

polietilene polyethylene

Eraclene® HDPE



versalis



Eraclene® di versalis versalis Eraclene®

versalis gestisce la produzione e la commercializzazione di prodotti petrolchimici (polietilene, elastomeri, stirenici e chimica di base) potendo contare su una gamma di tecnologie proprietarie, impianti all'avanguardia, una rete distributiva capillare ed efficiente.

versalis fornisce un portafoglio di marchi affermati e un servizio al cliente altamente personalizzato. A questo punto di forza aggiunge valore il costante impegno nei confronti della qualità e di uno sviluppo sostenibile per l'ambiente e la comunità.

descrizione del prodotto

versalis con il nome **Eraclene®** produce e commercializza polietilene a alta densità lineare (HDPE).

Questo polimero è prodotto esclusivamente mediante processi catalitici.

versalis produce HDPE mediante tecnologia Fase Gas.

Eraclene® rappresenta una famiglia di resine HDPE in cui è possibile trovare polimeri di basso e alto peso molecolare con densità da 0,945 a 0,960 g/cm³.

Le formule di additivazione, ottimizzate al fine di migliorare il comportamento nella trasformazione e nella applicazione, sono studiate nel rispetto delle normative di atossicità prescritte dalla legislazione italiana e dalle principali legislazioni straniere relative ai prodotti destinati a venire in contatto con gli alimenti.

versalis manufactures and sells different petrochemical products (polyethylene, elastomers, styrenics polymers and chemicals).

The company activities are based on proprietary technologies, competitive processes, spread and efficient commercial network.

versalis supplies high quality products, successful brands and greatly customized service to the market. Constant commitment concerning quality and sustainable development, complete the **versalis'** picture.

product description

versalis produces and supplies under the trademark **Eraclene®** high density polyethylene (HDPE).

This polymer is made by catalyzed processes adding a comonomer into the main ethylene polymer chain.

versalis uses only gas phase manufacturing process.

Products are used in a broad range of different applications.

Eraclene® is produced with a wide range of molecular weights, molecular weight distributions and crystallinity to tackle the requirements of the most sophisticated and specialized applications. Several additivation formulas, optimized to improve behavior during manufacturing and application, are developed following Italian and main foreign legislations concerning products suggested for food contact.



produzione

HDPE si ottiene dalla polimerizzazione dell'etilene in presenza di un catalizzatore e di un comonomero che permette di variare leggermente la densità del polimero. L'omopolimerizzazione catalizzata dell'etilene in assenza di comonomero produce catene lineari con densità $> 0,960 \text{ g/cm}^3$.

Per abbassare la densità dell'HDPE, si introduce in polimerizzazione una piccola quantità di alfa-olefina (butene o esene) che disturba la cristallizzazione delle macromolecole e permette di ottenere densità $< 0,960 \text{ g/cm}^3$. La quantità di comonomero aggiunta durante la polimerizzazione di HDPE è piccola, sensibilmente minore di quella usata per produrre LLDPE.

versalis produce HDPE con tecnologia Fase Gas, in cui la polimerizzazione avviene disperdendo il catalizzatore in un flusso di etilene.

Il polimero cresce attorno al catalizzatore e rimane in sospensione nel flusso di etilene (letto fluido formato da particelle micrometriche di polietilene). La polvere viene separata dal gas e, successivamente, additivata e granulata.

fornitura e stoccaggio

Eraclene® è fornito sotto forma di granuli neutri.

I diversi tipi hanno densità che varia da $0,940$ a $0,960 \text{ g/cm}^3$. Il grado di fluidità (MFR) varia da $0,1$ a 27 g/10' e la densità apparente varia da $0,550$ fino a $0,580 \text{ g/cm}^3$. Qualora stoccato all'aperto, senza protezione, il materiale risente gli effetti della luce, del calore e dell'umidità.

caratteristiche fisiche

I dati riportati nelle tabelle e nei grafici che saranno mostrati in questo lavoro sono rappresentativi dei valori medi determinati su campioni ottenuti con criteri standard.

In funzione del metodo di preparazione del campione i singoli valori possono differire dai valori medi.

Le proprietà di HDPE sono determinate principalmente dalla densità e dal grado di fluidità.

production

HDPE is made by means of ethylene polymerization promoted by a catalyst with a comonomer to achieve expected density of polymer. The polymerization of ethylene without comonomer produces a very high density HDPE homopolymer ($> 0.960 \text{ g/cm}^3$).

To decrease homopolymer density, a comonomer (butene or hexene) is added during the reaction; the inserted comonomer creates short chain branching that disrupt crystallization, resulting in density lower than 0.960 g/cm^3 .

Comonomer quantity added during HDPE polymerization is small, very low in comparison with that used in LLDPE manufacture.

versalis produces HDPE with gas phase process, technology widely used to manufacture this polymer.

With this process ethylene and comonomer are added in the reactor as gases.

Polymer is recovered as powder and then pelletized.

supply and storage

Eraclene® is supplied as neutral granules.

Different types have density between 0.940 and 0.960 g/cm^3 . Melt Flow Ratio (MFR) ranging from 0.1 up to 27 g/10' and bulk density of the granules between 0.550 and 0.580 g/cm^3 .

When stored outdoors, material should be protected from direct sunlight, heat and moisture.

physical properties

The data listed in this paper are average values determined on standard test specimens prepared with different kinds of technologies (film, compression moulded sheet, etc.).

Individual measurements may deviate from these average values, depending on the conditions under which the test specimens are prepared.

The properties of HDPE are largely determined by density and melt flow ratio.

densità

La densità rappresenta la quantità di massa polimerica nell'unità di volume.

Nei polimeri semicristallini, come il polietilene, la densità è funzione della cristallinità che, a sua volta, è proporzionale alla quantità di catene che possono cristallizzare. L'introduzione del comonomero nelle catene ne impedisce la completa cristallizzazione e conseguentemente abbassa la densità del polimero. La presenza delle strutture cristalline si riflette in molte proprietà del polimero, come ad esempio quelle ottiche, il punto di fusione e di rammollimento, il modulo e il carico a snervamento.

density

Density represents the quantity of mass contained in volume unit.

Polymer chains are usually disordered, but the lower is the content of branches the greater is the possibility that the macromolecules can pack in a small space. As a result, density of the polymer will be higher. These more compact and more ordered structures, influence many polymer properties such as melting point and Vicat softening point, rigidity and tensile strength at yield.



Nella figure 1, 2, 3 e 4 sono rappresentati gli andamenti del punto di rammollimento Vicat, della durezza, del modulo a flessione, del carico di snervamento in funzione della densità di **Eraclene®**.

In figures 1, 2, 3 and 4 are shown behavior of Vicat softening point, hardness, flexural modulus, tensile strength at yield versus density of **Eraclene®**.

fig. 1

punto di rammollimento Vicat vs densità
Vicat softening point vs density

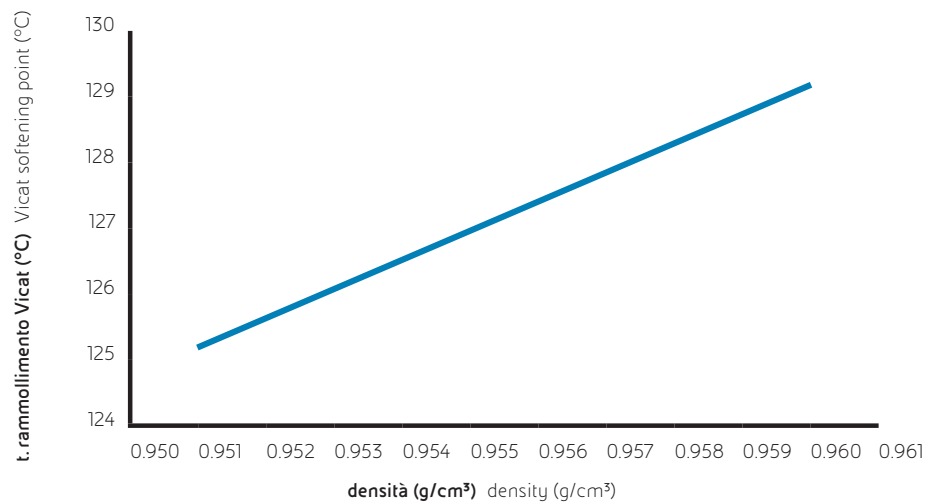


fig. 2

durezza Shore D vs densità
Shore D hardness vs density

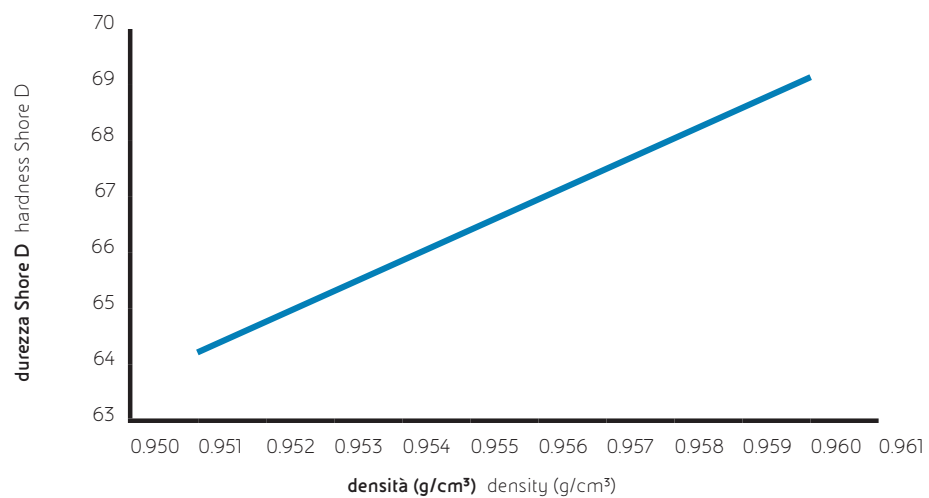


fig. 3

modulo a flessione vs densità
flexural modulus vs density

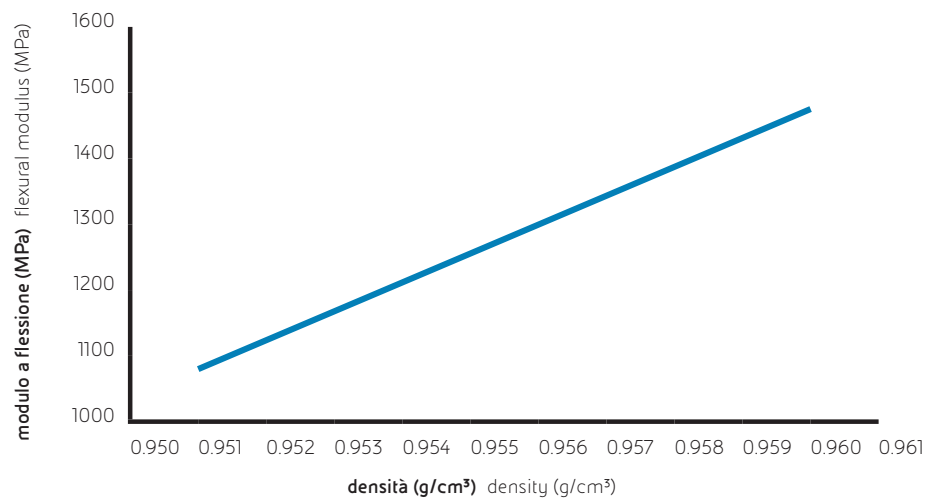
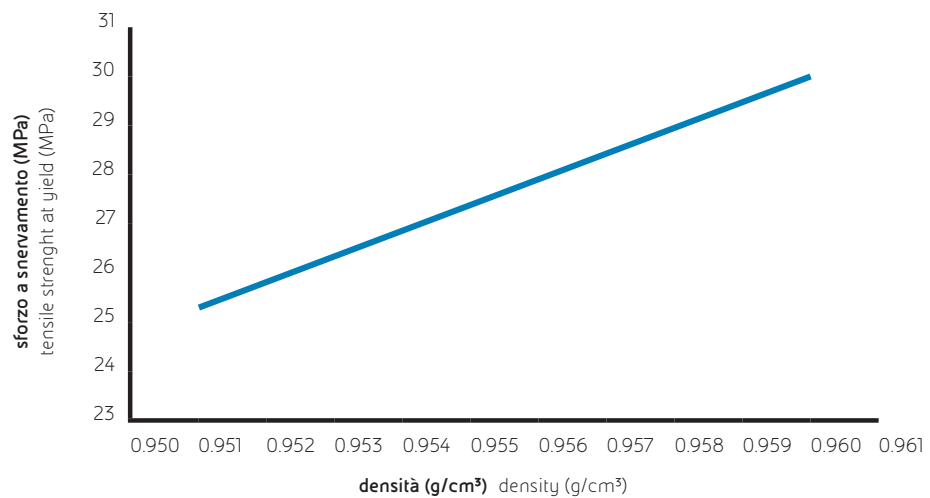


fig. 4

sforzo a snervamento vs densità
tensile strenght at yield vs density



Una delle caratteristiche peculiari del polietilene ad alta densità è la bassa permeabilità ai gas, ai vapori e in genere a tutte le sostanze gassose. Tale proprietà deriva dalla cristallinità elevata. Alcuni dati di permeabilità sono riportati in tab. 1 e in fig. 5.

An important property of high density polyethylene is the low permeability to gases and vapours. This property is the result of high cristallinity degree. Some permeability data are included in tab. 1 and in fig. 5.

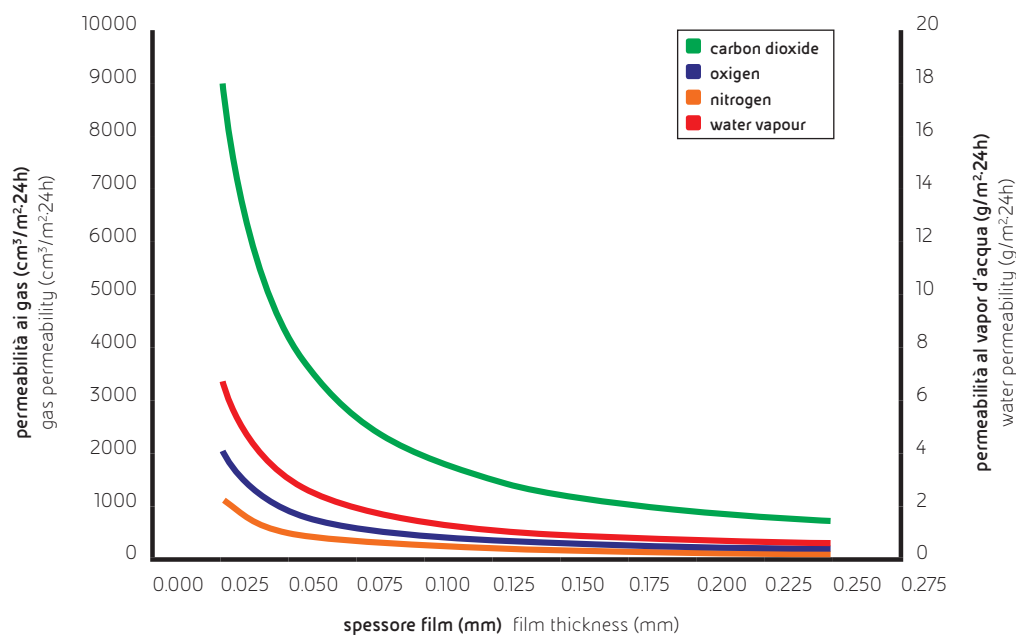
tab. 1

permeabilità ai gas ed al vapore acqueo per un film di 100 µm
permeability to gas and water vapour for 100 µm film

tipo di gas type of gas	unità unit	valori di permeabilità permeability values
azoto nitrogen	cm ³ /m ² ·24h	185
ossigeno oxigen	cm ³ /m ² ·24h	370
anidride carbonica carbon dioxide	cm ³ /m ² ·24h	2000
vapor d'acqua water vapour	g/m ² ·24h	1.2

fig. 5

permeabilità per HDPE ai gas ed al vapore acqueo vs spessore
HDPE permeability to gas and water vapour vs thickness



MFR (Melt Flow Rate)

Il Melt Flow Rate rappresenta la quantità in grammi di polimero fuso che, alla temperatura di 190 °C, fluisce attraverso un orificio calibrato (capillare), nel tempo di 10 minuti, sotto l'azione di un carico standard (condizioni indicate secondo la norma ISO 1133). È chiaro come un aumento del peso molecolare comporti un aumento di viscosità del polimero e quindi una diminuzione di MFR. Il MFR è quindi una caratteristica collegata con il peso molecolare. Per i tipi **Eraclene®** l'intervallo di MFR con peso di 2,16 kg a 190 °C è fra 0,06 e 27 g/10' con un peso molecolare medio fra 80.000-300.000 g/mol. Nel caso dei prodotti da estrusione ad elevato peso molecolare, utilizziamo anche il peso di 21.6 kg che permette una misura più efficace di MFR altrimenti valore poco significativo (< 0,2 g/10').

Un aumento del peso molecolare comporta un aumento della viscosità del polimero e quindi una diminuzione del MFR. A parità di altre caratteristiche strutturali, un aumento del MFR migliora la lavorabilità, a discapito ad esempio della diminuzione della resistenza all'urto. Nella fig. 6 riportiamo, ad esempio, la resistenza all'urto (Falling Weight) in funzione di MFR.

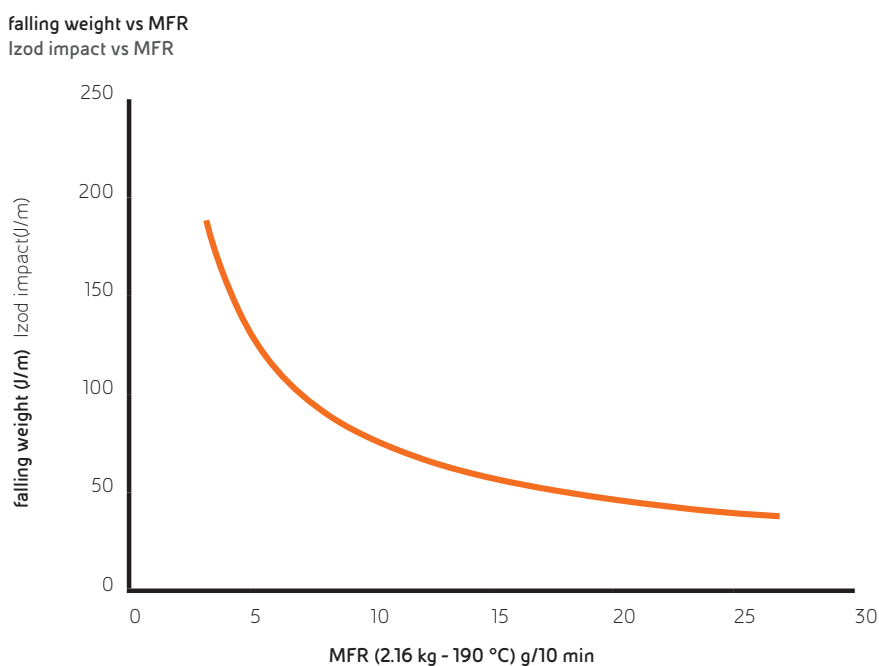
MFR (Melt Flow Rate)

Melt Flow Rate is a measurement of melt viscosity and represents the quantity of polymer in grams extruded by a standard size capillar under a standard load. Temperature and operative conditions are stated in ISO 1133 standard.

Eraclene® has a range of MFR with 2.16 kg load and 190 °C between 0.06 and 27 g/10'; average molecular weight is between 80,000- 300,000 g/mol. MFR of extrusion products with high molecular weight is measured with 21.6 kg load. In this way, more representative values are obtained, because results with 2.16 kg load are very small and often difficult to evaluate (< 0.2 g/10').

MFR is directly related to molecular weight. A molecular weight increase leads to higher polymer viscosity and a MFR decrease. Starting with same structural feature, MFR increase improves the processability but other properties decrease like impact resistance. In fig. 6 is shown (Falling Weight) versus MFR.

fig. 6



distribuzione dei pesi molecolari

Il grado di polidispersità molecolare (rapporto tra peso molecolare medio ponderale e peso molecolare medio numerico) è un parametro fondamentale può variare da grado a grado e viene scelto in funzione dell'applicazione. Le resine impiegate per lo stampaggio a iniezione devono avere un grado di polidispersità basso (< 3,5) per migliorare la stabilità dimensionale del manufatto e la resistenza all'urto. Un alto grado di polidispersità (> 3,5) viene richiesto per le resine impiegate per estrusione/soffiaggio al fine di migliorare la lavorabilità del prodotto.

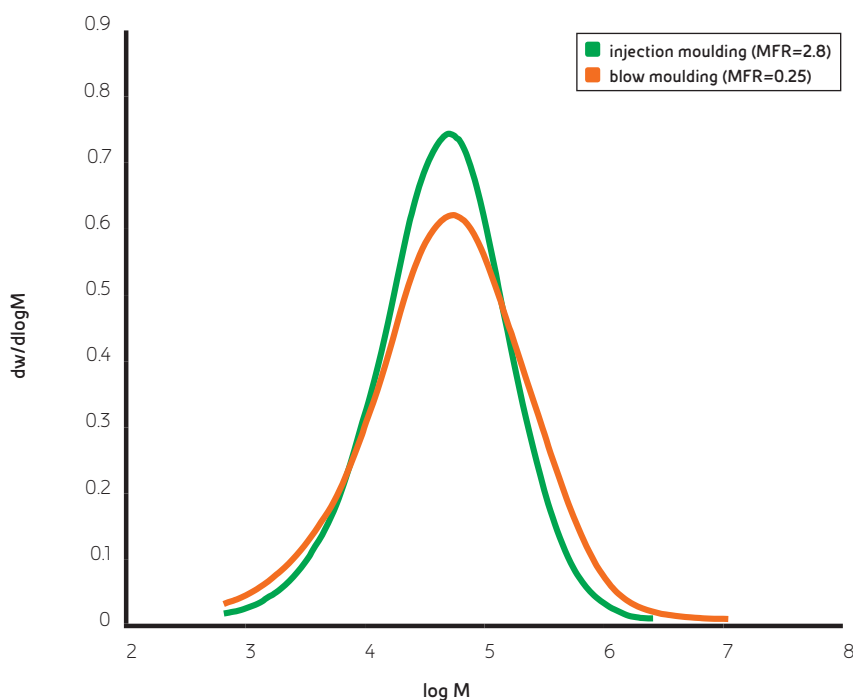
molecular weight distribution

Molecular polydispersity, well known as molecular weight distribution, may change for different grades depending on a final application.

In injection moulding are preferred products with narrow molecular weight distribution, to improve dimension consistency and impact resistance. Broad distribution (> 3.5) is requested for types suggested in extrusion/ blow moulding to achieve improved viscoelastic behavior and processability.

fig. 7

curve dei pesi molecolari, Eraclene® per iniezione e soffiaggio
curves of the molecular weight distribution, Eraclene® for injection and blow moulding



proprietà reologiche

I polimeri sono liquidi non newtoniani, pertanto la loro viscosità diminuisce all'aumentare della sollecitazione a cui sono sottoposti. Tale comportamento deve essere sempre tenuto in considerazione nella progettazione delle macchine per la lavorazione del prodotto. Le curve ottenute con il reometro capillare alla temperatura di 210 °C per differenti gradi di **Eraclene**[®] mostrano la netta diminuzione della viscosità di questi prodotti sottoposti a sforzi di taglio crescente e anticipano il loro comportamento nello stampaggio ad iniezione o nell'estrusione (fig. 8).

rheological properties

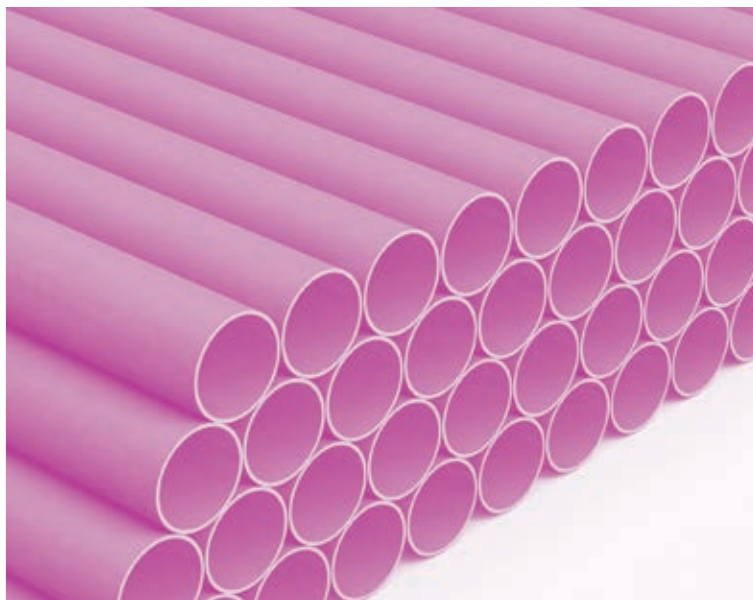
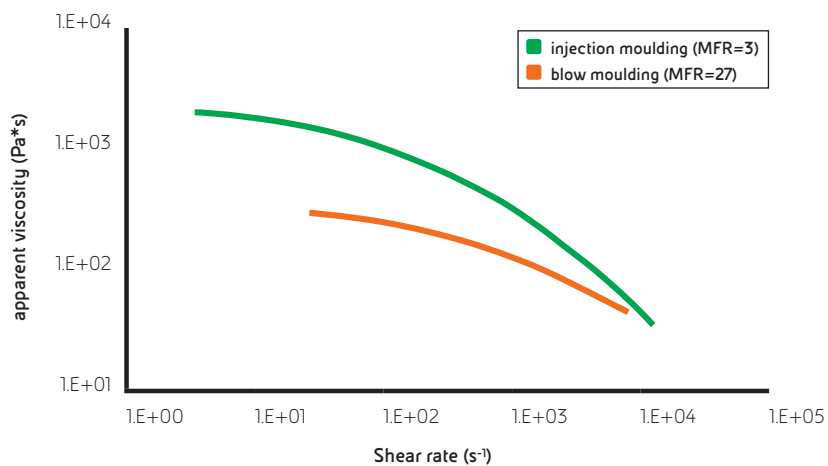
Plastic melts are non newtonian liquids which exhibit a sharp decline in viscosity with increasing shear stress.

This has to be taken into account in designing processing machines for plastics. The following curves are obtained using capillary viscometer at 210 °C for different **Eraclene**[®] grades.

This graph shows the variation of the viscosity under rising shear rate which is the way to predict the behaviour of those grades during injection or extrusion processing (fig. 8).

fig. 8

curve reologiche, Eraclene[®] per iniezione e per estrusione alla temperatura di 210 °C
rheological curves, Eraclene[®] for injection and for extrusion at 210 °C



proprietà termiche ed elettriche

La struttura del polietilene ad alta densità è tale da consentire una mobilità di catena anche a temperature relativamente basse (inferiore a -60 °C). La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è infatti inferiore a -100 °C. Tale peculiarità garantisce il mantenimento delle proprietà fisico meccaniche anche alle basse temperature di esercizio. Analogamente le proprietà elettriche dipendono dalla struttura paraffinica del prodotto. Valori indicativi sono riportati nella tab. 2.

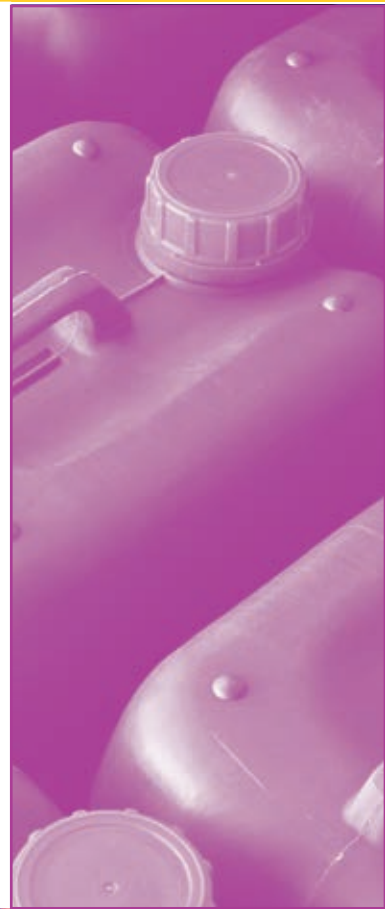
thermal and electrical properties

High density polyethylene structure enables a proper mobility of the polymer chain even at low temperatures. (lower than -60 °C). The glass transition temperature (T_g) is lower than -100 °C. This characteristic enables to maintain acceptable mechanical and physical properties at very low service temperature. Similarly, the electrical properties depends on the paraffinic structure of the polymer. Some interesting values are reported in tab. 2.

tab. 2

caratteristiche termiche ed elettriche dell'Eraclene® thermal and electrical properties for Eraclene® grades

	unità unit	valori values
caratteristiche termiche thermal properties		
conducibilità termica thermal conductivity	kcal-cm/cm ² ·s·°C	10-13x10 ⁻⁷
calore specifico specific heat	cal/g°C	0.55
coefficiente di dilatazione lineare coefficient of thermal expansion	1/°K	1.5x10 ⁻⁴
punto di fusione melting point	°C	129-138
caratteristiche elettriche electrical properties		
fattore di perdita a 18 Hz loss factor at 18 Hz	-	3.5x10 ⁻⁴
costante dielettrica a 18 Hz dielectric constant	-	2.2
rigidità dielettrica dielectric rigidity	kv/mm	> 37
resistività di volume volume resistivity	Ω·cm	> 10 ¹⁶
resistività di superficie surface resistivity	Ω	> 10 ¹⁴



resistenza chimica

Il polietilene, come la maggior parte dei polimeri semicristallini, manifesta fenomeni di prematura rottura a fatica indotti dalla presenza di un agente chimico aggressivo. Tale comportamento è chiamato Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR) ed è causato dalla presenza di sostanze aggressive come saponi, detersivi e solventi che indeboliscono la coesione polimerica. ESCR viene studiato e valutato mediante test di invecchiamento in cui un provino di polietilene viene sottoposto ad uno stress meccanico costante nel tempo in presenza di un tensioattivo.

I test comunemente impiegati per lo studio ESCR sono:

- Bell test - ASTM 1693/B: provino sottoposto a deformazione costante;
- Lander test - ASTM D 2552-69: provino sottoposto a stress costante;
- Test su flacone sottoposto a pressione interna costante specifico per il soffiaggio

Aumentando il peso molecolare e la polidispersità del polimero, e diminuendo la densità, il valore di ESCR aumenta.

chemical resistance

Polyethylene failure due to mechanical and chemical stress caused by a chemical substance is defined as Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR).

Higher are the molecular weight and the amorphous phase content (low density), higher is the resistance of the polymer.

According to this, in case of a high content of oligomer, the ESCR value can decrease.

To determine the effect of the stresses caused by the processing and the aging of the polymer, in laboratory, are used:

- specimen under constant strain (Bell test - ASTM 1693/B);
- specimen under constant stress (Lander test - ASTM D 2552-69);
- constant internal pressure test for blown moulding bottles

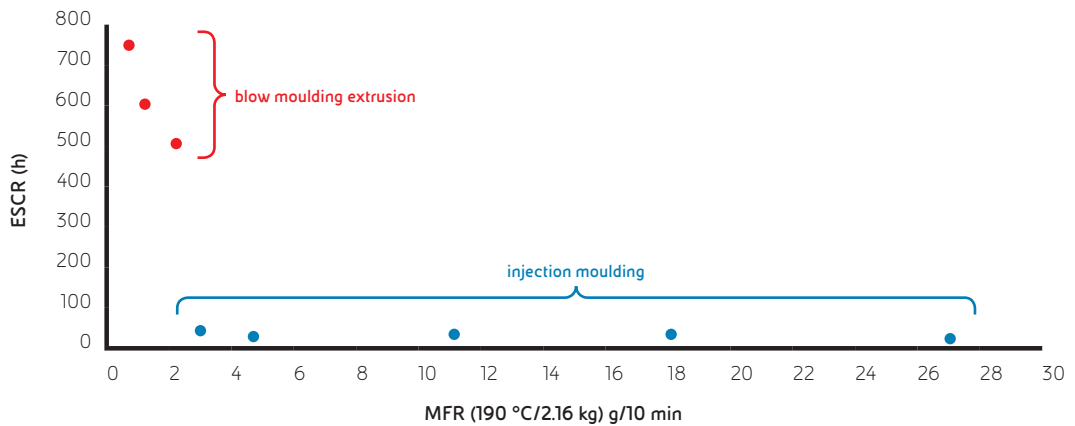
ESCR parameter increases by increasing molecular weight and polydispersity index; on the other hand ESCR decreases by increasing polymer density.

Come liquido tensioattivo viene utilizzato un detergente non ionico, l'Igepal CO-630, e la temperatura di prova è di 50 °C. Nella fig. 8 è riportata la variazione della resistenza all'ESCR (secondo metodo Bell Test) per i gradi da stampaggio iniezione e per soffiaggio. Ad elevati valori di Melt Flow Rate e densità elevata (come per resine per applicazione injection molding) la resistenza è minima; per i prodotti da estrusione (blow moulding) con pesi molecolari più elevati i valori di resistenza ESCR aumentano in modo sensibile.

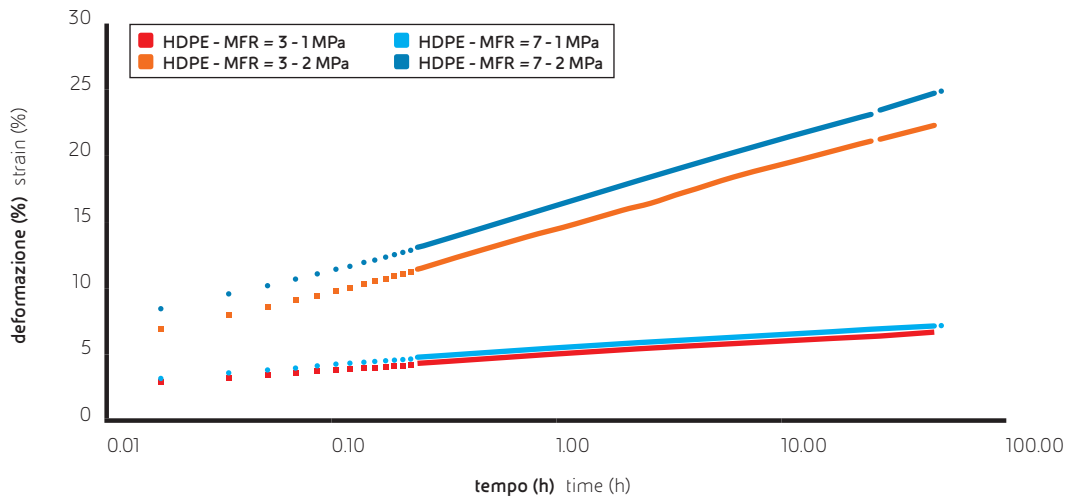
As chemical agent is used a non-ionic detergent, Igepal CO-630. The test temperature is 50 °C. In the following fig. 8 is reported the variation of the ESCR value for injection moulding and blow moulding grades. At high MFR values and for polymer with high density (HDPE), the resistance is relatively low; on the contrary, for extrusion grades such as the one for blow moulding, the MFR is much lower and the resistance goes up.

fig. 8

ESCR (h) vs MFR
ESCR (h) vs MFR



prove di creep per due gradi HDPE da stampaggio a iniezione in diverse condizioni
creep test for two different injection moulding HDPE grades under different conditions



Grazie alla sua struttura paraffinica, **Eraclene®** ha un'eccellente resistenza a moltissime sostanze chimiche. Tuttavia la temperatura, la concentrazione e il tempo di contatto sono parametri importanti di cui si deve tener conto per stabilirne l'idoneità. Il dettaglio dei risultati delle prove di resistenza ad agenti chimici e/o aggressivi è rimandato a documentazione tecnica di dettaglio che può essere richiesta alla nostra assistenza tecnica.

proprietà di creep

Il creep è una misura di stabilità dimensionale dei polimeri nel tempo. Il fenomeno è conseguente a uno scorrimento a freddo intermolecolare (cold flow) che si verifica come deformazione e rottura del manufatto sottoposto per lunghi periodi di tempo a uno stress costante in pressione, flessione o trazione. Tale comportamento è particolarmente importante per l'impilaggio di cassette portabottiglie, flaconi stoccati nei magazzini e soprattutto tubi per trasporto di fluidi. A seconda dell'applicazione, i parametri molecolari (peso molecolare, distribuzione dei pesi molecolari e grado di cristallinità) vanno ottimizzati per consentire l'adeguamento alle esigenze dell'applicazione.

Thanks to its paraffinic structure, **Eraclene®** has an excellent resistance to many chemical agents. Nevertheless, it must be clarified that environmental temperature, concentration of the substance and type of contact with it, are important parameters that can affect the chemical resistance. The scope of this paper is just to give the guideline for a proper usage of high density polyethylene. The results of specific test for the resistance to chemicals of these grades have been listed in another technical and more detailed document. In case of interest, please refer to our technical service.

creep properties

Creep test is one of the possible ways to measure the dimensional stability of the polymers in the time. In other words, it is the cold flow phenomena (cold intermolecular sliding) that comes as a warp and fracture of the moulded items due to long period of stress under pressure, flexion or traction. This is a very important phenomenon particularly for crates and bottles stacked in warehouses and for pipe transporting fluid as well. The polymer parameters (molecular weight, crystallinity and molecular weight distribution) must be tuned according to the application needs in order to obtain the perfect compromise between properties and processability and/or productivity.



resistenza agli agenti atmosferici

HDPE viene danneggiato dalla radiazione ultravioletta della luce solare ed in generale dall'azione degli agenti atmosferici.

La fotodegradazione di un manufatto si manifesta col decadimento delle caratteristiche fisiche quali la tenacità, l'allungamento a rottura e la variazione del colore.

Per esposizione i gradi HDPE devono quindi sempre essere formulati con aggiunta stabilizzanti U.V. che aumentano la resistenza alla radiazione ultravioletta. La miglior protezione alla luce viene ottenuta per aggiunta di nerofumo.

comportamento all'azione della fiamma

Se esposto alla fiamma **Eraclene**® s'incendia e continua a bruciare con fiamma poco luminosa anche se allontanato dalla fonte di calore.

idoneità al contatto con alimenti

Gli **Eraclene**® nella confezione sigillata e nella forma originale, usati secondo tecniche e condizioni di trasformazioni corrette, consentono di ottenere articoli finiti conformi alle leggi ed alle normative che regolano la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con alimenti o con sostanze d'uso personale. Per informazioni dettagliate sulle condizioni di uso e per l'ottenimento di dichiarazioni di conformità, vi invitiamo a contattare la nostra Assistenza Tecnica.

weathering resistance

On prolonged outdoors storage HDPE is damaged by weathering agents, especially by the combined effects of the ultraviolet portion of sunlight and atmospheric oxygen.

The result is a decline in various properties such as toughness and elongation at break, often accompanied by discoloration.

Addition of special U.V. stabilizers is recommended to increase the weathering resistance.

In the case of polyethylene, the best protection against light is obtained by the incorporation of special grades of carbon black.

flammability

HDPE ignites in contact with flame, continues to burn with a faintly luminous flame even when the ignition source is removed and melt with burning drops.

assessment under food legislation

The grades supplied under the name **Eraclene**®, stored in closed original packaging, used according to the most proper conditions and technologies, allowed to obtain finished items in respect of the official regulations for food contact.

More information about the processing conditions and certification of **Eraclene**® grades, please contact our competent Technical Service.



esempi di applicazione

Principali campi d'applicazione sono lo stampaggio a iniezione, il soffiaggio, l'estrusione di film in bolla e l'estrusione di profili.

manufatti stampati ad iniezione

Contenitori per rifiuti, casse per l'agricoltura, cassette, secchi, tappi, casalinghi, giocattoli, coperchi, casalinghi, articoli medicali.

soffiaggio

Bottiglie, taniche, fusti, articoli tecnici, giocattoli.

film

Film per imballo igienico, film coestruso, sacchetti, film per imballaggio.

estrusione

Tubi, tubicini per applicazioni alimentare, tubi per irrigazione, lastre, tubi corrugati e drip irrigation.

examples of applications

The main applications are blown film, coating, injection moulding, foams and extruded profiles.

injection mouldings

Dustbins, waste containers, industrial containers, agricultural boxes, boxes, caps, housewares, toys, lids, pails, medical devices.

blow molding

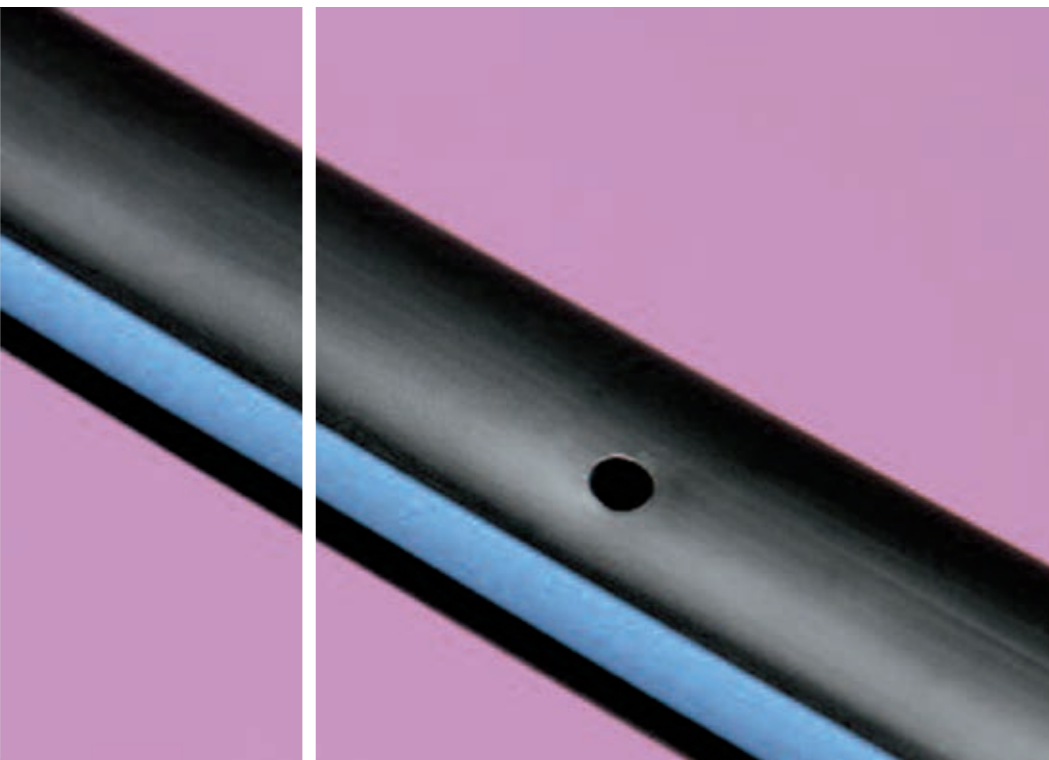
Bottles, jerry cans, shipping containers, drums, technical parts, toys.

films

Carrier bags, shoppers, diapers and laminating film.

extrusion

Pipes, small pipes for food applications, agricultural pipes, sheets, corrugated pipes and drip irrigation.



Eraclene® portfolio

type	MFR (2.16 kg)	MFR (5 kg)	MFR (21.6 kg)	Density	Antioxidants (ppm)
BB 82	0.04	0.15	5	954	2000
BB 76	0.1	0.4	10	952	2000
BC 82	0.25	0.9	23	953	1200
BC 82 L	0.25	0.9	23	951	1200
DB 506	0.25	0.9	21.5	939	2400
FA 506	0.15	0.6	15	939	2400
FB 506	0.20	0.8	20	939	2400
FC 82	0.30	1.2	23	953	2400
ML 70 U	2.8	8		951	500
MM 70 U	4.5	12		953	500
MM 80 U	5.5	14		956	500
MP 90 U	8	21		960	500
MP 90 C	8	21		960	500
MQ 70 U	11			952	250
MR 80 U	18			954	250
MS 80 U	27			955	250
PF 92	0.7	2.6	45	960	1400
SB 60	0.10	0.4	10	948	2100





versalis

versalis spa

piazza Boldrini,1

20097 San Donato Milanese (MI) - Italy

ph. 0039 02 520.1

info.polyethylene@versalis.eni.com

versalis.eni.com

technical service:

piazza Boldrini,1

20097 San Donato Milanese (MI) - Italy

ph. 0039 02 520.32087 - fax 0039 02 520.52052

via Taliercio,14 - 46100 Mantova - Italy

ph. 0039 0376 305667 - fax 0039 02 520.52043

4531 Route des Dunes - CS 20060 Mardyck -

59279 Dunkerque - France

ph. 0033 3 2823.5515 - fax 0033 3 2823.5520

