
Características dieléctricas de diversos polímeros (PVC, EVA, HDPE, y PP) reforzados con neumáticos fuera de uso (GTR)

R. Mujal-Rosas¹, J. Orrit-Prat², X. Ramis-Juan³, M. Marin-Genesca¹, Ahmed Rahhali⁴

¹Dept. Ingeniería Eléctrica, EUETIT-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain

²Dept. de Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain. ³Dept. Máquinas-Motores Térmicos, ETSEIB-UPC, Diagonal 647, Barcelona - 08028 Spain. ⁴Dept. Ingeniería Química, EUETIT-UPC, Colom 1, Terrassa - 08222 Spain. ⁴Dept. Química Universidad Abdelmalek Essaadi, B.P.:2121, Tetouan - 93000 Morocco

*Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE and PP) reinforced with used tires (GTR)
Característiques dielèctriques de diversos polímers (PVC, EVA, HDPE,
i PP) reforçats amb pneumàtics fora d'ús (GTR)*

Recibido: 31 de mayo de 2011; revisado: 3 de octubre de 2011; aceptado: 17 de octubre de 2011

RESUMEN

La masiva fabricación de neumáticos y la dificultad para su almacenamiento o eliminación constituye un grave problema medioambiental. En la actualidad, se utilizan diversos métodos para el reciclaje de los neumáticos, como por ejemplo la trituración mecánica, que separa el caucho vulcanizado del acero y las fibras, utilizándose este caucho en numerosas aplicaciones industriales como pavimentos, aislantes, calzados, etc.

El presente artículo se centra en buscar una nueva aplicación para estos neumáticos reutilizados (GTR), y para ello, se ha mezclado el polvo de los neumáticos con diferentes polímeros termoplásticos como son el Policloruro de Vinilo (PVC), el Polietileno de Alta Densidad (HDPE), el Etileno Acetato de Vinilo (EVA) y el Polipropileno (PP), comprobando hasta que valores de concentración en GTR admiten estos nuevos compuestos manteniendo dentro de unos valores aceptables sus propiedades dieléctricas, y por tanto, sus posibles aplicaciones industriales en la fabricación de aislantes para cables eléctricos. Concretamente, el polvo de los neumáticos reutilizados y con un tamaño de partícula inferior a 200 μm , ha sido mezclado con los polímeros con cuatro concentraciones diferentes, 5%, 10%, 20% y 50% en GTR para así determinar su comportamiento mediante los ensayos dieléctricos realizados en un rango de temperaturas que varía desde los 30°C hasta los 120°C, y con unas frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ Hz, hasta $3 \cdot 10^6$ Hz, analizándose la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas, las relajaciones, etc. Finalmente, las superficies de fractura de las muestras compuestas han sido evaluadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: polímeros termoplásticos: PVC; HDPE; EVA; PP; neumáticos reutilizados; compuestos polímeros+GTR, propiedades dieléctricas; aplicaciones industriales.

SUMMARY

Mass production of tires, as well as the difficult storage or elimination is a real environmental problem. Various methods for recycling tires are currently used, such as mechanical crushing, which puts vulcanized rubber, steel and fibres apart. The rubber may be used in several industrial applications as flooring, insulations, footwear, etc.

The present paper focuses on finding a new application for the old used tires (GTR). Tires dust and several thermoplastic polymers such as Polyvinyl Chloride (PVC), High Density Polyethylene (HDPE), Ethylene Vinyl Acetate (EVA) and Polypropylene (PP), have been mixed, and we have checked the maximum accepted values of GTR concentration can be admitted while keeping dielectric properties within acceptable values, and therefore, their possible industrial applications in manufacturing of insulators for electrical wires. Actually, tires dust with particle size $<200\mu\text{m}$ has been mixed with the polymers with different GTR concentrations of 5%, 10%, 20% and 50%, in order to establish its performance through dielectric tests conducted in a temperature range that varies between 30°C and 120°C, and a frequency range between $1 \cdot 10^{-2}$ Hz and $3 \cdot 10^6$ Hz. Conductivity, permittivity, dielectric loss factor, relaxations, etc, have been analysed. At last, the fracture surfaces of the composite samples have been evaluated by using Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: thermoplastic polymers: PVC, HDPE, EVA, PP; Old used tires; Polymer Compounds + GTR; dielectric properties; industrial applications.

RESUM

La massiva fabricació de pneumàtics i la dificultat per al seu emmagatzematge o eliminació, constitueix un greu problema mediambiental. En l'actualitat, s'utilitzen diversos mètodes per el reciclatge dels pneumàtics, com per exemple la trituració mecànica, que separa el cautxú vul-

canitzat del acer i les fibres, sent utilitzat aquest cautxú en nombroses aplicacions industrials com paviments, aïllants, calçats, etc.

El present article es centra en buscar una nova aplicació per aquests pneumàtics reutilitzats (GTR), i per això, s'ha barrejat el pols dels pneumàtics amb diferents polímers termoplàstics com son el Policlorur de Vinil (PVC), el Polietilè d'Alta Densitat (HDPE), l'Etilè Acetat de Vinil (EVA) i el Polipropilè (PP), comprovant fins quins valors de concentració en GTR admeten aquests nous compostos mantenint dins d'uns valors acceptables les propietats dielèctriques, i per tant, les seves possibles aplicacions industrials en la fabricació d'aïllants per cables elèctrics. Concretament, el pols dels pneumàtics reutilitzats amb una grandària de partícula inferior a 200 µm, ha estat barrejat amb els polímers amb quatre concentracions diferents, 5%, 10%, 20% i 50% en GTR per així determinar el seu comportament mitjançant els assajos dielèctrics realitzats en un rang de temperatures que varia des dels 30°C fins els 120°C, i amb unes freqüències entre 1·10⁻² Hz, fins 3·10⁶ Hz, analitzant la conductivitat, la permitivitat, el factor de pèrdues dielèctriques, les relaxacions, etc. Finalment, les superfícies de fractura de les mostres compostes han estat avaluades per microscòpia electrònica d'escombratge (SEM).

Paraules clau: polímers termoplàstics: PVC; HDPE; EVA; PP; pneumàtics reutilitzats; compostos polímers+GTR, propietats dielèctriques; aplicacions industrials.

1. INTRODUCCIÓ

El important problema de la acumulació de neumàtics utilitzats [1] [2] [3] ha impulsat els esforços de la comunitat científica internacional a buscar solucions destinades a la seva recuperació i reutilització. Molts materials plàstics inclouen elastómers per millorar la seva tenacitat. En general un polímer termoplàstic o termoestable actua com a matriu i l'elastómer com a fase dispersa [4] [5] [6]. Per altra banda, com en altres mesclades de polímers bifàsics [7] [8], la compatibilitat interfacial entre els components és important per aconseguir les propietats desitjades. En el cas d'elastómers reciclats, quan es mesclen amb polímers termoplàstics la compatibilitat esperada és baixa. Una forma d'augmentar la compatibilitat entre els components passa per reduir el grau de reticulació del GTR mitjançant el desvulcanitzat [9] [10] [11] [12]. Una altra forma d'augmentar la unió interfacial és mitjançant pretraments amb àcids [13], que produeixen en la superfície de l'elastómer uns microporos que faciliten la unió entre fases [14] [15] [16], però aquest mètode encaixa el producte final, a part de tenir una baixa influència en la millora de les propietats del compost. Canvis més significatius es observen en les propietats quan varia el mida de les partícules del reforç, sent aquesta la alternativa estudiada per Mujal i altres en diversos articles [17] [18]. No obstant, en aquest article, s'efectua la comparació de quatre polímers: PVC, HDPE, EVA, i PP reciclats, amb un únic mida de partícula inferior a 200µm, i amb quatre concentracions en GTR (5%, 10%, 20% i 50%), analitzant fins a quina concentració és possible carregar els polímers purs mantenint dins de valors acceptables les propietats dielèctriques i de microestructura inicials [19] [20], lo que permetria afegir

GTR a diversos processos industrials com la fabricació d'aïllants per cables elèctrics.

2. METODOLOGIA

2.1. Materials

El policloruro de vinil (PVC) fue suministrado por Ercros S.A (España) con el nombre comercial de Etinox, con un índice de fluidez de 1.35 g/min y una densidad de 1.225 kg/m³. El polietileno de alta densidad (HDPE), tipo Alcadia 4810-B, producido por REPSOL es de color blanco con un índice de fluidez de 1g/10min a 190°C y una densidad de 960 kg/m³. El etileno acetato de vinilo (EVA), tipo Alcadia PA 539, también producido por Repsol, cuenta con un 18 % de acetato de vinilo y un 82 % de etileno, siendo su índice de fluidez de 1.35 g/min y su densidad de 960 kg/m³. El polipropileno (PP) tipo Isplen® 099 K2M es producido por Repsol, también de color blanco, con una temperatura de fusión de 165°C y un índice de fluidez de 55 g/10 min, siendo su densidad de 902Kg/m³. Finalmente, el neumático fuera de uso (GTR), con un tamaño de partícula menor de 700µm ha sido suministrado por Alfredo Mesalles (España) verificándose mediante análisis con el TGA que su contenido de negro de humo es de un 35%. El GTR original fue separado por tamizado en tres categorías de partículas: <200 µm, 200–500 µm, y >500 µm, utilizándose para el presente estudio el tamaño inferior a los 200 µm.

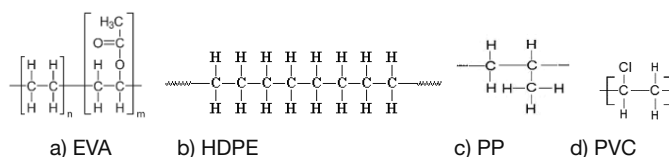


Figura 1. Estructuras químicas de los polímeros utilizados.

2.2. Preparación del compuesto

El polvo de los neumáticos reutilizados fue secado en un horno a 100°C durante 24h. Para el tamaño de partícula escogido, se prepararon seis muestras de los compuestos Polímero/GTR variando su composición del 5%, 10%, 20% y 50% en GTR. El proceso de mezclado se realizó con una máquina Brabender, tipo EHT PL, a diferentes temperaturas y con tiempos de mezcla limitados (195°C y 5min para el PVC; 153°C y 4min para el HDPE; 105°C y 4min para el EVA; y 165°C 4min para el PP) para evitar la degradación de los polímeros. Los laminados de los Polímero/GTR (170 x 170 x 2mm³) fueron obtenidos utilizando una prensa de platos calientes Collin Mod. P 200E, a 100kN, durante 10 min. a unas temperaturas de 210°C (PVC), 170°C (HDPE), 120°C (EVA) y 180°C (PP). La etapa de refrigeración se realizó con un circuito cerrado de agua corriente, la cual se llevo a cabo en la misma prensa y a la misma presión durante 5 min. Las muestras para las pruebas fueron debidamente configuradas de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-412-98.

2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy SEM)

El SEM fue utilizado para analizar la superficie de fractura de las muestras rotas en los ensayos Deformación-Tracción. Mediante la observación del entorno de las partículas de reforzamiento, es posible analizar los efectos de este material de relleno en la matriu. Algunas imágenes de las

muestras han sido analizadas en función del compuesto y la concentración en GTR. El microscopio utilizado fue un JEOL 5610, y previamente las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro, para aumentar su conductividad.

2.4. Análisis Dinámico Eléctrico (DEA)

El análisis dieléctrico también se realizó con partículas de tamaño inferior a $200\mu\text{m}$, por ser las que mejores resultados ofrecen en todos los ensayos previos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante un Análisis Dinámico Eléctrico (DEA) con el equipo BDS40, que lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizando un molde de compresión de 2cm de diámetro. Las medidas fueron tomadas en un rango de frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ Hz y $3 \cdot 10^6$ Hz, con una variación de la temperatura entre 30°C y 120°C , y a una velocidad de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando sensores de placas paralelas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopía electrónica de barrido

Algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas del polímero/GTR del ensayo Deformación-Tracción [21] [22] son mostradas en la figura 2. Para cada compuesto del polímero/GTR, se muestran dos fotografías para un tamaño de partícula $<200\mu\text{m}$ y dos concentraciones extremas en GTR; del 10% y 50% [23] [24] [25].

En todos los casos, las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de degradación al realizarse la mezcla, observándose claramente estas partículas dispersas en el medio homogéneo de la matriz polimérica, la cual, si alcanza la temperatura de fusión. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

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

Por el contrario, para concentraciones elevadas, de un 50% en GTR (figuras a-bis, b-bis, c-bis y d-bis), la estructura morfológica de los materiales se ve afectada, produciéndose un aumento de las fallas y grietas en la matriz que empeora su adhesión interfacial. La adhesión varía significativamente con la adición de refuerzo (GTR), no siendo suficiente en este caso, el porcentaje del polímero para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en el contorno de las partículas grietas y poros de considerable tamaño. Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones en GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño.

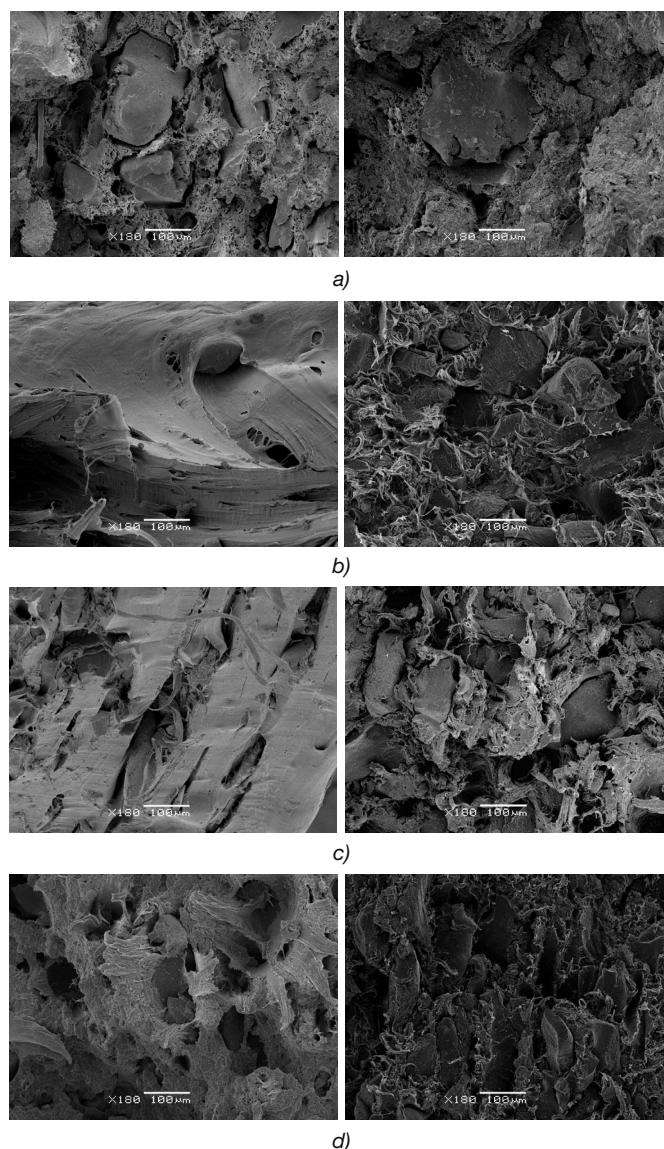


Figura 2. Micrografías SEM de los Polímeros/GTR, para algunas concentraciones de Polímero/GTR y tamaño de partículas $<200\mu\text{m}$. a) PVC/GTR-10%, a-bis) PVC/GTR-50%; b) HDPE/GTR-10%, b-bis) HDPE/GTR-50%; c) EVA/GTR-10%, c-bis) EVA/GTR-50%; d) PP/GTR-10%, d-bis) PP/GTR-50%

Para concentraciones intermedias en GTR en la matriz [17] [18], los materiales están gobernados por parámetros asociados a la existencia de regiones ordenadas y desordenadas, que dependen del grado de cristalinidad. Así, el tamaño y la distribución de las lamelas cristalinas, la estructura de cada matriz, el contenido relativo de la región interfacial de los materiales o el nivel de estereoregularidad de las matrices, son factores de los que dependerá la cristalinidad final del compuesto.

En estas concentraciones aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes [26]. Así, con concentraciones de hasta el 20% en GTR todavía es aceptable la cohesión interfacial y así lo demuestran las propiedades mecánicas y calorimétricas de los compuestos, mientras que con porcentajes superiores al 40% en GTR las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas.

3.2. Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico comparativo se ha realizado a diferentes frecuencias y temperaturas para todos los compuestos, con las partículas de GTR de tamaños inferiores a $200\mu\text{m}$ y con las cuatro concentraciones en GTR analizadas. Con la técnica de espectroscopia dieléctrica utilizada, las muestras son sometidas a una tensión alterna de frecuencia variable y a partir de la medida de la impedancia se obtienen las magnitudes dieléctricas del material. En el régimen de corriente alterna la permitividad relativa es un número complejo cuya parte real, ϵ' , es proporcional a la energía almacenada en cada ciclo, mientras que la parte imaginaria, ϵ'' , es proporcional a la energía perdida y se conoce como factor de pérdidas. A través del análisis de la permitividad real y el factor de pérdidas con la frecuencia y la temperatura se pueden determinar relajaciones del material y, por lo tanto, obtener información sobre la estructura, las transiciones con la temperatura, el efecto de la adición de partículas de refuerzo, etc., de la muestra estudiada. Para un mismo material, las relajaciones observadas se denominan γ , β , α y ρ , según el orden en que aparecen al pasar de temperaturas bajas a altas. En el régimen de frecuencias y temperaturas estudiado se da el caso que solo aparecen relajaciones β y α . Sin embargo, esta etiqueta hace referencia solamente al orden en que aparecen para un material dado; el origen y las propiedades de cada relajación β y α dependen del polímero en cuestión.

3.2.1. Conductividad

Las figuras 3.a, 3.b, 3.c y 3.d, muestran los resultados de la conductividad, en función de la frecuencia, para los diferentes compuestos, con cuatro concentraciones en GTR (5%, 10%; 20%, 50%), y a 30°C de temperatura. Las diferencias de la conductividad a bajas temperaturas, en función del tipo de material y la concentración, son inferiores a un orden de magnitud, en cambio, existe un aumento de la conductividad en función de la frecuencia en todos los casos. Así, para bajas frecuencias (0.01Hz), los dos compuestos más amorfos PVC [17] [27] [28] y EVA [29] [30] [31], muestran conductividades de alrededor de $1 \cdot 10^{-15}$ S/cm, mientras que el HDPE (semicristalino) [18] [32] y el PP (más cristalino) [31] tienen valores de conductividad de $1 \cdot 10^{-16}$ S/cm. A medida que aumenta la frecuencia ($1 \cdot 10^7$ Hz) la concentración en GTR deja de ser importante, siendo el valor de la conductividad para el PVC/GTR y EVA/GTR de alrededor $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, y para el HDPE/GTR y PP/GTR, de unos $1 \cdot 10^{-8}$ S/cm.

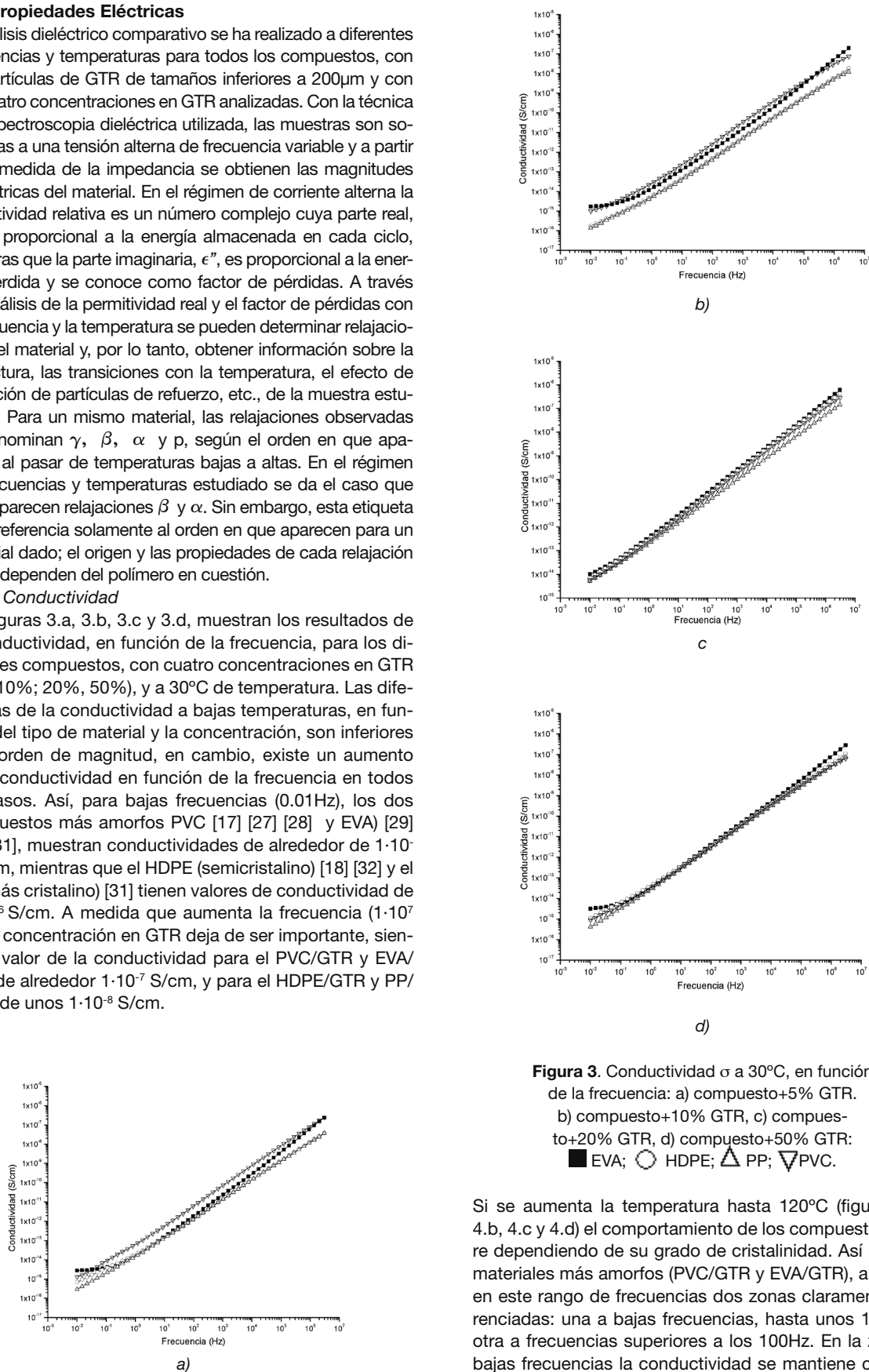


Figura 3. Conductividad σ a 30°C , en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

Si se aumenta la temperatura hasta 120°C (figuras 4.a, 4.b, 4.c y 4.d) el comportamiento de los compuestos difiere dependiendo de su grado de cristalinidad. Así para los materiales más amorfos (PVC/GTR y EVA/GTR), aparecen en este rango de frecuencias dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias, hasta unos 100Hz, y otra a frecuencias superiores a los 100Hz. En la zona de bajas frecuencias la conductividad se mantiene constante y aumenta con el contenido en GTR (a 0.01 Hz), por el contrario, a partir de 100Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica, llegando a ser prácticamente independiente para el PVC/GTR.

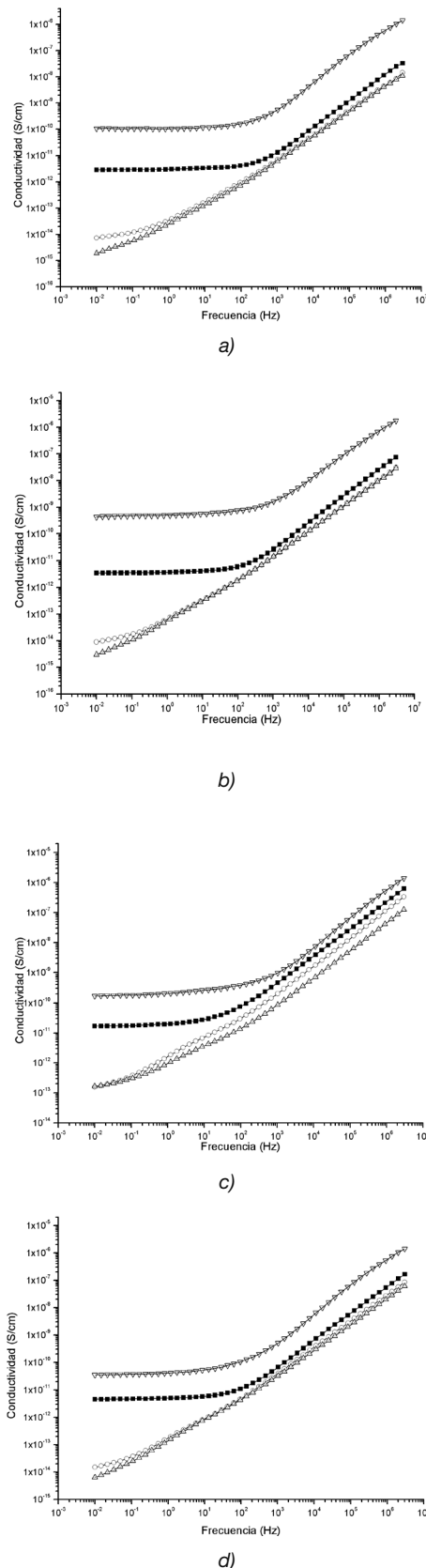


Figura 4. Conductividad σ a 120°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

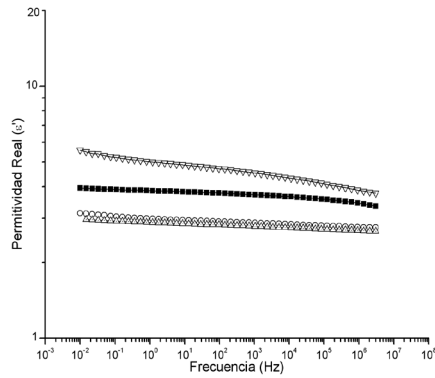
Para los materiales más cristalinos (HDPE y PP), y en este rango de frecuencias, no aparece la zona en que la conductividad es independiente de la frecuencia, aunque si se intuye a frecuencias del orden de 0.01Hz un ligero cambio de comportamiento, siendo este cambio más significativo para el HDPE/GTR que para el PP/GTR, lo que esta de acuerdo con la condición más cristalina de este último. Tal como describe León et al. [27] este comportamiento, es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1)$$

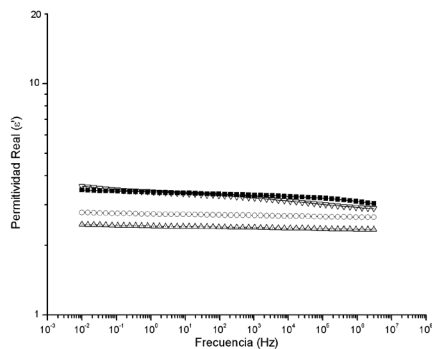
donde σ_0 es la conductividad en corriente continua (DC), $\omega = 2\pi f$ es la pulsación, f es la frecuencia, y A y n son factores que toman valores comprendidos entre 0 y 1, y que dependen de la temperatura, del material y del contenido en GTR. Esta relación se conoce como respuesta dinámica universal y es propia de materiales con un alto grado de desorden, como es el caso del PVC y del EVA, y en menor medida, del HDPE y del PP. El intervalo de frecuencias que separa ambas zonas se desliza hacia valores más altos con la temperatura, no observándose esta transición en la figura 3, ya que el área que corresponde al régimen DC no se muestra para el rango de frecuencias estudiado. A 120°C, la conductividad a bajas frecuencias ha aumentado para el PVC/GTR y el EVA/GTR y todas las concentraciones en GTR, entre tres y cuatro órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-15}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm para el PVC/GTR y de $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-11}$ S/cm para el EVA/GTR), debido básicamente al aumento de la conductividad en continua (DC). Mientras que este aumento es de uno o dos órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm para el HDPE/GTR y de $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm para el PP/GTR) para los materiales más cristalinos (HDPE y PP). Para altas frecuencias el aumento de la conductividad con la temperatura es mucho menor, siendo inferior a un orden de magnitud en todos los casos (de $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm). Para el caso del PVC/GTR, la conductividad se incrementa significativamente con el negro de humo para inflexionarse en un punto en el cual tiende asintóticamente a la conductividad límite que varía según los casos. El subsiguiente decrecimiento implica que el GTR tiene un comportamiento negativo con respecto a la conductividad a altas temperaturas. En el rango de concentraciones en el cual existe una fuerte dependencia entre el negro de humo, este efecto no puede compensar el incremento de conductividad. Para concentraciones superiores al 40% en GTR, la contribución del negro de humo alcanza su límite en la mayoría de compuestos y sus efectos desfavorables sobre la conductividad llegan a prevalecer. Por el contrario, en todos los compuestos, excepto para el PVC/GTR, se aprecia que el incremento de la conductividad en DC no excede de 10^{-10} S/cm, estando lejos de los valores que adoptan los materiales semiconductores. Finalmente, la adición de GTR eleva la conductividad en DC a valores aceptables para aplicaciones antiestáticas (10^{-11} – 10^{-16} S/cm [28]).

3.2.2. Permittividad y Factor de Pérdidas

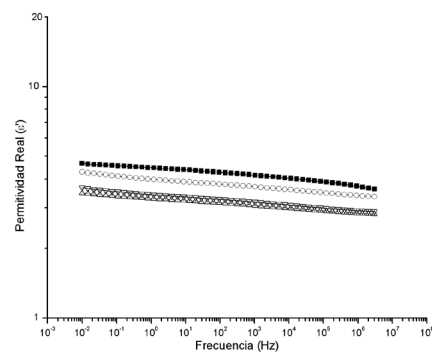
Las figuras 5.a, 5.b, 5.c, y 5.d, muestran los valores de la permitividad real (ϵ') en función de la frecuencia para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%; 20%, 50%), y a 30°C de temperatura.



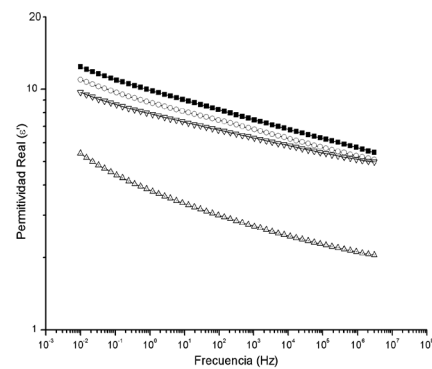
a)



b)



c)

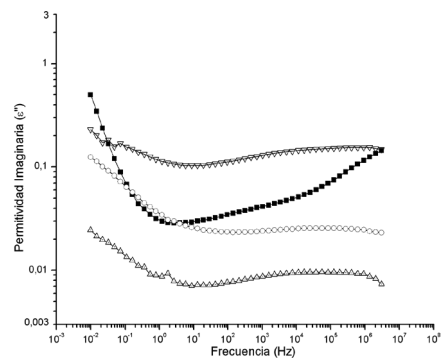


d)

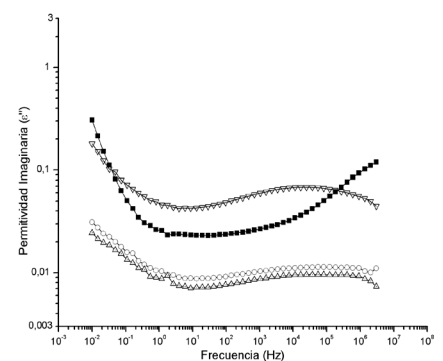
Figura 5. Permittividad dieléctrica (ϵ') a 30°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE △; PP ▽; PVC.

Para los materiales polares (PVC y EVA), la permitividad se ve influenciada por el contenido en GTR, aumentando con la concentración y siendo este incremento más notorio a bajas frecuencias y concentraciones más altas al 20% en GTR (a 0.01Hz y un 5% en GTR, la permitividad es de 3.5 tanto para el PVC/GTR [33] [34] [35] como para el EVA/GTR [36]. Para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia los valores de la permitividad son de 10 y 13 para el PVC/GTR y el EVA/GTR respectivamente). Por contra, la frecuencia influye negativamente en la permitividad, decreciendo su valor debido a la dispersión dieléctrica y disminuyendo las diferencias entre los compuestos (a una frecuencia de $1 \cdot 10^7$ Hz, y concentraciones del 5% y 50% en GTR, los valores de la permitividad son de 2.8 y 4.8 para el PVC/GTR, y de 3 y 5.5 para el EVA/GTR).

Para los materiales no polares (HDPE y PP), la permitividad real aumenta a medida que se incrementa el contenido en GTR, siendo más significativo este aumento a bajas frecuencias. Así para 0.01Hz y un 5% en GTR, la permitividad es de 2.8 y 2.4 para el HDPE/GTR [37] [38] [39] y el PP/GTR [40] respectivamente, mientras que para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia, los valores de la permitividad son de 11 y 6 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente. En cuanto a la influencia de la frecuencia, la permitividad disminuye con aumentos de esta, debido principalmente a la dispersión dieléctrica. Como el HDPE y el PP no son materiales polares, solamente el GTR contribuye a dicho fenómeno, siendo esta tendencia menos significativa con bajas concentraciones en GTR, y llegando a ser nula para el caso de los materiales puros. Para una frecuencia de $1 \cdot 10^7$ Hz, y concentración del 5% el valor de la permitividad es de 2.1 tanto para el HDPE/GTR como para el PP/GTR, mientras que para un 50% en GTR los valores son de 5 y 3 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente.



a)



b)

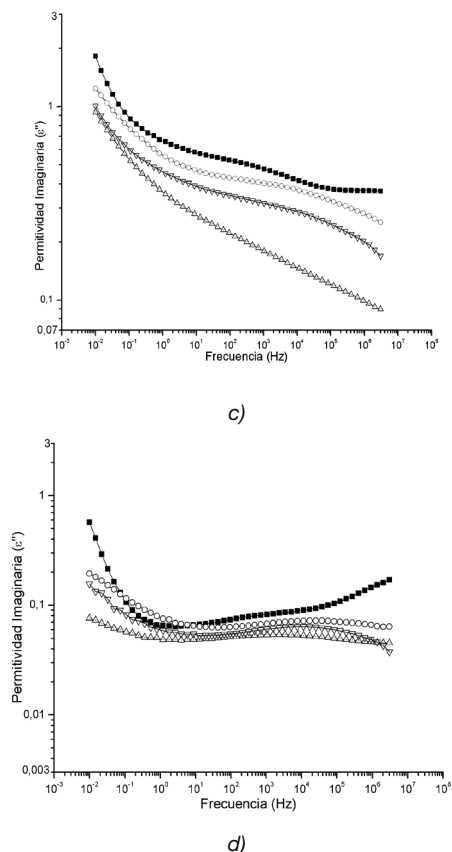


Figura 6. Pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 30°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR, b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA ; ○ HDPE; △PP; ▽ PVC.

Las figuras 6.a, 6.b, 6.c, y 6.d, muestran los valores de la permitividad imaginaria (ϵ'') en función de la frecuencia para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%, 20%, 50%), y a 30°C de temperatura. Para los materiales polares (PVC y EVA), el factor de pérdidas se ve influenciado por el contenido en GTR, incrementándose su valor cuando se aumenta la concentración (a 0.01Hz y un 5% en GTR, los valores de las pérdidas son de 0.15 y 0.3 para el PVC/GTR y el EVA/GTR respectivamente, mientras que para la misma frecuencia pero con un 50% en GTR los valores para el PVC/GTR y el EVA/GTR son respectivamente de 1 y 2). En todas las muestras para el compuesto PVC/GTR las pérdidas decrecen rápidamente en la región de bajas frecuencias hasta unos 10Hz, para luego aumentar y pasar por un máximo situado entre $1 \cdot 10^4$ Hz y $1 \cdot 10^5$ Hz. Este cambio de pendiente que se observa a esta frecuencia y temperatura para el factor de pérdidas se conoce como relajación β y está ligado a los movimientos locales de la cadena principal. La relajación β en el PVC ha sido previamente estudiado por Ishida et al. [34]. Para el compuesto EVA/GTR, con regímenes a altas frecuencias y concentraciones no superiores al 20% en GTR, se observa un incremento de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, la cual, teniendo en cuenta a la temperatura y frecuencia en la que ocurre puede asociarse con la relajación α del EVA [30]. Esta relajación, puede estar relacionada con los movimientos segmentarios en la fase amorfa por encima de la temperatura de transición vítrea, la cual ocurre por debajo de los 0°C.

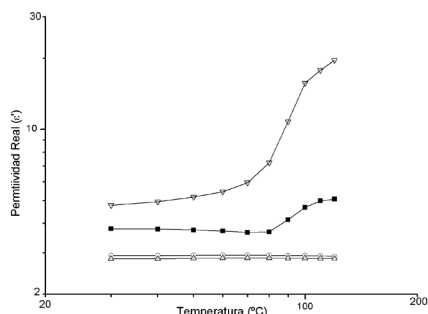
Para los materiales no polares (HDPE y PP), el factor de pérdidas aumenta con aumentos de la concentración en GTR, siendo estos aumentos más notorios a bajas frecuencias. Así a 0.01Hz y un 5% en GTR, el factor de pérdidas es de 0.035 y 0.028 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente, mientras que para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia, los valores el factor de pérdidas son de 1.05 y 1 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente. La influencia de la frecuencia es debida a la contribución de la conductancia, al depender las pérdidas dieléctricas del factor de pérdidas dividida por la fre-

cuencia ($\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$), así como de los fenómenos interfa-

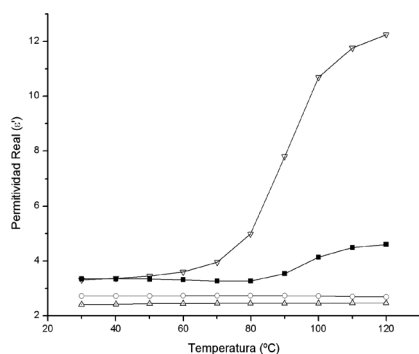
ciales que hacen aumentar el factor de pérdidas a bajas frecuencias. Por otra parte, para altas frecuencias el HDPE/GTR tiene una relajación en la permitividad imaginaria ϵ'' que muestra un máximo entre $1 \cdot 10^3$ Hz y $1 \cdot 10^5$ Hz. Este máximo puede ser identificado con la relajación β del HDPE, la cual esta relacionada con las ramificaciones laterales en el polietileno [32]. Como el polietileno de alta densidad no tiene muchas ramificaciones secundarias, esta relajación apenas se percibe. También para altas frecuencias y bajas concentraciones en GTR, es posible observar para el PP/GTR, aunque débilmente, un pico de relajación en la permitividad imaginaria ϵ'' . Este pico, puede ser identificado con la relajación β del PP, que tiene su origen en las regiones amorfas [40]. Como este pico está solamente relacionado con el PP, su tendencia tiende a desaparecer cuando se incrementa el contenido en GTR de los compuestos PP/GTR.

Las figuras 7.a, 7.b, 7.c, y 7.d, muestran los valores de la permitividad dieléctrica (ϵ') a 50Hz, en función de la temperatura, para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%, 20%, 50%). En general, el aumento de la permitividad con la temperatura se debe a la contribución de dos mecanismos: el primero, un aumento de la movilidad de las macromoléculas, con una disminución de la densidad que incrementan la permitividad, y el segundo, a una diferencia de expansión térmica entre las distintas zonas del propio polímero que la reduce [36]. Sin embargo, por encima de la temperatura de la transición vítrea T_g , la primera contribución es muy superior a la segunda por lo que la permitividad global aumenta. La presencia de partículas de GTR acentúa ambos mecanismos, siendo el resultado de ambas contribuciones un aumento significativo de la permitividad. Este comportamiento, como han demostrado Saad et al. [33] y Tsangaris et al. [41] es muy similar en la mayoría de materiales compuestos cargados con refuerzos con una conductividad muy superior a la de la propia matriz. Analizando primero los materiales polares (PVC y el EVA), se observa que para el compuesto PVC/GTR existe un aumento muy suave de la permitividad hasta los 70°C en función del contenido en GTR (para 30°C los valores de la permitividad son de 3.2 para un 5% en GTR y 7 para un 50% en GTR, elevándose estos valores hasta 3.4 y 7.2, a 70°C y las mismas condiciones). A partir de este punto, existe un cambio abrupto de la pendiente que aumenta considerablemente entre 80°C y 110°C (los valores a 110°C y concentraciones del 5% y 50% en GTR, son de 10.2 y 10.4 respectivamente), para volver, a partir de esta temperatura, a la tendencia inicial. El compuesto EVA/GTR se comporta de forma distinta, ya que su permitividad prácticamente no varía con la temperatura (en

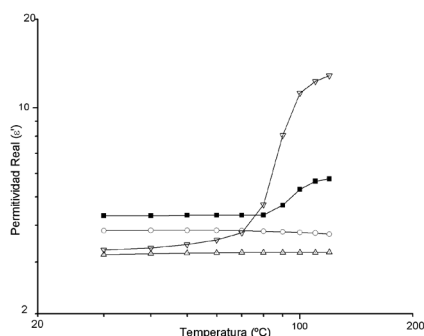
menos de una unidad en todos los casos), aunque si con la concentración en GTR (de 3.5 a 8.5 para 30°C y concentraciones en GTR del 5% y 50% respectivamente), para posteriormente, experimentar una transición entre dos regímenes estables. Esta transición se inicia a 80°C, su punto de inflexión se encuentra entre 90°C y 100°C y termina a 110°C. Cabe señalar que este rango de temperatura coincide aproximadamente con el intervalo de fusión del EVA. Para los materiales no polares (HDPE y PP), se aprecia en conjunto un aumento moderado de la permitividad dieléctrica en función de la concentración en GTR. Así, para las concentraciones extremas del 5% y 50% en GTR, los valores de la permitividad son para el HDPE/GTR de 2.5 a 7.8, y para el PP/GTR de 2.25 a 5.5 respectivamente. En general, la permitividad disminuye ligeramente con aumentos de la temperatura, mostrando una débil dependencia entre ambas.



a)



b)



c)

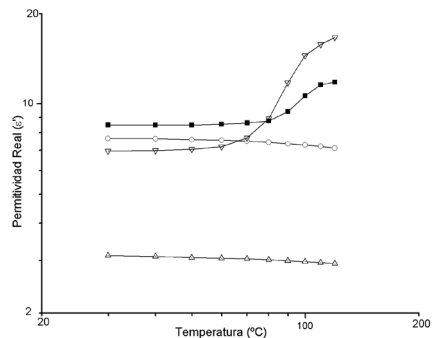


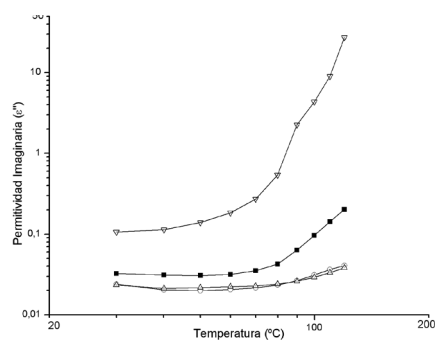
Figura 7. Permitividad dielectrica (ϵ') a 50Hz, en función de la temperatura: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

Las figuras 8.a, 8.b, 8.c, y 8.d, muestran los valores de la permitividad imaginaria (ϵ'') a 50Hz, en función de la temperatura, para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%, 20%, 50%).

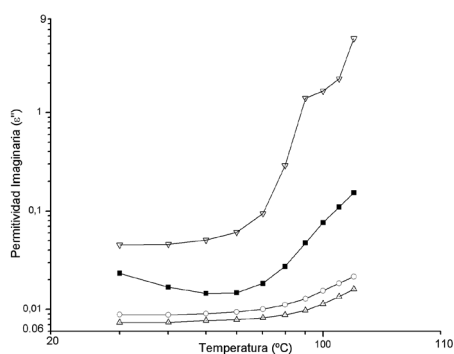
Con referencia a los materiales polares (PVC y EVA), vemos que para el PVC/GTR el factor de pérdidas aumenta a partir de 70°C (0.045 para un 5% en GTR y 0.35 para un 50% en GTR) y presenta una relajación en torno a los 90°C con valores para el factor de pérdidas de 1.5 para un 5% en GTR y 2 para un 50% en GTR, coincidiendo con el punto de inflexión de la componente real. Este fenómeno es más notorio con bajas concentraciones en GTR, como también ocurre para el caso de la relajación β del PVC. El origen de este comportamiento del compuesto PVC/GTR hay que buscarlo en que con temperaturas inferiores a la transición vítrea (en la que la fracción amorfa del polímero pasa de un estado vítreo a un estado parecido a la goma) las cadenas poliméricas se congelan y la temperatura apenas provoca un aumento de su movilidad. En cambio, cerca de zona de la transición vítrea de conformación, la reorganización de las cadenas principales se llevará a cabo a gran escala dando lugar a la relajación α , observable a diferentes temperaturas en función de la frecuencia con la que trabajemos. Las medidas calorimétricas indican que la temperatura de transición vítrea (T_g) se sitúa alrededor de los 80°C. También cabe señalar que con temperaturas por encima de la transición vítrea se aprecia un incremento de las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, siendo estas temperaturas superiores a la de la relajación α del PVC. Se ha comprobado, que este fenómeno aumenta considerablemente con la disminución de la frecuencia, pero existen diferentes contribuciones que afectan a la respuesta dieléctrica (inyección de carga espacial, la polarización del electrodo, la conducción de impurezas absorbidas, etc.), que enmascara las relajaciones presentes en esta zona del espectro [41] [42] [43]. Con respecto al compuesto EVA/GTR, el comportamiento es parecido, reduciéndose el factor de pérdidas hasta un mínimo a 60°C (0.02 para un 5% en GTR y 0.3 para un 50% en GTR), para empezar posteriormente a aumentar con la temperatura hasta de valores de 0.1 y 0.7, a 120°C y concentraciones del 5% y 50% en GTR, respectivamente. Como muestra el mapa de la relajación del EVA/GTR [29] [31], el final de la relajación α se obtiene a bajas temperaturas, mientras que el efecto de los procesos conductivos

en el factor de pérdidas ϵ'' , se observan con temperaturas más elevadas.

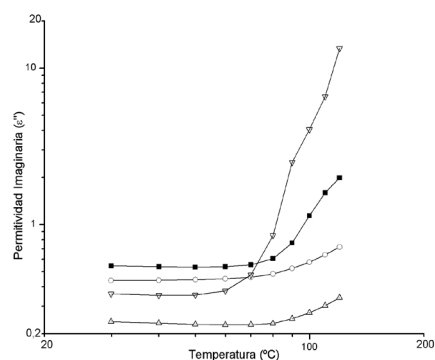
Para los materiales no polares (HDPE y PP), en conjunto existe un ligero aumento del factor de pérdidas en función de la concentración en GTR. Así, para los compuestos de HDPE/GTR, el factor de pérdidas ϵ'' muestra un aumento casi inapreciable a medida que aumenta la temperatura, siendo su valor, prácticamente constante. Para las concentraciones extremas del 5% y 50% en GTR sus valores son de 0.01 y 0.95 respectivamente. Como el GTR es más polar y conductor que el polietileno de alta densidad, la relajación dieléctrica de la matriz polimérica se ve enmascarada por las propiedades del relleno. El fenómeno de relajación interfacial en materiales heterogéneos por lo general se encuentra en frecuencias muy bajas, por lo que no son visibles en las mediciones con bajas temperaturas para el rango de frecuencias estudiado. Como son procesos térmicamente activados éstos deberían aparecer para este rango de frecuencias y temperaturas más altas.



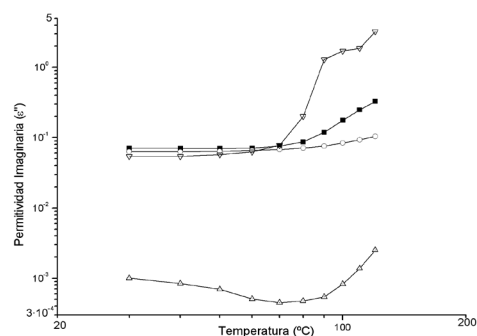
a)



b)



c)



d)

Figura 8. Pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 50Hz, en función de la temperatura: a) compuesto+5% GTR.

b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR:

■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

Con referencia al PP/GTR, el comportamiento muestra una leve caída inicial del factor de pérdidas ϵ'' hasta una temperatura de 70°C, para remontar a partir de esta temperatura, manteniéndose prácticamente constante y de valor 0.01 para un 5% en GTR y 0.2 para un 50% en GTR, durante el resto del espectro analizado. De acuerdo con el mapa de relajación del PP puro, la región a baja temperatura muestra el final de la relajación β , sin embargo, la relajación α , que se relaciona con la zona cristalina, no puede ser apreciada. El aumento observado en la región de altas temperaturas es debido a la relajación de la conducción.

4. CONCLUSIONES

El análisis de las micrografías muestra diferencias relativas en los resultados dependiendo del contenido en GTR. En este artículo, con un único tamaño de partícula inferior a las 200 μ m, se ha comprobado que el relleno influye en la microestructura del compuesto causando un aumento de las fallas en la matriz, lo que empeora la adhesión interfacial y conduce a la formación de aglomerados que causan grietas y poros de tamaño considerable en su superficie. En cuanto a las pruebas dieléctricas, la incorporación del GTR produce en todos los compuestos un aumento de la conductividad, de la permitividad y del factor de pérdidas dieléctricas. Como ocurre con otros materiales similares, la conductividad muestra un comportamiento sublineal dispersivo en todos los compuestos. Asimismo, el aumento en la conductividad es mayor para bajas frecuencias y altas temperaturas, sin importar el contenido en GTR, mientras que para altas frecuencias, ni el tipo de material, ni el porcentaje de relleno, ni el aumento de la temperatura, apenas surten efecto.

Para el compuesto PVC/GTR, con valores de temperatura superiores a la transición vítrea T_g (80°C a 50 Hz) se produce un aumento significativo, no sólo de la permitividad, sino también del factor de pérdidas dieléctricas. Estas pérdidas, son consideradas como la combinación de las pérdidas debido a los procesos de relajación de tipo Maxwell-Wagner-Sillar, así como del aumento de la conductividad de los compuestos. A altas frecuencias, las pérdidas debido a la polarización interfacial son in-

significantes y el comportamiento dieléctrico de los compuestos se rige por las pérdidas de la matriz polimérica. La presencia de una relajación β a bajas temperaturas y altas frecuencias ha sido detectada, como asimismo, una relajación α con temperaturas más elevadas a la T_g . El análisis del comportamiento de la relajación α con la temperatura podría señalar que la incorporación del GTR en el PVC reduce significativamente la cooperatividad de las cadenas principales por debajo de 100°C. Ambos parámetros son significativamente influenciados por el contenido en GTR, sobretodo a partir del 20%.

En cambio para el compuesto EVA/GTR, el diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación β en función de que la temperatura sea inferior o superior a los 100°C, ha dado lugar a un análisis separado, cuyo comportamiento se explica por medio de la fusión de su fase cristalina.

Para los compuestos no polares como el HDPE/GTR y el PP/GTR, la permitividad tiende a disminuir con la frecuencia, siendo esta disminución más pronunciada con altas concentraciones en GTR, y prácticamente inapreciables a bajas concentraciones. En concreto, para el compuesto HDPE/GTR, el factor de pérdidas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras. Asimismo, el análisis de la temperatura muestra que su permitividad real disminuye ligeramente al aumentar ésta, mientras que el factor de pérdidas dieléctricas aumenta con la temperatura y el contenido en GTR. Para el compuesto PP/GTR, en el análisis en función de la frecuencia a temperatura constante, el factor de pérdidas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras.

Finalmente, todos los compuestos presentan una reducción en sus características de aislamiento al aumentar su contenido en GTR, mejorándose, por contra, sus propiedades antiestáticas, especialmente con concentraciones superiores al 20% en GTR.

De los resultados alcanzados a través del análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de polímeros reciclados y sin ningún tipo de pre-tratamiento previo con ácidos (que han demostrado ser ineficaces y costosos), se demuestra que el límite de concentración en GTR, con tamaños de partículas inferiores a las 200 μm , admitido por los compuestos manteniendo sus propiedades dieléctricas y de estructura dentro de unos valores aceptables, es de un 10-15% en GTR. Otros métodos deberían ser analizados como la desvulcanización previa del GTR, para verificar si estos porcentajes podrían aumentarse hasta un 20-25% en GTR, lo que ampliaría enormemente su utilización en muchos procesos industriales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación recibida para desarrollar los proyectos MAT 2007-64569, MAT2008-06 284-C03-02 y 2009-SGR-1512. Así como el soporte en la realización de las pruebas dieléctricas al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Catalunya, Sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Mudarra y J Belana.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: www.etra-eu.org.
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: www.tyredisposal.co.uk, November. (2006)
3. Liu, H.S., Richard, C.P., Mead, J.L., Stacer, R.G.: 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., Chernyshe, V.: Development of polymer concrete with polybutadiene matrix. *Cem Concr Compôs.* 18, 437-444 (1996)
5. Hernandez-Olivares, F., Barluenga, G., Bollatib, M., Witoszek, B.: Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete. *Cem Concr Compôs.* 32, 1587-96 (2002)
6. Goncharuk, G.P., Knunyants, M.I., Kryuchkov, A.N., Obolonkova, E.S.: 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.* 40, 166-169 (1998)
7. Dierkes, W.K.: Rubber recycling. S.G. Pandalai, Editor, Recent research developments in macromolecules vol. 7, Research Signpost, Trivandrum, 265-292 (2003)
8. Radeshkumar, C., Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plast Rubber Compos.* 31, 99-105 (2002)
9. 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.* 93, 30-36 (2004)
10. Colom, X., Andreu-Mateu, F., Cañavate, F.J., Mujal, R., Carrillo, F.: Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose. *J Appl Polym Sci.* 5, 2011-2018 (2009)
11. 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 Adhesion.* 73, 135-160 (2000)
12. Cepeda-Jimenez, C.M., Pastor Blas, M.M., Ferrandiz-Gomez, T.P., Martín-Martínez, J.M.: In Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Mittal, K. L., Ed.; VSP International Science Publishers: Zeist, Vol. 2. (2000)
13. Manchon-Vizueté, E., Macías-García, A., Nadal-Gisbert, A., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V.: Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. *Micropor Mesopor Mater.* 67, 35-41 (2004)
14. Datta, S.K., Chaki, T.K., Khastgir, D.: Effect of electron beam radiation on mechanical and electrical properties of poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Angewandte Makromolekulare Chemie* 238, 1, 105-117. (1996)
15. Quan-Quan, Y., Ji-Zhao, L.: Electrical Properties and Morphology of Carbon Black-Filled HDPE/EVA Composites. *J Appl Polym Sci.* 117, 1998-2002. (2010)

16. Romero-Sanchez, D., Pastor-Blas, M.M., Martin-Martinez, J.M.: Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters. *Int J Adhes Adhes.* 21, 325-337. (2001)
17. Orrit, J., Mujal, R., Nogues, F., Colom, X.: Affinity. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground rubber tire (GTR), *Journal of Applied Chemistry and Theory.* 66 (541), 278-286 (2009)
18. Mujal, R., Orrit, J., Marin, M., Rahhali, A., Colom, X.: Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR), *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 67, 7-13 (2010)
19. Rao, S., Gdoutos, E., Isaac, M.D.: Mechanical Properties and Failure Behavior of Cord/Rubber Composites, *Applied Composite Materials.* 11 (6), 353-375 (2004)
20. Moini Jazani, O., Arefazar, A., Saeb M. R., Ghaemi, A.: Evaluation of Mechanical Properties of Polypropylene/Polycarbonate/SEBS Ternary Polymer Blends Using Taguchi Experimental Analysis, *Journal of Applied Polymer Science.* 116 (4), 2312-2319 (2010)
21. Colom, X., Cañavate, J., Carrillo, F., Velasco, J. I., Pages, P., Mujal R., Nogues, F.: Structural and Mechanical Studies on Modified Reused Tyres Composites, *Eur Polym J.* 42, 2369-2378 (2006)
22. Orrit, J., Mujal, R., Rahhali, A., Marin, M., Colom, X.J., Belana, J., Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber, *Journal of composite materials.* doi:10.1177/0021998310380289 (2010)
23. Nurazreena, Hussain, L. B., Ismail, H., Mariatti, M., Metal Filled High Density Polyethylene Composites – Electrical and Tensile Properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* 19 (4) 413-425 (2006)
24. Ganesh, B., Unnikrishnan, G.J., Cure characteristics, morphology, mechanical properties, and aging characteristics of silicone rubber/ethylene vinyl acetate blends. *Appl Polym Sci.* 99, 3, 1069-1082 (2006)
25. Tang, L.W., TAM, K.C., Yue, C.Y., Hu, X., Lam, Y.C., Li, L.: Rheological and mechanical properties of compatibilized polystyrene/ethylene vinyl acetate blends. *J Appl Polym Sci.* 94, 5, 2071-2082 (2004)
26. Shih-Kai, C., Po-Tsun, C., Cheng-Chien, W., Chuh-Yung, C.: Mechanical properties of ethylene-vinyl acetate/ polystyrene blends studied by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science.* *J Appl Polym Sci.* 88, 3, 699-705 (2003)
27. León, C., Lucía, M.L., Santamaría, J.: Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Phy Rev B,* 55, 2, 882-887 (1997)
28. Blythe A.R.; *Electrical properties of polymers*; Cambridge University Press, Oxford (1979).
29. Nofal, O.M., Zihlif, A.M.: Dielectric and AC Conductivity of Rockwool Fibers-Polystyrene Composites. *J Reinforc Plast Compos,* 29, 17, 2636-2646 (2010)
30. Ayish, I.O., Zihlif, A.M.: Electrical properties of conductive network in carbon fibers/polymer composites. *J Reinforc Plast Compos.* 29, 21, 3237-3243 (2010)
31. El-Nashar, D.E., Eid, M.A.M., Abou Aiad, T.H., Abd-El-Messieh, S.L.: Electrical and Mechanical Investigations on Polyvinyl Chloride Filled with HAF Black. *J Reinforc Plast Compos,* 28, 14, 1763-1773 (2009)
32. Yuan, Q., Bateman S.A., Wu, D.: Mechanical and Conductive Properties of Carbon Black-filled High-density Polyethylene, Low-density Polyethylene, and Linear Low-density Polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* 23 (4) 459-471 (2010)
33. 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. *Journal of Applied Polymer Science.* 91, 1590-1598 (2004)
34. Ishida, Y., Studies on dielectric behavior of polyoxymethylene. *Kolloid-Zeitschrift.* 171: 149-150. (1960)
35. McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids.* Dover Publications, INC., New York (1991)
36. Šics, I., Ezquerro, T.A., Baltá Calleja, F.J., Tupureina, V., Kalninš, M., Revisiting the Dielectric Relaxation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers: Influence of Microstructure. *J Macromol Sci Part B,* 39, 5, 761-774 (2000)
37. Naskar, A.K., Khastgir, D., Bhowmick A.K., De, S.K.: Effect of Chlorination of Ground Rubber Tire on its Compatibility with Poly(vinyl chloride): Dielectric Studies. *Journal of Applied Polymer Science.* 84(5), 993-1000 (2002)
38. Vaisman, L., González, M.F., Marom, G.: Transcrystallinity in Brominated UHMWPE Fiber Reinforced HDPE Composites: Morphology and Dielectric Properties. *Polymer.* 44, 1229-1235 (2003)
39. Lewis, T. J., Polyethylene under electrical stress. *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.* 9(5), 717 (2002)
40. Umemura, T., Suzuki, T., Kashiwazaki, T., Impurity Effect Of The Dielectric Properties Of Isotactic Polypropylene, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 17, 4, (1982)
41. Tsangaris, G.M., Koulombi, N., Kyvelidis, S.: Interfacial relaxation phenomena in particulate composites of epoxy resin with copper or iron particles. *Material Chemical Physics.* 44, 245-250 (1996)
42. Bakr, A.A., North, A.M., Kossmehl, G., Charge carrier hopping in poly(arylene vinylenes) *European Polymer journal,* 13 (10) 799 (1977)
43. Tsangaris, G.M., Psarras, G.C., Koulombi, N., Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of Material Science.* 33, 2027-2037 (1998)