

Caracterización y análisis dieléctrico de compuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) mezclados con partículas de neumáticos fuera de uso (GTR)

R. Mujal-Rosas^{1*}, M. Marín-Genescà², J. García-Amorós³, Xavier Colom⁴, Miguel Mudarra⁵, Lluís Massagués²

¹Dept. Electrical Engineering, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain. ²Dept. Mechanical Engineering, ETSEQ-URV, Països Catalans, 26 Tarragona - 45002 Spain. ³Dept. Electrical Engineering, ETSE-URV, Països Catalans, 26 Tarragona - 45002 Spain. ⁴Dept. Chemical Engineering, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain. ⁵Dept. Physics and Nuclear Engineering, ESEIAAT-UPC, Colom,1 Terrassa - 08222 Spain

Dielectric characterization and analysis of linear low-density polyethylene (LLDPE) compounds mixed with out-of-use tire particles (GTR)

Caracterització i anàlisi dielèctric de compostos de polietilè lineal de baixa densitat (LLDPE) barrejats amb partícules de pneumàtics fora d'ús (GTR)

RECEIVED: 14 FEBRUARY 2020; REVISED: 22 MAY 2020; ACCEPTED: 6 JUNE 2020

SUMMARY

Vulcanized waste rubber due to its stable, cross-linked and three-dimensional structural arrangement is difficult to biodegrade, posing a serious environmental problem. This article proposes a new composite material from a reused tire particle base (GTR) as an elastomer and linear low-density polyethylene (LLDPE) as a matrix. LLDPE has good electrical and mechanical properties, good resistance to breakage and cracking due to environmental stress, as well as low cost. For this analysis, used, crushed and separated tire particles with a particle size $p < 200\mu\text{m}$ have been used, which has been mixed with LLDPE in different concentrations (0%, at 70% GTR), and then, by the Dynamic Electric Analysis (DEA) study its dielectric behavior in a temperature range of 30°C, 100°C and 120°C, and frequencies between $1 \cdot 10^{-2}\text{Hz}$, and $3 \cdot 10^6\text{Hz}$, obtaining the permittivity, conductivity, dielectric constant, modulus electric. The results denote an insulating behavior presented by LLDPE+GTR with low GTR contents (5% to 10% GTR), which could be used as an electrical insulator in applications with low requirements, such as spacers or pipes for electrical cables, and special AC motors.

Keywords: reused tires; LLDPE; Rubber recycling; Electrical properties; Electrical module; Applications recycled compound.

RESUM

El cautxú vulcanitzat de rebuig a causa de la seva disposició estructural estable, reticulada i tridimensional és difícil de biodegradar, fet que suposa un greu problema mediambiental. En aquest article es proposa un nou material compost a partir d'una base de partícules de pneumàtics reutilitzats (GTR) com elastòmer i polietilè lineal de baixa densitat (LLDPE) com a matriu. El LLDPE presenta unes bones propietats elèctriques i mecàniques, amb bones resistències al trencament i a l'esquerdament per estrès ambiental, així com un baix cost. Per a aquesta anàlisi, s'han utilitzat partícules de pneumàtics fora d'ús, triturats i separats amb una mida de partícules $p < 200\mu\text{m}$, el qual s'ha barrejat amb LLDPE en diferents concentracions (0%, a 70% GTR), per després, mitjançant l'Anàlisi Dinàmic Elèctric (DEA) estudiar el seu comportament dielèctric en un rang de temperatures de 30°C, 100 ° C i 120°C, i freqüències entre $1 \cdot 10^{-2}\text{Hz}$, i $3 \cdot 10^6\text{Hz}$, obtenint-se la permitivitat, la conductivitat, la constant dielèctrica, el mòdul elèctric. Els resultats denoten un comportament aïllador que presenta el LLDPE+GTR amb baixos continguts en GTR (5% al 10% GTR), el qual podria ser utilitzat com a aïllant elèctric en aplicacions amb baixos requeriments,

*Corresponding author: mujal@ee.upc.edu

com els espaiadors o suports per a cables elèctrics, i motors d'AC especials.

Paraules clau: pneumàtics reutilitzats; LLDPE; Reciclatge de cautxú; Propietats elèctriques; Mòdul elèctric; Aplicacions compost reciclat.

RESUMEN

El caucho vulcanizado de desecho debido a su disposición estructural estable, reticulada y tridimensional es difícil de biodegradar, lo que supone un grave problema medioambiental. En este artículo se propone un nuevo material compuesto a partir de una base de partículas de neumáticos reutilizados (GTR) como elastómero y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) como matriz. El LLDPE presenta unas buenas propiedades eléctricas y mecánicas, con buenas resistencias a la rotura y al agrietamiento por estrés ambiental, así como un bajo coste. Para este análisis, se han utilizado partículas de neumáticos fuera de uso, triturados y separados con un tamaño de partículas $p < 200 \mu\text{m}$, el cual se ha mezclado con LLDPE en diferentes concentraciones (0%, a 70%GTR), para luego, mediante el Análisis Dinámico Eléctrico (DEA) estudiar su comportamiento dieléctrico en un rango de temperaturas de 30°C, 100°C y 120°C, y frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$, y $3 \cdot 10^6 \text{Hz}$, obteniéndose la permitividad, la conductividad, la constante dieléctrica, el módulo eléctrico. Los resultados denotan un comportamiento aislador que presenta el LLDPE+GTR con bajos contenidos en GTR (5% al 10%GTR), el cual podría ser utilizado como aislante eléctrico en aplicaciones con bajos requerimientos, como los espaciadores o soportes para cables eléctricos, y motores de AC especiales.

Palabras clave: neumáticos reutilizados; LLDPE; Reciclaje de caucho; Propiedades eléctricas; Módulo eléctrico; Aplicaciones compuesto reciclado.

1. INTRODUCCIÓN

El volumen cada vez mayor de neumáticos utilizados es un problema medioambiental grave y su eliminación segura sigue siendo una tarea difícil¹. La mayoría de los cauchos y polímeros tienen altas propiedades como aislantes eléctricos, con valores de conductividad por debajo de $1 \cdot 10^{-12} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, los cuales, con la adición de aditivos conductores como grafito, negro de carbón (CB), óxidos metálicos, etc., mejoran significativamente la conductividad. De todos los aditivos, es el CB el más utilizado debido a su bajo coste y fácil manejo. Los compuestos de polímeros conductores (CPC) con una matriz de polímero aislante y un relleno conductor como el negro de carbón (CB), han atraído la atención en aplicaciones como la disipación de energía electrostática, los materiales de auto calentamiento y el blindaje de interferencias en radiofrecuencia electromagnética²⁻⁹. Al aumentar el contenido de relleno conductor se observa una transición drástica de un aislante eléctrico a un conductor cuando se alcanza el

denominado contenido crítico de relleno. Del mismo modo, el uso de estos materiales como refuerzos o mezclas en materiales compuestos ha sido ampliamente estudiado en numerosos trabajos¹⁰⁻¹³. La presencia de estos rellenos en compuestos de matriz polimérica modifica su comportamiento dieléctrico, mecánico y térmico. De forma, que para mejorar el comportamiento dieléctrico, es necesario dispersar, dentro de la matriz polimérica, materiales con alta capacidad dieléctrica¹⁴⁻¹⁵ como el CB. Markov et al.¹⁶ han observado que la presencia de CB y fibra de vidrio, como refuerzo en materiales compuestos, aumenta tanto sus propiedades mecánicas como el comportamiento eléctrico. Otros trabajos¹⁷⁻¹⁹, han estudiado el comportamiento dieléctrico entre diferentes termoplásticos y el GTR. Una forma de aumentar la compatibilidad entre componentes pasa por reducir el grado de reticulado del GTR mediante la desvulcanización²⁰⁻²¹. También se observan cambios en las propiedades cuando se modifica el tamaño de las partículas de refuerzo²²⁻²³, demostrándose una mejora con tamaños de partícula $p < 200 \mu\text{m}$ ²⁴.

Otras investigaciones²⁵⁻²⁶ han analizado las propiedades dieléctricas de los polímeros, en función de la frecuencia y la temperatura. La atención en el estudio se centra en las propiedades dieléctricas en el rango de las bajas frecuencias, observándose dos procesos de retraso dipolar, uno debido a un movimiento local en la cadena del polímero, y el otro debido a la transición vítrea. A bajas frecuencias, el mecanismo de polarización de carga se observa para altas temperaturas. La polarización de la interfaz, llamada Maxwell-Wagner-Sillar (MWS), se observa en sistemas heterogéneos, compuestos de dos o más fases. Asimismo, del análisis de las conductividades y las permitividades, (o constante dieléctrica, la cual nos indica cómo está afectado un material por un campo eléctrico dado, mostrando la interacción entre este campo eléctrico externo con el momento dipolar eléctrico), en los compuestos analizados, se observa que la acumulación de cargas en el espacio macroscópico ocurre en la interfaz. Un enfoque teórico en términos de teoría dieléctrica nos conduce a una relajación de tipo Debye. En polímeros y compuestos de polímeros, la polarización de la interfaz casi siempre está presente, porque los aditivos o las impurezas los convierten en sistemas heterogéneos. En general, en sistemas con un componente conductor, la permitividad dieléctrica, las interfaces de relajación y la conductividad pueden darse tanto a altas como bajas frecuencias. Para superar esta dificultad en el estudio de la polarización de la interfase, se utiliza el Módulo eléctrico, el cual permite el análisis de fenómenos de relajación dieléctrica en conductores iónicos.

El módulo eléctrico también ha sido utilizado en polímeros para estudiar su comportamiento en la relajación de la conductividad²⁷. Scarpa et al.²⁸ describen los resultados del comportamiento dieléctrico del polietileno con CB, irradiado con UV durante un largo período de tiempo, en el rango de frecuencia de $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^6 \text{Hz}$. La conductividad eléctrica presenta un comportamiento similar para muchos materiales desordenados, Ramos et al.²⁹.

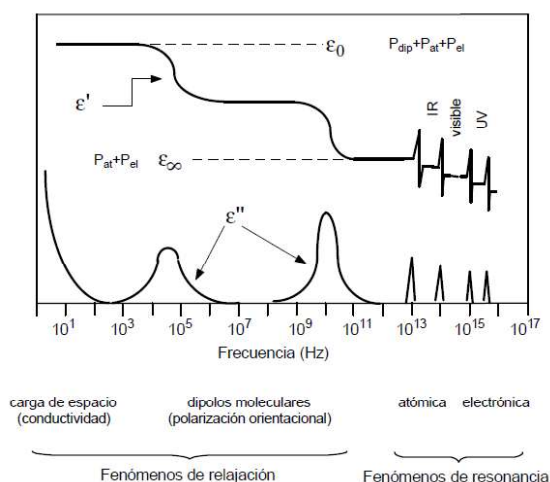


Figura 1. Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Componentes reales e imaginarias en varios procesos: relajación iónica y dipolar, y resonancias atómicas y electrónicas a altas energías.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El polímero utilizado es polietileno lineal de baja densidad, LLDPE, Exelene-LLDPE- Granulado, suministrado por Montachem International. En la tabla 1, se resumen sus principales características. El neumático utilizado (GTR), ha sido triturado, cribado y seleccionado, con un tamaño de partícula inferior a 200 μ m, y un contenido de negro de humo del 35% verificado con un análisis termogravimétrico (TGA).

Propiedades	Unidades	Valores
Índice de Fluidéz	g/10 min	1,0
Densidad	g/cm ³	0,924
Temperatura de Fusión	°C	126
Resistencia a la tracción	Psi	8.000
Resistencia a la Rotura	%	720
Temperatura de procesamiento	°C	124
Temperatura de prensado	°C	130

Tabla 1. Características del LLDPE proporcionadas por el fabricante y variables de procesamiento para compuestos (LLDPE-GTR) con la máquina mezcladora Brabender.

Preparación del compuesto:

El polvo de neumático reciclado se ha secado en un horno a 100°C durante 24h. Posteriormente, se prepararon muestras del compuesto de LLDPE+GTR, variando su composición (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR). El proceso de mezcla se ha realizado con una máquina mezcladora Brabender, a temperatura de procesamiento para evitar la degradación del polímero, y en un tiempo de mezcla limitado a 4 min. Los laminados LLDPE+GTR se han obtenido mediante una prensa de placas calientes a 100 kN y temperatura de prensado durante 10 minutos (Tabla 1). La etapa de

enfriamiento ha sido realizada con un circuito cerrado de agua, que se mantuvo en la prensa, a presión constante, durante 5 minutos. Las muestras para la prueba se han configurado de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM D-150. También se preparó una muestra del polímero LLDPE puro con los mismos requisitos para obtener resultados comparables.

Análisis dieléctrico:

El análisis dieléctrico ha sido realizado con partículas de GTR menores de 200 μ m. Los parámetros y las magnitudes dieléctricas se han medido mediante la prueba DEA (Análisis Dinámico Eléctrico) con el equipo BDS40 (Fig. 2) al que se incorporó un sensor de temperatura utilizando un molde de compresión de 2,5cm de diámetro y 0,1mm de espesor. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de frecuencia entre 1·10⁻²-3·10⁶ Hz, con un barrido de temperatura de 30°C, 100°C y 120°C, a una velocidad de 3°C/min.



Figura 2. - Equipo DEA utilizado con la unidad de control para fijar los parámetros de la prueba.

Muestras:

Se han utilizado dos tipos de muestras: una obtenida a partir de la matriz pura del LLDPE y otra con la mezcla del polímero LLDPE con diferentes porcentajes de partículas GTR. Las dimensiones de las muestras están definidas por la Norma ASTM D-150 y se detallan en la figura 3.a, (2.5mm de diámetro y 0.1mm de espesor). En la figura 3.b, se pueden ver muestras del compuesto LLDPE+GTR entre los dos electrodos utilizados en la prueba. Una vez que la muestra se coloca entre los electrodos, debe introducirse en una cámara de prueba para proporcionar la temperatura deseada durante el tiempo del análisis. El sistema de prueba realiza las mediciones para las diferentes frecuencias y tempera-

turas configuradas. El software utilizado para obtener los datos es el WinDETA 4.1, el cual controla el DEA.

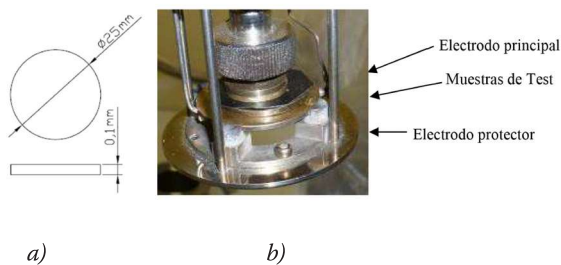


Figura 3. – Muestras utilizadas para el Análisis Dinámico Eléctrico (DEA). a) Dimensiones de la muestra; b) Electrodo del DEA con la muestra de polímero.

3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

3.1. Conductividad

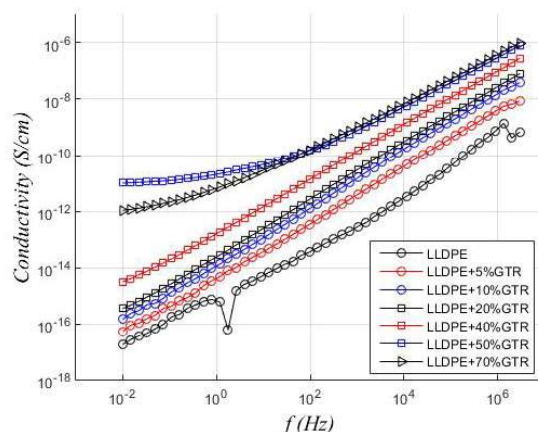
La Figura 4.a muestra los resultados de la conductividad de los diferentes compuestos LLDPE+GTR a 30°C. Para el LLDPE puro, las medidas denotan una dispersión importante coherente con la baja conductividad que presenta este polímero. Para las mezclas LLDPE+GTR, la conductividad correspondiente a la zona de altas frecuencias muestra una dependencia lineal con la frecuencia. Este comportamiento, se ajusta a la ecuación del modelo de conductividad dispersiva sublineal (1), que es común en el polietileno y materiales similares³⁰, (Ec.1):

$$\sigma = \sigma_0 + A \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^n \quad (1)$$

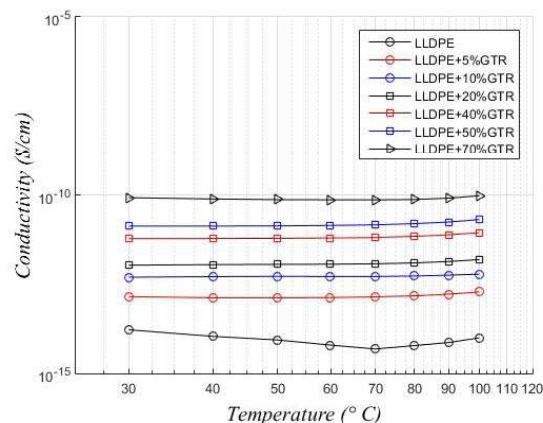
Donde σ_0 es la conductividad en corriente continua (DC), f es la frecuencia, y A y n , (con valores entre 0 y 1), son parámetros que dependen de la temperatura y el tipo de material. Esta ecuación implica dos comportamientos diferenciados, uno a bajas frecuencias donde el término DC es predominante, no existiendo dependencia entre la conductividad y la frecuencia, y otro comportamiento dispersivo, en el cual la conductividad muestra una dependencia potencial con la frecuencia, de forma que a medida que ω aumenta el comportamiento dispersivo reemplaza al comportamiento inicial en continua.

En la figura 4.a y 4.b se observa que el LLDPE puro presenta una conductividad en DC muy baja. Para los compuestos, en la mayoría de las temperaturas y concentraciones de GTR, la frecuencia de cambio entre el comportamiento DC y el dispersivo está por debajo del rango de frecuencias analizadas. Como se ve en la Figura 4.a solo a altas concentraciones de GTR es posible ver claramente el cambio de comportamiento en la pendiente en la zona de las bajas frecuencias del espectro (1·10⁻² y 100Hz para el LLDPE+70%GTR y para el LLDPE+50%GTR, respectivamente). En la figura 4.a, también se observa como los compuestos LLDPE+50%GTR y LLDPE+70%GTR, a bajas frecuencias, muestran un comportamiento distinto al resto

de los composites analizados, así su conductividad apenas aumenta con la frecuencia en el área de bajas frecuencias. Sin embargo, en el área de altas frecuencias, esta dependencia es lineal, debido principalmente a los cambios estructurales que se producen en estos compuestos al elevar su contenido de GTR, lo que provoca un aumento de la conductividad DC del compuesto. Este comportamiento permite determinar el contenido crítico de relleno, que está alrededor del 50% de GTR.



a)



b)

Figura 4. Conductividad para compuestos LLDPE+GTR (a) a 30°C en función de la frecuencia (de 1·10⁻² a 3·10⁶Hz); (b) a 50Hz dependiendo de la temperatura (de 30°C a 100°C).

La razón de este comportamiento reside en que al aumentar la concentración de GTR y, por lo tanto, la cantidad de negro de carbón (CB) en la muestra, la conductividad en DC aumenta y determina el cambio de comportamiento a valores más altos de frecuencia. Como se esperaba, también existe una relación directa entre la concentración de GTR y la conductividad, tanto en el comportamiento en corriente continua como en el de dispersión. El CB presente dentro de las partículas GTR (un 35%)³¹, es mucho más conductor que los polímeros y generalmente es utilizado para mejorar las propiedades eléctricas de estos materiales³²⁻³³. Sin embargo, este aumento de la conductividad no es suficiente para que el material pierda su condición de aislante.

En la figura 4.b, se analiza a la frecuencia industrial (50 Hz) el comportamiento como aislantes eléctricos de los compuestos, mostrándose que para los diferentes rangos de temperatura analizados son muy estables, con pocas diferencias en función de su contenido de relleno en GTR. Así, se observa cómo la conductividad a bajas frecuencias (50Hz) aumenta cuando se modifica la temperatura (30°C a 100°C) y la concentración de GTR en las mezclas de los polímeros. Estos aumentos son de casi 4 órdenes de magnitud, cuando se aumenta el porcentaje de GTR (de 0% al 70% GTR), mientras que, con aumentos en la temperatura, estos cambios son menos significativos. Los cambios en la conductividad, si se perciben con la presencia del negro de carbón (CB). A partir de las figuras 4.a y 4.b, se deduce que el LLDPE puro tiene una baja conductividad en DC, de forma que para bajas concentraciones de GTR, la frecuencia de cruce que delimita los dos comportamientos se encuentra por debajo del rango de frecuencias analizadas. Solo se observan cambios significativos en la pendiente para bajas frecuencias si tenemos altas concentraciones de GTR (figura 4.a), debido a que al aumentar la frecuencia y la concentración de GTR, y por tanto la cantidad de CB, del material compuesto, la conductividad en corriente continua (DC) aumenta y cambia la frecuencia de cruce a valores más elevados.

3.2. Permitividad

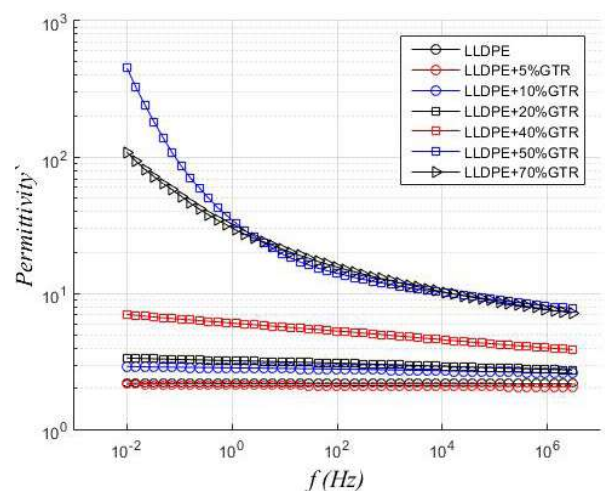
La permitividad eléctrica, o constante dieléctrica, es un parámetro físico que describe como un material se ve afectado por un campo eléctrico externo, mostrando la interacción entre este campo eléctrico y el momento dipolar eléctrico de la muestra analizada. Al polarizar un material dieléctrico los mecanismos de conducción activados por el campo se encuentran en un estado de desequilibrio que puede prolongarse durante un tiempo en comparación con el tiempo de polarización. Estos mecanismos dependen del tipo de polarización, así la electrónica, nos muestra los desplazamientos de la nube de electrones con respecto al núcleo formando un dipolo. Mientras que la Polarización iónica, determina el desplazamiento de un ión con relación a otros de distinto signo induciéndose un dipolo, y la Polarización molecular, nos indica el campo vectorial que expresa la densidad de los momentos eléctricos dipolares permanentes o inducidos en un material dieléctrico.

La Figura 5 muestra, para diferentes compuestos de LLDPE+GTR, los valores de permitividad real (ϵ') y de la permitividad imaginaria o factor de pérdidas dieléctricas (ϵ''). Estas magnitudes son proporcionales respectivamente a la energía almacenada, y disipada en cada ciclo, con relación con la frecuencia y a una temperatura de 30°C. A bajas frecuencias, tanto la permitividad real como el factor de pérdidas dieléctricas aumentan a medida que aumenta el contenido de GTR. Mientras que la permitividad real e imaginaria disminuye a medida que aumenta la frecuencia para los compuestos con mayor presencia de GTR (LLPDE+50%-70%GTR), siendo esta tendencia menos significativa para concentraciones de GTR más bajas (LLDPE+5%-10%-20% GTR). En el caso del LLDPE puro, la permitividad real no depende de la frecuencia. Las caídas en la dispersión

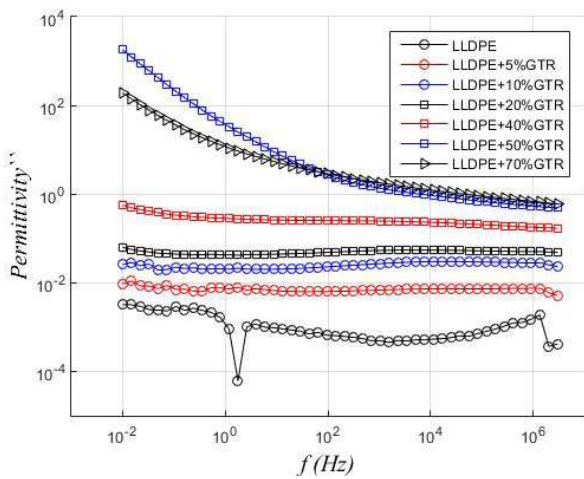
dieléctrica³⁴⁻³⁵ son consecuencia del contenido de GTR y negro de carbón (CB) mayoritario, ya que el LLDPE puro es un polímero no polar, como se muestra en los compuestos LLDPE con bajo contenido en GTR (Fig. 5.a y 5.b). Similares disminuciones se detectan en todas las muestras estudiadas para los resultados del factor de pérdidas. En este caso hay contribuciones de la conductancia ($\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$) y fenómenos interfaciales a bajas frecuencias.

La incorporación de GTR genera un incremento muy notorio en la permitividad. No obstante, éste también incrementa las pérdidas dieléctricas al aumentar la conductividad del material. A altas temperaturas, son importantes los aumentos en los valores de M'' por efectos de relajación de la matriz. Estos procesos, están influenciados por la fracción de carga conductiva, que provoca la aparición de mecanismos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar generados por la acumulación de cargas alrededor de las partículas de GTR.

La existencia de cruces entre las permitividades del 50 y 70% en GTR, se asimila a partir de 10^2 Hz, al rebasar el contenido crítico de GTR, lo que comporta un comportamiento eléctrico muy similar en función del contenido en GTR. En cuanto a los cambios más importantes que se pueden observar en las figuras 5.a y 5.b, son el aumento de la permitividad con el contenido de GTR, y los dos regímenes de comportamiento de la permitividad, para bajas y altas frecuencias, en los compuestos analizados, que actúan por fenómenos de polarización interfacial debido a la presencia de cargas de GTR en la matriz polimérica, encontrándonos ante una relajación debida a la presencia de carga, del tipo MWS debido al tipo de composite formado por materiales heterogéneos, en el que las cargas se desplazan con tendencia a acumularse en las interfaces de separación de los componentes del material, como si fueran pequeños condensadores.



a)



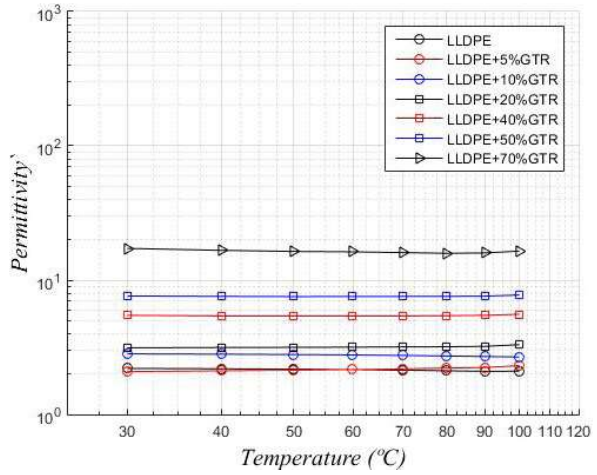
b)

Figura 5. Compuestos LLDPE/GTR, a 30°C en relación con la frecuencia (de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz a $3 \cdot 10^6$ Hz). (a) Permitividad real (ϵ') y (b) factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'').

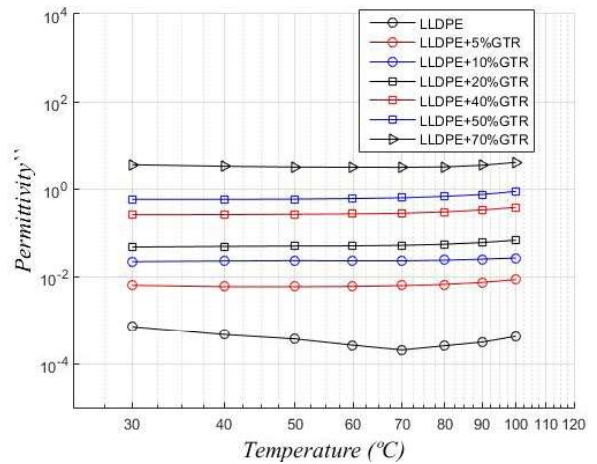
Las figuras 6a y 6b, muestran la permitividad real (ϵ') y las pérdidas dieléctricas (ϵ'') a una frecuencia de 50 Hz y a varias temperaturas entre 30°C y 100°C. Los contenidos de GTR más altos están directamente relacionados con valores más altos de ϵ' y ϵ'' . Existe 1 orden de magnitud entre las de ϵ' del LLDPE puro y las muestras del LLDPE+70% GTR, y casi 4 órdenes de magnitud entre las de ϵ'' para el LLDPE puro y las muestras de LLDPE+70%GTR. En general, la permitividad real (ϵ') se mantiene cuando la temperatura aumenta, mientras que la permitividad imaginaria (ϵ''), para los compuestos LLDPE+GTR, aumenta ligeramente con aumentos de la temperatura. Con los datos obtenidos del LLDPE puro, la ϵ'' muestra una relajación con un pico alrededor de los 70-80°C, para después volver a aumentar nuevamente. Dado que el GTR es más polar y conductor que el LLDPE, la relajación dieléctrica del polímero matriz está enmascarada por las propiedades del relleno (GTR).

La permitividad (ϵ') y el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') para una frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas entre 30°C y 100°C se muestran en la figura 5. Los mayores contenidos de GTR de los compuestos de LLDPE están directamente relacionados con mayores valores de ϵ' y ϵ'' . Hay 1 orden de magnitud entre la permitividad real (ϵ')

del LLDPE puro y las muestras de LLDPE+70% GTR, y hay unos 1,5 órdenes de magnitud en el caso del factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') para los mismos materiales. La temperatura no afecta al comportamiento de ϵ' de los compuestos analizados (LLDPE+GTR), y afecta muy levemente al comportamiento de ϵ'' , alrededor de los 100°C.



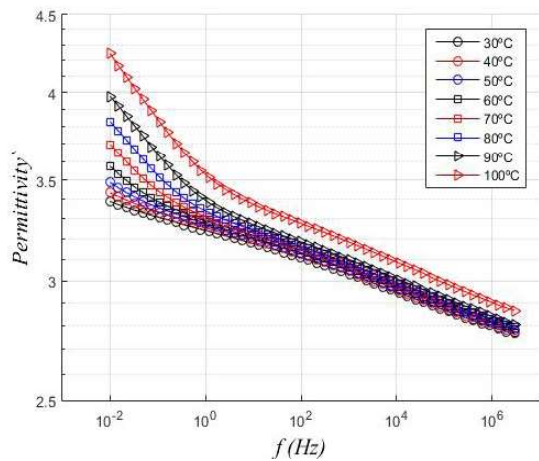
a)



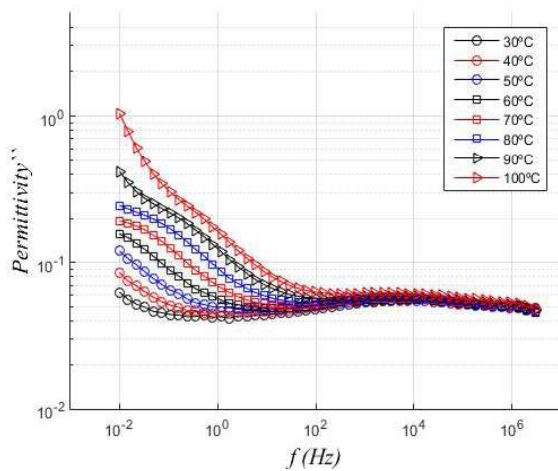
b)

Figura 6. Compuestos LLDPE+GTR, a 50 Hz en función de la temperatura (de 30 a 100°C); (a) Permitividad real, ϵ' ; (b) ϵ'' , factor de pérdidas dieléctricas.

En la Fig. 7 se analiza el compuesto LLDPE+20% GTR, en el rango de frecuencias (de $1 \cdot 10^{-2}$ a $3 \cdot 10^6$ Hz) en función de varias temperaturas, (de 30°C a 100°C). Se observa para la permitividad real (ϵ') un pico entre las frecuencias de $1 \cdot 10^{-1}$ a 100 Hz, el cual se acentúa con el aumento de la temperatura y cambia a frecuencias más elevadas. Para el factor de pérdidas (ϵ'') se observa una relajación de Maxwell-Wagner-Sillar (MWS), actuando los procesos de polarización interfacial desde $1 \cdot 10^2$ Hz, verificándose en este rango de frecuencia, que el comportamiento de ϵ'' ya no depende de la temperatura, solo de la frecuencia (fig. 7b), esta independencia del factor de pérdidas con la temperatura va desde los 10^2 Hz a niveles más altos de frecuencia, y es debida a los procesos de polarización interfacial MWS³⁶⁻³⁷.



a)



b)

Figura 7. Permittividad real (a) y permitividad imaginaria o factor de pérdidas dieléctricas (b), para varias temperaturas para el compuesto LLDPE+GTR-20% analizado.

3.3. Módulo eléctrico (M'')

Tsangaris y col.³⁸⁻³⁹ han estudiado el Módulo eléctrico que relaciona el proceso de relajación dieléctrica, la polarización de la interfaz y el efecto Maxwell-Wagner-Sillars. En los compuestos poliméricos, los fenómenos de relajación en la región de bajas frecuencias se atribuyen a la heterogeneidad de los sistemas. La investigación de estos procesos eléctricos se lleva a cabo a través del Módulo eléctrico. Las ecuaciones del modelo Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole y Havriliak-Negami para la relajación dieléctrica se expresan en forma de un módulo eléctrico. Los fenómenos interfaciales de relajación en materiales heterogéneos generalmente se encuentran en frecuencias muy bajas, por lo que no son visibles en las mediciones a baja temperatura para el rango de frecuencia estudiado. Como son procesos activados térmicamente, aparecerían en este rango de frecuencia para temperaturas más altas. Sin embargo, a tales frecuencias y temperaturas hay varios fenómenos que

oscurecen las relajaciones interfaciales (polarización de electrodos, fenómenos de conducción, etc.). Para superar estos problemas, es aconsejable la utilización del formalismo del Módulo eléctrico⁴⁰, (ecuación 2). Para el comportamiento en bajas frecuencias, el análisis del Módulo imaginario (M'') nos proporciona las características del factor de las pérdidas dieléctricas, evitando cualquier contribución de la conductancia. En la figura 8, se observa cómo el pico de relajación se encuentra en la zona de frecuencias más altas ($3 \cdot 10^6$ Hz), para los compuestos con bajos contenidos en GTR (de 0% a 10% de GTR), mientras que se halla a frecuencias más bajas (100Hz) para los compuestos con mayores contenidos de GTR (50 y 70% GTR), de lo que se deduce que la presencia de GTR afecta a los fenómenos de relajación del LLDPE cambiando su frecuencia de relajación.

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

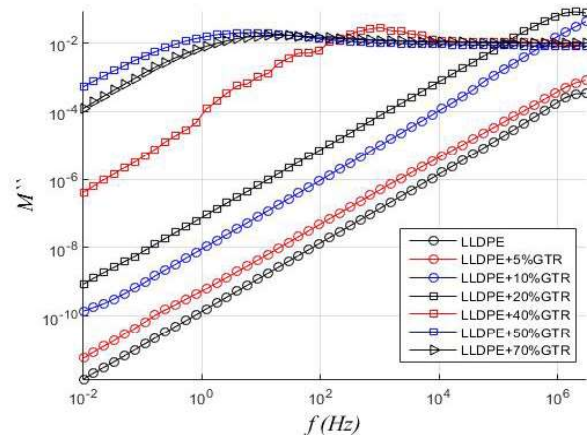
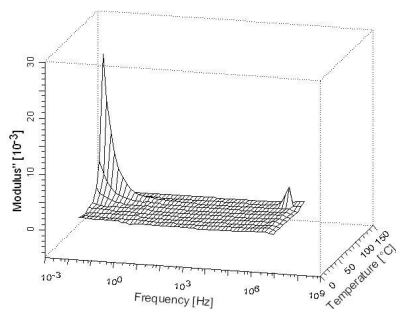


Figura 8. Módulo eléctrico imaginario M'' del LLDPE+GTR a 120°C, en función de la frecuencia, 10^{-2} - $3 \cdot 10^6$ Hz

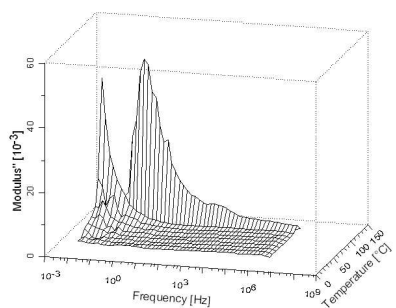
La incorporación de GTR conlleva un aumento de la conductividad y de la permitividad. Asimismo, también se observa que la evolución de estos parámetros varía significativamente en función de la frecuencia y la temperatura. A altas frecuencias, las pérdidas debidas a la polarización interfacial son despreciables y el comportamiento dieléctrico de los compuestos es gobernado por las pérdidas de la matriz. Mediante el uso del formalismo del módulo dieléctrico se ha podido localizar, en la región de bajas frecuencias, una relajación atribuida a un fenómeno interfacial Maxwell-Wagner-Sillars. Cada compuesto posee un comportamiento dieléctrico característico. Lógicamente los parámetros dieléctricos se ven influenciados significativamente por el contenido de GTR.

La Figura 9 muestra simultáneamente la evolución del módulo imaginario (M'') en función de la temperatura y la frecuencia para el LLDPE puro y para seis concentraciones diferentes de LLDPE+GTR (del 5% al 70% de GTR). A bajas frecuencias y altas temperaturas, se aprecia una relajación asociada a la presencia

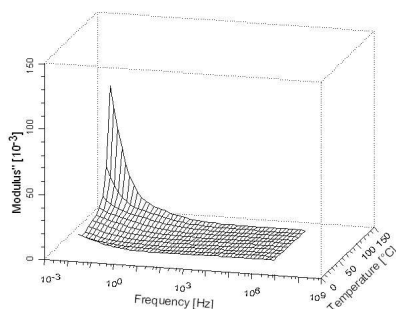
de GTR, como ya mostraba la Fig. 8. En primer lugar, aparece como un máximo suave en la pendiente de la relajación α . Al aumentar la cantidad de GTR en el compuesto, este pico se vuelve más pronunciado. Las altas temperaturas y bajas frecuencias asociadas a la relajación del GTR pueden identificarse con fenómenos de polarización interfacial, es decir, con una relajación Maxwell-Wagner-Sillars⁴¹. Estos fenómenos son típicos de materiales heterogéneos en los que hay regiones con diferentes conductividades. Los resultados de la figura 9, revelan que para concentraciones bajas de GTR, el pico α se coloca a frecuencias muy bajas. Sin embargo, para concentraciones de GTR del 5% la relajación ya es mayor que para el LLDPE puro. Para concentraciones de GTR más altas, la relajación α' disminuye, cambiando a frecuencias más altas y, finalmente, casi desaparece con un 70% de GTR. Dicha evolución es análoga a la de la cristalización, siendo mayor para el 5% de GTR, disminuyendo, si aumentamos la concentración. El hecho de que la relajación α debería estar relacionada con las interfaces de cristal amorfo es consecuente con esta aparente dependencia directa.



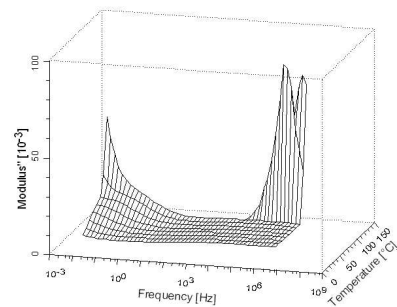
a) LLDPE-0%GTR



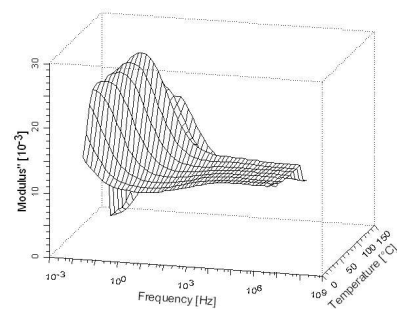
b) LLDPE-5%GTR



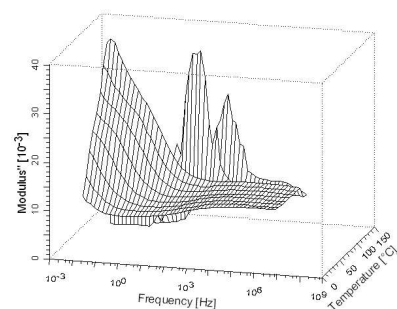
c) LLDPE-10%GTR



d) LLDPE-20%GTR



e) LLDPE-40%GTR



f) LLDPE-70%GTR

Figura 9. Diagramas 3D de la componente imaginaria del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y frecuencia. a) LLDPE, b) LLDPE+GTR-5%, c) LLDPE+GTR-10%, d) LLDPE+GTR-20%, e) LLDPE+GTR-40%, f) LLDPE+GTR-70%.

4. CONCLUSIONES

La conductividad (σ), así como la permitividad real (ϵ') y el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ''), para el LLDPE mezclado con partículas GTR aumentan con la concentración de GTR de los compuestos analizados (LLDPE+GTR). Como tiene lugar en materiales similares⁴²⁻⁴³, la conductividad presenta un comportamiento dispersivo sublineal en los compuestos hasta un 40% en GTR. El aumento de la conductividad es mayor a bajas frecuencias (para LLDPE+70%GTR, es alrededor de 10^4 veces mayor que para LLDPE puro), pero en cualquier caso las muestras mantienen relativamente

sus propiedades eléctricas aislantes. Por otra parte, la permitividad disminuye con la frecuencia para las concentraciones de GTR más altas (50-70% GTR), mientras que la permitividad real del LLDPE+0-20% GTR no depende de la frecuencia. El factor de pérdidas muestra una disminución inicial debido a procesos conductivos y una relajación β posterior en todas las muestras. El análisis en función de la temperatura muestra que la permitividad real disminuye ligeramente mientras que el factor de pérdidas dieléctricas aumenta con la temperatura, a excepción del LLDPE puro, que presenta su propio espectro dieléctrico. El formalismo del Módulo eléctrico nos ha permitido estudiar la relajación del MWS debido a la polarización interfacial. Para concentraciones de GTR inferiores al 20%, esta relajación no es significativa. Finalmente, aunque las características de aislamiento se reducen con la adición de GTR, especialmente, por encima del 20% de GTR, no es suficiente para las aplicaciones antiestáticas como los calzados de trabajo de seguridad o los suelos industriales antiestáticos, ya que no llegan las muestras de LLDPE+GTR a ser lo suficientemente conductoras. En definitiva, con los resultados obtenidos en este análisis muestran que las concentraciones en GTR del 5-10% marca el valor límite para mantener en unos valores aceptables las propiedades dieléctricas del compuesto, lo que permitiría su utilización en varios campos de la industria con bajos requerimientos aislantes, como espaciadores o empaquetaduras de cables eléctricos universales, y dando un buen resultado como dieléctricos en motores de inducción de características especiales⁴⁴⁻⁴⁶ lo que demuestra su utilidad en aplicaciones con unos requerimientos específicos en cuanto a aislamientos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Física Nuclear, de la Universidad Politécnica de Cataluña, Sección Terrassa, su apoyo en la realización de las pruebas dieléctricas.

6. REFERENCES

1. Myhre, M., Saiwari, S., Dierkes, W., & Noordermeer, J. *Rubber Recycling: Chemistry, Processing, And Applications*. Rubber Chemistry and Technology, doi:10.5254/rct.12.87973, **2012**, 85(3), 408–449.
2. S. Schopp, R. Thomann, K.F. Ratzsch, S. Kerling, V. Altstädt, R. Mülhaupt, *Functionalized graphene and carbon materials as components of styrene butadiene rubber nanocomposites prepared by aqueous dispersion blending*, Macromol. Mater. Eng. 299 (3), **2014** 319–329.
3. E. Logakis, C. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, *Highly conducting poly (methyl methacrylate)/ carbon nanotubes composites: investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties*, Compos. Sci. Technol. 71 (6), **2011**, 854–862.
4. X.H. Liu, J. Krücker, G.Q. Zheng, D.W. Schubert, *Electrical conductivity behaviour of sheared poly(methyl methacrylate)/carbon black composites*, Compos. Sci. Technol. 100, **2014**, 99–104.
5. 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**.
6. Mujal R. Boix, Oriol, Colom X. *Beavior of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor*. IEEE Transactions on Energy Conversion. **2009**, 24, 68-76.
7. J. Zhao, K. Dai, C. Liu, G. Zheng, B. Wang, C. Liu, J. Chen, C. Shen, *A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites*, Compos. A: Appl. Sci. Manuf. 48, **2013**, 129–136.
8. X.M. Dong, R.W. Fu, M.Q. Zhang, B. Zhang, Z.M. Rong, *Electrical resistance response of carbon black filled amorphous polymer composite sensors to organic vapors at low vapor concentrations*, Carbon 42 (12), **2004**, 2551–2559.
9. 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**
10. 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**.
11. Ramarad, S., Khalid, M., Ratnam, C.T., Chuah, A.L., & Rashmi, W. (2015). *Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future*. Prog. Mater. Sci. DOI: doi.org/10.1016/j.pmatsci., **2015**, 72, 100–140
12. Cepeda-Jimenez, C.M.; Pastor-Blas, M.M.; Ferrándiz-Gómez, T.P.; Martín-Martínez, J.M. *Surface Characterization of vulcanized Rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive*. J. Adhes. **2000**, 73, 135–160.
13. Radeshkumar, C.; Karger-Kocsis, J. *Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber*. Plast. Rubber Compos. **2002**, 31, 99–105.
14. Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H. *Studies of electrical and mechanical properties of poly(vinyl chloride) mixed with electrically conductive additives*. J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 91, 1590–1598
15. Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supasanthitkul, P. *The grafting of maleic anhydride onto natural rubber*. Polym. Test. **2004**, 23, 35–41.
16. Markov, A.; Fiedler, B.; Schulte, K. *Electrical conductivity of carbon black/fibres filled glass-fibre-reinforced thermoplastic composites*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **2006**, 37, 1390–1395.
17. Marín-Genescà, M.; García-Amorós, J.; Mujal-Rosas, R.; Salueña Berna, X.; Massagués Vidal, L. *Comparison of Mechanical and Electrical Characteristics of Various Polymers Blended with Ground*

Tire Rubber (GTR) and Applications. Appl. Sci. **2019**, *9*, 1564

18. Mujal, R.; Marín-Genescà, M.; Orrit, J.; Rahhali, A.; Colom, X. *Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber*. J. Thermoplast. Compos. Mater. **2012**, *25*, 537–559.
19. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X.; Marín-Genescà, M.; Rahhali, A. *Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR)*. Polym. Polym. Compos. **2012**, *20*, 755–766.
20. Yehia, A.; Mull, M.A.; Ismail, M.N.; Hefny, Y.A.; Abdel-Bary, E.M. *Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates*. J. Appl. Polym. Sci. **2004**, *93*, 30–36.
21. X. Colom, M. Marín-Genescà, R. Mujal, Krzysztof Formela, Javier Cañavate. *Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time*. Journal of Composite Materials, Doi: 10.1177/0021998318761554, **2018**, *52*, (22), 3099-3108
22. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X.; Marin, M.; Rahhali, A. *Dielectric, thermal, and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene reinforced with used tires*. Adv. Polym. Technol. **2013**, *32*, E399–E415.
23. R. Giri, K. Naskar, G.B. Nando, *In-Situ compatibilization of linear low-density polyethylene and polydimethyl siloxane rubber through reactive blending*, Mater Expr. **2012**, *2* (1) 37.
24. R. Giri, K. Naskar, G.B. Nando, *Effect of electron beam irradiation on dynamic mechanical, thermal and morphological properties of LLDPE and PDMS rubber blends*, Radiat. Phys. Chem. **2012**, *81* (12) 1930.
25. Tsangaris, G.M. & Psarras, G.C. Journal of Materials Science, DOI: doi.org/10.1023/A:1004528330217, **1999**, *34*: 2151.
26. [26] Ananya Patra and V Prasad. *Effect of LaNiO₃ on the impedance and dielectric properties of Co-Fe₂O₄: a high temperature study*. J. Phys. D: Appl. Phys. **2020**, *53* 4 53 01.
27. Tsangaris, G.M. Psarras, G.C. Kouloumbi, N. Journal of Material Science, **1998**, *33* 2027.
28. Scarpa, P.C.N. Das-Gupta, D.K. Electrical Insulation, 1998. Conference Record of the IEEE International Symposium on LAC-COPEL/UFPR, Curitiba, Brazil; **1998**, (1) 149 – 152.
29. Ramos, R.J. Bianchi, R.F. Faria, R.M. Electrets, ISE 10. Proceedings. 10th International Symposium **1999**, 525 – 528
30. Yuan Q, Bateman SA and Wu D. *Mechanical and Conductive Properties of Carbon Black-filled High-density Polyethylene, Low-density Polyethylene, and Linear Low-density Polyethylene*. J. Thermoplast. Compos. Mater **2010**; *23*(4): 459–471.
31. Mujal-Rosas, R.; Marín-Genescà, M.; García-Amorós, J.; Salueña-Berna, X.; Colom-Fajula, X. *Influencia en las propiedades mecánicas de varios compuestos poliméricos reforzados con partículas de GTR*. Afinidad, **2019**, *76*, (588), <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/361813> [View: 14-01-2020].
32. H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, Q. Fu, *Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials*, Prog. Polym. Sci. **2014**, *39* (4) 627–655.
33. Yamin Pan, Xianhu Liu, Xiaoqiong Hao, Zdeněk Starý, Dirk W. Schubert, *Enhancing the electrical conductivity of carbon black-filled immiscible polymer blends by tuning the morphology*, Euro. Pol. J., **2016**, *78*, 106-115, ISSN 0014-3057, DOI: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.019
34. Naskar AK, Khastgir D, Bhowmick AK and De SK. *Effect of Chlorination of Ground Rubber Tire on its Compatibility with Poly(vinyl chloride): Dielectric Studies*. J. Appl. Polym. Sci. **2002**; *84*(5): 993–1000.
35. Saad ALG, Aziz HA and Dimitry OIH. *Studies of Electrical and Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride) Mixed with Electrically Conductive Additives*. J. Appl. Polym. Sci. **2004**; *91*: 1590–1598.
36. I.M. Kalogeras; F. Pallikari-Viras; A. Vassilikou-Dova. *Dielectric and thermal characterization of electroactive sol gel/polymer composites*. Conference Proceedings: 9th International Symposium on Electrets (ISE 9) Proceedings. Publisher: IEEE. **1996**
37. [37] Kai Wu; Chuanhui Cheng. *Interface charges between insulating materials*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Year: **2017**, *24*, (4),
38. Tsangaris GM, Psarras GC and Koulombi N. *Electric Modulus and Interfacial Polarization in Composite Polymeric Systems*. J. Mater. Sci **1998**; *33*: 2027–2037.
39. Tsangaris GM, Koulombi N and Kyvelidis S. *Interfacial Relaxation Phenomena in Particulate Composites of Epoxy Resin with Copper or Iron Particles*. Mater. Chem. Phys **1996**; *44*: 245–250.
40. Fuqiang Tian; Yoshimichi Ohki. *Electric modulus powerful tool for analyzing dielectric behavior*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, **2014**, *21*, (3) 929 – 931. DOI: 10.1109/TDEI.2014.6832233
41. Yoshimichi Ohki. *Dielectric relaxation phenomena of several insulating polymers analyzed by electric modulus spectra*. 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). DOI: 10.1109/ICPADM.2015.7295241. 19-22 July **2015** (Sidney, Australia)
42. R Mujal-Rosas, M Marín-Genescà, M Ballart-Prunell. *Dielectric properties of vaius polymers (PVC, EVA, HDPE, and PP) reinforced with ground tire rubber (GTR)*. Science and Engineering of Composite Materials, **2015**, vol. 22, num. 3, p. 231-243.
43. R. Mujal-Rosas, J. Orrit-Prat, X. Ramis-Juan, M. Marín-Genescà and Ahmed Rahhali. *Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber*. Journal of reinforced plastics and composites, Abril **2011**, vol. 30, núm. 7, p. 581-592.

44. 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.
45. Mujal R. *Analysis of the three-phase induction motor with spiral sheet rotor.* International Journal of Electrical Power & Energy Systems. **2012**, 35, 1.
46. 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.