# Vldpe da catalisi Ziegler-Natta

Alcune applicazioni del Z/N-Vldpe

di Antonio Amico e Gualtiero Princiotta

La famiglia dei Z/N-Vldpe è da considerare, per vari aspetti, anomala all'interno delle altre famiglie dei polietileni. Poliedrica, versatile, efficace, riesce a trasformarsi in modo tale da competere con polimeri assolutamente diversificati come Eva, Pvc ed elastomeri, pur rimanendo allo stesso tempo ancorata alle applicazioni tipiche del polietilene, quali l'imballo flessibile. La capacità di adattarsi, sia in blend sia in coestrusione alle più differenti esigenze applicative, rendono il Vldpe un potente strumento di modifica delle proprietà peculiari dei materiali, probabilmente ancor oggi non sfruttato a pieno.

Il polietilene è il polimero che si incontra di più nella vita quotidiana perché possiede parecchie proprietà che ne favoriscono l'impiego nei settori più svariati: bassa densità (inferiore a quella dell'acqua), buona resistenza all'attacco chimico, buone caratteristiche organolettiche, elevata trasparenza, facilità di lavorazione, ottima saldabilità, lunga durata, idoneo per uso alimentare, elevata resistenza ai carichi, riciclabile e rigenerabile con processo termico. Il polietilene Low density polyethylene (Ldpe) fu scoperto nel 1933 dalla Ici, durante un lavoro sull'effetto delle alte pressioni nelle reazioni chimiche. Nei primi anni Cinquanta fu sviluppato il processo Phillips che, utilizzando ossidi di cromo supportati su silice, era in grado di polimerizzare l'etilene a bassa pressione (3-4 atm) ed a bassa temperatura (70-100 °C). I polietileni così ottenuti erano caratterizzati da un basso grado di ramificazione e quindi da un'elevata densità (0,960-0,970 g/cm$^3$): furono pertanto chiamati "High density polyethylene" (Hdpe), in confronto all'Ldpe (0,920-0,930 g/cm$^3$). Qualche anno dopo Ziegler in Germania e Natta in Italia, scoprivano che si poteva ottenere un polietilene a densità 0,945-0,960 g/cm$^3$, a pressione atmosferica e temperature (50-100 °C), utilizzando alluminio alchili insieme ad alogenuri di titanio. Tali catalizzatori, molto versatili, permisero inoltre di copolimerizzare l'etilene con α-olefine consentendo così, tramite l'introduzione di catene laterali corte, di abbassare la densità (fino a 0,880 g/cm$^3$).

**Tabella 1 - Famiglie del polietilene**

| | *Sigla* | *Densità (g/cm$^3$)* |
|---|---|---|
| Low density polyethylene | Ldpe | 0,910-0,940 |
| High density polyethylene | Hdpe | >0,941 |
| Medium density polyethylene | Mdpe | 0,926-0,940 |
| Linear low density polyethylene | Lldpe | 0,915-0,925 |
| Very low density polyethylene | Vldpe | 0,915-0,880 |

Sono state così identificate altre tipologie di polietilene a densità più bassa: Medium density polyethylene (Mdpe), Linear low density polyethylene (Lldpe), e Very low density polyethylene (Vldpe), fra le quali la famiglia del Vldpe è quella apparsa più recentemente sul mercato (Tabella 1). Verso la fine degli anni Settanta, Kaminsky e Sinn, in Germania, scoprirono una nuova famiglia di catalizzatori (metalloceni) costituiti da due componenti zirconocene ed un composto organo-metallico, che consente di distribuire più uniformemente il comonomero (α-olefine) sulle catene polimeriche.

### Processo PE Dunkerque

Il processo di produzione di Lldpe e Vldpe utilizzato dalla Polimeri Europa (PE) a Dunkerque è basato su una tecnologia ad alta pressione proprietaria, per la copolimerizzazione di etilene e α-olefine, ed impiega una catalisi di tipo Ziegler/Natta proprietaria. La linea è costituita da un reattore vessel, simile a quelli utilizzati per la produzione di Ldpe convenzionale, opportunamente modificato per permettere l'utilizzo del catalizzatore Z/N e l'alimentazione del comonomero. Le condizioni di pressione e temperatura assolutamente peculiari (1.000 bar e 280 °C), associate alla flessibilità operativa della tecnologia

**Tabella 2 - Caratteristiche dei prodotti Clearflex**

| | *FFD0* | *FGB0* | *FGB3* | *CHG0* | *CHD0* | *CLB0* | *CLD0* | *MPD0* | *MQF0* | *MQB0* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mfi | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 1,5 | 2 | 3 | 3 | 7,5 | 13 | 13 |
| Densità | 0,900 | 0,910 | 0,911 | 0,887 | 0,900 | 0,911 | 0,900 | 0,900 | 0,895 | 0,911 |

A. Amico, G. Princiotta, Polimeri Europa - Divisione Polietilene - San Donato Mil.se (MI). antonio. amico@polimerieuropa.com

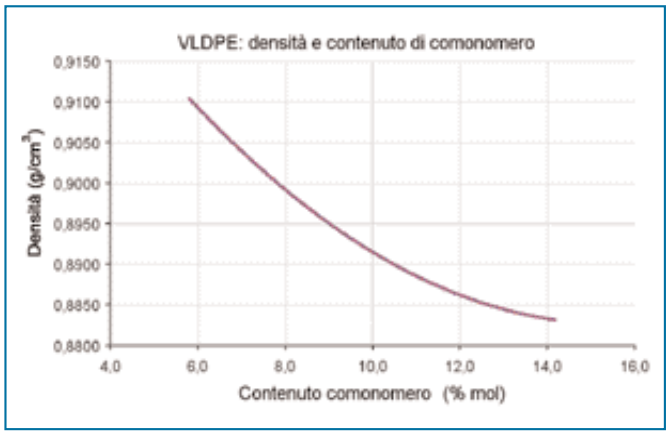


*Figura 1 - Andamento della densità con il valore di comonomero contenuto nel polimero*

Vessel, permettono di produrre su scala industriale resine che possono variare per densità da 0,935 g/cm³ (Mdpe) fino a densità caratteristiche dei Z/N-Vldpe ovvero 0,880-0,910 g/cm³, con indice di fluidità del fuso (Melt flow index, Mfi) che, a seconda delle necessità applicative del mercato, coprono l'intervallo 0,7-50 dg/min. (190 °C, 2,16 kg).
Flessibilità, costanza qualitativa ed elevato livello competitivo, fanno sì che i prodotti dell'impianto di Dunkerque siano da considerare assolutamente unici nel loro genere. In Tabella 2 riportiamo sinteticamente il *product mix* di Z/N-Vldpe di Polimeri Europa, commercializzati con il marchio Clearflex.

**Struttura macromolecolare**

Il Z/N-Vldpe è un polietilene dove l'elevato contenuto di comonomero impartisce un basso grado di cristallinità. In pratica, a causa dell'ingombro "sterico" dei pendagli laterali dovuti al comonomero, i cristalli di polimero sono sempre più piccoli e imperfetti, causando una diminuzione dell'ordine cristallino e conseguentemente una minor efficienza dell'impaccamento dei cristalliti. Effetto immediato di questo fenomeno è l'abbassamento della densità del prodotto, insieme ad un aumento della percentuale di fase amorfa, a detrimento di quella cristallina. Nella Figura 1 riportiamo, per i vari Z/N-Vldpe di produzione Polimeri Europa, un grafico che indica l'andamento della densità con il valore di comonomero contenuto nel polimero.

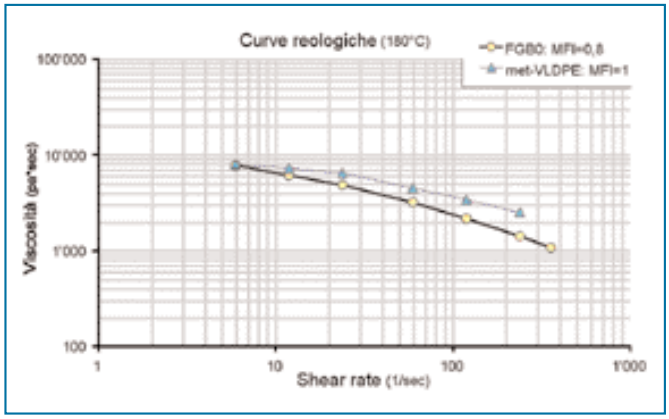


*Figura 3 - Andamento della viscosità apparente del Clearflex FGB0, a confronto con un prodotto a catalisi metallocenica*

Come è possibile vedere, man mano che si incrementa il contenuto di α-olefina sulle catene di polimero, proporzionalmente diminuisce il valore della densità passando dai valori di 0,910 g/cm³ del Clearflex FGB0, ai valori di 0,887 g/cm³ del Clearflex CHGO. Tali valori si riferiscono ad una densità "media" del prodotto. In realtà il polimero industriale è, per sua natura, costituito da frazioni più amorfe e altre più cristalline. Infatti la frequenza con la quale il comonomero si trova nella varie frazioni polimeriche a peso molecolare diverso non è costante, per cui potremmo avere una parte di polimero con un contenuto maggiore di comonomero rispetto ad un'altra.
In Figura 2 vengono riportati i dati di caratterizzazione di un Z/N-Vldpe a densità media 0,910, in cui sono state determinate le frazioni polimeriche in funzione del relativo contenuto di comonomero. Tali frazioni sono state ottenute con la tecnica di separazione Tref (Temperature rising eluation fractionation), mediante la quale il polimero viene separato per temperatura di cristallizzazione, ovvero per contenuto di comonomero. Successivamente tali frazioni vengono individualmente analizzate. Da tale analisi si ottiene una valutazione della distribuzione del comonomero nel polimero. Il grafico in Figura 2 evidenzia che il comonomero è presente nelle macromolecole in quantità variabile, come caratteristico per i prodotti da catalisi Z/N.
Un altro parametro importante nella caratterizzazione dei polietileni è la distribuzione dei pesi molecolari che, nel caso del Z/N-Vldpe, mostra valori di indice di polidispersività (Mw/Mn) intorno a 3,5-4, tipici dei Lldpe da catalisi Z/N. Polimeri a di-

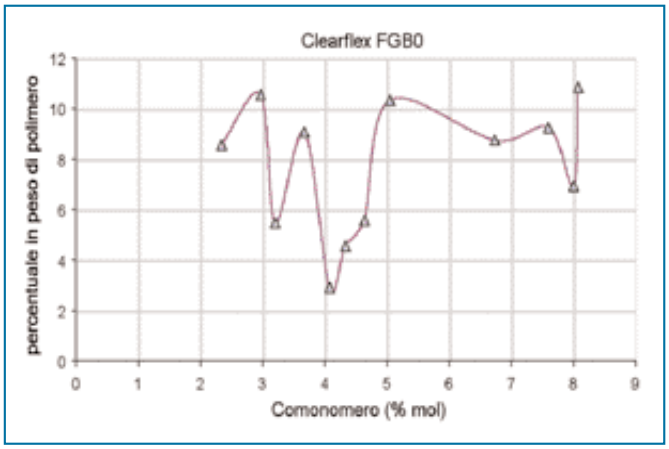


*Figura 2 - Dati di caratterizzazione di un Z/N-Vldpe a densità media 0,910*

stribuzione di pesi molecolari diversa, mostrano caratteristiche reologiche e conseguenti comportamenti in estrusione differenziati. In particolare polimeri a distribuzione stretta (ad esempio Vldpe da metalloceni), a confronto con analoghi prodotti a distribuzione piu larga (Vldpe da Z/N), sono più difficilmente lavorabili sia in termini di maggior assorbimento di energia del motore, sia relativamente ai valori di pressione più elevati in estrusione. Per visualizzare questo fenomeno, nella Figura 3 è rappresentato l'andamento della viscosità apparente del Clearflex FGB0, a confronto con un prodotto a catalisi metallocenica, avente una distribuzione dei pesi molecolari significativamente più stretta.
Come è possibile notare le viscosità dei due polimeri a bassi valori di shear rate (minori 10 $s^{-1}$) sono simili, le due curve sono sovrapposte, ed infatti i due prodotti hanno un Mfi paragonabile (0,8 e 1 dg/min.). A valori di shear rate maggiori, tipici

dei processi di trasformazione, le due curve si separano nettamente, e la viscosità del polimero a distribuzione più stretta rimane significativamente più alta. Ecco perché, nonostante il Mfi sia simile, l'estrusore contenente il polimero a distribuzione dei pesi molecolari più stretta consumerà una quantità di energia superiore, ed i valori di pressione, rilevati durante l'estrusione, saranno maggiori. Un'altra proprietà importante dei Z/N-Vldpe è l'elevata stabilità termica. Infatti, la natura totalmente idrocarburica della struttura di questi prodotti, garantisce una stabilità termica ottimale, di gran lunga migliore dei copolimeri etilenvinilacetato (Eva) e Pvc, che a volte vengono proposti per le stesse applicazioni. Il Z/N-Vldpe può quindi essere lavorato fino a 280 °C, per un tempo sufficientemente lungo da soddisfare i requisiti delle normali tecnologie di trasformazione, senza mostrare alcun problema di stabilità termica.

### Caratteristiche dei Z/N-Vldpe

Le proprietà dei Z/N-Vldpe sono l'espressione diretta del loro amorfismo. È appunto l'elevata quantità di fase amorfa che ne determina la caratteristica primaria ovvero la flessibilità e, di converso, la conseguente resistenza all'impatto. Infatti i Z/N-Vldpe mostrano valori di resistenza all'urto assolutamente superiori rispetto ai convenzionali Lldpe, sia sottoforma di imballi flessibili (Tabella 3) sia di manufatti a sé stanti (Tabella 4).
Tale proprietà rende interessante l'utilizzo dei Z/N-Vldpe sia in blend, sia in coestrusione, sia in compound eterogeneo, ogniqualvolta si voglia aumentare la resistenza all'impatto del manufatto finito. Di fatto, nel caso di una frattura indotta (urto), le "isole" di polimero amorfo fanno sì che l'energia venga dissipata e la propagazione fermata.
Come abbiamo visto nella descrizione macromolecolare dei Z/N-Vldpe, l'inserimento di significative concentrazioni di α-olefine nella catena, porta ad un disturbo della cristallinità e conseguentemente ad una diminuzione delle temperature di fusione della frazione cristallina del polimero. In pratica ciò comporta un allargamento verso le basse temperature della finestra di saldabilità dei Z/N-Vldpe, rispetto ai Lldpe convenzionali, come evidenziato nella Figura 4. Nel grafico sono riportati i valori della forza di tenuta a caldo dei polimeri durante un processo di saldatura in condizioni controllate. Tale valore può essere preso come rappresentativo dell'efficienza della saldatura dei materiali analizzati. È evidente che il Clearflex FGB0 mostra uno spostamento della curva di Hot Tack di 5-10 °C verso le basse temperature rispetto a un Lldpe. Questo fatto fa sì che il Z/N-Vldpe sia largamente utilizzato specialmente nell'imballo flessibile, laddove si voglia operare la saldatura a basse temperature per evitare il deperimento dell'imballato, nonché in tutti quei casi in cui la saldatura venga operata in condizioni non ideali *(i.e.* presenza di polveri, sporcizia sulle lame saldanti ecc.)
I Z/N-Vldpe offrono inoltre caratteristiche di accumulo e successivo rilascio di energia elastica per certi versi inusuali per i polietileni standard. Questo comportamento permette a questi prodotti di essere utilizzati specialmente nell'imballo flessibile dove il processo di contenimento/serraggio è espletato appunto tramite un ritorno elastico di una deformazione non permanente indotta (vedi Stretch Hood).
Da ultimo va detto che i Z/N-Vldpe esibiscono, grazie alla presenza di numerose macromolecole fortemente modificate (ad alto contenuto di α-olefine), un naturale potere collante che viene utilizzato al meglio in alcune applicazione quali il film stretch per imballo flessibile industriale e alimentare.

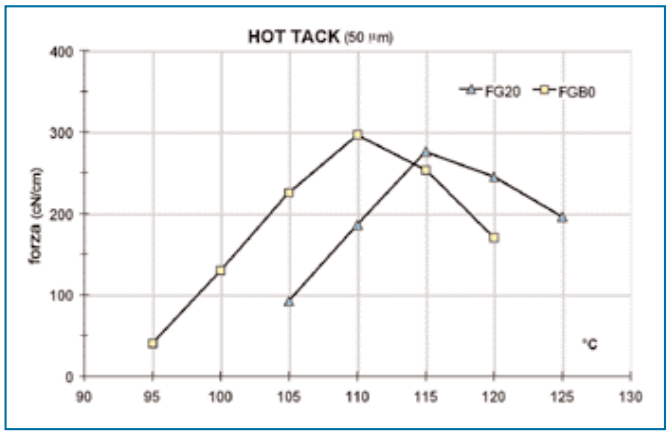


*Figura 4 - Confronto tra le temperature di saldabilità dei Z/N-Vldpe rispetto ai Lldpe convenzionali*

**Tabella 3 - Caratteristiche di imballi flessibili in Z/N-Vldpe rispetto ad altri materiali convenzionali**

| *Sigla* | *$Mfi_{190/2,16}$ (g/10 min.)* | *Densità ($g/cm^3$)* | *Modulo secante (Mpa)* | *Dart Drop (g)* |
|---|---|---|---|---|
| Lldpe std | 1 | 0,919 | 150 | 120 |
| FGBO | 0,9 | 0,911 | 90 | 250 |
| FFD0 | 0,8 | 0,900 | 70 | 340 (b) |

**Tabella 4 - Caratteristiche di manufatti in Z/N-Vldpe rispetto ad altri materiali convenzionali**

| *Sigla* | *$Mfi_{190/2,16}$ (g/10 min.)* | *Densità ($g/cm^3$)* | *Modulo fless. (Mpa)* | *Izod (J/m)* |
|---|---|---|---|---|
| Lldpe $C_4$ | 15 | 0,922 | 150 | 42 |
| MQBO | 13 | 0,911 | 100 | 160 |
| MQF0 | 13 | 0,895 | 65 | Non rotto |

### Applicazioni

Come abbiamo visto in precedenza la particolare struttura del Vldpe da catalisi Z/N con processo alta pressione offre un inimitabile set di proprietà. I prodotti Z/N-Vldpe Polimeri Europa, descritti in Tabella 2, e schematizzati in Figura 5, offrono caratteristiche di ottima lavorabilità, eccellente stabilità termica, morbidezza, flessibilità, resistenza alla piegatura, comportamento elastico, resistenza all'attacco dei solventi, modulabile effetto collante, bassa temperatura di saldabilità associata ad un'eccellente tenuta, ottima capacità di inglobare cariche inorganiche, facile manovrabilità (sotto forma di granuli), basso impatto ambientale caratteristico della famiglia dei polietileni. Queste proprietà ne fanno la scelta di elezione in numerose applicazioni, tra cui anche alcune non tradizionali per le normali famiglie del polietilene.

*Stretch film*

L'altissima concentrazione di fase amorfa impartisce ad alcuni prodotti della famiglia dei Z/N-Vldpe un potere collante che è

perfettamente sfruttato nel campo del film stretch multistrato. Questa applicazione è tra le più importanti dell'imballo flessibile industriale. I film stretch sono dei veri e propri materiali compositi dove vari polietileni sono utilizzati nei differenti strati per impartire al manufatto finale caratteristiche di ritorno elastico e tenuta dell'imballo superiori assicurando contemporaneamente un impegno estremamente contenuto in termini di peso dell'imballo. Il film, normalmente costituito da 4-5 strati di diversi polietileni e con uno spessore totale di 15-25 μm, viene stirato e contemporaneamente avvolto più volte intorno all'oggetto da imballare (usualmente si tratta di manufatti su paletta) in modo da aderire su se stesso e, alla fine, serrare la paletta completa grazie al ritorno elastico indotto dallo stiro. Come facilmente intuibile è basilare che il film non scivoli su se stesso, per evitare di perdere forza di serraggio.

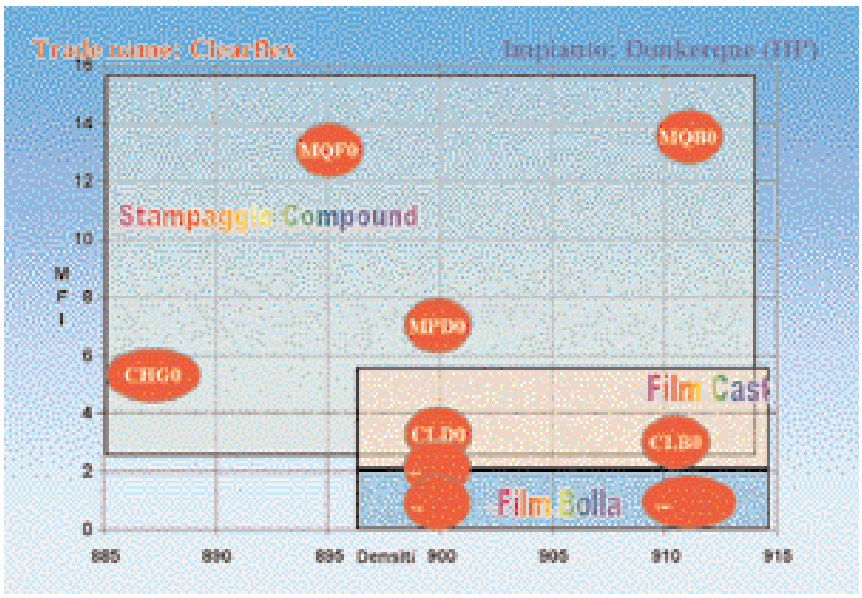


*Figura 5 - I prodotti Z/N-Vldpe di Polimeri Europa*

Questa importante proprietà viene facilmente ottenuta utilizzando il Z/N-Vldpe negli strati esterni. Le temperature di estrusione per la produzione di tali film speciali è talmente alta (fino a 250-280 °C) da rendere inutilizzabile qualsiasi altro polimero 'collante' (Eva e simili). Il peso finale dell'imballo di un pallet di altezza fino a 2 metri è appena di poche decine di grammi.

*Stretch Hood*

Le tecnologie dell'imballaggio flessibile sono sempre alla ricerca di nuovi sistemi per alzare il livello di protezione dell'imballo, ridurre i costi, facilitare e rendere sempre più veloce la messa in opera del confezionamento.
Seguendo proprio questa filosofia la creatività degli operatori del settore ha recentemente disegnato un modo alternativo di confezionare il pallet industriale sfruttando le caratteristiche di ritorno elastico che materiali come i Z/N-Vldpe possono fornire. L'imballo è costituito da un cappuccio di spessore di ca 150 μm avente dimensioni leggermente inferiori rispetto a quelle del pallet da imballare. All'atto della posa in opera il cappuccio viene allargato tramite quattro rulli pinzatori e 'calzato' sul pallet; al rilascio dei rulli la proprietà di ritorno elastico del Z/N-Vldpe fornisce la forza di serraggio necessaria per mantenere stabile e trasportabile il pallet industriale. Tale tecnologia chiamata Stretch Hood, valorizza al meglio le opportunità che il Z/N-Vldpe può offrire. Il cappuccio può essere mono o pluristrato, ed è normalmente costituito da una miscela/strati di Z/N-Vldpe e Ldpe in proporzione tale da impartire caratteristiche ottimali di posa in opera e stabilità finale.

*Film per laminazione/coestrusione*

Come abbiamo visto nella descrizione del proprietà strutturali del Z/N-Vldpe, l'alta percentuale di comonomero e la conseguente bassa densità portano a temperature di fusione tra le più basse nell'ambito dei copolimeri etilene/α-olefine.
Diretta conseguenza di ciò è la bassa temperatura di saldabilità, che, unita alle prestazioni superiori di tenuta offerta dai copolimeri dell'etilene, offre una finestra di operatività alla saldatura ineguagliabili. Per tale ragione il Z/N-Vldpe è il materiale d'elezione per gli imballi alimentare flessibili di generi sensibile al calore quali maionese, succo di pomodoro e simili. Inoltre il Z/N-Vldpe viene utilizzato come film per accoppiamento con poliammide (PA), etilvinilalcool (EVOH) e alluminio, per imballi barriera di liquidi alimentari quali olii e sospensioni grasse, problematici per le condizioni di possibile sporcamento (gocce di liquido grasso) delle zone sottoposte a saldatura, che possono causare difetti irreversibili per l'integrità dell'imballo. Il Z/N-Vldpe garantisce ottime saldature anche in queste condizioni critiche.

*HFFR cavo*

L'alto contenuto di fase amorfa del Z/N-Vldpe permette l'incorporamento di alte percentuali di sostanze inorganiche all'interno della matrice polimerica mantenendo inalterate le sue proprietà di materia termoplastica sia in termini di lavorabilità sia di caratteristiche meccaniche.
Tale peculiarità è stata messa a frutto al meglio nel campo della ricopertura secondaria dei cavi elettrici. Infatti tali applicazioni richiedono ottime proprietà di isolamento associate a un comportamento di ritardo alla fiamma per evitare il propagarsi del fuoco attraverso i cavi nel caso di un corto circuito. Inoltre la tossicità dei fumi eventualmente sprigionati dalla combustione della ricopertura del cavo dovrebbe essere quanto più possibile contenuta. A tale scopo sono state sviluppate ricoperture definite "a ritardo di fiamma" prive di alogeni (Halogen Free Flame Retardant), costituite da una matrice polimerica di Z/N-Vldpe e da alte percentuali di idrossidi di alluminio o magnesio (fino all'80% di carica inorganica). Tali "compounds" generano acqua come principale prodotto della combustione, caratteristica grazie alla quale hanno sostituito gran parte dei rivestimenti in Pvc.

*Altre applicazioni*

A fianco alle applicazioni già citate, molteplici sono gli usi del Z/N-Vldpe a partire dalla preparazione di geomembrane per ricopertura di laghetti artificiali, ricoperture flessibili per tunnel, stampaggio o-ring e guarnizioni, antiurtizzanti per PP e PA, stampaggio pinne, utilizzo in compound vari (V. foto in apertura).