

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**ANÁLISIS SOBRE LA NUEVA GENERACIÓN DE  
FORMULACIONES EN LA MANUFACTURA DE PRODUCTOS  
PLÁSTICOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

**PRESENTA:**

**ING. JAIME AMADOR SCHOTT MARTÍNEZ**



**SALTILLO, COAHUILA**

**04 NOV 2011**

**AGOSTO 2011.**

**RECIBIDO**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**ANÁLISIS SOBRE LA NUEVA GENERACIÓN DE  
FORMULACIONES EN LA MANUFACTURA DE PRODUCTOS  
PLÁSTICOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

**PRESENTA:**

**ING. JAIME AMADOR SCHOTT MARTÍNEZ**

**ASESOR:**

**DR. RAMON DÍAZ DE LEÓN**

**SALTILLO, COAHUILA**

**AGOSTO 2011.**

# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



## **ANÁLISIS SOBRE LA NUEVA GENERACIÓN DE FORMULACIONES EN LA MANUFACTURA DE PRODUCTOS PLÁSTICOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO**

### **CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

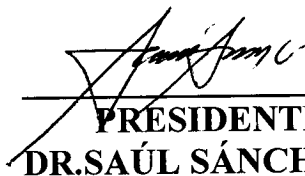
**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**


**OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

**PRESENTA:**

**ING. JAIME AMADOR SCHOTT MARTÍNEZ**

**EVALUADORES:**

  
\_\_\_\_\_  
**PRESIDENTE**  
**DR.SAÚL SÁNCHEZ V.**

  
\_\_\_\_\_  
**VOCAL**  
**M.C. ADRIAN MENDEZ P.**

**SALTILLO, COAHUILA**

**AGOSTO 2011.**

## ÍNDICE

	Página
INDICE	i
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE DIAGRAMAS	vi
INDICE DE TABLAS	vi
<b>Capítulo I</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	01
OBEJTIVO	03
JUSTIFICACIÓN	03
<b>Capítulo II.</b>	
<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	04
<b>2.1</b> Generalidades	05
<b>2.1.1</b> Aplicaciones	06
<b>2.1.2</b> Ventajas	08
<b>2.1.3</b> Desventajas	08
<b>2.1.4</b> Nuevos sistemas de control	09
<b>2.2</b> Antecedentes	09
<b>2.3</b> Proceso de rotomoldeo	11
<b>2.3.1</b> Llenado del molde	13
<b>2.3.2</b> Ciclo de calentamiento del molde	13
<b>2.3.3</b> Ciclo de enfriamiento del molde	15
<b>2.3.4</b> Vaciado del molde	15
<b>2.5</b> Variables de proceso del rotomoldeo	16
<b>2.5.1</b> Temperatura de calentamiento	16
<b>2.5.2</b> Temperatura de enfriamiento	16
<b>2.5.3</b> Velocidad	16
<b>2.5.4</b> Tiempo	17

<b>2.6</b>	<b>Maquinaria</b>	<b>17</b>
<b>2.6.1</b>	<b>Máquinas de balanceo (rock and roll)</b>	<b>17</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Maquinas de horno tipo caja (box oven machines)</b>	<b>18</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Maquinas tipo lanzadera (Shuttle machines)</b>	<b>19</b>
<b>2.6.4</b>	<b>Maquinas tipo cofre (Clamshell machines)</b>	<b>19</b>
<b>2.6.5</b>	<b>Maquinas tipo carrusel (Turrent machines)</b>	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>Equipos perifericos o complementarios</b>	<b>21</b>
<b>2.7.1</b>	<b>Molino</b>	<b>21</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Horno</b>	<b>22</b>
<b>2.8</b>	<b>Moldes</b>	<b>22</b>
<b>2.8.1</b>	<b>Moldes de lámina metálica</b>	<b>23</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Moldes de Aluminio vaciado (Cast)</b>	<b>23</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Moldes electroformados</b>	<b>24</b>
<b>2.8.4</b>	<b>Moldes de componentes multiples</b>	<b>24</b>
<b>2.8.5</b>	<b>Moldes actuales</b>	<b>24</b>
<b>2.9</b>	<b>Características de materiales para rotomoldeo</b>	<b>25</b>
<b>2.9.1</b>	<b>Facilidad de molienda</b>	<b>25</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Distribución de partícula</b>	<b>26</b>
<b>2.9.3</b>	<b>Tamaño de partícula</b>	<b>26</b>
<b>2.9.4</b>	<b>Fluidez</b>	<b>26</b>
<b>2.9.5</b>	<b>Densidad a granel</b>	<b>27</b>
<b>2.9.6</b>	<b>Facilidad de Fusión</b>	<b>27</b>
<b>2.9.7</b>	<b>Entrecruzamiento</b>	<b>27</b>
<b>2.9.8</b>	<b>Espumado</b>	<b>27</b>
<b>2.10</b>	<b>Materia prima</b>	<b>28</b>
<b>2.10.1</b>	<b>Polímero líquido</b>	<b>29</b>
<b>2.10.2</b>	<b>Polímero Sólido</b>	<b>30</b>
<b>2.10.2.1</b>	<b>Polietileno</b>	<b>30</b>
<b>2.10.2.2</b>	<b>Polipropileno</b>	<b>31</b>
<b>2.11</b>	<b>Aditivos para el proceso</b>	<b>32</b>
<b>2.11.1</b>	<b>Lubricantes</b>	<b>32</b>

<b>2.11.2</b>	Agentes de nucleación	32
<b>2.11.3</b>	Pigmentos	33
<b>2.11.4</b>	Nanocompuestos	33
<b>2.12</b>	Técnicas de caracterización para materiales en rotomoldeo	33
<b>Capítulo III.</b>		
<b>ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO</b>		34
<b>3.1</b>	Formulaciones con nanocompuestos de grafito en Copolímero etileno – propileno	34
<b>3.2</b>	Formulaciones con nanocompuestos de silicatos en polietileno	35
<b>3.3</b>	Formulaciones con agentes nucleantes y su mejoramiento en la velocidad de enfriamiento del pp.	37
<b>3.4</b>	Formulaciones con agentes espumantes en polietileno lineal de baja densidad obtenido a partir de catalizadores de metalloceno.	42
<b>3.5</b>	Formulaciones para el control de nano estructura-escala y reforzamiento en el moldeo rotacional del polietileno	44
<b>Capítulo IV</b>		
<b>ÁREAS DE OPORTUNIDAD</b>		47
<b>Capítulo V</b>		
<b>CONCLUSIONES</b>		49
<b>Capítulo VI</b>		
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		51

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Fig.1      Fig.1 Molde utilizado en la manufactura de tinacos para agua	04
Fig.2      Fig. 2 Máquina de 4 brazos utilizada en la manufactura de contenedores de basura	05
Fig.3      Fig.3 Algunas aplicaciones en rotomoldeo	06
Fig.4      Fig.4 Llenado del molde	13
Fig.5      Fig.5 Rotación y calentamiento del molde	14
Fig.6      Fig.6 Ciclo de calentamiento del molde	14
Fig.7      Fig.7 Enfriamiento del molde	15
Fig.8      Fig.8 Vaciado o descarga del molde	15
Fig.9      Fig.9 Máquina de giro basculante para manufacturar canoas	18
Fig.10      Fig.10 Máquina de horno tipo caja.	19
Fig.11      Fig. 11 Máquina tipo lanzadera.	19
Fig. 12      Fig. 12. Máquina tipo cofre	20
Fig. 13      Fig. 13. Máquina tipo carrusel	20
Fig. 14      Fig. 14. Molino	21
Fig. 15      Fig. 15. Diferentes tipos de moldes.	22
Fig. 16      Fig. 16. Plastisol, polímero líquido utilizado en rotomoldeo.	29
Fig.17      Fig. 17 Polímero sólido en polvo utilizado en rotomoldeo	29
Fig.18      Figura 18. Estructura molecular del polietileno de baja densidad LDPE	30
Fig. 19      Figura 31. Estructura molecular del polietileno de alta densidad HDPE	31
Fig.20      Figura 20. Estructura molecular del polipropileno y su tacticidad	32
Fig. 21      Fig. 21. Imágenes obtenidas en Microscopio electrónico.	34
Fig.22      Fig.22. Grafica que muestra el módulo de almacenamiento Vs. Velocidad de corte.	36

Fig. 23	Fig. 23. Imágenes obtenidas a altos aumentos en TEM de nanocompuestos	37
Fig.24	Figura 24. Espectro FTIR de muestra PP-220 y muestra PP-250	38
Fig.25	Figura 25. Microfotografías SEM de muestras moldeadas rotacionalmente.	38
Fig.26	Figura26. Microestructura de muestras rotomoldeadas con la misma velocidad de enfriamiento.	39
Fig.27	Figura27. Efecto de los agentes de nucleación y la velocidad de enfriamiento en la morfología del PP	40
Fig.28	Figura 28. Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tipo de falla de la muestra de PP.	41
Fig.29	Microfotografías de luz polarizada de polietileno (PE) rotomoldeado.	42
Fig.30	Película típica / interfase de espuma	43
Fig.31	Estructuras de espumado	44



## ÍNDICE DE DIAGRAMAS

1	Diagrama de Crecimiento anual promedio del proceso de rotomoldeo durante el periodo comprendido de 1996-2010	07
2	Diagrama de Materia Prima de mayor demanda en rotomoldeo	28
3	Diagrama de consumo de materia prima en el proceso de rotomoldeo	28

## TABLAS

1	Propiedades térmicas de materiales virgen y nucleados	40
---	---	----

## I. INTRODUCCIÓN

El rotomoldeo, también conocido como moldeo rotacional es un proceso de transformación de polímeros termoplásticos, en artículos huecos manufacturados con herramientas relativamente sencillas y de bajo costo. Estos artículos se obtienen a partir de formulaciones cuya materia prima, por lo general es polvo de polímero molido y en algunos casos líquido polimérico (PVC), se vierte dentro de un molde metálico que gira en dos ejes biaxiales, y al que se le suministra energía térmica. El polímero se funde a la vez que se distribuye por toda la superficie interna del molde, al cabo de un tiempo de proceso, el molde es enfriado y permite la extracción de la pieza.<sup>[1]</sup>

Este proceso va sofisticándose día con día de tal forma que actualmente se considera entre los procedimientos de transformación con mayor innovación tecnológica, en los equipos, las técnicas y las materias primas (polímeros termoplásticos formulados y aditivos), que poco a poco han sido incorporados, con el fin de mejorar los tiempos de ciclo de proceso y las propiedades del producto obtenido.

En el rotomoldeo se producen artículos con tensiones mínimas internas, las cuales presentan un buen comportamiento mecánico, debido a su mayor solidez en comparación con aquellos artículos producidos por procesos de inyección o soplado.<sup>[2]</sup>

El bajo costo de este proceso permite la experimentación con diversos materiales poliméricos termoplásticos dentro de los que destaca: el polietileno, que ha sido “el caballito de batalla” en la industria del rotomoldeo y que debido a sus limitadas propiedades mecánicas y marcadas restricciones a temperaturas mayores impone barreras para nuevos diseños y aplicaciones.

Por esto el desarrollo de nuevos materiales compuestos con mayores perfiles de propiedad, representan el reto clave para la industria del moldeo rotacional.<sup>[3]</sup>

Por otro lado, en lo que se refiere a los nanocompuestos han atraído gran interés en la industria y en los centros de investigación porque estos con frecuencia exhiben remarcables mejoramientos en las propiedades de los materiales cuando son comparados con los polímeros vírgenes y con micro y macro compuestos convencionales. Estos mejoramientos pueden incluir alto módulo, incremento en la tensión (esfuerzo-deformación) y resistencia al calor, disminución en la permeabilidad a los gases y flamabilidad, incremento en la biodegradabilidad de polímeros.<sup>[4]</sup>

Es importante mencionar que una desventaja en el rotomoldeo es su largo ciclo de proceso y en este sentido un camino para resolver este problema se relaciona con matrices de poliolefinas formuladas con nanorellos las cuales se han estado ensayando para desarrollar materiales con mejores propiedades térmicas y mecánicas para así reducir el tiempo de ciclo de calentamiento en las formulaciones de polvo del polímero termoplástico. La mezcla de polímeros con nanorellos conductivos o polvos de metal han sido investigadas en las pasadas décadas pero el incremento en la conductividad térmica de poliolefinas sigue siendo el mayor reto. <sup>[1, 5]</sup>

## **OBJETIVO**

Documentar y analizar el nuevo y progresivo desarrollo de las formulaciones para la manufactura de productos plásticos producidos por rotomoldeo.

## **JUSTIFICACIÓN**

Si bien la materia prima utilizada es polietileno en sus diferentes densidades (este material es resistente al ataque químico de ácidos, soluciones alcalinas, sales inorgánicas, alcoholes, etc., siendo químicamente estables e inalterables). Es un hecho que en la actualidad se requiere de nuevas formulaciones a fin de otorgarle o brindarle al producto final mejores propiedades. En este sentido, existen ya algunos trabajos que se han enfocado en ilustrar las nuevas y mejores formulaciones para la obtención de piezas por rotomoldeo con mejores propiedades. Fundamentalmente las nuevas formulaciones están constituidas con diferentes nanopartículas, las cuales pueden brindar mayor estabilidad térmica y mejores propiedades mecánicas que las formulaciones convencionales donde se utilizan cargas. El presente caso de estudio gira en torno al análisis de las diferentes y nuevas formulaciones para la producción de piezas rotomoldeadas de elevado desempeño.

## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El Rotomoldeo sigue siendo un proceso desconocido pues se tiene la percepción de que solo se fabrican tanques y juguetes mediante este proceso, actualmente es posible hacer piezas más complejas.<sup>[7]</sup>

Algunos moldes actualmente están provistos de sistemas de venteo, Se trata de sistemas que permiten un flujo de aire de doble sentido al interior, permitiendo que el calentamiento y enfriamiento del molde sea más controlado. De esta forma se obtiene un 55% de reducción en la variación de la tasa de enfriamiento y en 18% de reducción en el alabeo de piezas. También se tienen software de simulación para calcular el espesor de pared de los artículos rotomoldeados. Del espesor de pared dependen tanto la resistencia de la pieza moldeada, como los parámetros de tiempo de ciclo, encogimiento, alabeo y precio.<sup>[5,7]</sup>

Hay básicamente 4 pasos en el moldeo rotacional: Cargar, Moldear o curar, enfriar y descargar. En el paso de carga la formulación polimérica líquida o sólida (polvo) es agregada en el interior del molde, se aplica temperatura a este y se hace girar en sobre los ejes biaxiales entonces el calor provoca que el polímero se adhiera a la superficie, la rotación provoca que el polímero se distribuya sobre las paredes del molde a través de la fuerza que ejerce el movimiento. Mientras el moldeo rotacional permite al diseñador mucha flexibilidad en el diseño y producto final, el costo para las herramientas y moldes es aun relativamente caro. Los moldes utilizados en el moldeo rotacional han sido contruidos de 1, 2 o varios metales.

Los moldes maquinados con Aluminio proveen piezas las cuales están libres de burbujas o superficies porosas. Estos moldes han sido usados para transferir el calor más rápidamente y probablemente son los ampliamente utilizados.<sup>[5,7,8]</sup>

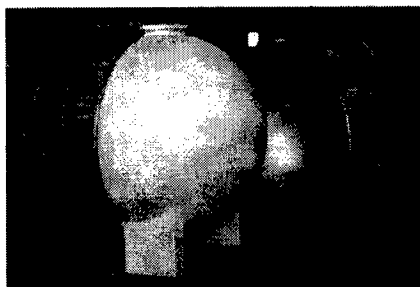


Fig.1. Molde utilizado en la manufactura de tinacos para agua

## 2.1 Generalidades.

El rotomoldeo es el proceso utilizado para transformar materiales poliméricos termoplásticos que por lo general se encuentran en polvo o en líquido, en una gran variedad de artículos huecos.

Este método no requiere la aplicación de altas presiones y permite obtener artículos con tensiones mínimas internas esto provoca que los artículos rotomoldeados posean mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos, que los elaborados mediante inyección o soplado.

Ofrece una gran libertad de diseño y es posible fabricar artículos complejos, con geometría variable, paredes uniformes de diferentes texturas con herramientas relativamente sencillos. Otra característica, es que los artículos no presentan costuras o marcas por expulsión de molde, los espesores de pared por lo general, son de 10 mm o mayores si el producto lo requiere, también ofrece flexibilidad en cuanto a tamaño porque se pueden moldear desde pequeños bulbos para lavado auditivo, hasta tanques de almacenamiento de 15000 L, donde las roscas, los orificios y los insertos pueden hacerse simultáneamente lo cual elimina costos en operaciones secundarias en los procesos de transformación<sup>[9]</sup>.

Además, genera bajos niveles de desperdicio ya que no requiere el uso de coladas ni bebederos, el material excedente es mínimo. Esto se traduce en alternativas de menor costo frente a los procesos de soplado o inyección.

Los niveles productivos pueden variar de algunas piezas a cientos o miles dependiendo del tamaño de estas, este proceso sobresale entre las técnicas de alta velocidad y productividad.



Fig. 2. Máquina de 4 brazos utilizada en la manufactura de contenedores de basura. Dependiendo del tamaño del artículo y el tipo de máquina el nivel producción varía.

### 2.1.1 Aplicaciones

Los artículos que pueden manufacturarse mediante el proceso de moldeo rotacional aumentan continuamente tanto por las innovaciones implementadas en las instalaciones, así como por las investigaciones de los materiales incorporados a las formulaciones. Algunos productos fabricados comúnmente por rotomoldeo son:

- Contenedores para residuos urbanos
- Bebederos y comederos para animales
- Muebles (mesas, sillas)
- Cisternas y tinacos
- Butacas o sillas
- Toboganes
- Maniquís
- Juguetes
- canoas



Fig.3. Algunas aplicaciones en rotomoldeo

El bajo costo permite planear producciones a baja escala o bien fabricar prototipos para el moldeo por soplado, así mismo resulta costeable la experimentación de materiales en diversos productos como puede ser la distribución de calibre de pared y el acabado de piezas.

Este proceso adquiere día con día un grado de mayor sofisticación de manera que actualmente es considerado, entre los procedimientos de transformación de mayor madurez tecnológica debido a las innovaciones de los equipos, materiales y técnicas de control que han sido incorporados en los últimos años.

El competidor más directo del Rotomoldeo para la fabricación de artículos huecos de una sola pieza es el soplado. Aunque también compite con los procesos de inyección y termoconformado en los que se puede fabricar artículos huecos obtenidos en dos mitades que deben ser unidas después.<sup>[9]</sup>

Debido a que el mercado de Rotomoldeo representa apenas el 1% de la demanda global de polímero termoplásticos (Jun., 2010), es poco probable que los grandes proveedores dediquen presupuesto al desarrollo de polímeros formulados particularmente para este mercado. Sin embargo los proveedores de compuestos especializados permiten acceder a innovaciones tales como gráficas adheridas dentro del molde, acabados de grafito o materiales conductores para dispersar cargas electrostáticas.<sup>[7]</sup>

Aún así el crecimiento anual promedio del proceso de rotomoldeo ha ido en aumento frente a otras técnicas de transformación.

El siguiente diagrama muestra un crecimiento del 14% en los últimos 14 años respecto a otros procesos de transformación que su crecimiento se ha mantenido entre un 4 y 5%.

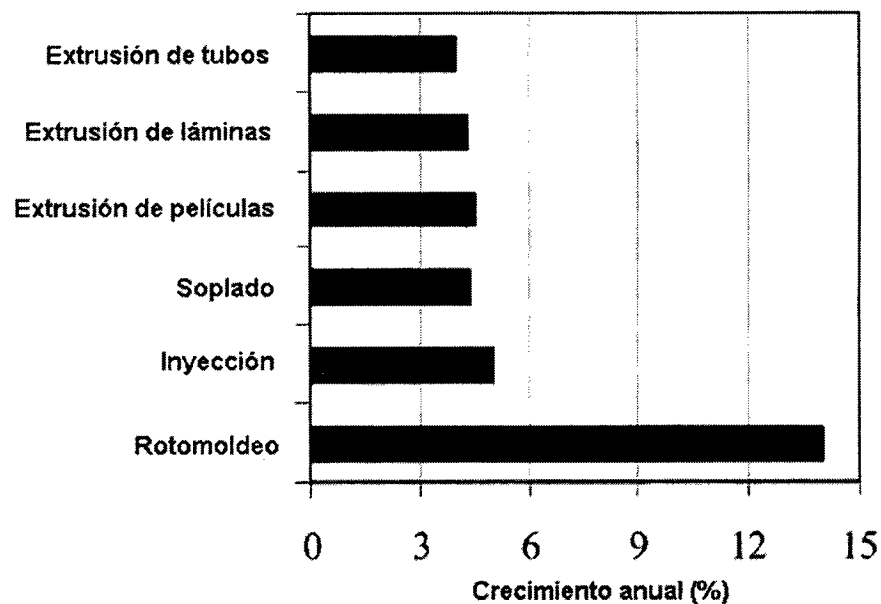


Diagrama 1. Crecimiento anual promedio del proceso de rotomoldeo durante el periodo comprendido de 1996-2010.

Respecto de otras técnicas de transformación, las principales ventajas y desventajas del proceso de rotomoldeo son las siguientes:



### **2.1.2 Ventajas**

- Las máquinas y los moldes son simples y relativamente baratos. Esto es debido al hecho de que el rotomoldeo no emplea presión pues no es necesario obligar a que el material fluya desde unas partes de la máquina a otras, como ocurre con las demás técnicas de transformación, lo que hace que no se requieran moldes excesivamente resistentes.
- En el mismo equipo, e incluso en un mismo ciclo se puede trabajar con moldes de distinto tamaño y forma, con lo que la planificación de la producción puede ser muy flexible. Además, usando un mismo molde una pieza puede tener paredes más o menos gruesas, dependiendo de la cantidad de material que se ponga dentro del molde. Se pueden producir moldes en 2 días, de esta manera es posible moldear un producto para hacer un foto estudio o para evaluar la respuesta de un cliente.<sup>[7]</sup>
- Puede obtenerse diversidad de productos huecos, artículos muy grandes (más que con cualquier otra técnica), con gran facilidad para modificar el espesor, artículos doble capa, productos reforzados, espumados, entre otros.
- Los productos pueden estar libres de tensiones si se adoptan las precauciones oportunas (puesto que no se aplica presión).
- Pueden evitarse o disimular las líneas de unión en las piezas rotomoldeadas en el caso de piezas flexibles.

### **2.1.3 Desventajas**

- El costo de los materiales es relativamente alto puesto que la mayoría de los plásticos se producen en pellets y deben someterse a un proceso de molienda que encarece el proceso, además las características del polvo obtenido son cruciales para la calidad de las piezas.
- Los ciclos son largos pues cada vez los moldes se calientan desde temperatura ambiente hasta elevadas temperaturas luego se enfrían, empleando por lo general hornos de convección forzada o corrientes de aire. Lo que resulta en un deficiente aprovechamiento del calor.

- Las etapas de carga y descarga de los moldes pueden resultar muy complicadas y requieren mucha mano de obra.
- Los materiales que se emplean hoy todavía son limitados en comparación con otros procesos.

En definitiva se trata de un proceso económico y muy flexible (tanto en la planificación de la producción como en el diseño de piezas). Muy adecuado para la fabricación de tiradas cortas de piezas grandes, y en el cual se pueden obtener piezas de dimensiones mayores que no es posible obtener mediante los otros procesos descritos anteriormente.<sup>[7]</sup>

#### **2.1.4 Nuevos sistemas de control**

La informática aplicada ha entrado a los sistemas de supervisión del ciclo de la máquina en el sector del rotomoldeo. Actualmente muchas de las máquinas funcionan mediante el uso de microprocesadores que están conectados a puertos externos. La generación de datos obtenida por los dispositivos montados en la instalación, se organiza y se elabora una computadora personal, de esta manera se pueden controlar las fases del proceso utilizando el ratón y el teclado, o bien programar el funcionamiento de la máquina en forma automática. El sistema genera los datos del ciclo de temperaturas, tiempo, velocidad de rotación, etc.<sup>[7]</sup>

## **2.2 Antecedentes**

En 1855 el británico R. Peters patentó un sistema de moldeo para cascos de misiles balísticos y otros pertrechos huecos, el sistema aplicaba el principio básico de Rotomoldeo.<sup>[8]</sup>

Una década después en 1865 el norteamericano T.J. Lovegrove mejoró el sistema, lo cual trajo consigo material bélico con paredes más uniformes así los proyectiles tenían vuelos más largos.

Para el año 1905 F.A. Voeke moldeo objetos de cera y en 1910 los norteamericanos G.S. Baker y G.W. Perks, fabricaron huevos de chocolate empleando esta técnica.<sup>[8]</sup>

Posteriormente en 1920 R.J. Powel produjo objetos de yeso prescindiendo de la fuerza centrífuga, donde se utilizó por primera vez el moldeo con rotación lenta.

En 1932 el Ingles W. Kay fabricó balones de caucho, mediante este método, el modo de transmisión del equipo es muy similar al utilizado actualmente.<sup>[8]</sup>

En el año 1946 se introdujo el PVC líquido conocido comercialmente como “Plastisol”, este polímero líquido que se ha estado empleando desde entonces, como materia prima en el proceso de rotomoldeo, presenta gran versatilidad pues gracias a las cualidades que posee en las formulaciones se pueden obtener muy variados artículos. Aunque con ciertas limitantes debido a la inestabilidad térmica del polímero y baja rigidez en los artículos obtenidos.

Por otro lado, científicos de la I.C.I. crearon el Polietileno de Baja Densidad (LDPE) en 1933, el cual en 1942 se industrializó por la empresa Du Pont e incrementó su uso en Rotomoldeo.

El Polietileno de Alta Densidad (HDPE) fue descubierto por el investigador K. Ziegler en 1957 utilizando un sistema catalítico de baja presión, este nuevo polímero presentó mejores características que limitaban al PVC en la elaboración de algunos productos.<sup>[8]</sup>

El Policarbonato fue procesado por Rotomoldeo en 1964 en la fabricación luminarias transparentes y en 1970 el polietileno entrecruzado fue utilizado en diversas aplicaciones en la industria del transporte. En ese mismo año el polietileno y las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio fueron procesados, mediante este proceso.

El Polietileno Lineal de Baja Densidad (LDLPE) fue introducido por Du Pont en 1980 cuyas propiedades mejoraban las cualidades del polietileno convencional, (Resistencia química, al calor, impacto a bajas temperaturas, etc.).<sup>[8]</sup>

En este mismo año, la tecnología con catalizadores de metallocenos ha sido usada para producir polímeros basados en poliolefinas para diferentes procesos incluyendo al proceso de Rotomoldeo. La invención de estos sistemas de catalizadores abrió posibilidades infinitas en copolimerización y construcción de estructuras moleculares con las diferentes poliolefinas, que resultaron en polímeros con bajas viscosidades en fundido, bajos puntos de ablandamiento, distribuciones de peso molecular y mejor procesamiento.<sup>[11]</sup>

En 1995 se introdujeron al mercado otros polímeros obtenidos con catalizadores metallocénicos, con propiedades específicas debido al arreglo molecular de los compuestos que los conforman los mismos que se han estado procesando mediante esta técnica de rotomoldeo, de este año y en lo sucesivo se han estado haciendo mejoras en las formulaciones por ejemplo:

En el tercer trimestre de 1997 se introdujeron al mercado nuevas formulaciones de poliolefinas, se trata de polietilenos de alta densidad metalocénicos.

Los avances de grados de poliolefinas en desarrollo se están fabricando con catalizadores metaloceno. Varias empresas, han venido trabajando en nuevas formulaciones, exclusivas para rotomoldeo, las características que estos productos presentan son: se desmoldan fácilmente y tienen una densidad inusualmente baja, alta flexibilidad y elasticidad. Además se suministran en forma de polvos de 500 micrones y presentan estabilidad al calor y la luz ultravioleta.

En 1998 se comercializó polietileno de media densidad metalocénico para rotomoldeo. Este material está siendo desarrollado con densidades que oscilan entre 0.930 y 0.940 g/cc e índices de fluidez de 3 a 6 g/10 min. En estos nuevos materiales se redujo el tiempo del ciclo de moldeado en un 30%, lo cual es atribuible a la baja temperatura de fundición de los polímeros obtenidos a partir de catalizadores metalocénicos.<sup>[11]</sup>

El presente siglo se ha caracterizado por obtener grandes adelantos en todas las áreas de la investigación. En los últimos años ha habido un fenómeno en expansión que ha centrado la atención de investigadores de todo el mundo, en las nanotecnologías, las cuales permiten la manipulación de la estructura de la materia a pequeñísima escala, del orden de los nanómetros (milésimas de micrómetros), obteniendo así materiales con estructuras y características diferentes de aquellos utilizados corrientemente.<sup>[4]</sup> El proceso de rotomoldeo no se ha quedado atrás, actualmente se están haciendo mejoras en las formulaciones con nanocompuestos destinadas al mejoramiento de la técnica así como de los productos elaborados, obteniéndose resultados satisfactorios.

### **2.3 Proceso de rotomoldeo**

El proceso como se mencionó anteriormente, permite que haya una distribución uniforme del material en el molde, de esta forma se garantiza homogeneidad en el espesor de las paredes de la pieza y en las esquinas, que generalmente están sometidas a impactos durante el servicio. Además las piezas se obtienen sin costuras, ni juntas y el proceso de rotación biaxial garantiza isotropía en las propiedades. Como el material no es sometido a presiones durante su transformación el producto final no tiene esfuerzos residuales. Todos estos aspectos hacen que las piezas obtenidas tengan propiedades uniformes y menos concentraciones de esfuerzos.

Es posible producir en una sola pieza un producto que anteriormente se hacia ensamblando cuatro o cinco partes conformadas por otros métodos. Los parámetros del proceso se pueden controlar para producir piezas de cualquier tamaño, desde tapones para oídos hasta carcasas para autos y botes o tinacos con gran volumen de capacidad. Es factible incluir roscas, insertos, refuerzos, manijas o dar acabados superficiales dentro del diseño del molde, con lo cual se evitan procesos posteriores. Añadiendo aditivos a la materia prima se pueden modificar directamente las propiedades físicas del producto; los colorantes por ejemplo se pueden añadir en la etapa de alimentación, eliminando un proceso de pintura posterior.

Como en el proceso no se manejan altas presiones de transformación, el molde es una pieza liviana y conformable, con menores requerimientos de resistencia comparado con otros procesos por ejemplo el moldeo por inyección. Además puede ser alterado fácilmente para hacer modificaciones sobre el cuerpo o la superficie y no es necesario tener un núcleo para moldear un agujero interno. Los tiempos de entrega de un molde para la producción son cortos. Algunas casas diseñadoras de moldes aseguran que el diseño de pieza, la elaboración de las herramientas necesarias para el proceso y empezar la producción se tiene en un lapso de 3 meses. Mientras que el mismo proceso para moldeo por inyección puede tomar 6 meses.

Los diseños producidos pueden tener más de una pared, y el espacio intermedio puede estar relleno de polímeros espumados. Los productos objetivo del proceso de rotomoldeo se construyen para reemplazar otros fabricados en materiales como metal, madera o aquellos que llevan fibra de vidrio; de esta manera se tienen productos con atractivas características, tales como: ser inertes químicamente, resistentes a la corrosión, con acabados superficiales excelentes y en una gran gama de colores, resistentes al impacto, más durables, tenaces, livianos y portables.<sup>[9]</sup>

El proceso de producción es simple, consta de 4 etapas en el cual se utiliza un molde de metal de paredes delgadas y con alta capacidad de transferencia de calor, éste requiere de una entrada de alimentación de la materia prima y debe ofrecer la posibilidad de ser abierto para que se puedan retirar las partes curadas. Las etapas del proceso de producción se describe continuación:

### 2.3.1 Llenado del molde

Se introduce una cantidad determinada de polímero termoplástico finamente molido, en el interior del molde a temperatura ambiente. También se pueden procesar dispersiones de termoplásticos en solventes no volátiles y algunas resinas termoestables, la cantidad de material introducida es el peso deseado de la pieza final.

La formulación del material agregado al molde previamente fue tratado en su interior con un agente desmoldante

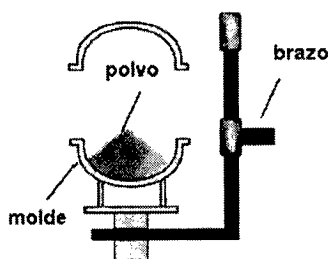


Fig. 4. Llenado del molde

### 2.3.2 Ciclo de calentamiento del molde

Posteriormente el molde se cierra, se calienta y simultáneamente se hace rotar sobre dos ejes perpendiculares a fin de que el material polimérico termoplástico se vaya adhiriendo poco a poco a la pared interna y se fusione en una masa continua. La fusión es un proceso que une material sólido y no implica que el material pase al estado líquido (fundición) y luego se resolidifique; por lo tanto las partículas en el rotomoldeo no se funden realmente, si no que se sinterizan en los puntos de contacto, hasta formar una red tridimensional porosa. Finalmente, por capilaridad el material viscoso llena los poros remanentes.

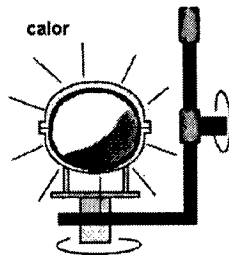


Fig. 5. Rotación y calentamiento del molde

El ciclo de calentamiento es la etapa de mayor duración en el proceso de rotomoldeo. El proceso de calentamiento de la resina y fusión de las partículas toma normalmente entre 7 y 15 minutos, aunque hay ciclos que pueden llegar hasta 30. La duración de esta etapa se relaciona directamente con el espesor deseado en la pieza final, pues a medida que el plástico se deposita sobre las paredes del molde y debido a su limitada conductividad térmica, actúa como un aislante que disminuye la transferencia de calor hacia el material que todavía no se ha incorporado a las paredes.

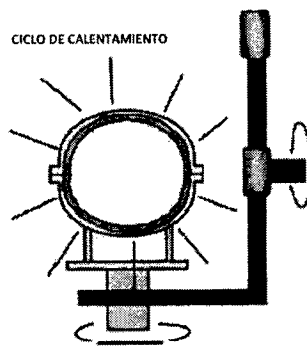


Fig. 6. Ciclo de calentamiento del molde

Con el movimiento de rotación biaxial el polímero se distribuye por todo el molde. Durante el proceso de calentamiento, se pueden agregar más capas de polímero con diferentes formulaciones a fin de aumentar el espesor, cambiar la apariencia (color) o bien dar aplicaciones específicas que proporcionen mejoras en sus propiedades mecánicas (resistencia) o cualidades (antibacterial) que dependen del uso final del artículo.<sup>[8]</sup>

### 2.3.3 Ciclo de enfriamiento del molde

Cuando todo el material polimérico ha tomado la forma interna del molde, se procede a enfriarlo para que se endurezca y quede terminado con las características deseadas; durante esta etapa continua la rotación, para garantizar la uniformidad y la conformación del artículo. Como medio de enfriamiento es posible utilizar agua fría dispersada en gotas sobre la superficie del molde (para un rápido enfriamiento) o una corriente de aire con vapor de agua condensado (para menor enfriamiento) o aire frío (para un enfriamiento lento).

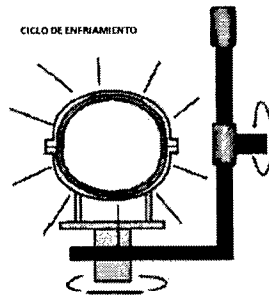


Fig. 7. Enfriamiento del molde

El propósito de mantener el molde en constante movimiento es para que el enfriamiento sea lo más uniforme posible a fin de evitar defectos o problemas en el producto.

### 2.3.4 Vaciado del molde

Una vez solidificado el polímero, se desplaza el molde hacia la zona de carga y descarga donde se extrae la pieza, ahora la pieza está terminada y hay que quitar de ésta, las partes remanentes de plástico a fin de proporcionar al artículo una mejor apariencia. Después el molde está listo para un nuevo ciclo de producción.

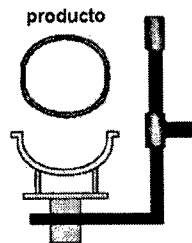


Fig. 8. Vaciado o descarga del molde



Esta ultima etapa, aparentemente muy sencilla puede llegar a requerir métodos de alta tecnología cuando las piezas fabricadas tienen diseños o son de gran tamaño.<sup>[8]</sup>

## **2.5 Variables de proceso del rotomoldeo**

Las variables presentes en un proceso de Rotomoldeo dependen del material a trabajar, del diseño del molde y de la pieza a obtener. Los principales parámetros a controlar son:

- Temperatura
- Velocidades de plastificación
- Tiempo

### **2.5.1 Temperatura de calentamiento**

El polímero en el interior funde por el efecto de conducción de calor de las paredes del molde y depende del medio de calentamiento así como de la conductividad térmica del molde y del punto de fusión del polímero que se este procesando.<sup>[12]</sup>

### **2.5.2 Temperatura de enfriamiento**

Se efectua en una estación diferente al calentamiento y puede hacerse mediante la aplicación de aire forzado o mediante rocío de agua o una combinación alternada de ambos, éste debe ser rápido sin que las paredes del artículo se separen del molde debido al vacío provocado en el interior ya que esto causa deformaciones. El tiempo de enfriamiento es menor que el de calentamiento, la rotación uniforme es tan importante en esta fase como lo es durante la etapa de calentamiento, pues garantiza tensiones internas, alabeo o deformaciones mínimas en los artículos.

### **2.5.3 Velocidad**

Las capas uniformes dependen de la velocidad de rotación del molde que se realiza en las dos direcciones simultáneamente durante el calentamiento. La velocidad del molde depende de la relación de rotación, que se define como la razón que guarda la velocidad de giro del eje primario al eje secundario y depende de la forma del molde y la manera de fijarlo.

La velocidad de rotación depende del tamaño del molde y de las distancias entre ambos ejes, la relación de velocidad debe mantenerse baja para prevenir que la fuerza centrífuga afecte la distribución del material. La velocidad aplicada a un molde es por lo general de 20 rpm.<sup>[12]</sup>

#### **2.5.4 Tiempo**

Varía según la temperatura del horno, de la velocidad de transmisión térmica del medio y de la temperatura de fusión del polímero.

El tiempo de calentamiento se determina empíricamente dependiendo del material, por ejemplo para el Polietileno de Baja Densidad (LDPE), el tiempo óptimo es cuando la mayoría de las burbujas en la pieza romoldeada han desaparecido, en el caso del Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y Poli Cloruro de Vinilo (PVC), se toman muestras moldeadas a diferentes temperaturas y son sometidas a pruebas, para determinar su resistencia al impacto, cuya propiedad se ve disminuida con los sobrecalentamientos, ya que el material presenta degradación. Mediante observación se encuentran indicios de corto o largo calentamiento en el primer caso, en el interior de la pieza se observa cierta rugosidad con burbujas, para el segundo caso el interior de la pieza muestra decoloración. <sup>[8,12]</sup>

#### **2.6 Maquinaria**

En las máquinas de Rotomoldeo además de su desempeño en producción, se consideran importantes 3 parámetros: Capacidad de calentamiento, tiempo promedio por ciclo y velocidad de rotación del molde.

La optimización y ajuste de estas variables ha dado origen a las diferentes clases de máquinas que se usan hoy en día. <sup>[8,9]</sup>

##### **2.6.1 Máquinas de balanceo (rock and roll)**

Fueron la primeras máquinas diseñadas para rotomoldeo, en estas máquinas el molde gira 360° con respecto al eje secundario, mientras que el eje principal solo representa un movimiento de 45° a la izquierda o a la derecha, el ángulo de movimiento del eje principal (vaivén), puede variarse de acuerdo al producto a elaborar. Como sistema de calentamiento, generalmente se emplean mecheros de gas u hornos, las máquinas de giro y vaivén resultan prácticas para la fabricación de piezas grandes. Las cuales deben ser capaces de hacer girar al molde en torno a dos ejes perpendiculares.

Un tipo de máquina utilizada emplea un sistema de giro basculante, que mantienen rotando el molde alrededor de un eje y de vaivén que lo inclina 45° sobre y debajo de la horizontal. Alternadamente, se denominan máquinas de tipo “Rock and Roll”.

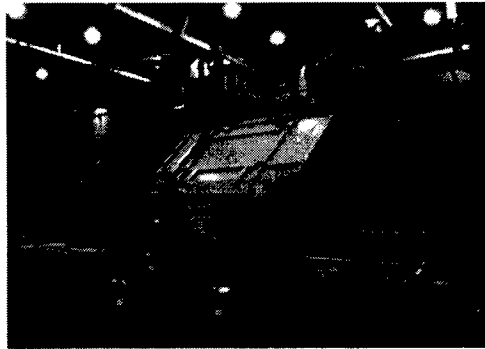


Fig. 10. Máquina de horno tipo caja.

### 2.6.3 Máquinas tipo lanzadera (shuttle machines).

En estas máquinas el desplazamiento del molde entre las cuatro zonas (carga, calefacción, enfriamiento y descarga) se realiza por medio de guías disminuyendo los requerimientos de mano de obra, aunque son necesarias dos zonas de enfriamiento. Estas máquinas son simples de fabricar y manejar, adicionalmente presentan bajos costos de mantenimiento. Permiten la fabricación de piezas pequeñas y grandes de forma económica. <sup>[8,9]</sup>

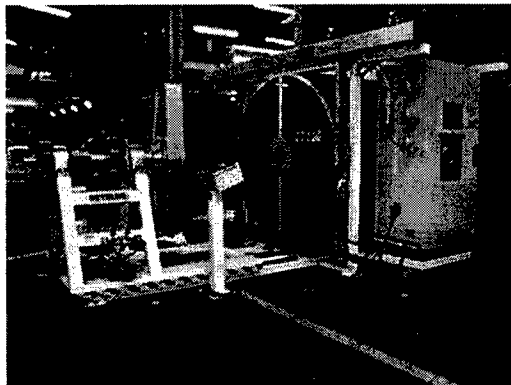


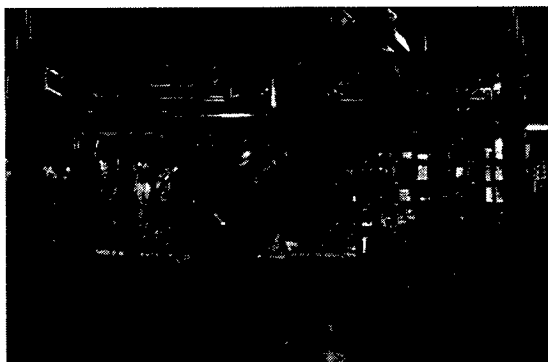
Fig. 11. Máquina tipo lanzadera.

### 2.6.4 Máquinas tipo cofre (clamshell machines)

Desarrolladas a principios de los 80s, estas máquinas presentan la particularidad de que todo el proceso ocurre en la misma cámara, que sirve como horno (por medio de calentadores externos y la conducción de calor a través del aire) y como cámara de enfriamiento en la cual se hace circular aire frío y cuenta con aspersores de agua. Estas máquinas requieren bajos niveles de inversión inicial, poco espacio y mano de obra mínima, permiten la fabricación de productos de buena calidad, pero requieren de una mayor duración del ciclo y de mayores



a) Máquina de balanceo (Rock and Roll) para manufacturar canoas



b) Máquina para manufacturar contenedores de agua de gran capacidad

Fig. 9. Maquinas Rock and Roll

Estos equipos son especializados para moldear productos muy grandes., por esta razón presentan un solo molde, aunque es posible instalar varios. Sin embargo, no es adecuada para producir objetos esféricos como pelotas ya que la limitante para hacerlo está en que el giro completo se da en un solo eje.

### 2.6.2 Máquinas de horno tipo caja (box oven machines)

Este tipo de máquinas emplean hornos y el calentamiento del molde ocurre por convección a través de aire; para el proceso de enfriamiento se emplea un baño de agua en el cual se sumerge el molde, el tiempo promedio para producir una pieza está relacionado con el número de moldes que se emplean y la duración de la etapa de calefacción. Con este tipo de máquinas se fabrican balones, piezas de juguetes y auto partes. <sup>[8,9]</sup>

gastos de consumo de energía y servicios industriales, debido a que debe acondicionarse el mismo recinto para calentamiento y enfriamiento. Son útiles para fabricar productos que necesitan un control del proceso y en producciones de bajos volúmenes, especialmente en el desarrollo de prototipos y actividades de investigación y desarrollo.

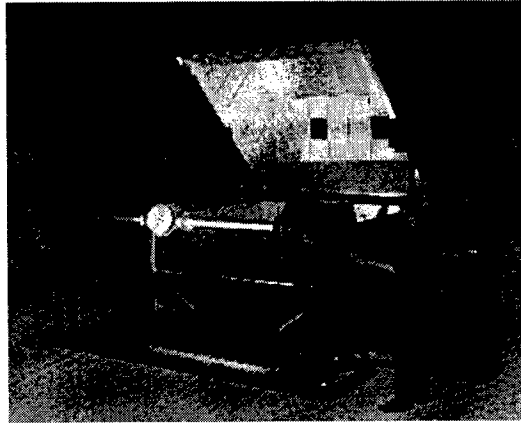


Fig. 12. Máquina tipo cofre

#### **2.6.5 Máquinas tipo carrusel (turrent machines)**

Estas máquinas fueron introducidas en los años 50s, constan de 3 estaciones separadas físicamente, a diferencia de las máquinas verticales. Para la selección de estas máquinas es necesario que las duraciones de los ciclos de calentamiento y enfriamiento sean similares, que la disponibilidad de espacio no sea crítica y que se requieren altos niveles de producción. Estas máquinas son por lo tanto muy efectivas, de alto rendimiento y de bajo costo. <sup>[8,9]</sup>



Fig. 13. Máquina tipo carrusel.

## **2.7 Equipos periféricos o complementarios**

La dotación requerida para la producción de piezas de Rotomoldeo incluye entre otros equipos: un molino, para la trituración y adecuación de la materia prima, un horno de calentamiento y el molde donde se conforma la pieza. Las características relevantes para cada uno de estos equipos se presentan a continuación:

### **2.7.1 Molino**

Los proveedores de resinas suministran los polímeros termoplásticos en forma de gránulos (pellets), presentación inapropiada para el moldeo rotacional, debido a que el proceso se basa en la capacidad del polímero para adquirir la forma del molde sin la aplicación de ninguna presión, el estado idóneo para garantizar la fluidez durante la rotación es el polvo. Además para garantizar una efectiva transferencia de calor es necesario también que el polímero este en forma de polvo, pues el material granular, que tiene menor área superficial, necesitaría temperaturas mayores, generando una fundición poco deseable en el proceso. Existen excepciones como el Nylon, que puede ser procesado en forma granular debido a sus propiedades de baja viscosidad y rápida fusión.

Para producir el tipo de polvo requerido en el proceso, los gránulos deben ser sometidos a un proceso de molienda, en el cual se alimentan 2 rodillos que giran a alta velocidad y que poseen poca distancia separación entre estos, así la acción cortante de los rodillos reduce los gránulos a polvo, que posteriormente es tamizado para obtener partículas del tamaño adecuado para ser rotomoldeadas. La eficiencia y calidad del equipo de pulverización tienen un efecto importante en la facilidad de moldeo, además de la distribución de tamaño de partícula y la forma de ésta, también es importante. [8,9]

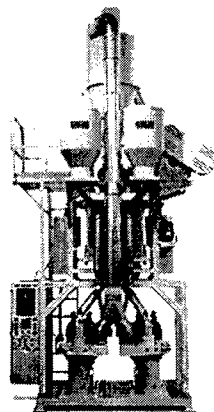


Fig. 14. Molino

### 2.7.2 Horno

Se emplean hornos convencionales que utilizan gas para su funcionamiento, donde el aire que rodea al molde es calentado y transfiere el calor por convección al molde, estos hornos son los más populares, no obstante presentan el inconveniente de que la corriente de aire no siempre transfiere calor de igual manera hacia toda la geometría del molde. Por lo que ciertas zonas reciben mayor transferencia de calor que otras, especialmente cuando existen áreas de difícil acceso que crean zonas de aire encerrado y con dificultad de fluir.

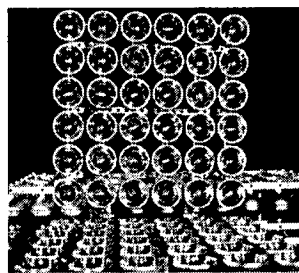
Actualmente, se cuenta con hornos calentados mediante energía Infrarroja (Hornos Infrarrojos), estos métodos permiten expandir significativamente los diseños y la capacidad de producción del proceso. Lo anterior debido a que favorece el control puntual del calor en áreas difíciles o de formas complejas, también permite incrementar la transferencia de calor en ciertas áreas y consecuentemente aumentar el espesor de la pared o reducir el tiempo del ciclo de calentamiento. Con el sistema infrarrojo el calor puede ser concentrado en ciertas áreas empleando tintas oscuras que absorban los rayos. Asimismo puede ser disminuido en ciertas zonas empleando materiales que reflejen los rayos. Esto permite un mejor control de la temperatura y una operación más precisa cuando se va a trabajar con moldes espumados.<sup>[8,9]</sup>

### 2.8 Moldes

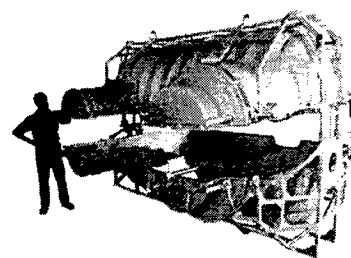
Los moldes son piezas clave en el proceso de Rotomoldeo. Deben tener los siguientes requerimientos básicos:



a) Molde para depósito de agua



b) Molde para balones



c) Molde para depósito de líquidos

Fig. 15. Diferentes tipos de moldes.

- El material del que están fabricados debe tener una buena conductividad térmica para que el calor se transfiera o se elimine del plástico lo más rápidamente posible.
- Deben tener la suficiente resistencia mecánica para permanecer sin alabearse durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento a que deben ser sometidos.

- Las dos partes del molde deben disponer de un sistema de cierre que permita cerrarlo fuertemente y abrirlo con sencillez.
- Deben poder montarse sobre el brazo o plato de forma que no se impida la circulación del aire a su alrededor.

Los moldes normalmente están constituidos por dos mitades, aunque cuando la geometría de la pieza es complicada pueden tener más partes para facilitar el desmolde. Se pueden fabricar de distintos materiales, como acero, aluminio y aleaciones de cobre/níquel. En cuanto a los métodos de fabricación, pueden usar mecanizado, galvanoplastia y fundición. Los moldes de aluminio fundido son los más empleados. Especialmente cuando se moldean formas complejas. Estos moldes son algo más blandos y susceptibles de estropearse que, por ejemplo, los moldes fabricados de láminas de acero. Los moldes galvanizados, generalmente de cobre/níquel, se emplean especialmente para plastisoles de PVC. En estos moldes la reproducción de detalles es muy precisa y se pueden emplear para artículos flexibles en los que no deben aparecer líneas de partición (como cabezas de muñecas). Estos moldes resultan relativamente baratos, sin embargo, tienen una duración corta. Los moldes fabricados a partir de láminas de metal son generalmente los más económicos y se pueden emplear para productos grandes, que no requieran texturas especiales ni reproducción de detalles muy precisa.<sup>[10]</sup>

### **2.8.1 Moldes de lámina metálica**

Estos presentan una sola cavidad y son utilizados para obtener piezas con geometría sencilla esto significa que no están constituidos de partes complejas, el calibre de pared es de 2 a 4 mm, las láminas son soldadas por ello las uniones requieren de un acabado con esmeril y pulido posterior.

### **2.8.2 Moldes de aluminio vaciado (cast)**

Son relativamente baratos y pueden reproducir formas complejas, son útiles para moldear piezas pequeñas o medianas. Estos moldes presentan un grosor de 6 mm si van a ser calentados por convección y de 13 mm en máquinas que calientan con sal fundida; este grosor esta balanceado con la alta conductividad térmica del Aluminio. Estos moldes deben ser sometidos a pruebas con presión para determinar la porosidad en el Aluminio ya que la presencia de microporos permite que el agua penetre al interior y causa manchas en el producto rotomoldeado.<sup>[8,10]</sup>



### **2.8.3 Moldes electroformados**

Son fabricados en Níquel y Cobre ya que estos elementos tienen buena resistencia a la corrosión y constituyen el tipo más empleado en el Rotomoldeo, para el procesado de Polietileno (PE), Poliamidas (PA) y Cloruro de Polivinilo (PVC), los moldes de bajo grosor se pueden fabricar de bajo calibre, reproduciendo casi cualquier geometría y superficie. Se pueden fabricar réplicas exactas a partir de piezas que se requieren moldear o de los modelos vaciados de plástico. El modelo es la expresión física del diseño en algunos casos los prototipos son fabricados en madera o en plástico. Cuando se parte de un modelo de madera este se cubre con piel o película imitación piel cuyas costuras son suavizadas con cera o con selladores. A partir de este molde maestro, se obtienen varios negativos de silicón con una estructura externa de resina vaciada, de un negativo de silicón se llegan a vaciar hasta 10 modelos en epóxica o en poliéster insaturado.<sup>[13,14]</sup>

### **2.8.4 Moldes de componentes múltiples**

Las características del modelo dependen del método a aplicar, por ejemplo: empleando modelos fabricados con PVC, los moldes se hacen de una sola pieza, con una pequeña apertura por donde será extraído el modelo gracias a la flexibilidad del PVC, (que es el caso de los componentes para muñeca). Sin embargo cuando el modelo no es flexible, se tiene que fabricar en un material que pueda ser removido por algún método mecánico o químico.

Con moldes de múltiples componentes, esta condición cambia para la extracción del modelo y su fabricación puede ser con plástico vaciado, como resinas epóxicas o poliéster insaturado.

### **2.8.5 Moldes actuales**

Actualmente se utilizan moldes de acero inoxidable fundido que no requieren horno, las funciones de calentamiento y enfriamiento del molde está dividido en 10 zonas de calentamiento/enfriamiento controladas individualmente. La temperatura del aire en el molde se mide para permitir un control adicional automático, con este molde se obtienen artículos de muy buena calidad. Otros moldes similares que no requieren horno con mediciones de calentamiento y enfriamiento internos han sido contruidos con componentes de resina epóxicas, vidrio y cerámica, esta tecnología permite cargar las cavidades individuales de los moldes hasta 4 veces durante el ciclo y proporciona control automático de calentamiento y enfriamiento individual a cada cavidad. Mediante este molde se tiene un 92% de eficacia en el calentamiento, en comparación con el 5% de eficacia de los hornos convencionales.<sup>[15]</sup>

Otros moldes cuentan con tecnología IRT (Termometría Infrarroja) y proporciona la posibilidad de hacer un seguimiento continuo de temperaturas del molde con el objeto de optimizar el proceso, El sistema usa una cámara termográfica montada en el horno y otra en la estación de enfriamiento. Los sensores verifican a control remoto, la temperatura de la superficie exterior del molde. Este sistema puede coleccionar datos continuamente las 24 Horas del día, la Temperatura puede ser registrada y capturada hasta 20 veces por segundo y enviada a una computadora Personal, esta genera curvas de calentamiento y enfriamiento, para lograr procedimientos optimizados en la operación del ciclo productivo.

Ya se cuenta también con moldes que integran sistemas de venteo, se trata de un sistema que se instala en el molde y permite un flujo de aire de doble sentido al interior, permitiendo que el calentamiento y el enfriamiento del molde sea más controlado, de esta forma se obtiene un 55% de reducción en la variación en la tasa de enfriamiento y un 18 % de reducción en el Alabeo de piezas.<sup>[15]</sup>

El venteo se recomienda para el moldeo de polietileno, pues los gases producidos y el aire caliente durante el proceso de fusión del polímero se expanden incrementando las rebabas en la línea de partición. Durante el enfriamiento, se genera vacío dentro del molde, que provoca deformación en el artículo.<sup>[14,15]</sup>

## **2.9 Características de materiales para rotomoldeo.**

Aunque la variedad de resinas para rotomoldeo es amplia, las exigencias sobre las propiedades específicas de los grados que son apropiados para el Rotomoldeo son en cierto modo restrictivas. Una buena resina para este proceso puede definirse por los siguientes parámetros:

### **2.9.1 Facilidad de molienda**

Se refiere a su capacidad para ser molido hasta polvo fino, los grados de resina que tienen bajos índices de fluidez no se muelen fácilmente.

En algunos casos resinas con bajos índices de fluidez pueden ser molidas bajo una atmósfera de Nitrógeno líquido o bajo algún otro método de enfriamiento para que el material no se caliente excesivamente durante el proceso.<sup>[8,16]</sup>

### **2.9.2 Distribución de partícula**

Debe ser estrecha, la presencia de partículas pequeñas con partículas relativamente grandes trae como consecuencia que la absorción del calor de las partículas sea poco homogénea lo que podría originar un recubrimiento no uniforme en las paredes del molde.

### **2.9.3 Tamaño de partícula**

Se basa en la medida de la abertura de una malla a través de la cual pasa el 95 % de las partículas, los tamaños de malla comunes usados para polvo van de 16 a 50 mesh, correspondiendo a tamaños de partícula de 0.3 mm y 1.9 mm. Un tamaño de partícula del polvo de 35 mesh es apropiado para el rotomoldeo.

El tamaño de malla (mesh) y la distribución de tamaño de partícula se determina haciendo pasar el material a través de unos tamices estándares. Como no es posible tener polvo con el mismo tamaño de partículas, el control de la materia prima se apoya mediante herramientas estadísticas, que describen la distribución de tamaño que tienen las partículas. La distribución indica la procesabilidad del material ya que las partículas más chicas fundirán más rápido que las más grandes, la densidad de la masa en polvo cuando no están controladas reducen la fluidez del material y se manifiestan como una alteración de la densidad en la masa.<sup>[8,15]</sup>

### **2.9.4 Fluidez**

Para que el material se adhiera apropiadamente al molde, el polvo debe fluir fácilmente sin ninguna presión externa diferente a la gravedad, esta propiedad es llamada fluidez, la velocidad de flujo mínima de 185 gramos por minuto caracteriza a los polvos que son apropiados para el proceso de moldeo rotacional.

La medida de flujo de material (MFI mejor conocido como Índice de fluidez del polímero), revela las propiedades del material en el molde. En otras palabras nos muestra que tan apto es el material para recubrir el molde durante el movimiento de rotación durante el calentamiento. El procedimiento está estandarizado en la ASTM F 1895-69 en el que se mide el tiempo en que cierta cantidad de material fluye a través de un cono truncado. Un flujo de 186 gr/min. mayor es considerado como correcto. El grado seleccionado depende del uso final del producto, por ejemplo: el Índice de fluidez (MFI) puede variar para el PE entre 2 y 8 g/10 min. En las aplicaciones de Rotomoldeo un valor por encima de 10 indica que se obtendrán artículos con pobre resistencia al impacto a bajas temperaturas y tendrá baja resistencia al craqueo por

esfuerzo ambiental, si el MFI es inferior a 2, la viscosidad será muy alta y dificultará la elaboración de las piezas. <sup>[8, 9,16]</sup>

#### **2.9.5 Densidad a granel**

Es una medida de la densidad del polvo antes de ser calentado o compactado, justo después de ser molido. Entre mayor sea la densidad a granel del material mejor es su procesabilidad, porque se favorece la compactación en estrechos paquetes ayudando a la fusión de la resina. <sup>[9]</sup>

#### **2.9.6 Facilidad de fusión**

Las partículas de polvo deben de fusionarse con facilidad en el ciclo de calentamiento. Si el peso molecular del polímero es muy alto (MFI bajo), las partículas necesitaran mas energía para moverse juntas y fundirse, por lo tanto serán necesarias elevadas temperaturas, pudiendo incluso provocar degradación térmica del material, si por el contrario el peso molecular es demasiado bajo, el material se fundirá antes de que las partículas se fusionen juntas, formando pequeños huecos en el molde y las paredes no serán uniformemente cubiertas. <sup>[8,15]</sup>

#### **2.9.7 Entrecruzamiento.**

Las resinas de PE utilizadas en rotomoldeo generalmente no presentan entrecruzamiento, por métodos químicos, pero bajo ciertas circunstancias esto puede lograrse mediante la adición de un peróxido (peróxido de terbutílo, hidroperóxido de terbutílo), como agente iniciador, la duración del ciclo de calentamiento normalmente utilizado en el proceso de rotomoldeo es generalmente suficiente para que ocurran las reacciones de entrecruzamiento.

Este método se lleva a cabo cuando se requiere mejorar las propiedades mecánicas del artículo rotomoldeado. <sup>[11]</sup>

#### **2.9.8 Espumado**

Es posible modificar la rigidez y resistencia al impacto de una pieza rotomoldeada, mezclando un pequeño porcentaje de agente espumante junto con el polvo de la resina, al inicio del proceso. El % de agente espumante depende del espesor de espumado, de la rigidez y de la resistencia al impacto requerido. Otra variante en este proceso, consiste en agregar el polvo de resina virgen en forma individual y una vez recubierto el molde con la primera capa, adicionar la mezcla de la resina en polvo con el agente espumante, posteriormente puede agregarse otra capa de polvo de resina virgen de polímero. <sup>[11]</sup>

## 2.10 Materia prima

La materia prima para este proceso puede ser líquida o en polvo.

La materia prima mayormente utilizada en el rotomoldeo se ilustra en el siguiente diagrama.

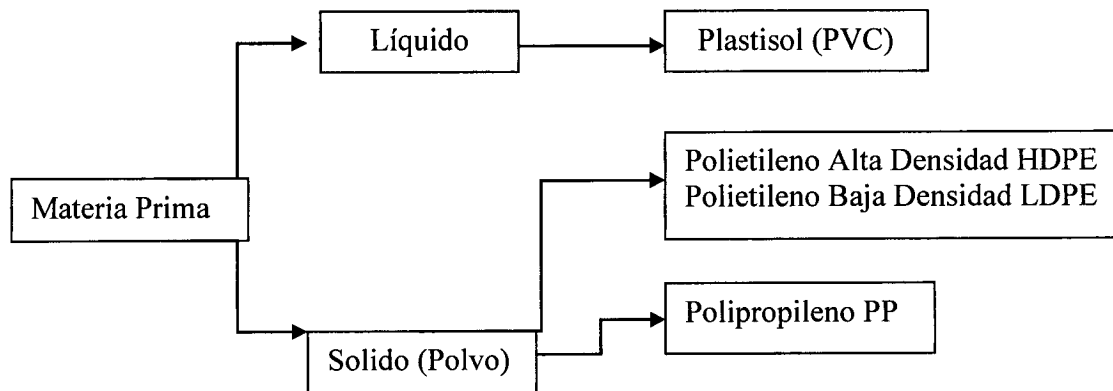


Diagrama 2. Materia Prima de mayor demanda en rotomoldeo

Normalmente el polietileno en sus variadas formas, representa cerca del 85 y 90% de todos los polímeros utilizados en el moldeo rotacional, los polietilenos de grado entrecruzado son comúnmente utilizados en este proceso, los plastisoles representan cerca del 12 % del consumo mundial, el policarbonato, nylon, polipropileno, poliésteres insaturados, ABS, poliacetal, acrílicos, celulósicas, resinas epóxicas, fluorocarbonos, resinas fenólicas, polibutileno, poliestireno, poliuretano y silicones conforman el resto, por lo que en este caso de estudio solo se referirá a los polímeros de mayor aplicación en la industria.

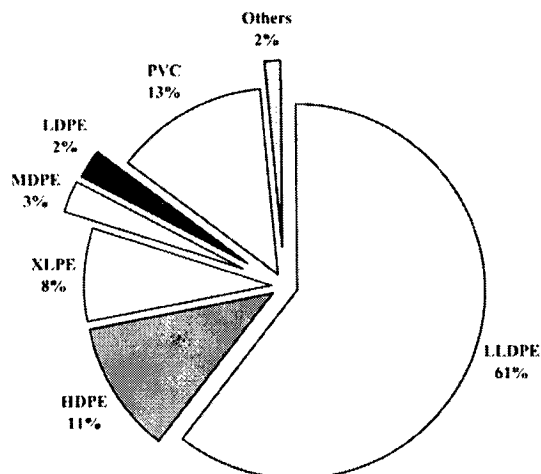


Diagrama 3. Diagrama de consumo de materia prima en el proceso de rotomoldeo

### 2.10.1 Polímero líquido.

Una mezcla de resina de cloruro de polivinilo, con plastificante y otros aditivos, se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, posee propiedades visco-elásticas, tiene un comportamiento ligeramente dilatante ó pseudoplástico que depende de la resina, es de color blanco pero estriba en gran medida de los aditivos incorporados.<sup>[8]</sup>

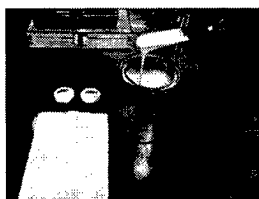


Fig. 16. Plastisol, polímero líquido utilizado en rotomoldeo.

Este compuesto, se conoce con el nombre de plastisol, bajo la acción del calor cambia su comportamiento mecánico, notándose un aumento en la viscosidad a temperaturas mayores a los 43 °C, deja su estado líquido inicial para pasar a un estado sólido al curarlo a temperatura de 160 °C (gelación) y con los aditivos adecuados puede someterse a temperaturas mayores (230°C), para así disminuir el tiempo de gelación, esto sin pérdida de peso ni cambio de volumen, parte del plastificantes se evapora y si se usa un agente espumante para optimizar el rendimiento en volumen, éste puede cambiar mucho.

Los plastisoles presentan factores que influyen en el moldeo rotacional los cuales se asocian con las propiedades de flujo a temperatura ambiente. Los ajustes en las formulaciones del plastisol se realizan al modificar la resina, el plastificante y los aditivos, esto cambia las características gelantes y la viscosidad. Los plastificantes con mayor poder solvatante, aumentan la viscosidad del plastisol haciendo que la gelacion ocurra antes, La viscosidad y el poder de solvatación afectan las propiedades de flujo, así el plastificante determina este parámetro al igual que las propiedades finales del producto terminado, ya que estos influyen directamente en la flexibilidad, dureza, comportamiento a baja temperatura, olor, migración y por ende ifluye directamente en el costo del artículo.<sup>[8]</sup>

### 2.10.2 Polímero sólido.

El polvo se obtiene de los molinos de impacto de alta velocidad conocidos como pulverizadores que fraccionan los pellets del polímero y lo trasladan a una serie de tamices vibratorios que realizan una selección de partícula alrededor de 30 mesh.

Las propiedades del polvo están determinadas por la medida de flujo, tamaño de partícula y densidad de masa, (como polvo).

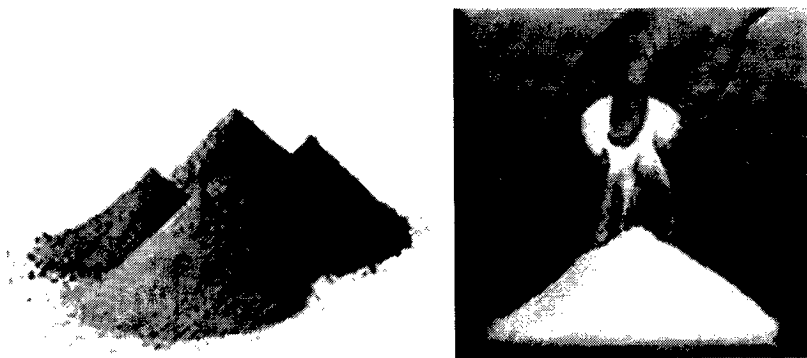


Fig. 17. Polímero sólido en polvo utilizado en rotomoldeo

#### 2.10.2.1 Polietileno

El **polietileno** (PE) es químicamente el polímero más simple. Se representa con su unidad repetitiva  $(CH_2-CH_2)_n$ . Por su alta producción mundial (aproximadamente 60 millones de toneladas son producidas anualmente (2005) alrededor del mundo) es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes. Es químicamente inerte. Se obtiene de la polimerización del etileno, de fórmula química  $CH_2=CH_2$ .

El polietileno de baja densidad es el que más se utiliza en el rotomoldeo este presenta una estructura molecular ramificada.<sup>[16]</sup>

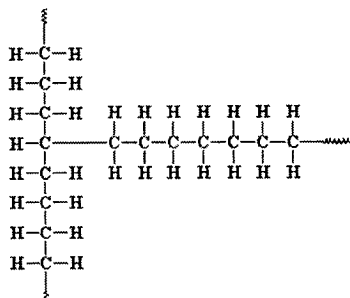


Fig. 18. Estructura molecular del polietileno de baja densidad LDPE

El polietileno de alta densidad es un polímero cuya estructura molecular es lineal, sin ramificaciones.

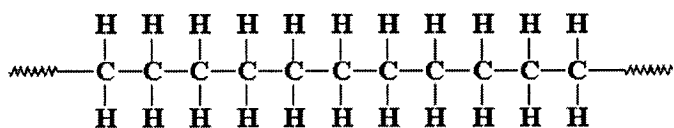
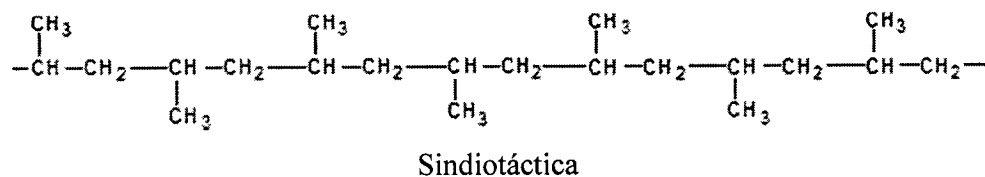
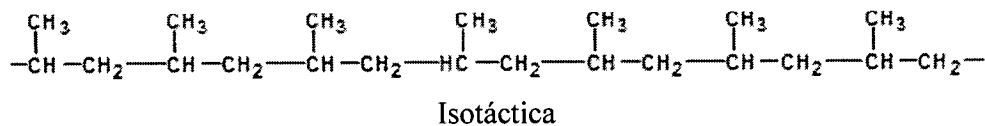


Fig. 19. Estructura molecular del polietileno de alta densidad HDPE

Los grados tradicionales de polietilenos obtenidos con catalizadores de metaloceno en el rotomoldeo actualmente son: grados buteno (casi fuera de uso), grados hexeno, lineal de media densidad MDLPE “alto flujo”, lineal de media densidad MDLPE para usos generales, lineal de media densidad MDLPE para uso rudo y lineal de alta densidad HDLPE para tanques grandes de almacenamiento. Los nuevos grados para el rotomoldeo, provienen del comonomero octeno, es una nueva familia de materiales con mejores propiedades que proporciona: partes más durables, resistentes (Mayor rigidez, mayor resistencia al impacto, estrés cracking mejorado).<sup>[18]</sup>

#### 2.10.2.2 Polipropileno

El polipropileno es un termoplástico semicristalino, tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo. Es inerte, reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es de menor impacto ambiental. Estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno. Cada dos átomos de carbono de esta cadena principal, se encuentra ramificado un grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ). Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno:





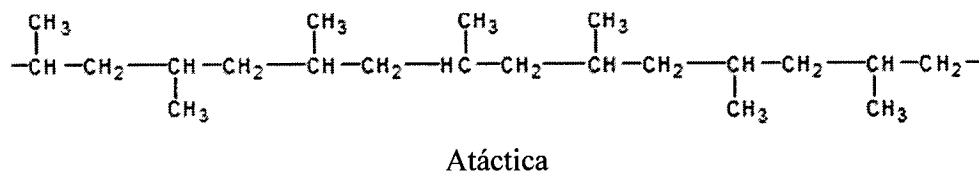


Fig. 20. Estructura molecular del polipropileno y su tacticidad.

Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material propiedades físicas excepcionales. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el de mayor interés comercial, por ello se utiliza en el moldeo rotacional.<sup>[18]</sup>

## 2.11 Aditivos para el proceso

Los principales aditivos utilizados en el rotomoldeo son: Agentes de nucleación cuya función es acelerar la cristalización en materiales tales como polipropileno, Estabilizadores térmicos, antioxidantes, cargas, espumantes, pigmentos y lubricantes.<sup>[20]</sup>

### 2.11.1 Lubricantes

Se utilizan para el tratamiento del polímero en el proceso de transformación con el fin de reducir fricciones entre el material y las paredes del molde, eliminando así fuerzas de rozamiento e impide la adherencia a las superficies metálicas.<sup>[20,21]</sup>

### 2.11.2 Agentes de nucleación

Son utilizados en cantidades pequeñas (0.15% en peso) en formulaciones de polipropileno donde se requiere que la cristalización se lleve de manera acelerada, los principales agentes de nucleación utilizados son benzoato de sodio, mezclas en partes iguales de ácido pimélico y estéreato de sodio y pigmentos.<sup>[5,20]</sup>

### **2.11.3 Pigmentos**

Los pigmentos se usan principalmente como objeto decorativo. El color representa una variable adicional en el proceso de rotomoldeo, es un aspecto que vende y marca la diferencia. El camino más razonable es mantenerse alerta a las variaciones en la calidad del color y los efectos del pigmento en las piezas rotomoldeadas. Los pigmentos para rotomoldeo deben tener una estabilidad térmica extremadamente alta, ya que el ciclo de calentamiento o cocción es relativamente más largo que en otros procesos de moldeo.<sup>[21, 22]</sup>

### **2.11.4 Nanocompuestos**

La utilización de nanocompuestos de silicato o grafito ayudan a mejorar las propiedades mecánicas y también a reducir algunas variables como pueden ser los tiempos de ciclo, estas novedosas formulaciones logran cubrir las expectativas en artículos obtenidos mediante moldeo rotacional Sin embargo gran parte del interés en las modificaciones generadas por las nanocargas a los polímeros se centran en incrementos de las propiedades mecánicas como módulo elástico y límite elástico, incremento de la resistencia al calor, disminución de la permeabilidad a los gases y flamabilidad e incremento en la degradabilidad de polímeros biodegradables.<sup>[3,4]</sup>

### **2.12 Técnicas de caracterización para materiales en rotomoldeo**

Para saber si un aditivo es apropiado en la formulación para el proceso de rotomoldeo, se llevan a cabo una serie de pruebas y se utilizan varias técnicas, equipos y herramientas, que permiten caracterizar y cuantificar las mejoras en los artículos obtenidos.

Las técnicas de caracterización que se utilizan en la evaluación de las formulaciones del rotomoldeo son muy variadas, estas dependen de los materiales y cantidades a analizar, las técnicas más utilizadas son: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinamicomecánico (DMA) y análisis termomecánico dinámico (DMTA), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), además pruebas mecánicas para medir la resistencia a la elongación, flexión, impacto, etc.<sup>[17,19,27]</sup>

### III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

#### 3.1 Formulaciones con nanocompuestos de grafito en copolímero etileno-propileno.

Emilie Planes y colaboradores (2008) estudiaron el comportamiento de nanocompuestos de grafito. En su investigación la adición de grafito, en las poliolefinas tenía como objetivo principal incrementar la conductividad térmica y reducir el tiempo de ciclo de proceso. En sus ensayos el grafito fue tratado con una solución concentrada de ácido nítrico y ácido sulfúrico para guiar la intercalación del compuesto mediante calentamiento a alta temperatura, el expandido lamelar del grafito se obtuvo y las interacciones entre rellenos y matriz se mejoraron a través de interacciones hidrófilas establecidas entre el ácido tratado con grafito y los copolímeros injertados, este último fue acoplado a la matriz. Después de muchos ensayos se obtuvo una formulación que mejoro en un 25% el tiempo de calentamiento.

Con la formulación optimizada (etileno-propileno 15%), se procesaron algunas piezas y posteriormente se realizaron varias pruebas de análisis dentro de estas se capturaron imágenes en el microscopio electrónico en las cuales se observa la dispersión de los rellenos en la matriz polimérica.<sup>[1]</sup>

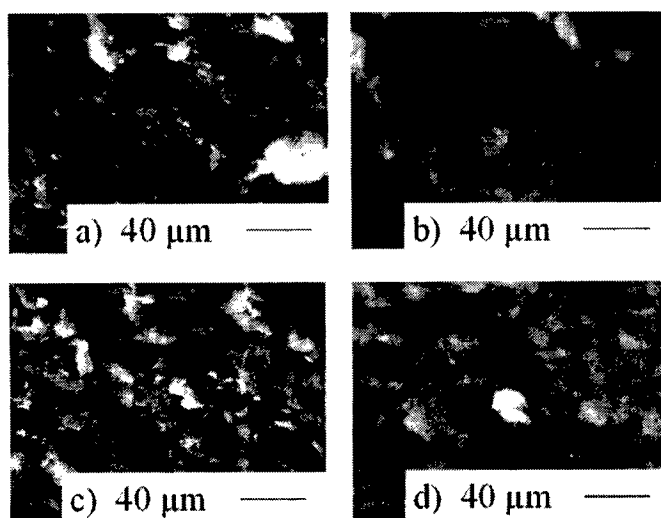


Fig. 21. Imágenes obtenidas en Microscopio electrónico. A) EP inj. (15%) sin tratamiento, B) EP inj. (15%) con tratamiento ácido, C) EP inj. (15%) estándar D) EP inj. (15%) estándar co tratamiento ácido.

En las imágenes anteriores puede observarse la dispersión del relleno y se aprecia la variación de dispersión en las formulaciones de la matriz polimérica.

Por otro lado la aplicación de antioxidantes mejora la resistencia a la degradación del polímero durante el proceso de calentamiento ya que estas sustancias reaccionan con las especies activas formadas y retardan la degradación del polímero.

El reemplazo de cargas antioxidantes en el interior del molde por una atmosfera inerte de Nitrógeno puede ser considerado como una manera para evitar la degradación.<sup>[1,12]</sup>

M.J. Oliveira y colaboradores estudiaron el tipo de morfologías que se desarrolla durante el proceso de rotomoldeo cuando son mezclados con pigmentos nucleantes o con diferentes tipos de aditivos y con cantidades diferentes de antioxidantes y observaron que la morfología es afectada principalmente por la temperatura de proceso especialmente en la superficie que se encuentra en contacto con el aire, la sensibilidad a la temperatura es alta y la degradación ocurre. En el caso del PE la degradación es revelada en la morfología por la supresión de la cristalización y para el caso del PP un cambio de apariencia ocurre cuando hay degradación térmica.<sup>[1,2]</sup>

### **3.2 Formulaciones con nanocompuestos de silicato en polietileno**

Darren Martin y colaboradores (2003), Investigaron el comportamiento que tienen las capas de nanocompuestos de silicato en el polietileno. El objetivo de su investigación fue mejorar las propiedades mecánicas y la calidad de los artículos de polietileno, procesados mediante rotomoldeo.<sup>[3]</sup>

Muchos rellenos minerales han sido utilizados exitosamente en numerosos procesos de formación de plástico de alta presión, sin embargo su adaptación de éxito no ha traspasado al bajo esfuerzo de corte que en ambiente de baja presión encontró en el proceso de rotomoldeo. Las altas cargas de relleno empleadas en estos materiales causan un dramático incremento en el esfuerzo de corte, de la viscosidad de fundido. Las fibras de mayor tamaño, tienden a crear una acción natural de tamiz cuando son agitadas junto con el polvo polimérico dentro del molde, por lo que el acabado de la superficie es generalmente áspera que el obtenido con la resina base, afecta la apariencia del artículo obtenido.<sup>[3]</sup>

Los nanocompuestos de silicato fueron preparados como dispersiones en pequeñas cantidades (3–9%) de superficie tratada con minerales de capas de nanocompuesto de silicato dentro de

una matriz polimérica. Los resultados obtenidos mostraron que el sistema (Polietileno con anhídrido maléico) MAH PE, marcó mejoramiento en el módulo de almacenamiento cuando la nanoarcilla A o la nanoarcilla B fueron agregadas. Ambos aditivos fueron dispersados en la matriz polimérica con los compuestos de fundido en un doble husillo. El más alto módulo de almacenamiento fue registrado para el relleno del 9% de la nanoarcilla A del MA HPE bajo temperatura de 60 °C, sin embargo el 9% de la nanoarcilla B con organoarcilla produjo la rigidez del nanocompuesto para temperaturas por encima de 60°C. Significantes mejoramientos en la rigidez del 30% o mayores comparados con MAH PE sin rellenos fueron registrados a 40°C que es la temperatura típica de algunas piezas rotomoldeadas.

En la siguiente grafica se muestran los datos obtenidos mediante una prueba de Análisis Mecánico Dinámico DMA

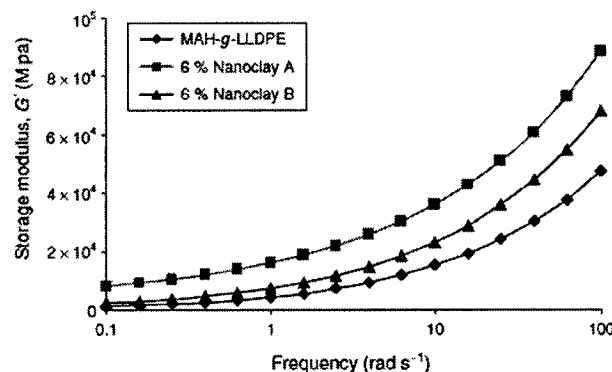


Fig.22. Grafica que muestra el módulo de almacenamiento Vs. Velocidad de corte para la base resina LLDPE con incorporación del 6% de nanocompuesto de organosilicato.

Los resultados de DMA sugieren que los nanocompuestos tuvieron un mejoramiento en la temperatura de calentamiento. Significantes incrementos en los esfuerzos de corte fueron registrados para los nanocompuestos incorporados a la nanoarcilla A. Además de un moderado incremento en la viscosidad se registró en los nanocompuestos de la nanoarcilla B, esta diferencia en el mejoramiento reológico ha sido atribuida a las diferencias en la morfología de los dos nanorellenos y del resultado de los nanocompuestos como lo demuestran las siguientes imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Aquí se aprecia la dispersión de los nanocompuestos sobre la matriz polimérica a diferentes aumentos a) 100nm, b) 300nm y c) 10nm.

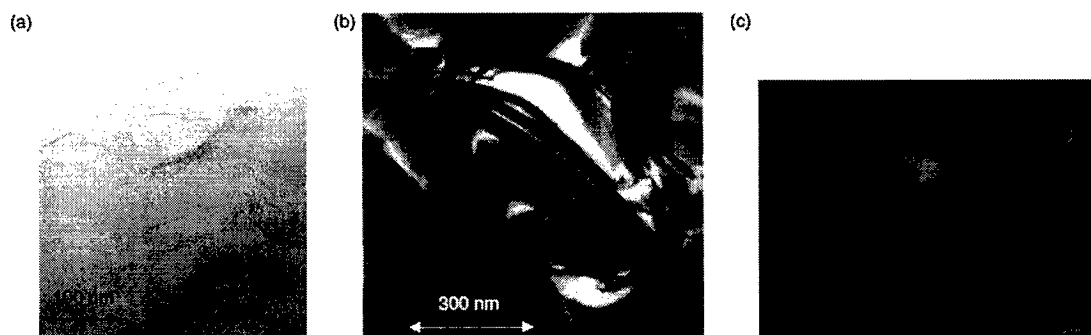


Fig. 23. Imágenes obtenidas a altos aumentos en TEM de nanocompuestos a) nanoarcilla A con incorporación de 6% de organosilicato, b) nanoarcilla B con incorporación de 6% de organosilicato, c) nanoarcilla B con incorporación de 6% de organosilicato.<sup>[3]</sup>

### 3.3 Formulaciones con Agentes nucleantes y su mejoramiento en la velocidad de enfriamiento del pp.

M.C. Cramez y colaboradores (2001), Estudiaron la relación entre la morfología y las propiedades del polipropileno, la relación de las condiciones de proceso, los efectos de los aditivos de nucleación y su influencia en la velocidad de enfriamiento.

Ellos concluyeron que en el moldeo rotacional de polímeros cristalinos en ausencia de velocidad de corte y bajas velocidades de enfriamiento, favorecen la formación de formas esferulíticas burdas y frágiles.<sup>[5]</sup>

La morfología del PP en el rotomoldeo es afectada por la temperatura, debido a que los sobrecalentamientos causan degradación en el interior de la superficie. Para detectar y evaluar la ocurrencia de degradación en la morfología de las muestras utilizaron un microscopio de fluorescencia y la técnica de espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). La degradación térmica oxidativa fue revelada por la alta birefringencia de las esferulitas provocada por la fluorescencia del material en las capas degradadas.

La presencia del grupo carbonilo a  $1725\text{ cm}^{-1}$  y grupos hidroperóxidos  $3500\text{ cm}^{-1}$  del espectro Infrarrojo (FTIR), como pueden apreciarse en el espectro.

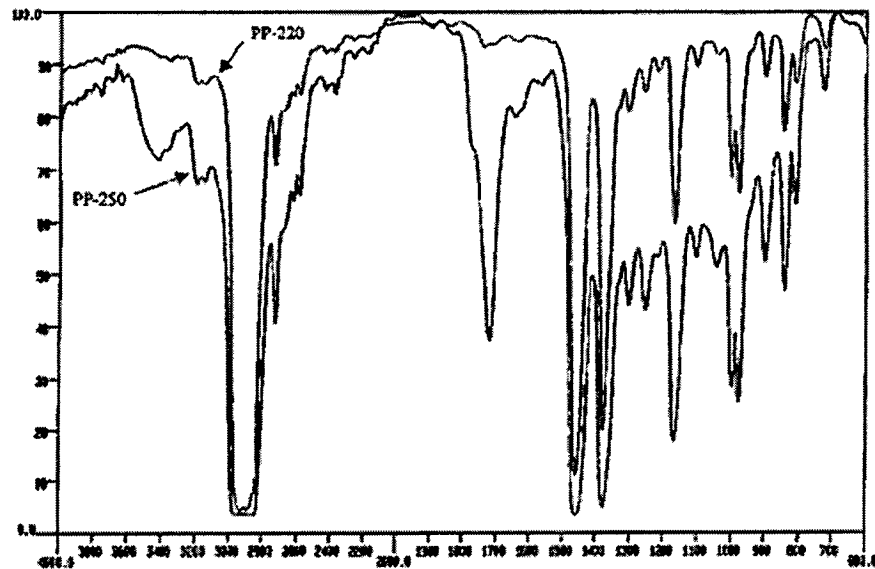


Fig. 24. Espectro FTIR de muestra PP-220 y muestrapp-250 obtenida con secciones cortadas del interior de la superficie.

Esto demuestra que hubo degradación térmica oxidativa causada por las temperaturas del proceso.

Con enfriamiento lento, los agentes de nucleación no mejoran la resistencia al impacto en los artículos rotomoldeados debido al incremento de la cristalinidad. Las muestras rotomoldeadas en donde se utilizó baja temperatura muestran espacios vacíos de volumen contraídos, resultado de aire atrapado entre las partículas de polvo, debido al insuficiente calentamiento del material.

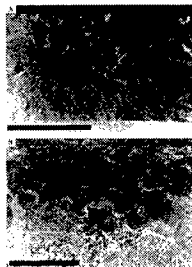


Fig. 25. Microfotografías SEM de muestras moldeadas rotacionalmente, y fracturadas mediante pruebas de tensión. (A) PP-220; (B) PP-270.

Las propiedades de impacto en artículos de Polipropileno rotomoldeados mejoran ampliamente cuando el enfriamiento es rápido, pero las etapas deben ser consideradas al

enfriar ambas superficies del polímero equitativamente a fin de beneficiar las propiedades y evitar deformaciones en el producto final.<sup>[5]</sup>

También observaron que se obtienen diferentes formas esferulíticas y tamaños, al utilizar distintos agentes de nucleación, por ende las propiedades de las muestras difieren unas con otras.

Las siguientes microfotografías capturadas muestran los tamaños y formas esferulíticas del polipropileno realizadas con la misma velocidad de enfriamiento. En la parte inferior se muestran microfotografías de ensayos con diferentes formulaciones de polímero virgen con diferentes agentes de nucleación en la cual también se involucra la velocidad de enfriamiento. El tamaño esferulítico se aprecia diferente, por lo tanto las propiedades del polímero se ven afectadas y varían también debido a esta morfología obtenida.

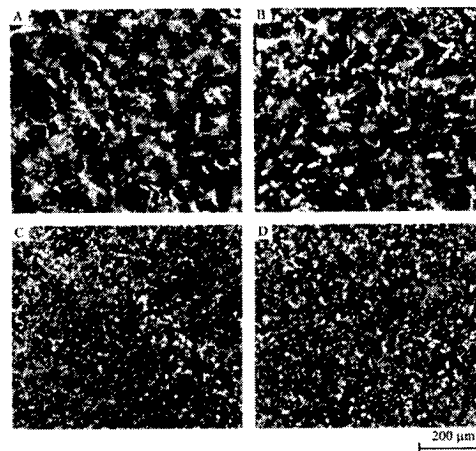


Fig. 26. Microestructura de muestras rotomoldeadas con la misma velocidad de enfriamiento (10°C/min). A) PPvirRM; B) PPvirCMs; C) PPVRedRM; D) PPRedCMs

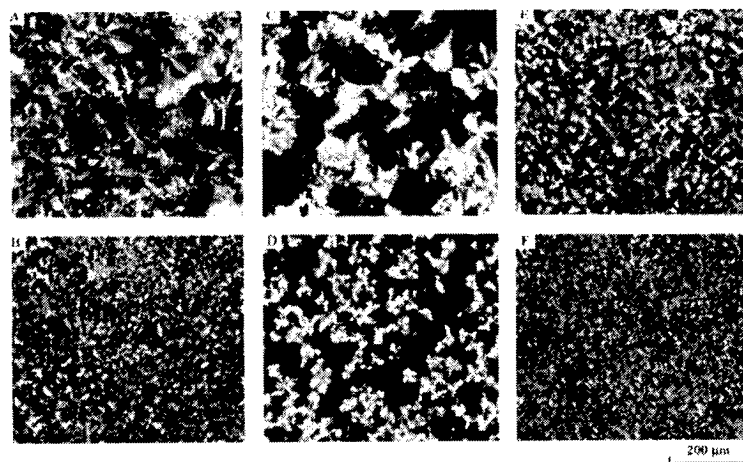




Fig. 27. Efecto de los agentes de nucleación y la velocidad de enfriamiento en la morfología del PP. A) PPvirCMs; B) PPvirCMf; C) PP $\beta$ CMs; D) PP $\beta$ CMf; E) PPsbCMs; F) PPsbCMf.

Los investigadores además observaron que la adición de pigmentos como agentes de nucleación modifica el comportamiento térmico, los agentes de nucleación  $\beta$  de polímeros en el calorímetro diferencial de barrido (DSC), muestran múltiples picos endotérmicos, típicos con formas  $\alpha$  y  $\beta$  del polipropileno.<sup>[5,12]</sup>

La composición con pigmentos nucleantes causan un claro incremento en las temperaturas de cristalización, fundido y entalpia, la mezcla con benzoato de sodio tiene un efecto similar pero menos pronunciado.

Tabla 1 Propiedades térmicas de materiales virgen y nucleados.

Material	T <sub>cryst</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>melt</sub> (°C) <sup>a</sup>	$\Delta H_{melt}$ (J/g) <sup>b</sup>
virgin	117.8	156.9	76.7
virgin extruded	119.7	157.0	79.7
pigmented	125.5	158.9	83.0
$\beta$ -nucleated	120.4	157.5( $\alpha$ ) 144.2( $\beta$ )	79.7
sb-nucleated	122.6	158.0	80.9

Los resultados que obtuvieron sobre el uso de la rápida velocidad de enfriamiento es más efectiva para mejorar la ductilidad del PP como puede apreciarse en las siguientes imágenes donde se llevó a cabo el análisis de falla.

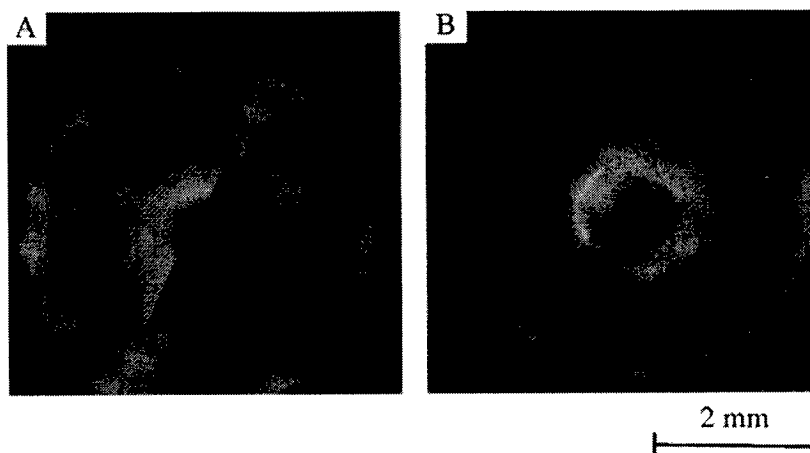


Fig. 28. Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tipo de falla de la muestra de PP A) falla de tipo frágil (muestra de PP vir CMs), B) falla de tipo dúctil (muestra de PP vir CMf).

Por otro lado Cramez y colaboradores, caracterizaron muestras de polietileno rotomoldeado mediante diferentes técnicas y notaron que algunos pigmentos y muchos otros aditivos actúan como agentes de nucleación, para la cristalización del PE, el efecto nucleante sobre la estructura de formación depende del polímero y el sistema aditivo por ejemplo: el dióxido de titanio actúa como agente nucleante cuando es agregado al PP, pero no muestra tal efecto cuando se adiciona al PE, en cambio el estérato de potasio tiene efecto opuesto. Los medios por los cuales los agentes nucleantes imponen sus efectos no está aún comprendido de esta manera es difícil predecir la habilidad de nucleación de un aditivo en particular, los estudios sobre la actividad de nucleación y su influencia sobre las propiedades mecánicas usualmente se enfocan en los polímeros con velocidades de crecimiento lento como el PP, como el PE tiene una alta velocidad de cristalización por lo que no es fácil estimar los efectos heterogéneos de nucleación sobre su comportamiento de cristalización. Los efectos que se observaron en los aditivos de nucleación fueron que en las primeras etapas de cristalización, hubo cambios cerca del 10% de micro dureza en el valor del módulo de tensión originado por diferencias en la morfología esferulítica.

Las mezclas con pigmentos nucleantes y no nucleantes fueron caracterizados mediante técnicas de rayos x y mediciones de micro dureza, las propiedades de variación están relacionadas a largas escalas (nivel esferulitas).

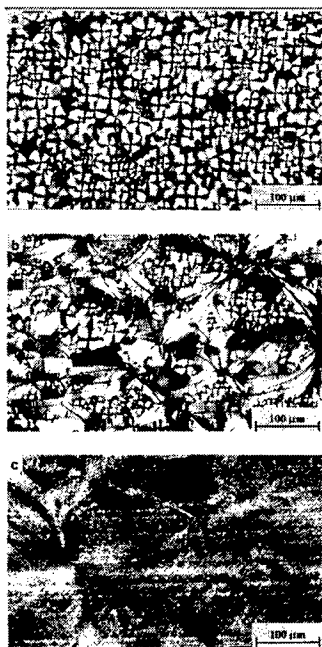


Fig.29. Microfotografías de luz polarizada de polietileno (PE) rotomoldeado, a) PE rotomoldeado (no pigmentado), b) a) PE rotomoldeado (pigmentado), mediante turbomezclado con pigmento de nucleante, a) PE rotomoldeado (pigmentado), por extrusión con pigmento nucleante.

### 3.4 Formulaciones con agentes espumantes en polietileno lineal de baja densidad obtenido a partir de catalizadores de metaloceno.

E.Arche, Harkin- Jones y M.P.Kearns reportaron un trabajo sobre las características de un polietileno lineal de baja densidad LLDPE obtenido con catalizadores de metaloceno, la estructura del polímero y las características de las propiedades mecánicas hicieron, que este producto pudiera ser utilizado en el proceso de rotomoldeo junto con el agente espumante.

Estos estudios dieron como alternativa a la técnica tradicional de dos pasos, hacer emparedados de espuma y capa sólida por rotomoldeo en forma simultánea, actualmente con estas nueva formulaciones de metaloceno, pueden manufacturarse artículos con polietileno lineal de baja densidad espumado con una sola piel integral delgada y suave, la producción en una sola etapa del proceso, reduce los costos de producción y acorta los ciclos de proceso. Esta tecnología está dirigida a los fabricantes de compuestos quienes incorporarán un agente de espumado en microgránulos de 0.015 a 0.030 pulgadas de diámetro. La densidad de la espuma puede variar entre 8 y 30 libras por pie cúbico.

Mediante esta técnica, se eliminan los problemas de delaminación asociados con los procesos de espumado de dos pasos. <sup>[26]</sup>

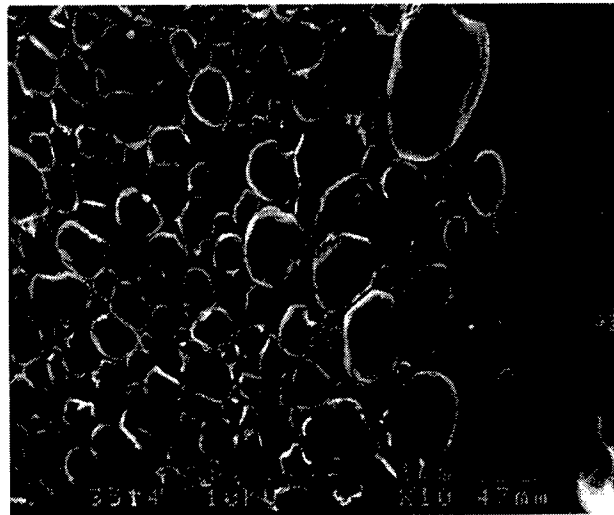
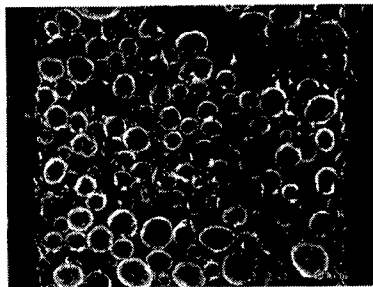


Fig. 30. Película típica / interfase de espuma

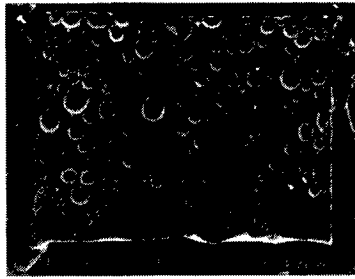
E. Archer y colaboradores evaluaron la mejora del polietileno lineal de baja densidad LLDPE con catalizadores de metalloceno espumados en el proceso de rotomoldeo, las condiciones de proceso, las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión y compresibilidad) de la película formada mediante este proceso.

Ellos determinaron que hay una relación positiva lineal entre el módulo de flexión y la resistencia a la compresión con la densidad de la espuma. Llegaron a la conclusión de que la densidad de la espuma está lejos del parámetro de las propiedades mecánicas de ésta.

Bajo procedimientos experimentales los agentes de espumado exotérmicos (liberadores de gas Nitrógeno) producen espumados de baja densidad ( $0.39\text{g/cm}^3$ ) y los agentes de espumado endotérmico (liberadores de  $\text{CO}_2$ ) producen espumados con densidad ligeramente mayor ( $0.45\text{g/cm}^3$ ).<sup>[24]</sup>



a) Microfotografía de la estructura de espumado con agentes de espumado endotérmico.



b) Microfotografía de la estructura de espumado con agentes de espumado exotérmico.

Fig. 31. Estructuras de espumado

El espumado exotérmico da mayor uniformidad a la distribución y al tamaño de la burbuja de la superficie de la parte externa hacia la parte interna.

Las microfotografías muestran que los agentes de espumado endotérmico proporcionan una burbuja de gran tamaño cercano a las paredes del molde y esto fue observado por el tamaño de la burbuja que disminuye con la distancia de la pared del molde.<sup>[24]</sup>

Por otro lado Deanin y colaboradores en su documento sobre la estructura y propiedades de espumados flexibles concluyen que la densidad del espumado es el parámetro más importante en términos de efectos sobre las propiedades. En este estudio la densidad de la espuma está directamente correlacionado directamente con el módulo de tensión.<sup>[26,27]</sup>

Rainsteiner et al, ensayaron el comportamiento de deformación de polietilenos espumados y también concluyeron que la densidad del espumado es un factor dominante en la determinación de propiedades mecánicas.

La estructura final del espumado depende enormemente de las propiedades del agente de espumado.<sup>[27]</sup>

### **3.5 Formulaciones para el control de nano estructura-escala y reforzamiento en el moldeo rotacional del polietileno.**

Oleg Kulikov y colaboradores estudiaron el problema de las burbujas de gases atrapados en el interior de las capas de polietileno durante la etapa de sinterización, lo cual reduce la resistencia mecánica del artículo producido.

Ellos analizaron los polvos de las resinas de LLDPE utilizadas en el proceso y observaron que el tamaño, no es uniforme en el conjunto de partículas, hay partículas menores a 0.8 mm que durante la etapa de calentamiento, se funden primero y van emergiendo en el interior de la

pieza, el largo ciclo de proceso de producción, no solo incrementa la degradación térmica del polímero, de las partículas que fundieron primero, sino también afecta al rango de producción.<sup>[28]</sup>

Para reducir el problema de burbujas Oleg Kulikov y colaboradores propusieron el uso de mezclas retardantes de PEG con ácido cítrico como aditivo de proceso, para la técnica de rotomoldeo en el LLDPE, sílica y vinil silanos pueden ser integrantes del paquete activo. Estos aditivos de proceso aceleran la sinterización de las partículas del LLDPE y considerablemente reduce el número de burbujas en la mezcla, pero a altas concentraciones impide el flujo de partículas. Los polvos son caracterizados por su baja fluidez mientras que los micro pellets la presentan elevada, para mejorar el proceso, los investigadores propusieron manufacturar micro pellets mediante extrusión de resinas de PE adjuntando y los aditivos de proceso a baja temperatura y peletizado al aire libre. Los mismos aditivos de proceso reducen la extrusión y supresión de la inestabilidad de flujo durante el peletizado, también ajustan la fluidez de micro pellets de manera óptima, su función es acelerar la sinterización de las partículas del LLDPE y remover las burbujas del PE fundido.<sup>[28]</sup>

Ellos también consideran que más investigaciones analíticas son requeridas inducir un mejor aumento en la resistencia al impacto y al medio ambiente de los artículos manufacturados con micro pellets.

Por otro lado la incorporación de retardantes de flama con frecuencia deterioran las propiedades mecánicas como la resistencia al impacto, debido a la formación de burbujas en el interior de la capa del producto manufacturado.<sup>[26]</sup>

Sridhar y colaboradores hicieron una serie de formulaciones con el propósito de tener una máxima resistencia al impacto, pero manteniendo el rango apropiado para la flamabilidad. En sus ensayos ellos observaron en microfotografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), la formación de grados distintos de burbujas a diferentes tiempos de ciclo. Y notaron que la cantidad de burbujas disminuía cuando se incrementaba el tiempo de ciclo de proceso. En un tiempo de ciclo de 18 minutos las burbujas ya no se veían.<sup>[16]</sup>

Crawford y colaboradores tuvieron resultados similares y explicaron el fenómeno de la siguiente manera; cuando el polvo del LLDPE es calentado las burbujas son formadas como resultado de encapsulación en paquetes de aire entre las partículas, el aire atrapado en el

polímero disminuye en su diámetro interior cuando la temperatura de fundido incrementa porque el oxígeno en una burbuja de aire comienza a disolverse en el polímero, el oxígeno tienen 2 veces la solubilidad del nitrógeno en el polietileno.<sup>[16]</sup>

La formación y remoción de burbujas de aire en el moldeo rotacional depende de varios parámetros, estos incluyen tamaño de partícula y la forma en cómo estén constituidos, la viscosidad de la mezcla, los aditivos, la superficie del molde y la temperatura.<sup>[28, 29]</sup>

El consecuente cambio en la viscosidad en el polímero fundido permite remover las burbujas y poros en la superficie de las partes rotomoldeadas. La aplicación de presión interna después de que el polvo ha fundido ayuda a remover las burbujas del polímero fundido, cortos ciclos de tiempo mejoran las propiedades mecánicas. Las leyes de tensión superficial dictan que la presión en el interior de una burbuja tiene un incremento tal que su diámetro disminuye. El incremento en las fuerzas de presión del nitrógeno disuelto en el polímero reduce el diámetro de las burbujas hasta que estas desaparecen.<sup>[16,28]</sup>

#### IV. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

Estudios previos han mostrado que la capacidad de procesamiento por rotomoldeo está afectada por varios parámetros. Las propiedades del material y del polvo son las más importantes. Por la naturaleza del proceso existen requerimientos especiales para los materiales que se pueden usar. Por ejemplo se requiere baja viscosidad para permitir que el polímero forme una película uniforme de fundido en la pared del molde.

Por lo anterior se presenta la oportunidad o el requerimiento de nuevos materiales que deberían tener suficiente elasticidad de fundido para poder mantener la capa de fundido sobre la pared del molde. La tensión superficial también juega un papel importante en el ciclo de calentamiento del proceso ya que es la fuerza motora de la coalescencia de las partículas.

Actualmente el 95 % del polímero consumido es polietileno (PE), el cual es utilizado principalmente para la elaboración de tanques de almacenamiento de agua y otros líquidos (ácidos, solventes, combustibles, agroquímicos, etc.). **Se dice que la innovación va de la mano con la diversificación de la materia prima, el desarrollo de las nuevas formulaciones de polietilenos obtenidos con catalizadores metalocénicos representan ventajas superiores a los obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta, aunado a compuestos de orden nanométrico y aditivos (agentes de nucleación, espumantes, lubricantes y antioxidantes), que mejoran los ciclos de proceso y las propiedades del artículo rotomoldeado.**

De aquí que se vislumbra un amplio panorama para el estudio de otros polímeros, con características y propiedades distintas al polietileno, que representa otra alternativa en la innovación de artículos.

En lo que respecta a la difusión del proceso, hace falta darlo a conocer entre la comunidad de diseñadores ya que, para muchos profesionales de esta área, el rotomoldeo sigue siendo un proceso desconocido, se requiere difundir el diseño de moldes, para poder fabricar productos innovadores, esta es otra área de oportunidad que el moldeo rotacional ofrece, ya que el diseño del molde es la clave para el éxito de un artículo rotomoldeado.

Por otro lado los artículos obtenidos mediante otras técnicas de procesado, por ejemplo inyección, en la que el material está sometido a fuertes presiones que al final representa



problemas de fallas en las piezas, por la generación de esfuerzos congelados, el rotomoldeo representa enormes ventajas que disminuyen en gran medida estos problemas y mejoran en mucho las propiedades del producto. Las aplicaciones en donde el moldeo por inyección no puede competir son en la fabricación de artículos que requieran alta resistencia isotrópica. Hay varios sectores en donde se están desarrollando estas directrices del proceso, pero aún se desconoce la novedad de las formulaciones, así como la amplia gama de productos que podrían obtenerse, por lo tanto las expectativas que representa este proceso para el mercado en México son muy altas.

## V. CONCLUSIONES

La innovación tecnológica de los equipos, así como las técnicas en el rotomoldeo contribuyen a que día con día este proceso sobresalga de los otros procesos de transformación de polímeros termoplásticos. Las desventajas en el rotomoldeo (largos ciclos de proceso), así como las deficiencias en las propiedades de los materiales poliméricos y calidad de productos obtenidos mediante esta técnica, dieron origen al desarrollo de nuevas formulaciones.

La investigación para la mejora de variables en el proceso de rotomoldeo, requiere del análisis de productos, para que impartan o mejoren propiedades en los artículos o en los ciclos de proceso.

En la presente revisión bibliográfica se destaca el uso de polietilenos lineales de baja densidad LLDPE, obtenidos a partir catalizadores de metaloceno, los cuales han tenido mejoras en los ciclos de proceso, debido a la estrecha distribución de peso molecular, por un lado y por otro presentan ventajas muy interesantes cuando son utilizados en conjunto con otros aditivos como son: los agentes espumantes, nanocompuestos, antioxidantes, agentes de nucleación, agentes retardantes de flama, etc. La combinación de estas sustancias depende del artículo y de las propiedades que se requieran para su uso final.

Los estudios e investigaciones que hasta el momento se han realizado, muestran que las nuevas formulaciones en el proceso de rotomoldeo, se centran en tres puntos principales que están relacionados entre sí, los cuales son:

1. El mejoramiento del sistema de control de temperatura del proceso, que trae consigo ahorro de energía, reducción del ciclo de proceso y mayor productividad.
2. Mejoramiento de las propiedades de los materiales termoplásticos, lo cual es logrado mediante el estudio sistemático de los compuestos, de aquí se parte para la formulación de materiales con características específicas basados en la aplicación o uso final del producto.
3. Incorporación de materiales de tamaño nanométrico que no generen una influencia negativa sobre el flujo del material ó equipo y que aportan mejoras al proceso y producto.

En el primer caso la utilización de materiales o compuestos del orden nanométrico como los silicatos o grafito contribuyen a reducir el tiempo de ciclo de procesamiento en los polímeros porque incrementan la conductividad térmica, o aceleran las velocidades de enfriamiento como es el caso de los agentes de nucleación.

Para el segundo caso, la utilización de materiales poliméricos obtenidos a partir de catalizadores de metaloceno, que como se ha visto contribuyen en muchos aspectos en la mejora de proceso y por lo que respecta a aquellas formulaciones que sugieren algunos investigadores, a fin de reducir ciertos aspectos indeseables en el proceso, como en el caso de la formación de burbujas en el interior de las capas de los productos manufacturados, ó la aplicación correcta de cierta cantidad de producto para la mejora y ahorro de materia prima.

En el último caso el uso de nanocompuestos que sustituyen a aquellas materias de mayor tamaño, como en el caso de las fibras de vidrio las cuales dificultan el proceso (aglomeración de fibras) debido a sus características físicas y que al final se presentan superficies burdas que afectan la calidad del producto.

Como se puede observar, la disminución del tiempo de ciclo de proceso, el ahorro de energía, de costos de producción, el mejoramiento en las propiedades del material polimérico y contribución en la calidad del producto, son rasgos que sobresalen de la aplicación de la ciencia en formulaciones sobre materias poliméricas, para un proceso que apunta tener buenas expectativas.

La investigación en las formulaciones en el moldeo rotacional, se encuentra en pleno auge, así como la tecnología en los equipos, por consecuencia los productos esperados mediante esta técnica, sin duda innovaran la vida de las futuras generaciones.

## BIBLIOGRAFIA

- [01] Emilie Planes, Jannick Duchet, Abdherrahim Maazouz, Jean-François Gerard “Characterization of New Formulations for the Rotational Moulding Based on Ethylene-Propylene Copolymer/Graphite Nanocomposites”, Polymer Engineering and Science- (2008) 723-731.
- [02] María Clara Cramez, María Jovita Oliveira, Stoyko Fakirov “Rotationally Molded Polyethylene: Structural Characterization by X-Ray and Microhardness Measurements” Advances in Polymer Technology, Vol. 20, No. 2, 116–124 (2001) 116-124.
- [03] Darren Martin, Peter Halley, Rowan Truss, Michael Murphy, Oliver Jackson, Oh-Yun Kwon “Polyethylene-layered silicate nanocomposites for rotational moulding”, Society of Chemical Industry Polym Int 52: (2003) 1774-1779.
- [04] Edwin Moncada A. “Nanotecnología y Nanocompositos” Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. Pp 5-12
- [05] M.C. Cramez, M.J. Oliveira, R.J. Crawford “Effect of nucleating agents and cooling rate on the microstructure and properties of a rotational moulding grade of polypropylene”. Journal of Material Science 36 (2001) 2151-2161.
- [06] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, Advanced Polymeric Materials Engineering, (2003) 1539-1641.
- [07] “Ideas para hacer más rentable el rotomoldeo”. Revista Tecnología del Plástico, Junio 2010.
- [08] Enciclopedia del plástico, Capítulo 4, IMPI pp 194- 211.

- [09] John Miguel García Huérfano “Rotomoldeo: Economía y versatilidad”, Revista Tecnología del Plástico, Julio 2003.
- [10] Jordan I. Rotheiser-Rotheiser “Diseño para rotomoldeo” Revista Tecnología del Plástico, Octubre 2003.
- [11] Knights, Mikell, “Una mirada a la tecnología del mañana en rotomoldeo”, Revista Tecnología del Plástico, Abril de 1997.
- [12] M. J. Oliveira and M. C. Cramez “rotational molding of polyolefins: processing, morphology, and properties”.Journal of Macromolecular Science, Part B, Feb 2001, 2457,471.
- [13] Emad Abdalla and Remon Pop-Iliev, “Procesamiento de espumas de piel integral de PP utilizando moldeo rotacional con espumado directo asistido por extrusión” Revista Tecnología del plástico, Junio 2010.
- [14] Alfredo K. M. Morita, “Polietileno modificado con plasma para adhesión mejorada en piezas rotomoldeadas” ICO Polymers North America, China, TX\*, Tecnología del plástico, Abril 2010.
- [15] Knights, Mikell, “Tecnologías de punta en metodologías de producción en rotomoldeo”, Revista Tecnología del Plástico, Marzo de 1998
- [16] Sridhar K. Siddhamalli *and* Victor W. Lee, “The Influence of Rotational Molding Cycle on the Morphology and Physical Properties of FR-LLDPE” Journal of vinyl, Additive Technology, December 1998, Vol. 4, No. 4, 222-228.
- [17] Alexandra Fabre, ENSIACET Toulouse (Francia), y Pornthip Tangchareetskul “Estudio sobre mezclas de HDPE y LLDPE para aplicaciones en rotomoldeo” SCG Plastics Co. Ltd. (Tailandia), Tecnología del Plástico, Febrero 2010.

- [18] Kerpont Plastique, France, "Polyethylene New generation metallocene polyethylene for rotational moulding", Courtesy [www.fun-f.com](http://www.fun-f.com) – Rotomoulded, 2006.
- [19] E. Soos Takacs, S. M.Tanu Halim y J.Vlachopoulos "Rotomoldeo de PP de metalloceno de baja viscosidad". Departamento de Ingeniería Química, McMaster University, Canadá, Tecnología del Plástico Marzo 2010.
- [20] Ernesto Ureta Barrón "Estabilizadores Térmicos y otros Aditivos para PVC" Limusa, CIQA, primera edición (1989) 61-63.
- [21] Jiong Yu y Eric Wallis, "Desarrollos recientes en aditivos para rotomoldeo" Ciba Plastic Additives, Revista Tecnología del Plástico, Enero 2010.
- [22] Carlos García, Nick Henwood, "Colores y efectos especiales en rotomoldeo" Revista Tecnología del Plástico, Abril 2007.
- [23] Mario Grágeda, Susana Montesinos, "Aplicaciones de la microscopia electrónica de barrido"
- [24] E. Archer, E. Harkin-Jones, and P. Kearns "Processing Characteristics and Mechanical Properties of Metallocene Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene Foams for *Rotational Molding*."Polymer Engineering and Science- (2004) , vol. 44, no. 4
- [25] Bharat Indu Chaudhary, Elizabeth Takas, John Vlachopoulos "Processing Enhancers for Rotational Molding of Polyethylene"Polymer Engineering and Science, October 2001, vol. 41, no. 10, 1731-1742
- [26] E.Archer, E. Harkin-Jones, M. P. Kearns, A.-M. Fatnes "The Rotational Molding Characteristics of Metallocene Polyethylene Skin/Foam Structures" Journal of Cellular Plastics, volume 43 — November 2007, 491-504.

- [27] E. Archer, E. Harkin-Jones, M. P. Kearns "Investigation of the Processing Characteristics and Mechanical Properties of Metallocene catalysed Polyethylene Foams for Rotational Moulding" *Journal of Cellular Plastics*, volume 39 — November 2003, 487-497.
- [28] Oleg Kulikov, Klaus Hornung, Manfred Wagner "Control of Nano-Scale Structuring and Reinforcement in Rotational Molding of Polyethylene" Technical University Berlin, Fasanenstrasse 90, 10623 Berlin, Germany
- [29] M.Kontopoulou, J. Vlachopoulos "Bubble Dissolution in Molten Polymers and its Role in Rotational Molding". *Polymer Engineering and Science*- (1999) Vol 39 1189-1198