Figura 6.55. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 7 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (g) 70%.

Ensayo Térmico: Flujo calorimétrico – Temperatura. Para un tamaño de partícula <math><200\mu\text{m}</math>. En los 7 compuestos poliméricos analizados (EVA, HDPE, PVC, PP, ABS, PA y PS) con diferentes porcentajes de GTR ((a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 70%).

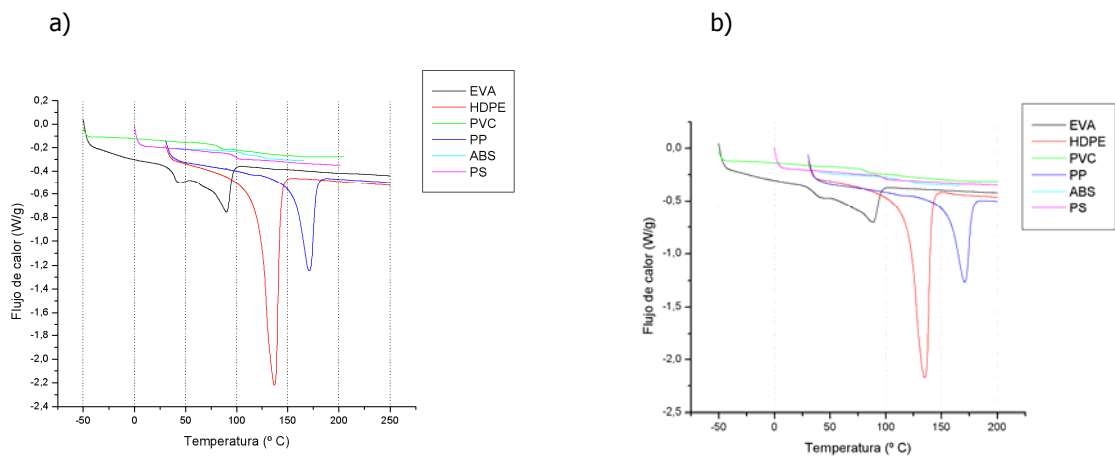
Se observa el punto de fusión de los diferentes compuestos poliméricos en los compuestos cristalinos, EVA, HDPE y PP y en el único compuesto semicristalino analizado, que es el PA, donde se encuentra una temperatura de fusión (T_f) y una temperatura de transición vítrea (T_g); para el resto de materiales, PVC, ABS y PS que son amorfos, se mide la temperatura de transición vítrea.

En las anteriores figuras (figuras 6.52-6.55), se observan los gráficos del resultado de los ensayos térmicos realizados mediante el DSC. Así pues el resultado de todo ello es el termograma (flujo de calor – temperatura) de los materiales analizados, así se distinguirán, las transiciones vítreas localizadas para los materiales amorfos y puntos de fusión para materiales cristalinos, en total son 7 los diferentes materiales analizados. Teniendo en cuenta esto, el PA tiene un punto de fusión con mayor flujo calorimétrico que el resto de los materiales, y con mucha diferencia seguido del HDPE, el PP y finalmente el copolímero EVA (materiales cristalinos).

Se observa el punto de fusión de los diferentes compuestos poliméricos en los compuestos cristalinos, EVA, HDPE y PP, para el PA, que es semicristalino, se tiene un punto de fusión (melting point) y una temperatura de transición vítrea. Para el resto de materiales, PVC, ABS y PS que son amorfos se ha medido la temperatura de transición vítrea. De los 7 materiales analizados se observa que el que tiene mayor temperatura de fusión es el PA (Tf aproximadamente 225 °C), seguidamente se encuentra el punto de fusión del PP (Tf > 150 °C), después el HDPE (Tf > 125 °C) y finalmente el EVA (Tf aprox. 80-90°C). En cuanto a los materiales que tienen temperatura de Transición Vítrea (Tg) ABS (Tg a 125-150 °C), PS (Tg aprox. 125 °C), PVC (Tg aprox. a 90 °C) y finalmente el PA (Tg sobre los 30-35°C).

Del análisis de los diferentes termogramas analizados hay que decir que no se observan modificaciones apreciables para los diferentes porcentajes analizados, así pues la adición de GTR no modifica la estructura interna de ningún compuesto de forma significativa, hecho que se refleja en la conservación de las características térmicas de los polímeros analizados, básicamente en la Tf y Tg, temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea.

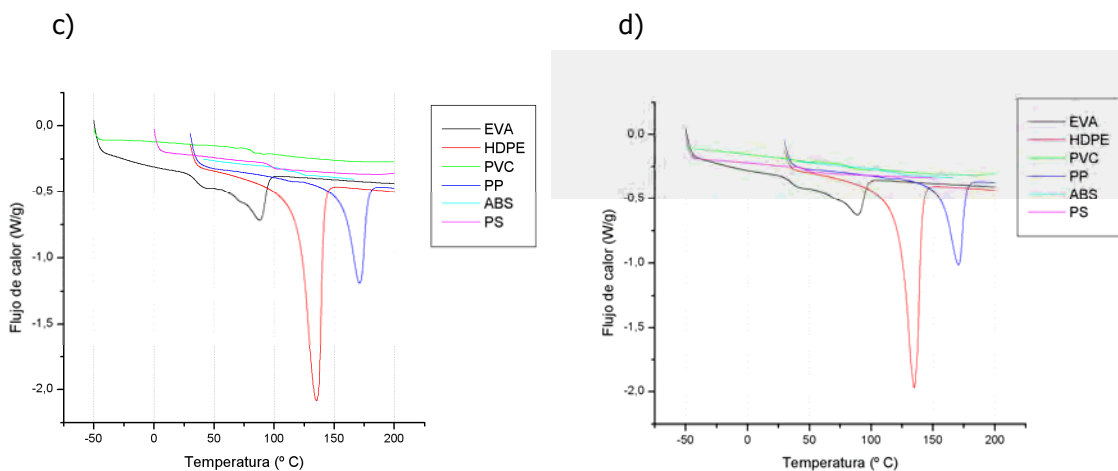
6.5. COMPARATIVA TÉRMICA DE LOS 6 POLÍMEROS ANALIZADOS MENOS LA POLIAMIDA (PA)



0% GTR; 6 POLÍMEROS

5% GTR; 6 POLÍMEROS

Figura 6.56. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 6 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (a) 0%, (b) 5%.



10% GTR; 6 POLÍMEROS

20% GTR; 6 POLÍMEROS

Figura 6.57. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 6 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (c) 10%, (d) 20%.

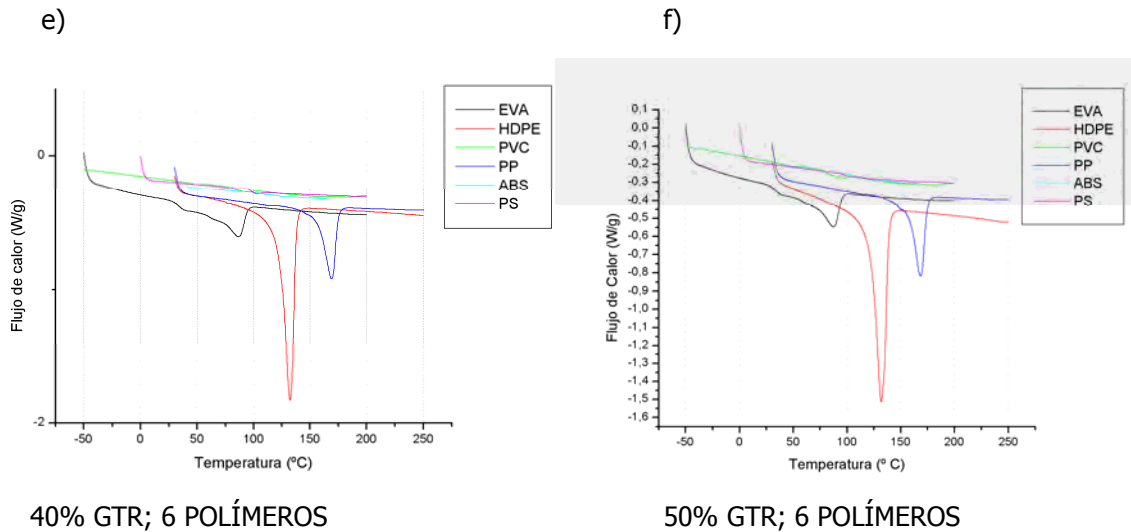


Figura 6.58. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 6 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (e) 40%, (f) 50%.

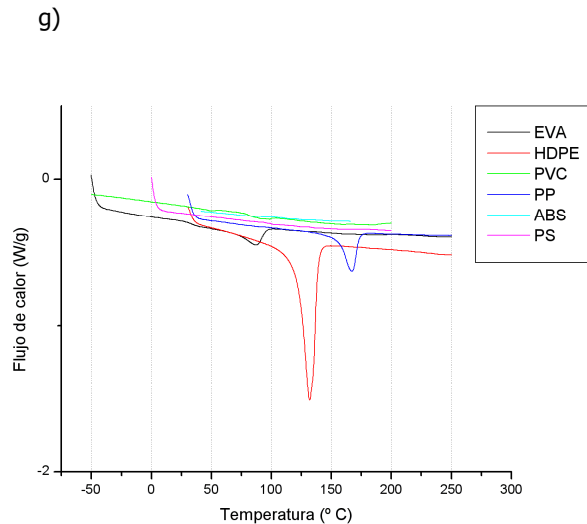


Figura 6.59. Termograma: Flujo de calor (W/g) en función de la Temperatura (°C) en 6 compuestos poliméricos con diferentes porcentajes de GTR (g) 70%.

Ensayo Térmico: Flujo calorimétrico – Temperatura. Para un tamaño de partícula <math><200\mu\text{m}</math>. En los 6 compuestos poliméricos analizados (EVA, HDPE, PVC, PP, ABS, y PS) con diferentes porcentajes de GTR ((a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 70%).

En las anteriores figuras (figuras 6.56-6.59), se observan los gráficos del ensayo térmico, y se ha prescindido del PA, para poder observar mejor el termograma (flujo de calor – temperatura) del resto de los materiales analizados, así se podrán distinguir mejor las transiciones vítreas localizadas y puntos de fusión de los diferentes materiales analizados. Teniendo en cuenta esto, el HDPE tiene un punto de fusión con mayor flujo calorimétrico que el resto de los materiales, seguido del PP y del EVA (materiales cristalinos).

Se observa el punto de fusión de los diferentes compuestos poliméricos en los compuestos cristalinos, EVA, HDPE y PP, para el resto de materiales, PVC, ABS y PS que son amorfos, se observa la temperatura de transición vítrea. De estos 6 materiales analizados, se observa que el que tiene mayor temperatura de fusión es el PP ($T_f > 150\text{ }^\circ\text{C}$), después el HDPE ($T_f > 125\text{ }^\circ\text{C}$) y finalmente el EVA (T_f aprox. $80\text{-}90^\circ\text{C}$). En cuanto a los materiales que tienen temperatura de Transición Vítrea (T_g) ABS

a 125-150 °C), PS (Tg aprox. 125 °C) y finalmente PVC (Tg aprox. 90 °C). No se observan modificaciones apreciables para los diferentes porcentajes analizados, así pues la adición de GTR no modifica la estructura interna del compuesto, hecho que se refleja en la conservación de las características térmicas de los polímeros analizados, básicamente en la Tf y Tg, temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea.

6.7. TABLAS DE DATOS

A continuación se muestran las tablas con los datos más relevantes de la tesis doctoral, con datos tanto mecánicos, como dieléctricos y térmicos. Y finalmente una tabla-resumen de todos los datos más relevantes de forma conjunta.

A nivel dieléctrico, la cantidad de datos procesados ha sido muy importante, y debido al gran número de frecuencias analizadas se ha priorizado por mostrar los datos dieléctricos a las siguientes frecuencias:

0,01 Hz: Frecuencia muy baja. *Very Low Frequency (VLF)*

50 Hz: Frecuencia industrial en España

60 Hz: Frecuencia Industrial en países como Estados Unidos, Japón o Brasil

$3 \cdot 10^6$ Hz: Frecuencia muy alta. *Very High Frequency (VHF)*

6.7.1. TABLAS DE RESULTADOS DE ENSAYOS MECÁNICOS

TAMAÑO DE PARTÍCULA < 200 μm

MÓDULO DE YOUNG (MPa) - P<200 μm

% de GTR	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	13,26	1246,34	1368,65	3028,89	2522,37	2841,47	1764,48
5% GTR	32,17	1300,11	1274,41	2800,14	2404,41	2426,38	2013,67
10% GTR	41,67	1260,51	1151,45	2650,05	2135,21	2837,33	2235,42
20% GTR	36,83	1043,99	1074,69	2225,87	1757,10	2252,37	1972,25
40% GTR	34,77	626,02	668,91	2005,42	1124,92	1516,70	1581,22
50% GTR	28,70	400,14	496,50	1900,55	813,91	1145,65	1326,85
70% GTR	20,41	245,45	195,39	1627,00	350,71	508,75	784,27

Tabla 5.16.- Comparación de Módulo de Young con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula <200 μm

RESISTENCIA A LA ROTURA (MPa) - P<200 μm

% de GTR	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	23,08	23,23	29,91	35,75	44,98	50,41	38,89
5% GTR	16,29	25,50	25,40	34,21	38,32	19,67	31,70
10% GTR	12,75	23,80	22,40	32,22	33,47	42,08	28,50
20% GTR	9,70	18,14	18,84	27,12	26,63	47,39	23,38
40% GTR	7,02	13,44	13,02	20,20	16,65	33,60	19,07
50% GTR	5,70	10,22	11,02	18,10	12,60	25,93	15,93
70% GTR	5,46	7,11	6,65	12,51	6,77	12,47	11,80

Tabla 5.17.- Comparación de Resistencia a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula <200 μm

ALARGAMIENTO A LA ROTURA (%) - P<200µm

% de GTR	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	704,60	50,12	346,71	5,40	32,9132	2,18	66,27
5% GTR	528,50	33,84	104,57	6,31	5,7640	1,09	43,31
10% GTR	437,80	27,25	41,73	5,45	4,8822	1,79	37,54
20% GTR	351,53	20,52	33,89	4,52	5,9455	3,28	23,30
40% GTR	218,23	18,29	29,06	3,25	3,8361	5,25	17,78
50% GTR	125,71	17,22	27,14	2,85	4,4819	6,89	15,99
70% GTR	120,18	16,34	30,23	2,60	5,56	8,46	10,40

Tabla 5.18.- Comparación de Alargamiento a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula <200 µm

ENERGÍA A LA ROTURA (DUREZA) – (J) - P<200µm

% de GTR	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	72,32	7	64,22	1,25	9,90	0,45	0,21
5% GTR	40,00	5,36	15,91	1,31	1,43	0,08	0,08
10% GTR	29,18	4,15	5,84	1,23	1,04	0,30	0,06
20% GTR	20,24	3,18	4,99	0,90	0,79	0,74	0,03
40% GTR	10,16	2,1	2,95	0,73	0,38	1,00	0,02
50% GTR	4,51	1,3	2,23	0,63	0,31	1,09	0,02
70% GTR	3,86	1,2	1,40	0,57	0,22	0,55	0,01

Tabla 5.19.- Comparación de Energía a la Rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula <200 µm

TAMAÑO DE PARTÍCULA 200-500 µm

MÓDULO DE YOUNG

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	13,26	1246,34	1368,65	3028,89	2522,37	2841,47	1764,483
5% GTR	31,60	1260,21	1250,00	2461,22	2282,57	2441,06	1989,235
10% GTR	34,60	1220,31	1125,00	2300,00	2079,97	2444,87	1913,448
20% GTR	33,40	900,47	1000,00	1929,87	1676,51	1997,64	1717,071
40% GTR	29,40	500,01	600,00	1500,06	1001,00	1390,97	1522,505
50% GTR	23,61	350,02	450,00	1300,47	743,87	1009,25	1250,996
70% GTR	18,02	180,40	180,00	1120,00	316,76	382,39	780,238

Tabla 5.20.- Comparación de Módulo de Young con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula 200-500 µm

RESISTENCIA A LA TRACCIÓN

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	23,08	23,238	29,909	35,758	44,984	50,414	38,896
5% GTR	13,60	23,250	25,210	33,010	35,683	25,740	28,571
10% GTR	10,36	21,290	21,830	27,550	30,921	48,250	24,918
20% GTR	8,20	15,080	17,510	22,790	23,711	42,452	22,976
40% GTR	6,11	11,030	12,110	16,830	14,307	27,969	15,054
50% GTR	5,21	9,120	10,000	16,200	10,655	23,081	14,994
70% GTR	5,20	6,700	6,140	12,500	5,574	9,364	9,828

Tabla 5.21.- Comparación de Resistencia a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula 200-500 µm

ALARGAMIENTO A LA ROTURA

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	704,60	50,00	346,7137	5,40	32,9132	2,1887	66,27
5% GTR	483,50	28,04	51,25	5,22	3,0872	1,6669	20,28
10% GTR	413,30	22,04	22,45	4,32	2,7694	2,468205	13,93
20% GTR	348,40	17,11	25,46	3,55	2,9336	3,1286	14,83
40% GTR	186,20	15,12	20,11	3,05	2,6872	4,1454	8,97
50% GTR	135,00	15,15	24,89	2,64	3,0356	4,8463	6,67
70% GTR	122,00	15,45	24,22	2,45	3,6272	6,5386	6,41

Tabla 5.22.- Comparación de Alargamiento a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula 200-500 µm

ENERGÍA A LA ROTURA

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	72,32	7,00	64,22	1,25	9,90	0,45	0,21
5% GTR	30,01	4,60	8,10	1,18	0,61	0,21	0,06
10% GTR	24,60	3,40	3,20	1,05	0,47	0,49	0,03
20% GTR	16,80	2,45	2,41	0,80	0,40	0,61	0,03
40% GTR	7,60	1,50	1,50	0,66	0,21	0,52	0,01
50% GTR	4,71	1,21	1,32	0,58	0,17	0,61	0,0058
70% GTR	3,91	1,00	1,01	0,51	0,10	0,3	0,001

Tabla 5.23.- Comparación de Energía a la Rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula 200-500 µm

TAMAÑO DE PARTÍCULA >500 µm

MÓDULO DE YOUNG

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	13,26	1246,34	1368,65	3028,89	2522,37	2841,47	1764,483
5% GTR	31,03	1000,29	1230,00	2350,74	2767,93	2612,96	1922,176
10% GTR	29,05	850,21	1100,00	2100,14	2224,97	2350,70	1826,513
20% GTR	29,97	600,19	944,12	1800,60	1763,04	2139,67	1705,175
40% GTR	24,44	380,54	535,76	1175,83	1064,60	1342,23	1468,488
50% GTR	20,74	250,22	408,40	1038,02	816,84	985,26	1033,828
70% GTR	16,00	150,08	165,19	921,00	292,4300	362,5375	667,252

Tabla 5.24.- Comparación de Módulo de Young con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula >500 µm

RESISTENCIA A LA TRACCIÓN

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	23,080	23,238	29,909	35,758	44,984	50,414	38,896
5% GTR	9,905	17,000	24,036	31,050	43,032	45,153	26,787
10% GTR	8,439	13,150	21,000	25,450	32,927	50,140	24,618
20% GTR	6,838	10,950	17,219	21,540	24,708	46,116	21,996
40% GTR	4,804	8,340	11,305	15,960	14,493	27,166	14,208
50% GTR	4,700	7,450	9,750	15,150	11,702	21,015	14,898
70% GTR	5,100	6,820	5,659	12,000	5,355	9,387	9,815

Tabla 5.25.- Comparación de Resistencia a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula >500 µm

ALARGAMIENTO A LA ROTURA

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	704,6000	50,0000	346,7137	5,4000	32,9132	2,1887	66,27
5% GTR	423,0770	23,0500	14,1539	5,0800	2,3899	2,1800	18,47
10% GTR	392,0923	18,3600	16,5900	3,8000	2,2771	2,8725	8,92
20% GTR	345,9385	14,5800	13,8719	3,2000	2,2463	3,0131	10,98
40% GTR	150,0411	13,5000	14,5641	2,8500	2,4283	3,2051	7,43
50% GTR	142,6564	13,9500	17,5129	2,5400	2,7431	4,2565	5,38
70% GTR	124,0000	14,2500	20,7180	2,15	4,0001	5,961575	4,91

Tabla 5.26.- Comparación de Alargamiento a la rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula >500 µm

ENERGÍA A LA ROTURA

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0% GTR	72,32	7,00	64,22	1,25	9,90	0,45	0,21
5% GTR	25,35	3,80	2,40	1,13	0,51	0,37	0,05
10% GTR	19,84	2,80	2,72	0,88	0,37	0,62	0,01
20% GTR	14,71	2,10	1,80	0,72	0,28	0,63	0,01
40% GTR	5,15	1,30	1,21	0,62	0,16	0,42	0,01
50% GTR	4,82	1,10	1,21	0,56	0,16	0,47	0,00
70% GTR	4,00	0,80	0,79	0,49	0,11	0,31	0,00

Tabla 5.27.- Comparación de Energía a la Rotura con diferentes porcentajes de GTR. Tamaño de partícula >500 µm

6.7.2. TABLAS DE RESULTADOS DE ENSAYOS DIELECTRICOS:

VARIABLE ANALIZADA: TANGENTE DE DELTA - Tg δ

Tg δ A 0 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
0 %	0,009916	0,0092417	0,01388186	0,02945716	0,13271671	0,33850044	0,01459871
5 %	0,088361	0,01121015	0,00995539	0,0499281	0,07879433	0,39765931	0,08473345
10 %	0,1266084	0,03958234	0,00995539	0,04128575	0,09505543	1,96803356	0,01599306
20 %	0,12290897	0,04548831	0,02185526	0,04265875	0,08976837	1,79651213	0,04463857
40 %	0,11325693	0,09834579	0,07509318	0,13532362	0,16242049	2,72305435	0,18283404
50 %	0,14739646	0,11348366	0,17350017	0,10399621	0,18643402	2,37197627	0,22366329
70 %	1,11256732	0,64529067	0,01205447	0,39493209	0,38753305	2,47310156	0,95335078

Tabla 5.28.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
0 %	0,001068	0,00038912	0,00042918	0,01119775	0,00659429	0,09682054	0,00047897
5 %	0,006945	0,00327155	0,0030445	0,01370299	0,01242066	0,09080899	0,03746468
10 %	0,00854714	0,00815887	0,0030445	0,022369	0,01712194	0,09010372	0,0106162
20 %	0,01643462	0,01647288	0,01593354	0,01634145	0,02588051	0,14703244	0,0260292
40 %	0,04468998	0,04346347	0,04558037	0,04178484	0,05942006	0,14198637	0,07335449
50 %	0,06406627	0,05728122	0,07691295	0,05189223	0,06485043	0,19662195	0,0890129
70 %	0,17192777	0,14572587	0,01586259	0,09273169	0,11228731	0,23709072	0,16623085

Tabla 5.29.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 60 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
0 %	0,001196	0,00033258	0,00034893	0,0117029	0,00643781	0,09436032	0,0004835
5 %	0,007031	0,00332406	0,00309069	0,0142048	0,0120793	0,08957723	0,03766889
10 %	0,00880785	0,00812573	0,00309069	0,022952	0,01685183	0,086576	0,01079894
20 %	0,01687032	0,01661065	0,01616776	0,01661637	0,02560546	0,14142076	0,02585528
40 %	0,04529525	0,04362359	0,04565752	0,04124197	0,05858837	0,13277057	0,07119072
50 %	0,0641979	0,05736572	0,07557062	0,05166961	0,06360888	0,18422826	0,086663
70 %	0,16487394	0,14078907	0,01592176	0,0898541	0,10910005	0,22315205	0,15800133

Tabla 5.30.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 3·10⁶ HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
0 %	0,038911	0,00093302	0,00071245	0,01739525	0,00892991	0,03523324	0,00227425
5 %	0,039415	0,00416739	0,00313043	0,01543502	0,01462082	0,03637824	0,04311747
10 %	0,0426911	0,00840028	0,00313043	0,03891998	0,01613701	0,05512021	0,01030849
20 %	0,04703474	0,01916408	0,01622363	0,01307066	0,02119868	0,05383588	0,02059397
40 %	0,06178266	0,04193867	0,03237039	0,02982557	0,04004811	0,04878007	0,03780035
50 %	0,06721705	0,04973806	0,04382169	0,03406308	0,04228593	0,06687315	0,05111453
70 %	0,0879724	0,07382879	0,01245546	0,04491687	0,06096129	0,07921377	0,06506153

Tabla 5.31.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 0% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,00106762	0,00038912	0,00043055	0,01119775	0,00659429	0,09682054	0,00047897
39,992	0,00058347	0,00011603	0,00036047	0,0109618	0,00637649	0,10667449	0,00029415
50,026	0,00033101	6,2054E-05	0,00029754	0,01181395	0,00695331	0,1018256	0,00027577
60,014	0,00027458	4,0617E-05	0,00021487	0,01428293	0,00766244	0,12652887	0,00029951
70,014	0,00035873	3,4615E-05	0,00018891	0,02186197	0,00822174	0,17795752	0,00042654
80,077	0,00071997	3,5547E-05	0,00020028	0,0608526	0,00921382	0,24030699	0,00053481
90,054	0,00149837	2,6648E-05	0,00022869	0,18426389	0,01090437	0,311857	0,00076557
99,922	0,0026037	9,1771E-05	0,00034873	0,12072832	0,0143737	0,39404687	0,00086246
110,01	0,0040669	0,00015849	0,00058392	0,09012865	0,02732432	0,49579819	0,00171544
120	0,00586494	0,00020661	0,00106375	0,14838582	0,07431614	0,61857807	0,00211297

Tabla 5.32.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 5% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,00694495	0,00327155	0,0030445	0,01370299	0,01242066	0,09080899	0,00487874
39,992	0,00503734	0,00323607	0,00306506	0,01372115	0,01120585	0,10406919	0,00484419
50,026	0,00435066	0,00333963	0,00317346	0,01473449	0,01148107	0,12954969	0,00501964
60,014	0,0044728	0,00347399	0,00322787	0,01685046	0,01199379	0,19792447	0,00507655
70,014	0,00563393	0,00368554	0,00335074	0,02387939	0,01263792	0,3085017	0,00513645
80,077	0,00838422	0,00408231	0,00358587	0,05832295	0,01365373	0,44094554	0,00538789
90,054	0,01343298	0,00470774	0,00397664	0,17970502	0,01565583	0,59050283	0,00571353
99,922	0,01848425	0,00570308	0,00463544	0,15512113	0,0202336	0,76588722	0,0065485
110,01	0,02451373	0,00682507	0,00550208	0,18806731	0,03568796	0,96861247	0,0080697
120	0,0334586	0,00801222	0,00654673	0,46322233	0,08630295	1,24003393	0,00848071

Tabla 5.33.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 10% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,00854714	0,00815887	0,00829087	0,022369	0,01712194	0,09010372	0,0106162
39,992	0,00825644	0,00696783	0,00750733	0,02296672	0,0168888	0,1297302	0,01053569
50,026	0,00819827	0,00678033	0,00765734	0,02700234	0,01750291	0,20611984	0,01047706
60,014	0,00856337	0,00698777	0,00781545	0,03398767	0,01825267	0,27116383	0,01057067
70,014	0,00962541	0,00737284	0,00800338	0,04590214	0,01901543	0,3443188	0,01068451
80,077	0,01159888	0,00795785	0,00840104	0,07521862	0,02010853	0,43288779	0,01103261
90,054	0,01533243	0,00903651	0,00916203	0,20859288	0,02246389	0,52571966	0,01155524
99,922	0,02064649	0,01066712	0,01030278	0,27572902	0,0273715	0,59965911	0,01256269
110,01	0,02867293	0,01252777	0,01178409	0,50468417	0,04312802	0,66135656	0,01430548
120	0,03993455	0,01408596	0,01354956	1,39565638	0,09267304	0,81499546	0,01545481

Tabla 5.34.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 20% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,01643462	0,01647288	0,00031556	0,01634145	0,02588051	0,14703244	0,0260292
39,992	0,01622916	0,01633422	0,00026381	0,016056	0,02593503	0,21399497	0,0259164
50,026	0,01611658	0,01669655	0,00021779	0,01654216	0,02662199	0,38461959	0,02587732
60,014	0,01637835	0,01718532	0,00015724	0,01758634	0,02742107	0,6136528	0,02596517
70,014	0,01737287	0,01765893	0,0001382	0,02054856	0,02832738	0,790307	0,0261295
80,077	0,01996603	0,01844464	0,00014657	0,04249197	0,02973503	0,95934024	0,02654681
90,054	0,02531227	0,01995814	0,00016746	0,15931695	0,03272957	1,29630499	0,02754935
99,922	0,03336987	0,02212913	0,00025538	0,15181518	0,03889037	1,84789931	0,02930552
110,01	0,0438995	0,02471353	0,00042724	0,1508732	0,05687809	2,53677646	0,03179734
120	0,05685239	0,02788072	0,00077746	0,25074998	0,10712945	3,15578059	0,0346576

Tabla 5.35.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 40% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,04468998	0,04346347	0,04558037	0,04178484	0,05942006	0,14198637	0,07335449
39,992	0,04468998	0,04411226	0,04619392	0,04044181	0,05899381	0,23483659	0,0715671
50,026	0,04415951	0,04497495	0,04694517	0,04105351	0,05971957	0,38343241	0,07068822
60,014	0,04396194	0,04597844	0,04769254	0,04405773	0,06132432	0,53845442	0,07045078
70,014	0,04412289	0,04729609	0,04853556	0,05225225	0,06385139	0,70066976	0,07052498
80,077	0,04479818	0,04968025	0,05025085	0,08047451	0,06758872	0,90690317	0,07076686
90,054	0,04875188	0,05424089	0,05469143	0,2077258	0,07422538	1,17204699	0,07228091
99,922	0,05737605	0,05975028	0,06163854	0,29077308	0,0852398	1,58730081	0,07532377
110,01	0,0753905	0,06664252	0,06905801	0,52755114	0,11459021	2,33673427	0,08041708
120	0,09694399	0,07520191	0,07932157	1,21944872	0,17038139	3,40815258	0,08768402

Tabla 5.36.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 50% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,06406627	0,05728122	0,07691295	0,05189223	0,06485043	0,19662195	0,0890129
39,992	0,06321295	0,05760665	0,07578433	0,05038955	0,06357341	0,32226447	0,0876016
50,026	0,06299359	0,0585592	0,07492661	0,05017659	0,063564	0,61471588	0,08713652
60,014	0,06288253	0,05962422	0,07465652	0,0521919	0,06512033	1,0558217	0,08754441
70,014	0,06406598	0,06131809	0,07521401	0,06188303	0,06755239	1,6414961	0,08856496
80,077	0,06928178	0,06478472	0,0774169	0,09571259	0,07139402	2,35567869	0,08994282
90,054	0,0809884	0,07129378	0,0835621	0,21252979	0,07872582	3,26145604	0,09294823
99,922	0,10697587	0,07915551	0,09204733	0,27964406	0,09050101	4,24640288	0,09770634
110,01	0,13794921	0,08900408	0,10276618	0,41414288	0,11676868	4,88647364	0,10517917
120	0,1678934	0,10075525	0,11646983	0,80123516	0,16969096	4,94227241	0,11549725

Tabla 5.37.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

Tg δ A 50 HZ, Y CON 70% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ	Tg δ
29,977	0,17192777	0,14572587	0,17379091	0,08341917	0,11228731	0,23709072	0,16623085
39,992	0,16521739	0,14164536	0,16660142	0,08268469	0,10931313	0,32626875	0,1590915
50,026	0,16322077	0,13840313	0,16101148	0,08419218	0,10862346	0,51937902	0,15538756
60,014	0,16225121	0,13643375	0,15810914	0,08797979	0,10973654	0,84565334	0,154907
70,014	0,16221617	0,1358887	0,15702752	0,10030746	0,11235245	1,27414573	0,15565132
80,077	0,16977933	0,13918483	0,15920302	0,12805587	0,11757881	1,8457708	0,15820433
90,054	0,18464975	0,14873293	0,16737542	0,21242208	0,12784296	2,51748346	0,16490264
99,922	0,22699467	0,16317061	0,18009392	0,25379512	0,14430729	3,24738212	0,17509311
110,01	0,29003538	0,18433156	0,19928736	0,32329525	0,17738553	3,91543624	0,19153547
120	0,35526782	0,21092544	0,2258349	0,52851537	0,23158155	4,40140382	0,21723395

Tabla 5.38.- Comparación de resultados de Tangente de Delta con diferentes porcentajes de GTR. A 30°C

VARIABLE ANALIZADA: CONDUCTIVIDAD; σ (S/cm)

CONDUCTIVIDAD A 0 HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	1,87E-16	1,16E-16	1,83E-16	5,73E-16	2,9E-15	1,76E-14	2,27E-16
5 %	1,71E-15	1,73E-16	1,36E-16	1E-15	1,79E-15	2,65E-14	2,08E-16
10 %	2,79E-15	6,91E-16	2,96E-16	1,28E-15	2,46E-15	1,51E-13	3,33E-16
20 %	3,18E-15	1,08E-15	4,22E-16	8,71E-16	2,77E-15	4,65E-13	1,24E-15
40 %	5,47E-15	4,57E-15	2,95E-15	6,03E-15	1,05E-14	4,95E-13	1,32E-14
50 %	1,27E-14	9,45E-15	6,94E-15	7,43E-15	1,75E-14	1,73E-12	2,16E-14
70 %	4,66E-13	1,68E-13	3,66E-13	2,13E-14	7,09E-14	3,01E-12	3,97E-13

Tabla 5.39.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

CONDUCTIVIDAD A 0,01 HZ, A 120°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	5,88E-13	1,09E-15	2,11E-16	2,24E-11	3,32E-14	3,64E-11	8,51E-16
5 %	2,86E-12	7,26E-15	1,9E-15	1,06E-10	8,42E-14	9E-11	2,72E-15
10 %	3,44E-12	8,99E-15	2,98E-15	4,33E-10	1,26E-13	4,66E-11	3,29E-15
20 %	4,59E-12	1,49E-14	6,36E-15	3,48E-11	2,5E-13	3,8E-10	1,32E-14
40 %	1,08E-11	6,62E-14	6,77E-14	3,46E-10	1,33E-12	2,02E-10	2,71E-13
50 %	1,68E-11	1,58E-13	1,64E-13	1,71E-10	1,52E-12	2,05E-09	4,91E-13
70 %	6,36E-11	4,02E-12	6,71E-12	8,85E-11	6,21E-12	5,09E-09	7,12E-12

Tabla 5.40.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

CONDUCTIVIDAD A 50 HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	8,59E-14	2,06E-14	2,39E-14	8,76E-13	5,26E-13	1E-11	3,14E-14
5 %	5,55E-13	2,12E-13	1,75E-13	1,08E-12	1,05E-12	1,08E-11	3,8E-13
10 %	7,74E-13	5,69E-13	5,59E-13	2,55E-12	1,63E-12	1,24E-11	9,02E-13
20 %	1,69E-12	1,51E-12	1,21E-12	1,29E-12	2,81E-12	3,33E-11	2,7E-12
40 %	7,31E-12	6,53E-12	5,82E-12	5,71E-12	1,08E-11	2,22E-11	1,31E-11
50 %	1,3E-11	1,05E-11	5,72E-12	8,61E-12	1,28E-11	5,17E-11	1,34E-11
70 %	7E-11	4,72E-11	6,26E-11	1,54E-11	3,56E-11	1,12E-10	6,19E-11

Tabla 5.41.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

CONDUCTIVIDAD A 50 HZ, A 120°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	6,25E-13	1,08E-14	6E-14	4,48E-11	7,53E-12	2,29E-10	1,58E-13
5 %	3,68E-12	5,14E-13	3,84E-13	1,35E-10	9,82E-12	7,33E-10	7,21E-13
10 %	4,84E-12	9,73E-13	9,16E-13	6,55E-10	1,17E-11	3,43E-10	1,41E-12
20 %	7,81E-12	2,48E-12	2,29E-12	7,7E-11	1,54E-11	6,7E-09	3,88E-12
40 %	2,63E-11	1,08E-11	1,02E-11	5,48E-10	3,66E-11	2,8E-09	1,56E-11
50 %	4,74E-11	1,71E-11	8,15E-12	3,19E-10	3,88E-11	4,18E-08	2,51E-11
70 %	1,77E-10	5,94E-11	7,15E-11	2,12E-10	7,84E-11	1,92E-08	7,94E-11

Tabla 5.42.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

CONDUCTIVIDAD A 60 HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	1,43E-13	2,62E-14	2,89E-14	1,36E-12	7,64E-13	1,42E-11	4,72E-14
5 %	8,36E-13	3,21E-13	2,64E-13	1,67E-12	1,52E-12	1,56E-11	5,68E-13
10 %	1,19E-12	8,43E-13	8,39E-13	3,87E-12	2,38E-12	1,74E-11	1,36E-12
20 %	2,57E-12	2,25E-12	1,82E-12	1,94E-12	4,11E-12	4,61E-11	3,97E-12
40 %	1,09E-11	9,65E-12	8,58E-12	8,31E-12	1,57E-11	3E-11	1,86E-11
50 %	1,91E-11	1,54E-11	8,21E-12	1,26E-11	1,83E-11	6,82E-11	1,9E-11
70 %	9,6E-11	6,56E-11	8,54E-11	2,19E-11	5,01E-11	1,49E-10	8,43E-11

Tabla 5.43.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

CONDUCTIVIDAD A 60 HZ, A 120°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	6,26E-13	1,21E-14	7,83E-14	5,23E-11	1,02E-11	2,74E-10	2,44E-13
5 %	3,86E-12	6,96E-13	5,25E-13	1,46E-10	1,32E-11	8,22E-10	1,04E-12
10 %	5,26E-12	1,33E-12	1,26E-12	6,89E-10	1,55E-11	3,95E-10	2,02E-12
20 %	9,05E-12	3,39E-12	3,09E-12	8,9E-11	2,02E-11	7,05E-09	5,32E-12
40 %	3,2E-11	1,43E-11	1,34E-11	5,84E-10	4,69E-11	2,93E-09	2,04E-11
50 %	5,82E-11	2,22E-11	1,04E-11	3,44E-10	4,91E-11	4,38E-08	3,27E-11
70 %	2,13E-10	7,38E-11	8,84E-11	2,37E-10	9,69E-11	2,02E-08	9,87E-11

Tabla 5.44.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

CONDUCTIVIDAD A 3·10⁶ HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	2,04E-07	3,45E-09	2,78E-09	8,31E-08	4,78E-08	1,58E-07	1,05E-08
5 %	1,99E-07	1,84E-08	1,22E-08	7,45E-08	8,08E-08	1,85E-07	2,97E-08
10 %	2,39E-07	3,86E-08	3,66E-08	2,45E-07	9,69E-08	2,76E-07	5,77E-08
20 %	2,84E-07	1,07E-07	7,62E-08	6,3E-08	1,37E-07	3,97E-07	1,29E-07
40 %	4,95E-07	3,19E-07	2,14E-07	2,17E-07	3,64E-07	2,84E-07	3,31E-07
50 %	6,12E-07	4,23E-07	1,5E-07	2,83E-07	4,08E-07	4,97E-07	3,19E-07
70 %	1,13E-06	8,14E-07	8,27E-07	3,73E-07	7,67E-07	9,95E-07	8,55E-07

Tabla 5.45.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

CONDUCTIVIDAD A 3·10⁶ HZ, A 120°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]	σ [S/cm]
0 %	4,13E-09	4,82E-09	2,29E-09	1,59E-06	9,44E-08	1,92E-06	5,33E-09
5 %	3,27E-08	1,47E-08	1,1E-08	1,42E-06	1,19E-07	2,31E-06	2,6E-08
10 %	7,54E-08	3,04E-08	2,91E-08	1,75E-06	1,47E-07	1,64E-06	5,09E-08
20 %	1,62E-07	8,59E-08	6,04E-08	1,4E-06	1,89E-07	3,48E-06	1,1E-07
40 %	4,42E-07	2,56E-07	1,95E-07	1,54E-06	3,83E-07	1,63E-06	2,89E-07
50 %	6,27E-07	3,37E-07	1,26E-07	1,4E-06	4,31E-07	3,69E-06	4,15E-07
70 %	1,13E-06	6,74E-07	7,21E-07	1,28E-06	7,36E-07	2,97E-06	8,3E-07

Tabla 5.46.- Comparación de resultados de Conductividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

VARIABLE ANALIZADA: RESISTIVIDAD ; ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)

RESISTIVIDAD A 0,01 HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	5,36E+15	8,61E+15	5,46E+15	1,75E+15	3,45E+14	5,67E+13	4,4E+15
5 %	5,86E+14	5,78E+15	7,33E+15	9,96E+14	5,59E+14	3,77E+13	4,82E+15
10 %	3,59E+14	1,45E+15	3,38E+15	7,81E+14	4,07E+14	6,61E+12	3E+15
20 %	3,14E+14	9,23E+14	2,37E+15	1,15E+15	3,61E+14	2,15E+12	8,05E+14
40 %	1,83E+14	2,19E+14	3,39E+14	1,66E+14	9,52E+13	2,02E+12	7,57E+13
50 %	9,85E+13	1,45E+14	1,92E+14	1,78E+14	7,29E+13	5,77E+11	4,63E+13
70 %	2,14E+12	5,95E+12	2,74E+12	4,69E+13	1,41E+13	3,33E+11	2,52E+12

Tabla 5.47.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

RESISTIVIDAD A 0,01 HZ, A 120 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	1,7E+12	9,2E+14	4,73E+15	4,47E+10	3,01E+13	2,75E+10	1,18E+15
5 %	3,5E+11	1,38E+14	5,27E+14	9,46E+09	1,19E+13	1,11E+10	3,68E+14
10 %	2,91E+11	1,11E+14	3,36E+14	2,31E+09	7,96E+12	2,14E+10	3,04E+14
20 %	2,18E+11	6,69E+13	1,57E+14	2,87E+10	4E+12	2,63E+09	7,59E+13
40 %	9,29E+10	1,51E+13	1,48E+13	2,89E+09	7,53E+11	4,94E+09	3,69E+12
50 %	5,96E+10	6,33E+12	6,09E+12	5,84E+09	6,6E+11	4,88E+08	2,04E+12
70 %	1,57E+10	2,49E+11	1,49E+11	1,13E+10	1,61E+11	1,96E+08	1,4E+11

Tabla 5.48.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

RESISTIVIDAD A 50 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	1,16E+13	4,85E+13	4,18E+13	1,14E+12	1,9E+12	9,96E+10	3,18E+13
5 %	1,8E+12	4,72E+12	5,72E+12	9,23E+11	9,49E+11	9,23E+10	2,63E+12
10 %	1,29E+12	1,76E+12	1,79E+12	3,93E+11	6,13E+11	8,05E+10	1,11E+12
20 %	5,92E+11	6,64E+11	8,28E+11	7,78E+11	3,56E+11	3,01E+10	3,71E+11
40 %	1,37E+11	1,53E+11	1,72E+11	1,75E+11	9,23E+10	4,51E+10	7,65E+10
50 %	7,69E+10	9,55E+10	1,75E+11	1,16E+11	7,84E+10	1,93E+10	7,47E+10
70 %	1,43E+10	2,12E+10	1,6E+10	6,5E+10	2,81E+10	8,95E+09	1,61E+10

Tabla 5.49.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

RESISTIVIDAD A 50 HZ, A 120 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	1,6E+12	9,26E+13	1,67E+13	2,23E+10	1,33E+11	4,37E+09	6,32E+12
5 %	2,72E+11	1,95E+12	2,6E+12	7,38E+09	1,02E+11	1,36E+09	1,39E+12
10 %	2,07E+11	1,03E+12	1,09E+12	1,53E+09	8,56E+10	2,91E+09	7,09E+11
20 %	1,28E+11	4,03E+11	4,36E+11	1,3E+10	6,5E+10	1,49E+08	2,58E+11
40 %	3,8E+10	9,24E+10	9,77E+10	1,82E+09	2,73E+10	3,57E+08	6,4E+10
50 %	2,11E+10	5,85E+10	1,23E+11	3,13E+09	2,58E+10	23924590	3,98E+10
70 %	5,64E+09	1,68E+10	1,4E+10	4,71E+09	1,28E+10	52186619	1,26E+10

Tabla 5.50.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

RESISTIVIDAD A 60 HZ, A 30 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	6,98E+12	3,81E+13	3,46E+13	7,36E+11	1,31E+12	7,03E+10	2,12E+13
5 %	1,2E+12	3,12E+12	3,79E+12	6E+11	6,57E+11	6,43E+10	1,76E+12
10 %	8,43E+11	1,19E+12	1,19E+12	2,58E+11	4,2E+11	5,74E+10	7,34E+11
20 %	3,89E+11	4,44E+11	5,5E+11	5,16E+11	2,43E+11	2,17E+10	2,52E+11
40 %	9,17E+10	1,04E+11	1,17E+11	1,2E+11	6,38E+10	3,34E+10	5,39E+10
50 %	5,24E+10	6,49E+10	1,22E+11	7,93E+10	5,45E+10	1,47E+10	5,27E+10
70 %	1,04E+10	1,52E+10	1,17E+10	4,56E+10	1,99E+10	6,73E+09	1,19E+10

Tabla 5.51.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

RESISTIVIDAD A 60 HZ, A 120 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	1,6E+12	8,27E+13	1,28E+13	1,91E+10	9,85E+10	3,65E+09	4,09E+12
5 %	2,59E+11	1,44E+12	1,9E+12	6,86E+09	7,59E+10	1,22E+09	9,6E+11
10 %	1,9E+11	7,51E+11	7,96E+11	1,45E+09	6,44E+10	2,53E+09	4,96E+11
20 %	1,11E+11	2,95E+11	3,23E+11	1,12E+10	4,94E+10	1,42E+08	1,88E+11
40 %	3,12E+10	6,98E+10	7,47E+10	1,71E+09	2,13E+10	3,41E+08	4,91E+10
50 %	1,72E+10	4,51E+10	9,65E+10	2,91E+09	2,04E+10	22849309	3,06E+10
70 %	4,69E+09	1,35E+10	1,13E+10	4,22E+09	1,03E+10	49620404	1,01E+10

Tabla 5.52.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

RESISTIVIDAD A 3·10⁶ HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	4909421	2,9E+08	3,6E+08	12032536	20912627	6313929	95392540
5 %	5017561	54327158	81672656	13430030	12377770	5401318	33645111
10 %	4184801	25892649	27322404	4085134	10315553	3626473	17332825
20 %	3525472	9328358	13120260	15878813	7278550	2521432	7753140
40 %	2021059	3139619	4676175	4618938	2748688	3515062	3017137
50 %	1634334	2364793	6682705	3537944	2452784	2013126	3132734
70 %	882223,2	1228230	1209438	2682979	1303118	1005369	1170029

Tabla 5.53.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

RESISTIVIDAD A 3·10⁶ HZ, A 120 °C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0 %	2,42E+08	2,07E+08	4,37E+08	630477,3	10598272	521376,4	1,88E+08
5 %	30543677	68078154	90727636	702592,6	8416092	433031,7	38448229
10 %	13254513	32886083	34315912	572278,8	6786102	610687	19637878
20 %	6169412	11646460	16558485	714285,7	5277323	287331,6	9063718
40 %	2263007	3906403	5119279	648845,1	2609671	613233,6	3456978
50 %	1594032	2971768	7968127	715154,1	2320724	270723,9	2408130
70 %	883626,4	1484715	1387097	784129,2	1358271	336326,6	1205168

Tabla 5.54.- Comparación de resultados de Resistividades con diferentes porcentajes de GTR a 120°C

VARIABLE ANALIZADA: PERMITIVIDAD IMAGINARIA; ϵ''

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 0,01 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
0 %	3,36E-02	2,09E-02	3,29E-02	1,03E-01	0,52086	3,1729	0,040891
5 %	0,30695	0,031088	0,024546	0,18054	0,32193	4,7739	0,03732
10 %	0,50123	0,12434	0,024546	0,23023	0,44158	27,212	0,05995
20 %	0,57192	0,19474	0,075923	0,15666	0,49878	83,545	0,2233
40 %	0,98324	0,82222	0,52985	1,0847	1,8896	89,082	2,3741
50 %	1,8258	1,2431	0,93527	1,0092	2,4682	311,82	3,8819
70 %	83,872	30,248	0,93527	3,8325	12,751	540,62	71,385

Tabla 5.55.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
0 %	7,18E-03	3,75E-04	5,66E-04	4,97E-02	0,020626	0,31566	0,000322
5 %	0,023251	0,008883	0,007321	0,045398	0,044148	0,4536	0,015912
10 %	0,032427	0,02385	0,007321	0,10668	0,068284	0,52034	0,037782
20 %	0,070802	0,063101	0,050589	0,053832	0,11757	1,393	0,11305
40 %	0,30618	0,27332	0,2437	0,23926	0,45369	0,92896	0,54776
50 %	0,54448	0,43882	0,23943	0,36076	0,53416	2,8579	0,79517
70 %	2,9324	1,9775	0,23943	0,64468	1,4914	4,6778	2,5937

Tabla 5.56.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 60 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
0 %	4,03E-03	7,38E-04	8,13E-04	3,82E-02	0,021492	0,40005	0,001328
5 %	0,023497	0,009018	0,007426	0,0469	0,042803	0,43754	0,015975
10 %	0,033343	0,023706	0,007426	0,10882	0,066922	0,49015	0,038333
20 %	0,072372	0,063363	0,051116	0,05451	0,11556	1,2954	0,11155
40 %	0,30683	0,27133	0,2413	0,23371	0,44069	0,84304	0,52207
50 %	0,53681	0,43318	0,23077	0,3545	0,51555	2,5698	0,75727
70 %	2,7008	1,8449	0,23077	0,61648	1,4099	4,1812	2,3716

Tabla 5.57.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 3·10⁶ HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
0 %	1,22E-01	2,07E-03	1,66E-03	4,98E-02	0,028665	0,094943	0,006284
5 %	0,11947	0,011034	0,00734	0,044635	0,04843	0,11099	0,017817
10 %	0,14325	0,023152	0,00734	0,14674	0,058111	0,1653	0,034585
20 %	0,17004	0,064261	0,045689	0,037752	0,082359	0,23775	0,077318
40 %	0,2966	0,19093	0,12819	0,12978	0,21809	0,17054	0,19869
50 %	0,36679	0,25349	0,089703	0,16944	0,2444	0,41995	0,29558
70 %	0,67949	0,48806	0,089703	0,22343	0,46002	0,59625	0,51234

Tabla 5.58.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 0% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
29,977	0,003597	0,000863	0,001002	0,036676	0,022048	0,42054	0,001315
39,992	0,001949	0,000258	0,000843	0,036562	0,021418	0,6361	0,000809
50,026	0,00109	0,000138	0,000699	0,040321	0,023498	0,71673	0,000761
60,014	0,000889	9,04E-05	0,000507	0,050493	0,026073	0,99415	0,000832
70,014	0,001141	7,7E-05	0,000446	0,083915	0,028143	1,5291	0,001195
80,077	0,002282	7,89E-05	0,000474	0,30562	0,031772	2,2356	0,001516
90,054	0,005339	5,91E-05	0,000541	1,5719	0,038029	3,1404	0,00221
99,922	0,010715	0,000203	0,000825	1,3891	0,051179	4,3554	0,002594
110,01	0,017885	0,000349	0,00138	1,1139	0,10207	6,4072	0,005344
120	0,026194	0,000452	0,002513	1,8753	0,31542	9,5793	0,006633

Tabla 5.59.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 5% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	abs	pa	ps
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
3,00E+01	2,33E-02	8,88E-03	7,32E-03	4,54E-02	0,044148	0,4536	0,015912
4,01E+01	1,69E-02	8,78E-03	7,42E-03	4,61E-02	0,039978	0,71533	0,015856
5,00E+01	1,45E-02	9,08E-03	7,72E-03	5,08E-02	0,041178	1,0774	0,016489
5,99E+01	1,48E-02	9,46E-03	7,88E-03	6,07E-02	0,043252	1,8767	0,016778
7,00E+01	1,84E-02	1,00E-02	8,20E-03	9,44E-02	0,045863	3,4509	0,017147
7,99E+01	2,74E-02	1,11E-02	8,79E-03	2,90E-01	0,049974	5,8293	0,018217
9,00E+01	4,75E-02	1,28E-02	9,76E-03	1,40E+00	0,05808	9,0778	0,019538
1,00E+02	7,64E-02	1,55E-02	1,14E-02	1,66E+00	0,077088	13,691	0,02261
1,10E+02	1,10E-01	1,85E-02	1,35E-02	2,21E+00	0,14525	20,028	0,028248
1,20E+02	1,54E-01	2,15E-02	1,61E-02	5,68E+00	0,41113	30,702	0,030182

Tabla 5.60.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 10% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
3,00E+01	3,24E-02	2,39E-02	2,34E-02	1,07E-01	0,068284	0,52034	0,037782
4,01E+01	3,12E-02	2,04E-02	2,12E-02	1,14E-01	0,067768	0,89052	0,037545
5,00E+01	3,07E-02	1,98E-02	2,17E-02	1,40E-01	0,070752	1,6618	0,037379
6,00E+01	3,17E-02	2,05E-02	2,22E-02	1,85E-01	0,074376	2,5811	0,037843
6,99E+01	3,52E-02	2,16E-02	2,28E-02	2,73E-01	0,078123	3,8061	0,03857
8,00E+01	4,27E-02	2,33E-02	2,39E-02	5,44E-01	0,08338	5,2466	0,040322
8,99E+01	6,36E-02	2,64E-02	2,60E-02	2,25E+00	0,094409	6,7024	0,042915
9,99E+01	9,64E-02	3,11E-02	2,92E-02	4,33E+00	0,1179	8,0918	0,047046
1,10E+02	1,43E-01	3,64E-02	3,34E-02	9,00E+00	0,19697	9,9845	0,054069
1,20E+02	2,03E-01	4,08E-02	3,84E-02	2,74E+01	0,48936	14,37	0,059042

Tabla 5.61.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 20% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	abs	pa	ps
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
29,965	0,070802	0,063101	0,001002	0,053832	0,11757	1,393	0,11305
39,962	0,069899	0,062645	0,000843	0,053672	0,11816	2,7233	0,11291
49,995	0,069622	0,064058	0,000699	0,056819	0,12195	6,3343	0,11319
59,969	0,07082	0,065916	0,000507	0,062632	0,12654	13,574	0,1142
69,95	0,075089	0,067639	0,000446	0,07754	0,13166	25,357	0,1159
79,981	0,086407	0,070429	0,000474	0,19964	0,13938	42,517	0,11872
90,019	0,11855	0,075811	0,000541	1,2847	0,15558	71,779	0,12449
99,99	0,1766	0,083595	0,000825	1,702	0,18989	120,69	0,13402
110,03	0,24794	0,092824	0,00138	1,8574	0,29646	190,38	0,14705
119,92	0,32714	0,10397	0,002513	3,2264	0,64478	280,47	0,16261

Tabla 5.62.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 40% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	abs	pa	ps
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
29,965	0,30618	0,27332	0,2437	0,23926	0,45369	0,92896	0,54776
39,962	0,29877	0,2771	0,24826	0,2336	0,45017	1,9293	0,53213
49,995	0,2948	0,28184	0,25318	0,24098	0,45701	3,9344	0,52486
59,969	0,29441	0,28794	0,25805	0,26558	0,47251	6,9816	0,5234
69,95	0,3	0,29526	0,26332	0,33234	0,49564	10,88	0,52405
79,981	0,33084	0,30841	0,27244	0,59358	0,5268	16,054	0,52388
90,019	0,42355	0,33401	0,29564	2,2424	0,57996	22,147	0,53099
99,99	0,62455	0,3656	0,33307	4,2953	0,67111	32,473	0,54847
110,03	0,86951	0,40486	0,3733	8,8713	0,93328	56,341	0,58846
119,92	1,1014	0,45346	0,42886	22,961	1,535	117,22	0,654

Tabla 5.63.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 50% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	abs	pa	ps
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
2,99E+01	5,44E-01	4,39E-01	2,39E-01	3,61E-01	0,53416	2,8579	0,79517
4,00E+01	5,37E-01	4,40E-01	2,34E-01	3,52E-01	0,52141	6,1024	0,78032
4,99E+01	5,35E-01	4,45E-01	2,30E-01	3,54E-01	0,52146	15,556	0,77643
6,00E+01	5,37E-01	4,50E-01	2,28E-01	3,76E-01	0,53848	36,145	0,78354
7,00E+01	5,53E-01	4,60E-01	2,28E-01	4,76E-01	0,56311	83,649	0,79774
8,00E+01	6,07E-01	4,82E-01	2,34E-01	8,53E-01	0,59916	172,61	0,81159
8,99E+01	7,63E-01	5,24E-01	2,50E-01	2,50E+00	0,66469	340,92	0,83672
9,99E+01	1,14E+00	5,76E-01	2,73E-01	4,05E+00	0,77277	637,47	0,87412
1,10E+02	1,60E+00	6,41E-01	3,03E-01	6,54E+00	1,0283	1110,5	0,94717
119,94	1,9845	0,71639	0,34121	13,363	1,6253	1750,8	1,053

Tabla 5.64.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD IMAGINARIA A 50 HZ, CON 70% DE GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''	ϵ''
29,959	2,9324	1,9775	2,6232	0,64468	1,4914	4,6778	2,5937
40,064	2,736	1,8836	2,4682	0,6448	1,4355	7,7019	2,4341
49,947	2,6778	1,8045	2,3432	0,66889	1,4196	14,687	2,3535
59,955	2,6739	1,7514	2,2744	0,72432	1,437	29,893	2,3487
70,008	2,679	1,7141	2,2367	0,9135	1,4753	57,162	2,3659
79,911	2,8236	1,7245	2,2333	1,3661	1,5404	106,01	2,4017
90,007	3,2238	1,8077	2,3143	2,7942	1,6672	187,55	2,4897
99,944	4,3045	1,9587	2,4545	3,9021	1,8822	321,9	2,6327
110,05	5,9028	2,1882	2,6846	5,2626	2,3516	525,06	2,9077
119,92	7,4219	2,4866	2,9957	8,8891	3,2829	802,64	3,3252

Tabla 5.65.- Comparación de resultados de ϵ'' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

VARIABLE ANALIZADA: PERMITIVIDAD REAL; ϵ'

PERMITIVIDAD REAL A 0,01 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
0 %	3,3859	2,259	2,37	3,4983	3,9246	9,3734	2,801
5 %	3,4738	2,7732	2,4656	3,616	4,0857	12,005	0,44044
10 %	3,9589	3,1413	2,4656	5,5765	4,6455	13,827	3,7485
20 %	4,6532	4,2811	3,4739	3,6724	5,5563	46,504	5,0024
40 %	8,6815	8,3605	7,0559	8,0156	11,634	32,714	12,985
50 %	12,387	10,954	5,3906	9,7042	1,32E+01	1,31E+02	1,74E+01
70 %	75,386	46,875	77,587	9,7042	32,903	218,6	74,878

Tabla 5.66.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
0 %	3,3689	2,2186	2,33	3,2753	3,3435	4,3435	2,7461
5 %	3,3479	2,7152	2,4047	3,313	3,5544	4,9951	0,42472
10 %	3,7939	2,9232	2,4047	4,7691	3,9881	5,7749	3,5589
20 %	4,3081	3,8306	3,175	3,2942	4,5428	9,4741	4,3432
40 %	6,8512	6,2885	5,3466	5,726	7,6353	6,5426	7,4673
50 %	8,4987	7,6608	3,113	6,9521	8,24E+00	1,45E+01	8,93E+00
70 %	17,056	13,57	15,094	6,9521	13,282	19,73	15,603

Tabla 5.67.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 60 HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
0 %	3,3681	2,2185	2,33	3,2662	3,3384	4,2396	2,7456
5 %	3,3417	2,7128	2,4027	3,3017	3,5435	4,8845	0,42409
10 %	3,7856	2,9174	2,4027	4,7412	3,9712	5,6615	3,5497
20 %	4,2899	3,8146	3,1616	3,2805	4,5131	9,1599	4,3144
40 %	6,774	6,2198	5,285	5,6668	7,5218	6,3496	7,3334
50 %	8,3618	7,5512	3,0537	6,8609	8,11E+00	1,39E+01	8,74E+00
70 %	16,381	13,104	14,494	6,8609	12,923	18,737	15,01

Tabla 5.68.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 3·10⁶ HZ, A 30°C

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
% de GTR	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
0 %	3,1379	2,2172	2,33	2,864	3,21	2,6947	2,7632
5 %	3,0311	2,6477	2,3446	2,8918	3,3124	3,051	0,41322
10 %	3,3555	2,7561	2,3446	3,7703	3,6011	2,9989	3,355
20 %	3,6152	3,3532	2,8162	2,8883	3,8851	4,4162	3,7544
40 %	4,8007	4,5526	3,9601	4,3513	5,4457	3,4961	5,2563
50 %	5,4568	5,0965	2,047	4,9743	5,78E+00	6,28E+00	5,78E+00
70 %	7,7239	6,6107	7,2019	4,9743	7,5461	7,5271	7,8747

Tabla 5.69.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 0% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
29,977	3,3689	2,2186	2,327	3,2753	3,3435	4,3435	2,7461
39,992	3,3407	2,2238	2,3389	3,3354	3,3589	5,963	2,7514
50,026	3,2936	2,2274	2,3498	3,413	3,3794	7,0388	2,7606
60,014	3,2377	2,2265	2,3584	3,5352	3,4027	7,8571	2,7772
70,014	3,1793	2,2234	2,3624	3,8384	3,423	8,5925	2,8007
80,077	3,169	2,2193	2,3643	5,0223	3,4483	9,3031	2,8354
90,054	3,5632	2,2163	2,3648	8,5307	3,4875	10,07	2,887
99,922	4,1153	2,2117	2,3647	11,506	3,5606	11,053	3,0071
110,01	4,3977	2,2043	2,3635	12,359	3,7355	12,923	3,115
120	4,4662	2,1901	2,3624	12,638	4,2443	15,486	3,139

Tabla 5.70.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 5% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
29,993	3,3479	2,7152	2,4047	3,313	3,5544	4,9951	3,2615
40,052	3,3478	2,7144	2,4193	3,3581	3,5676	6,8736	3,2732
50,036	3,3388	2,72	2,4317	3,45	3,5866	8,3165	3,2849
59,941	3,3109	2,7235	2,4417	3,6037	3,6062	9,4819	3,305
70,029	3,2677	2,7266	2,4477	3,9532	3,629	11,186	3,3383
79,895	3,2622	2,7264	2,4514	4,9778	3,6601	13,22	3,3811
90,018	3,5357	2,7219	2,4534	7,8039	3,7098	15,373	3,4196
100,02	4,1326	2,7145	2,455	10,691	3,8099	17,876	3,4527
109,99	4,4934	2,704	2,4558	11,766	4,07	20,677	3,5005
119,99	4,6036	2,6849	2,4568	12,252	4,7638	24,759	3,5589

Tabla 5.71.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 10% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
29,986	3,7939	2,9232	2,826	4,7691	3,9881	5,7749	3,5589
40,058	3,7779	2,922	2,8303	4,9489	4,0126	6,8644	3,5636
49,984	3,7475	2,9267	2,8378	5,1677	4,0423	8,0623	3,5677
59,981	3,7059	2,9284	2,8436	5,4355	4,0748	9,5186	3,58
69,931	3,66	2,9294	2,8443	5,9409	4,1084	11,054	3,6099
79,958	3,6782	2,9278	2,8431	7,2385	4,1465	12,12	3,6548
89,911	4,1467	2,9227	2,8402	10,788	4,2027	12,749	3,7139
99,909	4,6714	2,917	2,837	15,706	4,3074	13,494	3,7449
109,93	4,9824	2,9073	2,8345	17,826	4,5671	15,097	3,7796
119,95	5,0723	2,8943	2,8319	19,661	5,2805	17,632	3,8203

Tabla 5.72.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 20% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
29,965	4,3081	3,8306	3,175	3,2942	4,5428	9,4741	4,3432
39,962	4,307	3,8352	3,1959	3,3428	4,556	12,726	4,3567
49,995	4,3199	3,8366	3,2103	3,4348	4,5808	16,469	4,3741
59,969	4,324	3,8356	3,2227	3,5614	4,6147	22,12	4,3982
69,95	4,3222	3,8303	3,2292	3,7735	4,6478	32,085	4,4356
79,981	4,3277	3,8184	3,2308	4,6983	4,6874	44,319	4,4721
90,019	4,6835	3,7985	3,2295	8,0638	4,7535	55,372	4,5188
99,99	5,2922	3,7776	3,2291	11,211	4,8827	65,312	4,5732
110,03	5,6479	3,756	3,2303	12,311	5,2122	75,048	4,6246
119,92	5,7542	3,7291	3,2323	12,867	6,0187	88,875	4,6919

Tabla 5.73.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 40% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
3,00E+01	6,85E+00	6,29E+00	5,35E+00	5,73E+00	7,6353	6,5426	7,4673
4,01E+01	6,77E+00	6,28E+00	5,37E+00	5,78E+00	7,6308	8,2155	7,4354
4,99E+01	6,71E+00	6,27E+00	5,39E+00	5,87E+00	7,6526	10,261	7,425
6,00E+01	6,67E+00	6,26E+00	5,41E+00	6,03E+00	7,7051	12,966	7,4293
7,00E+01	6,70E+00	6,24E+00	5,43E+00	6,36E+00	7,7624	15,528	7,4307
7,99E+01	6,79E+00	6,21E+00	5,42E+00	7,38E+00	7,7942	17,702	7,4029
9,00E+01	7,38E+00	6,16E+00	5,41E+00	1,08E+01	7,8135	18,896	7,3462
9,99E+01	8,28E+00	6,12E+00	5,40E+00	1,48E+01	7,8732	20,458	7,2815
1,10E+02	8,97E+00	6,08E+00	5,41E+00	1,68E+01	8,1445	24,111	7,3176
1,20E+02	9,18E+00	6,03E+00	5,41E+00	1,88E+01	9,0092	34,394	7,4586

Tabla 5.74.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 50% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
29,927	8,4987	7,6608	3,113	6,9521	8,2368	14,535	8,9332
40,006	8,4894	7,6328	3,0918	6,9824	8,2017	18,936	8,9076
49,93	8,4888	7,593	3,0658	7,0501	8,2037	25,306	8,9105
59,958	8,5418	7,5523	3,0497	7,2015	8,269	34,234	8,9502
70,028	8,6272	7,5048	3,0372	7,6908	8,3359	50,959	9,0074
79,978	8,7619	7,4391	3,0173	8,9168	8,3923	73,274	9,0234
89,921	9,4253	7,3552	2,987	11,748	8,4431	104,53	9,002
99,883	10,651	7,2825	2,9663	14,497	8,5388	150,12	8,9464
109,98	11,576	7,2054	2,9463	15,803	8,8063	227,26	9,0053
119,94	11,82	7,1102	2,9296	16,678	9,578	354,25	9,1171

Tabla 5.75.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

PERMITIVIDAD REAL A 50 HZ, CON 70% GTR

	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
Temp. [°C]	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'	ϵ'
3,00E+01	1,71E+01	1,36E+01	1,51E+01	7,73E+00	13,282	19,73	15,603
4,01E+01	1,66E+01	1,33E+01	1,48E+01	7,80E+00	13,132	23,606	15,3
4,99E+01	1,64E+01	1,30E+01	1,46E+01	7,94E+00	13,069	28,278	15,146
6,00E+01	1,65E+01	1,28E+01	1,44E+01	8,23E+00	13,095	35,349	15,162
7,00E+01	1,65E+01	1,26E+01	1,42E+01	9,11E+00	13,131	44,863	15,2
7,99E+01	1,66E+01	1,24E+01	1,40E+01	1,07E+01	13,101	57,434	15,181
9,00E+01	1,75E+01	1,22E+01	1,38E+01	1,32E+01	13,041	74,499	15,098
9,99E+01	1,90E+01	1,20E+01	1,36E+01	1,54E+01	13,043	99,126	15,036
1,10E+02	2,04E+01	1,19E+01	1,35E+01	1,63E+01	13,257	134,1	15,181
1,20E+02	2,09E+01	1,18E+01	1,33E+01	1,68E+01	14,176	182,36	15,307

Tabla 5.76.- Comparación de resultados de ϵ' con diferentes porcentajes de GTR a 30°C

6.7.3. RESUMEN DE DATOS TÉRMICOS

% de GTR	Tg1 °C	Tg2 °C	Tf °C	Δh (J/g) mezcla J/g	Δh (J/g) polímero J/g	Cristalinidad χ (%) %
EVA + 0 %			90.0	78.0	78.0	29.2
EVA + 5 %			88.0	73.5	77.4	29.0
EVA + 10 %			87.8	70.3	78.1	29.2
EVA + 20 %			88.8	60.9	76.1	28.5
EVA + 40 %			86.7	47.1	78.4	29.4
EVA + 50 %			87.1	38.7	77.4	29.0
EVA + 70 %			86.2	23.6	78.7	29.5
HDPE + 0 %			137.0	205.9	205.9	70.3
HDPE + 5 %			135.0	189.6	199.6	68.1
HDPE + 10 %			135.2	183.8	204.3	69.7
HDPE + 20 %			135.0	162.1	202.7	69.1
HDPE + 40 %			132.3	127.8	212.9	72.7
HDPE + 50 %			132.0	114.3	228.7	78.0
HDPE + 70 %			131.0	110.2	229.2	82.3
PP+ 0 %			171.2	87.3	87.3	42.1
PP + 5 %			171	82.0	86.3	41.7
PP + 10 %			171	77.5	86.2	41.6
PP + 20 %			170.8	66.6	83.3	40.2
PP + 40 %			168.8	51.4	85.6	41.3
PP + 50 %			168.5	43.5	87.0	42.0
PP + 70 %			167	26.1	87.1	42.0
PA + 0 %	31		227	72.5	72.5	38.1
PA + 5 %	33		227	71.7	75.5	39.6
PA + 10 %	35		227	65.2	72.4	36.7
PA + 20 %	36		226	55.9	69.9	36.6
PA + 40 %	37		224	41.5	69.2	36.3
PA + 50 %	38		224	32.3	64.6	33.8
PA + 70 %	39		222	20.7	69.0	36.0
PVC + 0 %	83.0					
PVC + 5 %	82.5					
PVC + 10 %	82.0					
PVC + 20 %	82.2					
PVC + 40 %	81.0					
PVC + 50 %	80.2					
PVC + 70 %	78.6					
ABS + 0 %	106.2	125.5				
ABS + 5 %	106.7	124.6				
ABS + 10 %	106.2	123.4				
ABS + 20 %	106.4	124.4				
ABS + 40 %	107.5	123.8				
ABS + 50 %	105.9	123.6				
ABS + 70 %	107.2	123.6				
PS + 0 %	97.7					
PS + 5 %	97.3					
PS + 10 %	97.1					
PS + 20 %	98.0					
PS + 40 %	98.1					
PS + 50 %	97.6					
PS + 70 %	98.2					

Tabla 5.77.- Tabla resumen de los resultados térmicos de los diferentes compuestos analizados en la tesis doctoral.

6.7.4. TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

% de GTR	$\sigma_{30^\circ\text{C}}$ S/cm	$\sigma_{120^\circ\text{C}}$ S/cm	$\rho_{30^\circ\text{C}}$ Ω·cm	$\rho_{120^\circ\text{C}}$ Ω·cm	Tg δ 30°C	ϵ'' 30°C	ϵ' (K) 30°C	Módulo de Young MPa	Resistencia a la Tracción MPa	Elongación a la rotura %	Energía a la rotura J	Tg1; Tg2 °C	Tf °C
EVA + 0 %	8,59E-14	6,25E-13	1,16E+13	1,6E+12	0,001068	7,18E-03	3,3689	13,26	23,08	704,60	72,32		90,0
EVA + 5 %	5,55E-13	3,68E-12	1,8E+12	2,72E+11	0,006945	0,023251	3,3479	32,17	16,29	528,50	40,00		88,0
EVA + 10 %	7,74E-13	4,84E-12	1,29E+12	2,07E+11	0,00854714	0,032427	3,7939	41,67	12,75	438,00	29,18		87,8
EVA + 20 %	1,69E-12	7,81E-12	5,92E+11	1,28E+11	0,01643462	0,070802	4,3081	36,83	9,70	351,53	20,24		88,8
EVA + 40 %	7,31E-12	2,63E-11	1,37E+11	3,8E+10	0,0468998	0,30618	6,8512	34,77	7,02	218,23	10,16		86,7
EVA + 50 %	1,3E-11	4,74E-11	7,69E+10	2,11E+10	0,06406627	0,54448	8,4987	28,70	5,70	125,71	4,51		87,1
EVA + 70 %	7E-11	1,77E-10	1,43E+10	5,64E+09	0,17192777	2,9324	17,056	20,41	5,46	120,18	3,86		86,2
HDPE + 0 %	2,06E-14	1,08E-14	4,85E+13	9,26E+13	0,00038912	3,75E-04	2,2186	1246,34	23,23	50,12	7,00		137,0
HDPE + 5 %	2,12E-13	5,14E-13	4,72E+12	1,95E+12	0,00327155	0,008883	2,7152	1300,11	25,50	33,84	5,36		135,0
HDPE + 10 %	5,69E-13	9,73E-13	1,76E+12	1,03E+12	0,00815887	0,02385	2,9232	1260,51	23,80	27,25	4,15		135,2
HDPE + 20 %	1,51E-12	2,48E-12	6,64E+11	4,03E+11	0,01647288	0,063101	3,8306	1043,99	18,14	20,52	3,18		135,0
HDPE + 40 %	6,53E-12	1,08E-11	1,53E+11	9,24E+10	0,04346347	0,27332	6,2885	626,02	13,44	18,29	2,1		132,3
HDPE + 50 %	1,05E-11	1,71E-11	9,55E+10	5,85E+10	0,05728122	0,43882	7,6608	400,14	10,22	17,22	1,3		132,0
HDPE + 70 %	4,72E-11	5,94E-11	2,12E+10	1,68E+10	0,14572587	1,9775	13,57	245,45	7,11	16,34	1,2		131,0
PP + 0 %	2,39E-14	6E-14	4,18E+13	1,67E+13	0,00042918	5,66E-04	2,33	1368,65	29,91	346,71	64,22		171,17
PP + 5 %	1,75E-13	3,84E-13	5,72E+12	2,6E+12	0,0030445	0,007321	2,4047	1274,41	25,40	104,57	15,91		171
PP + 10 %	5,59E-13	9,16E-13	1,79E+12	1,09E+12	0,0030445	0,007321	2,4047	1151,45	22,40	41,73	5,84		171
PP + 20 %	1,21E-12	2,29E-12	8,28E+11	4,36E+11	0,01593354	0,050589	3,175	1074,69	18,84	33,89	4,99		170,83
PP + 40 %	5,82E-12	1,02E-11	1,72E+11	9,77E+10	0,04558037	0,2437	5,3466	668,91	13,02	29,06	2,95		168,83
PP + 50 %	5,72E-12	8,15E-12	1,75E+11	1,23E+11	0,07691295	0,23943	3,113	496,50	11,02	27,14	2,23		168,5
PP + 70 %	6,26E-11	7,15E-11	1,6E+10	1,4E+10	0,01586259	0,23943	15,094	195,39	6,65	30,23	1,40		167
PA + 0 %	1E-11	2,29E-10	9,96E+10	4,37E+09	0,09682054	0,31566	4,3435	2841,47	50,41	2,18	0,45	31	227
PA + 5 %	1,08E-11	7,33E-10	9,23E+10	1,36E+09	0,09080899	0,4536	4,9951	2426,38	19,67	1,09	0,08	33	227
PA + 10 %	1,24E-11	3,43E-10	8,05E+10	2,91E+09	0,09010372	0,52034	5,7749	2837,21	42,08	1,79	0,30	35	227
PA + 20 %	3,33E-11	6,7E-09	3,01E+10	1,49E+08	0,14703244	1,393	9,4741	2252,37	47,39	3,28	0,74	36	226
PA + 40 %	2,22E-11	2,8E-09	4,51E+10	3,57E+08	0,14198637	0,92896	6,5426	1516,70	33,60	5,25	1,00	37	224
PA + 50 %	5,17E-11	4,18E-08	1,93E+10	2,3924590	0,19662195	2,8579	1,45	1145,65	25,93	6,89	1,09	38	224
PA + 70 %	1,12E-10	1,92E-08	8,95E+09	52186619	0,23709072	4,6778	19,73	508,75	12,47	8,46	0,55	39	222
PVC + 0 %	8,76E-13	4,48E-11	1,14E+12	2,23E+10	0,01119775	4,97E-02	3,2753	3028,89	35,75	5,40	1,25		83,0
PVC + 5 %	1,08E-12	1,35E-10	9,23E+11	7,38E+09	0,01370299	0,045398	3,313	2800,14	34,21	6,31	1,31		82,5
PVC + 10 %	2,55E-12	6,55E-10	3,93E+11	1,53E+09	0,022369	0,10668	4,7691	2650,05	32	5,45	1,25		82,0
PVC + 20 %	1,29E-12	7,7E-11	7,78E+11	1,3E+10	0,01634145	0,053832	3,2942	2225,87	27,12	4,52	0,90		82,2
PVC + 40 %	5,71E-12	5,48E-10	1,75E+11	1,82E+09	0,04178484	0,23926	5,726	2005,42	20,20	3,25	0,73		81,0
PVC + 50 %	8,61E-12	3,19E-10	1,16E+11	3,13E+09	0,05189223	0,36076	6,9521	1900,55	18,10	2,85	0,63		80,2
PVC + 70 %	1,54E-11	2,12E-10	6,5E+10	4,71E+09	0,09273169	0,64468	6,9887	1627,00	12,51	2,60	0,57		78,6
ABS + 0 %	5,26E-13	7,53E-12	1,9E+12	1,33E+11	0,00659429	0,020626	3,3435	2522,37	44,98	32,91	9,90		106,2; 125,5
ABS + 5 %	1,05E-12	9,82E-12	9,49E+11	1,02E+11	0,01242066	0,044148	3,5544	2404,41	38,32	5,76	1,43		106,7; 124,6
ABS + 10 %	1,63E-12	1,17E-11	6,13E+11	8,56E+10	0,01712194	0,068284	3,9881	2135,21	33,47	4,88	1,04		106,2; 123,4
ABS + 20 %	2,81E-12	1,54E-11	3,56E+11	6,5E+10	0,02588051	0,11757	4,5428	1757,10	26,63	5,94	0,79		106,4; 124,4
ABS + 40 %	1,08E-11	3,66E-11	9,23E+10	2,73E+10	0,05942006	0,45369	7,6353	1124,92	16,65	3,84	0,38		107,5; 123,8
ABS + 50 %	1,28E-11	3,88E-11	7,84E+10	2,58E+10	0,06485043	0,53416	8,24	813,91	12,60	4,48	0,31		105,9; 123,6
ABS + 70 %	3,56E-11	7,84E-11	2,81E+10	1,28E+10	0,11228731	1,4914	13,282	350,71	6,77	5,56	0,22		107,2; 123,6
PS + 0 %	3,14E-14	1,58E-13	3,18E+13	6,32E+12	0,00047897	0,000322	2,7461	1764,48	38,89	66,27	0,21		97,7
PS + 5 %	3,8E-13	7,21E-13	2,63E+12	1,39E+12	0,03746468	0,015912	0,42472	2013,67	31,70	43,31	0,08		97,3
PS + 10 %	9,02E-13	1,41E-12	1,11E+12	7,09E+11	0,0106162	0,037782	3,5589	2235,42	28,50	37,54	0,06		97,1
PS + 20 %	2,7E-12	3,88E-12	3,71E+11	2,58E+11	0,0260292	0,11305	4,3432	1972,25	23,38	23,30	0,03		98,0
PS + 40 %	1,31E-11	1,56E-11	7,65E+10	6,4E+10	0,07335449	0,54776	7,4673	1581,22	19,07	17,78	0,02		98,1
PS + 50 %	1,34E-11	2,51E-11	7,47E+10	3,98E+10	0,08901229	0,79517	8,93	1326,85	15,93	15,99	0,02		97,6
PS + 70 %	6,19E-11	7,94E-11	1,61E+10	1,26E+10	0,16623085	2,5937	15,603	784,27	11,80	10,40	0,01		98,2

Tabla 5.78.- Tabla resumen de los resultados más relevantes dieléctricos, mecánicos y térmicos los diferentes compuestos analizados en la tesis doctoral. Frecuencia: 50 Hz. Tamaño de partícula < 200µm

6.6. CONCLUSIONES FINALES

La incorporación de GTR genera un incremento muy notorio en la permitividad. No obstante, éste también incrementa las pérdidas al aumentar la conductividad de material. A altas temperaturas fueron importantes los aumentos en los valores de M'' por efectos de relajación de la matriz. Estos procesos fueron influenciados por la fracción de carga conductiva, que provoca la aparición de mecanismos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar generados por la acumulación de cargas alrededor de las partículas de GTR. Las pérdidas dieléctricas pueden ser consideradas como la suma de las pérdidas debidas a los procesos de relajación tipo Debye y el incremento de la conductividad de los compuestos. La incorporación de GTR conlleva un aumento de la conductividad, la permitividad dieléctrica y las pérdidas dieléctricas a bajas temperaturas (30°C). Asimismo, también se observa que la evolución de estos parámetros varía significativamente en función de la frecuencia y la temperatura.

Valores de temperatura superiores a la T_g provocan un incremento significativo tanto de la permitividad como de las pérdidas dieléctricas, estas pérdidas dieléctricas son consideradas como la suma de las pérdidas debidas a los procesos de relajación tipo Debye o Maxwell-Wagner-Sillars y el incremento de la conductividad en los compuestos poliméricos con GTR analizados. A altas frecuencias, las pérdidas debidas a la polarización interfacial son despreciables y el comportamiento dieléctrico de los compuestos es gobernado por las pérdidas de la matriz.

Se ha detectado la presencia de una relajación β a bajas temperaturas y altas frecuencias y una relajación α por encima de la T_g en los distintos materiales compuestos estudiados. Mediante el uso del formalismo del módulo dieléctrico se ha podido localizar, en la región de bajas frecuencias y altas temperaturas, una relajación atribuida a un fenómeno interfacial Maxwell-Wagner-Sillars. Cada material posee un comportamiento dieléctrico característico, este comportamiento se ha podido describir de forma correcta gracias a los gráficos tridimensionales de evolución del Módulo Eléctrico-Temperatura-Frecuencia, identificando las diferentes relajaciones dieléctricas que describe cada material con diferentes porcentajes de GTR.

Los parámetros dieléctricos se ven influenciados significativamente por el contenido de GTR a partir del 20% de concentración [3]. La energía de activación disminuye considerablemente mientras que los tiempos de relajación naturales crecen exponencialmente. Se atribuye este comportamiento a la posible interacción entre partículas de GTR cuando la concentración de estas partículas es superior al 20%.

Básicamente se observa que a nivel dieléctrico, mecánico y calorimétrico, las propiedades de la matriz pura del polímero se mantienen, aproximadamente, entre un 10 y un 15% de aportación de partículas de GTR (preferentemente de tamaño de partícula inferior a 200 micras). La interacción de la matriz con la partícula de GTR es más bien baja, y por eso, acepta este bajo contenido de GTR en su matriz. Se debe apostar por investigar en procesos de desvulcanización que pueden permitir aportaciones mayores de GTR en la matriz polimérica. Para valores superiores al 20% de GTR en la matriz polimérica, las propiedades tanto mecánicas, como dieléctricas y calorimétricas, descienden dramáticamente.

Comparativamente se puede deducir de la observación de los datos resultantes de HDPE, PVC, EVA, PP, PA, ABS y PS con GTR, que las propiedades analizadas de la matriz pueden experimentar algunos cambios significativos en función de la cantidad de GTR que se aporte a la matriz polimérica, es decir, varían algunas propiedades importantes según el porcentaje de GTR aportado, así pues se concluye en lo siguiente:

El PVC, PP, HDPE, ABS, PS y EVA con un 10-20% de GTR tienen buenos resultados dieléctricos, calorimétricos y mecánicos, mecánicamente se comprueba que HDPE, ABS, PS y PVC se comportan de forma similar, el EVA y PP tiene un comportamiento más flexible y por lo tanto tienen mayor alargamiento a la rotura. Calorimétricamente, se localizan unas temperaturas de fusión que son parecidas en los casos analizados (cerca de los 140 °C), y la adición de un 10% de contenido de GTR

no provoca cambios en este aspecto, así mismo las temperaturas de transición vítrea de los compuestos amorfos analizados se localizan entorno a los 100 °C. Finalmente, dieléctricamente, parece que el HDPE, PP y PS tienen valores de conductividad inferiores al ABS, PVC y EVA, así que su comportamiento como aislante de los tres primeros parece que es superior al resto, aunque muy cerca de ellos se encuentran el PVC, ABS y EVA, finalmente a nivel dieléctrico, se ha analizado un material (PA) que a bajas temperaturas, es un aislante eléctrico y a altas temperaturas, se comporta como un material con peores características como aislante eléctrico, que el resto de los materiales analizados.

A nivel industrial, el PVC está más presente en la industria que el resto de los polímeros analizados. La valoración global de las características físicas analizadas se puede afirmar que de los siete composites analizados, los que contienen una matriz polimérica de PS, PP, ABS, PVC y HDPE son muy parecidos, en un comportamiento diferente, sobretodo a nivel mecánico, que posee el polímero EVA, y finalmente y mención aparte se encuentran los compuestos formados por el polímero PA, a nivel mecánico, mejora las propiedades de elongación con GTR, y además su comportamiento conductivo, induce que pueden llegar a tener un comportamiento semiconductor, sobretodo a altas temperaturas y altas concentraciones de GTR (50%).

TABLA COMPARATIVA: RESULTADOS DE ENSAYO MECÁNICO, CON 10% DE GTR Y TAMAÑO DE PARTÍCULA < 200µm

	MÓDULO YOUNG (MPa)	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN (MPa)	ALARGAMIENTO A LA ROTURA (%)	DUREZA (J)
EVA + 10% GTR	41,6	12,7	438	29,1
PVC + 10% GTR	2650	32	5,4	1,2
HDPE + 10% GTR	1260	23,8	27	4,1
PP + 10% GTR	1151,4	22,4	41,7	5,8
PA + 10% GTR	2837,2	42,0	1,7	0,3
ABS + 10% GTR	2135,2	33,4	4,8	1,0
PS + 10% GTR	2235,4	28,5	37,5	0,06

Tabla 5.15.- Comparación de resultados ensayos mecánicos, con 10% de GTR.

Del análisis de los resultados dieléctricos, se extraen tres conclusiones principales:

1. La permitividad (real e imaginaria), la conductividad y el ángulo de desfase aumentan con la temperatura.
2. La permitividad (real e imaginaria) y el ángulo de desfase disminuyen con la frecuencia mientras la conductividad aumenta.
3. La permitividad (real e imaginaria), la conductividad y el ángulo de desfase aumentan con el porcentaje de GTR.

Estas evoluciones parecen correctas ya que, en general, la constante dieléctrica aumenta con la temperatura y disminuye con la frecuencia.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En el caso de la influencia de la temperatura, la evolución de la polarización está producida por un cambio de configuración de la molécula. La polarización en respuesta a un campo eléctrico aplicado es diferente para los polímeros polares y los polímeros no polares. Aquí se trabaja con los dos tipos de polímeros. El HDPE, LLDPE, PP y PS son polímeros no polares y el EVA, ABS, PA y PVC son polímeros polares. La característica del GTR que añadimos a los polímeros es polar.

La constante dieléctrica de casi todos los polímeros polares aumenta cuando aumenta la temperatura, lo que significa que la dependencia está más gobernada por el cambio en las interacciones intra e intermoleculares [4] y aumenta la tendencia con la incorporación de mayores porcentajes de GTR. Para los polímeros no polares, HDPE, PP y PS, la constante dieléctrica (ϵ') permanece invariable con la temperatura.

INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA

En el caso de la influencia de la frecuencia, la evolución de la polarización, se explica por un fenómeno

de relajación dieléctrica. La relajación dieléctrica es la causa de la dispersión anómala en la cual se producen disminuciones constantes dieléctricas con una frecuencia creciente. En términos de la teoría de este fenómeno la relajación dieléctrica es el retraso en la orientación del dipolo después de un campo eléctrico aplicado. Bajo la influencia de tal campo, las moléculas polares de un sistema giran hacia una distribución de equilibrio en la orientación molecular, con la polarización dieléctrica correspondiente [5-6].

En general, para todos los polímeros y todas las concentraciones de GTR, las variables dieléctricas descienden con el aumento de la frecuencia aplicada sobre las muestras con GTR, las variables que descienden son la Tg de δ , resistividad (ρ), permitividad imaginaria (ϵ''). Una excepción es la conductividad, que con aumentos de la frecuencia, experimenta, en general, aumentos sensibles de la conductividad. Un caso específico es el de la constante dieléctrica (ϵ'), que hasta el 10-20%, se mantiene constante, a partir de estas concentraciones, y hasta el 70% de GTR, la constante dieléctrica desciende. Un caso particular es el de la poliamida 6 (PA), que experimenta descensos de ϵ' con el aumento de la frecuencia, a partir de bajas concentraciones de GTR.

INFLUENCIA DEL GTR

El valor de la constante dieléctrica está muy ligada a la polarización de orientación. Cuando la polarización de orientación aumenta, la constante dieléctrica aumenta también, y la polarización de orientación es debida a la presencia de dipolos permanentes en una molécula [7].

Es necesario entender que la presencia de GTR (y más especialmente de negro de humo, principal componente del GTR) crea cambios en la estructura del polímero. Pero la conclusión más importante de este estudio es que los átomos de carbón se colocan entre las cadenas del polímero, entonces ellos indirectamente disminuyen la distancia cadena-cadena y por lo tanto el movimiento de volumen libre. Por eso se deduce que los cambios de estructura creados por la presencia de GTR en el polímero también puede crear cambios (aumentos) en los momentos dipolares y por lo tanto en la polarización y la constante dieléctrica que se ha medido.

El estudio de las propiedades dieléctricas de polímeros reforzados con GTR ha mostrado que, a la misma temperatura y la misma frecuencia, la presencia de neumático fuera de uso en termoplásticos aumenta los valores de la permitividad real (o constante dieléctrica), la permitividad imaginaria, la conductividad y la tangente de delta. También se ha podido ver que la presencia de GTR no es el único factor de influencia sobre las diferentes propiedades dieléctricas. En efecto, cuando aumentan la temperatura y la frecuencia, estas propiedades varían también.

En cada caso, la evolución está creada por cambios en la polarización (en particular por la polarización de orientación), a través de cambios en las propiedades medidas. La presencia de neumático fuera de uso provoca la evolución de la polarización cambiando la estructura y los momentos dipolares del polímero, especialmente gracias al negro de carbón que contiene. Las propiedades eléctricas de un aislante tienen que estar adoptadas para utilizaciones especiales, lo que significa, en general, que la constante dieléctrica tiene que ser pequeña. Se hace notar que los valores medidos de la constante dieléctrica con las muestras utilizadas varían entre 2,2186 (HDPE sólo, 30°C) y 7,66 (HDPE con 50% GTR, 30°C) a frecuencia de 50 Hz. (50 Hz es la frecuencia que nos interesa porque es la frecuencia de corriente eléctrica distribuída por la red en Europa). Referente a la constante dieléctrica, las mezclas de los polímeros y neumático pueden ser utilizadas como aislante, para los casos de PA a altas concentraciones de GTR no puede ser considerada como aislante (K=14,5).

% de GTR	EVA	HDPE	PP	PVC	ABS	PA	PS
0%	3,3689	2,2186	2,33	3,2753	3,3435	4,3435	2,7461
5%	3,3479	2,7152	2,4047	3,313	3,5544	4,9951	0,42472
10%	3,7939	2,9232	2,4047	4,7691	3,9881	5,7749	3,5589
20%	4,3081	3,8306	3,175	3,2942	4,5428	9,4741	4,3432
40%	6,8512	6,2885	5,3466	5,726	7,6353	6,5426	7,4673
50%	8,4987	7,6608	3,113	6,9521	8,24	14,5	8,93

Tabla 5.26, K constante dieléctrica (ϵ') de los diferentes compuestos. A 50 Hz y a 30°C

Para el vacío vale 1, y para el aire suele redondearse a 1 (exactamente: 1,0006). Por lo tanto, en la práctica suele servir decir que ϵ_r (vacío) = ϵ_r (aire).

Pero la constante dieléctrica de un material no es la única propiedad importante de un aislante. Ya que la resistencia a la tracción y a la extensión están habitualmente utilizadas como criterios de calidad. La propiedad física más necesaria para un aislante es la solidez ya que tiene que soportar los riesgos mecánicos durante la instalación y el servicio. El módulo de elasticidad (módulo de young) puede ser una medida aproximada de la solidez, y también la elongación a la rotura se revela como un dato mecánico importante.

La conclusión más importante a la que se ha llegado después de finalizar este estudio es que el HDPE, PVC, PA, PS, ABS, PP y EVA reforzado con neumáticos fuera de uso provoca un aumento considerable de la permitividad y de su factor de pérdidas. No se modifica la estructura interna de la matriz polimérica, como se ve en el análisis calorimétrico, y empeora de forma importante las características mecánicas y dieléctricas de la matriz a partir del 10-20% de GTR en la matriz polimérica ensayada. Para acabar de comprender la presente tesis doctoral, se tiene que tener en cuenta que los materiales aislantes se usan generalmente en dos aplicaciones distintas [8]:

- Para aislar los elementos de una red eléctrica y aislarlos con relación a los otros elementos, y con relación a tierra.
- Para cumplir las funciones de dieléctrico de un condensador.

Para el primer uso, se desea que el material tenga una capacidad lo más pequeña posible, y unas propiedades mecánicas, químicas y térmicas aceptables. Un valor pequeño de permitividad es, pues, aconsejable. Para el segundo uso, se desea que el material tenga un bajo valor de permitividad. Los materiales con valores de permitividad intermedios se suelen utilizar para reducir el efecto corona que tiene lugar en los conductores de las líneas aéreas, utilizados para el transporte de energía eléctrica.

Para ambos casos (como aislante eléctrico y como condensador dieléctrico) las pérdidas en corriente alterna suelen ser pequeñas, ya que se reduce el calentamiento del material y se minimiza este efecto en el resto de la red. En aplicaciones a altas frecuencias, se desea un valor bajo de índice de pérdidas, ya que las pérdidas dieléctricas se modifican directamente con la frecuencia. Comparando los materiales que tienen aproximadamente la misma permitividad o en el uso de cualquier material bajo estas condiciones en las que la permitividad se mantiene constante, los parámetros considerados tendrían que ser el factor de pérdidas, tangente de delta, conductividad, resistividad, ángulo de fase o ángulo de pérdidas [9-10]. Teniendo en cuenta lo comentado previamente, el material compuesto de matriz PVC, ABS, PP, PS, EVA o HDPE y reforzado con 40-50% GTR podría cumplir las funciones de dieléctrico de un condensador ya que presenta una permitividad y un factor de pérdidas mayor que el HDPE sin ningún tipo de refuerzo.

Finalmente, el presente trabajo queda abierto a nuevos estudios, para determinar con más detalle cuál podría ser la utilidad de este tipo de materiales compuestos, teniendo en cuenta sus características dieléctricas. En la segunda parte de la presente tesis se analizan las posibilidades de aplicación de las mezclas poliméricas con GTR a partir de los datos del presente trabajo de investigación realizado.

REFERENCIAS

- [1] Ehsani, M.; Borsi, H.; Gockenbach, E.; Bakhsahnde, G.R.; Morshedian, J.; Abedi, N.; Study of electrical, dynamic mechanical and surface properties of silicone-EPDM blends. *Solid Dielectrics*, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Page(s): 431 - 434 Vol.1 (2004)
- [2] X. Colom, F. Carrillo, J. Cañavate. Composites reinforced with reused tyres: surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites part A-applied science and manufacturing* (2007), Volume 38, Issue 1, Pages: 44-50.
- [3]. Hao Tang, Xingang Chen and Yunxia Luo. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites. *European Polymer Journal* (1997), Issue 8, Pages:1383-1386.
- [4] Tagami, N.; Hyuga, M.; Ohki, Y.; Tanaka, T.; Imai, T.; Harada, M.; Ochi, M.; Comparison of dielectric properties between epoxy composites with nanosized clay fillers modified by primary amine and tertiary amine. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* Volume: 17, Page(s): 214 - 220 (2010)
- [5] S. Omori; M. Matsushita; Y. Ohki; Comparison of Dielectric Properties among Various Poly(lactide) Films. *Properties and applications of Dielectric Materials*, 2006. 8th International Conference on , Page(s): 936 - 939 (2006)
- [6] Ishimoto, K.; Tanaka, T.; Ohki, Y.; Sekiguchi, Y.; Murata, Y.; Gosyowaki, M.; Comparison of Dielectric Properties of Low-density Polyethylene/MgO Composites with Different Size Fillers *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2008. CEIDP 2008. Annual Report Conference on Page(s): 208 – 211(2008)
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Jian-Feng Zhang, Qiang Zheng, Yi-Quan Yang, Xiao-Su Yi. High-density polyethylene/carbon black conductive composites. I. Effect of CB surface modification on its resistivity-temperature behavior. *Journal of Applied Polymer Science* (2002), Volume 83, Issue 14, Pages: 3112-3116.
- [10] Jian-Feng Zhang, Qiang Zheng, Yi-Quan Yang, Xiao-Su Yi. High-density polyethylene/carbon black conductive composites. II. Effect of electron beam irradiation on relationship between resistivity-temperature behavior and volume expansion. *Journal of Applied Polymer Science* (2002), Volume 83, Issue 14, Pages: 3117-3122.

Capítulo 7 . DESARROLLO DE APLICACIONES INDUSTRIALES

7. DESARROLLO DE APLICACIONES INDUSTRIALES

Después de obtener los resultados de las diferentes muestras se analiza el potencial dieléctrico de los materiales en profundidad, además de comprobar los datos mecánicos y térmicos indicativos. En esta segunda parte de la investigación se comparan valores reales con valores de las normas adecuadas en cada caso para determinar la viabilidad del material y las mezclas adoptadas. Finalmente se comprobará la viabilidad económica de los materiales escogidos que mejor se adapten a la normas IEC y UNE analizadas. La aplicación final se definirá a partir del estudio de la normativa UNE e IEC.

En esta parte de la tesis se han desarrollado diferentes aplicaciones para las mezclas que se han ensayado en la primera parte de la investigación, así, para los materiales más aptos, se han desarrollado algunas aplicaciones eléctricas que pueden ser interesantes. Básicamente el estudio se ha centrado en aplicaciones de bajos requerimientos eléctricos, estas aplicaciones estudiadas son:

- 1. Partes semiconductoras de cables eléctricos**
- 2. Cubiertas para cables eléctricos**
- 3. Rellenos de cables eléctricos**
- 4. Aplicaciones de aislamiento eléctrico para baja tensión para cercas y pastores eléctricos**
- 5. Dieléctricos para condensadores**
- 6. Aislantes para líneas eléctricas aéreas**
- 7. Espaciadores de líneas eléctricas**
- 8. Bandejas para cables eléctricos**
- 9. Empalmes para cables eléctricos**
- 10. Vestuario de protección y telas antielectrostáticas**
- 11. Protección en manos y brazos (guantes dieléctricos)**
- 12. Calzado de uso laboral (antielectrostático)**
- 13. Calzado de uso laboral (aislante y altamente resistivo)**
- 14. Cinta aislante eléctrica**
- 15. Baldosas antielectrostáticas y suelos antielectrostáticos**
- 16. Prevención de la lipoatrofia semicircular**
- 17. Cinta semiconductoras**
- 18. Cubierta para cables telefónicos**
- 19. Cubierta para fibra óptica**

Así pues a continuación, se justificará la idoneidad de los materiales seleccionados para las aplicaciones consideradas a partir de la normativa vigente para cada caso y a continuación, en el siguiente capítulo, se valoran los beneficios que pueden tener dichas aplicaciones a nivel económico y medioambiental.

7.1. TABLAS RESUMEN DE APLICACIONES ANALIZADAS:

A continuación se realiza un resumen de las aplicaciones analizadas y de su grado de viabilidad, en función de las características analizadas y la normativa de aplicación. EN AZUL LAS COMBINACIONES POLIMÉRICAS + GTR SELECCIONADAS PARA CADA APLICACIÓN:

COMPONENTES ANALIZADOS	Criterio Eléctrico	Criterio Mecánico	Otros	Norma de Aplicación	Polímeros + GTR adecuados
1. CUBIERTAS PARA CABLES	Conductividad: >10 ¹² S/cm Tg δ < 10 ⁴	Resistencia a la rotura: 12.5 MPa Elongación a la rotura: 350% Resistencia a la rotura: 12.5 MPa Elongación a la rotura: 200%	<3% Negro de humo	UNE-HD 632 UNE-EN 60811-4-1 UNE-EN 60811-1-1 (EN 60811-1-1, IEC 811-1-1)	EVA + 10%
2. AISLAMIENOS PARA PASTORES ELÉCTRICOS	Conductividad: >10 ¹² S/cm Tg δ < 10 ⁴	Resistencia a la rotura: 12.5 MPa Elongación a la rotura: 350%		ITC-BT-39, 22, 23, 24 UNE-EN 60335-2-76 IEC 60335-2-76	EVA + 10%
3. CONDENSADORES	Constante dieléctrica: ε = 1-10	-----		UNE-EN 60.831 -1	PP + 50% PVC + 50%
4. ESPACIADOR PARA LÍNEAS ELÉCTRICAS	Resistividad: >5.5·10 ⁵ Ω·cm	Resistencia a la tensión mínima: 17.2 Mpa. Elongación a la rotura mínima: 300%.		273 y 278 de la norma ANSI/IEEE C2 IEC 61854	EVA + 20%
5. EMPALME PARA CABLES ELÉCTRICOS UNIVERSAL	Resistividad: >10 ¹² Ω·cm	Resistencia a la rotura: 12.5 MPa Elongación a la rotura: 400%		IEC 60840 UNE HD 628	EVA + 10%
6. RELLENO PARA APLICACIONES ELÉCTRICAS	Resistividad: >10 ¹² Ω·cm	Resistencia a la rotura: 12.5 MPa Elongación a la rotura: 350%		UNE 53 602 UNE 53 510 UNE-HD 632 UNE-EN 60811-4-1	EVA + 10%
7. CANALIZACIONES PARA CABLES ELÉCTRICOS	Resistividad: >10 ¹² Ω·cm	Alargamiento a la rotura: 80±10% Resistencia a la rotura: 15 MPa	Rango de Tª: -20°C a +60°C	UNE EN 61537 UNE EN 50085-1: IEC 61537 (EN 61537).	PP+10% EVA+10%
8. CALZADO DE USO LABORAL (AISLANTE) <i>Aislante: Alta resistencia eléctrica:</i>	>10 ⁶ Ω·cm >10 ⁹ Ω·cm	Resistencia a la rotura: > 10-12 MPa Elongación a la rotura: > 450%		UNE-EN ISO 20345/6/7:2005 UNE 53510	EVA + 10%

Tabla 7.1.- Tabla resumen de aplicaciones analizadas que son viables con las mezclas de materiales analizados según normativa aplicable.

EN ROJO, EL CRITERIO CRÍTICO QUE NO SUPERAN LOS MATERIALES ANALIZADOS:

COMPONENTES ANALIZADOS	Criterio Eléctrico	Criterio Mecánico	Otros criterios	Norma de Aplicación	Polímeros + GTR adecuados
9. CALZADO DE USO LABORAL (AISLANTE) <i>Antielectrostático:</i>	$10^5 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	Resistencia a la rotura: > 10-12 MPa Elongación a la rotura: > 450%		UNE-EN ISO 20345/6/7:2005	-----
10. AISLAMIENTO PARA LINEAS ELÉCTRICAS AEREAS	Resistividad: $> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	Resistencia a la rotura >25 MPa	Son de cerámica y vidrio.	UNE-21115 IEC 502	-----
11. CAPAS SEMICONDUCTORAS PARA CABLES ELÉCTRICOS	$1 \cdot 10^6 \text{ S/cm}^*$ $25.000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm} (90^\circ\text{C})$ $5.000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm} (20^\circ\text{C})$	Resistencia a la rotura mínima: 7 N/mm ² Alargamiento a la rotura mínimo: 150%		IEC 60.229 UNE-HD 620-5-E-1	-----
12. CINTA AISLANTE ELÉCTRICA	$2.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	Elongación a la rotura: 600% Resistencia a la rotura: 1.5 MPa		IEC 60454-3, NTC-1023, NTC 2208, NTC 3302, UL 510, ASTM-D1000	-----
13. TELAS Y ROPAS ANTIELECTROSTÁTICAS	$\leq 2,5 \times 10^9 \text{ Ohm}$.	Resistencia a la tracción: >30 MPa		UNE-EN 1149-5:2008	----
14. PROTECCIÓN EN MANOS Y BRAZOS. GUANTES DIELECTRICOS	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	Resistencia a la rotura: $\geq 16 \text{ MPa}$ Alargamiento a la rotura $\geq 600\%$		UNE-EN 60903:2005	----
15. BALDOSAS Y SUELOS ANTIELECTROSTÁTICOS	$10^6 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	-----		MI BT 025	-----
16. PREVENCIÓN DE LA LIPOATROFIA SEMICIRCULAR	$10^5 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	-----		-----	-----
17. CINTA SEMICONDUCTORA	$10^3 \Omega \cdot \text{m}$	Resistencia a la rotura: >1,5 MPa Elongación a la rotura: 800%		ASTM D4388	-----

Tabla 7.2.- Tabla resumen de aplicaciones analizadas que no son viables con las mezclas de materiales analizados según normativa aplicable.

APLICACIONES NO ANALIZADAS. FALTAN PARÁMETROS ESPECÍFICOS DE CADA APLICACIÓN

COMPONENTES ANALIZADOS	Criterio Eléctrico	Criterio Mecánico	Otros criterios	Norma de Aplicación	Polímeros + GTR adecuados
18. CUBIERTAS PARA FIBRA ÓPTICA			Cero Halógenos	EN 187000, IEC 60794-2 IEC 60794-2-20, ISO 11801 2o Ed., EN 50173-1 IEC 794-1-E1 IEC- 60 332-1-1 (04) UNE-EN 60 332-1-1 (05)	
19. CUBIERTAS PARA CABLES TELEFÓNICOS*			Característica principal analizada: Atenuación nominal: 20 kHz 4,7 dB/km 40 kHz 5,7 dB/km 60 kHz 6,7 dB/km 80 kHz 7,3 dB/km 100 kHz 7,5 dB/km 200 kHz 11,7 dB/km	UNE 21031	

Tabla 7.3.- Tabla resumen de aplicaciones analizadas. Faltan datos de las mezclas de materiales analizados según normativa aplicable.

CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DE LA FIBRA ÓPTICA:

Cable de distribución armado dieléctrico, antihumedad, flexible, libre de elementos rígidos.

Características	Normativa	Comportamiento
<i>Resistencia al fuego</i>	<i>UNE 20431</i>	<i>PASA</i>
<i>No propagación de la llama</i>	<i>UNE 50265</i>	<i>PASA</i>
<i>No propagación del incendio</i>	<i>UNE 50266</i>	<i>PASA</i>
<i>Emisión de halógenos (Cero Halógenos)</i>	<i>UNE 50266</i>	<i>LIBRE</i>
<i>Corrosividad de los humos</i>	<i>UNE 50267</i>	<i>pH min. 4,3</i>
<i>Índice de Oxígeno</i>	<i>ASTM D-2863</i>	<i>> 35%</i>
<i>Emisión de humos opacos</i>	<i>UNE 21172</i>	<i>Baja Densidad</i>

Tabla 7.4.- Características según normativa aplicable para materiales poliméricos en fibra óptica.

A continuación se exponen los resultados del análisis de aplicaciones junto con el compuesto polimérico seleccionado para cada aplicación específica.

COMPONENTES ANALIZADOS	Polímeros + GTR
1. CUBIERTAS PARA CABLES	EVA + 10%
2. AISLAMIENTOS PARA PASTORES ELÉCTRICOS	EVA + 10%
3. CONDENSADORES	PVC + 50% PP + 50%
4. ESPACIADOR PARA LÍNEAS ELÉCTRICAS	EVA + 20%
5. EMPALME PARA CABLES ELÉCTRICOS UNIVERSAL	EVA + 10%
6. RELLENO PARA APLICACIONES ELÉCTRICAS	EVA + 10%
7. CANALIZACIONES PARA CABLES ELÉCTRICOS	PP+10% EVA+10%
8. CALZADO DE USO LABORAL (AISLANTE) <i>Aislante y de Alta resistencia eléctrica</i>	EVA+10%

Tabla 7.5.- Compuesto seleccionado para cada aplicación.

En la última columna se muestran las combinaciones poliméricas + GTR seleccionadas para cada aplicación. De las 19 posibles aplicaciones analizadas, 9 no cumplen con los requisitos técnicos impuestos, 2 aplicaciones no se han podido analizar por falta de datos específicos de la aplicación analizada y el resto, es decir 8 aplicaciones consiguen ser viables, y se podrían emprender desarrollos más extensos de los productos aquí especificados.

RESUMEN DE ANÁLISIS DE APLICACIONES:

Aplicaciones analizadas: 19

Aplicaciones viables: 8

Aplicaciones no viables: 9

Aplicaciones que no se han podido analizar por datos insuficientes: 2

TOTAL APLICACIONES VIABLES: 8

Se ha comprobado que las mezclas analizadas se comportan, en general, como buenos aislantes eléctricos y con constantes dieléctricas bajas, por lo que se admiten como buenos aislantes eléctricos. Así pues, las aplicaciones como materiales semiconductores o antielectroestáticos no son adecuadas y por lo tanto, no pueden ser adaptadas dichas mezclas para realizar aplicaciones semiconductoras y antielectrostáticas.

Por otro lado, otra característica funcional importante es la resistencia a la rotura, se ha comprobado que hay gran variedad de mezclas poliméricas que admiten GTR con una pequeña disminución de sus propiedades de resistencia a la tracción (MPa). El alargamiento a la rotura (%), se ha revelado como un criterio importante en aplicaciones eléctricas, y tiene unos elevados requerimientos debido a las exigencias del servicio que deben dar dichos componentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. EUROPEAN STANDARD. *End-of-life tyre-Recycling-Materials*. prEN 14243. Brussels: 2005.
2. Sociedad Signus Ecovalor, www.signus.es
3. Neuciclaje, www.neuciclaje.com
4. Asociación Europea de Reciclaje de Neumáticos, www.etra-eu.org
5. The European Tyre Recycling Association. "Introduction to tyre recycling: 2006"
6. Centro de Formación Schneider. Líneas y cables. Publicación Técnica de Schneider: PT-073 Edición: Enero 2003. <http://www.schneiderelectric.es/index.html>
7. Top Cable. Denominación de los cables de Media Tensión. Top Cable. Enero 2009
8. Prysmian Cables & Systems. Catalogo de Cables eléctricos. Prysmian Cables and Systems. 2010
9. Designación de cables de energía. DRAKA GUÍA DEL CABLE 08/09: www.draka.es
10. Günter G. Seip - Instalaciones eléctricas
11. J. García Trasancos - Instalaciones eléctricas en meda y baja tensión

12. AENOR, Manual de cables, AENOR, Madrid 1993. Normativa UNE
13. BOIX O., RULL, T., Instal·lacions elèctriques, Edicions UPC, Barcelona, 1996.
14. Nuevo Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión 2002
15. Lee et al. Electrical and Thermal Properties of Semiconductive Shield for 154 KV Power Cable. Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating. Materials June 5-9. Japan
16. Shinyama et al. Mechanical and Electrical Properties of Biodegradable Plastics. Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating. Materials June 5-9. Japan
17. Han et al. Overview of Semiconductiive Shield Technology in Power Distribution Cables. 2006. IEEE Dielectrics and Insulation Society.
18. W.R. Kegerise. Manufacturing and Performance Criteria for Medium Voltage Power Cable Semiconducting Shields. March/April 2008 – Vol. 24 Nº 2 IEEE Electrical Insulation Magazine
19. <http://www.tecnocable.es/>
20. <http://www.directindustry.es/>
21. <http://www.boe.es/g/es/>
22. <http://www.voltimum.es>
23. <http://www.siemens.es/index.jsp>
24. <http://www.topcable.com/mediatension.php>
25. <http://www.generalcable.es/>
26. www.pastoreszagal.com
27. www.koltec-store.com
28. www.denmarsecurity.com

NORMAS DE CONSULTA:

1. ITC-BT-39, 22, 23, 24, UNE-EN 60335-2-76, IEC 60335-2-76, UNE-EN 60.831 -1, Componentes de circuitos eléctricos. Aislamientos para pastores eléctricos.
2. 273 y 278 de la norma ANSI/IEEE C2, IEC 61854. Elementos auxiliares para líneas eléctricas. Espaciador para líneas eléctricas
3. IEC 60840, UNE HD 628. Elementos de unión para cables eléctricos. Empalme para cables eléctricos.
4. UNE-EN 60.831-1. Criterios físicos sobre condensadores
5. UNE EN 61537, UNE EN 50085-1: IEC 61537 (EN 61537). Elementos auxiliares para líneas eléctricas. Canalizaciones para cables eléctricos
6. UNE-EN ISO 20345/6/7:2005 y UNE 53510. Normativa sobre calzado de uso laboral (aislante), antielectrostático, aislante y alta resistencia eléctrica. Criterios físicos sobre equipos de protección.
7. UNE-21115, IEC 502, Criterios sobre aislamiento para líneas eléctricas aéreas
8. IEC 60.229, UNE-HD 620-5-E-1, capas semiconductoras
9. IEC 60454-3, NTC-1023, NTC 2208, NTC 3302, UL 510, ASTM-D1000. Elementos aislantes para uniones eléctricas
10. UNE-EN 1149-5:2008. Equipos de protección individual y vestuario antielectrostático
11. UNE-EN 60903:2005. Equipos de protección individual. Guantes dieléctricos
12. MI BT 025. Criterios de seguridad en atmosfera explosiva. Suelos antielectrostáticos
13. ASTM D4388. Cinta semiconductoras
14. UNE 21031. Componentes para cables telefónicos
15. EN 187000, IEC 60794-2, IEC 60794-2-20, ISO 11801 2o Ed., EN 50173-1, IEC 794-1-E1, IEC- 60 332-1-1 (04), UNE-EN 60 332-1-1 (05). Criterios sobre componentes para fibra óptica

NORMAS DE CONSULTA PARA CABLES ELÉCTRICOS:

16. UNE-EN 60.270 Técnicas de Ensayo en Alta Tensión. Medidas de las Descargas Parciales.
17. UNE-HD 620-1 Cables eléctricos de distribución con aislamiento extruído, de tensión asignada desde 3,6/6 (7,2) kV hasta 20,8/36 (42) kV. Parte 1: Requisitos Generales.
18. UNE-HD 632-1 Cables de energía con aislamiento extruído y sus accesorios para tensiones asignadas superiores a 36 kV (Um=42 kV) hasta 150 kV (Um=170 kV). Parte 1: requisitos generales de ensayo.
19. UNE 21143 Ensayo de cubiertas exteriores de cables que tienen una función especial de protección y que se aplican por extrusión.
20. UNE-HD 632, UNE-EN 60811-4-1, UNE-EN 60811-1-1 (EN 60811-1-1, IEC 811-1-1). Normativa de componentes para cables eléctricos

Capítulo 8 . ANÁLISIS DE BENEFICIOS DE LAS APLICACIONES

8.1. EL MERCADO DE CO₂

El mercado de derechos de emisión de CO₂ es ya una realidad en la Unión Europea, el mercado de derechos de emisión de CO₂, se pone en funcionamiento para hacer económicamente eficientes las medidas de mitigación del cambio climático. Todos los participantes, tal como establece la normativa comunitaria, pueden libremente intercambiar Derechos de Emisión y Créditos de Carbono. El precio de la tonelada de CO₂ en la bolsa de carbono cotiza a 14 euros. Al margen del precio, otro aspecto que la Administración fomenta, es la creación de una industria de la captura de CO₂.

<http://www.sendeco2.com/>

8.2. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: CUBIERTAS PARA CABLES ELÉCTRICOS

A continuación se hace una aproximación al mercado mundial de materiales utilizados para la aplicación en cables eléctricos. Una gran dificultad añadida para la realización de este estudio es que la información sobre el mercado mundial de componentes de cable y resto de aplicaciones eléctricas está restringida a empresas del sector, lo que se ha podido obtener son datos anteriores sobre el sector, concretamente sobre los años 2003 - 2007:

TABLA DE PRODUCCIÓN MUDIAL DE CABLE Y ALAMBRE METÁLICO. En miles de toneladas:

	Total Producción (.000 Tn)					Porcentaje de variación			
	2003	2004	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Norte América	2.242	2.369	2.374	2.313	2.241	2,1	0,2	-2,6	-3,1
Europa	2.980	3.094	3.102	3.293	3.492	3,8	0,3	6,2	6,0
Nordeste asiático	1.666	1.721	1.713	1.720	1.679	3,3	-0,5	0,4	-2,4
Resto del Mundo	4.753	5.227	5.678	6.178	6.976	10,0	8,6	8,8	12,9
Total Mundo	11.640	12.411	12.868	13.504	14.388	6,6	3,7	4,9	6,5

Tabla 8.1.- Tabla de producción mundial de cable y alambre metálico en miles de toneladas.

Fuente: International CableMakers Federation (Federación Internacional de Fabricantes de Cables).

<http://www.icf.at/en/3646/statistics.html>

TABLA DE CONSUMO MUDIAL DE CABLE Y ALAMBRE. En miles de toneladas:

APLICACIÓN	Total Producción (.000 Tn)					Porcentaje de variación			
	2003	2004	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Baja tensión	4.257	4.855	5.024	5.271	5.613	7,2	3,5	4,9	6,5
Cable de potencia de cobre	2.438	2.601	2.735	2.888	3.166	6,7	5,2	5,6	9,6
Cable de potencia de aluminio	978	1.041	1.137	1.294	1.477	6,4	9,3	13,7	14,2
Cable de telecomunicación	765	751	707	628	577	-1,9	-5,8	-11,1	-8,1
Cable de red de telecomunicación	678	727	766	816	865	7,1	5,3	6,5	6,0
Bobina de cable	2.253	2.437	2.798	2.608	2.690	8,1	2,5	4,4	3,1
Total	11.640	12.411	12.868	13.504	14.388	6,6	3,7	4,9	6,5

Tabla 8.2.- Tabla de consumo mundial de cable y alambre en miles de toneladas.

Fuente: International CableMakers Federation (Federación Internacional de Fabricantes de Cables)

<http://www.icf.at/en/3646/statistics.html>

TABLA DE CONSUMO MUDIAL DE CABLE Y ALAMBRE. En millones de dólares americanos (M\$):

	Total Mercado (millones de dólares \$)					Porcentaje de variación			
	2003	2004	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
APLICACIÓN	23.390	30.824	36.897	54.249	61.457	31,8	19,7	47	13,3
Baja tensión	12.730	16.688	20.655	30.349	35.130	31,1	23,8	46,9	15,8
Cable de potencia de cobre	4.449	5.149	5.864	7.639	9.190	15,7	13,9	30,3	20,3
Cable de potencia de aluminio	5.441	6.364	6.547	7.846	7.582	17,0	2,9	19,8	-3,4
Cable de telecomunicación	8.462	10.546	11.990	15.082	16.952	24,6	13,7	25,8	12,4
Cable de red de telecomunicación	3.739	3.446	3.672	4.264	5.397	-7,8	6,5	16,1	26,6
Bobina de cable	7.602	10.629	12.891	21.531	23.279	39,8	21,3	67,0	8,1
Total	65.813	83.646	98.517	140.960	158.987	27,1	17,8	43,1	12,8

Tabla 8.3.- Tabla de consumo mundial de cable y alambre en millones de dólares.

Fuente: *International CableMakers Federation (Federación Internacional de Fabricantes de Cables)*

<http://www.icf.at/en/3646/statistics.html>

Ambas estadísticas no se encuentran actualizadas, se poseen datos de hasta el año 2007, ya que para obtener datos actuales hay que ser miembro asociado de la federación internacional de fabricantes de cables (*International CableMakers Federation*), aunque se extrapolan una serie de datos que nos pueden ayudar a interpretar el mercado internacional de cables eléctricos mediante proyecciones de mercado para el año 2010. De la interpretación de las presentes estadísticas se observan las siguientes tendencias en el mercado mundial de cables eléctricos:

Aumento anual del mercado mundial (en Toneladas):

2004: 6,6% - 2005: 3,7% - 2006: 4,9% - 2007: 6,5%

Aumento medio anual: 5,425% - Aumento previsto en 4 años: 21,7%

En toneladas de conductor (,000 Tn)	Año 2007	Año 2011
Cable eléctrico de Cobre:	3.166 Tn	3.853 Tn
Cable eléctrico de Aluminio:	1.477 Tn	1.797,5 Tn
TOTAL :	4.643 Tn	5.650,5Tn

Tabla 8.4.- Proyección del mercado año, años 2007 – 2011

Aumento anual del mercado mundial (en Dólares USA):

2004: 27,1% - 2005: 17,8% - 2006: 43,1% - 2007: 12,8%

Aumento medio anual: 25,2% - Aumento previsto en 4 años: 100,8%

En millones de dólares americanos (\$)	Año 2007	Año 2011
Cable eléctrico de Cobre:	36.130 \$	72.260 \$
Cable eléctrico de Aluminio:	9.190 \$	18.380 \$
TOTAL:	45.320 \$	90.640 \$

Tabla 8.5. - Proyección del mercado, años 2007 – 2011

Aproximadamente un 25% del coste de un cable eléctrico corresponde a los polímeros que lo componen, concretamente, como aislantes, rellenos, cubiertas y capas semiconductoras. Se tiene la siguiente distribución de pesos para las diferentes partes de un cable eléctrico, de forma muy aproximada son los siguientes:

Entre un 50–55 % del peso de un cable eléctrico corresponde al conductor, entre un 2–4 % en peso del polímero del cable corresponde al negro de carbón que constituye el material semiconductor, y el resto de material es polimérico un 30–35%, que corresponde principalmente a aislante, cubierta y relleno, y un 6–8 % de material polimérico semiconductor. Ahora se procede a valorar la cantidad de cada componente que se puede consumir por cada tonelada de cable eléctrico consumido.

MATERIAL	FUNCIÓN	PORCENTAJE DE PESO % RELATIVO DE UN CABLE ELÉCTRICO	ESTIMACIÓN APROXIMADA (EN MILES DE TONELADAS) DE MATERIAL AÑO 2011 (.000 Tn)
<i>Cobre - Aluminio</i>	Conductor	50	5.650
<i>POLÍMERO</i>	Aislante	30	3.390
POLÍMERO	Relleno	7	791
<i>NEGRO DE HUMO</i>	Semiconductor	1	113
<i>POLÍMERO</i>	Semiconductor	3	339
POLÍMERO	Cubierta	9	1.017
TOTAL		100	11.300

Tabla 8.6.- Tabla de contenido de cables eléctricos de potencia (MT-AT) en porcentaje (%)

 United States Environmental Protection Agency; http://www.epa.gov/dfe/pubs/wire-cable/wcp_lca_final_full_web.pdf

A partir de esta estimación de porcentaje de masas sobre distintos componentes de cables eléctricos, se estima qué masa total de polímero que representa el semiconductor, sobre un 4% de todo el cable eléctrico, y dentro de este porcentaje el negro de humo supone un 1% de todo el cable eléctrico. Así pues en toneladas anuales de materiales poliméricos para cables se puede deducir que la cantidad total de toneladas/año es de 5.650 Tn de polímeros.

8.2.1. AHORRO EN LA INDUSTRIA DEL CABLE EN CUBIERTAS PARA CABLES ELÉCTRICOS POR APLICACIÓN DE GTR. (AÑO 2010)

En la primera parte de la tesis doctoral ya se ha comprobado que, **aplicando un criterio conservador, se concluye que hasta un 10%** de contenido de neumático fuera de uso en la matriz del polímero de base no modifica de forma significativa los parámetros analizados. El precio del caucho reciclado oscila entre 0,06 €/Kg. y 0,15 €/Kg., dependiendo del tipo de grano y de la calidad oscila entre 0,12 €/Kg. y 0,18 €/Kg. En la tabla siguiente se han supuesto valores intermedios. A priori se observa que el precio del caucho reciclado es de 0,1 €/Kg. (aprox.), mientras que el precio del negro de humo es de 1,2 €/Kg. (aprox.). La composición de un neumático fuera de uso es la siguiente:

Caucho natural	14%
Caucho sintético	27%
Negro de humo	29%
TOTAL	70%

Tabla 8.7.- Composición de un neumático estándar.

El resto de la composición del neumático (30%) corresponde a acero y textil, que ha tenido que ser separado después de la trituración del neumático. El contenido de negro de carbón en el caucho de un neumático es de un 29%.

Haría falta una planta piloto para poder hacer pruebas sobre este tipo de aplicaciones, y además se deberían realizar prototipos para ensayar cables eléctricos en condiciones de funcionamiento normales, además las pruebas para este tipo de cables, debería ser de periodos importantes de tiempo para ver de que manera resisten al envejecimiento, y más concretamente poder estudiar el crecimiento de arborescencias higroscópicas en los cables eléctricos que puedan causar fallos eléctricos en los conductores eléctricos.

Para aplicaciones de cables específicas como por ejemplo: **cubiertas**, son cables para aplicaciones en instalaciones exteriores, instalaciones industriales, industria química o petroquímica, etc... Así, para este tipo de aplicaciones, se puede utilizar neumático reciclado en su composición. Por normativa se ha observado que solo se acepta un máximo del 3 % de Negro de Humo para la utilización en cubiertas para cables eléctricos. Así pues considerando que el contenido en negro de humo de los neumáticos es < 30% para un 10% de GTR se obtiene, finalmente, un contenido total de negro de humo < al 3 % en total.

Mecánicamente, las propiedades que mejor encajan en la aplicación de cubierta para cable son las del polímero **EVA+10%GTR:**

Por Normativa: Alargamiento a la rotura requerido: 350%

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

Medida Obtenida: Alargamiento a la rotura del EVA: 438%

Siguiendo este razonamiento se pueden también realizar aportaciones de neumático fuera de uso (**hasta un 10% del total**) para este tipo de aplicación. A continuación se valora económicamente el impacto económico que se obtiene a partir de la adopción de dicha aplicación:

MATERIAL	FUNCIÓN	PORCENTAJE DE PESO % RELATIVO DE UN CABLE ELÉCTRICO	ESTIMACIÓN APROXIMADA (EN MILES DE TONELADAS) DE MATERIAL AÑO 2011 (.000 Tn)
POLÍMERO	Cubierta	9	1.017

Tabla 8.8.- Porcentaje y estimación de Tn/año por componente de cable eléctrico

Actualmente el precio total por tonelada de EVA es de 880\$/Tn, 665,542 Euros/Tn de granza de EVA. Aplicaciones en las que puede incluir un 10% de neumático reciclado:

Aplicación	Material	En TONELADAS	En MILLONES DE EUROS
Cubierta	EVA	1.017.000 Tn	676,305
	Ahorro del 10% en material:	<u>101.700 Toneladas</u>	<u>67.630.500 Euros</u>

Tabla 8.9.- Estimación de Tn y Euros por año de EVA como material de cubierta exterior de cable eléctrico.

Así, se tiene un posible ahorro económico por este concepto (Granza de EVA) de unos **67.630.500 Euros**, pero hay que aportar, para ello, 101.700 toneladas de granza de neumático fuera de uso. El coste de dicho material es de 0,1 euros/Kg., así son unos 100 euro/tonelada, por lo tanto el precio final del GTR sería de 101.700 Tn x 100 Euros/Tn = **10.170.000 Euros**.

Así pues, el balance económico de esta aplicación es de:

67.630.500 Euros – 10.170.000 Euros = 57.460.500 Euros

El ahorro medio por uso de compuestos de EVA +10% de GTR es de un 8,5 % en su aplicación.

8.2.2. AHORRO POR EL RECICLAJE Y ALMACENAJE DE GTR PARA CUBIERTAS DE CABLES ELÉCTRICOS

Se estima que la cantidad a utilizar de GTR para esta aplicación es de unas **101.700 Tn**, estas toneladas, dejarán de considerarse un residuo, y por lo tanto un coste, y pasarán a ser valorizadas. Así pues, por cada Tonelada de GTR reciclada se produce un ahorro de 0,99 Toneladas de CO₂ que se estiman que se desprenden en su incineración. Si se valorizan **101.700 Tn de GTR**, se evita la expulsión **100.683 Tn de CO₂** (A NIVEL MUNDIAL)

En el mercado de emisión de CO₂ a la atmósfera, valora en 14 Euros/Tn la emisión de CO₂ en la atmósfera, así, estas **100.683** Toneladas de CO₂ se valoran en **1.409.562 Euros**, aunque se estima que los derechos de emisión de CO₂ a la atmósfera, en los próximos 3 años pueden subir hasta 25 Euros/Tn, por lo que entonces el valor sería de unos 2.517.075 Euros, una cantidad muy importante. A pesar de que se estima que el coste real para capturar y almacenar una tonelada de CO₂ de la atmósfera, tiene un coste de unos 35 euros/Tn, lo que para **100.683** Toneladas de CO₂, representan unos 3.523.905 Euros. El precio por recogida y almacenaje es de unos 0,24 €/Kg. o lo que representa: 240 €/Tn, por lo que extrapolado a los 101.700 Tn de GTR reciclados, tienen un impacto económico de unos **24.408.000 Euros**.

En conclusión, los conceptos de Mercado de CO₂ y Almacenamiento, ambos, representan, **1.409.562 Euros** y **24.408.000 Euros** respectivamente, y en total ambos conceptos representan: **25.817.562 Euros** en total

La aplicación, a priori puede ser viable, y haría falta que políticas públicas apoyen este reciclaje y empresas estén dispuestas a colaborar, sin duda la sensibilización de la sociedad al respecto de estos temas es importante, pero si este tipo de políticas ambientales se pueden hacer usando tecnologías que son económicamente viables y se sustentan por si solas en el mercado, el avance para lograr un medioambiente mejor es mucho más estable y fiable

8.3. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN POR RELLENOS DE CABLES

MATERIAL	FUNCIÓN	PORCENTAJE DE PESO % RELATIVO DE UN CABLE ELÉCTRICO	ESTIMACIÓN APROXIMADA (EN MILES DE TONELADAS) DE MATERIAL AÑO 2011 (.000 Tn)
POLÍMERO	Relleno	7	791

Tabla 8.10.- Porcentaje y estimación de Tn año por componente de cable eléctrico

En la tabla de aplicaciones se ha aceptado que con el uso de EVA + 10% de GTR se admite un ahorro medio de aproximadamente un 8,5% por la utilización de EVA+10%GTR. Anualmente se utilizan en el mundo unas 791 Tn de polímeros para rellenos de cables, se considera un precio de 665,5 Euros/Tn, así pues se considera un coste medio por esta aplicación de: 526.410,5 Euros/año

Ahorro total a nivel mundial previsto por sustitución de material compuesto (EVA +10% GTR): 44.725 Euros

Previsión de materiales poliméricos utilizados en rellenos para cables eléctricos: 791 Tn/año

Previsión de uso de GTR para rellenos: 79,1 Tn/año

Ahorro de CO₂: 78,3 Tn/año

Mercado de CO₂ (14 Euros/Tn) : 1.096 Euros

Ahorro por almacenamiento (240 Euros/Tn): 18.984 Euros

TOTAL AHORRO APLICACIÓN: 64.805 Euros/año

8.4. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN PARA CALZADO DE SEGURIDAD

La producción mundial de calzado es de unos 16.000 millones de pares de zapatos y botas al año. Dentro del mercado de calzado laboral, un 20% es calzado laboral y un 7% del calzado producido es de características aislantes, así pues se tiene lo siguiente: 280 millones de pares de botas con propiedades aislantes. Si el coste material del precio de venta es de un 15% del precio final, y se tiene un precio medio de 35 Euros por par de botas: 35 Euros/par x 280 millones pares de botas = 9.800 MEuros, así pues, el 15% representa 1.470 MEuros de coste material, y dentro de esta cantidad un 20% es el coste del material polimérico, con propiedades aislantes: **294 MEuros.**

www.ivex.es (instituto valenciano de exportación)

En la tabla de aplicaciones se ha aceptado el uso de EVA+10% de GTR para la aplicación en calzados aislantes, y se admite un ahorro medio de aproximadamente un 8,5%.

Ahorro previsto (8,5%) por sustitución por utilización de EVA+10%GTR de material compuesto (EVA+10% GTR): 24.990.000 Euros

Previsión de materiales poliméricos utilizados en botas aislantes eléctricas: 441.773 Tn/año para botas

Previsión de uso de GTR (10%) para botas aislantes eléctricas: 44.177 Tn/año

Ahorro de CO₂: 43.735,23 Tn/año

Mercado de CO₂: 612.293 Euros

Ahorro por almacenamiento: 10.602.480 Euros

TOTAL AHORRO APLICACIÓN CALZADO AISLANTE: 36.204.773 Euros / año

8.5. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: EMPALMES, CANALIZACIONES PARA CABLES ELÉCTRICOS y ESPACIADORES PARA LÍNEAS ELÉCTRICAS

La asociación de fabricantes de material eléctrico (AFME) ha facilitado datos sobre la utilización de polímeros para diferentes aplicaciones. En el caso concreto de estas tres aplicaciones, los datos son los siguientes:

71.332 Tn/año Canalizaciones eléctricas
60.270 Tn/año Empalmes eléctricos
20.948 Tn/año Espaciadores de líneas eléctricas
En total: 152.550 Tn/año.

En la tabla de aplicaciones se ha aceptado que con el uso de EVA+10% de GTR se admite un ahorro medio de aproximadamente un 8,5%. Estimación de coste de materiales poliméricos (665,5 Euros/Tn): 101.522.025 Euros/año

**Ahorro previsto (8,5%) por sustitución de material compuesto (EVA+10% GTR):
8.629.372 Euros/año**

Previsión de materiales poliméricos utilizados en las tres aplicaciones conjuntas: 152.550 Tn/año

Previsión de uso de GTR para las tres aplicaciones conjuntas: 15.255 Tn/año

Ahorro de CO₂: 15.102,4 Tn/año

Mercado de CO₂ (14 Euros/Tn): 211.434,3 Euros

Ahorro por almacenamiento (240 Euros/Tn): 3.661.200 Euros

TOTAL AHORRO APLICACIONES: 12.502.006 Euros/año

8.6. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: CONDENSADORES

Para esta aplicación se proponen dos posibles tipos de compuestos: PP+50%GTR o PVC+50%GTR, siguiendo el criterio económico: Coste PVC: 700 Euros/Tn < Coste PP: 829,5 Euros/Tn, se propone como material definitivo para esta aplicación: PVC+50%GTR

La asociación de fabricantes de material eléctrico (AFME) que ha facilitado datos sobre esta aplicación, la utilización de polímeros para condensadores es muy baja y poco significativa. Esta estimación nos conduce a lo siguiente:

2.340 Tn /año para polímeros para aplicaciones en condensadores.

En la tabla de aplicaciones se ha aceptado el uso de PVC + 50% de GTR y se admite un ahorro medio de aproximadamente un 43% debido a la diferencia de costes entre los dos materiales:

Coste PVC: 700 Euros/Tn ⇔ Coste GTR: 100 Euros/Tn

Estimación de coste de materiales poliméricos (700 Euros/Tn): 1.638.000 Euros/año

**Ahorro previsto (43%) por sustitución de material compuesto (PVC+50% GTR):
704.340 Euros/año**

Previsión de materiales poliméricos utilizados en la aplicación para condensadores: 2.340 Tn/año

Previsión de uso de GTR para las tres aplicaciones conjuntas: 1.170 Tn/año

Ahorro de CO₂: 1.158,3 Tn/año

Mercado de CO₂ (14 Euros/Tn): 16.216,2 Euros

Ahorro por almacenamiento (240 Euros/Tn): 277.992 Euros

TOTAL AHORRO APLICACIÓN CONDENSADORES: 983.490,3 Euros/año

8.7. AHORRO PREVISTO EN LA APLICACIÓN: AISLAMIENTO PARA PASTORES Y CERCAS ELÉCTRICAS (B.T.)

Para esta aplicación se ha analizado la normativa disponible, no se han encontrado requerimientos tanto eléctricos, como mecánicos para este tipo de aplicación, por lo que se han adoptado valores estándares, por lo que casi cualquier material con una conductividad similar o inferior a 10^{-12} S/cm (Material resistivo / aislante) es suficiente para realizar la función de aislamiento en un pastor eléctrico. La resistencia mecánica, debe cumplir unos requisitos mínimos de resistencia mecánica a la tracción de 12,5 MPa ($1\text{MPa}=1\text{N/mm}^2$) y alargamiento a la rotura de un 300 % en un material con resistencia mecánica a la tracción y alargamiento medio. El material con un contenido de un 10% de GTR que cumple con dichos requerimientos es el **EVA+10% GTR**.

Óbviamente estos materiales deben sufrir una serie de pruebas de envejecimiento en cámaras de rayos UV y finalmente pruebas de rendimiento en la misma instalación funcional en el terreno, ya que existen muchos condicionantes que pueden hacer variar el rendimiento de estos materiales, como son la humedad, temperatura, y demás condicionantes de funcionamiento específicos. Hay una empresa española que se dedica a realizar aislamientos para pastores eléctricos con la cual se está empezando una colaboración, para caracterizar propiedades de distintas mezclas poliméricas.

En cuanto a las nuevas tendencias de materiales que se están empezando a introducir cabe destacar que los polímeros que están empezando a usar como aislantes para esta aplicación son los polímeros de maíz y de fécula, aunque son buenos aislantes y tienen buena resistencia mecánica, sus prestaciones en servicio por el momento no han dado buenos resultados debido a que son biodegradables y su durabilidad es inferior a aislamientos con otros materiales. Una posible nueva vía de investigación sería probar estos compuestos biodegradables, como fécula o maíz con negro de humo o con neumático triturado, para ver que características de durabilidad y de resistencia puede dar el nuevo compuesto.

Para hacer una valoración inicial aproximada de los posibles ahorros que se dispone mediante esta aplicación, se debe, en primer lugar conocer el mercado de pastores eléctricos. En España los pastores eléctricos son comercializados por 4 empresas, que los importan de Holanda, Nueva Zelanda y Australia (principales fabricantes). Estas empresas sólo son comercializadoras y ni tan siquiera son instaladores de los equipos. A partir de consultar el departamento comercial de una de estas empresas se han extraído los siguientes datos:

Ventas anuales de material aislante para pastores eléctricos:

AISLADORES PARA PASTORES ELÉCTRICOS: MERCADO ESPAÑOL: 1.850.000 €/año

<http://www.koltec-store.com>

Si se extrapolan estos datos al mercado mundial de pastores eléctricos se puede hacer una aproximación al mercado mundial, si el mercado español de pastores eléctricos está entorno al 6% (koltec-store) del mercado mundial de aislantes para pastores eléctricos, se puede valorar en unos **30.850.000** Euros/año.

Ahorro por la sustitución de material:	2.622.250 Euros
Coste de granza de GTR:	- 397.310 Euros
Total Ahorro:	2.224.940 euros

Se ha estimado que la cantidad a utilizar de GTR para esta aplicación es de unas 3.973,1 Toneladas, estas toneladas, dejarán de considerarse un residuo, y por lo tanto un coste, y pasarán a ser valorizadas. Así pues, por cada tonelada de neumáticos reciclada se produce un ahorro 0,99 Toneladas de CO₂. Si se valorizan 3.973,1 toneladas, y se evitan expulsar 3.933 toneladas de CO₂ (A NIVEL MUNDIAL).

En el mercado de emisión de CO₂ a la atmósfera, valora en 14 €/Tn la emisión de CO₂ en la atmósfera, así, estas 3.933 Toneladas de CO₂ se valoran en **55.062 €**. El precio por recogida y almacenaje es de unos 0,24 €/Kg. o lo que representa: 240 €/Tn, por lo que extrapolado a los 3.933 Tn de GTR reciclados, tienen un impacto económico de unos **943.920 €**.

Los conceptos de Almacenamiento y Mercado de CO₂, ambos, representan, 55.062 € y 943.920 € respectivamente, y en total ambos conceptos representan unos: **998.982 €**

8.8. RESUMEN DE DATOS DE AHORRO EN EL MERCADO ESPAÑOL Y MUNDIAL

A continuación se compararán datos de ahorros posibles mediante la utilización de GTR para aplicaciones eléctricas. Esto es una aproximación mediante datos extraídos de bases de datos de empresas y organismos internacionales.

1. TOTAL AHORRO A NIVEL MUNDIAL ANUALMENTE- AÑO 2011:

83.278.062 €	CUBIERTAS PARA CABLES ELÉCTRICOS
3.223.922€	PASTORES ELÉCTRICOS
64.805 €	RELLENO PARA CABLES ELÉCTRICOS
36.204.773 €	CALZADO AISLANTE ELÉCTRICO
12.502.006 €	EMPALMES, CANALIZACIONES y ESPACIADORES
983.490,3 €	CONDENSADORES

TOTAL: 136.257.058,3 €

2. TOTAL AHORRO A NIVEL ESPAÑOL ANUALMENTE- AÑO 2011:

1. CABLES ELÉCTRICOS Y MATERIAL ELÉCTRICO EN GENERAL

2% DEL MERCADO MUNDIAL: 1.916.897,46 €

2. PASTORES ELÉCTRICOS

6% DEL MERCADO MUNDIAL: 193.435,32 €

3. EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL- CALZADO AISLANTE-

4% DEL MERCADO MUNDIAL: 1.448.190,9 €

TOTAL: 3.558.523,68 €

3. TOTAL GTR UTILIZADO EN ESTA APLICACIÓN (ELÉCTRICA) ANUALMENTE:

NIVEL MUNDIAL: 101.700 Tn + 3.973,1 Tn + 79,1 Tn + 43.735,23 Tn+ 15.255 Tn + 1.170Tn = **165.912,48 Tn DE GTR.**

NIVEL ESPAÑOL: 2.364 (2%) + 238,39 Tn (6%) + 1.749,4 Tn (4%)= **4.351,78 Tn DE GTR.**

En esta valoración económica, no se ha podido considerar económicamente algunos aspectos como son los depósitos incontrolados de GTR que se pueden realizar, así como el transporte de algunas especies invasoras que han llegado a Europa mediante el transporte de los GTR por todo el mundo, especies invasoras que se consideran que se han establecido en Cataluña, como pueden ser el mosquito tigre o la mosca negra, que ya se han expandido por grandes zonas de la geografía catalana, causando graves daños. Estos factores no han podido ser valorados económicamente, pero sin duda, habría que dar una ponderación económica a estos factores.

Comparativamente, si se considera que actualmente en España hay varios millones de toneladas de GTR en almacenaje, se puede considerar que la aplicación desarrollada no es muy importante, pero puede ser un comienzo, donde se pueda adaptar la granza de GTR para muchos tipos diferentes de aplicaciones eléctricas y extenderlo a otro tipo de industrias. Hay que aumentar los esfuerzos para poder adaptar GTR para más industrias, y así contribuir a la valorización de este y otros residuos de difícil reciclaje.

8.9. CONCLUSIONES SOBRE LA APLICACIÓN

A la hora de buscar documentación e información para realizar este análisis de posibles aplicaciones de las mezclas analizadas se ha partido de una serie de condicionantes que implican la utilización de neumático fuera de uso, y negro de humo, las aplicaciones en baja tensión para instalaciones domésticas se han descartado debido a los elevados requerimientos que tienen los materiales que forman parte de dichas aplicaciones como la nula presencia de halógenos, la baja emisión de humos, y la resistencia a la llama de dichos componentes, por citar tres criterios en cables para instalaciones de baja tensión.

Así pues, teniendo en cuenta lo ya citado, han sido seleccionadas las siguientes aplicaciones posibles:

APLICACIÓN PARA MEDIA/ ALTA TENSIÓN:

CUBIERTAS EXTERIORES Y RELLENOS PARA CABLES ELÉCTRICOS.

APLICACIÓN PARA BAJA TENSIÓN:

AISLANTES DE CERCAS ELÉCTRICAS PARA GANADO. PASTORES ELÉCTRICOS.

APLICACIONES ELÉCTRICAS:

**AISLANTES PARA CONDENSADORES; ESPACIADORES PARA LINEAS ELÉCTRICAS;
EMPALME PARA CABLES; CANALIZACIONES ELÉCTRICAS.**

SEGURIDAD LABORAL Y PREVENCIÓN:

CALZADO CON CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS AISLANTES.

Se destaca un aspecto de esta investigación que ha complicado el proceso de definición de viabilidad de las aplicaciones seleccionadas, este aspecto ha sido la dificultad de obtener datos actualizados sobre precios actuales de mercado al por mayor, estadísticas sobre mercados nacionales e internacionales, o informes sobre tendencias del mercado de determinados polímeros o compuestos químicos o componentes de cables eléctricos. Dichos datos en ciertas ocasiones están desfasados y se han tenido que estimar con aproximaciones mediante la aplicación de tendencias de mercado. Es por ello que los datos reflejados no dejan de ser una aproximación a la realidad que se está analizando.

Los datos, estadísticas y estudios actualizados presentes en páginas Web de diversas asociaciones o empresas, por ejemplo la asociación de fabricantes de cables eléctricos sólo son accesibles para miembros asociados, en otros casos se venden estudios de mercado e información, como por ejemplo precios al por mayor, sobre todo tipo de compuestos químicos, como por ejemplo el negro de humo.

Las diferentes vías de valorización de los neumáticos fuera de uso son:

1. Recauchutado de GTR.
2. Tratamiento de GTR destinado a su reciclaje para la obtención de materias primas utilizadas en otros procesos de producción industrial.
3. Valorización de los GTR para la generación de energía.

El reciclaje de los neumáticos fuera de uso permite la recuperación de caucho, acero y fibras, todos ellos válidos en el mercado como materias primas de otros procesos. Existen maneras de reciclar los GTR de una manera limpia y respetuosa con el medio ambiente. Según el principio de "quién contamina paga" y con la entrada en vigor de los Sistemas Integrados de Gestión de Residuos, el productor debería responsabilizarse de la gestión de sus residuos, garantizando la gestión.

En la presente tesis han sido desarrolladas varias aplicaciones del GTR + polímero que pueden ser aplicadas tanto para cubiertas exteriores como para aislamientos para pastores eléctricos, calzado de seguridad, rellenos para cables, condensadores o aplicaciones como espaciadores, canalizaciones o empalmes para líneas eléctricas; pero no se pueden aplicar estas mezclas para capas semiconductoras para cables eléctricos, para ello, se debería realizar una segunda investigación con compuestos formados por polímeros + GTR + negro de humo.

Hay que añadir que las pruebas que se han realizado son para requerimientos físicos que deben poseer los materiales con unas características mínimas eléctricas, mecánicas y térmicas, a continuación se deben realizar toda la serie de ensayos que son necesarios para homologar cualquier producto industrial, como pueden ser emisión de humos, resistencia al desgarro, pruebas después de envejecimiento y demás pruebas que se deben realizar para una homologación completa y exhaustiva de un material para aplicaciones eléctricas.

Actualmente el GTR + PA, PS, ABS, PP, PVC, EVA o HDPE no produce mezclas lo bastante conductivas para poder desarrollar materiales semiconductores para apantallamiento electromagnético, y sí que produce materiales lo bastante aislantes como para constituir aislantes eléctricos para diferentes aplicaciones (**Tangente de $\delta < 10^5$**) ya que la Tg δ resultante en todas las muestras analizadas con 10% de GTR ha dado resultados bastante inferiores a 10^5 , como fijaba la norma UNE analizada, aunque las características aislantes eléctricas de los materiales empeoran con la adición de GTR y por lo tanto produce mezclas aislantes de peores características, con la incorporación de GTR.

Así pues para la aplicación en capas semiconductoras para cables eléctricos se necesita más conductividad, para ello se debería añadir negro de humo y hacer más conductivas las mezclas. Es una propuesta de una segunda tesis doctoral que se podría realizar, en el intento de dar salidas industriales viables y rentables al GTR.

8.10. PROPUESTA DE NUEVAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Las nuevas líneas de investigación deberían ir encaminadas a realizar ensayos complementarios a los que se han realizado, para terminar de estudiar las características físicas de los materiales que se están estudiando. Algunos ejemplos de lo comentado son:

ENSAYO POR CÁMARA DE ENVEJECIMIENTO CON LOS MATERIALES ESTUDIADOS
ESTUDIO DE LOS HUMOS QUE DESPRENDEN DICHOS COMPUESTOS

Se podría también abrir la investigación a otros campos de aplicación, como pueden ser:
AISLANTES ACÚSTICOS
AISLANTES TÉRMICOS

8.10.1. ENSAYO POR CÁMARA DE ENVEJECIMIENTO

Para realizar el ensayo por cámara de envejecimiento con los materiales estudiados se debe proceder del siguiente modo:

- **Pasar las probetas de 5 en 5 debajo de las lámparas UV:**

Durante 240 horas: 5 probetas de EVA 100% / EVA 90% / EVA 80% / EVA 60% / ...

Durante 120 horas: 5 probetas de EVA 100% / EVA 90% / EVA 80% / EVA 60% / ...

Durante 90 horas: 5 probetas de EVA 100% / EVA 90% / EVA 80% / EVA 60% / ...

Durante 60 horas: 5 probetas de EVA 100% / EVA 90% / EVA 80% / EVA 60% / ...

Durante 30 horas: 5 probetas de EVA 100% / EVA 90% / EVA 80% / EVA 60% / ...

- Luego ensayar estas probetas con la máquina Universal de Ensayo Tracción-Deformación.

1) Propiedades mecánicas después de una degradación, por rayos UV, en cámara XenonTest.

Cámaras de luz ultravioleta: cámara xenon test (departamento de ingeniería mecánica, ETSEIAT).



Figura 8.1.- La cámara XenonTest

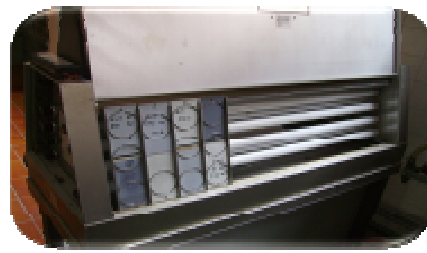


Figura 8.2.- Interior de la cámara XenonTest

Se colocan los soportes con las probetas a ensayar delante de las lámparas de luz ultravioleta (UV), finalmente se pone en marcha la cámara Xenon test de envejecimiento mediante lámparas de luz UV. Sobre esta fotografía, se observa la máquina de envejecimiento con las lámparas UV. Para degradar las probetas, hay que colocarlas sobre soportes (que estén perfectamente ordenadas), y se activa la máquina por medio del interruptor.

8.10.2. OTROS POSIBLES MATERIALES COMPATIBLES.

POLIMETILMETACRILATO, (PMMA): Dentro de los plásticos de ingeniería se encuentra el Polimetilmetacrilato, también conocido por sus siglas PMMA. El acrílico se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo y la presentación más frecuente que se encuentra en la industria del plástico es en gránulos. Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico se destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

B.T.E. CAUCHO BUTÍLICO: se trata de un caucho de la familia de los butilo que admite buenas mezclas con otros materiales y también con caucho. Este material presenta buenas propiedades de flexibilidad y resistencia mecánica y eléctrica.

POLICLOROPRENO (PCP): El policloropreno es similar al caucho natural pero más resistente a los aceites, los disolventes, la luz solar, la flexión, el calor y las llamas. Por todas estas cualidades, los cauchos sintéticos se han convertido en una materia prima esencial en la fabricación de conductores eléctricos.

POLIETILENO CLOROSULFONADO (CSP): El polietileno clorosulfonado ha demostrado larga vida bajo condiciones ambientales extremas. El polietileno clorosulfonado muestra su resistencia al exponerse a altas temperaturas y químicos oxidantes, tiene excelente resistencia al ozono y a cambios climáticos. Esto le lleva a tener óptimos resultados en materiales para reforzamiento, hilado y cableado, en mangueras y adhesivos. Es un buen material de revestimiento resistente al calor.

CLOROPOLIETILENO (CPE): Las resinas de polietileno clorado (CPE) ofrecen una excelente flexibilidad y resistencia a la ignición, a productos químicos, a bajas temperaturas y a la intemperie. Las resinas de CPE ofrecen un rendimiento superior en muchas aplicaciones de termoplásticos y elastómeros. Ofrece propiedades químicas, térmicas y retardantes de llama en automóviles, cables y aplicaciones de caucho en general. El polietileno clorado (CPE), supera el envejecimiento por aceite sumergido, resistente al envejecimiento en general, resistente a productos químicos y también resistente al fuego. El CPE es un caucho especial con buenas características compresivas. El CPE se puede mezclar con otros polímeros para mejorar su resistencia a la llama y al impacto.

El hecho de elegir estos compuestos poliméricos se debe a que se trata de compuestos utilizados como aislamientos en cables, canalizaciones, interruptores y materiales en general destinados a la industria eléctrica. De esta manera se comparará si el GTR tiene la misma influencia sobre las diferentes propiedades analizadas con PMMA, PCP, CSP y CPE.

8.10.3. ENVEJECIMIENTO QUÍMICO DE MUESTRAS CON ÁCIDOS Y ACEITES

Para este tipo de envejecimiento de muestras, se deben sumergir las muestras de los materiales con ácidos y aceites y comprobar las propiedades después de este envejecimiento químico. Estas pruebas definirán el tipo de desgaste de estos componentes en ambientes químicos y en contacto con ácidos y aceites que pueden modificar sus propiedades, incluso degradarlos.

8.10.4. PROCESOS DE FABRICACIÓN

Un aspecto a estudiar en profundidad será el proceso de fabricación y la facilidad de extrusión de los diferentes materiales para comprobar que la fabricación del material sea viable y realizable con un proceso industrial económicamente competitivo. Se deben estudiar los procesos de fabricación adecuados en la realización de los compuestos. Se trata de comprobar la facilidad o dificultad de extrusión del material y en la economía de fabricación y de materiales para ponderar también el factor económico y técnico en la fabricación de cada compuesto. Así pues se deberán estudiar los siguientes aspectos:

1. FACILIDAD DE EXTRUSIÓN.
2. COSTES ECONÓMICOS DE LA EXTRUSIÓN.

Propuesta de Máquina con la que hacer el estudio de facilidad de fabricación:

EXTRUSORA DE DOBLE HUSILLO.

8.10.5. ENSAYOS MECÁNICOS ALTERNATIVOS.

A nivel mecánico se tienen algunas propiedades extras que se deben estudiar, así pues se puede profundizar, a nivel mecánico, con el estudio de las siguientes propiedades:

1. DUREZA (SHORE)
2. RESISTENCIA AL IMPACTO
3. RUGOSIDAD
4. RESISTENCIA AL DESGARRO
5. POROSIDAD (ULTRASONIDOS)
6. RESISTENCIA A LA TORSIÓN
7. PENETRACIÓN DE AGUA

8.10.6. T.G.A. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A continuación se propone un ensayo térmico complementario a la investigación realizada: **T.G.A. Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, hay cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con un analizador termogravimétrico: **TGA**

CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE LA UNIDAD PARA EL ENSAYO TGA:

- Precisión de medida: ± 1 mg.
- Rango de temperatura: desde ambiente hasta 1500°C .
- Rango de medida de pesada: $\pm 20\text{mg}$ y $\pm 200\text{mg}$.
- Velocidad de calentamiento programable: desde $0,1^{\circ}\text{C} / \text{h}$ hasta $50^{\circ}\text{C} / \text{min}$.
- Calentamiento o enfriamiento lineal.
- Sensor de temperatura
- Control de gases en el horno (aire, oxígeno, nitrógeno) con flujo máximo de $250\text{ ml} / \text{min}$.

Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje.

- Cantidad máxima de muestra: 1 g, incluyendo tara.

OTROS ANÁLISIS CALORIMÉTRICOS:

1. ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE MUESTRAS.
2. ÍNDICE DE OXÍGENOS

8.10.7. ANÁLISIS DE PROPAGACIÓN DE LA LLAMA

1. NIVEL DE EMISIÓN DE HUMOS: Se debería analizar el tipo y características de humos que generan la combustión de componentes poliméricos con GTR.
2. CALENTAMIENTO MÁXIMO: También se debería ensayar a temperatura de trabajo, como funcionan los componentes poliméricos con el GTR ensayado.

Otros ensayos a realizar son:

1. NO PROPAGACIÓN DE LLAMA
2. NO PROPAGACIÓN DEL INCENDIO
3. CANTIDAD DE GASES HALÓGENOS
4. NIVEL DE OPACIDAD DE LOS GASES

8.10.8. PROCESO DE DESVULCANIZADO DEL CAUCHO

VULCANIZACIÓN: Es un proceso mediante el cual se calienta el caucho crudo en presencia de azufre, con el fin de volverlo más duro y resistente al frío. Durante la vulcanización, los polímeros lineales paralelos cercanos constituyen puentes de entrecruzamiento entre sí. Esto forma un caucho más estable, duro, mucho más duradero, más resistente al ataque químico y sin perder la elasticidad natural. Este proceso irreversible define a los cauchos curados como materiales termorígidos (no se funden con el calor) y los saca de la categoría de los termoplásticos (como el polietileno y el polipropileno).

DESVULCANIZACIÓN: Durante el desvulcanizado, una combinación de pasos químicos, mecánicos y térmicos rompe los entrecruzamientos de azufre del material. El resultado es un compuesto de caucho regenerado que se puede utilizar para diversas aplicaciones industriales. Los gránulos de GTR desvulcanizados pueden tener una adherencia a la matriz polimérica superior a la que se ha podido observar en el análisis de microestructura de las diferentes mezclas. De esta manera, las propiedades las mezclas poliméricas pueden tener propiedades físicas diferentes que respondan mejor a las diferentes pruebas realizadas. ***Tipos de procesos de desvulcanización:*** *química, térmica, mecánica, químico-mecánica, termomecánica, termoquímica, ultrasónica.*

Este proceso conlleva el calentamiento a presión del caucho y la aplicación de varios tratamientos de recuperación. Para ello se utilizan diversos disolventes y sustancias químicas después de la granulación, con el fin de obtener un caucho que puede utilizarse en aplicaciones poco exigentes. En Cataluña la empresa **Gestión Medioambiental de Neumáticos, S.L.** realiza este tipo de tratamiento para neumáticos, por lo que podría suministrar polvo de GTR desvulcanizado, apto para realizar mezclas poliméricas con otros materiales.

En las publicaciones que aparecen a partir de los años 80 el foco de interés cambia de la recuperación a la alteración natural de la superficie del caucho, mediante el uso de ligantes y la desvulcanización superficial. Se han encontrado 94 artículos en la base de datos Current Contents entre los años 2000 y 2010 que versan sobre el proceso de desvulcanización. Como grupos principales de investigación destacan la Universidad de Akron (Ohio) y el Instituto Tecnológico de la India. Entre los años 2006 y 2010 se han encontrado 35 artículos sobre desvulcanización. En este caso destaca nuevamente como grupo de investigación la Universidad de Akron (Ohio), en segundo lugar destaca la Universidad de Sichuan (China).

BIBLIOGRAFÍA

1. [Http://www.koltec-store.com](http://www.koltec-store.com)
2. www.ivex.es
3. [Http://business.highbeam.com/industry-reports/chemicals/carbon-black](http://business.highbeam.com/industry-reports/chemicals/carbon-black)
4. [Http://www.epa.gov/dfe/pubs/wire-cable/wcp_lca_final_full_web.pdf](http://www.epa.gov/dfe/pubs/wire-cable/wcp_lca_final_full_web.pdf)
5. <http://www.icf.at/en/3646/statistics.html>
6. <http://www.sendeco2.com/>
7. www.prysmian.com
8. www.generalcable.com
9. www.simon.es
10. www.schneiderelectric.es
11. www.topcable.com
12. www.unesa.es
13. www.facel.es
14. www.afme.es
15. www.amec.es/amelec
16. Luna Sánchez, Luis, García Fernández, José Luis. Instalaciones eléctricas de baja tensión en el sector agrario y agroalimentario. (2008).
17. www.bayermaterialsscience.de
18. www.bayer.com
19. www.ercros.com
20. www.repsol.com
21. www.ultrapolymers.com
22. www.basf.com
23. <http://www.itma.es/esp/02/equipamiento/servicios/equipamionometal30.html>
24. UNE-EN ISO 2440 ensayo de envejecimiento acelerado de plásticos.
25. <http://www.ceis.es> (Centro de ensayos Innovación y Servicios)
26. www.rubber-resources.com

ANEXO I: LEGISLACIÓN APLICABLE A LOS GTR

La Unión Europea adoptó la **Directiva 1999/31/CE** relativa al vertido de residuos. Según su artículo 1.1 el objetivo de esta Directiva era establecer las medidas, procedimientos y orientaciones para impedir o reducir, en la medida de lo posible, los efectos negativos en el medio ambiente del vertido de residuos, en particular la contaminación de las aguas superficiales, las aguas subterráneas, el suelo y el aire, y del medio ambiente mundial, incluido el efecto invernadero, así como cualquier riesgo derivado para la salud humana, durante todo el ciclo de vida del vertedero.

Todos los años se generan residuos procedentes de los vehículos al final de su vida útil, que deben ser gestionados correctamente, por éstas y demás consideraciones, los estados miembros adoptaron la **Directiva 2000/53/CE**. Esta Directiva establece medidas destinadas a la prevención de los residuos procedentes de vehículos y adicionalmente, a la reutilización, reciclado y otras formas de valorización de los vehículos al final de su vida útil y sus componentes, para así reducir la eliminación de residuos y mejorar la protección medioambiental. Entre las operaciones de tratamiento para fomentar el reciclado (Anexo I, apartado 4), se encuentra la retirada de neumáticos y componentes plásticos de gran tamaño (por ejemplo, parachoques, salpicaderos, depósitos de fluidos, etc.).

España es uno de los países europeos en los que, en gran porcentaje, se utiliza el vertedero para la eliminación de los residuos. La existencia de vertederos incontrolados y las obligaciones impuestas por la normativa comunitaria justifican la adopción del Real Decreto 1481/2001 que incorpora al derecho interno la Directiva 1999/31/CE.

El **Real Decreto 1481/2001**, establece el régimen jurídico aplicable a las actividades de eliminación de residuos mediante su depósito en vertederos. Asimismo, delimita los criterios técnicos mínimos para su diseño, construcción, explotación, clausura y mantenimiento. La relación entre los vertederos y el vertido de neumáticos se establece de la siguiente forma:

"Artículo 3. No se admitirán en ningún vertedero los residuos siguientes: ... d) A partir del 16 de julio de 2003, neumáticos usados enteros, con exclusión de los neumáticos utilizados como elementos de protección en el vertedero, y a partir del 16 de julio de 2006, neumáticos usados troceados; no obstante, se admitirán los neumáticos de bicicleta y los neumáticos cuyo diámetro exterior sea superior a 1400 milímetros."

En octubre de 2001 se aprobó el **Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001- 2006**, en el que se preveía la elaboración y aprobación de un esquema económico para asegurar la correcta gestión ambiental de los GTR

Para todo esto es obligado respetar el llamado principio de jerarquía, contemplado en el artículo 1.1 de la **Ley 10/1998**, de 21 de abril, de Residuos. Se trata, por lo tanto, de prevenir en la medida de lo posible, reutilizar lo que se pueda, reciclar lo que no se pueda reutilizar y valorizar energéticamente todo lo que no se pueda reutilizar o reciclar.

En diciembre de 2005 se aprueba el **Real Decreto 1619/2005**, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso. Este Decreto constituye la culminación de un proceso tendente a optimizar la gestión de los GTR.

Los contenidos básicos de este Real Decreto son los siguientes:

Atribuir la responsabilidad básica de la correcta gestión de los GTR a los responsables de la puesta en el mercado de los neumáticos nuevos, ya sean fabricantes, importadores o adquirientes en otro Estado de la UE.

Según dispone el artículo 1, prevenir la generación de GTR y establecer el régimen jurídico de su producción y gestión, con excepción de los neumáticos de bicicleta y aquellos cuyo diámetro exterior sea superior a 1.400 milímetros.

Los productores deberán elaborar un plan empresarial de prevención de neumáticos fuera de uso para minimizar las afecciones al medio ambiente que incluirá, al menos, la identificación de los mecanismos aplicables para alargar la vida útil de sus productos y facilitar la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de los neumáticos fuera de uso.

Establecer obligaciones para los productores de neumáticos tales como garantizar que se alcanzan, como mínimo, los objetivos ecológicos que se establecen en el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006 y en sus sucesivas revisiones. (Art. 4.2).

Los objetivos ecológicos hoy en vigor son:

Valorización del 100 por 100 de los GTRs troceados generados antes de 2007, incluidos los GTRs ya almacenados en los vertederos o depósitos existentes.

Prohibición de la eliminación de los GTRs troceados a partir del 16 de julio de 2006.

Reducción en un 5 por 100 en peso de los GTRs generados mediante el alargamiento de la vida útil de los neumáticos, la mejora del uso del neumático y de la conducción de los vehículos, entre el 2001 y el 2006.

Recauchutado de, al menos, un 20 por 100 en peso de los GTRs de vehículos generados, antes del 1 de enero de 2007.

Reciclado del 25 por 100 en peso de los GTRs procedentes de vehículos de turismo, antes del 1 de enero de 2007.

Antes del 1 de enero de 2007, reciclado de, al menos, el 25 por 100 en peso de los GTRs procedentes de camiones.

Identificar la figura del "Generador del residuo" (por ejemplo los talleres de coches) estableciendo sus obligaciones, entre las que destaca la de hacerse cargo de aquellos neumáticos fuera de uso que generen como consecuencia de la prestación de un servicio dentro del marco de sus actividades. En este sentido estarán obligados a entregar los GTR al productor de neumáticos o a un centro autorizado o gestor, a menos que procedan a gestionarlos por sí mismo.

Los sistemas integrados de gestión garantizarán la recogida de los neumáticos fuera de uso y su correcta gestión que se llevará a cabo a través de una entidad gestora que ha de tener personalidad jurídica propia y carecer de ánimo de lucro.

En este último sentido, en marzo de 2006 se presentó oficialmente la sociedad SIGNUS Ecovalor como primera entidad encargada de recoger y gestionar los neumáticos usados que se generan en España. La constitución de SIGNUS es resultado de una excelente colaboración del sector privado de la industria del neumático con la administración pública.

La sociedad SIGNUS Ecovalor representa el 95 por cien del mercado de reposición, comercializando 51 marcas diferentes. Los fabricantes e importadores de neumáticos han asumido con esta legislación el principio de responsabilidad del productor. Como próximas acciones han destacado el proceso de contratación de adhesión de productores, el lanzamiento de concursos de selección de centros de recogida y clasificación, la creación de un sistema informático para el control de la gestión de todos los puntos de recogida y el fomento de salidas de reciclado y valorización.

Según la nota de prensa del Ministerio de Medio Ambiente, del 23 de Marzo de 2006, el citado ministerio quiere romper el binomio de "a mayor crecimiento más residuos" mediante un Plan Integral de Prevención de Residuos en el que se está actualmente trabajando y busca incorporar instrumentos de mercado, procesos de participación y sistema de ayudas de I+D+i. La legislación ambiental que está promoviendo el Ministerio busca compatibilizar la mejora de la competitividad y dinamización de las empresas con el respeto y protección del medio ambiente. Y ello compatibilizándolo con el beneficio económico. En el caso de los neumáticos usados el coste de recogida y gestión se estima en

unos 54 millones de euros y sin embargo los beneficios obtenidos tanto por la venta de materiales reciclados como de ahorro por su no incineración pueden alcanzar los 300 millones de euros al año.

COMPENDIO DE NORMATIVAS REFERENTES A LOS NEUMÁTICOS FUERA DE USO.

1. Decreto 1/1997, de 7 de enero, sobre la disposición del rechazo de los residuos en depósitos controlados.
2. Ley 15/2003, de 13 de junio, de modificación de la ley 6/1993 del 15 de julio, reguladora de los residuos.
3. Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.
4. Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso.
5. Resolución MAH/1637/2005, de 17 de mayo, por la que se establecen los criterios ambientales para el otorgamiento del distintivo de garantía de calidad ambiental en las materias primas y los productos de caucho reciclado.
6. Decreto 34/1996, de 9 de enero, por el que se aprueba el catálogo de residuos de Cataluña.
7. Decreto 92/1999, de 6 de abril, de modificación del Decreto 34/1996, de 9 de enero, por el que se aprueba el catálogo de residuos de Cataluña.
8. Ley 10/1998, de 21 de abril de residuos.
9. Ley 11/2000, de 13 de noviembre, reguladora de la incineración de residuos.
10. Res.08-10-2001 dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 05-10-2001 que aprueba el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso (2001-2006).
11. Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2007-2015 anexo 4 y Plan GTR.

TABLA 1. Principio de Jerarquía.

Principio de Jerarquía	Posibilidades Tecnológicas	
Art. 1.1 Ley 10/1998	Prevenir	- Fabricante: Alargando la vida media de los neumáticos. - Usuario: Mejorando la calidad de la conducción y el mantenimiento del neumático.
	Reutilizar lo que se pueda	Recauchutado.
	Reciclar lo que no se pueda reutilizar	Reciclado: - Neumáticos enteros: para puertos, muros de contención, etc. - Neumáticos troceados y granulados (granza): para pistas deportivas, vías. revestimientos de pavimentos, etc.
	Valorizar energéticamente lo que no se pueda reutilizar o reciclar	- Como combustible - Pirolisis-Termólisis - Gasificación - Despolimerización

ANEXO II: GESTORES DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (CATALUÑA)

ECO-GIRONINA DE DEPÓSITOS, S.L.

Actividad: Recuperación de neumáticos fuera de uso y otros residuos de caucho mediante clasificación de los neumáticos aptos para ser recauchutados y trituración del resto junto con los otros residuos de caucho.

Operaciones autorizadas: V11 Reciclaje de papel y cartón, V12 Reciclaje de plásticos, V13 Reciclaje de textiles, V14 Reciclaje de vidrio, V15 Reciclaje y reutilización de maderas, V41 Reciclaje y recuperación de metales o compuestos metálicos, V52 Recuperación de neumáticos, V55 Reciclaje y recuperación de vehículos fuera de uso.

Dirección: Pol. Ind. Renfe Mercancías C / Santa Coloma s/n, 17005. Girona

Teléfono: 972.23.74.61 - e-mail: ecogirode@terra.es - web: www.ecogironina.com

ALFREDO Messalles, SA

Actividad: Recuperación de neumáticos mediante clasificación y triturado.

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Av. Bertrán Güell 25 08850 Gavà (Baix Llobregat)

Teléfono: 93.638.21.30 - e-mail: amsa@sefes.es

ALFREDO Messalles, SA

Actividad: Recuperación de neumáticos fuera de uso y otros residuos de caucho mediante clasificación de los neumáticos aptos para ser recauchutados y trituración del resto junto con los otros residuos de caucho.

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Pol. Ind. Fonollar-Bullidor C/Riera Roja 22, 08830

St. Boi de Llobregat (Baix Llobregat)

Teléfono: 93.638.21.30 - e-mail: amsa@sefes.es

GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL DE NEUMÁTICOS, SL (GMN, SL)

Actividad: Recuperación de neumáticos mediante trituración, granulación y clasificación.

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Pol. Ind. Piverd s/n 25179 Maials (Segrià)

Teléfono: 973.13.00.00 - e-mail: gmn@gmn.es - web: www.gmn.es

INTERNITCO COMERCIO, SL

Actividad: Valorización de neumáticos usados mediante clasificación

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Pol. Ind. Ametlla de Merola-Naves 4-5-6 08672 Puig-Reig (Berguedà)

08672 Puig-Reig

Teléfono: 93.839.10.90 - e-mail: internitco@internitco.com - web: www.internitco.com

NEGRELL RESIDUOS, SL

Actividad: Recuperación de neumáticos y restos de caucho mediante clasificación y cortado los no recauchutables.

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Ronda Canaleta s/n 17820 Banyoles (Pla de l'Estany)

Teléfono: 972.581.381 - e-mail: nresidus@negrellresidus.com - web: www.negrellresidus.com

RECICLAJES ARBECA, S-L.

Actividad: Recuperación de neumáticos mediante clasificación y triturado los no recauchutables.

Operaciones autorizadas: V52 Recuperación de neumáticos

Dirección: Partida de les Forques s/n 25140 Arbeca (Garrigues)

Teléfono: 973.160.579 - web: www.reciclatgesarbeca.com

ANEXO III: GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

Criterio de Búsqueda	Tecnología	Instituciones
RECICLAJE DE NEUMÁTICOS	GENERAL	<p>Indian Institute of Technology (Indiana, EEUU) http://www.indiana.edu/</p> <p>CSIC. Centro superior de investigaciones científicas (Madrid, ESPAÑA) http://www.csic.es/web/guest/home</p> <p>Middle East Technical University (Ankara, TURKEY) http://www.metu.edu.tr/</p> <p>George Washington University (Washington DC, EEUU) http://www.gwu.edu/</p> <p>Tampere University of Technology (Tampere, FINLAND) http://www.tut.fi/public/index.cfm?siteid=32</p> <p>University of Leeds (Leeds, UNITED KINGDOM) http://www.leeds.ac.uk/</p> <p>University of Liverpool (Liverpool, UNITED KINGDOM) http://www.liv.ac.uk/</p> <p>University of Massachusetts (Amherst, EEUU) - http://www.umass.edu/</p>
MOLIENDA DE NEUMÁTICOS	MOLIENDA	<p>Canadian Rubber Testing & Dev. Ltd. (Fonthill, Ontario, CANADA) - http://www.crtld.com/</p> <p>Dalian University of Technology (Dalian City, CHINA) http://www.dlut.edu.cn/en/contact.htm</p> <p>Duncan A Mackillop & Associates (CANADA) http://www.ic.gc.ca/outage.html</p> <p>Indian Institute of Technology Delhi (New Delhi, INDIA) http://www.iitd.ac.in/</p> <p>National Research Center (Boulder Colorado, EEUU) http://www.n-r-c.com/</p> <p>University of Brasilia (Brasilia, BRASIL) http://www.unb.br/</p> <p>University of Minho (Braga, PROTUGAL) http://www.uminho.pt/</p>
RECUPERACION DE NEUMÁTICOS	RECUPERACIÓN	<p>Indian Institute of Technology Delhi (New Delhi, INDIA) http://www.iitd.ac.in/</p> <p>Canadian Rubber Testing & Dev. Ltd. (Fonthill, Ontario, CANADA) - http://www.crtld.com/</p> <p>Chalmers University of Technology (GÖTEBORG, SWEDEN) http://www.chalmers.se/en/</p> <p>Chonbuk National University (Jeonju, KOREA) - http://en.chonbuk.ac.kr/</p> <p>Chulalongkorn University (Bangkok, THAILAND) http://www.chula.ac.th/cuen/index.htm</p> <p>Duncan A Mackillop & Associates (CANADA) http://www.ic.gc.ca/outage.html</p> <p>King Mongkuts University of Technology Thonburi (Bangkok, THAILAND) - http://www.kmutt.ac.th/eindex.html</p> <p>National Research Center (Boulder Colorado, EEUU) http://www.n-r-c.com/</p> <p>National University of Singapore (SINGAPORE) http://www.nus.edu.sg/</p> <p>Sultan Qaboos University (Muscat, SULTANAT OF OMAN) http://www.squ.edu.om/</p>
PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS	PIRÓLISIS	<p>Indiana Institute of Technology (Indiana, EEUU) - http://www.indiana.edu/</p> <p>University of Leeds (Leeds, UNITED KINGDOM) http://www.leeds.ac.uk/</p> <p>Escuela de Ingeniería de Bilbao (Bilbao, ESPAÑA) http://www.ingeniaritza-bilbao.ehu.es/</p>
DESVULCANIZACIÓN DE NEUMÁTICOS	DESVULCANIZACIÓN	<p>University of Akron (Akron, EEUU) - http://www.uakron.edu/</p> <p>Indian Institute of Technology Delhi (New Delhi, INDIA) http://www.iitd.ac.in/</p>

Grupos de investigación relacionados con la desvulcanización de neumáticos:

University of Akron (Akron, EEUU). <http://www.uakron.edu/>. Dr. Avraam I. Isayev. Distinguished Professor of Polymer Engineering. Research Group: Rubber/Plastic Blends Based on Devulcanized Ground Tire Rubber. University of Akron.

Indian Institute of Technology Delhi (New Delhi, INDIA). <http://www.iitd.ac.in/>. Dr A K Bhowmick. Ph.D.(IIT Kharagpur). Professor, Rubber Technology Centre, A K Bhowmick PROF. ANIL K. BHOWMICK. Rubber Technology Centre. Indian Institute of Technology. Research Group: Polymer Blends of (Thermoplastic) Based on Devulcanized Ground Tire Rubber.

ANEXO IV: NORMATIVA PARA ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

Normativa aplicable para cada uno de los ensayos realizados durante la presente investigación.

TIPOS DE ENSAYO	NORMATIVA A.S.T.M.
ENSAYO DIELECTRICO: D.E.A.	ASTM D-150
ENSAYO CALORIMÉTRICO: D.S.C.	ASTM D-3418
ENSAYO TRACCIÓN-DEFORMACIÓN:	ASTM D-638, tipo V
FOTOGRAFÍAS MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO: S.E.M.	ASTM E-986 -04

La normativa que se aplica en estos ensayos de caracterización es la ASTM. La normativa americana define la forma en que se realizan los ensayos de caracterización de materiales.

ANEXO V. NORMATIVA PARA CABLES ELÉCTRICOS

Para el siguiente anexo se ha recogido la normativa española UNE sobre cables eléctricos, más concretamente sobre aislantes y capas intermedias que configuran un cables eléctrico y que recoge aspectos constructivos y requerimientos físicos necesarios. Esta normativa es de obligado cumplimiento a la hora de homologar un cable de unas determinadas características eléctricas, sobre intensidad, tensión y sobre utilizaciones y aplicaciones específicas como:

1. Cables subterráneos
2. Cables de baja tensión
3. Cables para aplicaciones especiales
4. Cables de potencia (MT-AT)

Una relación de la normativa adjuntada es la siguiente:

UNE 21-150-86.

CABLES FLEXIBLES PARA SERVICIOS MÓVILES AISLADOS CON GOMA DE ETILENO-PROPILENO Y CUBIERTA REFORZADA DE POLICLOROPRENO O ELASTÓMERO EQUIVALENTE DE TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV.

OCTUBRE DE 1986.

INSTITUTO ESPAÑOL DE NORMALIZACIÓN (IRANOR)

UNE 22511.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. CABLES RÍGIDOS ARMADOS CON AISLAMIENTO Y CUBIERTA DE PVC. TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV A 3,6/6 KV.

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 22512.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. CABLES FLEXIBLES ARMADOS AISLADOS CON EPR. TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV A 3,6/6 KV. TIPO DM2N.

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 22513-1.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. CABLES FLEXIBLES AISLADOS CON EPR. TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV, 1,8/3 KV Y 3,6/6 KV. PARTE 1: TIPO DS1N (SIMÉTRICO).

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 22513-2.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. CABLES FLEXIBLES AISLADOS CON EPR. TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV, 1,8/3 KV Y 3,6/6 KV. PARTE 2: TIPO DN/3E.

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 22513-3.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. CABLES FLEXIBLES AISLADOS CON EPR. TENSIÓN NOMINAL 0,6/1 KV, 1,8/3 KV Y 3,6/6 KV. PARTE 3: TIPO DS1N (ASIMÉTRICO).

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-EN 60439-2.

CONJUNTOS DE APARAMENTA DE BAJA TENSIÓN. PARTE 2: REQUISITOS PARTICULARES PARA LAS CANALIZACIONES PREFABRICADAS.

OCTUBRE DE 2001.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-HD 620-1.

CABLES ELÉCTRICOS DE DISTRIBUCIÓN CON AISLAMIENTO EXTRUIDO, DE TENSIÓN ASIGNADA DESDE 3,6/6 (7,2) KV HASTA 20,8/36 (42) KV. PARTE 1: REQUISITOS GENERALES.

NOVIEMBRE DE 2007.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 21123-4.

CABLES ELÉCTRICOS DE UTILIZACIÓN INDUSTRIAL DE TENSIÓN ASIGNADA 0,6/1 KV. PARTE 4: CABLES CON AISLAMIENTO DE POLIETILENO RETICULADO Y CUBIERTA DE POLIOLEFINA.

JUNIO 2004.

ASOCIACION ESPAÑOLA DE NORMALIZACION Y CERTIFICACION (AENOR)

UNE-EN 50363-7.

MATERIALES DE AISLAMIENTO, CUBIERTA Y RECUBRIMIENTO PARA CABLES ELÉCTRICOS DE ENERGÍA DE BAJA TENSIÓN. PARTE 7 COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS LIBRES DE HALÓGENOS PARA AISLAMIENTO.

MAYO DE 2006.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 22510.

CABLES ELÉCTRICOS PARA INTERIOR DE MINAS. REQUISITOS GENERALES.

NOVIEMBRE DE 1996.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-EN 61034-1.

MEDIDA DE LA DENSIDAD DE LOS HUMOS EMITIDOS POR CABLES EN COMBUSTIÓN BAJO CONDICIONES DEFINIDAS. PARTE 1: EQUIPO DE ENSAYO.

DICIEMBRE DE 2005.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-EN 50267-1.

MÉTODOS DE ENSAYO COMUNES PARA CABLES SOMETIDOS AL FUEGO. ENSAYO DE LOS GASES SOMETIDOS AL FUEGO. ENSAYO DE LOS GASES DESPRENDIDOS DURANTE LA COMBUSTIÓN DE MATERIALES PROCEDENTES DE LOS CABLES. PARTE 1: EQUIPO.

MAYO DE 1999.

ASOCIACION ESPAÑOLA DE NORMALIZACION Y CERTIFICACION (AENOR)

UNE-EN 50267-2-2.

MÉTODOS DE ENSAYO COMUNES PARA CABLES SOMETIDOS AL FUEGO. ENSAYO DE LOS GASES SOMETIDOS AL FUEGO. ENSAYO DE LOS GASES DESPRENDIDOS DURANTE LA COMBUSTIÓN DE MATERIALES PROCEDENTES DE LOS CABLES. PARTE 2-2: PROCEDIMIENTOS. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE ACIDEZ DE GASES DE LOS MATERIALES POR MEDIDA DEL PH Y LA CONDUCTIVIDAD.

MAYO DE 1999.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-EN 60811-1-1/A1

MÉTODOS DE ENSAYO COMUNES PARA MATERIALES DE AISLAMIENTO Y CUBIERTA DE CABLES ELÉCTRICOS Y DE CABLES DE FIBRA ÓPTICA. PARTE 1-1: APLICACIÓN GENERAL. MEDIDA DE ESPESORES Y DIMENSIONES EXTERIORES. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

DICIEMBRE DE 2001

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-HD 603-5X

CABLES DE DISTRIBUCIÓN DE TENSIÓN ASIGNADA 0,6/1 KV
PARTE 5: CABLES CON AISLAMIENTO DE XLPE, SIN ARMADURA
SECCIÓN X: CABLES SIN CONDUCTOR CONCÉNTRICO Y CON CUBIERTA DE POLIOLEFINA (TIPO5X-1)
NOVIEMBRE DE 2007
ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-HD 603-1

CABLES DE DISTRIBUCIÓN DE TENSIÓN ASIGNADA 0,6/1 KV. PARTE: 1 REQUISITOS GENERALES
NOVIEMBRE DE 2007
ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE 211002

CABLES DE TENSIÓN ASIGNADA INFERIOR O IGUAL A 450/750 V CON AISLAMIENTO TERMOPLÁSTICO. CABLES UNIPOLARES, NO PROPAGADORES DEL INCENDIO, CON AISLAMIENTO TERMOPLÁSTICO LIBRE DE HALÓGENOS, PARA INSTALACIONES FIJAS.
MAYO DE 2008
ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-HD 632-1

CABLES DE ENERGÍA CON AISLAMIENTO EXTRUIDO Y SUS ACCESORIOS PARA TENSIONES ASIGNADAS SUPERIORES A 36 KV ($U_m=42$ KV) HASTA 150 KV ($U_m= 170$ KV). PARTE 1: REQUISITOS GENERALES DE ENSAYO
JUNIO DE 2004
ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

UNE-HD 620-5-E-1

CABLES ELÉCTRICOS DE DISTRIBUCIÓN CON AISLAMIENTO EXTRUIDO, DE TENSIÓN ASIGNADA DESDE 3,6/6 (7,2) KV HASTA 20,8/36 (42) KV. PARTE 5: CABLES UNIPOLARES Y UNIPOLARES REUNIDOS CON AISLAMIENTO DE XLPE. SECCIÓN E-1: CABLES CON CUBIERTA DE COMPUESTO DE POLIOLEFINA (TIPOS 5E-1, 5E-4 Y 5E-5)
NOVIEMBRE DE 2007
ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN (AENOR)

ANEXO VI. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS MÁS COMUNES

Propiedades Químicas

1. **Extracción con acetona (EA);** cantidad de sustancia extraída con acetona, reflujo de la muestra durante un periodo definido de tiempo.
2. **Contenido de ceniza (CC);** cantidad de ceniza obtenida bajo determinadas condiciones de proceso.
3. **Valor calorífico (VC);** cantidad de calor generado por la quema completa del material.
4. **Contenido de negro de carbón (NC);** porcentaje en masa del negro de carbón.
5. **Carbón total (CT);** cantidad de carbón en la muestra.
6. **Cloro (CL);** Porcentaje en masa de cloro.
7. **Relación NR/SR (S/N);** relación entre el caucho natural y sintético.
8. **pH (pH);** acidez de una solución acuosa del material.
9. **Contenido de hidrocarburos del caucho (HC);** porcentaje en masa de los polímeros de caucho en el compuesto.
10. **Solventes extraíbles (SE);** cantidad de material extraído mediante ebullición del solvente.
11. **Azufre (S);** porcentaje en masa de azufre de la muestra.
12. **Caucho sintético (CS);** identificación de los tipos de caucho en la muestra.
13. **Volátiles (V);** cantidad de volátiles emitidos por la muestra, bajo determinadas condiciones de proceso.
14. **Zinc (Z);** porcentaje en masa de zinc en el caucho de la muestra.

Propiedades físicas

15. **Dimensión de agregados (DA);** Unidades de dimensión de los agregados determinado mediante microscopía electrónica.
16. **Densidad (D);** masa por unidad de volumen
17. **Índice del volumen comprimido (IVC) (para negro de carbón);** porcentaje de volumen de negro de carbón respecto a una referencia estándar.
18. **Absorción CDBP (CDBP) (para negro de carbón);** absorción DBP después de compresión
19. **Consistencia de color (C);** empleado como un criterio de evaluación.
20. **Densidad de compacto (DC);** densidad de la partícula individual.
21. **Compresibilidad (CP);** deformación del material sometido a fuerza vertical y/o horizontal.
22. **Área superficial CTAB (CTAB) (para negro de carbón);** cantidad de bromuro de acetiltrimetilamonio absorbido mediante disolución acuosa como medida de la superficie específica no porosa.
23. **Absorción DBP (DBP) (para negro de carbón);** medida de la estructura determinada mediante el volumen de vacío con dibutilftalato.
24. **Deformación de rotura (ER);** porcentaje de alargamiento de una pieza a la rotura.
25. **Dureza para negro de carbón (DN);** resistencia a la deformación de las partículas individuales o pellets.
26. **Dureza para caucho (DCA);** medida de dureza en la escala internacional de dureza del caucho.
27. **Conductividad hidráulica (CH);** velocidad de flujo de agua a través de una capa específica de material bajo una presión hidráulica conocida, expresada en m/s.
28. **Adsorción de yodo (AI) (para negro de carbón);** cantidad de yodo adsorbido mediante solución acuosa en correlación con el área superficial específica, no aplicable a negro de carbón altamente poroso u oxidado.

29. **Humedad (H);** porcentaje de humedad retenida en un material durante y/o después del proceso, comparado con una masa seca.
30. **Tamaño de partícula (TP);** tamaño de una partícula individual después del proceso.
31. **Coefficiente de Poisson (P);** relación entre la tensión horizontal y vertical.
32. **Densidad de poro (DP);** masa aparente por unidad de volumen de una partícula.
33. **Impureza (I);** medida de materia extraña, tales como metal, vidrio y textil.
34. **Módulo elástico (ME);** medida de la rigidez cuando el material se somete a un esfuerzo.
35. **Tamizado (T);** cantidad de residuo grueso no purgado mediante agua, a través del tamizado.
36. **Gravedad específica (GE);** relación entre la masa de un volumen dado de material y el mismo volumen de agua.
37. **Superficie específica (SS);** medida del área superficial de la partícula.
38. **Área superficial por absorción de N₂ (N₂) (para negro de carbón);** área superficial calculada mediante la cantidad de nitrógeno absorbido.
39. **Resistencia a la rotura (RR);** fuerza máxima necesaria para romper una pieza sometida a un ensayo específico, la fuerza actúa paralela al eje mayor de la pieza
40. **Resistencia a la tracción (RT);** esfuerzo máximo de una pieza sometida a tensión, hasta la rotura.
41. **Conductividad térmica (CTE);** medida de la rigidez a la cual se trasfiere calor a través de un material.
42. **Viscosidad (VI);** facilidad con la cual las cadenas se mueven causando la deformación.
43. **Absorción de agua (AA);** crecimiento en masa del material seco debido a la penetración de agua en los huecos intersticiales.

ANEXO VII. FUNCIONAMIENTO DEL MERCADO DE CO₂

La necesidad de adecuar la actividad empresarial a las exigencias del desarrollo sostenible, plantea la búsqueda de nuevas soluciones que permitan a las empresas adoptar este cambio con una mínima repercusión en los costes. Las nuevas tecnologías que ya están disponibles ofrecen alternativas menos contaminantes, más eficientes energéticamente y más rentables.

Cada vez más, gobiernos, organizaciones y responsables económicos son conscientes de que las actividades industriales están influyendo en el cambio climático del planeta. Las actividades que producen desarrollo económico para los países a la vez provocan efectos perniciosos en el medio ambiente por el exceso de los denominados gases invernadero. Esta situación hace que nos planteemos una modificación de los modelos económicos y de las actividades industriales de una forma no incidente en el entorno. Este modelo económico es lo que ya se conoce como "economía basada en el carbono".

Este nuevo planteamiento se materializó en el Protocolo de Kioto, un compromiso firmado por la mayoría de los países industrializados en 1997. Los acuerdos de este Protocolo establecen la limitación de las emisiones de los gases invernadero: dióxido de carbono (CO₂) metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. Para reducir las emisiones durante los procesos productivos es necesario adoptar nuevas tecnologías que también pueden ser altamente rentables, puesto que después de una inversión inicial los nuevos métodos están basados en la eficiencia energética y producen con menos necesidad de combustibles.

Los mecanismos diseñados por Kioto para lograr la reducción de los gases han supuesto la creación de nuevos sectores, empresas e incluso mercados financieros. El protocolo reconoce que no todas las empresas pueden reducir sus emisiones de una forma fácil (y además a un coste asequible) por lo que se creó el principio de compra-venta de los "derechos de emisión" una auténtica revolución en el panorama empresarial europeo. Desde su entrada en vigor las transacciones de derechos de emisión de CO₂ han alcanzado los 300 millones de toneladas y, actualmente, cada día se negocia con 1,5 millones de toneladas.

El Plan Nacional de Asignación establece las empresas españolas sujetas a restricciones de emisiones de gases y que, por lo tanto, puede comprar y vender en los mercados de emisiones existentes. Sin embargo, no existe ninguna limitación legal para que cualquier empresa o persona física participe en estos intercambios de derechos de emisión. Por lo tanto, cualquier empresa que cumpla con los trámites establecidos por el mercado puede comerciar con estos derechos. El volumen de negocio y la rentabilidad que se puede obtener convierten a la reducción de emisiones de gases invernadero en una interesante operación de inversión.

EL MERCADO DEL CO₂

Los mecanismos de reducción de emisiones establecidos en el Protocolo de Kioto permiten distintas posibilidades de inversión. La unidad de medida establecida es la tonelada CO₂. Ya se han fijado equivalencias para otros gases invernadero para cuando se implante la obligación de reducir las emisiones de dichos gases. Para fijar la equivalencia se ha tenido en cuenta el "poder contaminante" de cada gas.

DIRECTIVA 2003/87

La **Directiva 2003/87** crea el mercado de derechos de emisión de gases de efecto invernadero de la Comunidad Europea, en funcionamiento a partir del 1 de enero de 2005.

Se trata de un mercado de *cap and trade* por el que se crea un **derecho de emisión** susceptible de ser negociado entre 28 países. El mercado de derechos de emisión comunitario se plantea a partir del Protocolo de Kioto de 1997 y en particular pretende preparar a los sectores incluidos en el mercado para que se familiaricen con el uso de un **mercado de títulos de emisión**, instrumento poco utilizado entre los Estados miembros de la Unión Europea y desconocido como tal en el Mercado Común.

El mercado europeo incluye el dióxido de carbono (gas cuantitativamente más importante, representando un 80% de las emisiones de GEI en el ámbito comunitario) y una serie de operaciones que engloban actividades energéticas; de producción y transformación de metales férreos; industrias minerales (vidrio, cemento, cerámica) y producción de papel y pasta de papel (sectores que representan el 46% de las emisiones de CO₂ en la Unión Europea).

FUNCIONAMIENTO DEL MERCADO DEL DERECHOS DE EMISIÓN DE CO₂

El mercado comunitario plantea un sistema dual en el que conviven el permiso y el derecho de emisión. Las fuentes emisoras deberán obtener un permiso de emisión de gases de efecto invernadero que equivale a la autorización de funcionamiento administrativa tradicional, con la particularidad de que no contiene un límite cuantitativo a la emisión, sino que obliga a disponer de derechos de emisión equivalentes a las emisiones reales.

Por otra parte, el **derecho de emisión** de GEI (**DEUE**) es el creado por la directiva que se expresa en toneladas métricas equivalentes de dióxido de carbono que permite a su titular emitir las toneladas expresadas por el título.

Los derechos de emisión serán asignados por el Estado para el periodo 2005-2007; 2008-2012, y seguidamente con carácter quinquenal. Las fuentes emisoras deberán presentar los derechos de emisión equivalentes a las totales de la instalación en cada año natural.

Los derechos serán plenamente transmisibles y disponibles por su titular y serán representados mediante anotación electrónica. El límite máximo de emisiones del mercado será la suma de los límites establecidos por cada Estado miembro según los criterios elegidos por cada uno de ellos.

La asignación de los **DEUE** será también competencia de cada Estado, así como la definición del mercado regulado, del derecho de emisión, del registro, o del seguimiento de las emisiones y su verificación. La Comisión se ha reservado la competencia de velar por el correcto funcionamiento del mercado interior y evitar las distorsiones que pudieran causar los Estados.

A modo de resumen, los mercados de *cap and trade* cuentan con los siguientes elementos en común.

- *El establecimiento del límite máximo de emisiones permitidas en una zona determinada.*
- *La división o fraccionamiento de dicho límite en cuotas, fracciones o títulos; es decir, la definición del título de emisión.*
- *La asignación de las cuotas a los participantes en el mercado, de manera común o individual, y las previsiones para los nuevos participantes.*

A partir de estos elementos diferenciadores, **el derecho de emisión y la unidad de reducción** estarán sometidos a una necesaria supervisión administrativa y a un régimen sancionador.

LOS MERCADOS DE EMISIONES

Estas plataformas de intercambio permiten a las empresas y particulares comprar y vender sus derechos de emisión de forma similar a las transacciones de acciones bursátiles. En Europa ya existen varios *parqués* en funcionamiento como *European Climate Exchange* en Londres, *Powernext* en París, *EEXA* en Viena, *Nordpool* en Oslo, *EEX* en Leipzig, y en España ha empezado a operar recientemente *SendeCO2* en Barcelona. Estos mercados son transnacionales y una empresa puede operar en una o varias, independientemente de su país de origen.

Existen diversos tipos de operaciones, la transacción más habitual es *Spot*, un intercambio simultáneo en la que los derechos se entregan al momento y el pago es al contado. También existe el tipo *Forward* en la que el pago se realiza en el momento pero la entrega de derechos se realiza en un plazo posterior. Otra opción es realizar un contrato de Futuros en el que los derechos se

entregarán en un momento determinado al precio que marque el mercado en ese momento. Durante los últimos meses, la cotización media del mercado de CO₂ se ha situado entre los 12 y los 18 euros.

MECANISMOS DE DESARROLLO LIMPIO (MDL) Y APLICACIÓN CONJUNTA (AC)

Estos mecanismos permiten que las empresas que inviertan en proyectos que ayuden a reducir las emisiones de gases invernadero en un país no industrializado obtengan a cambio derechos de emisión en función de la inversión realizada. Los proyectos deben reportar beneficios reales, mensurables y a largo plazo desde el punto de vista del cambio climático.

La filosofía de estos mecanismos se basa en que el efecto invernadero es un problema mundial y el lugar donde se reduzcan las emisiones reviste escasa importancia. Con estas inversiones se contribuye además al desarrollo sostenible de los países menos prósperos.

Los Mecanismos de Desarrollo Limpio están destinados a países en vías de desarrollo. A cambio de la inversión aportada se obtienen Reducciones Certificadas de Emisiones (RCE). Los proyectos de Aplicación Conjunta están destinados a economías en transición como los países de Europa del Este y los derechos de emisión que se reciben en este caso se denominan Unidades de Reducción de Emisiones (URE). Estos dos certificados se pueden utilizar para compensar las emisiones de nuestra empresa o pueden ser comercializados.

Para participar en un proyecto MDL o AC hay que presentar una solicitud ante el Secretariado sobre Cambio Climático de las Naciones Unidas, con sede en Bonn. También es necesario presentar el proyecto que se va a desarrollar, el contrato con la empresa del país destinatario y la aprobación del Gobierno de dicho país. Generalmente, estos proyectos requieren una inversión mínima de dos millones de euros. El proceso de solicitud de un proyecto puede ser algo prolongado y complejo, pero supone una forma muy efectiva de conseguir créditos de emisión a menor coste que en el mercado de emisiones si se dispone de capital para invertir a largo plazo. Algunos expertos calculan que los costes de los créditos de emisión conseguidos por este medio se situarían entre cinco y diez euros por tonelada de CO₂.

Las empresas que adquieren Reducciones Certificadas de Emisiones procedentes de proyectos de tipo MDL están cada vez más interesadas en fijar el precio de sus operaciones con relación a un índice. Existen muchos tipos de operaciones de negociación de RCE indexadas, pero la más sencilla se basa en considerar un porcentaje del precio a futuro de la cuota de emisiones asignada para todas las Unidades de Reducción de Emisiones. En esencia, eso consiste en que para fijar el precio de la operación se toma un precio flotante para las cuotas de emisiones asignadas para las URE, que viene determinado por el valor del índice a una determinada fecha futura. El Mercado Europeo de Intercambio de Energía (EEX, *European Energy Exchange*) y Powernext basan sus promedios en precios puntuales ("spot") a lo largo de un determinado período de tiempo previo o posterior a la entrega.

Otro índice de este tipo es el de la *London Energy Brokers Association* (LEBX). Para canalizar las inversiones de las empresas hacia los MDL existe el Fondo del Carbono Español. Creado por el Gobierno y el Banco Mundial, busca promover la inversión en proyectos limpios.

Dispone de 170 millones de euros que servirán para la obtención de 34 millones de toneladas de CO₂. Para participar requiere una aportación mínima de 2,5 millones de euros y el coste estimado para obtener una tonelada de emisión se sitúa en cinco a diez euros.

Para facilitar la participación de las empresas algunos bancos ya han creado fondos de inversión medioambientales. Por ejemplo, se puede invertir en el fondo FC2E, creado por Santander, el Instituto de Crédito Oficial y *Climate Change Capital*. A cambio de la inversión realizada se obtienen derechos de emisión. El dinero se utiliza para invertir en proyectos limpios en América Latina y Europa del Este.

Existen otros fondos internacionales que invierten en derechos de emisión como *The International Finance Corp.*, el *Prototype Carbon Fund* (PFC) y el *Community Development Carbon Fund* (CDCF) del Banco Mundial, el *Japan's GHG Reduction Fund* (JGRF), el programa holandés ERUPT, así como el norteamericano *Chicago Climate Exchange*.

El diseño de estos "fondos de carbono" y su estrategia depende del proceso de obtención de las emisiones, selección de los proyectos y gestión de los trámites, el análisis y gestión de riesgos y la estructura del pago. Los fondos reducen el riesgo solicitando que los proyectos estén validados por una entidad reconocida por las Naciones Unidas. Actualmente, hay 11 entidades reconocidas por las Naciones Unidas, incluyendo la española AENOR.

INVERTIR EN OTROS GASES INVERNADERO

Aunque por ahora el único gas regulado es el CO₂ existen otros cinco gases catalogados como de efecto invernadero: metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. El CO₂ es el más frecuente, siendo el responsable del 85% de las emisiones. Paulatinamente, se irán estableciendo cuotas máximas para el resto de los gases.

Las emisiones de metano se originan con algunas actividades agrícolas y ganaderas, la minería de carbón, algunas actividades industriales y en los vertederos de residuos orgánicos. Para todas estas actividades ya existen tecnologías que reducen de forma efectiva las emisiones de metano, con la ventaja de que se trata de tecnologías poco costosas y de fácil implementación.

La dependencia energética de los combustibles fósiles obliga a los países de la Unión Europea a importar el 50% de la energía necesaria para el consumo de particulares y empresas; esta cifra se incrementará al 70% dentro de 25 años. España es un país con una fuerte dependencia del petróleo dentro de la Unión Europea y el encarecimiento de este combustible le cuesta a la sociedad española anualmente 15.000 millones de euros.

El Gobierno aprobó en agosto de 2004 el Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010 con el objetivo de cubrir con energías renovables al menos el 12% del consumo total de energía en 2010. Además de la energía solar y eólica, los biocombustibles han irrumpido con fuerza para sustituir los carburantes tradicionales. La sustitución de combustibles fósiles por biocarburantes como el bioetanol, el biodiésel, biogás o biohidrógeno ayudaría a combatir el cambio climático disminuyendo las emisiones de gases invernadero.

BIBLIOGRAFÍA

Joaquim Vergés. El protocolo de Kyoto, y el mercado de emisiones de CO₂; Regulación mediante mercado para una especial externalidad negativa. 2009

Anna Tena Tarruella. Protocolo de kioto. Situación de partida y efectos sobre los costes de las empresas españolas desde diferentes perspectivas de cambio tecnológico. *Universidad de Lleida*. 2009

William H. Robinson. Vereregister Corporation. Derechos de emisión de CO₂ ¿inversión rentable o estrategia limpia? 2009

ANEXO VIII. DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS

COMPOSITE MEZCLA PVC + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS (MPa)			
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	3028,89	3028,89	3028,89
5%	2800,14	2461,22	2350,74
10%	2650,05	2300,52	2100,14
20%	2225,87	1929,87	1800,60
40%	2005,42	1500,06	1175,83
50%	1900,55	1300,47	1038,02
70%	1627,00	1120,00	921,00

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH (MPa)			
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	35,75	35,75	35,75
5%	34,52	33,01	31,05
10%	32,58	27,55	25,45
20%	27,15	22,79	21,54
40%	20,56	16,83	15,96
50%	18,58	16,20	15,15
70%	12,51	12,50	12,00

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK (%)			
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	5,40	5,40	5,40
5%	6,31	5,22	5,08
10%	5,45	4,32	3,80
20%	4,52	3,55	3,20
40%	3,25	3,05	2,85
50%	2,85	2,64	2,54
70%	2,60	2,45	2,15

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS (J)			
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	1,25	1,25	1,25
5%	1,31	1,18	1,13
10%	1,23	1,05	0,88
20%	0,90	0,80	0,72
40%	0,73	0,66	0,62
50%	0,63	0,58	0,56
70%	0,57	0,51	0,49

COMPOSITE MEZCLA HDPE + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	1246,34	1246,34	1246,34	
5%	1300,11	1260,21	1000,29	
10%	1260,51	1220,31	850,21	
20%	1043,99	900,47	600,19	
40%	626,02	500,01	380,54	
50%	400,14	350,02	250,22	
70%	245,45	180,40	150,08	

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	23,23	23,23	23,23	
5%	25,51	23,25	17,00	
10%	23,82	21,29	13,15	
20%	18,14	15,02	10,95	
40%	13,44	11,03	8,34	
50%	10,22	9,12	7,95	
70%	7,11	6,70	6,82	

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK		(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	50,00	50,00	50,00	
5%	33,84	28,04	23,05	
10%	27,25	22,04	18,36	
20%	20,52	17,11	14,58	
40%	18,29	15,12	13,50	
50%	17,22	15,15	13,95	
70%	16,54	15,95	14,25	

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS		(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	7,00	7,00	7,00	
5%	5,36	4,60	3,80	
10%	4,15	3,40	2,80	
20%	3,18	2,45	2,10	
40%	2,10	1,50	1,30	
50%	1,31	1,21	1,10	
70%	1,21	1,00	0,80	

COMPOSITE MEZCLA EVA + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	13,26	13,26	13,26	
5%	32,17	31,60	31,03	
10%	41,67	34,60	29,05	
20%	36,83	33,40	29,97	
40%	34,77	29,40	24,44	
50%	28,71	23,61	20,74	
70%	20,41	18,02	16,01	

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	23,08	23,08	23,0800	
5%	16,29	13,60	9,90	
10%	12,75	10,36	8,43	
20%	9,70	8,20	6,83	
40%	7,02	6,11	4,80	
50%	5,70	5,21	4,70	
70%	5,46	5,20	5,10	

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK		(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	704,60	704,60	704,60	
5%	528,50	483,50	423,07	
10%	437,80	413,30	392,09	
20%	351,53	348,40	345,93	
40%	218,23	186,20	150,04	
50%	125,71	135,00	142,65	
70%	120,18	122,00	124,00	

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS		(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	72,32	72,32	72,32	
5%	40,10	30,01	25,35	
10%	29,18	24,60	19,84	
20%	20,24	16,80	14,71	
40%	10,16	7,60	5,15	
50%	4,51	4,71	4,82	
70%	3,86	3,91	4,00	

COMPOSITE MEZCLA PP + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	1368,65	1368,65	1368,65	
5%	1274,41	1250,02	1230,00	
10%	1151,45	1125,10	1100,00	
20%	1074,69	1000,23	944,12	
40%	668,91	600,21	535,76	
50%	496,5	450,11	408,40	
70%	195,39	180,05	165,19	

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	29,91	29,90	29,90	
5%	25,40	25,21	24,03	
10%	22,40	21,83	21,00	
20%	18,84	17,51	17,21	
40%	13,02	12,11	11,30	
50%	11,02	10,00	9,75	
70%	6,65	6,14	5,65	

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK		(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	346,71	346,71	346,71	
5%	104,57	51,25	14,15	
10%	41,73	22,25	16,59	
20%	33,89	25,46	13,87	
40%	29,06	20,11	14,56	
50%	27,14	24,89	17,51	
70%	30,23	24,22	20,71	

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS		(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	64,22	64,22	64,22	
5%	15,91	8,10	2,40	
10%	5,84	3,20	2,72	
20%	4,99	2,41	1,80	
40%	2,95	1,50	1,21	
50%	2,23	1,32	1,21	
70%	1,40	1,01	0,79	

COMPOSITE MEZCLA PA + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	2841,47	2841,47	2841,47	
5%	2426,38	2441,06	2612,96	
10%	2837,33	2444,87	2350,70	
20%	2252,37	1997,64	2139,67	
40%	1516,70	1390,97	1342,23	
50%	1145,65	1009,25	985,26	
70%	508,75	382,39	362,53	

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH		(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	50,41	50,41	50,41	
5%	19,67	25,74	45,15	
10%	42,08	48,24	50,13	
20%	47,39	42,45	46,11	
40%	33,60	27,96	27,16	
50%	25,93	23,08	21,01	
70%	12,47	9,36	9,38	

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK		(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	2,18	2,18	2,18	
5%	1,09	1,66	2,18	
10%	1,79	2,46	2,87	
20%	3,28	3,12	3,01	
40%	5,25	4,14	3,20	
50%	6,89	4,84	4,25	
70%	8,46	6,53	5,96	

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS		(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm	
0%	0,45	0,45	0,45	
5%	0,08	0,21	0,37	
10%	0,30	0,49	0,62	
20%	0,74	0,61	0,63	
40%	1,00	0,52	0,42	
50%	1,09	0,61	0,47	
70%	0,55	0,3	0,31	

COMPOSITE MEZCLA ABS + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS			
	(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	2522,37	2522,37	2522,37
5%	2404,41	2282,57	2767,93
10%	2135,21	2079,97	2224,97
20%	1757,10	1676,51	1763,04
40%	1124,92	1001,00	1064,60
50%	813,91	743,87	816,84
70%	350,71	316,76	292,43

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH			
	(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	44,98	44,98	44,98
5%	38,32	35,68	43,03
10%	33,47	30,92	32,92
20%	26,63	23,71	24,70
40%	16,65	14,30	14,49
50%	12,60	10,65	11,70
70%	6,77	5,57	5,35

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK			
	(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	32,91	32,91	32,91
5%	5,76	3,08	2,38
10%	4,88	2,76	2,27
20%	5,94	2,93	2,24
40%	3,83	2,68	2,42
50%	4,48	3,03	2,74
70%	5,56	3,62	4,00

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS			
	(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	9,90	9,90	9,90
5%	1,43	0,61	0,51
10%	1,04	0,47	0,37
20%	0,79	0,40	0,28
40%	0,38	0,21	0,16
50%	0,31	0,17	0,16
70%	0,22	0,12	0,11

COMPOSITE MEZCLA PS + GTR:

DATOS EXPERIMENTALES MECÁNICOS:

MÓDULO DE YOUNG:

YOUNG'S MODULUS			
	(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	1764,48	1764,48	1764,48
5%	2013,67	1989,23	1922,17
10%	2235,42	1913,44	1826,51
20%	1972,25	1717,07	1705,17
40%	1581,22	1522,50	1468,48
50%	1326,85	1250,99	1033,82
70%	784,27	780,23	667,25

TENSIÓN A LA TRACCIÓN:

TENSILE STRENGTH			
	(MPa)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	38,89	38,89	38,89
5%	31,70	28,57	26,78
10%	28,50	24,91	24,61
20%	23,38	22,97	21,99
40%	19,07	15,05	14,20
50%	15,93	14,99	14,89
70%	11,80	9,82	9,81

DEFORMACIÓN A LA ROTURA:

ELONGATION AT BREAK			
	(%)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	66,2714	66,2714	66,2714
5%	43,3115	20,2814	18,4722
10%	37,5465	13,9352	8,9221
20%	23,3089	14,8339	10,9882
40%	17,7875	8,9788	7,4341
50%	15,9933	6,6770	5,3808
70%	10,4064	6,4101	4,9102

ENERGÍA DE ROTURA:

THOUGHNESS			
	(J)		
% GTR	P<200µm	200µm<P<500µm	P>500µm
0%	0,20	0,20	0,20
5%	0,08	0,06	0,05
10%	0,06	0,03	0,01
20%	0,03	0,03	0,01
40%	0,019	0,01	0,01
50%	0,019	0,006	0,007
70%	0,006	0,001	0,004

ANEXO IX. PATENTES

Clasificación por temática de patentes relevantes identificadas mediante la sentencia de búsqueda (tire OR tyre) AND (scrap OR waste OR used) AND (recycl). Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM). Estas son las patentes más relevantes sobre recuperación de GTR en la OEPM

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
1	SISTEMAS DE RECICLAJE Y ENERGÍA, S.L.	16/07/2007	Sistema y proceso de reciclado de neumáticos.	200700395	Sistema y proceso de reciclado de neumáticos. Sistema de reciclado de neumáticos que comprende: - una tolva de recepción [1]; - un sistema de introducción de GTR en la tolva [2]; - un sistema de introducción de GTR y aceite mineral en el trómel [3]; - un trómel de disolución-destilación [4]; - una entrada de gases calientes [5]; - una salida de gases calientes [6]; y mediante el cual, trabajando en modo continuo, se obtiene gasóleo, negro de carbón y humo, sin necesidad de parar el sistema ni de efectuar ciclos de calentamiento - enfriamiento.
2	Francisco José de Urquía Comas	16/06/2007	Proceso de reactivación del caucho para su posterior aplicación como modificador bituminoso	200502403	Proceso de reactivación del caucho para su posterior aplicación como modificador bituminoso. Proceso de reactivación del caucho procedente de neumáticos fuera de uso libre de acero e impurezas, para su posterior aplicación como modificador de betunes asfálticos, consistente en romper la molécula de la que se compone el caucho vulcanizado para que su nueva estructura física interactúe a nivel macroscópico con los maltenos que forman parte del betún asfáltico.
3	Consejo Superior de Investigaciones Científicas	16/11/2005	Proceso para el reciclado de caucho de neumático en desuso, instalación para llevarlo a cabo	200401121	Proceso para el reciclado de caucho de neumático en desuso, instalación para llevarlo a cabo. La presente invención describe un proceso para la conversión de caucho de neumático de desecho, al someterlo a un proceso de termólisis en atmósfera inerte, a presión atmosférica y en continuo, en una novedosa instalación donde los aceites obtenidos son recuperados en fracciones de hidrocarburos cuyos rangos de ebullición se encuentran comprendidos entre las obtenidas del petróleo.
4	BIO WATT IBERICA	12/12/2007	Sistema de disolución de neumáticos fuera de uso para obtención de aceites, carbón y acero.	200401058	Que comprende un depósito reactor (8) en cuya parte superior comprende medios (6) de aplicación de una ducha de un fluido calor portador. Además está dotado de medios (7) de alimentación automática de neumáticos, previamente cortados, para que el fluido calor portador entre paulatinamente en contacto con la superficie de los neumáticos los cuales le absorben y se reblandecen hasta su disolución obteniéndose aceites y el fluido calor portador mezclado con carbón en polvo; lo cual es recogido en un tubo (9) previsto en la parte inferior del depósito reactor (8). El fluido calor portador se calienta mediante un serpentín (3). Comprende medios para la separación de la estructura de acero incluida en los neumáticos.
5	Consejo Superior de Investigaciones Científicas	17/11/2005	Energética	WO200510852 5-A1	Llantas de desecho proceso de reciclado, el tratamiento comprende termolítico para la generación de materiales que contienen carbono, fracciones condensables de petróleo y los gases no condensables

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
6	Particular	06/03/2008	Material	JP2008048666-A	Grass vegetation mat for growing grass, has rubber chip mat main body which is provided with concave grooves which cross surface top on at least one surface
7	JING NAN TRAFFIC ENG CO LTD	04/03/2008	Material	US7338229-B1	Traffic cone counterweight structure, has base made from recycled materials and integrally formed with body including interlocking members, where structure is made from waste tire by stamping and extruding processes
8	Particular	24/01/2008	Aparato	JP2008013740-A	Processing apparatus for processing waste tire, has conveyance set of trays for accommodating processed material in upper portion of boxtype combustion chamber
9	Particular	23/01/2008	Aparato	CN201009419-Y	Gum extruder used for recycling waste and scrap tire has back blind flange which is set with rectangular gum outlet, and is fixedly connected with back end of gum extruder body by bolt
10	Particular	23/01/2008	Material	GB2440145-A	Barrier for use at e.g. road works for protecting workmen, has tires that are arranged and secured together, to form tube
11	BRIDGESTONE CORP	10/01/2008	Material	JP2008002205-A	Ground structure manufacturing method for civil engineering-and construction application, involves spreading granule to all corners of ring-shaped cavity with centrifugal force
12	Particular	10/01/2008	Material	WO2008003819-A1	Tire cutting device for cutting used tire for recycling, has counter blade with sharp tip for partial insertion through side wall of tire, so that side wall is arranged between it and discoidal cutting blade
13	Particular	12/12/2007	Material	CN200988284-Y	Preparation device for rubber powder of worn-out tire has flume which is connected with follow-up processing equipment through waterspout or water pump
14	Particular	28/11/2007	Aparato	CN200981855-Y	Recycling and pyrogenation device for composite type waste rubber e.g. used meridian tire, has gas dividing room connected with gas holder and blower through pipe, and reducer connected with umbrella type gear through revolving shaft
15	Particular	20/11/2007	Método	BR200503591-A	Method for producing covering element for construction materials and recycling of used materials, involves developing efficient environment for protection of constructions against bad weather of high intensity
16	Particular	15/11/2007	Energética	JP2007297577-A	Forced condensation oil-formation apparatus for processing e.g. waste tire as oil formation and classification recycle energy source has regulator which sets temperature for temperature control of cooling jacket in designated portion
17	PLASCO ENERGY GROUP INC	15/11/2007	Energética	WO2007131240-A2	Gas conditioning system for gasification process of waste, has baghouse filters in secondary gas conditioner to remove particulate from cooled gas, to provide partially conditioned secondary gas resent to primary gas conditioner
18	PLASCO ENERGY GROUP INC	15/11/2007	Energética	WO2007131235-A2	Heat recycling system for use with gasifier e.g. for gasification of municipal solid waste, transfers hot gas to gas-to-fluid heat exchanger, so that to produce cooled gas and heated fluid that is transferred to gasifier
19	Particular	14/11/2007	Material	CN101069978-A	Asphalt tile forming method, involves recycling unstuck colored material at sub atmospheric pressure, and tightly pressing tire base scattered with materials so as to prepare asphalt tile
20	Particular	25/10/2007	Material	KR2007103825-A	Apparatus and method for manufacturing a manhole cover by using a synthetic resin as a first filler and a waste tire material as a second filler

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
21	Particular	11/10/2007	Material	US2007234656-A1	Window/glass door's protective cover for e.g. home, has four holes provided in corners of cover, and sleeve comprising three sides designed to be attached to bottom and sides of window/door frame
22	Particular	04/10/2007	Método	WO2007111526-A1	Worn tires recycling by crushing using line comprising preparation system, disintegrator and classifier made as sloping meshed filter
23	Particular	19/09/2007	Energética	CN101037607-A	Environment-friendly cracking technology and device for scrap tire with electric energy
24	Particular	13/09/2007	Energética	US2007213571-A1	Catalytic reaction utilization to recycle organic scrap e.g. oil tanks, by placing scrap and catalyst into vertical cracking furnace, and collecting primary cracked gas from furnace top and feeding solid product into rotary cracking furnace
25	BRIDGESTONE CORP	13/09/2007	Material	JP2007231153-A	Manufacture of natural-rubber wet masterbatch for natural-rubber wet masterbatch for rubber composition used for pneumatic tire, involves mixing natural-rubber latex and slurry solution containing carbon black in water and drying
26	Particular	11/09/2007	Material	TW286463-B1	Artificial reef made of waste tire - that can be used to contribute fishes to breed and grow, which promotes the fish catching quantity along the coast and forms a permanent productive resource
27	ENTIRE SOLUTIONS LTD	30/08/2007	Aparato	WO2007097646-A1	Tire cutting apparatus has controller to effect positional variation of cutting unit relative to housing
28	DRACOWO FORSCHUNGS & ENTWICKLUNGS	16/08/2007	Material	DE102006006202-A1	Adhesive and industrial materials for making semifinished products, heavy duty coatings and structural adhesives are based on linseed oil epoxide filled with calcium hydrogen phosphate and rubber recycle from scrap tire
29	Particular	15/08/2007	Material	CN101016416-A	Prescription of a rubber box material and making method of it
30	Particular	10/08/2007	Aparato	KR2007080302-A	Sporting equipment using waste tire wheel for vertebra correction, and waist and pelvis exercise by double shaft rotary device and regular displacement spring
31	Particular	09/08/2007	Material	JP2007197959-A	Recycled-tire-made water-keeping block for installation at e.g. road surface, includes upper layer made and lower layer from waste-rubbertire chips with average particle diameter of 2 mm or more and 2 mm or less, respectively
32	Particular	02/08/2007	Método	AU2007100563-A4	System for breaking down end of life pneumatic and solid rubber tires uses high pressure water jet as cutting device comprising of water tank, conveyor, grabbing device, high pressure water jet nozzle, water filtration device
33	YOKOHAMA RUBBER CO LTD	02/08/2007	Material	JP2007190803-A	Fixation structure for fixing siping blade to tire molding die, has safety band, to fix front end of siping blade to back side of tire molding die
34	Particular	26/07/2007	Material	WO2007084833-A2	Modular dwelling structure kit for assembling a residential or commercial structure has base plates maintaining the panels made of recycled tire materials in predetermined configuration forming the shape of the structure
35	NATURAL RESOURCE RECOVERY INC	26/07/2007	Aparato/ Energética	WO2007079133-A2	System useful for e.g. recycling solid waste into energy comprises heated enclosure having an interior chamber and a number of internal baffles, heated rotary drum, condenser, conveyor, control valves and vacuum pump
36	Foix Pradella	12/07/2007	Aparato	WO2007077282-A1	Tire milling machine, forming fine granules of tire component materials for recycling, has loading cylinder, obliquely mounted milling roller and loading piston for pressing tire against cylinder
37	Particular	29/06/2007	Material	KR2007068326-A	Underwater structure using waste tire capable of being formed in a large size by connecting tire columns

<i>Número de patente</i>	<i>SOLICITANTE</i>	<i>FECHA DE PUBLICACIÓN</i>	<i>TEMÁTICA</i>	<i>Nº DE SOLICITUD</i>	<i>TÍTULO</i>
38	YOKOHAMA RUBBER CO LTD	28/06/2007	Método	US2007144655-A1	Scrapping method for pneumatic tire, involves pulling out cord of partition layer in in-plane direction of partition layer and separating tread rubber layer adjacent to partition layer
39	KOREA ATHLETIC IND CO LTD	27/06/2007	Material	KR732682-B1	Construction method of an elastic paving material capable of recycling resources and increasing cohesive strength
40	Particular	26/06/2007	Material	BR200504434-A	Construction method of an elastic paving material capable of recycling resources and increasing cohesive strength
41	Ind- Ga Toro (español)	21/06/2007	Aparato	JP2007152449-A	Fabrication of railroad sleepers and girders from used tires involves cutting tire to form strips, superimposing steel core with cut strips, and fixing strips together to form planks which are embedded using rings made of recycled materials
42	Particular	31/05/2007	Método	WO2007061280-A1	Cutting device of waste tire, has rotor plates with cutting blades, holding blades and extraction claw, positioned at lateral sides of tire, and rotated along axis perpendicular to tire axis
43	Particular	27/05/2007	Aparato	RU2299807-C2	Recycling process for tires and other plastic material, comprises immersion in kerosene or toluene bath, cryogenic cooling, treatment with ozone and screening
44	Particular	27/05/2007	Aparato	RU2299804-C2	Tyre grinding plant
45	BRIDGESTONE CORP	24/05/2007	Material	JP2007126518-A	Tyre recycling complex production line
46	INST HIMICHESKOY FIZ IM NN SEMENOVA ROSS, NOVIY KAUCHUK	24/05/2007	Método	WO2007058560-A1	Rubber composition for pneumatic tire, is formed by reducing particle diameter of reclaimed rubber and passing obtained powder through sieve of preset mesh, by oil-pan method
47	LG CHEM LTD	10/05/2007	Material	KR2007048830-A	Construction structure of rubber blocks using waste tires having construction stability
48	Particular	02/05/2007	Material	KR713125-B1	Sound absorption panel produced by using waste tires for reducing the weight and effectively cutting off heavy noise
49	Particular	12/04/2007	Aparato/ Energética	WO2007040381-A1	System for recycling used tires and rubber derivatives, by conversion into light oil and gas, includes drum-form pyrolysis furnace, high pressure tube for product recovery, cooler and ionization filter
50	JING NAN TRAFFIC ENG CO LTD	05/04/2007	Material	AU2007100191-A4	Traffic cone counterweight structure for e.g. providing warning effect, has preformed base placed in prefabricated mold for making integrally-formed traffic cone for injection molding of cone body
51	BRIDGESTONE CORP	22/03/2007	Método	JP2007069818-A	Internal pressure adjustment method for hollow particle of tire, involves pressurizing inside of container containing hollow particles, discharging gas surrounding particles and introducing high pressure controlled atmosphere.
52	Particular	16/03/2007	Material	KR696065-B1	Waterproof structure of a rooftop slab and a waterproof panel thereof for waterproofing the rooftop slab by recycling waste tire chips with simple process
53	Particular	16/03/2007	Energética	KR2007030573-A	Method for recycling waste organic matters into fuel oil by using rareearth as a catalyst, in particular capable of increasing the recovery rate of oil products and preventing secondary pollution

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
54	SANDSTROM P H	15/03/2007	Material	US2007056668-A1	Cured tire for mounting to industrial and off-road vehicles, has toroidal shaped open cavity filled with cured and foamed elastomeric material and recyclable foamed elastomeric material alternately
55	CPR KK	15/03/2007	Aparato	JP2007063408-A	Apparatus for oil formation from waste plastic, has door provided at side wall of heating furnace, so that thermal decomposition pot is removed from heating furnace by transverse movement when door is opened
56	HAYDALE LTD	08/03/2007	Método	WO2007026167-A1	Recycling process for making useful product involves exposing solid polymer material from previous artefact or product to fluid treatment medium; combining surface-activated polymer with binder or matrix material; and curing/drying/setting.
57	Particular	07/03/2007	Método y Aparato	CN1923486-A	Method and apparatus for preparing rubber powder by using waste and old tyre based on water jet flow technology
58	COMERCIAL PREVENIR LTDA	06/03/2007	Material	US7186449-B1	Construction material e.g. utility pole made from recycled rubber tire consists of flexible strips, which are helically wound upon one another by anchor or rod to form cylindrical pole e.g. tire pole
59	Particular	06/03/2007	Método	BR200502870-A	Recycling method for any type of rubber involves passing smoke and gases through three ducts such that air that escapes through chimney has low amount of inert gases and has no particulate material
60	FLINTWOOD METALS INC	27/02/2007	Aparato	US7182285-B1	Tire rubber granulator for comminuting and disintegrating solid material, has opening formed between two close-off skirts, where opening is adjustable, and granulator grinds rubber in bead area along with rest of scrap tire
61	NC KOGYO KK	15/02/2007	Aparato	JP2007038056-A	Crushing separation apparatus of waste tire, has pair of crushing blades in lower region of casing arranged corresponding to arrangement of pair of crushing blades in upper region of casing
62	CPR KK	15/02/2007	Energética	JP2007039534-A	Thermal decomposition oil-generation apparatus for use in recycling plastic, has condenser cooling thermal decomposition gas, that has primary and secondary units detachably attached through fastener
63	Particular	08/02/2007	Material	JP2007031951-A	Bottom-board material e.g. matting for cooling of footpath has binders, rubber chip of waste tire and natural zeolite grain mixed with predetermined percentage
64	MITSUI MIIKE SEISAKUSHO KK	08/02/2007	Aparato	JP2007029908-A	Crusher for waste material such as industrial waste e.g. old tire has strip-like comb-shaped member arranged along rotation direction of rotary blade to form gap thus allows passing through of cord-like portion of crushed material
65	KROVATS N Individual	01/02/2007	Material	US2007022676-A1	Roof object support system for supporting vibrating roof object e.g. pipe includes a support block formed as a single piece of a selfdampening elastomeric material supported between a roof object and the roof.
66	INST BADAWCZY DROG I MOSTOW	25/01/2007	Material	WO2007011249-A1	Fibrous additive for bituminous mixes useful in road pavements, comprises carded textile cord from rubber products of automobile tire, that contains specified amount of ground rubber.
67	CHUNSAN IND CO LTD	22/01/2007	Material	KR673055-B1	Multipurpose permeable paving material for improving strength by spraying a sealer after pouring and compacting large sand

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
68	Particular	04/01/2007	Método/ Energética	US2007000768-A1	Recycling system for recycling waste into energy comprises heated rotary drum, input and discharge control valves, input and discharge conveyors, and vacuum pump for maintaining selected vacuum between input valves and discharge valves
69	SHIRAKAWA NAMACON KYOGYO KUMIAI	28/12/2006	Aparato	JP2006349224-A	Waste tire recycle apparatus has microwave oscillator for preheating waste tire supplied to rotary kiln to thermally decompose waste tire into gas, steel and char
70	UNIV SEOUL NAT TECHNOLOGY CENT IND RE TECH SOLUTION CO	26/12/2006	Material	KR2006133133-A	Recirculation device of infiltrated water in the reclaimed land by using a waste tire chip and a method thereof for promoting the stabilization of the reclaimed land
71	Particular	14/12/2006	Material	KR657561-B1	Displacement preventing system of a vehicle installed in a shoulder of a road for protecting a driver and the vehicle by sequentially absorbing shock
72	TERABOND KK	07/12/2006	Método	JP2006326383-A	Recycle processing of scrap car used as scrap steel plate of electrofurnace, involves reacting iron surface of heated scrap-car component with super heated steam and forming rust proofing film of iron oxide
73	DONG SAN S & R CO LTD	28/11/2006	Método	KR2006120865-A	Drying system of an inflammable waste and a drying method of the inflammable waste using the drying system, for reducing cost by using the drying gas as the purple oxide reduction gas.
74	Particular	23/11/2006	Material	WO2006123195-A1	Production method of insulating building units using plastic and/or rubber waste, involves cutting rubber waste into pieces before grinding.
75	Particular	16/11/2006	Material	WO2006120514-A1	Producing recyclable rubber pellets from used tires, by separating tread from sidewalls, cutting tread transversely, chopping obtained tread strips to form pellets and chopping sidewalls to form further pellet
76	KOREA ELECTRO TECHNOLOGY RES INST	14/11/2006	Energética	KR645803-B1	High efficiency pyrolysis reactor and recycling system of used tire using cascaded conveyor system of residue, and recycling method thereof
77	BRIDGESTONE CORP	09/11/2006	Aparato/ Energética	US2006249021-A1	System useful in e.g. gasification system for producing combustible fuel gases comprises an ash support member disposed below first opening of a combustor so as to provide an unobstructed ready path for ash removal
78	MARUZEN AUTO YG	09/11/2006	Material	JP2006307449-A	Laying utilization method of waste tire, involves accommodating solid substance in bag, packing bag in cavity of waste tire, and laying portion(s) of tire underground.
79	MARUZEN AUTO YG	09/11/2006	Método	JP2006305718-A	Cutting device of tire e.g. used tire, has rotation tooth, support unit, and pressing unit for pressing both sides of cutting location of tire on support unit side, such that tire positioned between pressing units is cut by tooth
80	PRIME TECH CO LTD	08/11/2006	Material	KR2006115066-A	Braille leading block for forming an inner block by recycling waste vinyl or waste tires and preventing slip or breakage with a cushion projection plate
81	GREEN LOAD INC	20/10/2006	Material	KR636704-B1	Elastic pavement construction method for improving permeability and an elastic paved layer thereof for absorbing water in the ground
82	Particular	19/10/2006	Aparato	WO2006108904-A1	Apparatus for modifying bitumen by uniformly incorporating waste rubber, for use e.g. in road-making asphalt aggregates, comprises premixer, intermediate tank and external mixer with recycling valve
83	Particular	12/10/2006	Recauchutado	WO2006107158-A1	System for retreading tire comprises container type box having power supply line, power connection part connected with an external power source, and an entrance; and tire retreading part mounted inside the container type box
84	UNIV JAROSLAV TECH	10/10/2006	Método	RU2284908-C1	Method of tyre cutting.

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
85	DONG SAN S & R CO LTD	09/10/2006	Método / Material	KR2006104255-A	Method and a device for manufacturing pig iron by using a waste tire as a heat source and a reducing agent for recovering solid iron and iron cores from the waste tire.
86	HUMAN NATURE TECH	02/10/2006	Material	KR630863-B1	Noise reducing material between floors in a building and a composition thereof for recycling waste polyester cord and effectively absorbing noise/vibration
87	ACE CO LTD	27/09/2006	Energético	KR628890-B1	Recycling system for waste tire employing waste tire pyrolysis unit, pyrolyzed product treatment unit, oil collection unit, carbon treatment unit, and ventilated gas treatment unit.
88	CONSTRUCT & ENVIRONMENT	26/09/2006	Material	KR2006101703-A	Playground base construction method paving a ground surface with blocks or a mat and paving the surface with a chip throughout, thereby obtaining superior impact absorption efficiency
89	Particular	21/09/2006	Energético	US2006211899-A1	Waste processing rubber tires into e.g. carbon black, and fuel oil involves feeding rubber tires into reaction chamber having deoxygenated environment; adding catalyst; and pyrolysing tires.
90	Particular	20/09/2006	Método	RU2283760-C2	Material disintegration method and device
91	Particular	19/09/2006	Material	US7108794-B1 KR2006091151-A	Treating storm water with fluid treatment system involves cementing axially aligned used tires with industrial glue; attaching plastic/metal strap; gluing plastic foam peanuts/wood chip filled mesh bags to tire openings; and directing water.
92	K MATS MFG LTD	18/08/2006	Material	KR610748-B1	Shock absorbing materials of a floor for preventing the interlayer noise of a building.
93		11/08/2006	Material	KR2006086543-A	Device for producing color rubber blocks, improving productivity and economical efficiency through continuous production of the color rubber block
94	SE-WANG EMC CO LTD	01/08/2006	Material	AU2005227358-A1	Noise isolator and a manufacturing method thereof, for excluding interlayer noise and preventing the outflow of poisonous substances.
95	SORENTINO C	20/07/2006	Energética	WO2006074247-A2	Continuous thermolysis of scrap rubbers and waste plastics for converting into hydrocarbon fuel involves using sealed thermolysis reactor with material to be depolymerised under a bath of molten metal/salts, condenser and magnetic separator
96	EAU VIRON INC	13/07/2006	Método	US2006153638-A1	Treating method for vulcanized rubber by conducting aqueous stream into an ultrasonic treatment zone and is subjected to ultrasonic energy prior to conductance to a hydraulic updraft column
97	Particular	13/07/2006	Material		Construction providing method for use in e.g. riverbank, involves cutting upper sidewalls from tread portions of two waste tires, and stacking tires on one of cut upper sidewalls into stack with lower sidewalls.
98	DAISUNG GREEN TECH CO LTD	06/07/2006	Material	KR597876-B1	Bio-permeable reactive barrier using microorganism immobilized waste tire flakes as a biological carrier for recycling waste resources disused.
99	KOREA ELECTRO TECHNOLOGY RES INST	05/07/2006	Aparato y Método	KR2006078313-A	Tire recycling apparatus and method thereof including tire supplying device, reactor, hydrocarbon collecting device, carbon black/scrap iron selector, carbon black collector, scrap iron collector and heat exchanger.
100	Particular	22/06/2006	Material	US2006130704-A1	Preparation of synthetic asphalt tire rubber emulsion and modified synthetic asphalt tire rubber emulsion used as roof coating, involves adding synthetic asphalt recycled tire rubber base mixture to chemical clay in water mixture Individual
101	Particular	22/06/2006	Material	JP2006158208-A	Abalones culturing facility uses worn out tires that are cut at required width for use as feed opening lid, are used to match with growth and transport of abalones Individual
102	SAEBUK ORIENTAL ENC CO LTD	12/06/2006	Material	KR2006063101-A	Roofing tile using waste tires for weighing light and having high heatretaining property

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
103	COMPUTER DES CONS CO LTD	10/06/2006	Método	RU2277473-C1	Method of recycling worn tires to broken rubber crumbs
104	COLUMBUS MCKINNON CORP	08/06/2006	Método	US2006118671-A1	Tire size reduction and wire separation system for recycling scrap tire, has supplemental plate and wear ring that define passageway for movement of small material from upper region to lower region of housing
105	ZERO PROJECT KK	01/06/2006	Energética	JP2006137879-A	Manufacture of alternative supplementary fuel such as refuse derived fuel, involves mixing additive and combustible waste material, mixing oil, waste tire powder, cement, zeolite powder, additive and hardener, and molding resulting mixture
106	Particular	29/05/2006	Material	KR2006057991-A	Interlayer noise insulation flooring capable of using for thermal insulation and interlayer noise insulation by mixing charcoal powder and yellow soil charcoal with waste tire chips, diluting gum water and shaping in a flat board Individual
107	SEIL ENVIRONMENT CO LTD	26/05/2006	Energética	KR582948-B1	Recyclable by-product separating device for wasted tire of thermal decomposition for maximizing safety, preventing environmental contamination
108	RAJALAKSHMI ENG COLLEGE	19/05/2006	Energética	IN200600211-I4	Tire pyrolysis oil as alternate for diesel engines
109	Particular	11/05/2006	Material	KR578905-B1	Method for repairing a flat tire for preventing environmental pollution by repairing and recycling a waste tire and decreasing defect of the tire.
110	Particular	10/05/2006	Material	CN1768580-A	Artificial fishing reef made by waste tyre
111	CITY & ENVIRONMENT CO LTD	26/04/2006	Material	KR2006035501-A	Manufacturing method of a manhole cover using color chips and the manhole cover capable of harmonizing with the surroundings and giving walking easiness to pedestrians
112	WALTER PALLETS LLC	20/04/2006	Material	WO2006041448-A1	Molding pallet used to support goods for lifting using forklift and for shipping involves mixing with crumb rubber mix ground polyethylene, ground Kraton polymer, thermoplastic elastomer, foaming agent or plastic adhesive in heated chamber.
113	AFAB TECHNOLOGIES LTD	13/04/2006	Aparato/ Energética	WO2006037225-A1	Pyrolysis apparatus to separate e.g. methane from waste rubber comprises heating oven; condenser; conduit having two opposed injectors; tank; and re-circulation line with pressurizing device to spray cooled liquid components into conduit
114	Particular	13/04/2006	Método	WO2006038899-A1	Worn rubber tires recycling by mixing with petroleum processing waste products and heating to swollen and soft state
115	SHANGHAI XIAOYOU RUBBER CO LTD	05/04/2006	Método	CN1754905-A	Process for obtaining vapour's regenerated rubber from waste tyre by decomposition method.
116	NIPPON STEEL CORP	30/03/2006	Energética	JP2006083310-A	Recycling of resin-containing waste material e.g. waste tire, involves thermally decomposing waste material using water □ vapour of preset temperature, recovering oil and/or gas, and controlling composition and/or recovery of gas and/or oil
117	Particular	28/03/2006	Método/ Energético	US7017347-B1	Electricity generating method for use in fuel gas generator system, involves generating hydrogen gas from steam in vessel, feeding gas to steam-producing boiler, and generating electricity from steam in boiler.
118	Particular	24/03/2006	Método	CA2481743-A1	Recycling thermoset elastomers, particularly from discarded tires, to produce rubber coatings, as filler for rubber articles or in asphalt, comprises adding fatty acid ester compound.

Número de patente	SOLICITANTE	FECHA DE PUBLICACIÓN	TEMÁTICA	Nº DE SOLICITUD	TÍTULO
119	DAISHIN KENSETSU KK	23/03/2006	Valorización de residuos pirólisis	JP2006076801-A	Manufacture of graphite from waste tire, involves isolating tire to mixed solid component, combusting solid component, removing ash component and metal component from non-flammable component, and sintering remaining carbon component
120	BRIDGESTONE CORP	23/03/2006	Método	JP2006075711-A	Rubber composition contains powdered rubber obtained by pulverizing rubber chip, adsorbing dust, collecting and subjecting pulverized particle to secondary-grinding process and supplying pulverized material to filter of predetermined mesh.
121	ECOTECH CO LTD	14/03/2006	Material	KR2006023278-A	Recycled paving material using waste tires and a manufacturing method thereof for securing strength against impact and good elasticity by crushing the waste tires into particles.
122	Particular	13/03/2006	Método	NL1027019-C6	Recycling method for e.g. crop cultivation nets, tyres or agricultural films, comprises cutting object into pieces and sorting into useful material.
123	Particular	16/02/2006	Material	KR2006014995-A	Method for manufacturing materials for agricultural and livestock industry without sorting process of industrial waste using waste resources.
124	Particular	16/02/2006	Método	JP2006044209-A	Method for recycling vulcanized waste rubber, involves evaluating raw material for recycling in advanced country using potential value, and performing stocking operation of raw material in underdeveloped country, based on evaluation result.
125	INVERTEC EV	09/02/2006	Valorización de residuos pirólisis	DE102004022205-A1	Recycling elastomers to recover carbon black comprises pyrolysis in a microwave-heated reactor filled with a large proportion of inert material
126	Particular	09/02/2006	Aparato/ Energética	JP2006038344-A	Combustion apparatus of flame-retardant waste material, has combustion furnace having buffer band formed between inner wall face and combustion gas, and conveyor unit with notch
127	Particular	09/02/2006	Material	JP2006034269-A	Fishing bank forming method for creating a fish catching area by connecting waste rubber tire tight connection material to the waste rubber tires which are mounted to the framework material through a rope.
128	Particular	07/02/2006	Material	BR200203986-A	Manufacturing method for composite concrete product e.g. fence block, involves adding discarded rubber tires and other wastes e.g. clay, limestone, to mass of concrete
129	KEYCONS WORLD CO LTD	12/01/2006	Material	KR2006004112-A	Vibration-proof and soundproof bottom materials for buildings and method for manufacturing same bottom materials.
130	ROMANA MACERI CENT ITAL SRL	22/12/2005	Energética	WO2005121278-A1	Installation and method for producing combustible substances by depolymerisation of gum products
131	Particular	22/12/2005	Material	US2005279965-A1	Forming composite product e.g. sound attenuation board involves producing rubber crumb by recycling used tires; producing plastic particles from plastic material; producing asphalt from waste oil/slop oil; and combining them.
132	YOO IL ENG & ARCHITECTS CO	09/12/2005	Material	KR535743-B	The strut assembly for trees using wasted tires for the housing complex
133	Particular	09/12/2005	Material	FR2871090-A1	Procedure for making articles from recycled rubber consists of reducing rubber to powder which it put into mold and heating in two stages
134	Particular	01/12/2005	Material	KR2005113048-A	Shock-absorbing composition for preventing inter-floor noise and method for forming soundproof floor using shock-absorbing composition.

Anexo IX. Patentes.

<i>Número de patente</i>	<i>SOLICITANTE</i>	<i>FECHA DE PUBLICACIÓN</i>	<i>TEMÁTICA</i>	<i>Nº DE SOLICITUD</i>	<i>TÍTULO</i>
135	CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS	17/11/2005	Energética	WO2005108525-A1	Scrap tyre recycling process, comprises thermolytic treatment for generating carbon containing material, condensable oil fractions and non condensable gases
136	LOMWEST ENTERPRISES PTY LTD	06/10/2005	Material	AU2005201164-A1	Construction element for forming wall used in e.g. temperature controlled building such as a chiller room, includes core, formed from bales of recycled vehicle tyres, that is sandwiched between reinforced concrete outer sections.
137	DAWOO CHEMITECH	30/08/2005	Método	KR2005086018-A	Manufacturing method of insulated board using waste tire, especially related to method for manufacturing insulated board by foaming waste tire together with polyurethane foam and compressing the foam material.
138	Particular	19/08/2005	Material	KR2005081565-A	Buffering and sound insulating board for absorbing impact and shutting off sound by plural pointed projections and a manufacturing method thereof.
140	ACOUSTIC & VIBRATION TECHNOLOGY CO LTD	09/08/2005	Material	KR2005079090-A	Inter-floor soundproof material of apartment building and method for manufacturing the same soundproof material.
141	DAEWOO COMMUNICATIONS CO LTD	05/08/2005	Método	KR2005078381-A	Fusion method for reproducing waste tire, which is effective in restoring waste tire to original rubber materials.
142	Particular	20/07/2005	Material	KR2005075239-A	Elastic bollard for reducing the impact by elasticity using an elastic member
143	Particular	02/06/2005	Material	KR2005051958-A	Elastic body and waterproof and vibration-proof system of roof using same elastic body like waste tire chips that recycle waste materials
144	GS ENG & CONSTR CORP	03/05/2005	Material	KR2005040593-A	Soundproofing panel comprising laminate consisted of plural waste tire compressed materials and glass fiber interposed there between and formed in multilayered body of one or more layers and method for reducing blasting noise of tunnel.

ANEXO X. TESIS DOCTORALES

A continuación se muestran las tesis doctorales publicadas relacionadas sobre el tema que se ha realizado la presente Tesis Doctoral. Este documento se ha realizado en base a los datos recopilados de diferentes bases de datos de tesis doctorales: TDX y OAISTER.

TESIS DOCTORALES TDX

TÍTULO	AUTOR	FECHA	NOTA
<i>Caracterització a escala nanomètrica de la degradació I. Ruptura dielèctrica del SiO₂ en dispositius MOS mitjançant CAFM</i>	Porti Pujal, Marc	4-04-2003	La progressiva reducció del gruix de l'òxid de porta (SiO ₂) en dispositius MOS sense el corresponent escalat en tensions, ha donat lloc a l'aparició de mecanismes de fallada (ruptura forta, HBD; ruptura suau, SBD; ruptura progressiva, PBD; o corrents de fuites, SILC) que en limiten la seva fiabilitat. Alguns d'aquests mecanismes, menys severos que la ruptura forta (SBD, PBD i SILC), han plantejat nous interrogants a l'hora d'establir la relació que hi ha entre la ruptura (BD) de l'òxid i la fallada del dispositiu o circuit del qual forma part. Per aquest motiu, a fi de determinar el grau de sensibilitat dels circuits a la ruptura dielèctrica, cal estudiar amb més profunditat els factors que en controlen la seva severitat. En aquest sentit, els tests estàndards de caracterització elèctrica no representen de manera gaire acurada les condicions reals d'estrés dels dispositius MOS. Treballs recents, en canvi, indiquen que l'estrés limitat en corrent (CLS), sí permet simular millor les condicions reals d'operació. Actualment és àmpliament acceptat que la ruptura de l'òxid és (I) un fenomen extremadament local que es desencadena en àrees de l'ordre de 10-13-10-12cm ² i (II) la conseqüència d'un procés de degradació en el qual l'estructura de l'òxid es modifica progressivament i que s'ha associat a la generació de trampes durant l'estrés elèctric. El caràcter extremadament local d'aquests fenòmens fa que sigui necessària una anàlisi a la mateixa escala on tenen lloc: a escala nanomètrica. Amb aquesta finalitat, en aquesta tesi s'ha analitzat la fenomenologia de pre- i post-ruptura en capes primes de SiO ₂ (2.9-5.9nm) amb C-AFM (Conductive Atomic Force Microscope). L'elevada resolució lateral d'aquesta tècnica (~10 nm) ha permès caracteritzar la degradació i la ruptura dielèctrica (així com l'efecte del límit de corrent) d'òxids de porta a escala nanomètrica.
<i>Caracterització elèctrica de dielèctrics de porta de dispositius MOS amb CAFM: SiO₂ i dielèctrics d'alta permitivitat</i>	Rodríguez Montañés, Rosa	17-12-1992	La tesis contribuye a los esfuerzos dirigidos a la consecución de modelaciones precisas de los fallos de tipo puente. La tecnología de los circuitos digitales considerados es la CMOS estática. En la tesis se utiliza un modelo eléctrico realista para los puentes consistentes en una conexión resistiva entre los nodos cortocircuitados. La elección del modelo se basa en un conjunto de medidas experimentales realizadas sobre circuitos monitores de defectos fabricados en un proceso industrial europeo. El análisis de la resistencia de los puentes medidos justifica la utilización del modelo resistivo. Este modelo eléctrico es aplicado dentro de una metodología de test basada en la vigilancia de la corriente quiescente (IDDQ) consumida por el circuito defectuoso. El nivel de detección del test por corriente es evaluado teórica y experimentalmente para circuitos digitales básicos CMOS estáticos afectados de puentes modelados según el modelo resistivo y es comparado con el nivel de detección del test clásico. Se presenta una predicción del rango de corriente quiescente consumida por los módulos digitales defectuosos de tecnología CMOS considerados. La conclusión a la que se llega es que la vigilancia del consumo de corriente es una metodología potente en la detección de los puentes considerados.
<i>Contribución a la caracterización dieléctrica y magnética del tejido biológico mediante métodos basados en inducción magnética</i>	Casañas Bueno, Roberto	12-12-2003	La caracterización eléctrica del tejido biológico adquiere mayor relevancia cada día. En este proceso, la determinación de la conductividad y permitividad eléctrica del tejido biológico aumenta en importancia en el área de las ciencias de la vida y la salud, al intentar utilizarlas para caracterizar el tejido normal del patológico o usarla para realizar tomografía de impedancia eléctrica (TIE). Hasta ahora esta determinación se realiza con métodos basados en el contacto eléctrico. Existen estudios previos que establecen la posibilidad teórica de determinar la conductividad eléctrica de sustancias poco conductoras a través de métodos libres de contacto, basados en principios de inducción magnética. Estos estudios establecen una expresión analítica entre la conductividad, la permitividad eléctrica y la geometría de la muestra (considerada no magnética) en un caso sencillo con la razón señal-portadora (SCR). Esta última, definida como la relación entre un campo magnético B ₀ que llena la región donde se ubicará la muestra y el B que produce la muestra. Δcampo magnético de perturbación
<i>Caracterización modal de sistemas guíadores inhomogéneos: análisis de superficies selectoras de frecuencia dieléctricas.</i>	Coves Soler, Àngela	4-06-2004	El primer trabajo realizado en la tesis ha sido el de desarrollar la teoría básica para el estudio riguroso del espectro modal de medios guíadores inhomogéneos (guías blindadas o guías dieléctricas abiertas), como también de medios dieléctricos periódicos infinitos, los cuales son el elemento básico de las SSFD. Para tal fin se ha adaptado el Método de las Bases Bi-Ortogonales, desarrollado inicialmente en el Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo y en el Departamento de Óptica de la Universitat de València al estudio de un amplio espectro de guías ópticas y de microondas. En segundo lugar se ha llevado a cabo el análisis de la dispersión de ondas planas en Superficies Selectoras de Frecuencia Dieléctricas (SSFD), que son estructuras planares multicapa formadas por láminas dieléctricas homogéneas o periódicas en una dimensión.

TÍTULO	AUTOR	FECHA	NOTA
<i>Desing and Analysis of Metallo-Dielectric Photonic Crystals</i>	Ustyantsev, Mykhaylo	20-04-2007	Actualmente estamos viviendo en la era de la información, la cual se caracteriza por una sobreabundancia de información. El incremento del tráfico de datos en las redes de telecomunicaciones (sobre todo audio y video en Internet) hace que el desarrollo de dispositivos vaya encaminado a conseguir dispositivos con mayor ancho de banda y velocidad, sustituyendo dispositivos electrónicos por ópticos. Los cristales fotónicos son estructuras artificiales con modulación periódica del índice de refracción. Es habitual distinguir entre cristales fotónicos de una, dos o tres dimensiones según el número de dimensiones de la periodicidad en el interior de su estructura. Sus principales propiedades son: 1) La existencia del conocido como "Photonic Band Gap" (PBG), en el cual la radiación electromagnética queda impedida y que permite la existencia de modos localizados introduciendo puntos o líneas de defectos; 2) El modo de propagación de Bloch sin pérdidas debidas al efecto PBG. Estas propiedades son excepcionales y convierten a los cristales fotónicos en principales candidatos para el futuro diseño de circuitos nanofotónicos, los cuales sustituirán a los electrónicos.
<i>Estudio de la carga de espacio en polímeros amorfos por espectroscopia dieléctrica</i>	Mudarra López, Miguel	17-01-2000	El término carga de espacio describe el estado eléctrico de un material, mal conductor, que mantiene una distribución de cargas eléctricas relativamente inmóviles. El estudio del efecto de la carga de espacio sobre las propiedades de los materiales aislantes está adquiriendo importancia creciente, dada su influencia en los procesos de envejecimiento y ruptura dieléctrica, los cuales suponen una limitación de las prestaciones de aquellos. Para el estudio de la carga de espacio hay que tener en cuenta dos aspectos complementarios. Por un lado, es necesario conocer la distribución espacial de la misma, pues ésta condiciona el valor del campo eléctrico en el interior del material. Por otra parte es necesario determinar los parámetros que rigen los procesos de atrapamiento, transporte y relajación de la carga. En la actualidad se disponen de diversas técnicas para llevar a cabo estos estudios, aunque en general presentan el problema de que, por una parte, requieren acondicionamientos diferentes de las muestras y, por otra, necesitan la disposición de electrodos especiales en algunos casos. Dada la sensibilidad de la carga de espacio a estos factores, resulta difícil correlacionar la información que proporcionan. En nuestro trabajo hemos utilizado tres técnicas que permiten evitar el problema que hemos puesto de manifiesto anteriormente, pues estas técnicas se pueden aplicar sobre muestras que han sido previamente acondicionadas de la misma manera. Estas técnicas son la de las corrientes de despolarización estimulada térmicamente (TSDC), el análisis eléctrico dinámico (DEA) y la técnica del escalón térmico. Las dos primeras son técnicas de espectroscopia dieléctrica mientras que la última permite obtener la distribución de la carga en el material. Los materiales empleados han sido el polimetacrilato de metilo (PMMA) y dos variedades comerciales de polieterimida (PEI) denominadas Ultem 1000 y Ultem 5000.
<i>Novel materials and processes for gate dielectrics on Silicon carbide</i>	Pérez Tomás, Amador Eduardo	26-10-2005	Hay considerable evidencia de la necesidad de una tecnología de semiconductores que supere las limitaciones impuestas por el silicio en un amplio espectro de aplicaciones industriales. Amplia bandgap semiconductores, como el carburo de silicio (SiC), nitruro de galio (GaN) y el diamante, ofrecen la posibilidad de superar tanto la temperatura y la tensión de bloqueo limitaciones de Si. Carburo de silicio es hoy el candidato más atractivo, ofreciendo importantes ventajas potenciales tanto en alta temperatura y los niveles de alta tensión mientras se benefician de la tecnología de materiales manejables. Por otra parte, carburo de silicio es el único que puede ser oxidados térmicamente para formar una alta calidad de óxido nativo (SiO ₂), que permite la fabricación de dispositivos basados en MOS. Sin embargo, muy cerca de la aparición definitiva, la tecnología de carburo de silicio tiene que abordar dos limitaciones fundamentales: el precio de la oblea y la interfaz de SiC/SiO ₂ pobres. La alta densidad de las imperfecciones encontradas en la interfaz de carburo de silicio óxido / representa un obstáculo importante en el desarrollo de dispositivos funcionales SiC. Los principales esfuerzos de esta tesis se han dirigido a la detección y reducción de la interfaz de trampas en el óxido de interfaz con carburo de silicio. Para lograr este importante objetivo, dos maneras diferentes se han contemplado: (1) Las investigaciones han sido llevadas a cabo para mejorar la oxidación térmica o incluso para mejorar la formación de la interfaz con técnicas alternativas como nitruración o depositados óxidos. (2) El aislante clásico hecho con SiO ₂ ha sido sustituido por otros dieléctricos innovadoras.

TÍTULO	AUTOR	FECHA	NOTA
<i>Study of compatibilization methods for High Density Polyethylene and Ground Tyre Rubber</i>	Casas Carné, María del Pilar	25-03-2010	<p>Cobxes, camions, tractors, avions... tots necessiten els neumàtics com a component imprescindible per al seu funcionament. Malauradament, degut al desgast per ús, els neumàtics tenen una vida útil limitada que obliga a renovar-los cada cert temps passant a ser Neumàtics Fora d'Ús (GTR). Paradògicament, els neumàtics són formulats per a suportar condicions extremes d'ús i, entre d'altres matèries primeres contenen cautxú vulcanitzat, una elevada quantitat d'estabilitzants i d'altres additius que fan dels neumàtics un material no biodegradable. Fins al 2006, era possible desmar els GTR en abocadors però aquesta pràctica va ser prohibida per la Comunitat Europea (directiva 1993/31/EC). Aquesta directiva conjuntament amb la creixent consciència mediambiental ha potenciat la investigació per a trobar noves aplicacions per les 3.4milions de tones de GTR que es generen a l'any a Europa. Els GTR són emprats com a font d'energia o en aplicacions civils, però cada vegada més, són emprats en autopistes o per usos decoratius després de patir un procés de separació i trituració (GTR triturat). Les propietats físico-químiques dels GTR en fan un material molt interessant per la comunitat científica internacional que es centra en buscar noves vies de reciclatge mitjançant aplicacions d'alt valor afegit.</p> <p>Una opció per reciclar grans volums de GTR és utilitzar-los granulats com a càrrega en matrius termoplàstiques, encara que aquesta és una tasca difícil degut a la baixa compatibilitat entre aquests dos materials. Les seves característiques superficials són les responsables d'aquesta baixa compatibilitat. Cal afegir també que el tamany de les partícules de GTR obtingudes a partir de processos industrials és entre 400 and 600µm, sent aquest un tamany massa gran per poder ser fàcilment embolcallades per qualsevol matriu. D'altra banda, el cautxú dels neumàtics és troba altament vulcanitzat i, per tant, aquest reaccionarà químicament amb dificultats amb d'altres materials. Totes aquestes propietats fan dels GTR un material difícil de treballar-hi.</p> <p>La present tesis estudia diferents mètodes de compatibilització d'un Polietilè D'alta Densitat (PEAD) de grau d'injecció i GTR triturat obtingut a partir de processos estàndards de molturació. La resina de PEAD va ser escollit com a matriu degut al seu ampli rang d'aplicacions d'injecció. L'objectiu principal és explorar diferents mètodes de compatibilització d'aquests dos materials per obtenir òptimes propietats mecàniques, tèrmiques i morfològiques en aplicacions d'injecció. Els composites són optimitzats per a que continguin la màxima quantitat de GTR, una adequada transformació i el mínim cost.</p> <p>Després d'un estudi preliminar de composites basats en GTR i PEAD s'han estudiat tres mètodes diferents per millorar l'adhesió entre aquests dos materials. El primer mètode consisteix en oxidar la superfície de les partícules de GTR granulat amb tractament basats en àcids, amb l'objectiu de proporcionar rugositat per a un anclatge mecànic. En el segon mètode s'han emprat additius humectants i ceres, ja que aquestes substàncies redueixen la tensió interfacial entre les partícules de GTR i la matriu de PEAD. En l'últim mètode, es va estudiar la influència de l'Etilè Propilè Diè Monòmer (EPDM). Amb aquest mètode, les partícules de GTR són embolcallades per l'EPDM, aquest efecte pot ser millorat amb l'ús de peròxids. Les propietats dels "composites" són bastant diferents en funció del mètode emprat.</p> <p>Després d'una comparació dels "composites" obtinguts pels tres mètodes, s'ha trobat que el que conté 30% d'EPDM i dos peròxids, corresponent a la formulació: 30% GTR + 40% PEAD + 30% EPDM + 0.5% Trigonox 311 + 0.1% Peròxid de Dicumil compleix els objectius fixats en la tesis: bona adhesió entre les partícules de GTR i el PEAD on l'elevat valor d'elongació n'és una conseqüència directa, la seva obtenció mitjançant un procés de compatibilització de cost reduït, un nou material amb una elevada quantitat de GTR (30%), la seva facilitat de transformació,, i el més important, una nova via de reciclatge dels GTR per a una aplicació d'alt valor afegit.</p>

TESIS DOCTORALES OAISTER

TÍTULO	AUTOR	FECHA	NOTA
<i>Absorción de aceite de descontaminación - Hacia el desarrollo sostenible de fin de gestión de neumáticos.</i>	Aronu, Ugochukwu Edwin	22-08-2007	La investigación consistió en dos partes. En primer lugar, las revisiones teóricas que implicó una amplia revisión de la práctica y los métodos de descontaminación de aceite de hacerlo. Revisión de llantas de caucho granulado propiedades y consultas con expertos y organismos que participan en operaciones de descontaminación de aceite en Suecia, donde sobre todo los métodos físicos, como el uso de absorbentes en la tierra y los auges en el agua. El segundo componente de la investigación es una parte experimental que incluía pruebas de laboratorio de las propiedades de absorción de caucho de los neumáticos granulado en el University College de Boras (HB) en la que los gránulos de tamaños de 0,5, 1,0 y 2,0 mm fueron probados en diferentes muestras de aceite, gasolina, diesel y aceites de motor. Pruebas sobre propiedades medioambientales se llevaron a cabo también en el Instituto de Investigación Técnica de Suecia (SP), donde se probaron de metal y el contenido orgánico de los gránulos y sus lixiviados.
<i>El uso industrial del caucho de neumáticos reciclados</i>	Campos, Paulo da Silva	18-04-2007	En este trabajo, la legislación que implementa el SGPU portuguesa es analizada considerando la viabilidad de ITS, Opportunity, los límites y la incoherencia. La solución que se adopte en Portugal En comparación con otras opciones de los países. En este trabajo se evaluó también el uso de técnicas industriales de bajo coste y los procedimientos que podrían permitir fácil es el consumo de grandes cantidades de reciclaje de neumáticos de caucho y resultantes del Comité Económico y categórica representaciones. Soluciones ambientales para la valorización eficiente de estos reciclados.
<i>Adoquines de Hormigón utilizando neumáticos de desecho como alternativas de materiales; pavimento de hormigón eliminar los residuos mezclados con material alternativo</i>	Fioriti, Cesar Fabiano	01-06-2007	Este trabajo fue desarrollado con el objetivo de estudiar algunas de las propiedades del pavimento de hormigón, con parciales sustitución de la suma es eliminar los residuos. Para la producción de adoquines de las bandas de cemento Pórtland. Fue considerado, el consumo en 292,84 kg / m ³ , 323,06 kg / m ³ y 347,00 kg / m ³ , y los niveles de residuos Incorporación en el 8%, 10%, 12%, 15% y 20% en volumen. Estudió las propiedades fueron: resistencia a la compresión, absorción de agua, resistencia al impacto, resistencia a la abrasión profunda a la humedad y la expansión.
<i>Producción y caracterización de mezclas PAC 20 modificadas con poliestireno residuos de neumáticos reciclados</i>	Fausto Rodrigues Junior	26-05-2006	Esta investigación describe la realización y la caracterización de las mezclas con asphaltmatrix (CAP20) modificados con polvo de reciclado del poliestireno (PS) y también rubberresidues de los neumáticos desgastados (BPM).
<i>Estudio de la viabilidad de la incorporación de neumáticos de caucho en el asfalto picado para la impermeabilización en la industria de la construcción.; Incorporación de caucho de neumáticos de fuera de uso en los asfaltos para techos.</i>	Monea, Rosa María Jazra	30-03-2006	Este trabajo presenta una comparación de las propiedades entre un PAC-20 y el mismo asfalto de la PAC modificada mediante diferentes tipos de gomas, como una forma de evaluar una alternativa para minimizar los problemas ambientales relacionados con a la eliminación de neumáticos usados. Las mezclas con 4, 8 y 12% en peso de SBS y dos diferentes tamaños de partícula de raspado neumáticos estaban preparados. Los comportamientos de estas mezclas fueron evaluadas por la penetración, punto de reblandecimiento, fase separación, resistencia a la tracción, el alargamiento, la flexibilidad, la deformación permanente y las pruebas de recuperación elástica.

TESIS DOCTORALES PUBLICADAS RELACIONADAS.

A continuación, se citan los títulos de las tesis doctorales realizadas relacionadas con la temática de la Tesis doctoral:

1. Caracterització a escala nanomètrica de la degradació I. Ruptura dielèctrica del SiO₂ en dispositius MOS mitjançant CAFM
2. Caracterització elèctrica de dielèctrics de porta de dispositius MOS amb CAFM: SiO₂ i dielèctrics d'alta permitivitat
3. Contribución a la caracterización dieléctrica y magnética del tejido biológico mediante métodos basados en inducción magnética
4. Desing and Analysis of Metallo-Dielectric Photonic Crystals
5. Estudio de la carga de espacio en polímeros amorfos por espectroscopia dieléctrica
6. Novel materials and processes for gate dielectrics on Silicon carbide
7. Study of compatibilization methods for High Density Polyethylene and Ground Tyre Rubber
8. Absorción de aceite de descontaminación. Hacia el desarrollo sostenible de fin de gestión de neumáticos
9. El uso industrial del caucho de neumáticos reciclados
10. Adoquines de Hormigón utilizando neumáticos de desecho como alternativas de materiales; pavimento de hormigón eliminar los residuos mezclados con material alternativo
11. Producción y caracterización de mezclas PAC 20 modificadas con poliestireno residuos de neumáticos reciclados
12. Estudio de la viabilidad de la incorporación de neumáticos de caucho en el asfalto picado para la impermeabilización en la industria de la construcción.; Incorporación de caucho de neumáticos de fuera de uso en los asfaltos para techos.
13. Caracterización modal de sistemas guidores inhomogéneos: análisis de superficies selectoras de frecuencia dieléctricas.

ANEXO XI. ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS DERIVADAS DE LA INVESTIGACIÓN

Autores (p.o. de firma): R. Mujal-Rosas, J. Òrrit- Prat, M. Marín-Genescà, Ahmed Rahhali, X. Colom-Fajula	
Título: Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR).	
ISSN: 0001-9704	Depósito Legal: Copyright 2010 Asocia. Químicos Instituto Químico de Sarrià
Revista (Título, Volumen, página inicial-final): Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory	
Año: 2010	Clave (A: Artículo, R: review): Revista: Volumen 67, Nú. 545. Marzo-Abril-10, Págs: 7-13

Índice de Impacto: 0.190 (JCR 2009)	Cuartil y Área: 4º Cuartil (129/138). Chemistry, Multidisciplinary	Número de Citas: 0
---	--	---------------------------

Autores (p.o. de firma): J. Òrrit-Prat, R. Mujal-Rosas, A. Rahhali, M. Marín-Genescà, X. Colom-Fajula, J. Belana-Punseti	
Título: Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber (GTR).	
ISSN: 0021-9983	Depósito Legal: Copyright 2010. SAGE PUBLICATIONS LTD
DOI: 10.1177/0021998310380289	
Revista (Título, Volumen, página inicial-final): Journal of Polymer Composites	
Año: 2010	Clave (A: Artículo, R: review): Revista: Volumen -, Número -. Octubre 2010, Págs: -

Índice de Impacto: 1.194 (JCR 2009)	Cuartil y Área: 2º Cuartil (6/22). Materials Science, Composites	Número de Citas: 0
---	--	---------------------------

Autores (p.o. de firma): J. Òrrit-Prat, R. Mujal-Rosas, A. Rahhali, M. Marín-Genescà, X. Colom-Fajula, J. Belana-Punseti	
TÍTULO: Study on dielectric, thermal and mechanical properties of the EVA reinforced with ground tires rubber.	
ISSN: 0731-6844	Depósito Legal: Copyright 2011. SAGE PUBLICATIONS LTD
DOI:	
Revista (Título, Volumen, página inicial-final): Journal of Reinforced Plastics and Composites	
Año: 2011	Clave (A: Artículo, R: review): Revista: Aceptado, pendiente de publicación

Índice de Impacto: 0.763 (JCR 2009)	Cuartil y Área: 3º Cuartil (11/22). Materials Science, Composites	Número de Citas: 0
---	---	---------------------------