
Compuesto etileno acetato de vinilo (EVA) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR) propiedades dieléctricas, mecánicas y térmicas

M. Marin-Genesca¹, R. Mujal-Rosas¹

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

Compound ethylene vinyl acetate (EVA) reinforced with used tires (GTR) dielectric, mechanical and thermal properties

Compost etilè acetat de vinil (EVA) reforçat amb neumàtics fora d'ús (GTR) propietats dielèctriques, mecàniques i tèrmiques

Recibido: 17 de juliol de 2013; revisat: 26 de febrer de 2014; acceptat: 5 de març de 2014

RESUMEN

La masiva producción de neumáticos, así como su posterior almacenamiento después de su utilización constituye un grave problema medioambiental al que se pretende dar salida con diversas soluciones. Una de ellas pasa por mezclar estos neumáticos reutilizados (Ground Tire Rubber GTR) con diversos polímeros termoplásticos, siendo esta opción la analizada en el presente trabajo, el cual tiene como objetivo obtener materiales aislantes adecuados para la industria eléctrica a partir de la mezcla del Etil-vinil Acetato (EVA) con neumáticos fuera de uso. Como exigencia principal se ha partido de unos costes mínimos de reciclado, es decir, mediante el uso del GTR sin desvulcanizar y sin ningún pretratamiento previo con ácidos, pero en cambio actuando sobre la concentración y tamaños de las partículas del GTR, la cual se ha conseguido de una forma sencilla y económica como es el tamizado. Con este fin se han realizado análisis dieléctricos, mecánicos y térmicos de un gran número de compuestos obtenidos a partir de los tres tamaños de partículas del GTR ($p < 200 \mu\text{m}$, $200 < p < 500 \mu\text{m}$ y $p > 500 \mu\text{m}$), y las siete concentraciones con las que se han formado los compuestos (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR). Todos estos datos han permitido una caracterización precisa de las propiedades de los nuevos compuestos y, de acuerdo con estos resultados y las Normativas vigentes, se han determinado posibles aplicaciones eléctricas de los compuestos.

Palabras clave: compuesto EVA/GTR; propiedades dieléctricas; propiedades mecánicas; propiedades térmicas; aplicaciones compuesto.

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 grinding, which puts vulcanized rubber, steel and fibres apart. The rubber may be used in several industrial applications as flooring, insulations, footwear, etc.

The aim of this paper focuses on finding a new application for the old used tires (GTR). Tires dust and recycled Ethylene Vinyl Acetate (EVA) thermoplastic have been mixed, and we have checked the maximum accepted values of GTR concentration that can be admitted while keeping dielectric, mechanical and thermal properties within acceptable values, as well as initial polymer microstructure. This would allow including GTR in industrial applications of recycled EVA. The recycled tires dust which result from the industrial milling processes has been divided by sieve in three different categories according to the size of the particles (0%, 5%, 10%, 20%, 40% and 70%) in order to establish its conduct through electrical, mechanical, thermal and microstructure tests, which will be held in a range of temperature between 30°C and 120°C, and with a range of frequency between $1 \cdot 10^{-2}$ Hz and $3 \cdot 10^6$ Hz.

Key words: Recycling rubber, EVA/GTR composite, dielectric properties, mechanical properties, thermal properties, microstructure analysis.

RESUM

La massiva producció de pneumàtics, així com el posterior emmagatzematge després de la seva utilització constitueix un greu problema mediambiental al què es pretén donar sortida amb diverses solucions. Una d'elles passa per barrejar aquests pneumàtics reutilitzats (Ground Tire Rubber GTR) amb diversos polímers termoplàstics, sent aquesta l'opció analitzada en aquest treball, el qual té com a objectiu obtenir materials aïllants adequats per a la indústria elèctrica a partir de la barreja d'Etil-vinil Acetat (EVA) amb pneumàtics fora d'ús. Com exigència principal s'ha partit d'uns costos mínims de reciclatge, és a dir, mitjançant l'ús del GTR sense desvulcanitzar i sense cap pretractament previ amb àcids, però en canvi actuant sobre la concentració i mides de les partícules del GTR, la qual s'ha aconseguit d'una forma senzilla i econòmica amb el tamisat. Amb aquesta finalitat s'han realitzat anàlisis dielèctrics, mecànics i tèrmics d'un gran nombre de compostos obtinguts a partir de les tres mides de les partícules del GTR ($p < 200 \mu\text{m}$, $200 < p < 500 \mu\text{m}$, i $p > 500 \mu\text{m}$), i les set concen-

tracions amb les quals s'han format els compostos (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% i 70% en GTR). Totes aquestes dades han permès una caracterització precisa de les propietats dels nous compostos i, d'acord amb aquests resultats i les Normatives vigents, s'han determinat possibles aplicacions dielèctriques dels compostos.

Paraules clau: compost EVA/GTR, propietats dielèctriques, propietats mecàniques, propietats tèrmiques; aplicacions compost.

1. INTRODUCCIÓ

El important problema de la acumulació de neumàtics utilitzats [1] [2] [3] ha impulsado los esfuerzos de la comunidad científica internacional para buscar soluciones destinadas a su recuperación y reutilización. Muchos materiales plásticos incluyen elastómeros para mejorar su tenacidad, en general un polímero termoplástico o termoestable actúa como matriz y un elastómero como fase dispersa [4] [5] [6]. Por otra parte, como en otras mezclas de polímeros bifásicos [7] [8], la compatibilidad interfacial entre los componentes es importante para lograr las propiedades deseadas. En el caso de elastómeros reciclados, cuando se mezclan con el etileno acetato de vinilo (EVA), la compatibilidad esperada es baja. Una forma de incrementar la compatibilidad entre los componentes pasa por reducir el grado de cruzamiento del GTR mediante el desvulcanizado [9] [10] [11] [12]. Otra forma de incrementar la unión interfacial es mediante pretratamientos con ácidos [13], que producen en la superficie del elastómero unos microporos que facilitan la unión entre fases [14] [15], pero este último método encarece el producto final, aparte de tener una débil influencia en la mejora de las propiedades del compuesto. Mejores resultados ofrece la utilización de diferentes tamaños de partícula del refuerzo, siendo esta la alternativa estudiada en este trabajo [16]. No obstante, al estar limitados los tamaños de partícula por los procedimientos técnicos de pulverización, se ha optado por una forma simple y económica para obtener la clasificación en los tres tamaños de partícula deseados ($p < 200\mu\text{m}$, $200\mu\text{m} < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$), como es el tamizado, aunque este método presenta el inconveniente de aprovechar sólo una parte de la cantidad inicial del GTR. El presente trabajo, tiene pues como objetivo analizar el comportamiento del EVA mezclado con los neumáticos reutilizados, creando compuestos en función de los tres tamaños de partículas en los que se ha dividido el GTR y las siete concentraciones seleccionadas (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR). Los análisis realizados son varios, quizás el más extenso sea el dieléctrico, para el cual se han tomado una amplia gama de temperaturas (de 30 °C a 120 °C) y frecuencias (de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz a $3 \cdot 10^6$ Hz), lo que ha permitido obtener resultados en condiciones muy diversas, analizándose la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas, las relajaciones, el módulo eléctrico, el diagrama de Argand, el Modelo de Arrhenius, etc. Mediante el análisis mecánico de Tensión-Deformación, se han obtenido magnitudes mecánicas como el módulo de Young, la deformación a la tracción, la tenacidad o el alargamiento a la rotura. Finalmente, las entalpías y temperaturas de fusión se han determinado por medio del análisis calorimétrico, lo que ha permitido apreciar los cambios en la estructura cristalina de la matriz.

A partir de los resultados obtenidos, y bajo los requisitos establecidos por las Normas Oficiales (UNE, ANSI/IEEE, IEC, etc.) se han determinado los porcentajes de GTR adecuados para posibles aplicaciones dieléctricas, evidenciándose que, mientras que la cantidad de GTR añadida a la matriz tiene poco efecto sobre las propiedades térmicas, la mayoría de las propiedades dieléctricas y mecánicas, especialmente el alargamiento a la rotura, tenacidad y conductividad, se ven afectadas por la adición del refuerzo [17] [18]. Las aplicaciones a las que van destinados estos nuevos compuestos son mayoritariamente dieléctricas, entre los que podemos encontrar, fundas para cables eléctricos, aisladores para cercas eléctricas, tubos y bandejas eléctricas, juntas universales para cables de alimentación, separadores para líneas de conducción eléctrica, relleno para aplicaciones eléctricas, o el calzado de uso industrial con características aislantes eléctricas. En el campo de la construcción, se han analizado muestras para cubiertas bajo teja (tipo ondoline), como aislador acústico, y en otros usos como materiales de la construcción trabajando a compresión. Finalmente, estos materiales también muestran un buen comportamiento como aislantes térmicos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

El EVA utilizado proviene del reciclado de las bolsas de plástico, tipo Alcodia PA 539, granulado, producido por Repsol, con un 18 % de vinil Acetato y un 82 % de Etileno, con un índice de fluidez de 1.352g/min y una densidad de 960 kg/m³. El neumático fuera de uso (GTR), con un tamaño de particular menor de 700 μm fue proporcionado por Alfredo Mesalles (España) verificándose mediante análisis con el TGA que su contenido de negro de humo estaba alrededor del 35%. El GTR original fue separado por tamizado en tres categorías de partículas: $p < 200$, $200 < p < 500$, y $p > 500$. Todos los productos químicos utilizados son de calidad.

2.2 Preparación del compuesto

El polvo de neumáticos reutilizados fue secado en un horno a 100°C durante 24 h. Para cada tamaño de partícula se realizaron seis muestras del compuesto EVA/GTR variando su composición (5, 10, 20, 40, 50 y 70% de GTR). El proceso de mezclado se realizó mediante una máquina Brabender, a 105°C y con un tiempo de mezcla limitado a 4 min. Los laminados de EVA/GTR (170 x 170 x 2 mm³) fueron obtenidos utilizando una prensa de platos calientes a 100kN y 120°C durante 10 min. 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-637 Tipo V. Una muestra del EVA puro, también fue preparada con los mismos requisitos a fin de obtener resultados comparables.

2.3 Análisis colorimétrico

El ensayo calorimétrico (DSC) ha sido realizado mediante un calorímetro tipo Mettler DSC-821e con un brazo robótico TSO801RO. Las muestras de aproximadamente 10 mg en masa fueron depositadas en moldes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno, realizándose experimentos no isotérmicos con unas temperaturas de entre -50°C y

250°C y un flujo calorimétrico de 10°C·min⁻¹, utilizándose como herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del EVA al añadir un segundo componente como refuerzo como es el GTR. El contenido cristalino (χ) de las muestras se calculó como el cociente entre el calor experimental de fusión, obtenido a partir del termograma, y el calor teórico de fusión de un cristal puro de tamaño infinito obtenido.

2.4 Análisis mecánico

El ensayo Deformación-Tracción fue llevado a cabo mediante una máquina universal Instron 3366-10kN siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM-D-638 Tipo V. La velocidad del ensayo fue de 20mm/min. La temperatura de las pruebas fue de 23±2°C con una humedad relativa del 50±5%. El estudio de las propiedades mecánicas, en función de la concentración de GTR en la matriz y de los diferentes tamaños de partícula, incluyen el Módulo de Young, la tensión a la tracción, la elongación a la rotura, y la energía a la rotura. Se utilizaron cinco probetas por ensayo, obteniéndose la media y la desviación estándar para cada una de las magnitudes analizadas, despreciándose las probetas que por diversas razones ofrecían resultados muy alejados de la media o que directamente daban valores defectuosos.

2.5 Análisis dieléctrico (DEA)

El análisis dieléctrico fue llevado a cabo solamente con partículas con tamaño inferior a 200µm, por ser las que proporcionan los mejores resultados en los ensayos previos térmicos y mecánicos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante el DEA (Dynamic Electric Analysis) con un equipo BDS40, el cual lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizándose moldes de compresión de 2 cm de diámetro. Las medidas han sido realizadas en un rango de frecuencias entre 1·10⁻² y 3·10⁶ Hz, con una temperatura de entre 30°C y 120°C y una velocidad de 3°C/min utilizando un sensor de platos paralelos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio calorimétrico de las muestras.

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos ha sido utilizada como herramienta para detectar posibles cambios en la cristalinidad y en la microestructura de la matriz cuando se añade un segundo componente como refuerzo [19] [20]. Las temperaturas y entalpías de fusión han sido medidas, y el grado de cristalinidad de las muestras se ha establecido mediante el uso de estos datos. La Tabla I resume los resultados, mientras que la figura 1 muestra el análisis calorimétrico para formulaciones con partículas con tamaños inferiores a los 200 µm.

Tabla I. Parámetros calorimétricos de las mezclas del EVA y las partículas de GTR para tamaños de partícula inferiores a 200 (Δh entalpía de fusión, χ grado de cristalinidad, T_m temperatura de fusión).

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

La Tabla I muestra cómo la temperatura de fusión tiende a disminuir ligeramente cuando se aumenta la cantidad de refuerzo aunque esta disminución no es lineal. En general, la temperatura de fusión parece estar relacionada con el espesor de la lamela, que serían las capas que se forman en el polímero cuando este cristaliza. Así, a mayor temperatura, mayor es el espesor de la lamela. Por tanto, parece que las partículas del GTR tienden a disminuir ligeramente el espesor de la lamela, probablemente debido a las limitaciones de espacio impuestas por el refuerzo no cristalino en el crecimiento de estas lamelas en el estado cristalino. Además, la entalpía de fusión por gramo de mezcla disminuye cuando se aumenta el contenido de refuerzo. Esta disminución no es atribuible a cambios en la cristalinidad, aunque para el contenido de material cristalizante (EVA) se cumple que a mayor contenido de refuerzo, más bajo será el contenido de material cristalizante. Mediante el análisis de la entalpía por gramo de EVA, podemos ver también cómo las partículas no alteran significativamente el proceso de cristalización-fusión del EVA en relación con el contenido de EVA cristalizado. En cuanto al tamaño de las partículas, éstas no influyen en la cristalinidad de la matriz. En realidad, obtenemos resultados equivalentes utilizando partículas inferiores a 200µm o superiores a 500µm (Tabla 1).

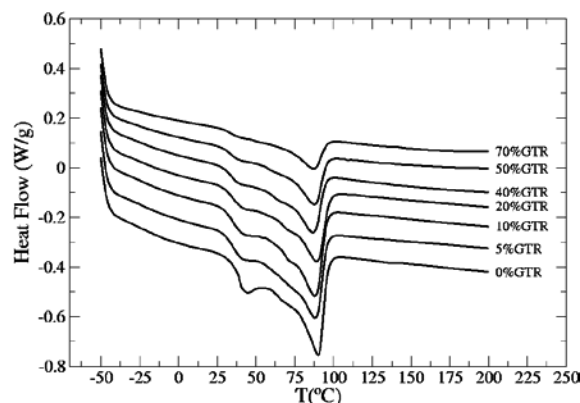


Figura 1. Fusión de las mezclas del EVA y partículas GTR para tamaños de partícula inferiores a 200 µm.

Los resultados del ensayo DSC apoyan la conclusión de que las partículas del GTR no ejercen ninguna influencia significativa sobre la matriz en términos de cristalinidad, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. A continuación, se mostrarán los cambios en las pro-

propiedades mecánicas en función del contenido de partículas de GTR en el compuesto. Estos cambios por tanto, no deben de atribuirse a cambios en la matriz del EVA, sino más bien a los cambios sufridos en las propias partículas y en la interfaz matriz-partícula.

3.2 Propiedades mecánicas

La figura 2, muestra los resultados obtenidos mediante el ensayo tracción-deformación. Estas propiedades mecánicas se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de las partículas de GTR en la matriz del EVA [21-25].

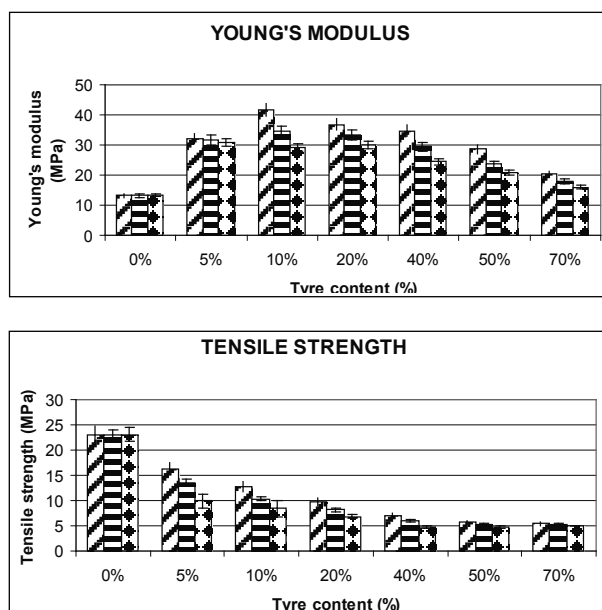


Figura 2. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del EVA/GTR y tamaños de partícula.

La figura 2-a muestra el Módulo de Young de los compuestos. Se observa que la rigidez para concentraciones pequeñas en GTR (20%) aumenta significativamente con respecto al EVA original, pasando de un valor de 13.26 MPa a 41.67 MPa para pequeños tamaños de partículas ($p < 200 \mu\text{m}$). Estos aumentos, también se observan, aunque en menor cuantía, con los restantes tamaños de partícula, con unos valores de 34.6 MPa y 29 MPa para la misma concentración y tamaños de partícula de 200-500 μm y mayores de 500 μm respectivamente. Este hecho es debido a que las grandes partículas proporcionan una mayor probabilidad de grietas, aparte de sufrir aglomeraciones durante el proceso de fusión. Cuando el contenido del GTR aumenta, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos. Así, para concentraciones del 40%, y 50% en GTR los valores son de 34.8 MPa y 28.7 MPa (un 17% y un 27% inferiores a los del EVA puro) para el tamaño de partícula inferior a 200 μm , llegándose a alcanzar los valores del EVA puro para concentraciones del 70% en GTR, sin importar en este caso el tamaño de las partículas (20.4 MPa, 18 MPa y 16 MPa, para los tamaños de partícula $p < 200 \mu\text{m}$, $200 < p < 500 \mu\text{m}$, y $p > 500 \mu\text{m}$, respectivamente).

La figura 2-b, muestra la tensión a la tracción, la cual difiere de la rigidez, mostrando una disminución ya desde bajas concentraciones en GTR. Así, para concentraciones en GTR del 5-10%, las disminuciones ya son significati-

vas comparadas con el EVA puro (23 MPa, 16.3 MPa y 12.8 MPa para el EVA, el EVA/GTR-5% y el EVA/GTR-10% respectivamente para tamaños de partículas inferiores a 200 μm). Estos descensos son más significativos para tamaños de partículas mayores, alcanzando para la concentración del 10% en GTR y para los tamaños de partícula $200 < p < 500 \mu\text{m}$ y $p > 500 \mu\text{m}$ los valores de 10.4 MPa (54%) y 8.4 MPa (63%) respectivamente. A partir del 20% en GTR, los valores caen de forma pronunciada sin importar el tamaño de la partícula ni la concentración del GTR en la matriz, dando valores entre 3.5 y 4 veces inferiores a los del EVA original, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo.

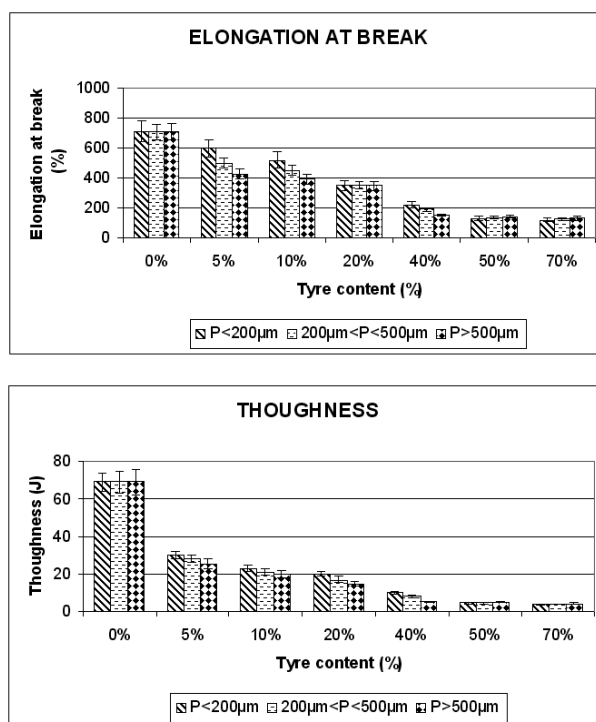


Figura 3. a) Elongación a la Rotura (%). b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de EVA/GTR y tamaños de partículas.

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 3-a) y de la dureza (Fig. 3-b). Así, para tamaños de partículas inferiores a 200 μm la elongación a la rotura de los compuestos con GTR [23] muestran disminuciones desde el 711% del EVA puro, hasta los 600%, 520% y 351%, para los compuestos con el 5%, 10% y 20% en GTR respectivamente. A partir de la concentración en GTR del 40% los valores son siempre inferiores en 3.5 veces a los hallados para el EVA puro.

Respecto a la dureza, estas disminuciones son aún mayores, ya que para tamaños de partícula inferiores a los 200 μm , la dureza varía desde los 69 J para el EVA puro hasta los 29.30 J, 23.4 J y 20.2 J para las concentraciones en GTR del 5%, 10% y 20% respectivamente, siendo estos valores incluso inferiores si tomamos partículas con tamaños mayores. A partir de las concentraciones del 20% en GTR, la diferencia entre tamaños de partículas se diluye, siendo en todos los casos muy inferiores a los dados para el EVA puro. Así para partículas inferiores a 200 μm , los valores de la dureza para las concentraciones del 40%,

50% y 70% en GTR son respectivamente de 10.16 J, 4.51 J y 3.86 J.

La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. La reducción de la capacidad de deformación de la goma influye en la disminución del alargamiento y, posteriormente, en la disminución de la dureza.

3.3 Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con las partículas con tamaños inferiores a 200µm, por ser las que mejores resultados han dado en los análisis precedentes [22].

3.3.1 Conductividad

La figura 4 muestra la conductividad real tanto del EVA puro como de los compuestos EVA-GTR, a 30°C y 120°C. Como es habitual en materiales que presentan desorden [26], tales como compuestos de polímeros [27, 28], la conductividad se ajusta a una ecuación del modelo de dispersión sublineal (1),

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

Donde σ_0 es la conductividad en corriente continua (DC), $\omega=2\pi f$, donde f es la frecuencia, mientras que A y n (con valores comprendidos entre 0 y 1) son parámetros que dependen de la temperatura y las propiedades específicas del material. Esta ecuación implica que en la zona correspondiente a las altas frecuencias en un diagrama log-log, la dependencia de la conductividad con respecto a la frecuencia es lineal. Por otro lado, a bajas frecuencias el término DC es dominante y la conductividad no depende de la frecuencia.

Como σ_0 aumenta con la temperatura, la frecuencia de corte ω_c se desplaza a valores más altos, al pasar de 30°C hasta 120°C. Esto también explica por qué la conductividad a bajas frecuencias es entre dos y cuatro órdenes mayor para el EVA/GTR-70% y el EVA puro respectivamente, cuando los materiales están a 120°C con respecto a los valores que tenían a 30°C. Sin embargo, para altas frecuencias, las muestras con altas concentraciones de GTR no experimentan cambios significativos, mientras que el EVA puro y los compuestos con bajas concentraciones en GTR disminuyen con la temperatura. Esto implica que los parámetros A y n deben cambiar tanto para el EVA puro como para los compuestos con bajas concentraciones en GTR, resultando una menor conductividad dispersiva para temperaturas más elevadas. En el caso de compuestos con una alta concentración en GTR debe de haber una relación nula o muy débil entre estos dos parámetros y la temperatura.

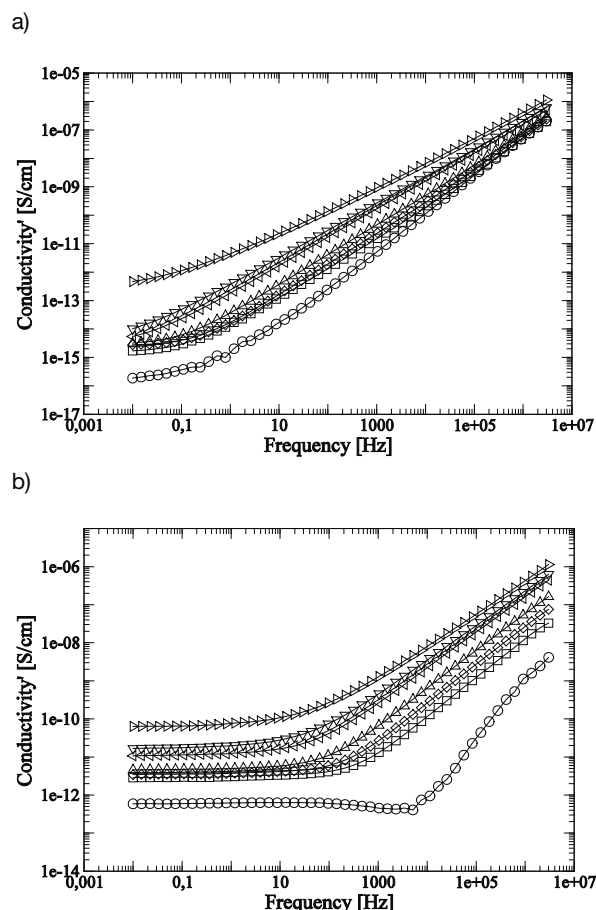


Figura 4. Conductividad σ para los compuestos EVA/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◁ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

Los diagramas de la conductividad también muestran que la conductividad de los compuestos aumenta con el contenido en GTR tanto en regímenes de dispersión como en DC. La razón debe buscarse en que el negro de carbono que está presente dentro de las partículas del GTR es mucho más conductor que el EVA. Sin embargo, el aumento de la conductividad en DC no excede de 10^{-10} S/cm, manteniéndose lejos de la conductividad característica de los materiales semiconductores. No obstante, la adición de GTR eleva la conductividad en DC hasta valores adecuados para aplicaciones antiestáticas (10^{-11} - 10^{-16} S/cm [29]).

3.3.2. Permitividad

La Figura 5 muestra los valores de la permitividad real (ϵ') y del factor de pérdidas o permitividad imaginaria (ϵ'') a 30°C. Puede observarse que tanto la permitividad real como el factor de pérdidas aumentan con el contenido en GTR. Tal aumento es particularmente importante para concentraciones mayores a un 20% en GTR. Por otro lado, la permitividad real, disminuye a medida que la frecuencia aumenta debido a la dispersión dieléctrica [30]. Una disminución también se observa para el factor de pérdidas a bajas frecuencias, ya que las pérdidas de conducción dependen del inverso de la frecuencia. Pero para el régimen de altas frecuencias y para compuestos con concentraciones en GTR no superiores a 20%, se ob-

serva un aumento con la frecuencia. Teniendo en cuenta la temperatura y la frecuencia a la que se produce este fenómeno, puede identificarse este comportamiento con la relajación α del EVA [31]. Tal relajación estaría relacionada con movimientos segmentarios producidos en la fase amorfa por encima de la temperatura de transición vítrea, lo cual ocurre con temperaturas inferiores a los 0 °C.

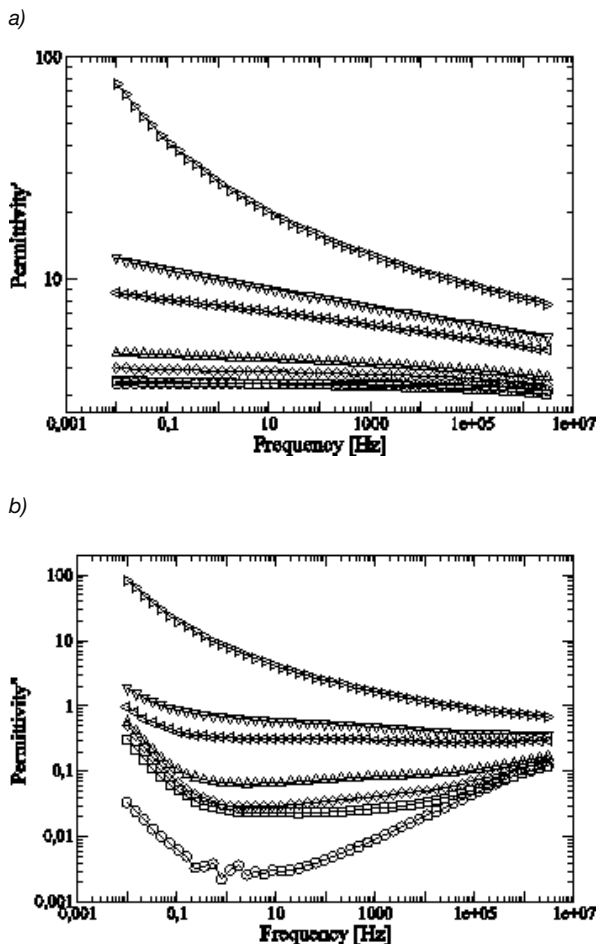


Figura 5. Permittividad Real (a) y Permittividad Imaginaria (b) de los compuestos EVA/GTR, a 30°C en función de la frecuencia: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ▽ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▹ EVA+70%GTR.

También es interesante analizar el comportamiento dieléctrico del material en función de la temperatura. La Figura 6 muestra la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas a una frecuencia de 50 Hz y varias temperaturas de entre 30°C y 120°C. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración en GTR.

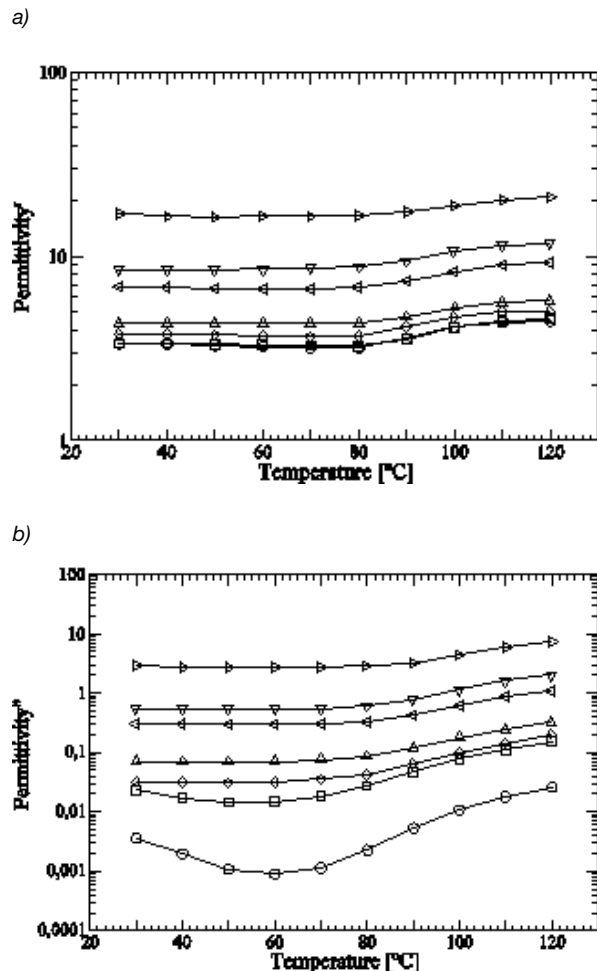


Figura 6. Permittividad Real (a) y Factor de Pérdidas (b) de los compuestos EVA/GTR, a 50Hz en función de la temperatura: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ◇ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ▽ EVA+40%GTR; ▽ EVA+50%GTR; ▹ EVA+70%GTR.

Para todas las concentraciones, la permitividad experimenta una transición entre dos regímenes estables. Dicha transición se inicia hacia los 80°C, su punto de inflexión está entre los 90°C y 100°C y termina a 110°C. Es de destacar que este intervalo de temperatura coincide aproximadamente con el intervalo de fusión del EVA. También el factor de pérdidas dieléctricas desciende hasta un mínimo a 60°C para luego empezar a aumentar con la temperatura. Puesto que el mapa de relajación del EVA [31] ya ha sido estudiado, podemos concluir que el final de la relajación α puede ser observada a bajas temperaturas, mientras que los efectos de los procesos conductivos sobre ϵ'' pueden observarse a altas temperaturas.

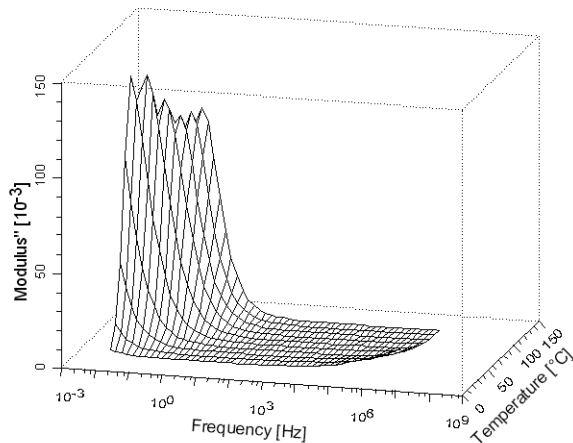
3.3.3 Módulo Eléctrico

Como el proceso conductivo mostrado a altas temperaturas puede enmascarar los fenómenos de relajación a bajas frecuencias, es frecuente utilizar un método para eliminar esta contribución. Este método consiste en la utilización del formalismo del Módulo Eléctrico [32, 33, 34, 35]:

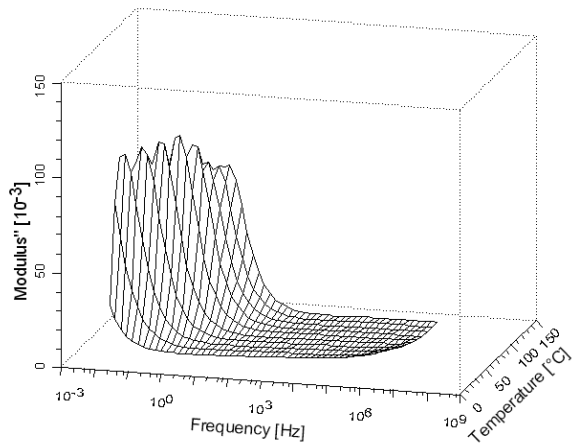
$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2)$$

El módulo eléctrico se corresponde con la relajación del campo eléctrico cuando el desplazamiento eléctrico se mantiene constante y, por tanto, se corresponde con la relajación dieléctrica real [26, 36]. El interés del enfoque del módulo surge del hecho que para los procesos conductivos que se observan a frecuencias bajas y altas temperaturas, el factor de pérdidas exhibe un fuerte incremento, mientras que el módulo imaginario muestra un pico, lo que hace posible el análisis de las relajaciones dieléctricas [37].

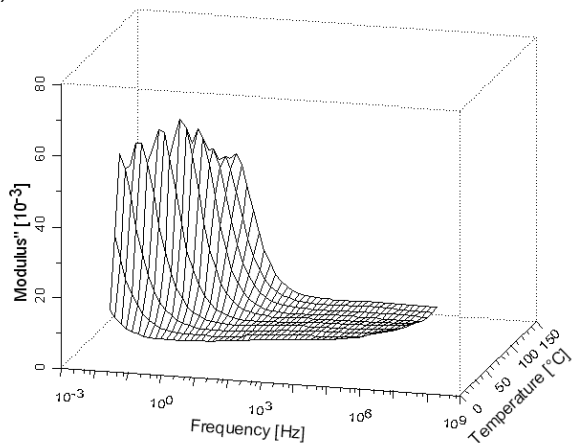
a) EVA



b) EVA+20%GTR



c) EVA+40%GTR



d) EVA+70%GTR

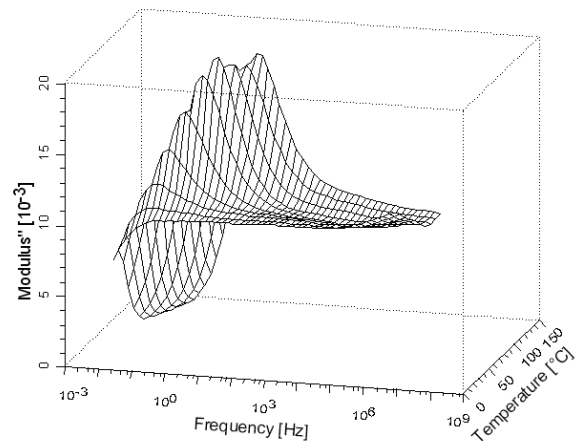


Figura 7. Diagramas 3D de la componente imaginaria del Módulo Eléctrico (M'') en función de la temperatura y la frecuencia para a) EVA, b) EVA/GTR-20%, c) EVA/GTR-40%, y d) EVA/GTR-70%.

La figura 7, muestra el comportamiento del módulo imaginario en función de la temperatura y la frecuencia para las muestras de EVA y los compuestos con el 20%, 40% y 70% en GTR. En todos los casos se observa una única relajación. De hecho, la relajación puede dividirse en dos, por encima y por debajo de los 100°C, ya que su comportamiento cambia por completo en esta temperatura. Este fenómeno puede estar relacionado con el final de la fusión de la fase cristalina del EVA, la cual se encuentra en torno a esta temperatura.

En la región de bajas frecuencias y altas temperaturas, las relajaciones dieléctricas se deben principalmente a procesos conductivos. En materiales heterogéneos estos procesos pueden dar lugar a la acumulación de cargas en las interfases, lo cual se conoce como polarización interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [32]. Los polímeros semicristalinos pueden presentar relajaciones MWS debido a las diferencias existentes entre la permitividad y la conductividad entre las fases amorfas y cristalinas. Estos fenómenos también pueden encontrarse en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos. En este artículo, se analizan tanto el EVA puro como los compuestos EVA/GTR con diferentes concentraciones. Como el EVA puro es parcialmente cristalino por debajo de los 100°C, y los materiales compuestos incluyen partículas de GTR en la matriz del polímero, las polarizaciones de MWS podrían considerarse al menos dentro de este rango de temperaturas. Sin embargo, la relajación sigue apareciendo en las muestras del EVA puro cuando la fase cristalina ya se ha derretido. Además, la adición y el aumento del GTR, mucho más conductor, no cambian las características del pico, aunque sí reducen su intensidad y lo desplazan a frecuencias más altas debido al aumento de ϵ' y σ , respectivamente. Por lo tanto, en este caso lo más probable es que se trate de una relajación de cargas de espacio que se desplazan a través del material y no de una relajación interfacial tipo MWS.

3.3.4 Modelo de Arrhenius

En la figura 8, se muestra el logaritmo de la frecuencia del máximo de la relajación en relación con el inverso de la temperatura. En todos los casos se puede observar

un cambio de tendencia a partir de 100°C, coincidiendo con el cambio de comportamiento descrito en el apartado 3.3.3. Si tenemos en cuenta por separado los puntos obtenidos por encima y por debajo de la temperatura de 100°C, es posible ajustar estos puntos a dos rectas según la expresión de Arrhenius para relajaciones térmicamente activadas,

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3)$$

Donde f es la frecuencia del máximo de la relajación, f_0 es la frecuencia natural, E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados Kelvin.

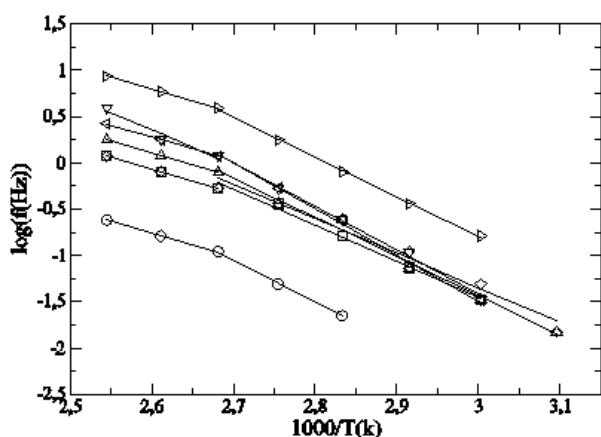


Figura 8: Diagrama de Arrhenius del $\log f$ en función de $1/T$: ○ EVA; □ EVA+5%GTR; ▾ EVA+10%GTR; △ EVA+20%GTR; ◀ EVA+40%GTR; ▶ EVA+50%GTR; ▷ EVA+70%GTR.

A partir de las rectas de regresión de los puntos experimentales se puede calcular la energía de activación, la frecuencia natural de la relajación y el tiempo de relajación natural (el inverso de la frecuencia natural) por encima y por debajo de los 100°C, para cada material. Los parámetros obtenidos a partir de los datos de la curva se muestran tabulados en la Tabla II.

Por debajo de los 100°C, la energía de activación y el tiempo de relajación natural no muestran una tendencia clara. Las variaciones de estos parámetros debido a la fusión de los cristales, las diferencias de concentración en GTR o las modificaciones en las laminillas cristalinas que el GTR origina no tienen un patrón claro y son limitadas. Por encima de los 100°C, la energía de activación se mantiene casi constante al variar la concentración en GTR, mientras que el tiempo de relajación característico disminuye con el GTR. Dado que la conductividad del negro de carbono presente en el GTR es mucho mayor que la del EVA puro, esta disminución del tiempo de relajación puede ser explicada por la movilidad de la carga de espacio, la cual aumenta [36] con la adición de GTR.

Las diferencias en la energía de activación y en el tiempo de relajación natural obtenidos por debajo y por encima de los 100°C, pueden explicarse a partir de los cambios en la cristalinidad. Las láminas cristalinas son menos conductoras y pueden obstaculizar el movimiento de las cargas de espacio, mientras que las interfases amorfo-cristalinas actúan como centros de captura de las cargas. Por lo

tanto, en su estado semicristalino el material debería presentar una energía de activación más elevada y, al ser el movimiento de cargas de espacio más limitado, también un tiempo de relajación menor, que en su estado fundido. Teniendo en cuenta que, según las medidas calorimétricas, el pico de fusión de la fase cristalina se encuentra alrededor de los 90°C, estas diferencias entre el material en su estado semicristalino y en su estado amorfo explicarían las diferencias de comportamiento observado en torno a los 100°C.

Tabla II: Energía de activación y tiempo característico de la relajación del M'' para cada concentración de GTR analizada en los dos regímenes de temperatura.

%GTR	Below 100°C		Over 100°C	
	E_a (eV)	τ_0 (s)	E_a (eV)	τ_0 (s)
0	0.9	$5.68 \cdot 10^{-12}$	0.5	$1.47 \cdot 10^{-6}$
5	0.77	$6.64 \cdot 10^{-11}$	0.5	$2.98 \cdot 10^{-7}$
10	0.74	$1.53 \cdot 10^{-10}$	0.5	$2.98 \cdot 10^{-7}$
20	0.84	$5.46 \cdot 10^{-12}$	0.5	$2.00 \cdot 10^{-7}$
40	0.98	$4.51 \cdot 10^{-14}$	0.5	$1.34 \cdot 10^{-7}$
50	0.94	$1.62 \cdot 10^{-13}$	0.75	$6.12 \cdot 10^{-11}$
70	0.85	$8.13 \cdot 10^{-13}$	0.5	$4.06 \cdot 10^{-8}$

3.3.5 Diagrama de Argand

En la figura 9, se representa la parte imaginaria del módulo eléctrico M'' en función de la parte real del mismo módulo M' , en lo que se conoce como Diagrama de Argand para el módulo eléctrico, a 120°C. En todas las muestras se observa un arco en el régimen de bajas frecuencias. Esto es compatible con el modelo de Coelho para una relajación de la carga de espacio [38].

Tal modelo asume que cuando un campo eléctrico es aplicado a una muestra, las cargas libres se mueven a través de la muestra hacia el electrodo de signo contrario, creando una acumulación de cargas cerca de los electrodos, es decir, creando un macrodipolo. Si el campo eléctrico oscila, el macrodipolo se ve obligado a oscilar con la frecuencia de este campo, y aparece algo parecido a una relajación dipolar [39], la cual presenta un arco en el Diagrama de Argand. A 120°C el material está fundido y la conductividad es más elevada que para el resto de temperaturas de medida, por lo que es en esta temperatura en la que este fenómeno se puede observar más claramente. También puede observarse como el arco es un semicírculo casi perfecto para el EVA puro y para los compuestos con bajas concentraciones en GTR, lo que implica que los electrodos están bloqueados. Sin embargo, cuando la concentración en GTR aumenta, los electrodos pierden esta propiedad a la vez que la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas y la conductividad aumentan.

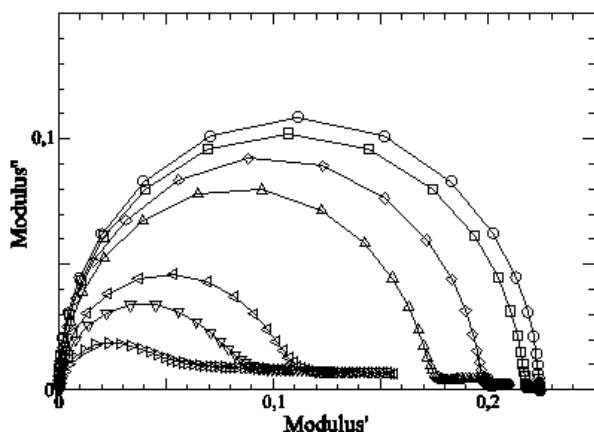


Figura 9: Diagrama de Argand para el Módulo Eléctrico M' a 120°C : \circ EVA; \square EVA+5%GTR; ∇ EVA+10%GTR; \triangle EVA+20%GTR; \boxtimes EVA+40%GTR; ∇ EVA+50%GTR; \blacktriangleright EVA+70%GTR.

4. APLICACIONES POTENCIALES

En vista de los resultados obtenidos y sin ningún pre-tratamiento previo con ácidos ni desvulcanizado del GTR, el compuesto EVA-90%/GTR-10% resulta el más adecuado en conjunto para las aplicaciones consideradas, y aunque la compatibilidad es baja, se han realizado pruebas de procesado y conformado para alguna de las utilidades que se indican a continuación (con concentraciones del 10% y 20% en GTR, y tamaños de partícula inferiores a los $200\mu\text{m}$), no apreciándose problemas en este sentido. Así, el compuesto EVA/GTR-10% dispone de un módulo de Young de 41.67 MPa , una resistencia a la tracción de 12.75 MPa , un alargamiento a la rotura de 520% y una tenacidad o energía a la rotura de 23.2 J . Sus propiedades dieléctricas, a 50 Hz , son similares a otros compuestos analizados, siendo su conductividad de $7.74\cdot 10^{-13}\text{ S/cm}$, su constante dieléctrica de $3,7939$, y su tangente de pérdidas de $0,008547$. Con estas propiedades, existen diversas aplicaciones en el campo dieléctrico, aunque siempre considerando materiales con bajos requerimientos específicos, entre los que se encuentran: **cubiertas para cables eléctricos:** UNE-EN 60811-1-1, (EN 60811-1-1, IEC 811-1-1): Conductividad $<1\cdot 10^{-12}\text{ S/cm}$, $\text{Tang } \delta <3.5$, resistencia a la tracción $>12.5\text{ MPa}$; **aislantes eléctricos para cercas eléctricas en baja tensión:** ITC-BT-39; 22, 23, 24; UNE-EN 60335-2-76; IEC 60335-2-76: Conductividad $<1\cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, $\text{Tang } \delta <1.5$, resistencia a la tracción $>12.5\text{ MPa}$; elongación a la rotura $>350\%$; **tubos y bandejas para cables eléctricos:** UNE EN 61537; UNE EN 50085-1; IEC 61537 (EN 61537): Conductividad $<1\cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, resistencia a la tracción $>15\text{ MPa}$, elongación a la rotura $>40\%$; **juntas universales para cables eléctricos de potencia:** IEC 60840, UNE HD 628: Conductividad $<10^{-12}\text{ S/cm}$, resistencia a la tracción $>12.5\text{ MPa}$, elongación a la rotura $>35\%$; **Espaciadores para líneas de energía eléctrica ANSI/IEEE C2, IEC 61854 (273 and 278):** Conductividad $<5.5\cdot 10^{-5}\text{ S/cm}$, resistencia a la tracción $>17.2\text{ Mpa}$, elongación a la rotura $>30\%$; **relleno para aplicaciones eléctricas:** UNE 53 602; UNE 53 510; Conductividad $<10^{-12}\text{ cm}$, resistencia a la tracción $>12.5\text{ MPa}$, elongación a la rotura $>35\%$; **y el calzado de uso industrial con características de aislamiento eléctrico:** UNE-EN ISO 20345/6/7:2005; UNE 53510 Conductividad 10^{-9} S/cm ,

resistencia a la tracción $>10\text{-}12\text{ MPa}$, elongación a la rotura $>35\%$.

CONCLUSIONES

El estudio calorimétrico nos indica cómo las partículas del GTR no influyen en el grado de cristalinidad del EVA, aunque ligeramente restringen el engrosamiento de las laminillas formadas. Sin embargo, las diferencias mostradas por la temperatura de fusión (espesor laminar) no son lo suficientemente importantes como para justificar los cambios observados en las propiedades mecánicas que son atribuibles más bien a cambios en las partículas y en la interfaz matriz-partícula.

Los ensayos de tensión-deformación muestran cómo, mediante la adición del GTR en la matriz hasta un 10%, y especialmente para tamaños de partícula inferiores a los $200\mu\text{m}$, el módulo de Young aumenta, aunque las otras propiedades mecánicas decrecen. Este comportamiento puede ser debido al hecho de que la unión de refuerzo-matriz es correcta para estas formulaciones, y por lo tanto, algunas de las propiedades mecánicas tales como rigidez mejoran. Sin embargo, para concentraciones mayores en GTR todas las propiedades mecánicas disminuyen, y esta disminución es más evidente cuando se aumenta el tamaño de las partículas del GTR.

La conductividad, así como la permitividad dieléctrica y el factor de pérdidas aumentan con la concentración del GTR en los compuestos. Trazando ϵ' y ϵ'' frente a la temperatura se observa un proceso relacionado con la conducción de las cargas a altas temperaturas en todos los casos. Para llevar a cabo un análisis de esta relajación conductora se ha utilizado el formalismo del Módulo Eléctrico. El diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación por encima y debajo de los 100°C ha dado lugar a un análisis separado. Al ajustar el modelo de Arrhenius para los mecanismos activados térmicamente, el tiempo de relajación característico y la energía de activación se han obtenido en los dos regímenes térmicos para EVA puro y todas las concentraciones EVA/GTR. Los resultados son consistentes con la relajación de la carga de espacio descrita por el modelo de Coelho. Las diferencias observadas por encima y por debajo de los 100°C se explican a partir de la fusión de la fase cristalina. Mediante el diagrama de Argand, puede observarse que los electrodos están casi bloqueados en las muestras del EVA puro, y estos electrodos se van desbloqueando a medida que se aumenta el contenido en GTR. Finalmente, aunque las características de aislamiento se reducen con la adición del GTR, se mejoran las condiciones para aplicaciones antiestáticas especialmente en los compuestos con un porcentaje en GTR superior al 20%.

Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de polímeros reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, y sin ningún tipo de pretratamiento previo con ácidos, los cuales han demostrado ser ineficaces y costosos, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, están alrededor del 10-15% de concentración en GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 20-25% en GTR, lo que permitiría que

su uso fuera mucho más viable en diversos campos de la industria.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación recibida para desarrollar el proyecto MAT 2007-64569, y el soporte en la realización de las pruebas eléctricas 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.

REFERENCIAS

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 HS, Richard CP, Mead JL and Stacer RG. In *Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics*; Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell, 2000.
4. Figovsq O, Beilin D, Blank N, Potapo J and Chernyshe V. Development of polymer concrete with polybutadiene matrix. *Cem Concr Compos* 1996, 18, 437-444.
5. Hernandez-Olivares F, Barluenga G, Bollatib M and Witoszekc B. Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete. *Cem Concr Compos* 2002, 32, 1587-96.
6. Goncharuk GP, Knunyants MI, Kryuchkov AN and Obolonkova ES. Effect of the specific surface area and the shape of rubber crumb on the mechanical properties of rubber-filled plastics. *J Polym Sci Part B: Polym Chem* 1998, 40, 166-169.
7. Dierkes WK. *Rubber recycling*. In Recent research developments in macromolecules, Pandalai SG, Ed.; Trivandrum: Research Signpost, 2003, vol. 7, pp. 265-292.
8. Radeshkumar C and Karger-Kocsis J. *Plast Rubber Compos* 2002, 31, 99-105.
9. Yehia A, Mull MA, Ismail MN, Hefny YA and Abdel-Bary EM. Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 30-36.
10. Colom X, Andreu-Mateu F, Cañavate FJ, Mujal R and Carrillo F. Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose. *J Appl Polym Sci* 2009, 5, 2011-2018.
11. Cepeda-Jimenez CM, Pastor-Blas MM, Ferrándiz-Gómez TP and Martín-Martínez JM. Surface Characterization of vulcanized Rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive. *J Adhesion* 2000, 73, 135-160.
12. Cepeda-Jimenez CM, Pastor Blas MM, Ferrandiz-Gomez TP and Martin-Martinez JM. In *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Mittal, K. L., Ed.; VSP International Science Publishers: Zeist, 2000, Vol. 2.
13. Manchon-Vizuete E, Macías-García A, Nadal-Gisbert A, Fernández-González C and Gómez-Serrano V. Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. *Micropor Mesopor Mater* 2004, 67, 35-41.
14. Datta SK, Chaki TK and Khastgir D. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 1996, 238, 1, 105-117.
15. Quan-Quan Y and Ji-Zhao L. Electrical Properties and Morphology of Carbon Black-Filled HDPE/EVA Composites. *J Appl Polym Sci* 2010, 117, 1998-2002.
16. Romero-Sanchez D, Pastor-Blas MM and Martín-Martínez JM. Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters. *Int J Adhes Adhes* 2001, 21, 325-337.
17. Nakason C, Kaesaman A and Supasanthikul P. *Polym Test* 2004, 23, 35-41.
18. La Mantia FP, Lo Verso S and Tzankova Dintcheva N. *Macro Mat Eng* 2002, 287, 12, 909-914.
19. *Properties of polymers*, 3rd ed.; Amsterdam: Elsevier; 1994.
20. Malunka E, Luyt AS and Krump HJ. Preparation and characterization of EVA-sisal fiber composites. *Appl Polym Sci* 2006, 100, 2, 1607-1617.
21. Kim JI, Ryu SH and Chang YW. Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composite. *J Appl Polym Sci* 2000, 77, 2595-2602.
22. Colom X, Cañavate J, Carrillo F, Velasco JI, Pages P, Mujal R and Nogues F. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *Eur Polym J* 2006, 42, 2369-2378.
23. Ganesh B and Unnikrishnan GJ.. *Appl Polym Sci* 2006, 99, 3, 1069-1082.
24. Tang LW, Tam KC, Yue CY, Hu X, Lam YC and Li L. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 5, 2071-2082.
25. Shih-Kai C, Po-Tsun C, Cheng-Chien W and Chuh-Yung C. *Journal of Applied Polymer Science*. *J Appl Polym Sci* 2003, 88, 3, 699-705.
26. León C, Lucía ML and Santamaría J. Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Phy Rev B* 1997, 2, 882-887.
27. Nofal OM and Zihlif AM. Dielectric and AC Conductivity of Rockwool Fibers-Polystyrene Composites. *J Reinforc Plast Compos* 2010, 29, 17, 2636-2646.
28. Ayish IO and Zihlif AM. Electrical properties of conductive network in carbon fibers/polymer composites. *J Reinforc Plast Compos* 2010, 29, 21, 3237-3243.
29. El-Nashar DE, Eid MAM, Abou Aiad TH and Abd-El-Messieh SL. Electrical and Mechanical Investigations on Polyvinyl Chloride Filled with HAF Black. *J Reinforc Plast Compos* 2009, 28, 14, 1763-1773.
30. 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, 1590-159831.
31. Šics I, Ezquerro TA, Baltá Calleja FJ, Tupureina V and Kalniņš M. Revisiting the Dielectric Relaxation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers: Influence of Microstructure. *J Macromol Sci Part B* 2000, 39, 5, 761-774.
32. Tsangaris GM, Psarras GC and Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *J Mat Sci* 1998, 33, 2027-2037.

-
33. Psarras GC, Gatos KG, Karahaliou1 PK, Georga SN, Krontiras CA and Karger-Kocsis J. Relaxation phenomena in rubber/layered silicate nanocomposites. *eXPRESS Polym Lett* 2007, 1, 12, 837-845.
 34. Yu S, Hing P and Hu X. Dielectric Properties of Polystyrene-Aluminum Nitride Composite. *J Appl Phys* 2000, 88, 398-402.
 35. Molak A, Paluch M, Pawlus S, Klimontko J, Ujma Z and Gruszka I. Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics. *J Phys D: Appl Phys* 2005, 38, 1450-1460.
 36. Mudarra M, Belana J, Cañadas JC, Diego JA, Sel larès J, Díaz-Calleja R and Sanchís MJ. Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism. *Journal of Applied Physics* 2000, 88, 8, 4807-4812.
 37. Macedo PB, Moynihan CT and Bose R. Role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors. *Phys Chem Glasses* 1972, 13, 171-179.
 38. Kotp AE. Effect of Conductive Relaxation on Dielectric Relaxation in Poly (3-hydroxy butyrate) PHB Semi-crystalline polymer. *International Journal of Basic & Applied Sciences* 10, 2, 28-38.
 39. Coelho R. On the relaxation of a space-charge. *Rev Phys Appl* 1983, 18, 137-146.