



KIMIKA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE QUÍMICA

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien fakultatea**

**Kimikako Gradua**

**GRADU AMAIERAKO LANA**  
**KAUTXU BIRZIKLATUAREN ERAGINA**  
**BIOPOLIAMIDA BATEN ZAILTASUNEAN**

**Egilea:** Beñat Urcola Larrañaga

**Proiektuaren zuzendaria:** Nora Aramburu Ocariz

**Lanaren zuzendarikidea:** Itziar Otaegi Tena

Donostia, 2023ko ekaina.

## Aurkibidea

1. Sarrera	5
2. Helburuak	6
3. Berrikuspen bibliografikoa	7
3.1. Biopolimeroak	7
3.2. Biopoliamidak	8
3.3. Zailtasun hobetuko biopoliamidak	9
3.4. Kautxu birziklatuak	11
4. Atal esperimentalak	13
4.1. Materialak	13
4.1.1. Poliamida 4,10	13
4.1.2. Kautxu birziklatua	14
4.1.3 SEBS maleinizatua	16
4.2. Prozesatzea egoera urtuan	17
4.2.1 Lehortzea	17
4.2.2. Estruitzea	18
4.2.3. Injekziozko moldekatzea	18
4.3. Karakterizazio- eta saiakuntza-teknikak	19
4.3.1. Trakzio-saiakuntzak	19
4.3.2. Izod talka-saiakuntzak	20
4.3.3. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)	21
4.3.4. Anlisi mekaniko-dinamikoa (DMA)	22
4.3.5. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM)	23
5. Emaitzak eta eztabaida	24
5.1. Poliamida 4,10/kautxu birziklatu nahasteak	24
5.1.1. Fase egitura	24
5.1.2. Mikroegitura	27
5.1.3. Propietate mekanikoak	29
5.2. Poliamida 4,10/kautxu birziklatu/SEBS maleinizatu nahasteak	32
5.2.1. Fase egitura	33
5.2.2. Mikroegitura	36
5.2.3. Propietate mekanikoak	38
6. Ondorioak	44
7. Conclusions	45
8. Bibliografia	46

## Laburpena

Proiektu honetan poliamida 4,10 (PA410) eta kautxu birziklatuaren (WGRT) nahaste sistemaren optimizazioa bilatu da, zailtasuna hobetzeko proportzio egokiaren bila.

PA410/WGRT nahaste ezberdinetan aztertu denez trakzioarekiko erresistentzia zein talka propietateak okerrera doaz WGRT proportzioa handitu ahala, 70/30 proportzian lorturik propietate okerrenak. Beraz 70/30 nahaste hau hartu da, eta bertan WGRT-a SEBS-g-MA bidez apurka ordezkatzan joan propietateak hobetu nahian.

PA410/WGRT/SEBS nahasteetan berriz WGRT proportzioa murriztu eta SEBS-g-MA proportzioa igotzen den heinean propietateetan hobekuntzak azter daitezke. Talkarekiko erresistentzia aldetik 70/22,5/7,5 konposiziotik gora emaitza interesgarriak lor daitezke (PA410 puruaren balioak hobetuz).

Faseen bateragarritasuna berriz DMA bidezko saiakeren bidez ziurtatu da, eta azterketa morfologikoa SEM bidez, matrize polimerikoan sakabanaturik dagoen fase elastomerikoaren presentzia ziurtatuz.

Trakzio propietateen karakterizazioa gauzatzean Young-en moduluaren beherakada esanguratsu bat aztertu da, SEBS-g-MA proportzio handienetan trakzioarekiko erresistentziaren igoera izugarria aztertu den aldi berean.

Azkenean propietateak hobetze aldetik ez da emaitza bereziki onik lortu, baina bai frogatu da propietateetan galera hain esanguratsurik izan gabe WGRT-arekin ordezka daitekela PA410 purua; eta hau ekonomikoki baliagarria izan daitekeen aukera izan liteke.

## Abstract

This project has sought the optimization of polyamide 4,10 (PA410) and recycled rubber (WGRT) blends, seeking the appropriate proportion to improve de difficulty.

It has been studied that different PA410/WGRT mixture's tensile resistance and impact properties get worse as the WGRT ratio increases, reaching its worst properties at 70/30. So the 70/30 mixture has been taken, and its WGRT has been gradually replaced by SEBS-g-MA in order to improve its properties.

When studying PA410/WGRT/SEBS-g-MA mixtures, as the WGRT ratio decreases and SEBS-g-MA increases, so do improve the properties. In terms of impact resistance, above the 70/22,5/7,5 blend interesting results can be obtained (improving the values of pure PA410).

The compatibility of the phases has been ensured by DMA trials, and the morphological analysis by SEM; ensuring the presence of the elastomeric phase spread through the polymeric matrix.

When carrying out the characterization of traction properties, there has been noted a significant decrease in the Young's module, while a significant improvement in tensile resistance has been observed at the highest SEBS-g-MA ratios.

In the end, the obtained results were not particularly promising; but it has been proven that it is possible to substitute a considerable amount of PA410 by WGRT without a significant loss of the mechanical properties, which may be an economically useful option.

## 1. Sarrera

Gaur egungo gizartean polimeroen presentzia ukatu ezin den zerbait da, bizitzako alor guztietan topa daitezke hauen eskuragarritasun eta propietate anitzei esker. Hainbeste erabiltzen diren produktuak izanik, haien ekoizpena eta prozesaketa munduko industriarik handienetakoa da. Halako ekoizpen masiboak bere arazoak ere badakartza, kasu honetan sortzen den hondakin kantitate hain handia.

Azken hamarkadetan hondakin polimerikoek garrantzi handia hartu dute. Alde batetik, polimero askok petrolioia dutelako jatorri, eta honen prozesaketak eragiten duen kutsaduragatik; eta bestetik, beraien ezaugarriengatik ez direlako degradatzeko eta berrerabiltzeko batere errazak, pilaketa handiak eraginez bai zabortegetan baita naturan bertan ere.

Arazo horiei aurre egiteko material birziklagarrien garapenean arreta handia jarri da, ingurumenarentzat hain kaltegarriak ez diren polimeroak lortzeko. Material hauen funtza propietate fisiko-kimiko antzekoak lortzea da, aldi berean gizarte jasangarriago eta naturarekiko lagunkoiago baterantz bideratuz.

Biopolimeroak material berriztagarri edo biodegradagarrietan oinarritutako material polimerikoak dira, eta geroz eta gehiago ikertzen ari dira gainontzeko plastiko askok betetzen dituzten funtzioak ordezkatu ahal izateko. Biopolimeroen propietate orokorrak edo zehatzen bat hobetu nahi izaten den kasuetan, errefortzu bezala joka dezaketen materialekin konbinatzea metodo egokia dela frogatu da.

Proiektu honetan lehenik erabiltzen diren kontzeptu eta terminoen inguruko informazioa aurkezten da, ondoren erabilitako materialen inguruko aurkezpena gauzatuko da, zein metodo experimental erabili diren azaldu eta azkenik lortu diren emaitzen azterketa bat, zein ondorio lortzen diren ikusteko.

## 2. Helburuak

Lan honen funtsa poliamida 4,10 (PA410) komertziala da, jatorri berriztagarrietatik lorturiko ingeniari-tza biopolimeroa. Lanaren helburu **nagusia** kautxu birziklatuak (WGRT, ingeleseko *Waste Ground Rubber Tyre* terminotik) poliamida honekin nahastean zailtasunean izango duen eragina aztertu eta hobetzen saiatzea. Horretarako hainbat nahaste prestatu dira, eta nahaste hauen karakterizazioaren bidez propietate ezberdinak aztertu. PA410 eta WGRT nahasteetaz gain, estireno-etileno-butileno-estireno maleinizatua (SEBS-g-MA) ere erabili da beste hainbat nahaste gauzatzeko eta PA410/WGRT nahasteen propietateak gehiago hobetu ahal izateko.

Helburu orokor hau beste zenbait helburu **espezifiko** osatzen dute, eta horiek atal ezberdinetan adierazten dira.

- Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC) eta analisi mekaniko-dinamikoaren (DMA) bidez fase-egitura aztertu da 5.1.1. eta 5.2.1. ataletan
- Ekorketazko mikroskopia elektronikoaren (SEM) bidez nahasteen morfologiak aztertu dira 5.1.2. eta 5.2.2. ataletan.
- Nahaste ezberdinetan talka eraldatzaileek propietate mekanikoetan izan dituzten eraginak aztertu dira 5.1.3. eta 5.2.3. ataletan.
- Eraldatzaileen izaera kimikoa, eraturiko morfologia eta lorturiko propietate mekanikoen arteko harremanak ezartzea.

### 3. Berrikuspen bibliografikoa

Atal honetan proiektu honetan aurkeztuko diren gai ezberdinak kokatzeko, literaturatik bildu den informazio guztia aurkeztuko da. Informazioa 3 bloketan antolatu da: lehen blokean biopolimeroei buruzko ikuspegi orokor bat ematen da; bigarrean biopolimeroetan sakonduz biopoliamidak aztertzen dira, eta hirugarren blokean zailtasun hobetuko biopoliamidei buruzko informazioa biltzen da.

#### 3.1. Biopolimeroak

Biopolimeroen erabilera historian zehar antzinako Egiptoko garaietatik datorren zerbait da, eta denboran zehar beste hainbat lurralde eta garai historikoetan antzemanik. XX. mendetik aurrera jatorri sintetikoa duten polimeroen ekoizpena hedatzen da, ezaugarri zehatzetarako beharrezkoak diren materialak lortzeko eta material metaliko edota zeramikoak baino prozesatzeko errazago eta ekonomia aldetik merkeagoak izan daitezkeen. Harrezkero, material plastikoen garapen eta kontsumoaren hazkunde esponontzialak arazo ugari sortu ditu, bereziki ingurumenaren kutsadura eta erregai fosilekiko menpekotasuna. [1]

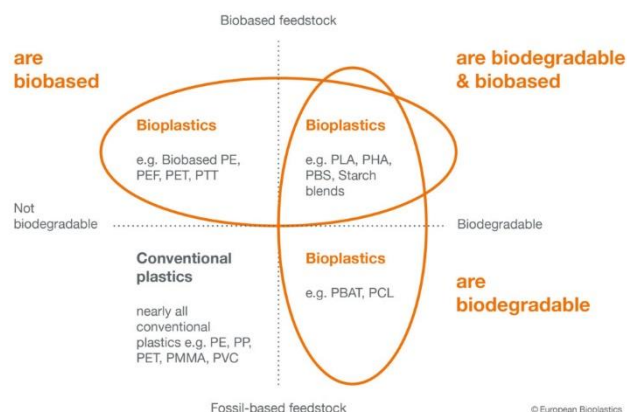
Ikerketa batzuen arabera, gizartearen gaur egungo beharrak asetzeko eta etorkizuneko belaunaldiak ez kaltetzeko aukeretako bat polimeroak apurka biopolimeroz ordezkatzea da. 2021. urtean ekoitzi ziren 390,7 milioi plastiko tonatik %1,51 soilik dira jatorri biologikoko polimeroak [2]. Eta nahiz eta teknologia nahiko berria izan, polimeroen merkatuaren hazkundeak alor honen hazkundera ere eragitea espero da.[3]

Biopolimeroak konposatu biologikoetan oinarritutako plastikoak dira; bio-oinarrituak (*biobased*) direlako, biodegradagarriak direlako edo bi ezaugarriak dituztelako. Konposatu bio-oinarrituak baliabide berriztagarrietatik ekoizten diren polimeroak dira, eta ez dute zertan biodegradagarriak izan. Gainera, hauek ez dira prozesu erabat biologikoen bidez ekoizten diren polimeroak bezala (almidoia, lignina eta kitosanoa adibidez), polimero bio-oinarrituek prozesu kimikoak jasan behar izaten dituzte merkaturatzeko prest egon ahal izateko. Bestalde, polimero biodegradagarriak ur, karbono dioxido edota biomasa bidez metaboliza daitezkeen polimeroak dira; biodegradagarritasun hau materialarekiko independentea izanik [4],[5].

## Material coordinate system for bioplastics

Bioplastics are biobased, biodegradable, or both.

Source: Institute for Bioplastics and Biocomposites (IBB) and European Bioplastics (EUBP)



© European Bioplastics

### 1. Irudia. Biopolimeroen identifikazio sistema [6].

Nahiz eta iturri berriztagarrietatik ekoiztutako polimeroak ez diren zertan biodegradagarriak izan, material mota hauen garapena garrantzia handia hartzen ari da. Izan ere, jatorri berriztagarriko materialek jatorri ez-berriztagarrietakoek bezain propietate onak izatea lortzea aurrerapauso handia izango litzateke jasangarritasunaren bidean. Material hauek eskaintza erakargarria izango lirateke jasangarritasun aldetik, petrolioarekiko menpekotasun horrekin apurtzea ekarriko bailuke. Are gehiago, industria petrokimikotik polimeroak lortzeak (hots, *cracking*-ak) dakarren gehiegizko CO<sub>2</sub> ekoizpena orekatu egingo litzateke, nolabait, jatorri berriztagarriko lehengaiak lortzeko prozesuan (landareen hazkuntza-prozesuan, alegia) CO<sub>2</sub>-a kontsumitzen baita. Gainera, landare hauek orokorrean ez dira elikagaiak lortzeko erabiltzen, beraz, ez dute elikagaien industriarekin lehiatzen [7].

## 3.2. Biopoliamidak

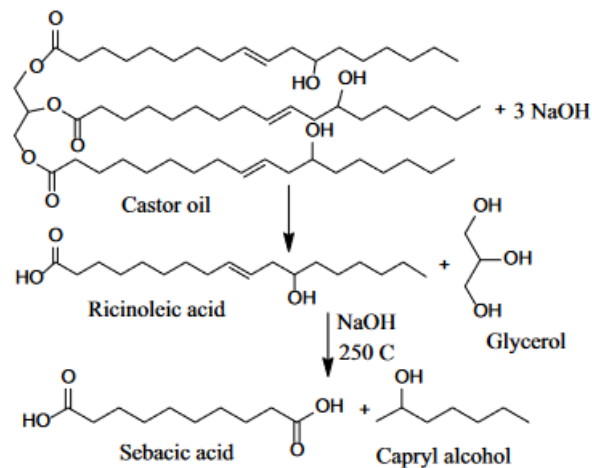
Poliamidak edo nylonak ingeniartzan erabilienetakoak diren polimero-familia dira, dituzten propietate termiko eta mekanikoengatik. Biopoliamidak biomasaren deribatuetatik lorturiko monomeroz osaturiko poliamiden taldea da, hauen propietate onen artean zurruntasuna, urradurekiko erresistentzia eta estrusio zein injekzio-moldekatze bidezko prozesagarritasun ona topatzen ditugu.

European Bioplastics erakundearen arabera[8], 2022an mundu mailan ekoizturiko bioplastikoen artean 2. postua hartzen du, bioplastikoen ekoizpenaren %11,1arekin, PET-ren ondoren (%14,8) ekoiztuena izanik.



Biopoliamidak bi prozesu ezberdinen bidez lor daitezke: alde batetik, diazido eta diaminen kondentsazio-erreakzio bidez, eta, bestetik, laktama eraztunen irekidurazko polimerizazio-erreakzio bidez. Orokorrean poliamida komertzialak diamina eta azido dikarboxilikoak polikondentsazio bidez lortzen dira; diaminak normalean petroliotik eratorriak izaten dira, baina azido dikarboxilikoak lehengai berriztagarrietatik lor daitezke[9].

Biopoliamida komertzialak ekoizteko monomeroen jatorri nagusia errizino-olioaren deribatuak dira. Errizino hazien ekoizpenaren %40 eta %60 artean errizino-olioa lortzeko erabiltzen da, orokorrean olio hau hidrolizatuz azido errizinoleikoa lortzeko, eta ondoren hau azido sebaziko bihurtu sodio hidroxido edo potasio hidroxidoarekin tenperatura altuko erreakzio baten bidez.[10]



## 2. Irudia. Errizino olioen deribatuetatik hasita azido sebazikoa lortzeko erreakzioa.[10]

Aipatu beharra dago biopoliamiden garapena nahiko berria dela, eta hori dela eta ez daudela argitalpen asko honen inguruan. Hauen ikerketak eta garapenak merkatuaren behar oso zehatzei erantzuten die, bereziki errendimendu mekanikoa bezalako propietate espezifikokoak interes handia eragiten duten eremuak. Biopoliamidak zentzu honetan material oso erakargarriak dira aeronautika, eraikuntza eta elektronikan adibidez. Hori dela eta, ikerkuntzaren funtsa zentzu askotan material hauen propietate mekanikoen hobekuntza eragin dezaketen eraldaketa fisikoak garatzean datza.

### 3.3. Zailtasun hobetuko biopoliamidak

Talkarekiko erresistentzia poliamidetan asko murriztu daiteke gainazal akats baten presentzian, tentsioak kontzentratzen baitituzte apurketa hauskor bat eraginez matrizean. Poliamidak

material *pseudo-harikorrek* dira; alegia, akatsik ezean oso harikorrek dira, baina oso sentikorrek dira gainazal akatsekiko, eta haien presentziak modu nabarmenean murriztu dezake talkarekiko erresistentzia.

Azken hamarkadetan ikerketa anitz gauzatu dira horrelako material termoplastikoen propietateak hobetzeko, eta talkarekiko erresistentziaren kasuan metodorik eraginkorrenetako bat matrize termoplastiko bati bigarren fase elastomeriko bat gehitzean datza bere morfologia kontrolatuz. Halere, oraindik ez dago erabat argi metodo honen eraginkortasunaren zergatia, eta hainbat teoria proposatu dira hau azaltzeko.

Perkins-ek argitaraturiko ikerlan batean, ordurarte proposaturiko kautxu-gehitzearen bidezko sendotze-mekanismo ezberdinak biltzen dira [11]. Batzuen arabera kautxua energia xurgatuz luzatu egiten da hauste prozesuan zehar; beste batzuen aburuz bigarren fase sakabanatu honek tentsio-kontzentratzaile moduan jokatzen du, beraien inguruan pitzadura asko sortuz, baina hauek hedatzeko behar duten energia homopolimeroaren kasuan pitzadura bakar bat hedatzeko beharko litzatekeena baina askoz handiagoa izanik. Beste batzuen ustez, kautxu partikulak tentsio-kontzentratzaile moduan jokatzeaz gain, pitzadura kaptadore moduan ere jokatzen dute, haien hedapena saihestuz.[12]

Nolanahi ere, egiaztatu da kautxuz osaturiko bigarren fase bat gehitzeak matrize polimerikoaren talkarekiko erresistentzia eta harikortasuna handitzen dituela egonkortasun termikoa bereziki kaltetu gabe; hala eta guztiz ere, beste zenbait propietateetan eragin kaltegarria du, materialaren zurruntasunean, adibidez.

Kautxuaren eragina onuragarritzat jotzen da talkarekiko erresistentzia matrizearenarekin alderatuz 10 aldiz handitzen bada, eta zurruntasuna ez bada %25 baino gehiago jaisten [13].

Matrizearen eta kautxuaren izaerak, fase sakabanatuaren morfologiak eta kautxu edukiak rol garrantzitsua izango dute poliamiden zailtasunaren hobekuntzan. Baina elastomero eta matrize termoplastikoen bateragarritasuna ez da oso ona izaten normalean, eta honek fase sakabanatuaren morfologia larria (partikula-tamaina handia edota dispertsio-maila txarra) eragin ohi du, eta honek lorturiko nahastearen propietateei eragingo die[14]. Bateragarritasun hori hobetu ahal izateko bide desberdinak erabiltzen dira, besteak beste fase sakabanatuari aldaketa kimikoak gauzatzea edota bateragarritzaileak gehitzea[15]. Honi esker fase sakabanatuaren morfologia finagoak lortzen dira, hau da, partikula tamaina txikiagoa eta ondorioz partikulen arteko distantzia txikiagoak, eta honek materialak izango dituen propietateetan eragingo du.

### 3.4. Kautxu birziklatuak

Automobil industriaren garapen bizkorrekin, kautxu hondakinen ekoizpena ere bizkor handitu da azken hamarkadetan. Kautxuek bulkanizazio prozesuan zehar lortzen duten egitura sareatua dela eta, ez da batere erraza hauek deskonposatzea eta are gutxiago ingurugiroarekiko jasangarria izan daitekeen modu batean.

Kautxu hauek birziklatzeko bi bide nagusi daude: alde batetik, birziklatze mekanikoa, hau da, pneumatiko edo kautxudun materialak birrintzea beste hainbat eremutan erabiltzeko (besteak beste, asfaltoa egiteko), eta bestetik, birziklatze kimikoa edo *debulkanizazioa*, hots, erreakzio kimikoen bidez lehen aipaturiko egitura sareatua desegitea. [16]

Bi aukerek, halere, beraien arazoak aurkezten dituzte. Birziklatze mekanikoari dagokionez, birrintu eta berrerabiltzean, ez da bulkanizazioa desegiten, eta horren ondorioz beste materialekin nahastu ondoren lortzen den bateragarritasun maila oso txarra da. Batzuetan kautxu birjinarekin nahastu ohi da, eta honekin lortzen dena da kautxu hondakinen zati txiki bat berriro pneumatikoetan erabiltzea, baina propietate mekanikoetan galera izugarria eraginez.[17]

Debulkanizazio prozesuarekin, berriz, 3 dimentsioko egitura saretua apurtu egiten da, eta materialak bulkanizazioaren aurretik zituen propietateetara hurbildu. Baina kateen haustura horiek ez dira saretze-lotura horietan soilik gertatzen; polimero-kate nagusiei ere eragiten die, kateen luzera murriztuz. Kautxu kateak txikiagoak izanik, propietate mekanikoak ere okertu egiten dira, beraz, ez dira kautxu birjinaren propietate onak berreskuratzen[18]. Horregatik guztiagatik, kautxua birziklatzeko material oso zaila da.

Kautxu birziklatua polimeroekiekin konbinatuz nahaste eraginkorrak osatzeko ikerketa asko gauzatu dira azken urteetan, posible izango balitz propietateak mantentzea kautxu birziklatu apur bat gehituz (nahastearen %10-a izanda ere), kautxu hondakinen izugarritzko kontsumoa izango litzateke hau, bereziki polimero termoplastikoekin nahastea lortzen bada (merkatuan zabalduenak hauek baitira). [19]

Kautxu birziklatua material termoplastikoekin nahasten duten lanak badaude jada, eta kautxu birziklatu horiek errefortzu bezala duten eragina interes anitz pizten ari da azken urteetan. Ikerketa hauek gehienak material honen birziklapena bultzatzeko gauzatzen dira, izan ere behin bere funtzioa bete ondoren erabilera hagitx mugatu dituen materiala da kautxu bulkanizatua.

Termoplastikoekin gauzaturiko ikerkuntzaren zati handiena polipropilenoarekin (PP) gauzatu da, PP-ak dituen propietate fisiko eta prozesagarritasunagatik [20]–[23]. Ikerketa hauek PP

berriarekin, eta PP berrerabiliarekin (waste PP, WPP) gauzatu dira, non konposizio desberdinetan nahasteak gauzatu diren: Alde batetik WGRT/PP eta WGRT/WPP nahaste bitarrak aztertu dira, eta bestetik bateragarritzaile ezberdinek hauetan duten eragina. Eta nahiz eta emaitza onak lortu, propietate zehatz batzuen hobekuntza lortuz (zurruntasuna eta talkekiko erresistentzia adibidez), oraindik ikerketa gehiagoren falta azpimarratzen dute proiektu guztiek.

Polietilenoarekin ere badaude batzuk, bai dentsitate baxuko polietilenoarekin (LDPE) [24] eta baita dentsitate altukoekin ere (HDPE) [25], eta kasu guztietan bateragarritzaile moduan jokatzen duten substantzien eragina ere aztertzen da, bereziki estireno-butadieno-estireno (SBS) moduko bloke polimeroek [26]. Hauetan ere PP-rekin bezala emaitza egokiak lortzen dira, eta nahiz eta oraingoz ez den gertatzen, etorkizun hurbilerako WGRT-z indarturiko elastomeroen komertzializazioarekiko ikuspuntu oso baikorra adierazten da.

Orain arte ikertu diren elastomero ezberdinen artean ez da poliamidarik aipatu, eta hauek hautagai egokiak dira errefortzu mota honetarako. Lehen aipa bezala, errefortzu hauekin talkarekiko erresistentzia hobetzea lortzen da, eta poliamiden gabezia handienetako bat talka propietateak dira; hauek bereziki sentikorrek baitira hozkada edo akatsekiko. Gainera, poliamidak ere interes ekonomiko eta industrial esanguratsua duten elastomeroak dira; beraz hauen propietateen hobekuntza interes handikoa izango litzateke.

PA-n inguruko ikerketarik ez da gauzatu orain arte, eta are gutxiago biopoliamida batean nolako eragina izan dezakeen kautxu birziklatu batek; eta horregatik gauzatu da proiektu hau. Horrelako nahaste batek eragin eta emaitza interesgarriak izan baditzake ingurumen arloan, arlo industrialean zein ekonomikoan.

## 4. Atal esperimentalak

### 4.1. Materialak

Proiektu honetan erabilitako material guztiak komertzialak dira. Jarraian material bakoitzaren deskribapen labur bat aurkeztuko da, hauen jatorri eta propietate esanguratsuenak aipatuz.

#### 4.1.1. Poliamida 4,10

Poliamida 4,10 (PA410) oinarri biologikoko poliamida alifatiko bat da. Polimero erdi-kristalinoa da, itxura horixka eta zeharrargitsua duen polimero termoplastikoa. Izaera berriztagarria du, honen %70-a azido sebaziko blokez osaturik baitago, eta *Ricinus communis* landaretik lortzen den errizino-olioaren deribatua da. Poliamida honen ekoizpena erabat karbono-neutrala da, beraz ekoizpen prozesu osoan zehar sorturiko karbono dioxido guztia konpentsatu egiten da, errizino haziek hazkuntza fasean zehar xurgatzen dutenarekin.

Bestalde, erreakziorako beharrezkoa den 1,4-butanodiamina erregai fosilen bidez lortzen da, eta hau azido sebazikoarekin konbinatuz lortzen da PA410. Polimero honen egitura 3. Irudian adierazten da.



3. Irudia. Poliamida 4,10 polimeroaren unitate errepikakorraren egitura kimikoa.

Proiektu honetan DSM etxeko EcoPaXX® Q150-D izen komertziala duen PA410-a erabili da, eta honen propietate interesgarriak 1. Taulan daude.

PROPIETATEAK	BALIOA	UNITATEA	ARAUA
Lehorra/Girotua			
<b>Propietate termikoak</b>			
Urtze-tenperatura (10°C/min)	250/*	°C	ISO 11357-1/-3
Kargapeko deflexio-tenperatura (1,80 MPa)	77/*	°C	ISO 75-1/-2
Kargapeko deflexio-tenperatura (0,45 MPa)	175/*	°C	ISO 75-1/-2
<b>Propietate mekanikoak</b>			
Modulua	31000/1700	MPa	ISO 527-1/-2
Pot-tentsioa	85/60	MPa	ISO 527-1/-2
Haustura deformazio nominala	16/>50	%	ISO 527-1/-2
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, 23 °C)	5/13	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Talkarekiko erresistentzia (Charpy, hozkatua, -30 °C)	4/-	kJ/m <sup>2</sup>	
<b>Beste propietate batzuk</b>			
Dentsitatea	1090/-	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Hezetasunaren xurgapena	2/*	%	ISO 62
Jatorri berriztagarriko edukia	70	% (Bio C/Total C)	ASTM D6866-12 Method B
<b>Materialaren propietate espezifikoak</b>			
Likatasun zenbakia	150/*	cm <sup>3</sup> /g	ISO 307,1157,1628

1. Taula. EcoPaXX® Q150-D PA410-aren zenbait propietate, materialaren datu-fitxatik ateratakoak.

Hau dena kontuan izanik, gehienbat automobilgintzan, industria elektrikoan eta elektronikoan erabiltzeko polimero egokia da.

#### 4.1.2. Kautxu birziklatua

Kautxu birziklatua (*Waste Ground Rubber Tire* edo WGRT aurrerantzean) jada erabilgarriak ez diren pneumatikoetatik datorren materiala da. Lan honetan “kautxu birziklatu” esango diogun

arren, pneumatikoak ez daude kautxuz bakarrik osaturik, baizik eta material ezberdinen nahasteak dira. Pneumatikoak beteko duen funtzioaren arabera (ez baitira berdinak kamioi industrial batek edo automobil batek dituzten pneumatikoak), konposizioa aldatu egiten da batetik bestera.

Proiektu honetan GMN enpresako GMNBlack33 izen komertziala duen kautxu birziklatua erabiliko da. Fitxa teknikoaren arabera [27], kamioien pneumatikoak dira produktu hau lortzeko lehengai nagusiak, eta normalean asfaltoen produkzioan edo kautxu nahasteak egiteko erabiltzen da. 2. Taulan biltzen dira kautxu honen konposizio kimiko eta ezaugarri fisikoak.

<b>KONPOSIZIO KIMIKOA</b>	
Eratorki zetonikoa	%5-17
Errautsak	%6-10
Kedarra	%25-38
Sufrea	%1-5
Kautxu naturala	%30-47
<b>EZAUGARRI FISIKOAK</b>	
Dentsitatea (g/cm <sup>3</sup> )	1,16-1,22
Hezetasuna	<%0,8
Granulatuaren geometria	Granu irregularrak
Granuluen tamaina (mm)	0-0,6
<b>KUTSATZAILEAK</b>	
Altzairua	<%0,05
Zuntzak	<%0,15
Ezpurutasunak	<%0,2

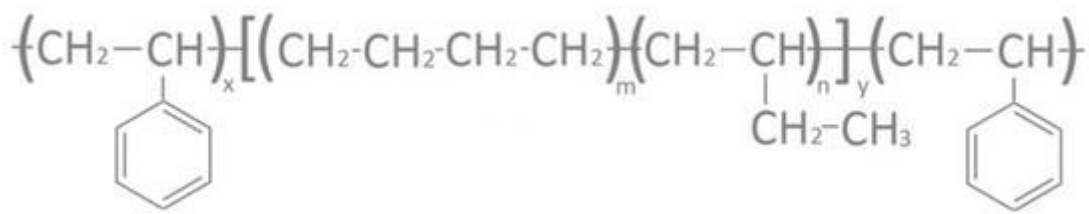
2. Taula. GMNBlack33-ren fitxa teknikoko datuak.

WGRT kolore beltzdun hauts bat da. Eta nahiz eta fitxa teknikoan ez den aipatzen nola birrintzen diren pneumatikoak, enpresak eskainitako informazioaren arabera birrinketa prozesuan zehar ura erabiltzen da; alegia, kautxu hau lortzeko *Water Jet* metodoa erabili da [19]. Metodo hau kamioi edo traktoreen pneumatikoak (hots, tamaina handiko pneumatikoak) birrintzeko erabiltzen den metodoa da, non 2000 bar baino gehiagoko presiopeko ura erabiltzen den kautxua zuritu eta birrintzeko.

Teknika honek presio altuan jarduten diren tresnak behar ditu, baina ingurumen aldetik oso segurua da, energia kontsumo eta soinu maila baxuak baititu, eta ez baitu kutsatzailerik kanporatzen.

### 4.1.3 SEBS maleinizatua

SEBS elastomero termoplastiko bat da. Polimero honek etileno/butileno kopolimero bat du egituraren erdiguneko bloke gisa, eta amaieran poliestireno taldeei loturik dago. Bere propietate fisikoak kautxuarenekin aldera daitezke, baina honek prozesatzeko erraztasun nabarmenagoak aurkezten ditu (ohiko polimero termoplastikoen antzera egoera urtuan prozesa daitekeelako). Zurruntasun maila ezberdinak aurkez ditzake, amaierako estireno blokeen eta erdiguneko bloke olefinikoaren luzeren arabera. SEBS-aren egitura kimikoa 4. Irudian adierazten da.



4. Irudia. SEBS polimeroaren unitate errepikakorraren egitura.[28]

Material hau lortzeko lehenik SBS (estireno-butadieno-estireno) polimeroa lortu behar da. SBS polimeroa estireno eta butadienoaren polimerizazio anioniko bidez lortzen da, eta behin hori lortuta, hidrogenazio partzial bidez lortzen da SEBS-a.

Proiektu honetan erabili den materiala SEBS-g-MA izan da, hots, maleinizatutako SEBS-a; hori lortzeko anhidrido maleiko taldeak txertatzen dira erdiguneko bloke olefinikoan zehar. Txertatze hori PA eta SEBS nahasteen arteko elkarrekintzak hobetzeko helburuarekin gauzatzen da. Erabilitako SEBS-g-MA Kraton FG1901 izan da, eta 3. Taulan biltzen dira honen propietateak.



PROPIETATEAK	BALIOAK	UNITATEA	ARAUA
<b>Mekanikoak</b>			
Hausturako elongazioa	500	%	ASTM D-412
Trakzioarekiko erresistentzia	34	MPa	ASTM D-412
Gogortasuna	71	Shore A	ASTM 2240
<b>Beste propietate batzuk</b>			
Biskositatea	0,10 - 0,25	Pa·s	BAM 992
Dentsitatea	0,91	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-972
Anhidrido maleikoa	1,4 - 2,0	%	BAM 1026

3. Taula. Kraton FG1901 SEBS-g-MA-ren propietateen datuak. [29]

Propietate termikoei dagokienez, polibutadieno blokeen beira trantsizio tenperatura ( $T_g$ ) normalean  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ -koa izaten da; eta poliestireno blokeena berriz  $100\text{ }^\circ\text{C}$ -koa. Ondorioz, SEBS-g-MA-ren erabilerako tenperatura egokiak  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  eta  $100\text{ }^\circ\text{C}$  artean egon ohi dira [28].

## 4.2. Prozesatzea egoera urtuan

### 4.2.1 Lehortzea

Zenbait polimerok, beraien egitura kimikoaren arabera, inguruko hezetasuna xurgatzeko gaitasuna dute. Gaitasun hau polimero mota eta egiturak baldintzatuko du gehienbat, nahiz eta giro baldintzek, tenperatura eta hezetasun maila erlatiboak adibidez, ere eragin dezaketen prozesu horretan. Ura xurgatzeak eragin negatiboak izan ditzake polimeroan, akats funtzionalak eraginez degradazio hidrolitiko, edota akats estetikoak. Hau saihesteko garrantzi handia du polimeroak modu egokian lehortzea prozesatu aurretik.

PA410-aren kasuan bereziki garrantzitsua da, izan ere kondentsaziozko polimeroek orokorrean gaitasun handia baitute inguruneko ura xurgatzeko.

Horrez gain, lan honetan bi kautxu ezberdin erabiltzen dira: WGRT eta SEBS-g-MA. Kautxuak izanik bi material hauek ez dute hainbesteko gaitasunik ura xurgatzeko, horregatik hauen lehortze tratamendua PA410-arena baino baldintza leunagoetan gauzatu dira (nahiz eta berez ez izan beharrezkoa hauek lehortzea).

Erabilitako lehortze-baldintzak 4. Taulan jasotzen dira.

MATERIALA	LEHORTZE-BALDINTZAK	DENBORA
PA410	Aire lehorreko hezetasuna kentzeko makinan, 80°C-tan	48-72 h
WGRT, SEBS-g-MA	Labean 40°C-tan	48 h

4. Taula. Erabilitako materialen lehortze-baldintzak.

### 4.2.2. Estruitzea

Nahaste prozesuak Collin ZK 25T SCD 15 Teach-Line torloju bikoitzeko estrusio-makina baten bidez gauzatu dira. Bertan torlojuen diametroa 25 mm-koa da; 18 mm-ko L/D erlazioarekin eta torlojuak erabat engranaturik egonik.

Nahastea aurrez lehorturiko materialak proportzio egokietan nahastuz gauzatu da, zeina kono itxurako tobera batera elikatzen den. Tobera honek torloju dosifikatzaile bat du, eta materialaren nahaste egoki bat lortzeko ekipoa 160 rpm eta 260°C baldintzetara egokitu da; irteerako fluxu homogeen bat lortzeko. Estrusio-makina honek aukera ematen du eremu ezberdinetan temperatura ezberdinak ezartzeko, beraz 1. eremuan (pita) 150°C-ko temperatura ezarri da, eta gainontzeko hiru eremuetan 260°C-koa.

Ondoren ur hotzeko bainu batean murgiltzen da nahastea hoztu eta solidotzeko, eta azkenik Collin CSG-171/1 ekipoaren bidez pikorkatzen da.

### 4.2.3. Injekziozko moldekatzea

Estruitu aurretik materiala baldintza egokietan lehortze garrantzitsua den bezala, nahaste pikorrek ondo lehortzeak ere garrantzi handia du. Horretarako gutxienez 48 ordu mantendu dira 80°C-tan hezetasuna kentzeko makinan.

Behin lehorturik, estrusio bidez lorturiko materialei karakterizazio frogetan behar diren itxura eman zaie, eta horretarako molde egokia erabili da. Moldeak bi barrunbe ditu, injekzio bakoitzean geometria egokiko bi pieza ezberdin lortuz; alde batetik trakzio frogetakoa (ASTM D638-IV arauaren arabera, 1,84 mm-ko lodiera) eta bestetik talka-saiakuntzetakoa (ASTM D256 arauaren arabera, 3,1 mm-ko lodierarekin).

Injekzio moldeaketa Battlenfeld PLUS 350/75 injekzio-makinaren bidez gauzatu da, zeinak 25 mm-ko diametroko joan-etorriko plastifikazio torlojuaz gain, 350 kN-eko ixte-indar maximoa eta 14-ko L/D erlazioa duen. Bertan, 260°C-ko tenperaturan jarri dira injektorearen atal ezberdinak. Erabilitako injekzio-baldintzak 5. Taulan jasotzen dira.

SISTEMA	INJEKZIO-TENPERATURA (°C)	MOLDEAREN TENPERATURA (°C)
PA410/WGRT	260	30
PA410/WGRT/SEBS-g-MA	260	30

5. Taula. Erabilitako injekzio-baldintzak.

### 4.3. Karakterizazio- eta saiakuntza-teknikak

Atal honetan azaltzen dira proiektu honetan lortutako nahaste desberdinen karakterizazioarako erabili diren teknika desberdinak; baita erabilitako baldintzak eta emaitzen bidez lorturiko parametroak.

#### 4.3.1. Trakzio-saiakuntzak

Trakzio-saiakuntza tentsio-deformazio saiakuntzen artean garrantzi handiena duen froga da. Honen funtsa zubi mugikor baten bidez materialari indar bat aplikatzea da deformazio abiadura konstantean; saiakuntza bakoitzean lortzen den luzapena neurtuz. Indarra ( $F$ ), luzapena ( $\Delta l$ ) eta probetaren hasierako dimentsioak jakinik, esfortzua ( $\sigma$ ) eta deformazioa ( $\varepsilon$ ) kalkula daitezke hurrengo formulen bidez:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Non  $F$  aplikaturiko indarra den,  $A_0$  indarra aplikatzen den azalera,  $\Delta l$  lorturiko luzapena eta  $l_0$  probeta eusten duten barailen arteko luzera. Hau dena jakinik, eraiki daiteke tentsio-deformazio kurba esperimentalak ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ). Kurba horretatik hainbat parametroren balioak lor daitezke: Young-en modulua ( $E$ ), fluxuarekiko erresistentzia ( $\sigma_y$ ) eta haustura deformazioa ( $\varepsilon_r$ ).

Saiakuntzak Instron 5569 saiakuntza mekanikoetarako makina unibertsalean gauzatu dira, eta saiakuntza-parametroen ezarpena eta datu-antzemate eta –erregistroa, berriz, ordenagailuko *Bluehill* softwarearen bidez. Probetak ASTM D638 IV arauaren arabera moldekatuak izan dira. Konposizio bakoitzeko bost probeta saiatu dira gutxienez (beraz aurkeztutako emaitza bakoitza bost neurketen batezbestekoa izango da).

Saiakuntzak giro tenperaturan gauzatu dira, 24 ordu lehenago injektaturiko probetekin eta injektatu ondoren lehorgailu batean gordeak izanik. Neurketak gauzatzeko barailen arteko distantzia 64 mm zen, eta zubiaren desplazamendu abiadura 10 mm/min-koa, elastikotasun modulua neurtzeko garaian izan ezik. Kasu horretan neurketarako luzametro bat ezarri zen probeten estugunean eta 1 mm/min-ko desplazamendu abiadura.

### 4.3.2. Izod talka-saiakuntzak

Talka saiakuntzak abiadura handiko haustura-saiakuntzak dira, eta material batek apurtu baino lehen zenbat energia xurga dezakeen jakiteko erabiltzen dira; haustura hori materialaren deformagarritasunarekin, erresistentziarekin eta zailtasunarekin loturik baitago. Proiektu honetan Izod talka-saiakuntza erabili da, zeinetan pendulu baten bidez probeta hozkatu bat jotzen den, probeta penduluarekiko bertikalki aurrez kokaturik. Talkarekiko erresistentzia J/m unitateetan eman ohi dira, probetak jasan duen energia hozkadadun eremuaren inguruko lodieraz zatiturik. Hurrengo ekuazioan ikus daiteke: [16]

$$R_i \left( \frac{J}{m} \right) = \frac{\text{Energia}}{\text{Lodiera}}$$

Injekzio bidez lorturiko probetei hozkada estandar bat gauzatu zitzaien CEAST AN50 hozkadurak egiteko makinarekin, 2,54 mm-ko sakonerarekin, 0,25 mm-ko hondoaren erradioarekin eta 45 °-ko angeluarekin.

Izod talka-saiakuntzak giro tenperaturan burutu dira CEAST 6548/000 pendulua erabiliz, honi 1J-eko mailua akoplatuz. Salbuespen bakarra PA410/WGRT/SEBS-g-MA konposizio jakin batzuk izanik, 70/3/27 eta 70/0/30 konposizioak, non 4 J-eko mailu eta eskala erabili den. 8 probeta saiatu dira konposizio bakoitzean, aurkezturiko emaitzak, ondorioz, zortzi neurketa horien batezbestekoak izango dira.

Konposizioen talkarekiko erresistentzia penduluak saiakuntzan probeta kolpatzean galdu duen energia eta hozkaduraren inguruko probetaren lodieraren arteko zatidura moduan kalkulatzen da, hurrengo ekuazioan:

$$R_i \left( J/m \right) = \frac{E_{neurtua} - E_{zuria}}{L_{probeta}}$$

$E_{neurtua}$  talka-saiakuntzaren bidez lortzen den energiaren balioa izango da, hau da, penduluak probeta hozkatua kolpatzean neurturiko energia J-etan, eta  $E_{zuria}$  berriz pendulua mugitzean aireak eginiko erresistentziagatik galtzen duen energia. Azkenik,  $L_{probeta}$  hozkadaren inguruan inpaktuzko probetak duen lodiera izango da m-tan.

### 4.3.3. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)

Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC) lagin batek xurgatu edo askatzen duen beroa neurtzen duen teknika esperimental da. Neurketa hauek tenperatura konstantean, denbora zehaztu batean eta tenperatura tarte batean berotze edota hozte prozesu konstantean zehar gauzatu daitezke. Hau gauzatu ahal izateko bi lagin behar dira, aztertu beharrekoa eta erreferentziatzkoa (bakoitza kapsula batean). Kapsula bakoitza berotzeko makinak berogailu indibidual bat du, eta lagin eta erreferentziaren arteko tenperatura diferentziak neurtzen dira. Tenperatura ezberdinak badituzte, berogailu indibidualek tenperatura egokitzen dute bi kapsulen tenperatura berdin mantendu dadin [30].

Berotze- eta hozte-ekorketak baliatuz, material polimerikoen beira-trantsiziozko tenperatura ( $T_g$ ), urtze-tenperatura ( $T_m$ ) eta kristaltze-tenperatura ( $T_c$ ) determina daitezke. Kristaltze- eta urtze-prozesuetan lortutako entalpien bidez, polimeroaren kristaltze-maila lor daiteke.

Karakterizazio hauetarako Perkin Elmer DSC7 makina erabili da. Laginak 8 eta 12 miligramoko pisu tartean mantendu ziren, eta neurketak zulodun aluminiozko kapsuletan gauzatu ziren, prentsa baten bidez zigilatuak.

Erabilitako metodoa hau izan da:

1. 30 °C-tan mantendu 2 minutu
2. Lehen berotze ekorketa: 30°C -tik 300°C-ra 20 °C/min-ko abiaduran berotu
3. 300 °C-tan mantendu 2 minutu
4. Hozte ekorketa: 300 °C-tik 30 °C-ra 20 °C/min-ko abiaduran hoztu
5. 30 °C-tan mantendu 2 minutu

6. Bigarren berotze ekorketa: 30°C -tik 300°C-ra 20 °C/min-ko abiadura berotu

Lehen berotze ekorketak prozesatu den materialaren ezaugarri termikoak aztertzeo aukera ematen digu, eta bigarren berotze ekorketak, berriz, materialaren berezko propietate termikoak, lehen ekorketak honen historial termikoa ezabatu egiten baitu. Hozte ekorketan, berriz, materialaren kristaltze prozesua aztertzen da.

Lan honetan lehen berotze eta hozte ekorketaren emaitzak aurkezten dira, alor industrialean propietate hauek duten garrantziagatik. Emaitzak termograma baten bidez aurkezten dira, non laginak xurgaturiko beroa tenperaturaren funtzioan irudikatzen den. Fusio eta kristalizazio prozesuak grafikoaren puntu goren eta baxuenak irudikatzen dituzte, eta hauen entalpiak trantsizio bakoitzak hartzen duen azaleratik lortzen dira. PA410-aren kristaltze maila ( $X_c$ ) urtze eta kristaltzeari dagozkien entalpietatik lortu da, PA410 kristalinoari dagokion urtze entalpia teorikoa 269 J/g hartuta [31].

$$X_c(\%) = \left( \frac{\Delta H_f}{\omega \cdot \Delta H_f^\infty} \right) * 100$$

Ekuzio honetan  $\Delta H_f$  lorturiko urtze entalpia esperimentalak izanik,  $\omega$  PA410 puruaren pisu-frazkioa, eta  $\Delta H_f^\infty$  urtze entalpia teorikoa.

#### 4.3.4. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA)

Analisi mekaniko-dinamikoaren teknika (DMA) polimeroen trantsizio termikoak neurtzeko erabiltzen den teknika da, DSC-an baina sentikortasun handiagoz. Horri esker teknika hau maiz erabiltzen da materialaren beira-trantsizioko tenperatura ( $T_g$ ) lortzeko.

Teknika honen funtsa deformazioa aplikatzean datza. Deformazio hau sinusoidalki aldatzen joango da denboran zehar, esfortzua eta desfasea erregistratuz. Hauek baliatuz, polimeroaren portaera biskoelastikoa azter daiteke: pilatze-modulua ( $E'$ ), galera-modulua ( $E''$ ) eta galera-tangentea ( $\tan \delta$ ) determinatuz, haien arteko erlazioa hurrengoak izanik:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Beira-trantsizio tenperatura galera-moduluaren ( $E''$ ) eta galera-tangentearen ( $\tan \delta$ ) kurbetan maximo bezala adierazten da, eta beherakada moduan pilatze-moduluaren ( $E'$ ) kurban.

Proiektu honetan saiakuntza mekaniko-dinamikoak egiteko DMA Q800 ekipoa baliatu da, TA Instruments etxekoa. Saiakuntzaren funtsa laginari anplitude eta maiztasun konstanteko deformazio oszilatzaile bat aplikatzea da, tenperatura handitzen doan bitartean. Honetarako probeta angeluzuzenak erabili dira, trakzio-probeten erdigunetik lortuak *single cantilever* geometriarekin. Eta hau da jarraitu den prozedura:

1. -100°C-tara hoztu lagina
2. -100 °C-tan mantendu minutu 1
3. -100 °C-tik 150 °C-tara 4 °C/min-ko abiaduran berotu

Oszilazioaren anplitudea 15  $\mu m$  eta maiztasuna 1 *Hz*-koa izanik.

#### **4.3.5. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM)**

Ekorketazko mikroskopia elektronikoa material polimerikoen egitura eta morfologia aztertzeko teknika oso erabilia da. Azeleraturiko elektro-sortak laginarengana igorritz, sistema elektronikoa gai da hauen eta materialaren arteko elkarrekintzak detektatu eta irudikatzen.

Proiektu honetan irudi edo morfologiak lortu baino lehen, trakzio-probetak kriogenikoki erdigunetik apurtu dira. Ondoren, probeten apurketa-gainazalak urreztatu egin dira urre-geruza batez estaliz, Sputter Coater Micrpscience Division SC500 makinaren bidez. Geruza honek bi funtzio betetzen ditu: alde batetik, aztertu nahi den gainazala babesten du energia altuko elektro-sortaren erasoak kaltetu edo degradatu ez dezan, eta, bestetik, laginean elektroien gehiegizko metaketa saihesten du ingurune eroale horretan barreiatuz, honek elektroien sekundarioen igorpena errazten du (hauek baitira irudia osatzen laguntzen dutenak).

Amaitzeko, nahaste eta konposizio ezberdinen morfologia aztertzeko Hitachi TM3030Plus ekorketazko mikroskopia elektronikoa erabili da, 15 kV-eko azelerazio potentzial-diferentziarekin.

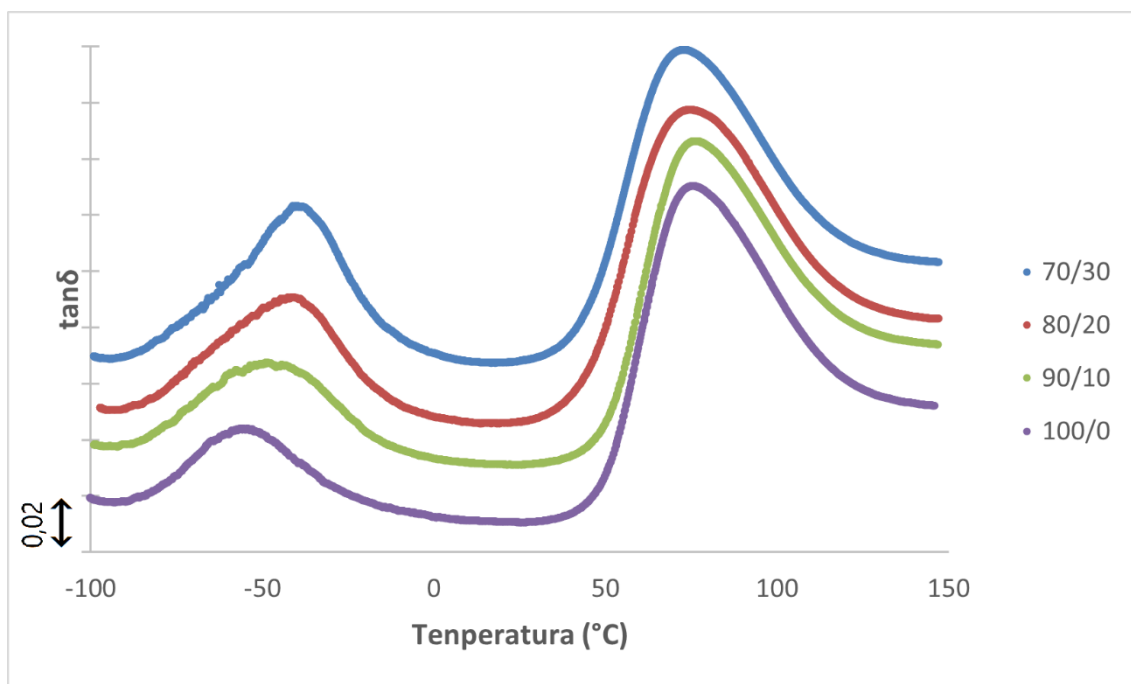
## 5. Emaitzak eta eztabaida

Atal honetan aurreko atalean aipaturiko karakterizazio eta prozesatze tekniken bidez lorturiko emaitzak aurkeztu eta aztertzen dira. Informazioa bi ataletan banaturik dago: lehen atalean PA410/WGRT nahasteen propietate eta konposizio ezberdinak aurkeztu eta aztertzen dira, eta bigarreanean, berriz, PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteen emaitzak aurkezten dira.

### 5.1. Poliamida 4,10/kautxu birziklatu nahasteak

#### 5.1.1. Fase egitura

5. Irudian  $\tan\delta$  temperaturaren aurrean irudikatuta azaltzen da PA410 puruarentzat eta PA410/WGRT 90/10, 80/20, 70/30 nahasteentzat. Ikusten den moduan, bi trantsizio ikusten dira: 77°C eta -54°C inguruan, trantsizio primario eta sekundarioari dagozkienak. Trantsizio primarioa ( $\alpha$ ) PA410-ren zati amorfoko kateen mugimenduekin erlazionaturik dago ( $T_g$ -arekin, alegia); trantsizio sekundarioa ( $\beta$ ), aldiz, beste amida taldeei elkarturik ez dauden amida taldeen mugimenduei dagokie [32].



5. Irudia. PA410/WGRT nahaste ezberdinen DMA-tik lorturiko  $\tan\delta$  vs temperatura irudikapena.



6. Taulan, berriz,  $\tan\delta$  vs T kurbetatik ateratako gailurren maximoen balioak jasotzen dira PA410 puruarentzat eta PA410/WGRT nahaste ezberdinentzat.

Nahasteak (PA410/WGRT)	$\alpha$ (°C)	$\beta$ (°C)
100/0	76,7 ± 1,7	-53,9 ± 0,3
90/10	76,5 ± 0,1	-48,0 ± 1,1
80/20	75,1 ± 0,4	-42,1 ± 1,4
70/30	73,1 ± 0,1	-39,0 ± 0,8

6. Taula. PA410/WGRT nahasteen  $\alpha$  eta  $\beta$  trantsizioen balioak.

5. Irudian ikus daiteke konposizio ezberdinek tendentzia bera jasaten dutela, eta bereziki  $\alpha$  trantsizioa posizio nahiko antzekoan mantentzen dela, 70/30 konposizioan jaitsiera txiki bat ikusten den arren.  $\beta$  trantsizioan, berriz, aldaketak nabarmen esanguratsuagoak dira, WGRT proportzioa handitu ahala puntu hau gero eta tenperatura altuagoetan agertzen baita, 100/0 konposizioaren -54 °C-tik hasita 70/30 konposizioaren -39 °C-ra arte.

$\beta$  seinale hori PA410-en talde funtzionalen mugimenduen seinalea soilik dela pentsa daiteke, baina ziurrenik kautxuaren  $T_g$ -arekin gainezarritako seinalea izango da. Honek justifikatuko luke kautxu proportzioa handitu ahala, tenperatura baxuko seinale hori geroz eta intentsuagoa izatea (ikus daitekeen bezala 80/20 eta 70/30 konposizioen seinaleak intentsuagoak baitira).

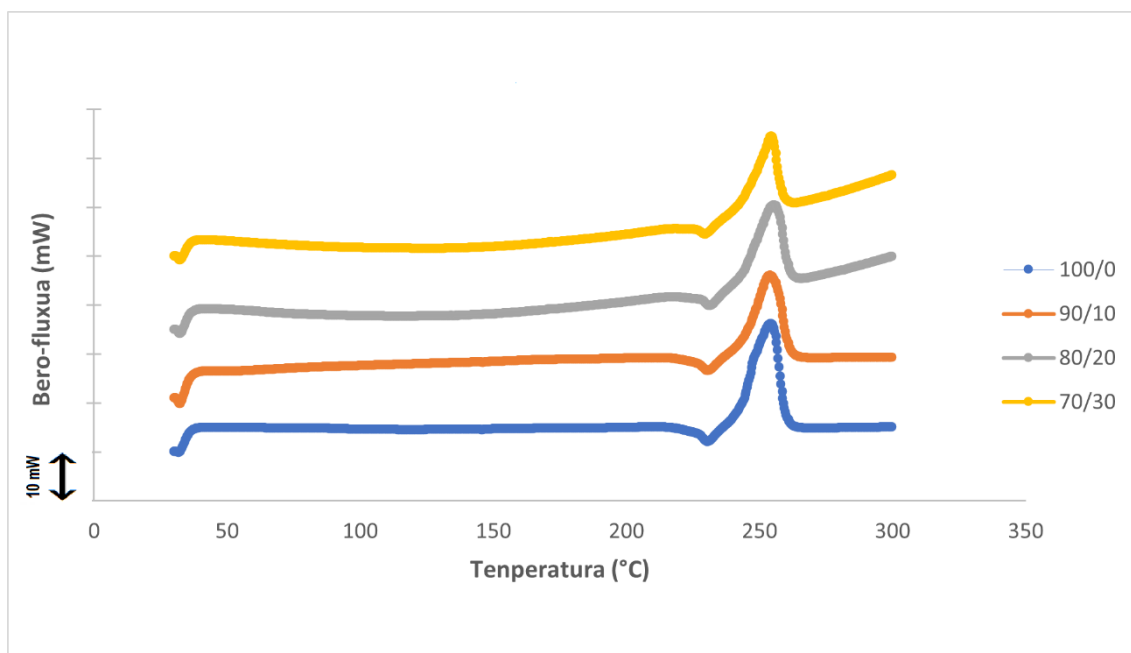
Kim eta kolaboratzaileek gauzaturiko ikerketan [33] kautxuaren  $T_g$ -a ikertzeko HDPE-rekin nahasteak osatu zituzten pneumatiko (*Ground Tyre*, GRT) eta kautxu naturalen (*Natural Rubber*, NR) konposizio desberdinetan.  $T_g$ -aren balioa -40 eta -60 °C-ren artean ezarri zuten, ez baitziren gai izan balio zehatzago bat emateko; konposizioen artean ez baitzen  $T_g$  balioen arteko patroiririk ikusten, eta balioen tarte hau ematen dute.

Gure kasuan kautxu naturalik ez dago, kautxu bulkanizatua baizik. Bulkanizazio horrek propietate termikoetan eragiten du, eta ziurrenik honek eragingo du  $T_g$ -ren balioak altuagoak izatea [24]; nahiz eta balio tarte horren barruan mantendu, kautxu naturaleko nahaste batek baino balio altuagoa ematea hain zuzen ere.

Bi seinaleak orokorrean ez dira bereziki asko desplazatzen kontzentrazioak aldatu ahala, eta horrek informazioa ematen du nahastearen bateragarritasunaren inguruan. Bateragarritasun ona izango balute, bi seinaleen balioak konbinatu eta desplazatu egingo liriateke, elkarrengana

hurbilduko lirateke, baina kasu honetan ikusten dena zera da, seinaleak ez direla konbinatzen (gainezarri baizik kasu batean) eta desplazamendua oso txikia dela; bi materialen arteko bateragarritasun txarra adieraziz.

DSC frogetan lorturiko emaitzak 6. Irudian eta 7. Taulan aurkezturik daude. 6. Irudian termograma batean PA410/WGRT nahasteen konposizio ezberdinen bero-fluxua vs temperatura irudikatu da, eta 7. Taulan urtze temperatura ( $T_m$ ), urtze entalpia ( $\Delta H_m$ ), kristaltze temperatura ( $T_c$ ), kristaltze entalpia ( $\Delta H_c$ ) eta kristaltze maila ( $X_c$ ) balioak jasotzen dira.



6. Irudia. DSC bidez lortutako lehen berotze ekorketako termograma PA410/WGRT nahasteentzat.

6. Irudia aztertuz, ikus daiteke konposizio ezberdinak izanda ere, tendentzia ia erabat berdina dutela nahaste guztiek. Urtze temperatura ( $T_m$ ) puntu ia berdinetan dute guztiek (250 °C inguruan).

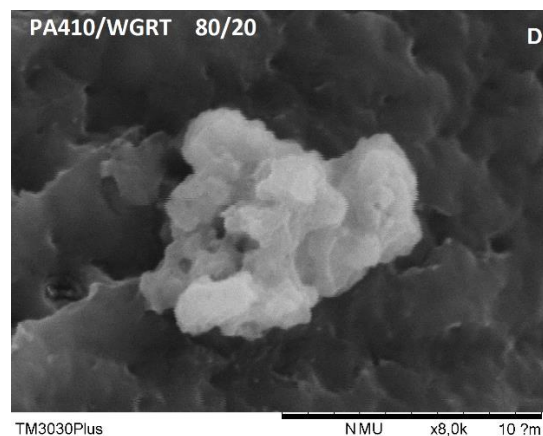
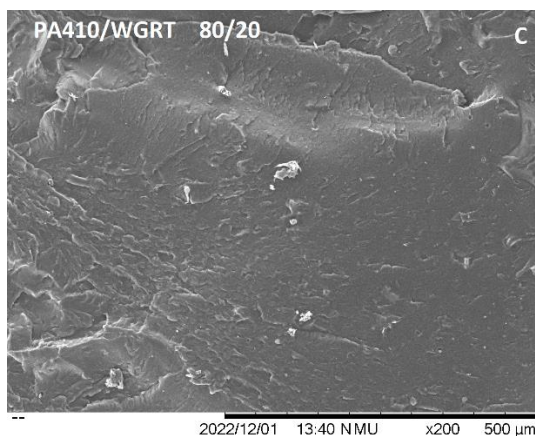
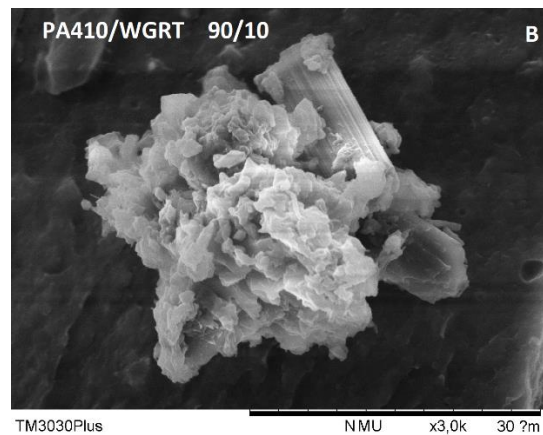
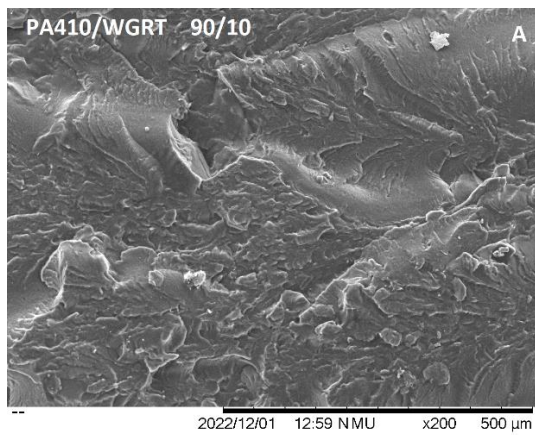
Nahasteak (PA410/WGRT)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$
100/0	254,2 ± 0,2	63 ± 3	224,9 ± 0,0	-39 ± 0	24 ± 1
90/10	253,9 ± 0,2	52 ± 3	225,8 ± 0,7	-34 ± 0	22 ± 1
80/20	253,9 ± 1,7	45 ± 1	226,1 ± 1,2	-32 ± 1	21 ± 1
70/30	253,7 ± 0,9	41 ± 1	225,9 ± 0,0	-29 ± 2	22 ± 1

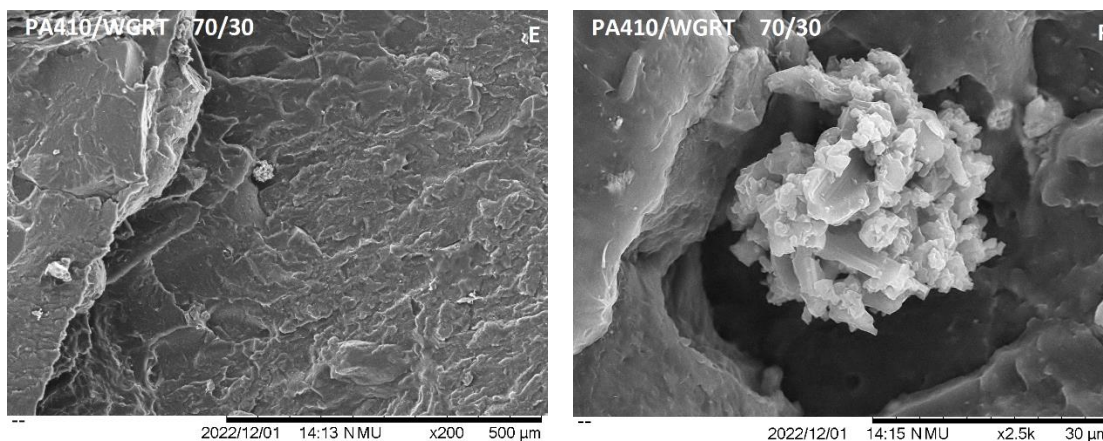
7. Taula. DSC bidez PA410/WGRT nahasteen parametroak.

7. Taulako balioekin ere joera bera ikus daiteke, balio ezberdinak beraien artean ez baitira gehiegi aldatzen.

### 5.1.2. Mikroegitura

7. irudian aurkezten dira azterturiko PA410/WGRT 90/10 (A eta B), 80/20 (C eta D) eta 70/30 (E eta F) konposizioen haustura-gainazal kriogenikoen mikrografiak. A, C eta E mikrografietan ikuspegi orokor bat ikus daiteke, handipen txikietan (x200), eta WGRT partikulak PA410 matrizean nola banatzen diren ikus daiteke; B, D eta F mikrografietan, berriz, WGRT partikulen gertuagoko irudiak ikus daitezke, handipen handiagoetan (x3000).





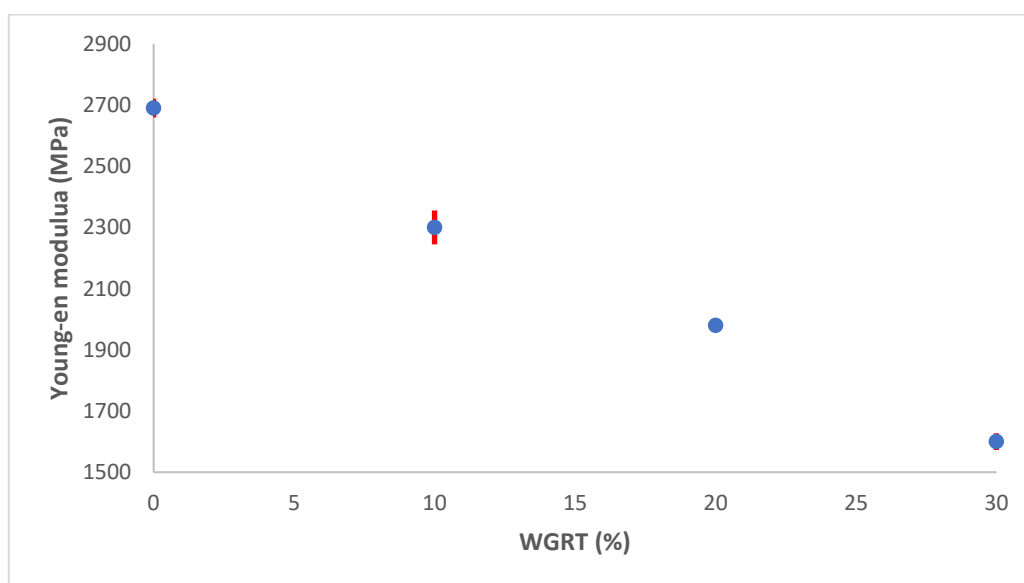
7. Irudia. PA410/WGRT nahasteen haustura-gainazal kriogenikoen SEM mikrografiak.

Mikrografia hauetan argi ikus daiteke, alde batetik, fase sakabanatuaren sakabanatzea bera ez dela oso eraginkorra; izan ere, partikula kopurua nahiko txikia da, eta ez da nabaritzen matrize osoan zehar zabaldurik daudenik. B, D eta F mikrografiei erreparatuz, berriz, ikus daiteke WGRT partikulek ez dutela itxura homogeneorik, eta beraien artean oso ezberdinak izan daitezkeela. Antzekotasun gisa gainazal zimur eta malkartsua dutela esan daiteke, eta, horrez gain, 10-30  $\mu\text{m}$  arteko tamainak dituztela. Dimentsio hauek bat datoz fitxa teknikoko informazioarekin [29]. Bestalde, PA410aren eta kautxu birziklatuaren arteko elkarrekintza mailari dagokionez, B, D eta F irudiei erreparatzen badiegu, ikusi daiteke fase sakabanatuaren eta fase jarraituaren arteko elkarrekintza nahiko kaxkarra dela; izan ere, alde batetik, hutsune nabarmenak antzematen dira kautxu partikulen eta PA410-ren artean, eta, bestetik, kautxu partikula sakabanatuen gainazalean ere ez da matrizearen arrastorik antzematen. Horrek guztiak adierazten digu bi faseen arteko bateragarritasuna txarra dela.

Polimero baten zailtasuna hobetzeko garaian, fase sakabanatuaren tamaina eta matrizearekin duen elkarrekintza maila faktore oso garrantzitsuak dira [34], eta elkarrekintza hain txar hori ez da antzeman kautxuarekin aritu diren beste hainbat ikerketetan [21]. Litekeena da matrize elastomeriko ezberdinak izanik (PP, HDPE eta LDPE), aurreko kasuetan elkarrekintza onak izatea fase jarraituaren eta sakabanatuaren artean; kasu honetan berriz, biopoliamida batekin aritzeak hau baldintzatzea eta faseen arteko elkarrekintza kaxkar hori eragitea. Material honekin aurreko ikerketarik ez dagoenez beste lanetatik estrapolatzea beste aukerarik ez dago, eta PA410-ren egitura kimikoa aztertuz ezin daiteke ziur esan zer den bateragarritasun txar horren eragilea (beste elastomeroetan ez bada hau antzematen). Litekeena da egituraren polartasunagatik izatea, lehen aipaturiko gainontzeko elastomeroak baino izaera polarragoa baitu PA410k, baina hau ziurtatzeko ikerketa gehiago gauzatu behar dira.

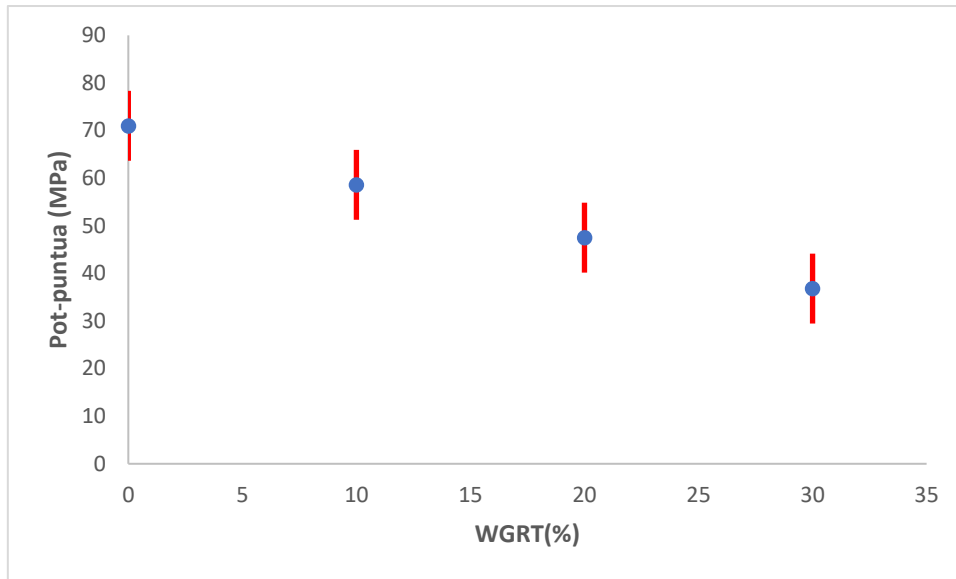
### 5.1.3. Propietate mekanikoak

8., 9., 10. eta 11. Irudietan PA410/WGTR nahasteen Young-en modulua, pot-puntua, hausturako deformazioa eta talkarekiko erresistentzia irudikatzen dira, hurrenez hurren, kautxu birziklatu edukiaren aurrean irudikatuta. 8. Taulan, berriz, saiakuntza mekanikoetatik lortutako parametro mekanikoak (hots, Young-en modulua, pot-puntuko tentsioa, hausturako deformazioa eta talkarekiko erresistentzia) jasotzen dira.



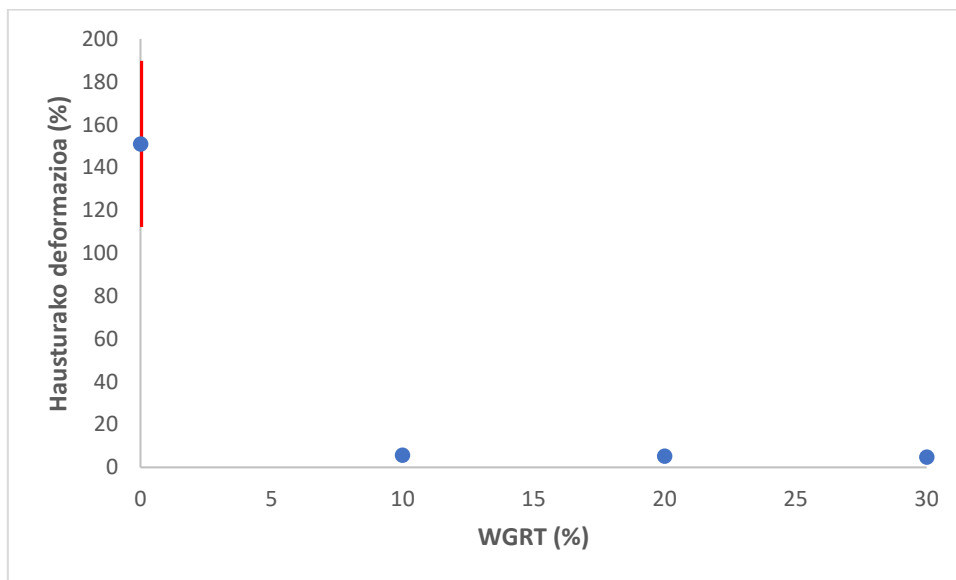
8. Irudia. Young-en modulua WGRT portzentaiaren arabera PA410/WGTR nahasteentzat.

8. Irudian ikus daitekeenez, Young-en moduluaren balioek beheraka jotzen dute WGRT portzentaia handitu ahala. Young-en modulua zurruntasunarekin erlazionaturiko balore bat da, non zenbat eta modulu baxuagoa izan materialak orduan eta zurruntasun txikiagoa erakutsiko duen. WGRT proportzioa handitzean materialaren zurruntasuna txikitzea erabat logikoa da, errefortzu bera erabiltzen ari baikara, eta bat dator beste ikerketetan lorturiko emaitzekin [20], [23]



9. Irudia. Pot-puntua WGRT portzentaiaren arabera PA410/WGRT nahasteentzat.

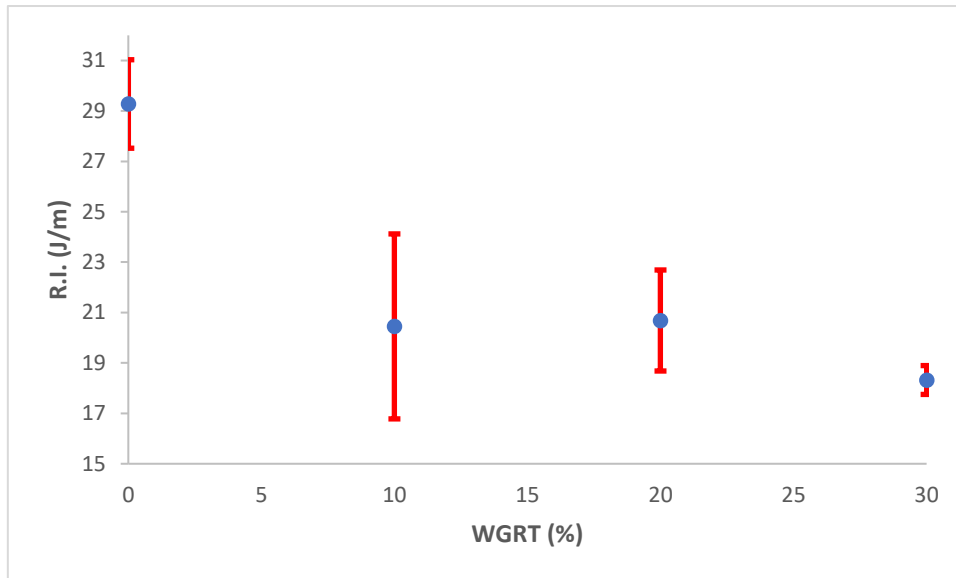
Pot-puntuari dagokionez, 9. Irudian ikus daiteke tendentzia beherakorra duela WGRT portzentaia handitu ahala. Pot-puntuak materialak deformazio itzulezina jasan baino lehen dueneko muga adierazten du; hau da, zenbat eta pot puntu altuagoa orduan eta deformazio itzulgarri gehiago jasan dezake. WGRT apur bat sartzean, lehenago aipatu bezala Young-en moduluaren jaitziera eragiten zuen moduan, honetan era pot-puntuaren jaitziera eragiten du. [20], [21], [23], [25]



10. Irudia. Haustura deformazioa WGRT portzentaiaren arabera PA410/WGRT nahasteentzat.

10. Irudian, berriz, WGRT kontzentrazio txikiena nahastean txertatzen den momentuan izugarritzko beherakada antzematen da hausturako deformazioan, eta hortik aurrera balio nahiko antzekoak lortzen dira (berez txikitzen doaz, baina hain dira balio txikiak non beherakada hori ia atzeman ezin den).

PA410 material pseudo-harikorra da. Horrek esan nahi du pitzadurekiko oso sentikorra dela (poliamida gehienak bezala), eta bigarren fase baten presentzian, bere jatorrizko izaera harikorra galdu egiten du, bigarren fase horrek ezpurutasun gisa jokatzen duelako poliamidazko matrizean, bereziki bi faseen arteko elkarrekintza txarra bada, SEM bidez baieztatu den moduan. Hori guztia kontuan izanik, logikoa da WGTR kontzentrazioa handitzean materiala gutxiago deformatzea.



11. Irudia. Talkarekiko erresistentzia WGTR portzentaiaren arabera PA410/WGTR nahasteentzat.

11. Irudian talkarekiko erresistentziaren bilakaera antzematen da WGTR portzentaiaren arabera, eta Young-en modulu eta pot-puntuaren tendentzia beherakor antzekoa mantentzen da. Kasu honetan, nahiz eta tendentzia beherakorra mantendu, 90/10 nahastearen balioak 80/20 konposizioarenak baino baxuagoak dira, baina desbideratze estandarrek beste konposizioetan baino balio altuagoa dutenez ez litzateke akastzat hartuko.

Lehenago esan bezala, PA410 purua akats eta hozkadekiko oso sentikorra da, eta hau bereziki nabaritzen da talka propietatetan. Kautxu birziklatu partikulek tentsio kontzentrazio puntu bezala jokatzen dute, eta talka edo deformazio bat probetari ezartzen zaionean uniformeki banatu ordez partikula horien inguruan kontzentratzen dira, talkarekiko erresistentzia hobetzen lagunduz. Baina SEM bidez eta DMA-ko emaitzetan jada ikusi den bezala, bi material hauen arteko elkarrekintza oso txarra da, eta ez da lortu hasiera batean lortu nahi zen hau. Horrexegatik WGTR-rekin PA410 ordezkatzean ez dira talka propietateak hobetzen: kautxu birziklatuaren eta poliamidaren arteko faseen arteko itsaspen txarragatik [19], [21], [25].

Nahasteak (PA410/WGRT)	Young-en modulua (MPa)	Pot-puntua (MPa)	Hausturako deformazioa (%)	R.I. (J/m)
100/0	2690 ± 30	71,0 ± 2,7	151,0 ± 38,8	29 ± 2
90/10	2300 ± 60	58,6 ± 1,8	5,7 ± 0,7	20 ± 4
80/20	1980 ± 20	47,5 ± 0,8	5,2 ± 0,4	21 ± 2
70/30	1600 ± 30	36,8 ± 0,2	4,8 ± 0,3	18 ± 1

8. Taula. PA410/WGRT nahasteen propietate mekanikoak.

8. Taulan ikus daiteke propietate guztiek orokorrean jasaten duten beherakada, eta beherakada horrek zer izaera duen. Young-en moduluan izaera beherakor nahiko jarraia du, WGRT partikulek PA410 baino modulu baxuagoa izango dutelako. Matrizea PA410 izanik, nahiko zurruntasun handia du, eta honi gehitzen zaion WGRT-k (fase elastomerikoak) moduluaren balio askoz txikiagoa izango du; ondorioz, Young-en moduluaren balioa geroz eta txikiagoa izango da WGRT proportzioa handitu ahala.

Gainontzeko propietateetan aldiz WGRT-ren presentzia antzematen da balioen jauzirik handiena, eta behin hau gaindituta nahiz eta WGRT gehiagoko nahasteak izan balioen arteko aldeak ez dira hain ezberdinak. Lehen aipatu bezala PA410 eta WGRT materialen izaera hain ezberdin eta elkarrekintza kaxkarretan oinarritzen da hau. Hain ezberdinak izanik, lehen WGRT kontzentrazioak asko eragiten dio PA410 matrizearen izaerari, eta kontzentrazioa igo ahala gero eta gehiago eragiten doa; baina ez dira hainbesteko aldaketak nabaritzen.

## 5.2. Poliamida 4,10/kautxu birziklatu/SEBS maleinizatu nahasteak

PA410/WGRT nahasteak aztertuz propietateak orokorrean okerrera egiten dutela ikusi da, eta hau ez da proiektu honen helburua. Hori dela eta, estireno-etileno-butileno-estireno maleinizatua (SEBS-g-MA) erabiltzea erabaki da konposizio berriak lortzeko [22], [24]. Honen helburua bateragarritzaile bezala jokatzeko izango da, propietateen hobekuntza bat lortzeko alde batetik, eta bestetik bateragarri funtzio horretan nola jokatzen duen aztertzeko (ea honen eta PA410-aren arteko elkarrekintzan oinarrituko den edota nolabait WGRT eta PA410-ren elkarrekintza hobetzen lagunduko duen).

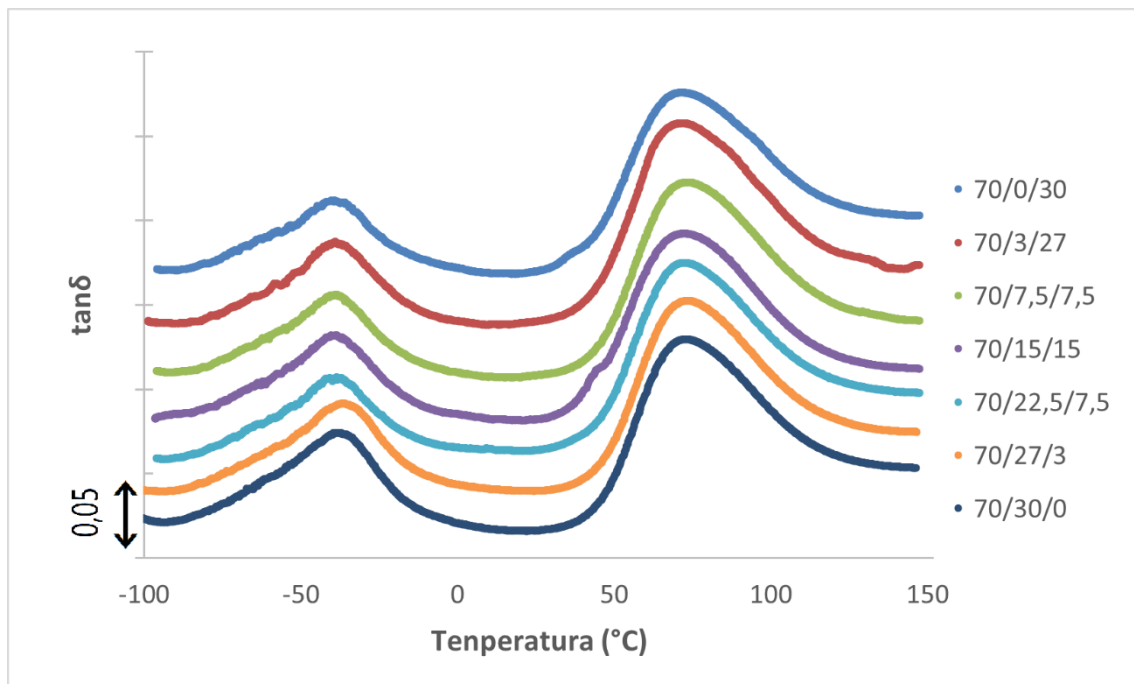


PA410/WGRT 70/30 konposizioa oinarritzat harturik, bertako WGRT konposizioa ordezkatu da SEBS-g-MA-arekin, amaierako nahaste hauek aztertzeko eta ea propietateen hobekuntza lortzen den ikusteko. Honako konposizio hauek gauzatu dira:

PA410/WGRT/SEBS-g-MA: 70/27/3; 70/22,5/7,5; 70/15/15; 70/7,5/22,5; 70/3/27 eta 70/0/30.

### 5.2.1. Fase egitura

12. Irudian  $\tan\delta$  temperaturaren aurrean irudikatuta azaltzen da PA410 puruarentzat eta PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat, eta DMA prozesuetan zehar bilduriko datuak, berriz, 9. Taulan biltzen dira.



12. Irudia. PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahaste ezberdinen DMA-tik lorturiko  $\tan\delta$  vs temperatura irudikapena.

5. Irudian ikusten den bezala, 12. Irudian ere  $\alpha$  eta  $\beta$  seinaleak modu oso berezian ikus ditzakegu. Trantsizioak ez dira ia desplazatzen (temperatura oso antzekoetan ematen dira), baina  $\beta$  seinalearen intentsitatea handituz doala dirudi.

SEBS-g-MA kautxu bat da, baina WGRT-rekin alderatuz duen ezberdintasun nagusia bertako kautxuak bulkanizazio prozesurik jasan ez duela da. Datu bibliografikoen arabera bere  $T_g$ -ren balioa  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  eta  $100\text{ }^\circ\text{C}$  artean egon ohi da, beraz zentzuzkoa izango litzateke esatea  $\beta$

trantsizioko intentsitate igoera PA410-en  $\beta$  trantsizioko seinalea SEBS-g-MA-ren  $T_g$  seinalearekin gainezartzen dela.

WGRT-arekin hau ez da hainbeste gertatzen, bulkanizaturik egonik bere  $T_g$  balioak ziurrenik altuagoak izango dira; eta kautxuaz gain osagai gehiagoz osaturik egonik seinaleak ez dira hain ondo gainezarriko; eta honetaz gain ez du hauek desplazatzeko gaitasunik izango.

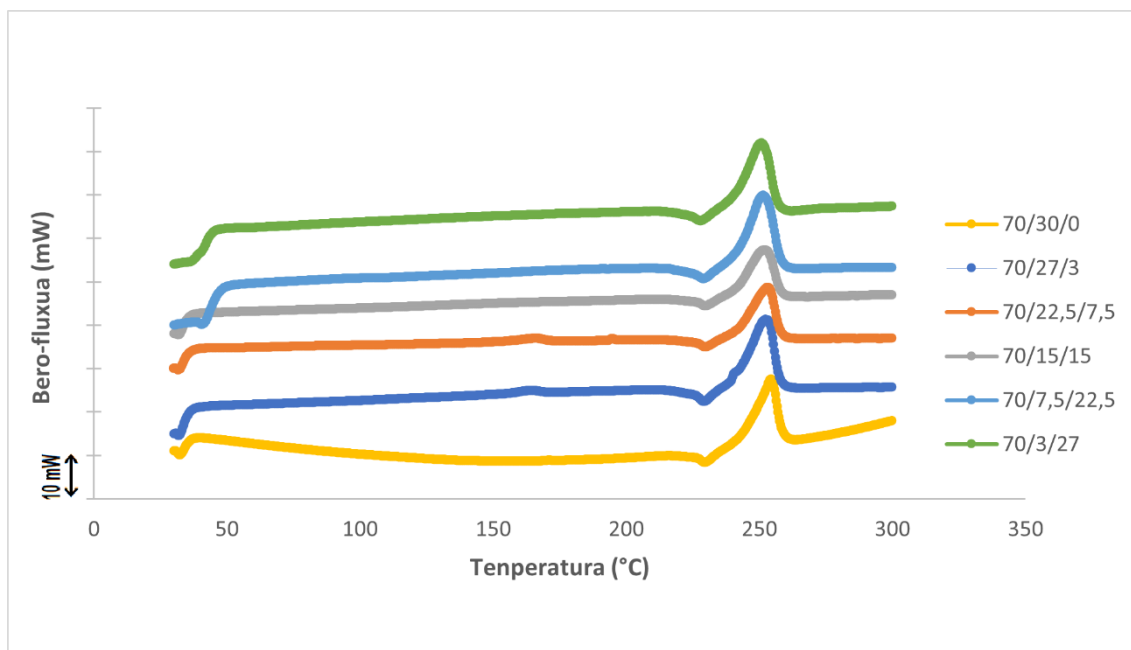
Nahasteak (PA410/WGRT/SEBS-g-MA)	$\alpha$ (°C)	$\beta$ (°C)
70/30/0	73,1 ± 0,1	-39,0 ± 0,8
70/27/3	73,7 ± 1,4	-38,6 ± 0,3
70/22,5/7,5	72,6 ± 1,3	-37,4 ± 1,8
70/15/15	72,5 ± 0,2	-38,6 ± 0,0
70/7,5/22,5	72,5 ± 1,2	-39,0 ± 0,6
70/3/27	71,6 ± 0,6	-37,5 ± 1,8
70/0/30	71,6 ± 0,1	-38,3 ± 1,2

9. Taula. PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteen  $\alpha$  eta  $\beta$  trantsizioen balioak.

9. Taulan ikusten diren balioetan ziurta dezakegu lehen esandakoa, trantsizioen balioak ia ez daudela desplazaturik. Kontuan hartzen bada aurreko saileko 70/30 nahasteen  $\beta$  trantsizioaren balioak PA410 puruarekin alderatuz nabarmen ezberdintzen zirela, oraingoan ez da horrelakorik ikusten.

Hau WGRT eta SEBS-g-MA-ren antzekotasunetan datza, nahasteak ez duelako ziurrenik hainbeste antzemango bata edo bestea izan ( $\beta$  trantsizioari dagokionez behintzat). Aurreko 5.1. Ataleko konposizioetan PA410 purua WGRT-rekin ordezkatzen zen, eta bi material hauen izaera hain desberdinek eragiten zuten seinalea desplazatzea. Konposizio hauetan aldiz PA410 proportzioa konstante mantentzen da eta WGRT da SEBS-g-MA-tuz ordezkatzen dena; eta bi hauek duten izaera askoz ere antzekoagoa denez, seinaleak ez dira hainbeste desplazazen [34].

DSC frogaren bidez lorturiko termograma 13. Irudian adierazten da, eta termogrametatik lorturiko balioak berriz 10. taulan.



13. Irudia. DSC bidez lortutako lehen berotze ekorketako termograma PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat.

6. Irudian ikusten zen antzera, kasu honetan lorturiko balioen irudikapenak ia erabat gainezarririk daude; termikoki WGRT eta SEBS-g-MA-ren kautxu izaera antzekoek ia erabat berdin jokatzen dutela adieraziz.

Nahasteak (PA410/WGRT/SEBS-g-MA)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)
70/30/0	$253,7 \pm 0,9$	$41 \pm 1$	$225,9 \pm 0,0$	$-29 \pm 0$	$22 \pm 1$
70/27/3	$253,6 \pm 1,7$	$44 \pm 5$	$226,1 \pm 1,7$	$-25 \pm 2$	$23 \pm 3$
70/22,5/7,5	$252,7 \pm 0,5$	$41 \pm 1$	$224,9 \pm 0,0$	$-27 \pm 0$	$22 \pm 1$
70/15/15	$252,9 \pm 1,2$	$40 \pm 1$	$224,4 \pm 0,2$	$-28 \pm 1$	$22 \pm 1$
70/7,5/22,5	$251,2 \pm 0,2$	$43 \pm 0$	$223,4 \pm 0,2$	$-27 \pm 1$	$23 \pm 0$
70/3/27	$251,7 \pm 1,4$	$39 \pm 2$	$222,8 \pm 0,0$	$-28 \pm 1$	$21 \pm 1$
70/0/30	$253,7 \pm 1,3$	$43 \pm 3$	$225,3 \pm 2,9$	$-28 \pm 0$	$23 \pm 1$

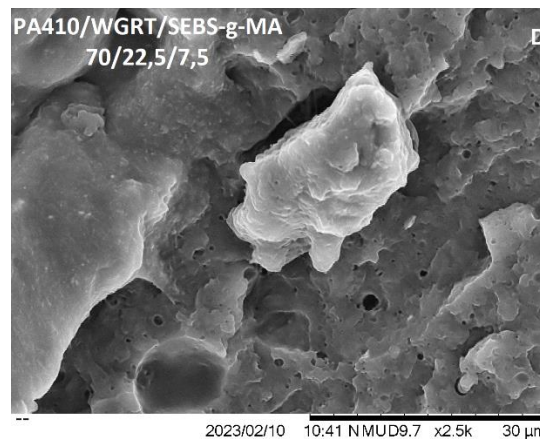
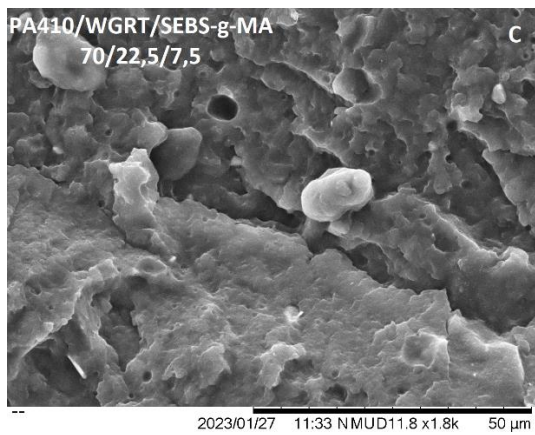
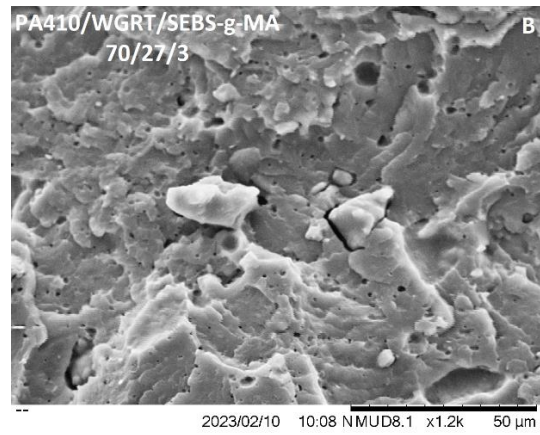
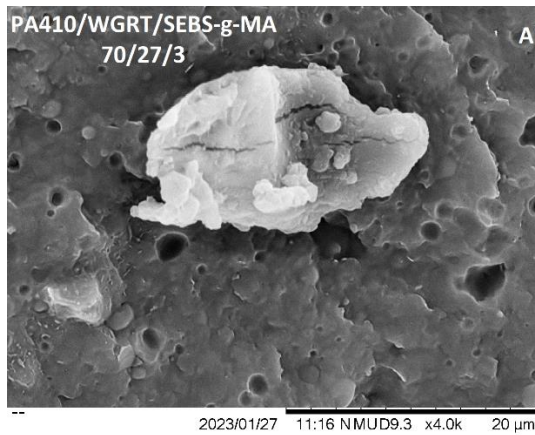
10. Taula. DSC bidez PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteen parametroak.

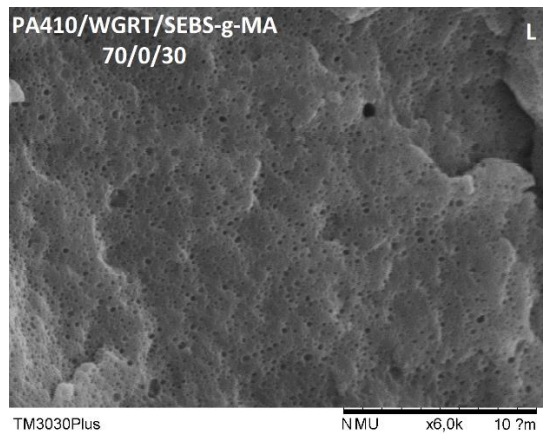
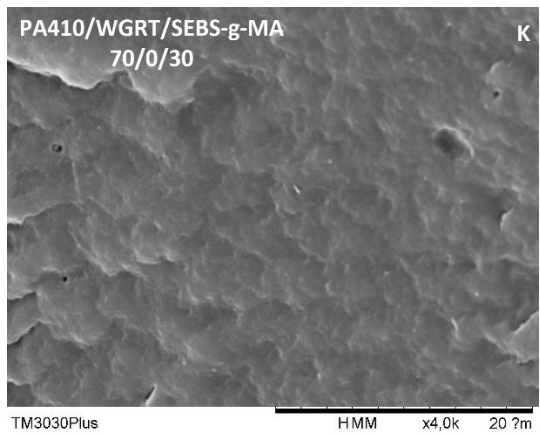
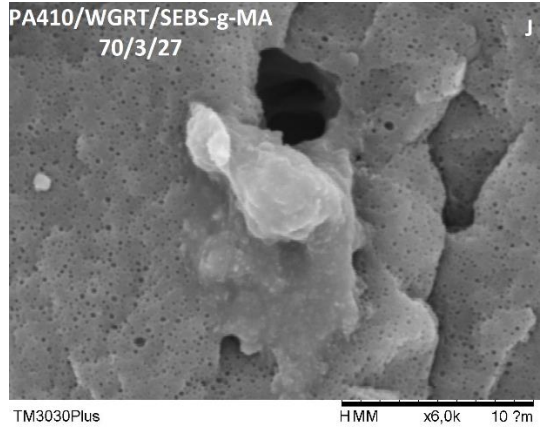
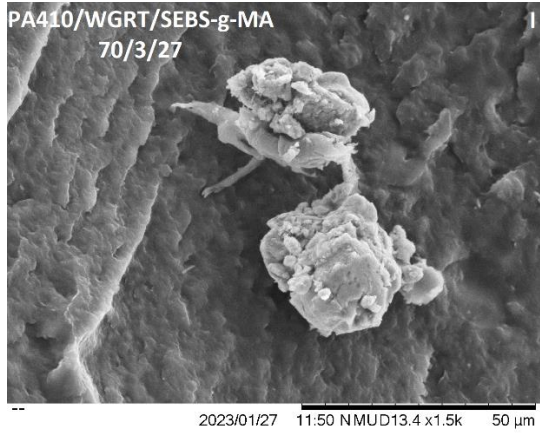
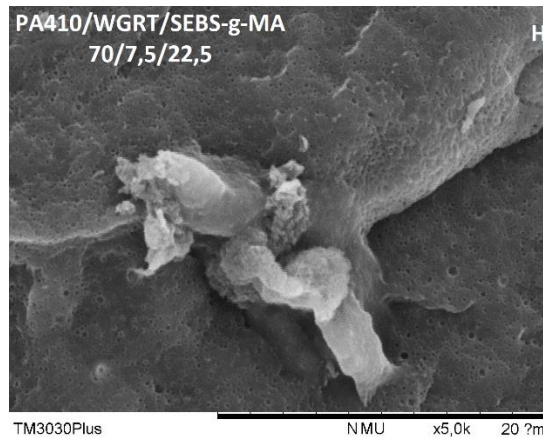
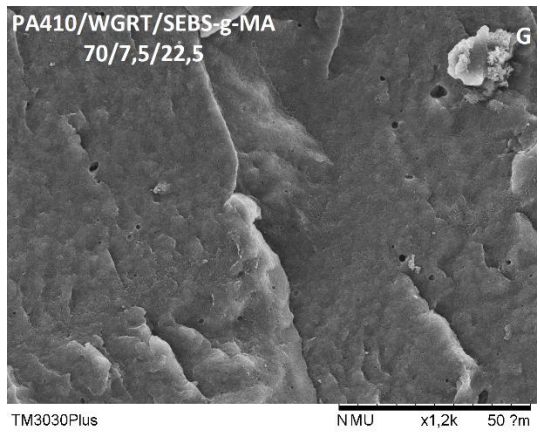
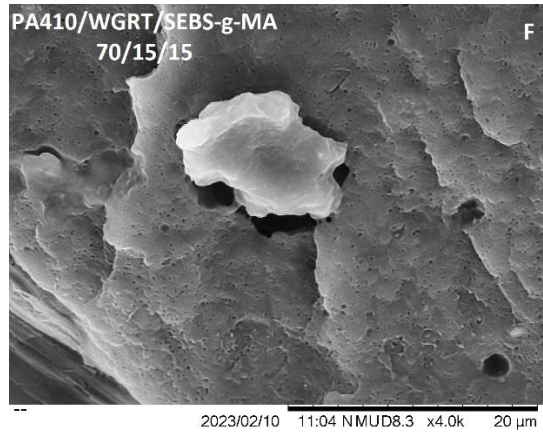
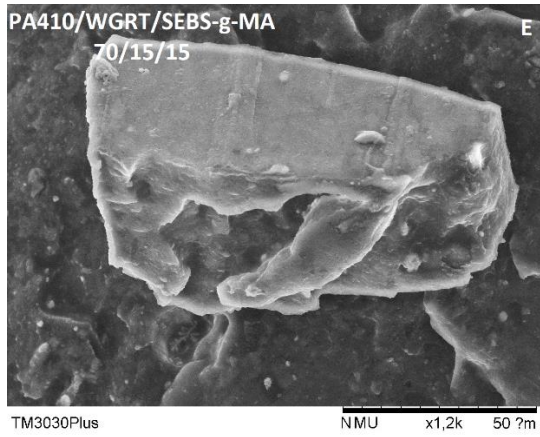
13. Irudian ikus daiteke konposizio ezberdinak izanik ere, tendentzia orokorra ongi mantentzen dela, eta 10. Taulan ikusi daitekeen moduan temperatura, entalpia eta kristaltze maila oso antzekoak mantentzen dira (bai lehen berotze-ekorketetan, bai hozte-ekorketetan). Esan bezala

hau WGRT-a SEBS-g-MA-rekin ordezkutzen delako da, eta biek izaera hain dute antzekoa, non termikoki nahasteetan duten eragina oso txikia den.

### 5.2.2. Mikroegitura

SEM bidez lorturiko emaitzak 14. Irudian aurkezten dira, non konposizio bakoitzeko bi argazki mota dauden: A, C, E, G, I eta K mikrografietan, aztergai ditugun PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteen haustura kriogenikoaren gainazalak aurkezten dira; B, D, F, H, J eta L mikrografietan, berriz, gainazal horiek tolueno kontzentratuarekin tratatu osteko gainazalen irudiak. Toluenoarekin egindako eraso kimikoaren helburua SEBS-g-MA disolbatzea zen, nahastearen mikroegitura hobeto aztertu ahal izateko SEBS-ak utziriko zuloak aztertuz.





14. Irudia. PA410/WGRT/SEBS-g-MA konposizioak toluenoarekin tratatu gabe eta trataturik.

14. Irudian ikus daiteke ezberdintasun esanguratsu bat tratatu gabeko eta toluenoarekin trataturiko kasuetan: hutsuneak. Ezkerreko mikrografietan jada antzeman daitezke SEBS-g-MA partikulek hausturretan utzitako zuloak. A eta E-n adibidez argi ikusten da WGRT partikulen tamainarekin alderatuta zeinen txikiak diren SEBS-g-MA partikulak; baina eskuinekoak aztertuz ikus daiteke zulo txiki pila bat daudela: horiek denak SEBS-g-MA partikulek utzitako zuloak dira, toluenoak disolbatutakoan hutsik geratu direnak.

Zulo hauek aztertuz matrize eta SEBS maleinizatuaren arteko elkarrekintza askoz hobea dela ondorioztatzen da; izan ere, toluenoarekin tratatu gabeko gainazaletan ez da tarterik, separaziorik edo hutsunerik ikusten partikula sakabanatuen eta matrizearen artean, PA410/WGRT nahasteen kasuan ikusten zen bezala (ikus 5.1.2 azpiatala), hau da, partikula sakabanatuak matrizean murgildurik daude. Gainera, SEBS-g-MA partikulen dispertsioa askoz hobea da WGRT-arena baino, eta hori elkarrekintza-maila hobea den seinale da.

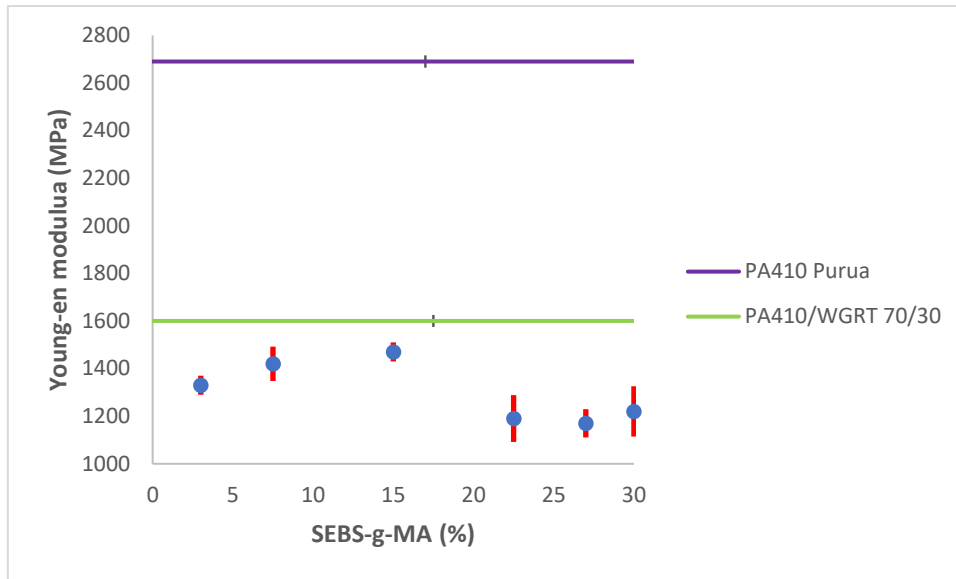
Nahasteen SEBS-g-MA edukia handitu ahala, WGRT partikulen kontzentrazioa gutxitzen doa, eta azken konposizioan (70/0/30), ez da WGRT partikularik antzematen.

Nahiz eta hainbat lanetan SEBS-g-MA bateragarri moduan erabiltzen den [22], gure kasuan ez du batere elkarrekintzarik WGRT-arekin: ez du eragiten WGRT eta PA410-en arteko elkarrekintza hobetzen, baizik eta PA410 eta SEBS-g-MA-ren arteko elkarrekintza hain da ona non honek eragingo duen hobekuntza propietate mekanikoetan. Morfologia soilik ikusirik hau ondoriozta daiteke.

### **5.2.3. Propietate mekanikoak**

11. Taulan saiakuntza mekanikoen bidez neurtu diren propietate mekanikoak (hots, Young-en modulua, pot-tentsioa, hausturako deformazioa eta talkarekiko erresistentzia) bildu dira konposizioaren arabera, eta 15, 16, 17 eta 18. Irudietan propietate hauek berak irudikatu dira konposizioaren arabera, erreferentziatzat hartuta PA410/WGRT 100/0 eta 70/30 konposizioak.

Jarraian Young-en moduluaren balioak grafikaturik adierazten dira 15. Irudian.



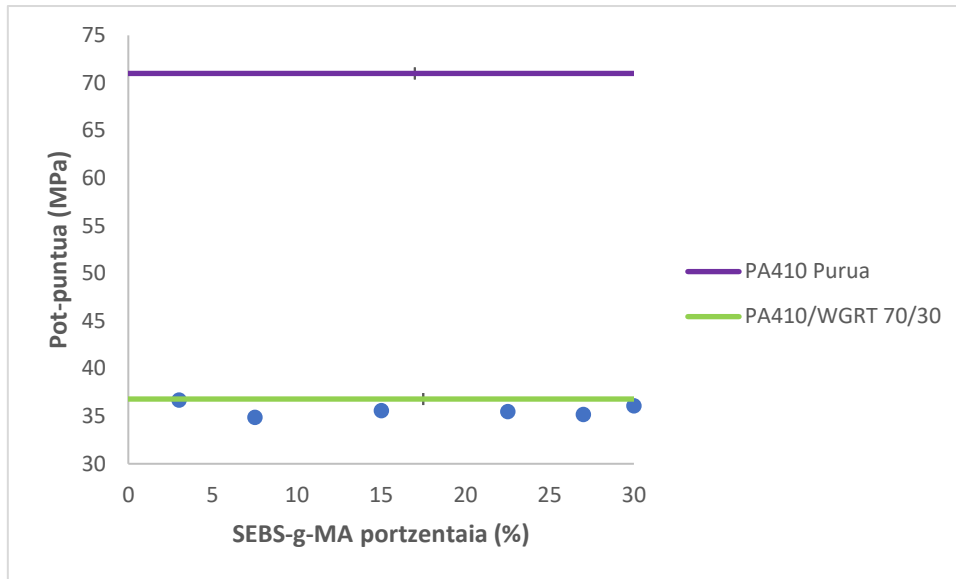
15. Irudia. Young-en modulua SEBS-g-MA portzentaiaren arabera PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat.

15. Irudian Young-en moduluaren aldaketa ikusten da. 70/30 PA410/WGRT nahastea oinarritzat harturik (lerro berdea) gainontzeko konposizioetan lorturiko balio guztiak honen azpitik ikus daitezke; tendentzia argirik ikusi gabe. Hasiera batean tendentzia gorakorra adierazten zuten 70/15/15 konposiziora arte, baina hau gainditzean balioek ia 300 MPa-ko jaitsiera jasaten dute.

Konposizio hauetan kautxu bulkanizatudun WGRT materiala, SEBS-g-MA-rekin ordezkatzen da, eta azterketa morfologikoan ikus daitekeen moduan bi hauen arteko elkarrekintza hobea da PA410/WGRT-rena baino.

Konposizioen baitan ezin da tendentzia argirik ikusten, beraz ezin da ondorio zuzen bat atera. Azken 3 konposizioak aztertuz (SEBS-g-MA gehiena dutenak), ikus daiteke modulu balio txikiak dituztela, eta honekin badirudi SEBS-g-MA-ak modulu balio baxuagoa izango duela WGRT baino, eta horregatik galtzen duela zurruntasuna. Dena dela, erabat ziurta daitekeen gauza bakarra zera da, bai SEBS-g-MA-k bai WGRT-ak PA410-k baino modulu askoz baxuago bat izango dutela, nahaste guztien balioa PA410 puruarena baino askoz baxuagoa delako.

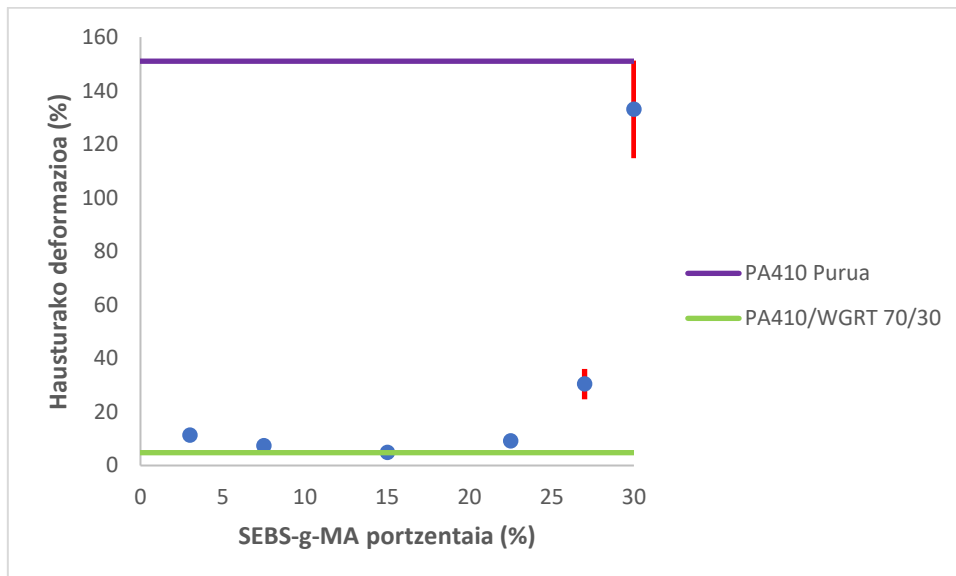
16. Irudian pot-puntua irudikatu da PA410/WGRT/SEBS-g-MA kontzentrazio ezberdinekiko.



16. Irudia. Pot-puntua SEBS-g-MA arabera PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat.

Pot-puntuari dagokionez (ikusi 16. Irudia) balioak 70/30/0-n lorturikoen antzekoak dira, eta ez dira asko aldatzen. Balioak apur bat baxuagoak dira puntu ia guztietan, eta ez da tendentzia argirik ikusten nahaste ezberdinen artean.

WGRT-k eta SEBS-g-MA-ak biek kautxu izaera dutenez, ez da arraroa propietate batzuetan nahasteen artean ezberdintasun handirik ez nabaritzea; azken finean partikula hauen modulu balio baxuek [35] zurruntasuna txikitzea eragiten dute.



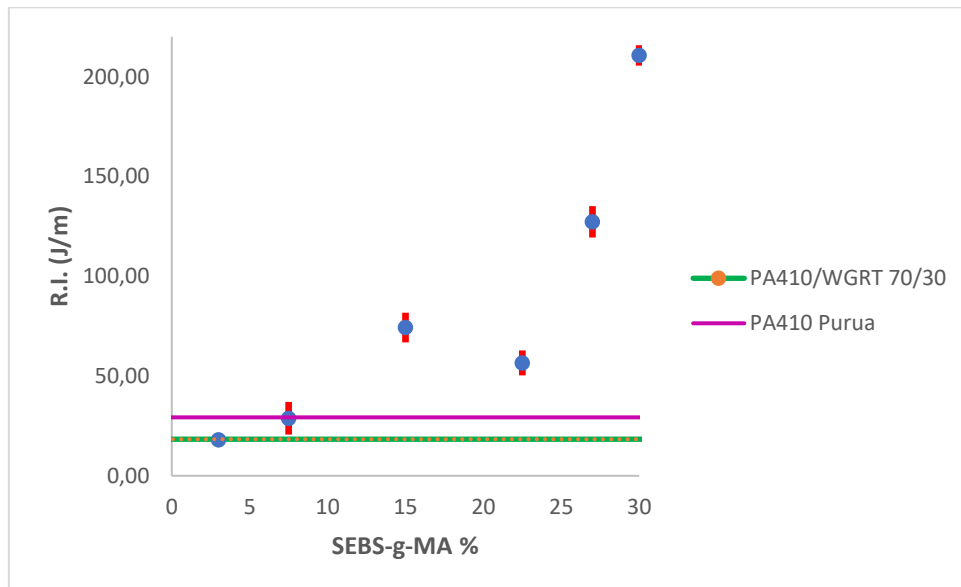
17. Irudia. Hausturako deformazioa SEBS-g-MA portzentaiaaren arabera PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat.



Hausturako deformazioari dagokionez, 17. Irudian adierazten da hau, eta balio guztiak erreferentziako 70/30/0-ko nahastean lorturikoak baino altuagoak dira. Honetan 15. Irudiko aurkako tendentzia ikus dezakegu, beherakorra 70/15/15 konposiziora arte, eta behin hau gainditurik berriro ere gorakorra.

Beste ikerketetan oinarrituz gero [36] PA11 SEBS-g-MA-z indarturiko kasuetan, hausturako deformazioa ia konstante mantentzen da kontzentrazio ezberdinetan. Nahiz eta kasu honetan poliamida ezberdin bat izan, esan daiteke SEBS-g-MA kontzentrazio altuetan ikusten dena WGRT-aren eragina konpentsatzen ari dela. Izan ere SEBS-g-MA-k kabitazioak eragiten dituzte, eta hauek tentsioa arintzen izugarri laguntzen dute [35]; deformatzeko gaitasunean eraginez.

18. Irudian talkarekiko erresistentziaren balioak grafikatu dira nahaste ezberdinen aurrean.



18. Irudia. Talkarekiko erresistentzia SEBS-g-MA portzentaiaren arabera PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteentzat.

18. Irudian ikusten denez balio ia guztiak PA410/WGRT 70/30 nahastearen balioak gainditu egiten dituzte, eta are eta hobe PA410 puruaren talkarekiko erresistentzia ere atzean uzten dute. Orokorrean tendentzia gorakor bat ikus daiteke, 70/7,5/22,5 nahastean beherakada bat izanez, baina hau ziurrenik akats esperimetal bati dagokio. Tendentzia gorakor horrek PA410/WGRT 100/0 konposizioaren balioak gainditzeko 70/7,5/22,5 konposiziotik aurrera, ia 7 aldiz handiagoak diren balioak lortuz kontzentrazio eraginkorrean (70/0/30).

Izod talka saiakuntzetan SEBS-g-MA-k emaitza izugarri onak erakutsi ditu PA-k indartzeko garaian [35], eta kasu honetan ere bai WGRT-arekin lorturiko emaitzak baina askoz esanguratsuagoak baitira.

Haustura deformazioaren azterketan jada aipatu den bezala, portaera hau kabitazio bidez tentsioa arindu eta nahasteari egonkortasuna emateko gaitasunagatik da. Propietate hain egokiak izateaz gain PA410-rekin ere bikain nahasten dela frogatu da azterketa morfologikoan, eta bi faktore horiek elkartuz lortzen da hain hobekuntza bortitza.

Bi faseen arteko itsaspenak ere eragina izango du propietateetan, alor morfologikoan ikusi den bezala askoz ere itsaspen hobea baitute PA410/SEBS-g-MA faseek PA410/WGRT faseek baino; eta ondorioz errefortzu bezala izango duen eragina ere handiagoa izango da.

Nahasteak (PA410/WGRT/SEBS-g-MA)	Young-en modulua (MPa)	Pot-puntua (MPa)	Hausturako deformazioa (%)	R.I. (J/m)
70/30/0	1600 ± 30	36,8 ± 0,2	4,8 ± 0,3	18 ± 1
70/27/3	1330 ± 40	36,7 ± 0,3	11,3 ± 2,4	18 ± 1
70/22,5/7,5	1420 ± 70	34,9 ± 0,7	7,4 ± 1,5	29 ± 8
70/15/15	1470 ± 40	35,6 ± 0,3	4,8 ± 0,6	74 ± 7
70/7,5/22,5	1190 ± 100	35,5 ± 0,7	9,2 ± 2,6	57 ± 6
70/3/27	1170 ± 60	35,2 ± 0,3	30,4 ± 5,7	127 ± 8
70/0/30	1220 ± 100	36,1 ± 0,5	133 ± 18,2	211 ± 5

11. Taula. PA410/WGRT/SEBS-g-MA nahasteen propietate mekanikoak.

Jada ikusi den bezala, morfologia hobekuntza propietate mekanikoetan ere hobekuntza bat eragin du gainerako ikerketetan frogatu zen bezala [19], [22], [25]. Izan ere, WGRT eta SEBS-g-MA errefortzu bezala gehitzen zaizkio poliamidari, eta funtzio hau ongi betetzeko garrantzitsua da tentsio-transferentzia modu egokian ematea. Indar edo deformazioaren bat jasotzean, fase jarriak edo matrizeak (PA410) tentsio hori pieza osoan zehar sakabanatzen du. Errefortzu partikulek, tentsio hau beraien baitan kontzentratzen dute PA410 puruaren tentsioa jasateko gaitasun hori hobetuz.

Azterketa morfologikoan ikusi den bezala, SEBS-g-MA-k matrizearekiko duen elkarrekintza maila WGRT-arena baino askoz handiagoa da, eta bat dator beste ikerketetan aztertu denarekin [14], [35], [37]. Alde batetik, partikulak txikiagoak direlako eta askoz ere sakabanatze hobea dutelako PA410-n zehar; eta, bestetik, bi materialen arteko bateragarritasuna askoz hobea delako. PA410 eta WGRT-aren artean hutsuneak ikusten ziren (ikusi 7. Irudia), eta 14. Irudian berriz ez da

horrelako ezer ikusten SEBS-g-MA eta PA410-aren artean; SEBS partikulak matrizean erabat murgildurik baitaude.

Hobekuntza honen eragin argienak talkarekiko erresistentzia da zalantzarik gabe, 70/15/15 konposiziotik aurrera PA410 puruaren balioak 2 aldiz baino gehiago handitzea lortzen baita. Gainerako kasuetan ez da lortu PA410 puruaren propietateak hobetzea, baina ikusi SEBS-g-MA-ren proportzio esanguratsu bat WGRT-z ordezka daitekeela propietateen galera bereziki handirik jasan gabe. Izan ere, pneumatikoen berrerabilerako alorra oso mugaturik dago, kautxu birziklatua berrerabiltzeko aukerak oso mugatuak direlako, ekonomikoki aukera jasangarri oso gutxi daudelako eta jasangarriak diren aukera gehienak oso kutsakorrek direlako. Horrelako material bat errefortzu gisa erabiltzeko aukera (nahiz eta industrialki nahiko mugatua izan) aurrerapauso handia izango litzateke.

## 6. Ondorioak

PA410 puruaren propietateak kontuan harturik, WGRT-rekin ordezkaten hastean propietate mekaniko guztiak okertu egiten dira, eta zenbat eta proportzio handiagoan ordezkatu orduan eta propietate kaxkarragoak lortzen dira. Analisi termikoan ia eraginik ez duela determinatu da, eta material hau garrantzitsua da industria aplikazioetan propietate mekanikoez gain termikoengatik ere erabiltzen baita PA410. Izaera termikoak soilik garrantzitsua den funtzioen bat betetzeko beraz aztertu den edozein nahaste erabil daiteke PA410 purua ordezkatzeko. Propietate mekanikoetan berriz beherakada orokor bat nabari daiteke, eta gainera alor gehienetan beherakada oso esanguratsua talkarekiko erresistentzian %38-an jeitsiz, Young-en modulua %40,5-ean, pot-puntua ia %50ean eta hausturako deformazioa %97an.

Baina SEBS-g-MA erabiltzen hastean hau aldatu egiten da. Alde batetik termikoki aurreko nahasteen izaera bera adierazten du, beraz lehen aipatu bezain erabilgarria izan daiteke, baina honetaz gain propietate mekanikoetan ere hobekuntzak dakartza. Propietate mekanikoetan talkarekiko erresistentzia izugarri handitzen da WGRT apur bat ordezkatzearekin, beraz horrelako funtzioak betetzeko nahaste egokiak izan daitezke 70/22,5/7,5 eta 70/0/30 tarteko konposizioak, talkarekiko erresistentziaren PA410-ren balioarekiko %250 eta %700 arteko hobekuntza eraginez. Hausturako deformazioan berriz 70/0/30 nahasteen nahiko balio onak lortu dira (nahiz eta PA410 puruaren balioen azpitik egon, jatorrizko balioaren %88-a lortuz), baina kasu honetan ez da kautxu birziklaturik erabiltzen. Konposizio baxuagoren bat erabiliz gero 70/7,5/22,5 edo 70/3/27 adibidez, PA410/WGRT nahaste batean baino haustura deformazio hobeak lortuko lirateke, baina esan bezala poliamida puruarenak baina okerragoak.

Young-en modulu eta pot-puntuarekin, berriz, ez da emaitza onik lortu, kautxu birziklatua edota SEBS kautxua poliamidari gehitzean honen propietateak okerrera baitoaz.

Hau guztia jakinik, propietate zehatz batzuk bilatzen diren materialen fabrikazioan erabili litezke 70/15/15 eta 70/0/30 tarteko konposizioak, talkarekiko erresistentzia eta haustura deformazio egokiak baitituzte. Ordezkapen hauek eginik talkarekiko erresistentzian soilik lortzen da PA410 puruaren propietateak hobetzea, baina ekonomikoki produktu merkeagoak lortzeko aukera izan liteke. Aspektu ekonomikoaz gain, oso erabilera gutxi izan ohi ditu WGRT bezalako materialak, beraz horrelako aplikazioez baliatuz kutsadura aldetik produktu jasangarriagoa ere lor daiteke.

## 7. Conclusions

Taking into account the properties of pure PA410, when starting to replace it with WGRT, all the mechanical properties deteriorate, and the more it is replaced, the poorer the properties are. It has been determined that it has almost no effect on the thermal analysis, and this material is important in industrial applications not only for its mechanical properties, but also for its thermic ones. So, in case a material was necessary that requires only the thermic qualities of PA410, any of the mixes could be use for such a purpose. However, mechanic properties suffer a considerable downgrade, reducing the impact resistance in a 38%, Youngs modulus in a 40,5% tensile strength almost 50% and deformation at break in a 97%.

But this changes when you start substituting the WGRT with SEBS-g-MA. Not only do the thermic properties remain as adequate as the previous mixes, but it also has a significant increase in the mechanic values. In the mechanical properties, the resistance to impact increases enormously with a slight substitution of WGRT, so the composition between 70/22.5/7.5 and 70/0/30 can be suitable for performing the functions (increasing PA410 impact resistance between 250 and 700%). In terms of strain at break, the 70/0/30 mixture obtained relatively good values (although below the values of pure PA410, reaching a maximum of 88% of utility), but in that case no recycled rubber is used. If you use a lower mix such as 70/7.5/22.5 or 70/3/27, better breaking deformations will be obtained than in any PA410/WGRT mixture. But as said, even these properties are worse than those of pure.

With Young's modulus and tensile strength, appropriate results have not been achieved, as the properties of polyamide deteriorate when adding recycled rubber or SEBS rubber.

Once having this knowledge, the compositions between 70/15/15 and 70/0/30 could be used in the manufacture of certain materials when specific properties are sought, as they have the appropriate resistance and fracture deformation. By making these substitutions, not only is it possible to improve the properties of pure PA410 in terms of resistance, but also it could be an option to obtain more available products (in economic terms). In addition to the economic aspect, materials like WGRT tend to have very few uses, so by making use of such applications it is also possible to obtain a more sustainable product in terms of pollution.

## 8. Bibliografía

- [1] N. R. Nair, V. C. Sekhar, K. M. Nampoothiri, y A. Pandey, «32 - Biodegradation of Biopolymers», en *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, A. Pandey, S. Negi, y C. R. Soccol, Eds., Elsevier, 2017, pp. 739-755. doi: 10.1016/B978-0-444-63662-1.00032-4.
- [2] «Plásticos - Situación en 2022», *Plastics Europe ES*.  
<https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plasticos-situacion-en-2022/> (accedido 14 de junio de 2023).
- [3] M. Jordá Reolid, «Desarrollo y optimización de mezclas binarias de alto contenido renovable derivadas de bio-polietilén tereftalato (bioPET) y bio-poliamida 1010 (bioPA1010)», oct. 2019, Accedido: 14 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/handle/10251/129785>
- [4] M. Ardanuy Raso y F. J. Capdevila Juan, «Fibras procedentes de recursos renovables: una oportunidad para innovar y mejorar la competitividad», *Revista de química e industria textil*, n.º 205, pp. 24-29, dic. 2011.
- [5] S. Lambert y M. Wagner, «Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n.º 22, pp. 6855-6871, nov. 2017, doi: 10.1039/C7CS00149E.
- [6] EUBIO\_Admin, «Bioplastics», *European Bioplastics e.V.* <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accedido 14 de junio de 2023).
- [7] J. Pagacz, K. N. Raftopoulos, A. Leszczyńska, y K. Pielichowski, «Bio-polyamides based on renewable raw materials», *J Therm Anal Calorim*, vol. 123, n.º 2, pp. 1225-1237, feb. 2016, doi: 10.1007/s10973-015-4929-x.
- [8] EUBIO\_Admin, «Market», *European Bioplastics e.V.* <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accedido 14 de junio de 2023).
- [9] M. Niaounakis, «1 - Introduction to Biopolymers», en *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, M. Niaounakis, Ed., en *Plastics Design Library*. Oxford: William Andrew Publishing, 2013, pp. 1-75. doi: 10.1016/B978-1-4557-3145-9.00001-4.
- [10] E. B. Mubofu, «Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials», *Sustainable Chemical Processes*, vol. 4, n.º 1, p. 11, jul. 2016, doi: 10.1186/s40508-016-0055-8.
- [11] «Polymer toughness and impact resistance - Perkins - 1999 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library». <https://4spepublications-onlinelibrary-wiley->

- com.ehu.idm.oclc.org/doi/abs/10.1002/pen.11632?sid=worldcat.org (accedido 14 de junio de 2023).
- [12] C. B. Bucknall, «Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites», en *Failure in Polymers*, en *Advances in Polymer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978, pp. 121-148. doi: 10.1007/3-540-08829-6\_3.
- [13] I. Otaegi, "Jatorri berriztagarriko polimeroetan eta karbono-nanokargetan oinarritutako polimero.nahaste eta nanokonpositeak. Jatorri berriztagarriko polimeroetan eta karbono-nanokargetan oinarritutako," 2020.
- [14] H. Chen, B. Yang, y H. Zhang, «Toughening PA1010 with a functionalized saturated polyolefin elastomer», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n.º 4, pp. 928-933, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000725)77:4<928::AID-APP29>3.0.CO;2-V.
- [15] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, y J. F. I. Housz, «Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size», *Polymer*, vol. 28, n.º 9, pp. 1489-1496, ago. 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90348-X.
- [16] RubberWorld, «Latex today with Jim Finn: The Lightning Round», 23 de mayo de 2023. <https://rubberworld.com/latex-today-with-jim-finn-the-lightning-round/> (accedido 15 de junio de 2023).
- [17] M. Myhre, S. Saiwari, W. Dierkes, y J. Noordermeer, «RUBBER RECYCLING: CHEMISTRY, PROCESSING, AND APPLICATIONS», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, n.º 3, pp. 408-449, sep. 2012, doi: 10.5254/rct.12.87973.
- [18] J. Shi *et al.*, «Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, n.º 3, pp. 999-1007, ago. 2013, doi: 10.1002/app.38727.
- [19] S. Ramarad, M. Khalid, C. T. Ratnam, A. L. Chuah, y W. Rashmi, «Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future», *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 100-140, jul. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.004.
- [20] «The development of rubber-thermoplastic blends from ground tyre rubber and waste polypropylene». <https://jnsfsl.sjoi.info/articles/abstract/10.4038/jnsfsr.v37i2.1067/> (accedido 15 de junio de 2023).
- [21] «Ground Tyre Rubber/Waste Polypropylene Blends – Effect of Composition on Mechanical Properties - Shantha Maduwage Egodage, John F. Harper, Shantha Walpalage, 2009». <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/147776060902500402> (accedido 15 de junio de 2023).

- [22] S. L. Zhang, Z. X. Xin, Z. X. Zhang, y J. K. Kim, «Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder», *Waste Management*, vol. 29, n.º 5, pp. 1480-1485, may 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.10.004.
- [23] «Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends - Lee - 2007 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26490> (accedido 20 de junio de 2023).
- [24] P. Nevatia, T. S. Banerjee, B. Dutta, A. Jha, A. K. Naskar, y A. K. Bhowmick, «Thermoplastic elastomers from reclaimed rubber and waste plastics», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, n.º 9, pp. 2035-2042, 2002, doi: 10.1002/app.10115.
- [25] «Thermoplastic elastomers based on high-density polyethylene and waste ground rubber tire composites compatibilized by styrene–butadiene block copolymer - Lijie Wang, Fengzheng Lang, Shuai Li, Fanglin Du, Zhaobo Wang, 2014». <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705712473628> (accedido 15 de junio de 2023).
- [26] «Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application - ScienceDirect». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026130691200177X> (accedido 15 de junio de 2023).
- [27] «GMN - Productos». <http://www.gmn.es/productos.html> (accedido 15 de junio de 2023).
- [28] Mexpolimeros, «SEBS», *Thermoplastic polymers, elastomers and additives*. <https://www.mexpolimeros.com/eng/sebs.html> (accedido 14 de junio de 2023).
- [29] «KRATON™ FG - Kraton Corporation». [https://kraton.com/products/KRATON\\_FG.php](https://kraton.com/products/KRATON_FG.php) (accedido 14 de junio de 2023).
- [30] D. Venegas Vásconez, *CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO*. 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.12849.79204.
- [31] «Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10 - Moran - 2016 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43626> (accedido 14 de junio de 2023).
- [32] «Preparation of a structured acrylic impact modifier and its application in toughening polyamide 6 - Zhao - 2012 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library». <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.22096> (accedido 14 de junio de 2023).



- [33] J. I. Kim, S. H. Ryu, y Y. W. Chang, «Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composite», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, n.º 12, pp. 2595-2602, 2000, doi: 10.1002/1097-4628(20000919)77:12<2595::AID-APP60>3.0.CO;2-C.
- [34] S. Tantayanon y S. Juikham, «Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, n.º 1, pp. 510-515, 2004, doi: 10.1002/app.13182.
- [35] J. J. Huang, H. Keskkula, y D. R. Paul, «Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior», *Polymer*, vol. 45, n.º 12, pp. 4203-4215, may 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.04.002.
- [36] M. Sahnoune, A. Taguet, B. Otazaghine, M. Kaci, y J.-M. Lopez-Cuesta, «Effects of functionalized halloysite on morphology and properties of polyamide-11/SEBS-g-MA blends», *European Polymer Journal*, vol. 90, pp. 418-430, may 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.008.
- [37] O. K. Muratoglu, A. S. Argon, R. E. Cohen, y M. Weinberg, «Toughening mechanism of rubber-modified polyamides», *Polymer*, vol. 36, n.º 5, pp. 921-930, mar. 1995, doi: 10.1016/0032-3861(95)93590-I.