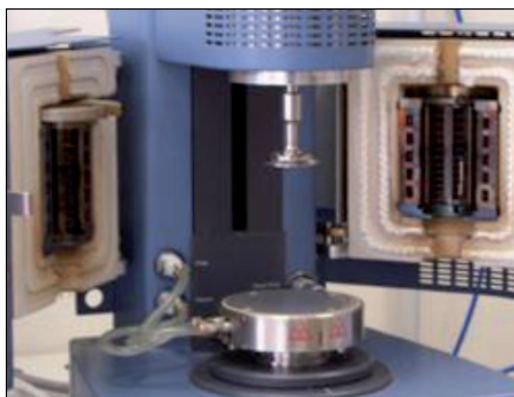


# Aplicaciones dieléctricas del poliestireno (PS) cargado con neumáticos fuera de uso (GTR)



Ramón Mujal-Rosas\*  
Marc Marín-Genesca\*  
Xavier Ramis-Joan\*\*

Dr. Ingeniero Industrial  
Dr. Ingeniero Industrial  
Dr. Ingeniero Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA (UPC). \* Dpto. de Ingeniería Eléctrica y  
\*\* Dpto. de Ciencia de Materiales.  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial y Aeronáutica de Terrassa (ETSEIAT).  
C/Colom, 1 - 08222. Tfno: +34 937 398035. mujal@ee.upc.edu

Recibido: 16/11/2012 • Aceptado: 02/10/2013

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/5580>

## ELECTRICAL APPLICATION OF POLYSTYRENE (PS) REINFORCED WITH OLD TIRES RUBBER (GTR)

### ABSTRACT

- Mass production of tires and their subsequent storage after use is a serious environmental problem that is tried to be solved in various ways. One of these is the mixture of these old used tires (GTR) with various thermoplastic and thermostable polymers. The present work aims to obtain materials suitable for the electric industry from the mixture of Polystyrene (PS) with old used tires (GTR), starting from the requirement of minimum recycling costs, i.e. by using vulcanised GTR without any prior treatment, but acting on the particles sizes with a simple and inexpensive screening. In order to do so, dielectric, mechanical, thermal and microstructure analyses were performed for a large number of compounds, which were obtained using three GTR particle sizes  $p < 200\mu\text{m}$ ,  $200 < p < 500\mu\text{m}$  and  $p > 500\mu\text{m}$ , and seven concentrations of GTR in the compound (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% and 70%). All these data have allowed an accurate characterization of the properties of the new compounds and, according to these results, possible electrical applications have been explored.
- **Keywords:** polystyrene (PS); old used tires (GTR); composite PS+GTR; dielectric properties; mechanical properties; thermal properties; electrical applications.

### RESUMEN

La masiva producción de neumáticos, así como su posterior almacenamiento después de su utilización, constituye un grave problema medioambiental al que se pretende dar salida con diversas soluciones. Una de ellas pasa por mezclar estos neumáticos reutilizados (*Ground Tire Rubber GTR*) con diversos polímeros termoplásticos y termoestables, siendo esta opción la analizada en el presente trabajo.

El objetivo es obtener materiales aislantes adecuados para la industria eléctrica a partir de la mezcla del poliestireno (PS) con neumáticos fuera de uso.

Como exigencia principal se ha partido de unos costos mínimos de reciclado, es decir, mediante el uso del GTR sin desvulcanizar y sin ningún pretratamiento previo con ácidos, pero en cambio actuando sobre la concentración y tamaños de partículas del GTR, la cual se ha realiza-

da mediante una forma sencilla y económica como es el tamizado. Con este fin se han realizado análisis dieléctricos, mecánicos, térmicos y de la microestructura con un gran número de compuestos, que se han obtenido utilizando los tres tamaños de partículas del GTR ( $p < 200\mu\text{m}$ ,  $200 < p < 500\mu\text{m}$  y  $p > 500\mu\text{m}$ ), y las siete concentraciones con las que se han formado los compuestos (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR). Todos estos datos han permitido una caracterización precisa de las propiedades de los nuevos compuestos y, de acuerdo con estos resultados y las Normativas vigentes, se han obtenido las posibles aplicaciones eléctricas de los compuestos.

**Palabras clave:** poliestireno (PS); neumáticos fuera de uso (GTR); compuesto PS+GTR; propiedades dieléctricas; propiedades mecánicas; propiedades térmicas; aplicaciones eléctricas.

## 1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de viejos neumáticos fuera de uso (GTR) [1], ha llevado a la búsqueda de soluciones para su recuperación y reutilización. Muchos materiales plásticos incluyen elastómeros para mejorar su dureza. En general, actúa un polímero termoplástico o termoestable como matriz y el elastómero GTR como fase dispersa. Como en otras mezclas de polímeros [2], la compatibilidad interfacial entre los componentes es importante para lograr las propiedades deseadas. En el caso del reciclado de elastómeros, cuando se mezclan con polímeros termoplásticos tales como el poliestireno (PS), la compatibilidad esperada es baja. Para compensar la excesiva fragilidad de algunos materiales termoestables, como por ejemplo las resinas epoxi, es habitual adicionar elastómeros líquidos (tipo copolímeros de butadieno y acrilonitrilo), en la resina no curada controlando después las reacciones de polimerización para inducir separación de fases. La fase rica en elastómero puede absorber la energía cuando se somete la muestra a una sollicitación mecánica, aumentando la tenacidad del material.

Una forma de aumentar la compatibilidad entre los componentes pasa por la reducción del grado de reticulado del GTR mediante la técnica del desvulcanizado a pesar de que encarezca el costo de producción [3]. Para mejorar el comportamiento dieléctrico es necesario dispersar, dentro de la matriz polimérica, materiales con alta capacidad dieléctrica, como son el titanato de bario o el titanato zirconiato de plomo.

Sin duda el negro de humo es el aditivo más común y fácil de manipular, Markov et al., 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 y León C., han estudiado el comportamiento dieléctrico entre diferentes termoplásticos y el 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. y Ishida et al. 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, se obtiene un semiconductor de PVC plastificado con propiedades mecánicas.

Otra forma de aumentar la adherencia interfacial consiste en aplicar al GTR pretratamientos con ácidos [4], para crear microporos en la superficie del elastómero facilitando la unión entre fases. Este último método muestra una débil influencia en la mejora de las propiedades del compuesto, aparte de encarecer el compuesto. Cambios más significativos en las propiedades del compuesto se observan cuando se modifica tanto la concentración como el tamaño de las partículas del refuerzo, siendo esta la alternativa analizada en el presente artículo.

Puesto que el GTR inicialmente adquirido contenía partículas de diferentes tamaños, fue necesario realizar una previa clasificación en los tres tamaños de partícula deseados ( $p < 200 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m} < p < 500 \mu\text{m}$ , y  $p > 500 \mu\text{m}$ ). Esta clasificación se realizó a través de una técnica sencilla y económica con el fin de no aumentar el coste final del compuesto, el cribado, técnica que sin embargo, presenta el inconveniente de no utilizar toda la cantidad inicial del GTR adquirido [5].

El presente trabajo tiene pues como objetivo analizar el comportamiento del poliestireno mezclado con los neumáticos reutilizados, creando compuestos en función de los tres tamaños de partículas en los que se ha dividido el GTR y las siete concentraciones seleccionadas (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70 % en GTR). Los análisis realizados son varios, quizás el más extenso sea el dieléctrico, para el cual se han tomado una amplia gama de temperaturas (de 30 °C a 120 °C) y frecuencias (de  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz a  $3 \cdot 10^6$  Hz), lo que ha permitido obtener resultados en condiciones muy diversas, analizándose la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas, las relajaciones, el módulo eléctrico, el diagrama de Argand, etc. Mediante el análisis mecánico de Tensión-Deformación, se han obtenido magnitudes mecánicas como el módulo de Young, la deformación a la tracción, la tenacidad o el alargamiento a la rotura. Finalmente, entalpías y temperaturas de fusión se han determinado por medio del análisis calorimétrico, lo que ha permitido apreciar los cambios en la estructura cristalina de la matriz.

A partir de los resultados obtenidos, y bajo los requisitos establecidos por las Normas Oficiales (UNE, ANSI/IEEE, IEC, etc.) se han determinado los porcentajes de GTR adecuados para posibles aplicaciones eléctricas, evidenciándose que, mientras que la cantidad de GTR añadida a la matriz tiene poco efecto sobre las propiedades térmicas, la mayoría de las propiedades dieléctricas y mecánicas, especialmente el alargamiento a la rotura, tenacidad y conductividad, se ven afectadas por la adición del refuerzo. Las aplicaciones a las que van destinados estos nuevos compuestos son mayoritariamente dieléctricas, entre los que podemos encontrar, los aisladores para cercas eléctricas, los tubos y bandejas eléctricas, las juntas universales para cables de alimentación, los separadores para líneas de conducción eléctrica, el relleno para aplicaciones eléctricas, o el calzado de uso industrial con características aislantes eléctricas. En el campo de la construcción se han realizado muestras para cubiertas bajo teja (tipo ondoline), como aislador acústico, y en otros materiales de construcción trabajando a compresión. Finalmente, estos materiales muestran buenos comportamientos como aislantes térmicos.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. MATERIALES

El poliestireno (estireno-butadieno-estireno), material sólido, transparente, duro y frágil, ha sido proporcionada por

la empresa *Ultrapolymers Compañía* (BASF España) con el nombre comercial de *Polystyrol 486 M*. Su temperatura de fusión es de 180°C, su índice de fusión es de 1,45 g/min y su densidad de 1050 kg/m<sup>3</sup>. Es un termoplástico amorfo, altamente resistente al impacto y utilizado en la industria de la automoción y otras aplicaciones industriales. Los neumáticos reutilizados, con tamaños de partícula menores de 700µm, fueron proporcionados por *Alfredo Mesalles* (España). Se ha verificado mediante análisis del TGA que el contenido de negro de carbono era de aproximadamente un 35%. El GTR original se separó por tamizado en tres categorías de partículas:  $p < 200\mu\text{m}$ ,  $200 < p < 500\mu\text{m}$ , y  $p > 500\mu\text{m}$ .

## 2.2. PREPARACIÓN DEL COMPUESTO

El polvo de los neumáticos reciclados fue secado en un horno a 100°C durante 24h. Seis muestras del compuesto PS/GTR, variando la composición (5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR), fueron preparadas para cada uno de los tres tamaños de partícula. El proceso de mezcla se realizó con una máquina Brabender, EHT tipo PL, a 180-185 °C para evitar la degradación del polímero, y con un tiempo de mezcla de 4 min. Muestras del compuesto PS/GTR laminado (170 x 170 x 2 mm<sup>3</sup>) se obtuvieron mediante el uso de placas en una prensa caliente Modelo Collin. P 200E (Dr. Collin GmbH, Alemania), a 100 kN y 195°C durante 10 min. La etapa de enfriamiento se realizó con un circuito cerrado de agua, que se llevó a cabo en la misma prensa y a la misma presión durante 5 min. Las muestras para los análisis se han configurado apropiadamente de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98 Estándar, para la prueba de Tensión-Deformación. Algunas muestras del PS puro también se prepararon con los mismos requisitos con el fin de obtener resultados comparables.

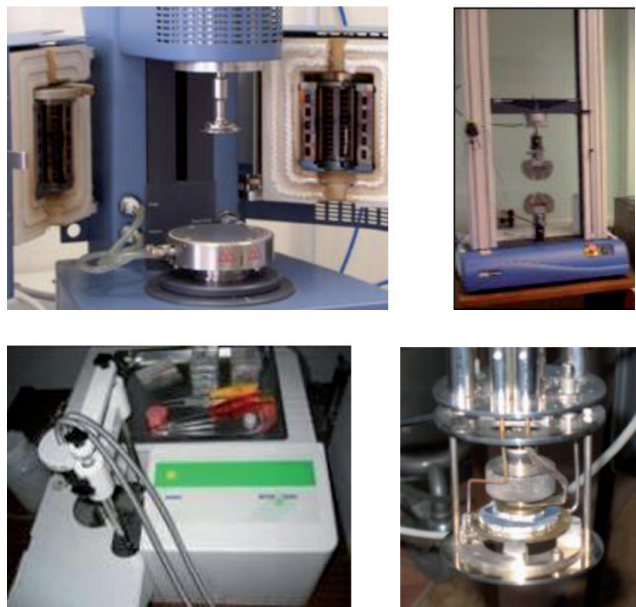


Figura 1: a) Mezcladora Brabender, b) Ensayo Tensión-Tracción, c) Ensayo Calorimétrico, d) Ensayo Dieléctrico.

## 2.3. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

El SEM ha sido utilizado para analizar la superficie de fractura de las muestras rotas en los ensayos Deformación-Tracción. Mediante la observación del entorno de las partículas de refuerzo, es posible analizar los efectos de este material de relleno en la matriz. Algunas imágenes de las muestras fueron analizadas en función del compuesto y la concentración en GTR. El microscopio utilizado fue un JEOL 5610, y previamente las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro, para aumentar su conductividad.

## 2.4 ANÁLISIS CALORIMÉTRICO

El ensayo calorimétrico se llevó a cabo mediante el uso de un calorímetro Mettler DSC-821E con un brazo robótico tipo TSO801RO. Las muestras, con una masa de aproximadamente 10 mg, se colocaron en recipientes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno. Experimentos no isotérmicos con temperaturas de entre -50 °C y 250 °C, y flujos calorimétricos de 10 °C·min<sup>-1</sup>, se utilizaron como herramientas para detectar posibles cambios en la microestructura de la matriz del PS cuando se añade un segundo componente como refuerzo, tal como el GTR. Cambios en la composición del material pueden ser analizados mediante la medición de las temperaturas de transición vítrea. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron, utilizando el software STAR<sup>®</sup> Thermal Analysis, mediante el método de Richardson con un error de aproximadamente  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## 2.5. ANÁLISIS MECÁNICO

Las pruebas de tensión-deformación fueron realizadas utilizando una Máquina Universal Instron 3366 a 10 kN (Instron, Reino Unido), siguiendo las especificaciones de la norma ASTM-D-638-84 Tipo-V Estándar. La velocidad del ensayo fue de 20 mm/min. La temperatura uniforme de la prueba fue de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , y la humedad relativa fue de  $50 \pm 5\%$ . El estudio de las propiedades mecánicas, de acuerdo con el contenido en GTR de las muestras y el tamaño de las partículas de refuerzo, incluyeron el Módulo de Young, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y la tenacidad o energía a la rotura. Estos datos fueron calculados utilizando el software Bluehill, versión II. Cinco muestras por ensayo se utilizaron para cada compuesto y tamaño de partícula. Por último, la media y la desviación estándar se calcularon para cada magnitud, ignorando aquellos valores que resultaron ser defectuosos.

## 2.6. ANÁLISIS ELÉCTRICO-DINÁMICO

El análisis dieléctrico se llevó a cabo con partículas de tamaño inferior a 200µm, debido a su mejor comportamiento en los ensayos previos térmicos y mecánicos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas se midieron por medio del DEA (Análisis Eléctrico Dinámico) con un equipo BDS40, que incorpora un sensor Novocontrol Novotherm de temperatura, utilizándose moldes de compresión de 2 cm de diámetro. Las mediciones se realizaron en una gama de frecuencias de

entre  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz y  $3 \cdot 10^6$  Hz, a temperaturas de entre 30 °C y 120 °C, y con una velocidad de 3 °C/min, mediante el uso de un sensor de placa paralelas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas del PS/GTR del ensayo Deformación-Tracción son mostradas en la Figura 2. De cada compuesto, se han escogido cuatro concentraciones representativas (10%, 20%, 40% y 70% en GTR), combinándose con los tres tamaños de partícula analizados ( $p < 200 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m} < p < 500 \mu\text{m}$ , y  $p > 500 \mu\text{m}$ ).

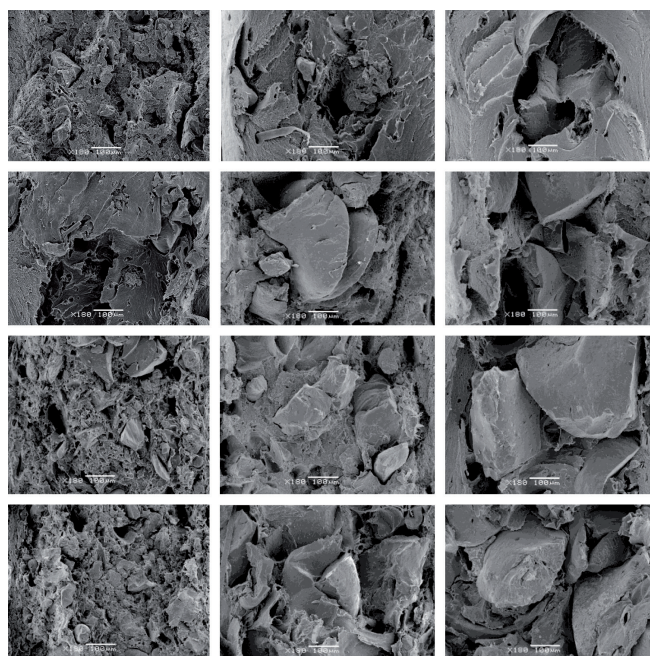


Figura 2: Micrografías SEM de los compuestos PS/GTR, para algunas concentraciones de GTR y tamaños de partícula

Las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de degradación al realizarse la mezcla, observándose claramente estas partículas dispersas en el medio homogéneo de la matriz polimérica del PS, la cual sí alcanza la temperatura de fusión. 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, las partículas de pequeño tamaño disponen de superficies específicas mayores, lo que aumenta sus posibilidades de una buena compatibilidad e interacción 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 posibilitar la formación de aglomerados 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.

En cuanto a la concentración, con concentraciones bajas del 10% en GTR (Figuras 2.a), las partículas de refuerzo están integradas y recubiertas por la matriz. La topología en la región amorfa de las matrices muestra una buena adhesión interfacial. Se intuyen pequeñas áreas limpiamente cortadas lo cual indica que las partículas han roto antes de desprenderse en el ensayo de tracción. Asimismo, se observa la formación de superestructuras con morfologías homogéneas. En el contorno de la partícula aparecen pocos huecos, y fragmentos del polímero se dispersan sobre la superficie de la partícula adhiriéndose a ella.

Por el contrario, para concentraciones elevadas del 70% en GTR (Figuras 2.d), la estructura morfológica de los materiales se ve afectada, produciéndose un aumento de las fallas y grietas en la matriz que empeora su adhesión interfacial. La adhesión varía significativamente con la adición de refuerzo (GTR), no siendo suficiente en este caso, el porcentaje del polímero para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en el contorno de las partículas grietas y poros de considerable tamaño. Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción observándose huecos por la desaparición del GTR en el ensayo de tracción, lo que demuestra que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones en GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño.

Para concentraciones intermedias en GTR en la matriz (Figuras 2.b y 2.c), aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes. Así, con concentraciones de hasta el 20% en GTR (Figuras 2.b) todavía es aceptable la cohesión interfacial y así lo demuestran las propiedades mecánicas y calorimétricas de los compuestos, mientras que con porcentajes del 40% en GTR (Figuras 2.c) las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas.

#### 3.2. PROPIEDADES CALORIMÉTRICAS

La calorimetría aplicada a materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del PS cuando se añade un segundo componente (GTR) como refuerzo. Estos cambios pueden ser analizados en la Tabla I y en la Figura 3, mediante la medición de las temperaturas de transición vítrea, para las partículas con un tamaño inferior a 200 micras.

La incorporación del GTR en la matriz del PS no modifica las propiedades térmicas de la mezcla. Dado que el PS es un material amorfo, sólo dispone de una transición vítrea.

| Formulación (% PS) | 100  | 95   | 90   | 80   | 60   | 50   | 30   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temperatura (°C)   | 97.7 | 97.3 | 97.1 | 98.0 | 98.1 | 97.6 | 98.2 |

Tabla I: Parámetros calorimétricos de las mezclas de PS/GTR para tamaños de partícula <200 micras ( $T_g$ : temperatura de transición vítrea)

En particular, a través del análisis llevado a cabo mediante el calorímetro de barrido diferencial (DSC), su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se ha establecido en 97,7 °C. Además, los cambios de la temperatura de transición vítrea se han comprobado para diferentes concentraciones PS/GTR [6]

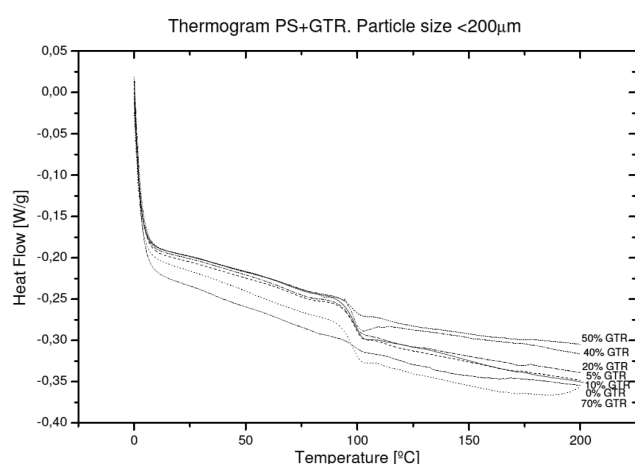


Figura 3: Transición vítrea de las mezclas de PS/GTR para tamaños de partícula <200 micras.

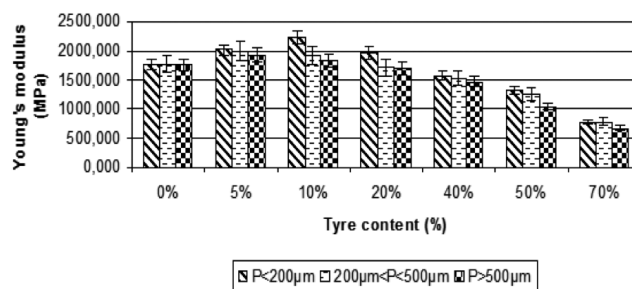
En principio, los compuestos se comportan de manera similar a otros polímeros termoplásticos analizados [7]. Más allá de los datos y gráficos, la  $T_g$  puede influir en las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales a altas temperaturas, pero como en este trabajo se miden las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, estos valores se encuentran lejos de la zona de transición vítrea. La Tabla I muestra cómo la temperatura de transición vítrea tiende a disminuir ligeramente para concentraciones de hasta el 40% en GTR (98,1 °C), cuando se aumenta la cantidad de refuerzo. A partir de esta temperatura es posible ver pequeñas oscilaciones al aumentar el contenido en GTR ( $T_g$ =97,6 °C para un 50% en GTR, y  $T_g$ =98,2 °C para un 70% en GTR). En cuanto a los resultados, puede observarse que la adición de partículas de refuerzo, ni el tamaño de la misma, no modifica significativamente los procesos térmicos de la matriz del polímero del PS en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por tanto, los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido en GTR no deben atribuirse a cambios en la estructura de la matriz del PS, sino más bien a cambios experimentados en las partículas del GTR y en su interfase partícula-matriz.

### 3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

La Figura 4 muestra los resultados de las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Tensión-Deformación. Estas propiedades se analizaron para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del GTR en la matriz del PS [8] [9]

Figura 4-a, muestra el *módulo de Young* de los materiales compuestos, en los que la adición de elastómeros como el GTR provoca una disminución de la capacidad de deformación, ductilidad y plasticidad de la matriz del PS [10]. Se observa cómo el tamaño de las partículas tiene poco efecto sobre los valores de la rigidez (1765 MPa para el PS puro), siendo las diferencias siempre inferiores al 5% (2014 MPa y 1922 MPa para un 5% en GTR y tamaños extremos de partículas). Para concentraciones del 10% en GTR, la rigidez aumenta ligeramente con partículas de pequeño tamaño (2235 MPa) debido a la mejor cohesión y conformación del material como se ha puesto de manifiesto en el SEM, manteniéndose con valores similares para los otros tamaños de partícula (1836 MPa para tamaños de partículas intermedios y 1826 MPa para tamaños de partículas grandes). Para concentraciones del 20% en GTR, el módulo de Young comienza a disminuir, y sus valores son semejantes a los del PS puro (1720 MPa) para los tamaños de partículas intermedios y grandes, y un poco más elevados para los tamaños de partícula <200µm. A partir de esta concentración, el *módulo de Young* disminuye significativamente con valores de 1581 MPa, 1327 MPa y 784 MPa para tamaños de par-

#### YOUNG'S MODULUS



#### TENSILE STRENGTH

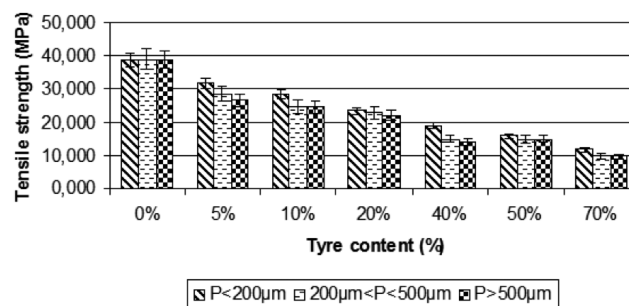


Figura 4: a) Módulo de Young (MPa) y b) Resistencia a la tracción (MPa) para diferentes concentraciones y tamaños de partículas del compuesto PS/GTR

tícula  $<200\mu\text{m}$  y concentraciones del 40%, 50% y 70% en GTR respectivamente, mientras que las diferencias entre los tamaños de partícula extremos siguen siendo pequeños (7% para una concentración del 40% en GTR, y 12% para una concentración del 70% en GTR). Estas diferencias tan débiles obtenidas en función del tamaño de las partículas podrían ser debidas al hecho de que el PS dispone de una estructura interna que deja espacios abiertos, los cuales podrían ser ocupados por partículas de mayor tamaño. Este hecho contrarrestaría la peor adherencia que presentan otros polímeros al aumentar el tamaño de las partículas lo que provoca unas mayores posibilidades de grietas y mala adherencia.

La Figura 4-b muestra la tensión a la tracción, la cual, sigue un comportamiento diferente al Módulo de Young, disminuyendo su valor desde el principio, y mostrando algunas variaciones dependiendo del tamaño de las partículas de GTR. Así, para tamaños de partícula inferiores a  $200\mu\text{m}$ , el PS puro, el PS/GTR-5% y el PS/GTR-10% muestran valores de 38,9 MPa, 31,7 MPa y 28,5 MPa respectivamente, lo que significa una disminución del 18,5% y 27% respectivamente. Esto demuestra una mala compatibilidad entre los componentes, cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo. Si no cambiamos el tamaño de las partículas, la resistencia a la tracción disminuye en un 40% (23,4 MPa) para concentraciones del 20% en GTR, mientras que disminuye en un 51% (19 MPa) para concentraciones de un 40%. Esta tendencia se mantiene para concentraciones más elevadas en GTR (16 MPa para un 50% en GTR y 11,8 MPa, para un 70% en GTR).

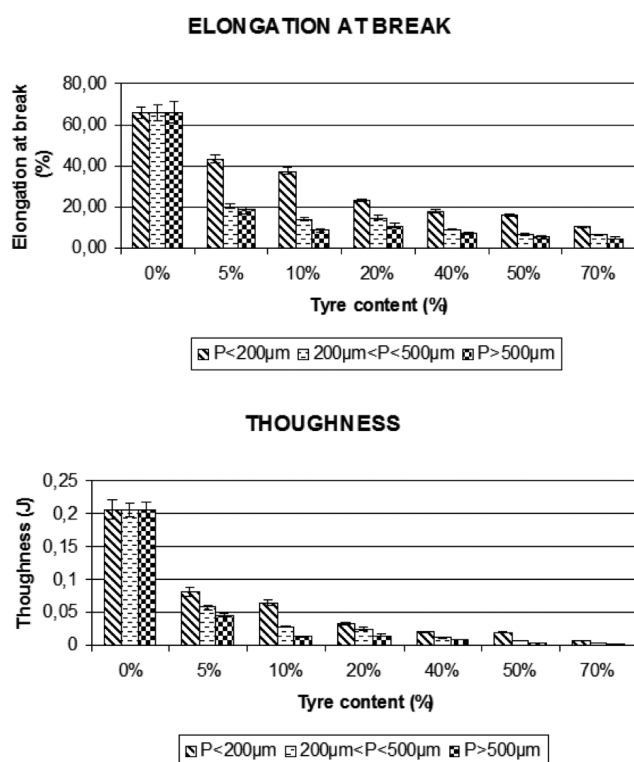


Figura 5: a) Elongación a la rotura (%), y b) Energía a la rotura (J), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula de los compuestos PS/GTR

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos provoca una disminución en la elongación a la rotura (Fig. 5-a) y en la tenacidad (Fig. 5-b). El tamaño de partícula es importante en este caso, y las diferencias son superiores al 80% entre tamaños extremos. Las partículas de tamaño  $p < 200\mu\text{m}$ , siguen comportándose mejor, con un alargamiento a la rotura del 66%, 43% y 37,6% para PS puro, PS/GTR-5% y PS/GTR-10% respectivamente, siendo la energía de rotura de 0,21 J, 0,08 J y 0,064 J para los mismos porcentajes y tamaño de partícula. A partir de estos porcentajes en GTR, la tenacidad y el alargamiento a la rotura [11] muestran valores mucho más bajos que los de la matriz del PS puro. Así para concentraciones del 20% en GTR o superiores, la elongación a la rotura muestra valores 3 veces inferiores al PS puro, mientras que para la energía a la rotura estos valores son 4,5 veces inferiores. La disminución del alargamiento a la rotura está relacionada con la imperfecta adhesión interfacial entre los componentes [12] La pobre adhesión entre las fases es un resultado de importancia a tener en consideración. La reducción de la capacidad de deformación del elastómero influye en la disminución de la elongación y, consecuentemente, en la disminución de la tenacidad.

### 3.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

El análisis dieléctrico se ha realizado solo con partículas de tamaño inferiores a  $200\mu\text{m}$ , al presentar éstas los mejores resultados en los análisis previos calorimétricos y mecánicos.

#### 3.4.1. Conductividad

La Figura 6.a muestra los resultados de la parte real de la conductividad para diferentes compuestos PS/GTR, en función de la frecuencia y a una temperatura de 30 °C. Las mediciones en las muestras del PS puro incorporan una importante dispersión debido a la baja conductividad de este material, por lo que no han sido incluidas en los gráficos. A partir de los gráficos, puede observarse como los valores de conductividad aumentan con la concentración de GTR y la frecuencia [13] [14] Asimismo se observa, que para bajas frecuencias las diferencias entre conductividades en función de la concentración de GTR son inferiores a los cuatro órdenes de magnitud ( $2 \cdot 10^{-16}$  S/cm para el PS/GTR-5% y  $4 \cdot 10^{-13}$  S/cm para el PS/GTR-70%, a la frecuencia de 0,01 Hz), mientras que para altas frecuencias, estas diferencias disminuyen por debajo de los dos órdenes de magnitud ( $3 \cdot 10^{-8}$  S/cm para el PS/GTR-5% y  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm para el PS/GTR-70%, a una frecuencia de  $1 \cdot 10^7$  Hz). El aumento de la conductividad en función de la concentración de GTR puede atribuirse principalmente a la presencia de negro de carbono en los neumáticos reutilizados [15] [16] [17].

Si la temperatura se incrementa hasta 120 °C (Figura 6.b), el comportamiento de los compuestos difiere en función de su contenido en GTR. Así, para materiales con concentraciones elevadas en GTR, dos áreas aparecen nítidamente para el rango de frecuencias analizado. En la región

de bajas frecuencias, la conductividad tiende a una asíntota horizontal. Sin embargo a altas frecuencias, una dependencia lineal se observa en una escala logarítmica. Este comportamiento esta de acuerdo con una conductividad del tipo dispersiva sublineal siendo más expresiva esta tendencia para altas frecuencias, lo que es habitual en materiales con un alto grado de desorden. Para el régimen de bajas frecuencias, la conductividad se rige por la contribución de la conductividad en corriente continua (DC), la cual es independiente de la frecuencia, pero muy dependiente de la temperatura y la concentración en GTR. Este comportamiento también se ha encontrado en otros compuestos analizados [5] [18]

Para bajas concentraciones en GTR (por debajo de 40%), el comportamiento a altas frecuencias es similar al caso anterior pero, a bajas frecuencias, se observa una desviación respecto al comportamiento que tenía la conductividad en DC. Esta desviación puede ser debida a la polarización del electrodo.

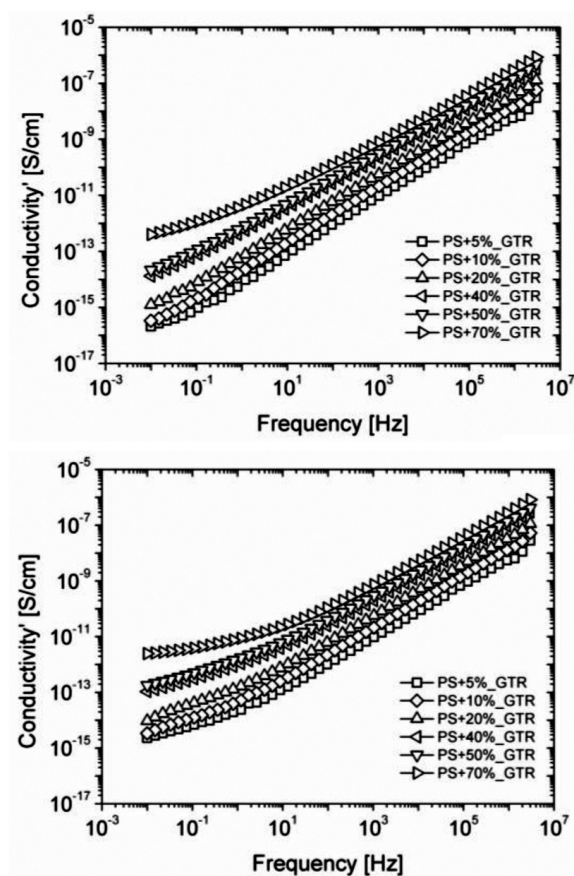


Figura 6: Conductividad  $\sigma$  para el compuesto PS/GTR a 30 °C (a) y 120 °C (b), en función de la frecuencia

Para una temperatura de 120 °C, la conductividad a bajas frecuencias muestra en todas las muestras un aumento de un orden de magnitud con respecto a la que tenía a 30 °C. Esto se debe principalmente al incremento de la conductividad en continua (DC). A frecuencias más elevadas, el aumento de

la conductividad con la temperatura es más atenuado. Dado que la conductividad en DC no excede nunca de  $1 \cdot 10^{-11}$  S/cm estamos lejos de los valores mostrados por los materiales semiconductores, pero estos compuestos presentan en cambio valores aceptables para aplicaciones antiestáticas [16] [19] ( $1 \cdot 10^{-9}$  -  $1 \cdot 10^{-14}$  S/cm).

### 3.4.2. Permitividad

Las Figuras 7.a y 7.b muestran los valores de permitividad real ( $\epsilon'$ ) y de la permitividad imaginaria o factor de pérdidas ( $\epsilon''$ ) a una temperatura de 30 °C. Al igual que en las mediciones de la conductividad real, para las muestras del PS puro el factor de pérdidas incorpora una dispersión significativa que ha impedido su representación. Mediante los gráficos, es posible observar un aumento de la permitividad real e imaginaria con aumentos del contenido en GTR en el compuesto. Como el PS puro es un polímero no polar, no hay variación en sus valores de permitividad real cuando se cambia el valor de la frecuencia del voltaje aplicado.

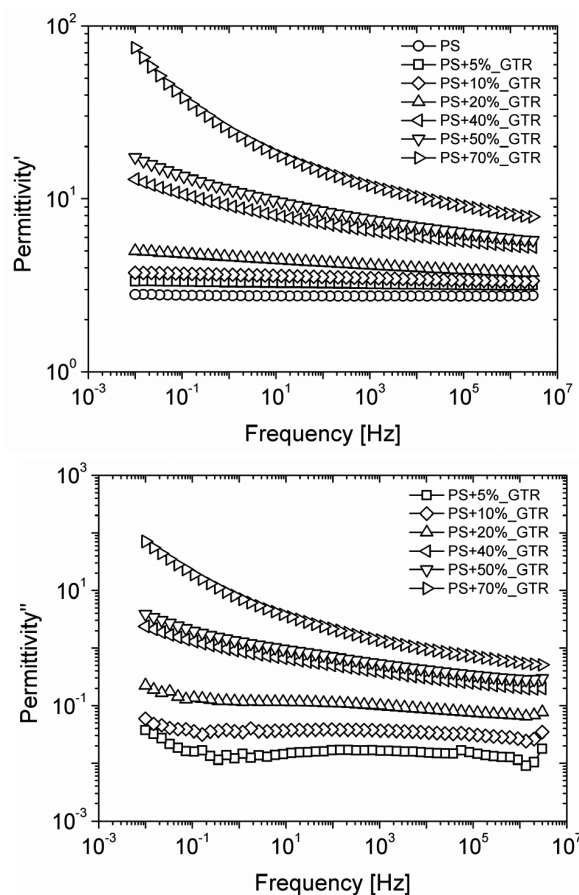


Figura 7: Permitividad real (a) y Permitividad imaginaria (b) del PS/GTR, a 30 °C en función de la frecuencia

Si aumentamos el contenido en GTR, la permitividad real ( $\epsilon'$ ) presenta una tendencia cada vez más acusada al descenso al aumentar la frecuencia, debido a la dispersión dieléctrica. En el caso del factor de pérdidas, éste disminuye

al aumentar la frecuencia en todos los casos, debido a la contribución para las pérdidas de la conductividad que presentan las cargas libres a bajas frecuencias. Las muestras con concentraciones en GTR de hasta un 20% muestran una ligera relajación entre los 10 Hz y 10.000 Hz que puede ser identificada con la relajación  $\beta$  del poliestireno [20]: eso puede atribuirse a la rotación de los grupos fenilo del material PS; por otra parte, una tendencia al alza de estas magnitudes puede ser detectada para todos los compuestos a frecuencias superiores a los  $10^6$  Hz.

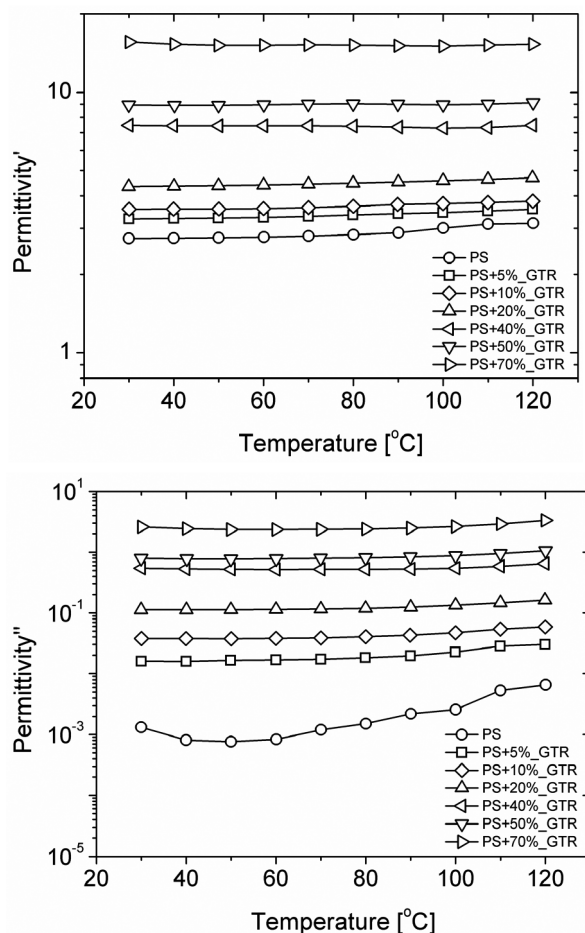


Figura 8: Permittividad Real (a) y Pérdidas dieléctricas (b) del PS/GTR, a 50 Hz en función de la temperatura

Las Figuras 8.a y 8.b muestran los valores de la permitividad real y del factor de pérdidas a 50 Hz, en función de la temperatura. De nuevo, tanto  $\epsilon'$  como  $\epsilon''$  aumentan con la concentración en GTR, mostrando también una ligera tendencia al alza con aumentos de la temperatura. Esta tendencia se incrementa a partir de los 80 °C. Para el PS puro, la zona superior de la relajación  $\beta$  del poliestireno se halla por debajo de los 40 °C en la figura 6.b, mientras que la zona inferior de la relajación  $\alpha$ , se observa [21] [22] [23] por encima de los 60 °C. La relajación  $\alpha$  del poliestireno se asocia con la transición vítrea y en la espectroscopia dieléctrica aparece a temperaturas ligeramente superiores a la  $T_g$ . En el caso de

los compuestos PS/GTR, las relajaciones del PS puro quedan enmascaradas por la influencia dieléctrica más importante de las cargas del refuerzo.

### 3.4.3. Tangente de $\delta$

La Figura 9.a muestra la  $Tang \delta$  para diferentes compuestos PS/GTR en función de la frecuencia, a 30 °C. En los compuestos con concentraciones altas en GTR, la  $Tang \delta$  tiende a disminuir con el aumento de la frecuencia. En el caso de los compuestos PS/GTR con concentraciones de hasta un 20% en GTR, puede observarse la relajación  $\beta$  entre los 10 Hz y 10000 Hz.

Figura 9.b muestra la  $Tang \delta$  para diferentes compuestos PS/GTR en función de la temperatura, a 50 Hz. En todos los casos, el comportamiento en relación con la temperatura es similar a la mostrada por el factor de pérdidas  $\epsilon''$ . Los compuestos con mayores  $Tang \delta$  son los que presentan mayores concentraciones en GTR. La  $Tang \delta$  muestra un aumento a partir de los 80 °C, permaneciendo casi constante a temperaturas más bajas. Finalmente, para el PS puro, la  $Tang \delta$  se comporta de forma similar al observado en la Figura 6.b para el factor de pérdidas  $\epsilon''$ .

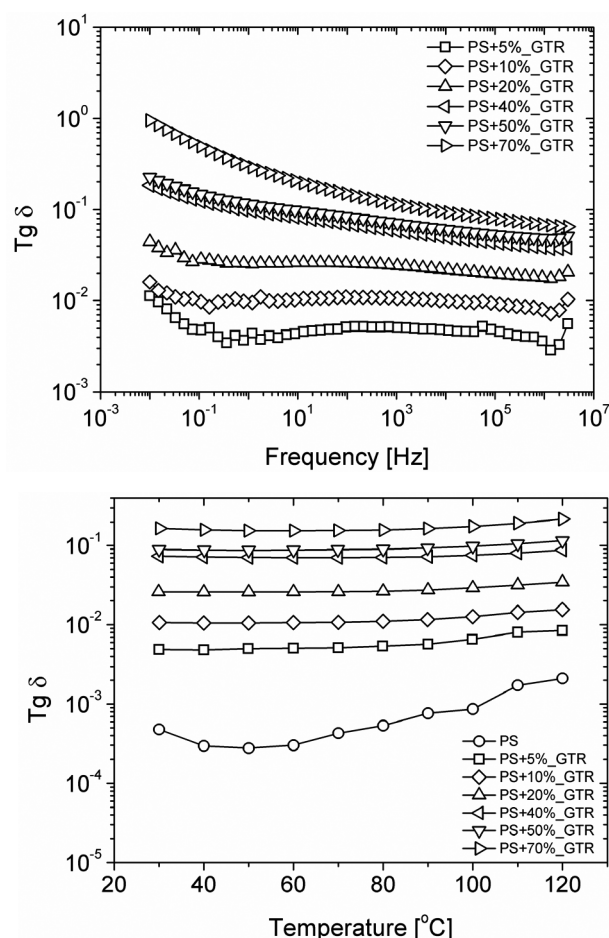


Figura 9: Tangente de  $\delta$  ( $Tang \delta$ ) para los compuestos PS/GTR a 30 °C (a) y 50 Hz (b), en función de la frecuencia y temperatura, respectivamente



Para más detalle sobre las características de Módulo eléctrico, Diagrama de Argand y Parámetros de relajación MWS, consultar: [http://www.revistadyna.com/documentos/pdfs/\\_adic/5580\\_2.pdf](http://www.revistadyna.com/documentos/pdfs/_adic/5580_2.pdf)

#### 4. APLICACIONES POTENCIALES

En vista de los resultados obtenidos sin ningún pre-tratamiento previo con ácidos ni desvulcanizado del GTR, el compuesto PS-90%/GTR-10% resulta el más adecuado para las aplicaciones consideradas, y aunque la compatibilidad es baja, se han realizado pruebas de procesado y conformado para alguna de las utilidades que se indican con las concentraciones del 10% y 20% en GTR, y tamaños de partícula inferiores a los 200 $\mu$ m no apreciándose problemas en este sentido.

| % de GTR  | Conductividad S/cm (a 30°C) | Conductividad S/cm (a 120°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 30°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 120°C) | Tangente de Delta Tg $\delta$ (a 30°C) | Permitividad imaginaria $\epsilon''$ (a 30°C) | Permitividad real $\epsilon'$ (a 30°C) | Módulo de Young MPa | Resistencia a la Tracción MPa | Elongación % | Energía a la rotura J | Temperatura de transición vítrea (Tg) °C |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------------------------|
| PS + 0 %  | $3,14 \cdot 10^{-14}$       | $1,58 \cdot 10^{-13}$        | $3,18 \cdot 10^{13}$               | $6,32 \cdot 10^{12}$                | 0,00047897                             | 0,000322                                      | 2,7461                                 | 1764,48             | 38,89                         | 66,27        | 0,21                  | 97,7                                     |
| PS + 5 %  | $3,8 \cdot 10^{-13}$        | $7,21 \cdot 10^{-13}$        | $2,63 \cdot 10^{12}$               | $1,39 \cdot 10^{12}$                | 0,03746468                             | 0,015912                                      | 0,42472                                | 2013,67             | 31,70                         | 43,31        | 0,08                  | 97,3                                     |
| PS + 10 % | $9,02 \cdot 10^{-13}$       | $1,41 \cdot 10^{-12}$        | $1,11 \cdot 10^{12}$               | $7,09 \cdot 10^{11}$                | 0,0106162                              | 0,037782                                      | 3,5589                                 | 2235,42             | 28,50                         | 37,54        | 0,06                  | 97,1                                     |
| PS + 20 % | $2,7 \cdot 10^{-12}$        | $3,88 \cdot 10^{-12}$        | $3,71 \cdot 10^{11}$               | $2,58 \cdot 10^{11}$                | 0,0260292                              | 0,11305                                       | 4,3432                                 | 1972,25             | 23,38                         | 23,30        | 0,03                  | 98,0                                     |
| PS + 40 % | $1,31 \cdot 10^{-11}$       | $1,56 \cdot 10^{-11}$        | $7,65 \cdot 10^{10}$               | $6,4 \cdot 10^{10}$                 | 0,07335449                             | 0,54776                                       | 7,4673                                 | 1581,22             | 19,07                         | 17,78        | 0,02                  | 98,1                                     |
| PS + 50 % | $1,34 \cdot 10^{-11}$       | $2,51 \cdot 10^{-11}$        | $7,47 \cdot 10^{10}$               | $3,98 \cdot 10^{10}$                | 0,0890129                              | 0,79517                                       | 8,93                                   | 1326,85             | 15,93                         | 15,99        | 0,02                  | 97,6                                     |
| PS + 70 % | $6,19 \cdot 10^{-11}$       | $7,94 \cdot 10^{-11}$        | $1,61 \cdot 10^{10}$               | $1,26 \cdot 10^{10}$                | 0,16623085                             | 2,5937                                        | 15,603                                 | 784,27              | 11,80                         | 10,40        | 0,01                  | 98,2                                     |

Tabla III: Datos más relevantes dieléctricos, mecánicos y térmicos de los compuestos analizados de PS+GTR. Frecuencia: 50 Hz. Tamaño de partícula < 200 $\mu$ m

| % de GTR  | Conductividad S/cm (a 30°C) | Conductividad S/cm (a 120°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 30°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 120°C) | Tangente de Delta Tg $\delta$ (a 30°C) | Permitividad imaginaria $\epsilon''$ (a 30°C) | Permitividad real $\epsilon'$ (a 30°C) | Módulo de Young MPa | Resistencia a la Tracción MPa | Elongación % | Energía a la rotura J | Temperatura de transición vítrea (Tg) °C |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------------------------|
| PS + 0 %  | $2,14 \cdot 10^{-14}$       | $2,62 \cdot 10^{-13}$        | $4,40 \cdot 10^{13}$               | $8,32 \cdot 10^{12}$                | 0,00058995                             | 0,00432                                       | 3,461                                  | 1665,723            | 32,866                        | 61,1         | 0,18                  | 97,4                                     |
| PS + 5 %  | $1,8 \cdot 10^{-13}$        | $8,24 \cdot 10^{-13}$        | $3,73 \cdot 10^{12}$               | $2,49 \cdot 10^{12}$                | 0,0766868                              | 0,026812                                      | 0,7212                                 | 1989,235            | 28,571                        | 20,28        | 0,06                  | 96,8                                     |
| PS + 10 % | $5,07 \cdot 10^{-13}$       | $2,11 \cdot 10^{-12}$        | $2,11 \cdot 10^{12}$               | $8,29 \cdot 10^{11}$                | 0,025254                               | 0,046682                                      | 4,8945                                 | 1913,448            | 24,918                        | 13,93        | 0,03                  | 97,6                                     |
| PS + 20 % | $1,25 \cdot 10^{-12}$       | $4,77 \cdot 10^{-12}$        | $4,51 \cdot 10^{11}$               | $3,68 \cdot 10^{11}$                | 0,0299192                              | 0,22405                                       | 5,4247                                 | 1717,071            | 22,976                        | 14,83        | 0,03                  | 97,5                                     |
| PS + 40 % | $0,22 \cdot 10^{-11}$       | $2,15 \cdot 10^{-11}$        | $8,55 \cdot 10^{10}$               | $7,5 \cdot 10^{10}$                 | 0,0994562                              | 0,65676                                       | 9,7325                                 | 1522,505            | 15,054                        | 8,97         | 0,01                  | 97,7                                     |
| PS + 50 % | $0,75 \cdot 10^{-11}$       | $3,11 \cdot 10^{-11}$        | $8,57 \cdot 10^{10}$               | $4,78 \cdot 10^{10}$                | 0,102258                               | 0,98617                                       | 10,9301                                | 1250,996            | 14,994                        | 6,67         | 0,0058                | 98,1                                     |
| PS + 70 % | $5 \cdot 10^{-11}$          | $8,42 \cdot 10^{-11}$        | $2,38 \cdot 10^{10}$               | $2,33 \cdot 10^{10}$                | 0,27889522                             | 3,6837                                        | 17,1803                                | 780,238             | 9,828                         | 6,41         | 0,00                  | 98,8                                     |

Tabla IV: Datos más relevantes dieléctricos, mecánicos y térmicos de los compuestos analizados de PS+GTR. Frecuencia: 50 Hz. Tamaño de partícula 200 $\mu$ m - 500 $\mu$ m

| % de GTR  | Conductividad S/cm (a 30°C) | Conductividad S/cm (a 120°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 30°C) | Resistividad $\Omega$ -cm (a 120°C) | Tangente de Delta Tg $\delta$ (a 30°C) | Permitividad imaginaria $\epsilon''$ (a 30°C) | Permitividad real $\epsilon'$ (a 30°C) | Módulo de Young MPa | Resistencia a la Tracción MPa | Elongación % | Energía a la rotura J | Temperatura de transición vítrea (Tg) °C |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------------------------|
| PS + 0 %  | $4,14 \cdot 10^{-14}$       | $3,72 \cdot 10^{-13}$        | $5,42 \cdot 10^{13}$               | $9,42 \cdot 10^{12}$                | 0,00068899                             | 0,00758                                       | 4,778                                  | 1764,483            | 31,896                        | 65,87        | 0,20                  | 97,1                                     |
| PS + 5 %  | $2,7 \cdot 10^{-13}$        | $9,42 \cdot 10^{-13}$        | $4,93 \cdot 10^{12}$               | $3,52 \cdot 10^{12}$                | 0,0487728                              | 0,039196                                      | 0,8525                                 | 1922,176            | 26,787                        | 18,47        | 0,05                  | 97,8                                     |
| PS + 10 % | $6,26 \cdot 10^{-13}$       | $3,17 \cdot 10^{-12}$        | $3,19 \cdot 10^{12}$               | $9,35 \cdot 10^{11}$                | 0,0300016                              | 0,052289                                      | 5,9258                                 | 1826,513            | 24,618                        | 8,92         | 0,01                  | 98,0                                     |
| PS + 20 % | $2,28 \cdot 10^{-12}$       | $5,72 \cdot 10^{-12}$        | $5,81 \cdot 10^{11}$               | $4,88 \cdot 10^{11}$                | 0,0300299                              | 0,35405                                       | 6,5289                                 | 1705,175            | 21,996                        | 10,98        | 0,01                  | 98,5                                     |
| PS + 40 % | $0,36 \cdot 10^{-11}$       | $3,17 \cdot 10^{-11}$        | $9,69 \cdot 10^{10}$               | $8,85 \cdot 10^{10}$                | 0,0902555                              | 0,78446                                       | 10,2589                                | 1468,488            | 14,208                        | 7,43         | 0,01                  | 98,7                                     |
| PS + 50 % | $0,89 \cdot 10^{-11}$       | $4,19 \cdot 10^{-11}$        | $9,72 \cdot 10^{10}$               | $5,98 \cdot 10^{10}$                | 0,1008101                              | 1,25817                                       | 11,8522                                | 1033,828            | 14,898                        | 5,38         | 0,00                  | 98,2                                     |
| PS + 70 % | $7 \cdot 10^{-11}$          | $9,78 \cdot 10^{-11}$        | $3,45 \cdot 10^{10}$               | $3,57 \cdot 10^{10}$                | 0,24400215                             | 4,7838                                        | 18,2558                                | 667,252             | 9,815                         | 4,91         | 0,00                  | 98,7                                     |

Tabla V: Datos más relevantes dieléctricos, mecánicos y térmicos de los compuestos analizados de PS+GTR. Frecuencia: 50 Hz. Tamaño de partícula > 500 $\mu$ m

Así, su módulo de Young es de 2235,4 MPa, la resistencia a la tracción es de 28,5 MPa, el alargamiento a la rotura es de 37,5% y la tenacidad o energía a la rotura es de 0.06 J. Sus propiedades dieléctricas, a 50 Hz, son similares a otros compuestos analizados, siendo su conductividad de  $9,02 \cdot 10^{-13}$  S/cm, su constante dieléctrica de 3,8559, y su tangente de pérdidas de 0,01061.

Con estas propiedades, existen diversas aplicaciones en el campo eléctrico, aunque siempre considerando materiales con bajos requerimientos específicos, entre los que se encuentran: los aislantes eléctricos para cercas eléctricas en baja tensión: ITC-BT-39; 22, 23, 24; UNE-EN 60335-2-76; IEC 60335-2-76: Conductividad  $<1 \cdot 10^{-11}$  S/cm,  $\tan \delta < 1.5$ , resistencia a la tracción  $>12.5$  MPa; los tubos y bandejas para cables eléctricos: UNE EN 61537; UNE EN 50085-1; IEC 61537 (EN 61537): Conductividad  $<1 \cdot 10^{-11}$  S/cm, resistencia a la tracción  $>15$  MPa, elongación a la rotura  $>40\%$ ; las juntas universales para cables eléctricos de potencia: IEC 60840, UNE HD 628: Conductividad  $<10^{-12}$  S/cm, resistencia a la tracción  $>12.5$  MPa, elongación a la rotura  $>35\%$ ; los Espaciadores para líneas de energía eléctrica: ANSI/IEEE C2, IEC 61854 (273 and 278): Conductividad  $<5.5 \cdot 10^{-5}$  S/cm, resistencia a la tracción  $>17.2$  Mpa, elongación a la rotura  $>30\%$ ; el relleno para aplicaciones eléctricas: UNE 53 602; UNE 53 510; UNE-HD 632; UNE-EN 60811-4-1: Conductividad  $<10^{-12}$  S/cm, resistencia a la tracción  $>12.5$  MPa, elongación a la rotura  $>35\%$ ; y el calzado de uso industrial con características de aislamiento eléctrico: UNE-EN ISO 20345/6/7:2005; UNE 53510: Conductividad  $<10^{-9}$  S/cm, resistencia a la tracción  $>10-12$  MPa, elongación a la rotura  $>35\%$ . Si actualmente el contenido en polímero para todas estas aplicaciones es de entre un 65-80%, y teniendo en cuenta que se podría sustituir hasta en un 10% del material, podríamos concluir que se pueden obtener unos ahorros por estas 4 aplicaciones seleccionadas de entre un 6,5% y un 8% en materia prima respecto del total.

## 5. CONCLUSIONES

El análisis de las micrografías del SEM, muestra relativas diferencias en los resultados dependiendo del tamaño de la partícula y de la concentración en GTR del compuesto. Referente al tamaño de la partícula de GTR, las partículas de pequeño tamaño se adhieren mejor a la matriz debido principalmente a la alta rugosidad superficial específica y al pequeño tamaño de sus poros y grietas. En cambio, las partículas de gran tamaño, incrementan las fallas y grietas en la matriz, empeorando su adhesión interfacial. La concentración en GTR, influye también en la microestructura del compuesto empeorando la adhesión interfacial, causando aglomeraciones que conducen a la formación de fracturas y poros de considerable tamaño en la superficie de contacto polímero-refuerzo.

Utilizando el ensayo térmico del DSC, se ha observado que la adición del GTR en el polímero PS no altera las

propiedades térmicas de la mezcla en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Dado que el PS es un material amorfo, sólo dispone de una transición vítrea, hallándose esta transición a la temperatura de  $T_g = 97,7^\circ\text{C}$ .

Mediante las pruebas de Tensión-Deformación, se analizaron las propiedades mecánicas de los compuestos, determinándose que con pequeños aumentos del contenido en GTR en la matriz (hasta concentraciones del 10%), algunas propiedades mecánicas tales como el módulo de Young aumentaban ligeramente en comparación con los valores del polímero puro, mientras que la resistencia a la tracción se mantenía dentro de unos valores aceptables aunque ligeramente inferiores a los del PS puro. Con concentraciones superiores al 10% en GTR, estas dos magnitudes empezaban a disminuir, pero gradualmente. Esta disminución se ve poco afectada por el tamaño de las partículas, aunque con tamaños inferiores a  $200\mu\text{m}$  siguen comportándose mejor. En contraste, el alargamiento a la rotura y la tenacidad o energía a la rotura, presentan una disminución al aumentar la concentración en GTR en la matriz, incluso con bajos niveles de refuerzo. Estas dos últimas magnitudes, presentan unos valores muy inferiores a los del PS puro. En este caso, los compuestos formados con partículas pequeñas de GTR presentan valores significativamente más elevados que aquellos formados con partículas de mayor tamaño.

Los resultados del análisis dieléctrico (DEA) muestran que la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas y la  $\tan \delta$ , aumentan con incrementos de la concentración en GTR. Los factores de pérdidas de las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  se obtuvieron mediante el espectro del PS. Aparte, una relajación interfacial Maxwell-Wagner-Sillars se observó a altas temperaturas y bajas frecuencias en los compuestos formados por PS/GTR, estudiándose esta relajación gracias al formalismo del Módulo Eléctrico. Asimismo, ajustando los datos de esta relajación MWS para el modelo de Arrhenius se obtuvo el tiempo de relajación característico y energía de activación de los compuestos. Gracias a todos estos valores obtenidos, unidos a los de la conductividad, se ha demostrado que los compuestos del PS/GTR pueden ser apropiados para aplicaciones antiestáticas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Cataluña, Subsección de la ETSEIAT, con mención especial a los profesores M. Mudarra y J. Belana por su apoyo para la realización de las pruebas dieléctricas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: [www.etra-eu.org](http://www.etra-eu.org), January (2011).

- [2] Bradulina LG, Gavrilova ND, Vygodskii YS, et al. "Electrophysical properties of poly (polymetyl metacrylate)-polyimide system". *International Journal of Polymeric Materials*. 2002; 51(12): 1061–1070. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.005>)
- [3] Cepeda-Jimenez CM, Pastor-Blas MM, Ferrándiz-Gómez TP, et al. "Surface characterization of vulcanized rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive". *J. Adhesion*, 2000; 73: 135–160 (<http://dx.doi.org/10.1080/00218460008029303>).
- [4] Colom X, Andreu-Mateu F, Mujal R, et al. "Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose". *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 5: 2011–2018. (<http://dx.doi.org/10.1002/app.30746>)
- [5] Mujal R, Orrit J, Marin M, et al. "Study on dielectric, mechanical and thermal properties of the ethylene vinyl acetate (EVA) reinforced with used tires (GTR)". *Journal of reinforced plastics and composites*. 2011; 67: 1–12 (<http://dx.doi.org/10.1177/0731684411399135>)
- [6] Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.S. (1983), *Polymer*, 24, 1341 "Thermal properties of blends." *Polymer*, 1983; 24(1); 1341–51 (<http://dx.doi.org/10.1008/poly-1983-0165>)
- [7] Wong HC, Sanz A, Douglas J F, et al. "Glass formation and stability of polystyrene-fullerene nanocomposites". *Journal of Molecular Liquids*. 2010; 153(1): 79–87. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2009.10.003>)
- [8] Ghoneim AM and Mahani RM. "Electrical and mechanical properties of some composites with polymeric matrix". *International Journal of Polymeric Materials*. 2001; 50(2): 141–161. (<http://dx.doi.org/10.1080/00914030108035097>)
- [9] Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, et al. "Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids". *Journal of Applied Polymer Science*. 1999; 74(14): 3359–3364. ([http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991227\)74:14<3359::AID-APP9>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991227)74:14<3359::AID-APP9>3.0.CO;2-2))
- [10] Zhang W, Zhang Y, Zhang G. "Static, dynamic mechanical properties and microstructure characteristics of ultra-high performance cementitious composites". *Science and Engineering of Composite Materials*, 2012; 19(3); 237–245. (<http://dx.doi.org/10.1515/secm-2011-0136>)
- [11] Taşdemir M, and Gülsoy HÖ. "Mechanical properties of polymers filled with iron powder". *International Journal of Polymeric Materials*. 2008; 57(3): 258–265. (<http://dx.doi.org/10.1080/00914030701473656>)
- [12] Qian D, Dickey EC, Andrews R, et al. "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites". *Appl. Phys. Lett.* 2000; 76: 2868–2870. (<http://dx.doi.org/10.1063/1.126500>)
- [13] Kumar MNS and Siddaramaiah. "Mechanical and electrical properties of poalyaniline incorporated polyvinyl acetate–polyester nonwoven fabric composites". *J. Reinforc. Plast. Compos.* 2009; 28(18): 2287–2295. (<http://dx.doi.org/10.1177/0731684408092068>)
- [14] Samejima Y, Hirano Y, Todoroki A, Matsuzaki R. "Residual strain relief effect on the electrical resistance measurement for delamination monitoring of carbon/PEEK laminates". *Science and Engineering of Composite Materials*, 2011; 18(4); 225–229 (<http://dx.doi.org/10.1515/SECM.2011.045>).
- [15] Mujal R, Orrit J, Marin M, et al. "Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)". *Afinidad: revista de química teórica y aplicada* 2010; 67: 7–13. (<http://dx.doi.org/10.1177/0892705711411344>)
- [16] Huang JC. "Carbon black filled polymers and polymer blends". *Advances in Polymer Technology* 2002; 21(4): 299–313 (<http://dx.doi.org/10.1002/adv.10025>).
- [17] Borowski T. "Effect of Styrene-Butadiene Rubber Electrolytes Modified with SnCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> and Active Carbon". *Science and Engineering of Composite Materials*, 2011; 15(2); 159–164. (<http://dx.doi.org/10.1515/SECM.2008.15.2.159>)
- [18] Madakbas S, Esmer K, Kayahan E, et al. "Synthesis and Dielectric Properties of Poly(aniline)/Na-bentonite Nanocomposite". *Science and Engineering of Composite Materials*, 2011; 17(3); 145–154. (<http://dx.doi.org/10.1515/SECM.2010.17.3.145>)
- [19] El-Nashar DE, Eid MAM, Abou Aiad TH, et al. "Electrical and mechanical investigations on polyvinyl chloride filled with HAF black". *J. Reinforc. Plast. Compos.* 2009; 28(14): 1763–1773. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.035>)
- [20] Wypych A, Duval E, Boiteux G, et al. "Physical aging of atactic polystyrene as seen by dielectric relaxational and low-frequency vibrational Raman spectroscopies". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005; 351: 2593–2598. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.077>)
- [21] Fukao K and Miyamoto Y. "Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene". *Physical. Review. E* 2000; 61(2): 1743–1754 (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.61.1743>)
- [22] Yu S, Hing P and Hu X. "Dielectric properties of polystyrene-aluminum-nitride composites". *Journal of Applied Physics* 2000; 88(1): 398–404 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.373672>).
- [23] Arous M, Kallel A, Fakhfakh Z, et al. "Maxwell-Wagner-Sillars relaxations in surface-modified glass-bead polystyrene-based composites". *Composite Interfaces*. 1997; 5(2): 137–153. (<http://dx.doi.org/10.1163/156855497X00118>)