

Influencia en las propiedades mecánicas de varios compuestos poliméricos reforzados con partículas de GTR

R. Mujal-Rosas^{1*}, M. Marín-Genescà², J. García-Amorós⁴, X. Salueña-Berna² y X. Colom-Fajula³

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain.

²Departamento de Ingeniería Mecánica, ETSEQ-URV, Països Catalans, 26, Tarragona - 43007 Spain.

³Departamento de Ingeniería Química, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain

⁴Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Automática, ETSE-URV, Països Catalans 26, Tarragona 43007, Spain

Influence on the mechanical properties of various polymeric composites reinforced with GTR particles

Influència en les propietats mecàniques de diversos compostos polimèrics reforçats amb partícules de GTR

RECEIVED: 18 FEBRUARY 2019; REVISED: 9 APRIL 2019; ACCEPTED: 20 APRIL 2019

SUMMARY

A serious environmental problem, which affects us in industrialized countries for years, is the massive use of tires, which once used, generate large stocks of waste material. A common method for processing these used tires is mechanical crushing, in which fiber, steel and rubber are separated. This article fall on the reuse of the rubber obtained from these tires, also called GTR (Ground Tires Rubber), by mixing them with various polymeric composites commonly used in industry, in order to improve some of their mechanical properties, and at the same time, give out these surpluses that cause the tires already used. For this purpose, the article analyzes the mechanical properties of seven common thermoplastic polymers, which, when mixed with the GTR in various percentages and particle sizes of GTR, could be useful in industrial processes. From the results obtained, it is deduced that this proposal is valid, at least with some particle sizes and percentages of GTR analyzed.

Keywords: GTR, recycling, reuse, mechanical properties, polymeric composites, thermoplastics.

RESUMEN

Un problema medioambiental grave, que nos afecta a los países industrializados desde hace años, lo constituye el uso masivo de neumáticos, los cuales una vez utilizados, generan grandes existencias de material de residuo. Un método habitual para procesar estos neumáticos utilizados pasa por la trituración mecánica, en la cual se separan la fibra, del acero y

del caucho. Este artículo incide en la reutilización del caucho obtenido de estos neumáticos, también llamado GTR (Ground Tires Rubber), mediante su mezcla con diversos compuestos poliméricos de uso común en la industria, con el fin de mejorar alguna de sus propiedades mecánicas, y al mismo tiempo, dar salida a estos excedentes que causan los neumáticos ya utilizados. Con este propósito, el artículo analiza las propiedades mecánicas de siete polímeros termoplásticos comunes, los cuales mezclados con el GTR en varios porcentajes y tamaños de partícula de GTR, podrían ser de utilidad en los procesos industriales. De los resultados obtenidos, se deduce que esta propuesta es válida, al menos con algunos de tamaños de partícula y porcentajes de GTR analizados.

Palabras clave: GTR, reciclaje, reutilización, propiedades mecánicas, compuestos poliméricos, termoplásticos.

RESUM

Un problema mediambiental greu, que ens afecta els països industrialitzats des de fa anys, el constitueix l'ús massiu de pneumàtics, els quals un cop utilitzats, generen grans existències de material de residu. Un mètode habitual per processar aquests pneumàtics utilitzats passa per la trituració mecànica, en la qual se separen la fibra, l'acer i del cautxú. Aquest article incideix en la reutilització del cautxú obtingut d'aquests pneumàtics, també anomenat GTR (Ground

*Corresponding author: mujal@ee.upc.edu

Tires Rubber), mitjançant la seva barreja amb diversos compostos polimèrics d'ús comú en la indústria, amb la finalitat de millorar alguna de les seves propietats mecàniques, i al mateix temps, donar sortida a aquests excedents que causen els pneumàtics ja utilitzats. Amb aquest propòsit, l'article analitza les propietats mecàniques de set polímers termoplàstics comuns, els quals barrejats amb el GTR en diversos percentatges i mides de partícula de GTR, podrien ser d'utilitat en els processos industrials. Dels resultats obtinguts, es dedueix que aquesta proposta és vàlida, almenys amb algunes mides de partícula i percentatges de GTR analitzats.

Mots clau: GTR, reciclatge, reutilització, propietats mecàniques, compostos polimèrics, termoplàstics

1. INTRODUCCIÓ

El problema ambiental de la acumulació de neumàtics utilitzats (GTR)¹⁻³ ha impulsat els esforços de la comunitat científica a buscar solucions per a la recuperació i reutilitzar de estos neumàtics. En general, un polímer termoplàstic o termoestable actua com a matriu i el elastómer (GTR) actua com a fase dispersa⁴⁻⁶ o reforç. Com en altres mesclures polimèriques de dos fases, en estos compuestos⁷⁻⁸ la compatibilitat interfacial entre components es bàsica per a aconseguir les propietats mecàniques deseades. En el cas de los elastómeros reciclats, la compatibilitat esperada es baixa, per lo que se intenta augmentar esta compatibilitat reduint el grau de reticulat del GTR mitjançant la desvulcanització⁹⁻¹¹, observant-se també canvis significatius en les propietats quan variem el tamany de les partícules de reforç GTR¹². El ús de estos neumàtics reciclats com a reforços en materials compuestos ha sigut àmpliament estudiat en nombrosos treballs de caracterització física de polímers amb partícules de GTR, però en este cas, se ha realitzat un anàlisi mecànic comparatiu complet de estas propietats en diferents compuestos¹³⁻¹⁹, quantificant-se com a la presència de GTR en la matriu polimèrica modifica el seu comportament mecànic. El tamany de les partícules de GTR, en este treball, està restringit degut als procediments tècnics de pulverització de neumàtics GTR utilitzats, per lo que se eligeix de una forma senzilla i econòmica per a obtenir la classificació en tres tamanyos de partícules ($p < 200\mu\text{m}$, $200\mu\text{m} < p < 500\mu\text{m}$ i $p > 500\mu\text{m}$). Se tracta per tant en este article, de determinar què percentatge de GTR i tamany de partícula, pot agregar-se a los diferents polímers de matriu polimèrica (PVC, EVA, HDPE, PP, PA, ABS i PS) analitzats, a fi de mantenir dins de valors acceptables i utilitzables en la indústria, les propietats mecàniques i estructura inicial de los polímers²⁰⁻²². Per a este fi, se han analitzat diverses concentracions de Polímer/GTR (de 0% al 70% en GTR), amb los tres tamanyos de partícula indicats, sempre amb el GTR com a agent de reforç. Alguns autors com Markov et al.²³ han observat que la presència de negre de carbó i fibra de vidre, com a reforç en

materials compuestos, augmenta les propietats mecàniques. Los materials compuestos son heterogèneos, i les seves propietats depenen de la quantitat, el tamany i la forma del reforç, así com de altres factors tals com la preparació de los mateixos, o la seva compatibilitat. Saad et al.²⁴ també han estudiat diferents mostres de PVC amb diferents composicions i proporcions variables de aditius com el negre de carbó (CB). Los estudis mostren que el PVC amb CB produeix compuestos amb bones propietats mecàniques. En resum, los objectius de esta investigació passen per analitzar i comparar el comportament mecànic de diferents materials compuestos obtinguts mesclant diferents polímers amb diferents percentatges de GTR (fins al 70%) i tamany de partícula, demostrant-se que encara que la afegida de GTR normalment exclou les aplicacions industrials amb alts requisits mecànics, que los polímers purs si proporcionen, si podrien, en canvi, ser part de la solució del reciclatge en altres moltes aplicacions industrials amb menors sol·licitacions mecàniques.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Metodología

2.1.1 materiales

Los siguientes polímeros han sido utilizados en este estudio: Cloruro de polivinilo (PVC); Polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado de botellas de agua; El copolímero acetato de vinilo de etileno (EVA) utilizado especialmente para la producción de películas y recubrimientos de extrusión (18% de acetato de vinilo y 82% de etileno); El Polipropileno (PP), en color blanco; El acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) blanco, compuesto por un 30% de acrilonitrilo, un 20% de butadieno y un 50% de estireno, siendo un material termoplástico amorfo y altamente resistente al impacto. La poliamida 6 (PA), conocida como Nylon 6, es un sólido transparente, duro y quebradizo, siendo un termoplástico semicristalino que tiene una alta resistencia, tenacidad y resistencia al impacto, mostrando un buen comportamiento al deslizamiento y buena resistencia al desgaste; El Poliestireno, (PS o estireno-butadieno-estireno), sólido, transparente, duro y frágil, siendo un termoplástico amorfo, altamente resistente al impacto. En cuanto al GTR, con un tamaño de partícula inferior a $p < 700\mu\text{m}$, se verificó su contenido mediante un análisis TGA, contando con un 54,63% de elastómeros (36,34% caucho natural, y 18,02% estireno-butadieno), un 29,14% de negro de carbón y un 16,23% de inorgánicos. En cuanto al ensayo DSC se observó que la temperatura de transición vítrea es $-60,83^\circ\text{C}$, mostrando un pico exotérmico muy pequeño entre 150 y 240°C , y empezando su degradación a 240°C . El GTR original se separó finalmente por tamizado en las tres categorías de partículas de tamaño: $p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ y $p > 500\mu\text{m}$.

2.2 Preparación del compuesto

Una vez separados en los tres tamaños de partículas de GTR, los polvos de neumático reciclado se secaron

Tabla 1. Principales características térmico-mecánicas de los diferentes polímeros utilizados

Polímero Tipo	Nombre Comercial	Índice de Flujo de Fusión (g/min)	Densidad (kg/m ³)	Temperatura de Procesado (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Prensado(°C)
PVC	Etinox	1.35	1.225	195-200 °C	200 °C	210 °C
EVA	Alcudia PA 539 type	0.20	937	105-110 °C	110 °C	120 °C
HDPE	Alcudia 4810-B	1.35	960	150-155 °C	155 °C	170 °C
PA 6	Ultramid B3S	1.55	1130	195-200 °C	220 °C	210 °C
ABS	Terluran® HH-106	1.45	1050	180-185 °C	230 °C	195 °C
PP	Isplen® 099 K2M type	0.55	902	155-165 °C	165°C	165 °C
PS	Polystyrol 486 M	1.45	1050	180-185 °C	180°C	195 °C

en un horno a 100°C durante 24 horas. Se prepararon cinco muestras de compuesto de Polímero/GTR, variando la composición (5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR), para los tres tamaños de partícula ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ y $p > 500\mu\text{m}$). El proceso de mezcla se realizó con una máquina mezcladora Brabender, la cual incorpora un software de control de los parámetros más importantes para la mezcla, como el Par - Torque (N·m) y la temperatura de mezcla – Stock Temperatura (°C), además del tiempo de procesado, los gramos de la muestra y la velocidad de los rodillos de la mezcla. Los laminados de Polímero/GTR se obtuvieron utilizando una prensa de placas calientes a una presión constante de 200 bar y diferentes temperaturas durante 10 minutos, dependiendo del polímero a tratar. Las muestras para la prueba se prepararon correctamente de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-638 tipo V. También se preparó una muestra del polímero puro con los mismos requisitos para obtener resultados comparables.

2.3 Análisis mecánico

Las pruebas de Tensión-Deformación se realizaron con una máquina Universal Instron 3366-10 kN, siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM-D-638 tipo V. La velocidad de la prueba fue de 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, incluye el Módulo de Elasticidad o de Young, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y la dureza o tenacidad. Se utilizaron cinco muestras para cada prueba, calculándose la media y la desviación estándar para cada magnitud, dejando fuera de estudio aquellas muestras defectuosas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Microestructural

El GTR utilizado se verificó su contenido mediante un análisis calorimétrico TGA, así como un ensayo DSC con el que se obtuvo la temperatura de transición vítrea del GTR. En cuanto al TGA el experimento realizado fue el siguiente: Se calentó el GTR en atmósfera de N₂ desde 45°C hasta 600°C a 20°C/min y después a 600°C se mantuvo la muestra 5 minutos en atmósfera de oxígeno (O₂, oxidante). En la Fig. 1, se aprecia este hecho, en la cual, el eje de abscisas está en unidades de tiempo ya que es una mezcla de experiencia dinámica e isotérmica.

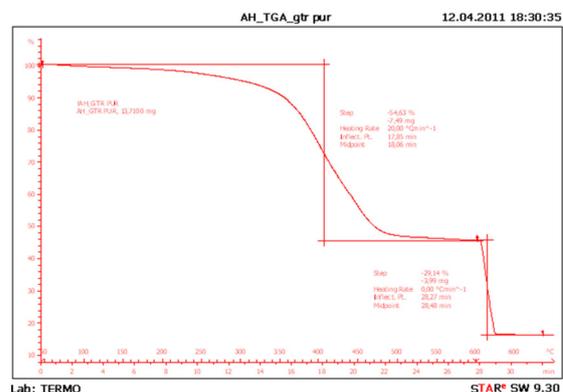


Figura 1.a) Resultados del TGA. Masa de la muestra (%) en función de la temperatura (°C) y el tiempo (min). Observación de la evolución de los parámetros de % de masa con la Temperatura y el tiempo.

Se observa en la figura 1-a, que hay una caída de peso (%) importante entre el inicio y los 600°C que se corresponde con el contenido de elastómero de la muestra. A partir de los 600°C se observa una segunda caída de peso correspondiente esta vez 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 el proceso, queda material sin degradar, la parte que queda sin degradar se corresponde a inorgánicos que no se volatilizan en este rango de temperatura ni en presencia de oxígeno.

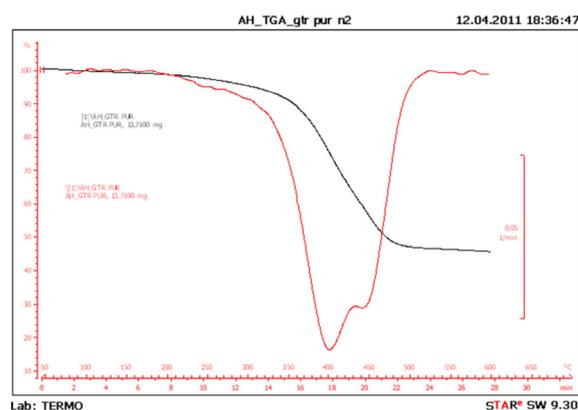


Figura 1.b) Resultados del TGA. Masa de la muestra (%) en función de la temperatura (°C) y el tiempo (min.). Observación de la evolución de los parámetros de % de masa con la Temperatura y el tiempo. Degradación en el tramo de calentamiento hasta 600 °C

La Fig. 1-b, es una ampliación de la degradación en el tramo de calentamiento de hasta 600°C que corres-

ponde a la degradación de los elastómeros. También se observa la derivada de la pérdida de peso que es la velocidad de pérdida de peso, en la que destacan dos mínimos. Esto indica que 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.

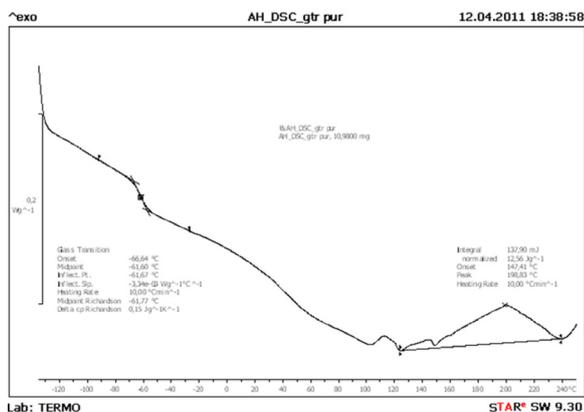


Figura 1.c) Resultados del ensayo de calorimetría diferencial (DSC) para el GTR analizado. Termograma: Flujo de calor (W/g) – Temperatura (°C)

En cuanto al ensayo DSC, se observa en la Fig. 1-c la temperatura de transición vítrea del GTR (T_g : $-60,83^\circ\text{C}$) y un pico exotérmico muy pequeño entre 150 y 240°C . Por encima de los 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.

3.2 Propiedades mecánicas

Mediante el ensayo de Tensión-Deformación se han analizado las propiedades mecánicas de los diferentes polímeros con diferentes concentraciones de GTR y las tres categorías de tamaños de partículas de refuerzo ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ y $p > 500\mu\text{m}$) en la matriz polimérica.

3.2.1. Comportamiento mecánico de los compuestos de PVC/GTR.

La Figura 2-a muestra el Módulo de Young de los compuestos, observándose que los valores disminuyen a medida que se agrega el relleno. La rigidez para concentraciones de GTR pequeñas ($p > 10\%$) disminuye significativamente con respecto al PVC original, desde un valor de 2800 MPa (5% GTR) a 1627 MPa (70% GTR) para los tamaños de partícula pequeños ($p < 200\mu\text{m}$). También se observa cómo la rigidez disminuye con los otros tamaños de partículas, desde el valor del módulo de Young original de 2461 MPa (5% GTR) hasta 1120 MPa (70% GTR) para un tamaño de partícula de 200 - $500\mu\text{m}$, y hasta 921 MPa para el tamaño de partícula de $p > 500\mu\text{m}$, para la misma concentración de GTR. Esto se debe al hecho de que las partículas grandes tienen mayor probabilidad de grietas y también se amontonan durante el proceso

de fusión. Cuando el contenido de GTR continúa aumentando, la adherencia interfacial se debilita y provoca una disminución de la rigidez en todos los casos. Así, por ejemplo, para concentraciones del 40% y 50% de GTR, los valores son 2005 MPa y 1900 MPa (28.4% y 32.14% más bajos que los del compuesto EVA/GTR- 5% para partículas de $p < 200\mu\text{m}$ - Figura 2.a)), alcanzando valores ligeramente más altos que los del PVC puro para concentraciones del 70% de GTR, sin importar el tamaño de las partículas.

La Figura 2 (b) muestra los valores de Resistencia a la tracción. Se aprecia que, para concentraciones bajas de GTR (5 - 10%) y tamaños de partículas pequeños, el valor de resistencia prácticamente no cambia, mientras que con concentraciones más altas (20%) los valores muestran una caída pronunciada, lo que demuestra la poca compatibilidad entre los componentes a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo o también el tamaño de la partícula.

El alargamiento a la rotura (Figura 2 (c)), nos muestra que para partículas de GTR de pequeño tamaño y bajas concentraciones (5%), la elongación es incluso mayor que la del PVC puro, mostrando el compuesto una elasticidad aumentada. A medida que aumenta la concentración, manteniendo el tamaño de partícula, los valores disminuyen ligeramente, con valores de GTR al 10% similares a los del PVC puro, mientras que esta disminución es mayor para las concentraciones superiores al 20% , estabilizándose finalmente, para concentraciones altas (40 - 50%). Para partículas de tamaño medio o grande, los aumentos en la concentración de GTR siempre producen reducciones en el alargamiento a la rotura, mostrando la mala adhesión que estos tamaños de partículas muestran en la matriz.

La Figura 2 (d) finalmente, nos muestra la tenacidad, para diferentes tamaños de partículas de GTR. Esta propiedad difiere sustancialmente, ya que para partículas de tamaño pequeño y bajas concentraciones (5%), el compuesto muestra una buena adhesión y una mejora en las propiedades mecánicas, mientras que para tamaños medios y grandes de partícula de GTR, la adhesión es mala desde el inicio, reduciendo el valor de la tenacidad incluso con concentraciones de GTR del 5% .

El incremento de la deformación a la rotura y de la tenacidad que se observa en las muestras de matriz PVC con porcentajes de GTR de 5% y tamaños de partícula inferiores a $200\mu\text{m}$, es debido a la mayor superficie específica de estas partículas y a la posibilidad de definir interacciones de tipo dipolo, dipolo inducido entre los grupos polares del PVC y el Carbon Black que lleva incorporado el propio GTR. Este tipo de interacciones no se desarrollan con tamaños de partículas superiores a $200\mu\text{m}$, ni en otras matrices termoplásticas que no presentan momento dipolar u otro tipo de interacción química de baja energía de cohesión (PVC, PA, ABS) o alto grado de cristalinidad que definen un alto grado de interacción por fuerzas de London. Asimismo, y aunque no sea tan evidente como en las propiedades comentadas previamente, también se observa que los valores de Modulo de Young y Resistencia a Tracción presentan mejores comportamientos que las matrices puras.

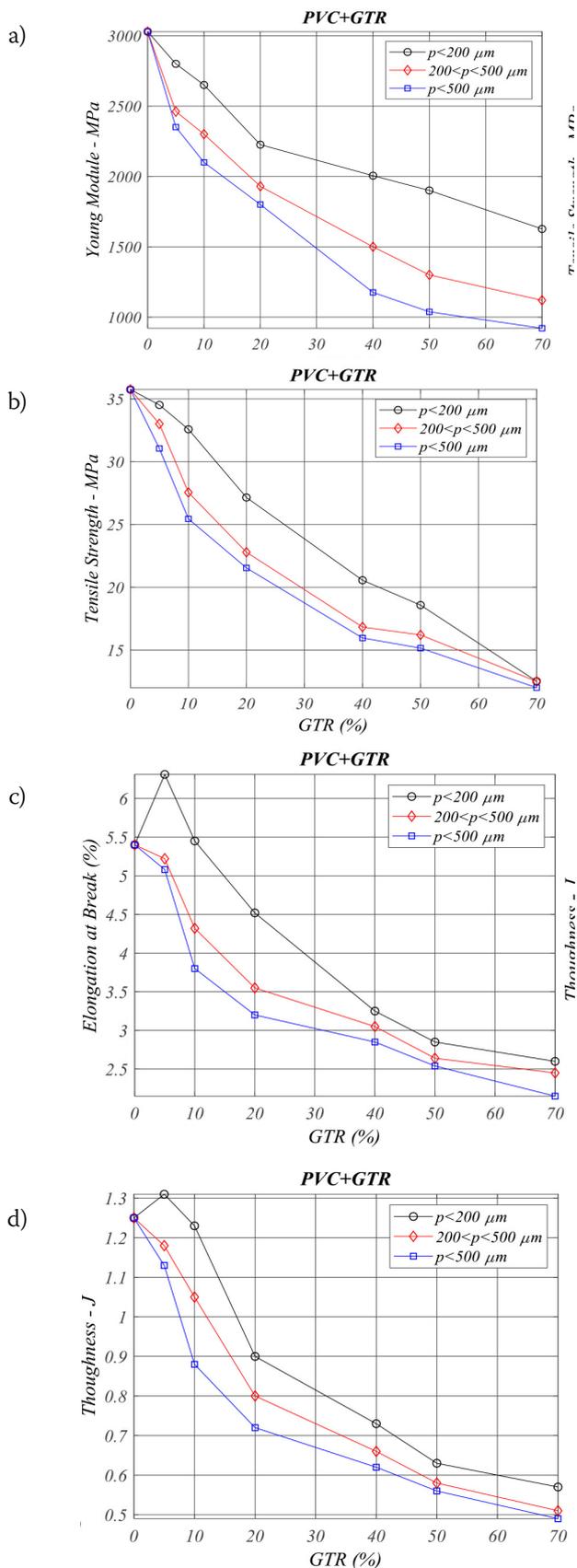


Figura 2. a) Módulo de Young (MPa), **b)** Resistencia a la tracción (MPa), **c)** Alargamiento a la Rotura (%), **d)** Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de PVC/GTR y tamaños de partículas de GTR.

Por tanto, la fragilidad aportada al compuesto al agregar las partículas de refuerzo empeora sus propiedades mecánicas desde el principio, como se ha observado en otros compuestos de Polímero/GTR. Para concentraciones altas de GTR, el comportamiento es deficiente en todos los análisis, sin importar el tamaño de las partículas.

3.2.2 Comportamiento mecánico de los compuestos EVA/GTR

Como se puede observar en la figura 3 (a), el módulo de Young del compuesto se incrementa considerablemente para concentraciones bajas de GTR (10%) con respecto al EVA original, desde un valor de 13.2 a 41.7 MPa para tamaños de partículas pequeños ($p < 200 \mu m$). También se aprecia, cómo aumenta la rigidez con los otros tamaños de partículas, desde el valor inicial del módulo de Young de 13.2 a 34.6 MPa para el rango de tamaño de partícula de 200–500 μm , y hasta 29 MPa para un tamaño de partícula de $p > 500 \mu m$ para la misma concentración de GTR. Esto se debe al hecho de que las partículas grandes tienen mayor probabilidad de grietas. Cuando el contenido de GTR continúa aumentando, la adherencia interfacial se debilita y provoca una disminución de la rigidez en todos los casos. Por tanto, para concentraciones del 40% y 50% de GTR, los valores son 34.8 y 28.7 MPa (17% y 30% más bajos que los del compuesto EVA/GTR-10%) para partículas de tamaño $p < 200 \mu m$.

La Figura 3 (b) muestra la resistencia a la tracción. Se aprecia una disminución debido a las bajas concentraciones de GTR. Por tanto, para concentraciones de GTR de 5-10%, la disminución de la tensión de tracción en comparación con el EVA puro es bastante significativa, de 23 a 16.2 MPa y de 12.7 MPa (28% y 44%, respectivamente, para un tamaño de partícula $p < 200 \mu m$). Estas disminuciones son más significativas para tamaños de partículas mayores. A partir del 20% de GTR, los valores caen fuertemente, independientemente del tamaño de partícula o la concentración de GTR en la matriz, mostrando una pobre compatibilidad entre los componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo. La adición de partículas de GTR en todos los compuestos produce una disminución en el alargamiento en la rotura (Figura 3 (c)) y en su tenacidad (Figura 3 (d)). Para el tamaño de partícula $p < 200 \mu m$, el alargamiento a la rotura de los compuestos GTR [25] varía del 704%, al 528%, y al 351%, lo que significa una disminución del 29%, 43% y 50% para concentraciones de GTR del 5%, 10%, y 20%. La disminución en el alargamiento a la rotura está relacionada con la adherencia interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adhesión entre fases es un resultado particularmente importante. La reducción de la capacidad de deformación del elastómero influye en la disminución de la elongación y, posteriormente, en la disminución de la dureza. Con respecto a la tenacidad (Figura 3 (d)), estas variaciones son aún mayores, en relación del compuesto con el tamaño de partícula más pequeño ($p < 200 \mu m$), la tenacidad varía del 72.3 J para EVA puro, al 40 J o 29.2 J para el 5% y 10% de concentración de GTR. Esta variación es aún mayor para tama-

ños de partículas más grandes y para concentraciones superiores al 20%. Así, el tamaño de partícula óptimo es el de $p < 200 \mu\text{m}$. En conjunto, la adición de GTR disminuye las propiedades mecánicas²⁶.

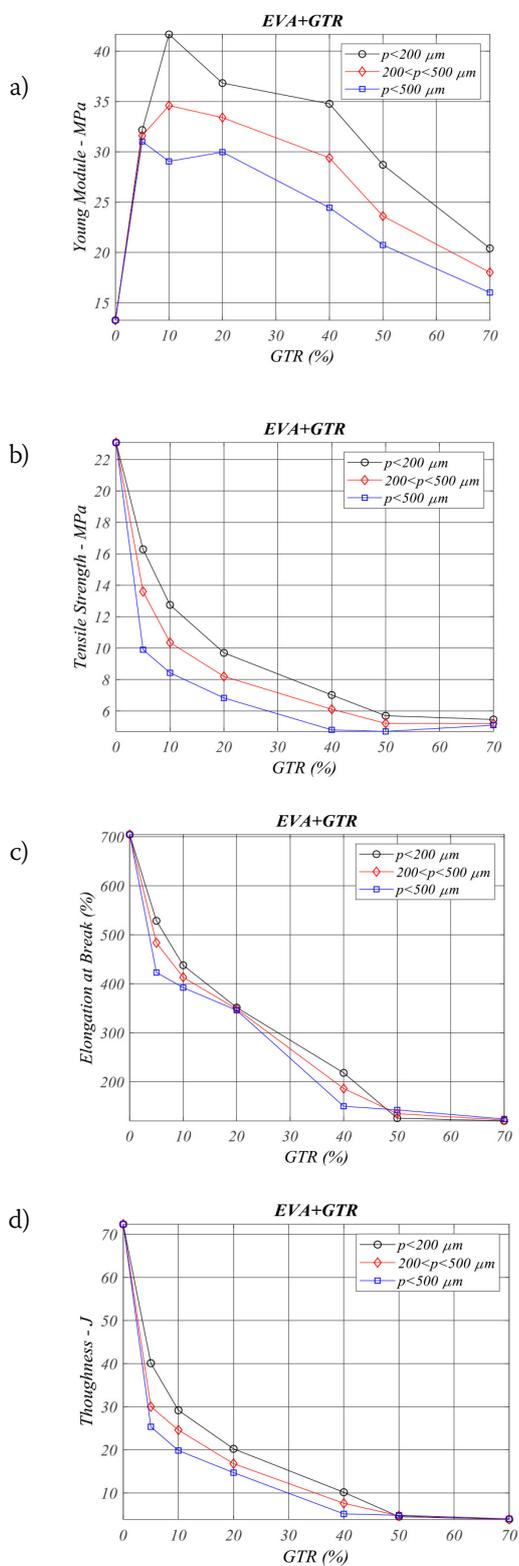
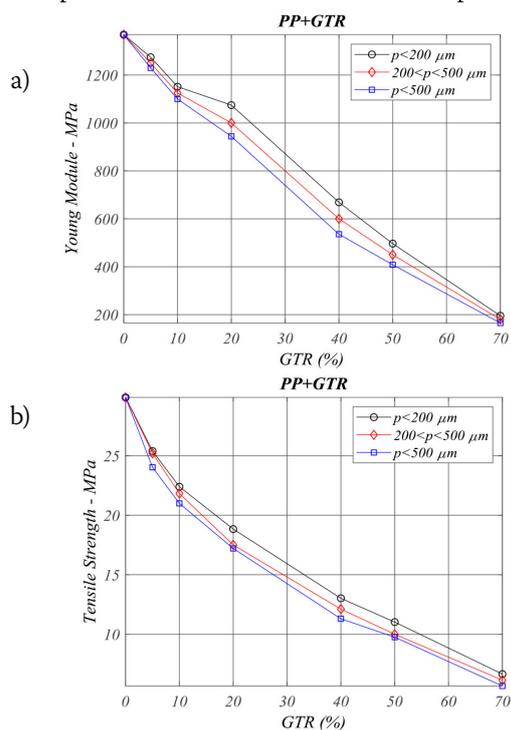


Figura 3. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de EVA/GTR y tamaños de partículas de GTR.3.2.3. Comportamiento mecánico de compuestos PP/GTR

La Figura 4.a) muestra el Módulo de Young, observándose, que los valores disminuyen a medida que se agrega el relleno GTR. Sin embargo, el comportamiento de los compuestos es diferente a medida que varía la concentración de GTR en la matriz. De forma que, para pequeñas concentraciones de GTR (5%, 10% y 20%), disminuye ligeramente para partículas $p < 200 \mu\text{m}$, en cambio, para concentraciones de GTR más altas (40%, 50% y 70%) y el mismo tamaño de las partículas, las disminuciones son mayores y con diferencias según los diferentes tamaños de partículas. Este comportamiento, se debe al hecho de que la cohesión de la interfaz con las partículas es leve, con grietas y fracturas que debilitan las propiedades mecánicas.

La Figura 4. b) muestra la resistencia a la tracción, apreciándose que la tensión es más uniforme y lineal, y con valores más bajos que los del polímero PP puro. Por otro lado, las diferencias entre los diferentes tamaños de partículas son insignificantes, ya que son alrededor del 5% al 15% cuando se comparan los extremos. Esto significa que cuando se aumenta el contenido de los neumáticos reutilizados, la adherencia interfacial se debilita, lo que provoca una disminución de la rigidez en todos los casos, independientemente del tamaño de las partículas. Además, debe considerarse la posibilidad de aglomeración de las partículas durante el proceso de mezcla del compuesto.

La adición de partículas GTR en todos los compuestos produce una disminución notable en el alargamiento en la rotura (Figura 4. c)) y en la tenacidad (Figura 4. d)). La tenacidad y el alargamiento a la rotura en compuestos con GTR dan valores mucho más bajos que la matriz del PP pura (para el caso de PP + 70% GTR, aproximadamente 9 veces el alargamiento menor en relación con la rotura y 12 veces menor en relación a la dureza relativa). La disminución del alargamiento a la rotura está relacionada con la adherencia imperfecta de la interfaz entre los componentes.



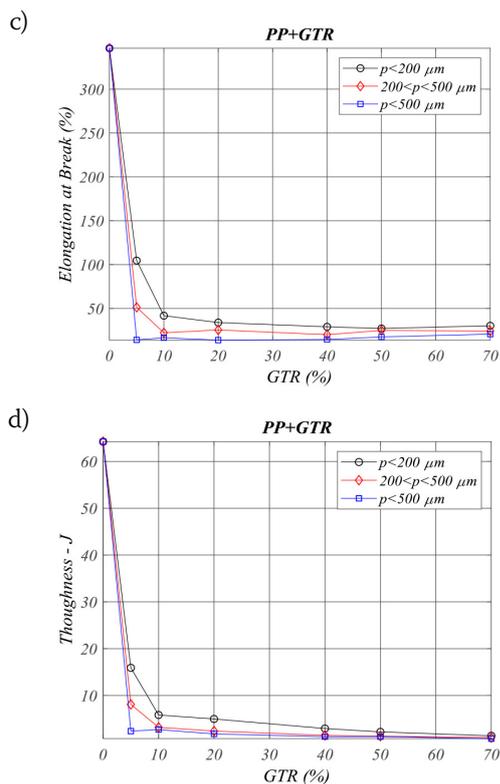


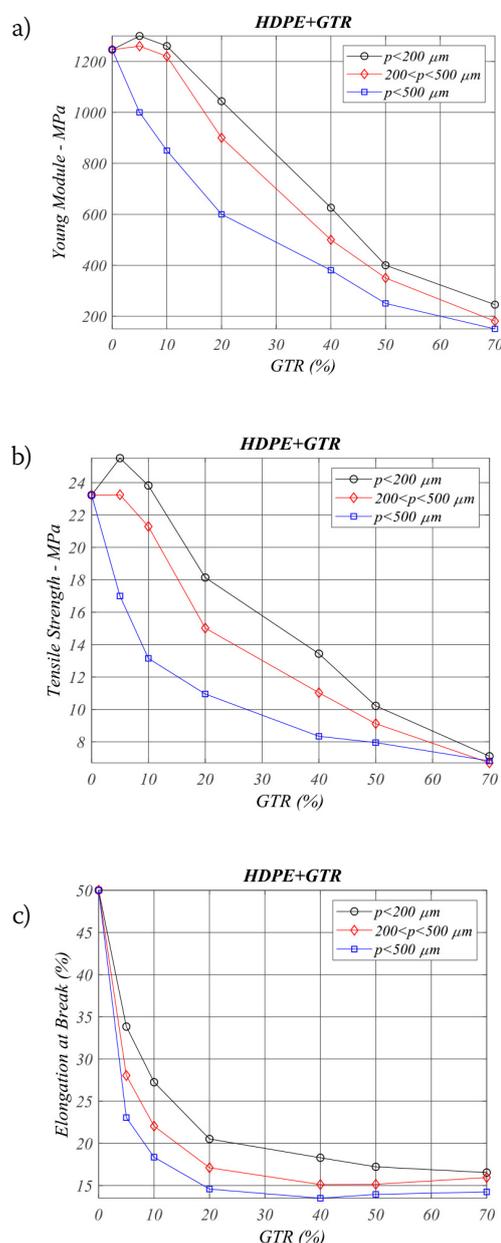
Figura 4. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de PP/GTR y tamaños de partículas de GTR.

3.2.4. Comportamiento mecánico de los compuestos de HDPE/GTR

La Figura 5. a) muestra el Módulo de Young, observándose que la rigidez (para concentraciones de hasta un 10% GTR) aumenta con respecto al HDPE original (5–8%) para partículas de tamaño pequeño ($p < 200 \mu m$), y se mantiene prácticamente igual para partículas entre 200 y 500 μm . Esto se debe al hecho de que los materiales compuestos con partículas grandes tienen una gran probabilidad de reducir la interacción en la interfase y la mala adhesión genera que la propagación de alguna fisura se produzca fácilmente. Esto es obvio en el caso de partículas de más de 500 μm , que muestra una disminución significativa en los valores de las propiedades mecánicas en todos los casos estudiados (disminuciones del 20% al 35% para concentraciones del 5% al 10%, respectivamente). Cuando se aumenta el contenido del GTR, la adherencia interfacial se debilita, lo que provoca una disminución de la rigidez en todos los casos, independientemente del tamaño de las partículas. Para concentraciones del 40% y 70% en GTR, los valores son tres y cinco veces menores que los del HDPE puro.

La adición de partículas de GTR en todos los compuestos HDPE/GTR produce una disminución notable en el alargamiento en la rotura (Figura 5.c)), verificándose ya esta disminución para compuestos con el 5% en GTR. Así, para el HDPE/GTR-5%, los valores son un 33.84% para los tamaños de partí-

cula de $p < 200 \mu m$, un 28.04% para los tamaños de partícula de 200-500 μm , y del 23.05% para los tamaños de partícula de $p > 500 \mu m$. Esto prueba que la disminución está entre el 18% y el 32% en función del tamaño de partícula, lo que demuestra que el tamaño de partícula es un hecho relevante para el comportamiento mecánico de este compuesto²⁵⁻²⁷. La disminución del alargamiento en la rotura se ha documentado en otros compuestos y está relacionada con la adhesión imperfecta interfacial entre los sus componentes. La Figura 5. b) muestra la resistencia a la tracción, en la cual, para concentraciones bajas de GTR (5-10%) y partículas de tamaño pequeño, el valor de la resistencia a la tracción aumenta ligeramente (4-8%), mientras que para concentraciones superiores al 10%, los valores caen drásticamente. La adición de partículas de GTR en todos los compuestos produce una disminución notable de la tenacidad (Figura 5. d)).



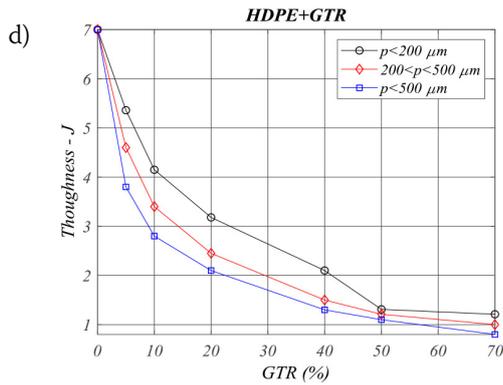


Figura 5. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de HDPE/GTR y tamaños de partículas de GTR.

3.2.5 Comportamiento mecánico de los compuestos de PA/GTR

La Figura 6. a) muestra el Módulo de Young del compuesto, el cual, disminuye su valor cuando se agrega refuerzo, en comparación con el PA puro. La disminución es inicialmente leve y se vuelve más significativa a medida que se agrega el refuerzo. Para concentraciones del 5% de GTR, la rigidez permanece casi igual a la de PA puro (2818 MPa para PA puro, frente a 2715 MPa para PA+5% de GTR, para partículas con $p < 200 \mu\text{m}$). Al aumentar la concentración al 10% y 20% de GTR, y con el mismo tamaño de partículas, la disminución en comparación con el PA puro sigue siendo débil y menor al 15% (2600 MPa frente a 2252 MPa). A partir de estas concentraciones, el módulo de Young disminuye significativamente en comparación con la PA puro. La débil diferencia entre los resultados obtenidos en función del tamaño de partícula (inferior al 14%; 1146 MPa y 985 MPa para PA+50% GTR y tamaños de partículas extremas) puede deberse a la estructura interna del PA, que deja espacios abiertos. Estos espacios permiten ser rellenados con partículas de gran tamaño. Esto contrarresta la peor adhesión de otros polímeros al aumentar el tamaño de las partículas, ya que causa una mayor probabilidad de grietas.

La Figura 5. b), muestra la resistencia a la tracción, donde ésta se incrementa ligeramente con concentraciones de GTR del 5% y disminuyen lentamente para concentraciones de GTR del 20%. Por tanto, la compatibilidad entre componentes no es mala para bajas concentraciones de GTR. Nuevamente, el tamaño de las partículas tiene poco efecto, y las diferencias extremas son siempre inferiores al 10%. Para el tamaño de partícula de $p < 200 \mu\text{m}$, y para concentraciones de GTR del 40%, la resistencia a la tracción disminuye en un 28% (32.5 MPa); y para concentraciones de GTR del 50%, disminuye en un 44% (26 MPa). Esta tendencia continúa con concentraciones más altas de GTR, 12.5 MPa para 70% de GTR (72% de disminución).

La adición de partículas de GTR en todos los compuestos produce un aumento del alargamiento a la rotura (Fig. 6. c)) y de la tenacidad (Fig. 6. d)). Así, para tamaños de partículas $p < 200 \mu\text{m}$, la tenacidad y el alargamiento a la rotura de los compuestos de GTR²⁸ muestran valores

más altos que los de la matriz de PA puro. El tamaño de las partículas tiene efecto, mostrando una mejora para un mayor tamaño de partícula para una concentración de GTR inferior al 20%. La tenacidad muestra un patrón similar al alargamiento en este caso. En conclusión, el PA puro es uno de los materiales probados con valores más bajos en cuanto a alargamiento y tenacidad, mejorando el resto de sus propiedades al agregar GTR en la matriz.

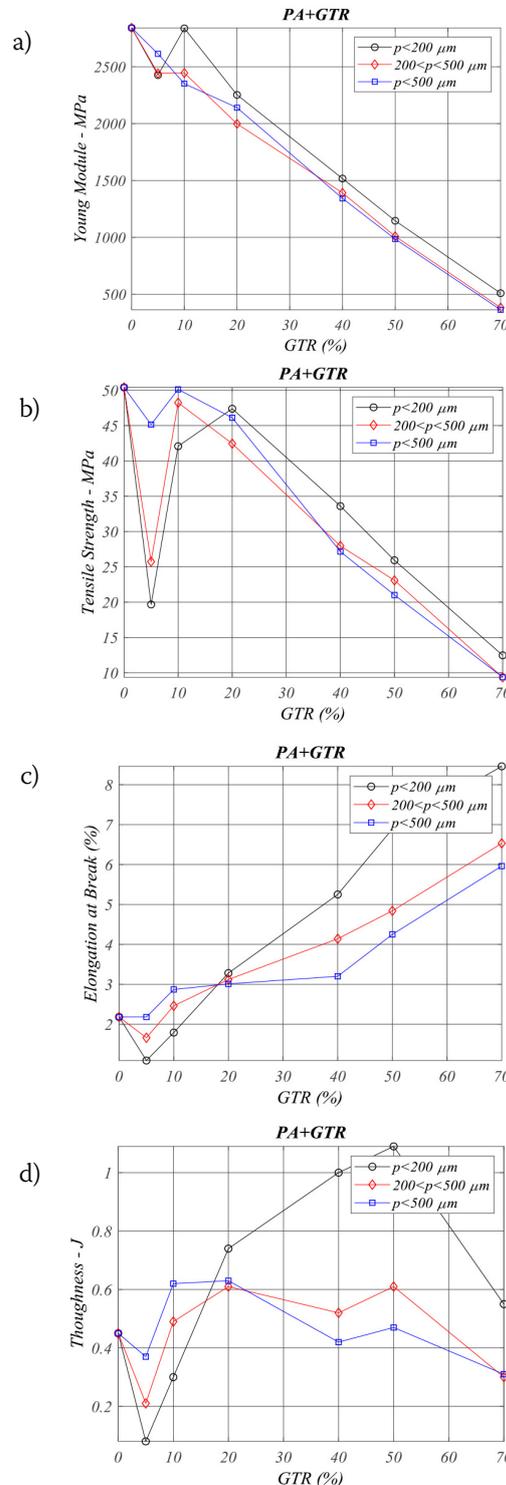


Figura 6. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de PA/GTR y tamaños de partículas de GTR.

3.2.6. Comportamiento mecánico de los compuestos ABS/GTR

Para los compuestos de ABS, puede verse una disminución en todas las propiedades mecánicas (ver Fig. 7), excepto en el Módulo Young cuyo perfil se mejora, aunque débilmente, para concentraciones de GTR del 5% y tamaño de partículas mayores de 500 μ m.

3.2.7 Comportamiento mecánico de los compuestos PS/GTR

Todas las propiedades mecánicas empeoran al aumentar el porcentaje de GTR, excepto en el Módulo de Young (Figura 8. a) el cual mejora con la adición de elastómeros GTR mejorando la matriz del PS²⁹ para compuestos del GTR entre el 5% y el 20%. También se observa, cómo el tamaño de las partículas de GTR es importante en este caso, mostrando un mejor comportamiento en los compuestos con tamaños de partículas más pequeños ($p < 200 \mu\text{m}$). Estas diferencias obtenidas según el tamaño de las partículas podrían deberse al hecho de que el PS tiene una estructura interna con espacios abiertos, que podrían estar ocupados por partículas del refuerzo de GTR.

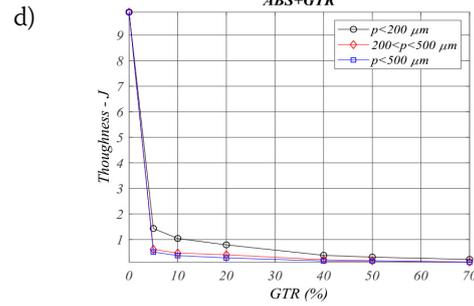
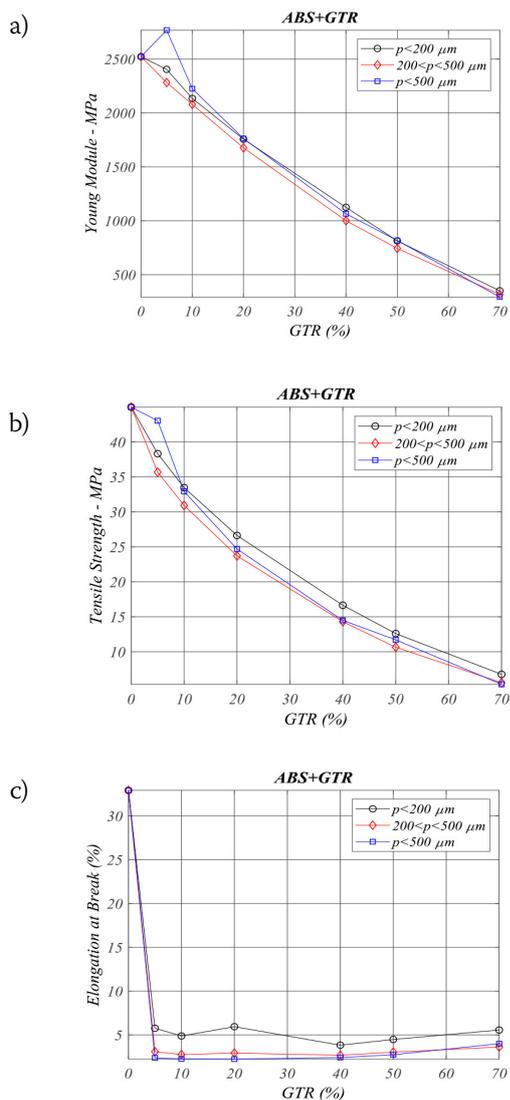


Figura 7. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de ABS/GTR y tamaños de partículas de GTR.

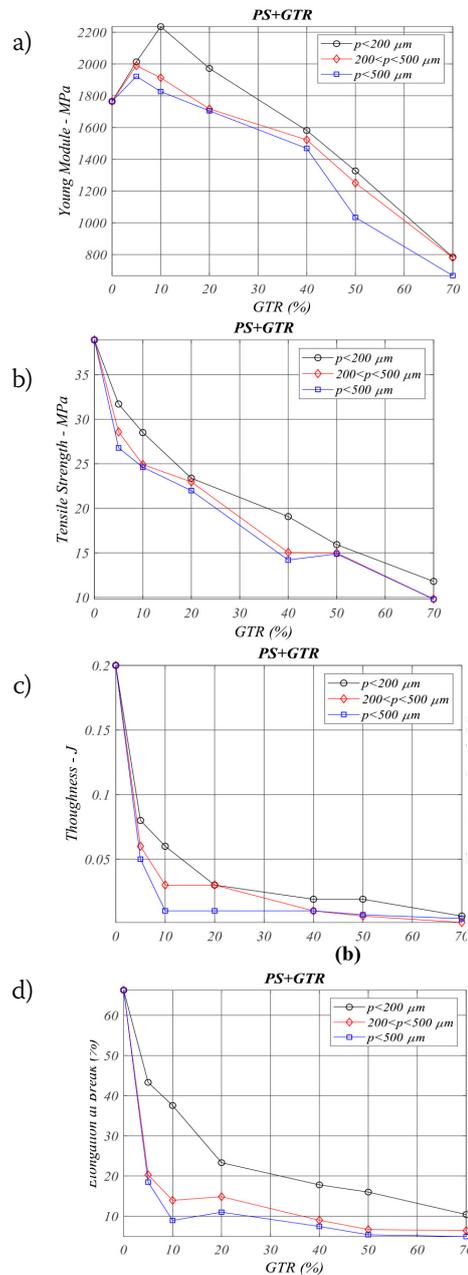


Figura 8. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Tenacidad o dureza (J), para diferentes concentraciones de PS/GTR y tamaños de partículas de GTR.

3.3. Resultados de comparación de las propiedades mecánicas

De los resultados obtenidos en la sección 3.1, podemos deducir que el tamaño de partículas más pequeño, $p < 200 \mu\text{m}$, es el que muestra un mejor comportamiento en la mayoría de los casos analizados. Es por esta razón, que este será el tamaño que tendremos en consideración para las consideraciones mecánicas finales, como se muestra en la Figura 9.

Referente al Módulo de Young (figura 9. a)), podemos apreciar cómo los compuestos de EVA, HDPE y PS tienen un mejor comportamiento con la adición de bajos porcentajes de GTR (5-10%) en el compuesto. En el resto de materiales, generalmente, a partir de la adición de partículas GTR, el Módulo de Young empeora. Un caso muy claro, es el copolímero EVA, que tiene propiedades de módulo de Young más bajas (13.26 MPa) y mejora con la incorporación de GTR (41.67 MPa para EVA+10% GTR). En la resistencia a la tracción (figura 9. b)), podemos ver disminuciones más evidentes para concentraciones superiores al 10% de GTR, excepto para los compuestos de HDPE, que presentan mejores comportamientos con la adición de cantidades de GTR en bajas proporciones (5-10 %).

Referente al alargamiento a la rotura de los compuestos de GTR (Fig. 9. c)), el nivel más elevado, es para los compuestos de EVA, que oscilan entre el 704%, 528%, 437% y el 351%, para concentraciones de GTR del 0%, 5%, 10% y 20% respectivamente, siendo los valores siempre más bajos que en el EVA puro. La reducción de la capacidad de deformación del elastómero influye en la disminución de la elongación y, posteriormente, en la disminución de la dureza, mostrando comportamientos similares en cuanto a dureza para los compuestos con EVA/GTR. La disminución en el alargamiento a la rotura está relacionada con la adherencia interfacial imperfecta entre los componentes. El resto de polímeros muestran valores bajos para el alargamiento a la rotura y la tenacidad. La incidencia de la mala adhesión entre fases es un resultado particularmente importante. El alargamiento en la rotura con la adición de partículas de GTR disminuye dramáticamente, elevándose solo en el caso del PA, con la adición de GTR. Respecto a la tenacidad (Figura 9. d)), estas caídas son aún mayores. La tenacidad va de los 72.3J para EVA puro a 40J o 29.2J para concentraciones de 5% y 10% de GTR. De la observación de los gráficos comparativos de tenacidad (J) se aprecia que, de todos los materiales, los que tienen mayor energía para producir la fractura son el EVA y el PP. El polímero EVA destaca con 72.32 J y, en segundo lugar, el polímero PP con 64.22 J, se ubica en un rango de valores muy similar. A partir de la adición de partículas GTR, las propiedades de la tenacidad (J) disminuyen drásticamente. Para el EVA o el PP que agregan 10-20% de GTR, las energías de rotura del compuesto disminuyen significativamente. Para el PP, el ABS y, en menor medida, el HDPE, la adición de GTR afecta muy negativamente las propiedades de la resistencia a la rotura (J), y sufre una caída importante para porcentajes en GTR del 5%. Un caso muy destacado son los polímeros PVC y PA, que muestran valores de energía de rotura muy bajas para el polímero puro, y mejoran esta

propiedad (resistencia) con la adición del porcentaje de GTR en la matriz de los polímeros.

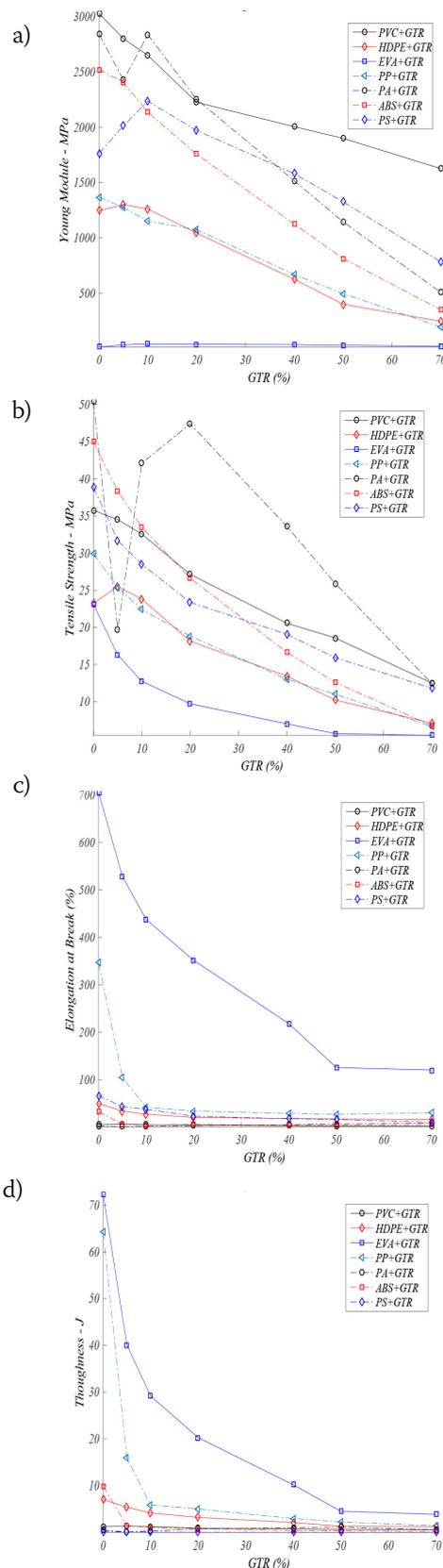


Figura 9. a) Módulo de Young (MPa), b) Resistencia a la tracción (MPa), c) Alargamiento a la Rotura (%), d) Tenacidad o dureza (J), para las siete concentraciones de Polímeros/GTR y tamaños de partículas $p < 200 \mu\text{m}$.

3.4. Discusión: Influencia del GTR en las propiedades mecánicas

En general, la adición de partículas de GTR en todos los compuestos produce una disminución en las cuatro propiedades mecánicas analizadas, módulo de Young (Fig. 9. a)), resistencia a la tracción (Fig. 9. b)), alargamiento a la rotura (Fig. 9. c)), y tenacidad (fig. 9. d)). El comportamiento mecánico, sin embargo, es diferente según el tamaño de partícula. Para partículas pequeñas, la disminución es gradual y solo ligeramente acentuada, y su valor se estabiliza para concentraciones superiores al 20% en GTR, mientras que, para partículas de tamaño mediano o grande, generalmente, las disminuciones de las propiedades mecánicas son mayores desde el principio, y no se estabilizan incluso con concentraciones elevadas de GTR. Este comportamiento se debe a que, con partículas pequeñas, o con bajas concentraciones de GTR, estas partículas se integran en la matriz, añadiendo al compuesto propiedades de carga, mientras que, con partículas más grandes, o con altas concentraciones de partículas pequeñas, la unión de la interfaz es débil, repercutiendo en un comportamiento más frágil del compuesto, el cual muestra grietas y fracturas que debilitan las propiedades mecánicas desde el principio.

Cabe señalar que, con excepciones, se observa un mejor comportamiento de las propiedades mecánicas analizadas para las muestras con partículas de tamaño pequeño $p < 200 \mu\text{m}$, seguidas de los compuestos con partículas de diámetros de $200\text{-}500 \mu\text{m}$, y finalmente con muestras con partículas grandes $p > 500 \mu\text{m}$.

Los parámetros mecánicos están significativamente influenciados por el GTR. Básicamente, se observa que las propiedades de la matriz pura del polímero se mantienen estables para concentraciones bajas de GTR (entre el 10 y el 20%), preferiblemente con un tamaño de partícula inferior a 200 micras. La interacción de la matriz con la partícula GTR es bastante baja y, por lo tanto, acepta este bajo contenido de GTR en su matriz. Para valores superiores al 20% de GTR en la matriz polimérica, las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente. Estos nuevos compuestos, han sido probados en componentes eléctricos especiales³⁰⁻³⁵, en los cuales se buscan aceptables propiedades mecánicas, adaptadas a usos muy específicos eléctricos y dieléctricos, resultando su aplicación con éxito, y adaptándose perfectamente a su cometido.

4. CONCLUSIONES

Se observa que el tamaño de partícula de GTR influye decisivamente en las propiedades mecánicas analizadas. Así con tamaños de partícula pequeños ($p < 200 \mu\text{m}$) se obtienen un mejor comportamiento mecánico, verificándose en todos los compuestos analizados (Polímero/GTR), excepto en los materiales compuestos de PA, esto se debe a que la adherencia interfacial entre los componentes es mejor para un tamaño de partícula más pequeño. También debe resaltarse, que comparativamente, se puede deducir de la observación de los resultados de HDPE, PVC, EVA, PP, PA, ABS y PS con GTR, que las propiedades mecánicas analizadas de los compuestos pueden tener algunos cambios significativos dependiendo de la cantidad de GTR que se suministra a la matriz polimérica, es decir, algunas propiedades importantes varían según el porcentaje de GTR añadido. Como se puede observar en la Tabla 2, generalmente los valores más altos de propiedades se corresponden con el polímero puro (0% GTR), con algunas excepciones importantes como se destacan en la tabla. Así, para el EVA, HDPE, PA y PS, algunas propiedades mecánicas mejoran mediante la adición de micropartículas ($p < 200 \mu\text{m}$) de GTR en la matriz del polímero. Con concentraciones bajas de GTR (5-10%), el Módulo de Young del compuesto aumenta, aunque otras propiedades mecánicas disminuyen como sucede con los compuestos de EVA, PS y HDPE. Este comportamiento puede deberse al hecho de que la matriz de refuerzo es correcta para estas formulaciones y, por lo tanto, algunas propiedades mecánicas como la rigidez mejoran. Sin embargo, para concentraciones de GTR superiores al 10%, con cualquier tamaño de partículas, todas las propiedades mecánicas disminuyen, excepto para los compuestos de PA, y esta disminución aumenta con el tamaño de la partícula. Los resultados obtenidos del análisis de estos compuestos, muestran la concentración límite de GTR a fin de mantener valores aceptables de las propiedades mecánicas es del orden del 5-10% en general, valores que permitiría su uso en diversos campos de la industria con solicitudes mecánicas no demasiado elevadas, dando salida a grandes cantidades de GTR en desuso que hoy en día representan un problema. Otras investigaciones³⁶⁻⁴⁰ corroboran estos resultados, con lo que parece acertado pensar que su aplicación en numerosos procesos industriales será una realidad en un futuro próximo.

Tabla 2. Valores más altos de cada propiedad mecánica analizada en función del compuesto, considerado un tamaño de partícula de GTR inferior a los $200 \mu\text{m}$

Polymer Composite	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Alargamiento a la Rotura (%)	Tenacidad (J)
PVC/GTR	3028.89 (0%GTR)	35.75 (0%GTR)	6.31 (5%GTR)	1.31(5%GTR)
EVA/GTR	41.67 (10% GTR)	23.08 (0%GTR)	704.6 (0%GTR)	72.32(0%GTR)
HDPE/GTR	1300.11 (5%GTR)	25.51 (5%GTR)	50 (0%GTR)	7(0%GTR)
PP/GTR	1368.65 (0%GTR)	29.9 (0%GTR)	346.71 (0%GTR)	64.22(0%GTR)
ABS/GTR	2522.37 (0%GTR)	44.98(0%GTR)	32.91(0%GTR)	9.9(0%GTR)
PA/GTR	2841.47(0%GTR)	50.41(0%GTR)	8.46(70%GTR)	1.09(50%GTR)
PS/GTR	2235.42(10%GTR)	38.89(0%GTR)	66.27(0%GTR)	0.20(0%GTR)

Financiamiento:

Esta investigación fue financiada por el MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD, Gobierno de España ENE2015-64117-C5-3-R (MINECO / FEDER).

Reconocimientos:

Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España ENE2015-64117-C5-3-R (MINECO / FEDER).

Conflictos de interés:

Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

REFERENCIAS

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). www.etra-eu.org (accessed aug 14,)
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. www.tyredisposal.co.uk (accessed noviembre 18, 2006).
3. Liu HS, Richard CP, Mead JL and Stacer RG. *Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics*. Technical Research Program. Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell, **2000**.
4. Figovslq O, Beilin D, Blank N, Potapo J and Chernyshe V. Development of polymer concrete with polybutadiene matrix. *Cem Concr Compos*. **1996**, 18, 437-444.
5. Hernandez-Olivares F, Barluenga G, Bollatib M and Witoszekc B. Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete. *Cem Concr Compos*. **2002**, 32, 1587-96.
6. Goncharuk GP, Knunyants MI, Kryuchkov AN and Obolonkova ES. Effect of the specific surface area and the shape of rubber crumb on the mechanical properties of rubber-filled plastics. *J Polym Sci Part B: Polym Chem*. **1998**, 40, 166-169.
7. Dierkes WK. Rubber recycling. In Recent research developments in macromolecules, *Pandalai SG, Ed.; Trivandrum: Research Signpost*, 7, 265-292, **2003**.
8. Radeshkumar C and Karger-Kocsis J. Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plast Rubber Compos*. **2002**, 31, 99-105.
9. Yehia A, Mull MA, Ismail MN, Hefny YA and Abdel-Bary EM. Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. *J Appl Polym Sci*. **2004**, 93, 30-36.
10. Colom X, Andreu-Mateu F, Cañavate FJ, Mujal R and Carrillo F. Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose. *J Appl Polym Sci*. **2009**, 114, 4, 2011-2018.
11. Cepeda-Jimenez CM, Pastor-Blas MM, Ferrándiz-Gómez TP and Martín-Martínez JM. Surface Characterization of vulcanized Rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive. *J Adhesion*. **2000**, 73, 135-160.
12. Mujal R, Marín-Genescà M, Orrit J, Rahhali A, Colom X. Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber. *Journal of thermoplastic composite materials*. **2012**, 25, 5, 537-559
13. Mujal, R.; Orrit J., Ramis, X.; Marin-Genesca, M.; Rahhali, A. Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR). *Polymers & Polymer Composites (ISI)*. **2012**, 20, 9.
14. Marin-Genesca, M.; Mujal, R. Compuesto etileno acetato de vinilo (EVA) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR) propiedades dieléctricas, mecánicas y térmicas. *Afinidad*. **2014**, 71, 566.
15. Marin-Genesca, M.; Mujal, R.; Orrit, J. Características dieléctricas, térmicas y mecánicas de la poliamida (PA) reforzada con neumáticos fuera de uso. *Afinidad*. **2013**, 70, 561, 13-23
16. Marin-Genesca, M.; Mujal, R.; Ramis, X. Aplicaciones dieléctricas del poliestireno (PS) cargado con neumáticos fuera de uso (GTR). *DYNA*. **2013**, 88, 6, 652-662
17. Mujal R, Orrit-Prat J, Ramis-Juan X, Marin-Genesca M, Ahmed Rahhali. Dielectric, Thermal, and Mechanical Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene Reinforced with Used Tires. *Advances in Polymer Technology*. **2013**, 32, 399-415.
18. Mujal, R.; Ramis, X.; Orrit-Prat, J; Marin, M. Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **2011**, 30, 7, 581-592
19. Mujal R, Orrit-Prat J, Ramis-Juan X, Marin-Genesca M. Electrical application of polyamide reinforced with old tire rubber (ground tire rubber): Dielectric, thermal, mechanical and structural properties. *Journal of thermoplastic composite materials*. **2014**. 27, 9, 1209-1231
20. Nakason C, Kaesaman A and Supasanthitkul P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polym Test*. **2004**, 23, 35-41.
21. La Mantia FP, Lo Verso S and Tzankova Dintcheva N. EVA Copolymer Based Nanocomposites. *Macro Mat Eng*. **2002**, 287, 12, 909-914.
22. Kim JI, Ryu SH and Chang YW. Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composite. *J Appl Polym Science*. **2000**, 77, 2595-2602.
23. Markov A., Fiedler B., Schulte K. Electrical conductivity of carbon black/fibres filled glass-fibre-reinforced thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2006**, 37, 9, 1390-1395
24. Saad ALG, Aziz HA and Dimitry OIH. Studies of Electrical and Mechanical Properties of Polyvinyl chloride) Mixed with Electrically Conductive Additives. *J Appl Polym Science*. **2004**, 91, 1590-1598.
25. Ganesh B and Unnikrishnan GJ. Cure characteristics, morphology, mechanical properties, and aging characteristics of silicone rubber/ethylene-

- ne vinyl acetate blends. *Appl Polym Science*. **2006**, 99, 3, 1069-1082.
26. Colom X., Cañavate J., Carrillo F. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *Eur Polym Journal*. **2006**. 42. 2369–2378.
 27. Kim JI, Ryu SH and Chang YW. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/HDPE Composite. *J. Appl. Polym. Science*. **2000**, 77, 2595–2602.
 28. M. Vesenjak, L. Krstulović-Opara, Z. Ren, Ž. Domazet. Cell shape effect evaluation of polyamide cellular structures. *Polym Test*. **2010**. 29, 8, 991.
 29. 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.
 30. Mujal R., Boix O. *Improvement of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor*. IEEE International Symposium on Industrial Electronics, ISIE, Vigo; Spain; 4 June **2007**
 31. Mujal R., Lloveras, J. *Three-phase asynchronous motor with spiral sheet rotor material effects and analysis*. IEEE International Electric Machines and Drives Conference, IEMDC 2003; Madison; United States; 4 July **2003**.
 32. Mujal R., *Asynchronous motor with spiral sheet armature. Improvement of the functional characteristics of the asynchronous motors*. 5th International Conference on Electrical Machines and Systems, ICEMS 2001; Shenyang; China; August **2001**.
 33. Mujal R. Orrit, Prat. General analysis of the three-phase asynchronous motor with spiral sheet rotor: Operation, parameters, and characteristic values. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. **2011**, 58, 11.
 34. Mujal R. Analysis of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*. **2012**, 35, 1.
 35. Mujal R. Boix, Oriol, Gamez, J. Castilla, R. Experimental analysis of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor. *Electrical Engineering*. **2009**, 91, 4, 5.
 36. Cheng X., Chen H., Huang S., Li Z., Guo X. Improvement of the properties of plasma-modified ground tire rubber-filled cement paste. *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**, 126, 6.
 37. Formela K., Cysewska M., Haponiuk J. T. Preparation of rubber composites from ground tire rubber reinforced with waste-tire fiber through mechanical milling. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. **2014**, 22, 3.
 38. Mujal-Rosas, R., Marin-Genesca, M., Ballart-Prunell, j., Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE, and PP) reinforced with ground tire rubber (GTR). *Journal Science and Engineering of Composite Materials*. **2015**, 22, 3, 231-243.
 39. Formela K., Haponiuk J.. Characterization and properties of LDPE/(ground tire rubber)/crosslinked butyl rubber blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. **2014**, 20, 4.
 40. Nadal A., Boix M., Parres F., Agud L., Crespo J. E., Macías-García A. Modelling the compression behavior of ground tire rubber. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. **2016**, 47, 4.