

il foaming di versalis
versalis foaming

**sostenibilità
in espansione**
foaming
sustainability



versalis



introduzione

introduction

i principi di base dell'espansione

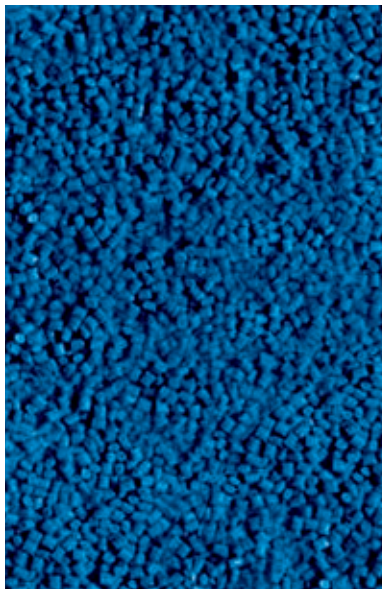
L'espansione è un processo che avviene in tre stadi differenti:

- nucleazione: il processo di espansione inizia nel polimero fuso che si trova in condizioni di sovrassaturazione di agente espandente (chimico o fisico). Per migliorare la qualità degli espansi e l'omogeneizzazione della dimensione delle bolle, particelle solide disperse nella matrice polimerica possono agire da siti di nucleazione delle bolle
- crescita delle bolle: come agente di espansione possono essere usati agenti fisici o chimici che diffondono attraverso la matrice polimerica creando bolle che espongono
- stabilizzazione: si crea nella matrice polimerica come resistenza all'espansione delle dimensioni delle bolle

the basic principles of foaming

Foaming is a process following three different stages:

- nucleation: foaming process starts from initiation sites in a supersaturated polymer melt with blowing agents (chemical or physical). To improve foam quality and the homogenization of the bubble size, solid particles dispersed into the polymer matrix can act as bubble nucleation site
- bubble growth: as the blowing agent either physical blowing agent or chemical blowing agent is diffusing throughout the polymer matrix, cells within the polymer are growing
- stabilisation: It occurs as the polymer matrix offers resistance to the expansion of the cells size



processo di espansione per la preparazione di espansi

Il processo di espansione dipende da molti fattori
alcuni di questi sono:

- agente di espansione che può essere chimico o fisico (gas come azoto, anidride carbonica, isobutano, ecc.)
- processo di produzione continuo o discontinuo
- espansione che può essere fatta per decompressione o riscaldamento o con entrambi i processi
- reticolazione che può essere di tipo chimico o fisico con irradiazione elettronica, ma gli espansi di uso più comune sono quelli non reticolati

expansion process for preparation of foams

The expansion process is depending on many parameters among which the following:

- blowing agent could be chemical or physical (gas like nitrogen, CO₂, Iso-butane...)
- production process could be continuous or per batch
- expansion is carried out either by Decompression or heating or the combination of both
- crosslinking could be necessary either by chemical crosslinking or Irradiation (E-Beam) – it has to be underlined that the market is dominated by non X-linked foams

tipologie di espandenti type of blowing agent		processo process	metodo di espansione expansion method	reticolazione crosslinking	tipo di manufatto product type
classi funzionali functional classes	chimici chemical classes				
fisici physical	volatili volatile	continuo continuous	decompressione decompression	no no	lastre planks, sheets
	organici organic	discontinuo batch	decompressione decompression	no no	perline beads
	liquidi liquid	discontinuo batch	calore heating	sì yes	perline beads
	azoto nitrogen	discontinuo batch	decompressione e calore decompression and heating	sì yes	pizze buns
chimici chemical	mescole decomponibili decomposable compound	continuo continuous	calore heating	sì yes	lastre sheets
		discontinuo batch	decompressione e calore decompression and heating	sì yes	pizze buns

estrusione: espansi, reticolati con agenti espandenti chimici o fisici

Confronto fra la reticolazione chimica e quella via radiazioni:

- la reticolazione chimica permette di ottenere manufatti a più alto spessore, a costi più bassi, ma nel manufatto rimangono i residui degli agenti reticolanti
- la reticolazione via radiazioni permette più elevate produttività, una migliore qualità con superfici delle lastre più lisce e brillanti, ma a costi più alti

processo in discontinuo: espansi reticolati

Ci sono 2 processi:

- uno basato sullo stampaggio a compressione ed usa agenti espandenti chimici (Chemical Blowing Agent; CBA): gli additivi (polimero, agente di reticolazione, agente espandente) sono fusi in un mixer per poi essere espansi in una macchina di stampaggio a compressione
- l'altro basato sulla estrusione e taglio di lastre che vengono espanse utilizzando N_2 (Physical Blowing Agent, PBA). Prima del processo di espansione avviene la reticolazione

L'utilizzo di espandenti chimici, invece di quelli fisici, ha come conseguenza che nel polimero espanso rimangono alcuni residui della decomposizione dell'espandente chimico.

extrusion: foam using Chemical Blowing Agent or Physical Blowing Agent – all crosslinked

Comparison chemical crosslinking – Radiation crosslinking:

- chemical crosslinking is enabling to produce thicker and more thermoformable sheets at lower cost, there could be some chemical crosslinking agent residues
- radiation crosslinking is leading to higher productivity, higher quality sheets with fine and smooth white surfaces but higher cost

bun stock processes: crosslinked polyolefin foams

There are 2 processes:

- one is based on compression moulding using Chemical Blowing Agent (CBA): the ingredients (polymer, crosslinking agent, blowing agent) are blended together into a mixer to be then expanded into a compression moulding machine
- the other is based on extrusion and cutting sheets that are expanded using Physical Blowing Agent (PBA) N_2 . Before expansion the crosslinking process takes place

The use of CBA instead of PBA is leading to some residues.

miscela: LDPE/EVA usati per espansi

Sia negli espansi reticolati che in quelli non reticolati è necessario che nella fase di miscelazione, dove gli additivi ed il polimero sono mescolati insieme, ci sia una dispersione molto omogenea ed un buon controllo della temperatura. Nel caso si usino perossidi o agenti espandenti chimici, il surriscaldamento del polimero potrebbe portare ad una loro prematura decomposizione.

Parametri strutturali del polimero quali il peso molecolare, la distribuzione dei pesi molecolari e la presenza delle ramificazioni lunghe (Long Chain Branching), sono caratteristiche che combinate insieme influenzano il comportamento del polimero all'interno dell'unità miscelante e durante il processo di espansione. Non è un caso che LDPE e EVA sono i polimeri che vengono utilizzati nel settore degli espansi. In effetti, la loro larga distribuzione dei pesi molecolari e loro struttura a ramificazioni lunghe, porta ad un abbassamento della viscosità apparente (vedi fig. 1) e quindi ad un inferiore surriscaldamento del polimero dentro l'unità miscelante. Invece, i polimeri a struttura sostanzialmente lineare, quali LLDPE e HDPE, cioè privi di ramificazioni lunghe e con una distribuzione dei pesi molecolari più ristretta, potrebbero causare un surriscaldamento durante la fase di miscelazione ed un aumento delle pressioni e dell'energia elettrica consumata.

mixing: LDPE/EVA grades used for foams

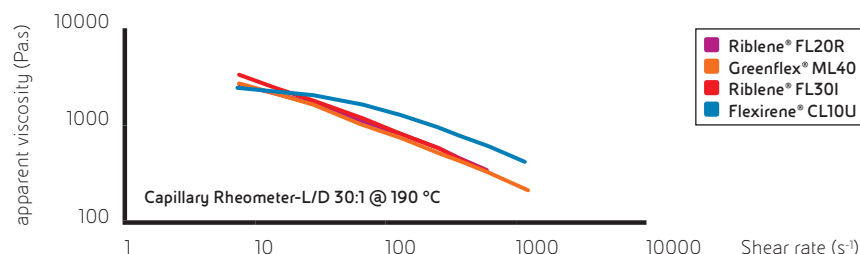
Either in crosslinked foams or non-crosslinked, it is necessary to have a homogeneous melt in the the mixing stage where all additives are combined together. In the case of peroxides and/or chemical blowing agent, self-heating due to the friction of the polymer could lead to early decomposition of the additives formerly added.

Structural parameters such as molecular weight distribution, long chain branching or shear viscosity are inter-related parameters that combined together are influencing the behaviour of the polymer melt into the mixing unit and during the expansion process. This is the reason why LDPE and EVA are the most widely used polymers in foam. In fact, their large molecular weight distribution and long chain branching are leading to a lower apparent viscosity at higher shear stress the polymer inside the mixing unit (see fig. 1).

Instead, polymers with a linear structure such as LLDPE and HDPE, without long chain branches and with a narrower molecular weight distribution, could cause overheating during the mixing phase and an increase in pressure and electricity consumed.

Fig. 1

Greenflex® ML40 vs C4-LL DP E Flexirene® CL10U, Riblene® FL30I (tub), Riblene FL20R (Ves)



Sia LDPE che i copolimeri EVA possono essere prodotti su impianti alta pressione di tipo autoclave o di tipo tubolare. I due modelli di impianti conferiscono al polimero alcune differenze dal punto di vista macromolecolare. In generale i polimeri da impianto autoclave hanno una maggiore resistenza allo scorrimento viscoso e ciò favorisce la stabilizzazione e l'uniformità dimensionale delle bolle.

processo di espansione: LDPE/EVA sono i polimeri più idonei

La fase di espansione, che si svolge con la crescita della dimensione delle bolle, è una delle fasi più critiche nel processo di formazione di espansi.

Un buon controllo dei parametri di processo è condizione necessaria alla formazione di un materiale espanso di buona qualità.

Oltre ad un buon controllo dei parametri di processo, anche il polimero deve avere proprietà reologiche adeguate. Infatti, sia nel caso che il polimero esca dall'estrusore raffreddato (processo fisico), o che esca dal forno (processo chimico), le bolle crescono nella matrice di polimero allo stato fuso.

Man mano che la fase di espansione avanza, avviene un processo di stabilizzazione dove le forze di dilatazione delle bolle, dovute al gas che si espande, e quelle di costrizione, si equivalgono.

Le forze di dilatazione infatti diminuiscono man mano che aumenta il volume delle bolle, mentre le forze costrittive, che si oppongono alla loro crescita, man mano aumentano a causa dell'aumento della viscosità nel polimero.

Dal punto di vista macromolecolare, la viscosità è legata all'intrecciarsi delle molecole di polimero fra loro e può essere vista come l'attrito interno che si oppone allo scorrimento delle macromolecole.

Infatti la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura perché allontana le molecole fra loro e ne aumenta la loro mobilità.

La viscosità invece aumenta all'aumentare della lunghezza delle catene e delle ramificazioni lunghe (L.C.B.).

Both LDPE and EVA copolymers can be produced using high pressure autoclave or tubular reactors. The two different plant models lead to few differences in terms of macromolecules structure. In general, polymers from autoclave plant have a greater resistance to elongational flow.

expansion process: LDPE/EVA are taking the lead

The expansion, which takes place with the growth of the size of the bubbles, is one of the most critical steps in the foams formation.

A good control of process parameters is a prerequisite to the formation of good quality foam.

In addition to a good control of process parameters, also polymer used must have suitable rheological properties. In fact, both in the case that the polymer exits from cooled extruder (physical process), or in the case that it comes out from oven (chemical process), bubbles grow in the molten state of polymer.

As the expansion stage progresses, a process of stabilization begins. In this stage, forces of expansion of the bubbles due to gas which expands and those of constraint are equal.

The forces of expansion in fact decrease as increasing the volume of the bubbles, while the coercive forces that are opposed to their growth, gradually increase due to the increase of polymer viscosity.

From the macromolecular point of view, viscosity is related to macromolecules entanglement and it can be seen as the internal friction that try to prevent the macromolecules flow.

In fact, at higher temperatures, viscosity decreases because macromolecules distance and mobility increases.

Viscosity is higher as macromolecules length and long chain branching increase.

L'evoluzione della viscosità è legata a diversi fenomeni:

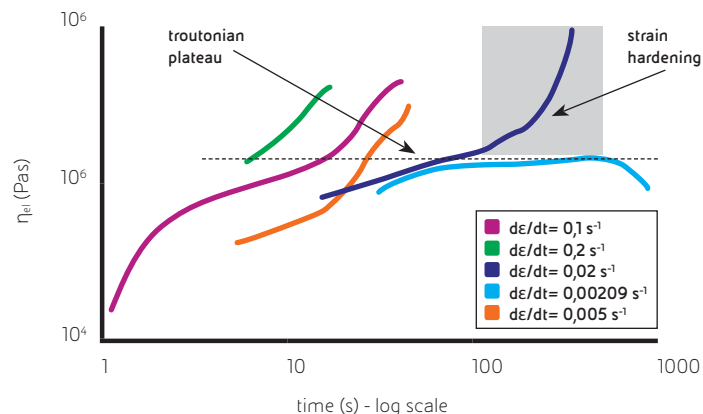
- all'azione dell'agente reticolante (quando presente), che porta prima ad un aumento delle ramificazioni lunghe e del peso molecolare, poi alla formazione di una vera struttura reticolata
- al processo di raffreddamento, solidificazione e cristallizzazione del polimero
- alla variazione della viscosità elongazionale al variare della velocità di scorrimento delle macromolecole

In particolare, i polimeri che hanno ramificazioni lunghe (LDPE/EVA) rispetto ai polimeri a struttura lineare (VLDPE, LLDPE, HDPE), partono da valori di viscosità elongazionale più alti, ed hanno un incremento di questa grandezza con la velocità di scorrimento delle macromolecole sensibilmente maggiore.

I polimeri che hanno un incremento di viscosità elongazionale (Strain Hardening) nella fase di espansione portano ai migliori risultati. Le figure sotto riportate illustrano l'aumento di viscosità elongazionale.

Fig. 2

elongational viscosity Riblene® FL20 - T = 150 °C



Viscosity evolution is related to various phenomena:

- action of the crosslinking agent (when present) leading: first to an increase in long chain branching and molecular weight, and then to the formation of a real cross-linked structure
- cooling, solidification and crystallization process of the polymer
- evolution of elongational viscosity as a function of macromolecules flow speed

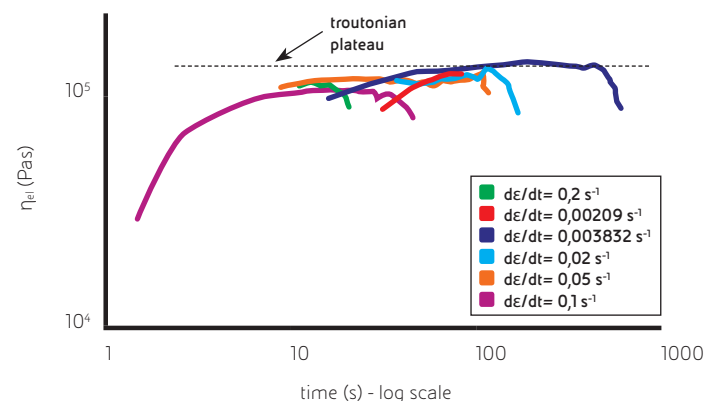
In particular, polymers that have long chain branching like LDPE/EVA, compared with polymers having linear structure (i.e. VLDPE, LLDPE, HDPE), have higher elongational viscosity values, and this viscosity raises much more increasing the macromolecules flow (higher macromolecular flow dependency).

Polymers with a strain hardening behaviour in the expansion phase yield to the best results.

The figure below illustrates perfectly the mechanism happening.

Fig. 3

elongational viscosity Clearflex® FG106 - T = 150 °C



Se sottoposto ad un incremento di stress allo stato fuso, un polimero che manifesta strain hardening evidenzia un aumento di viscosità elongazionale. È proprio questo aumento di viscosità elongazionale che contribuisce in maniera fondamentale a fermare la crescita eccessiva delle bolle in fase di espansione. L'evoluzione della viscosità della matrice polimerica ed il processo di cristallizzazione sono quindi due importanti parametri di controllo per ottenere un polimero espanso di buona qualità.

Greenflex® EVA hanno la particolarità di avere le loro proprietà termiche che cambiano di conseguenza al loro contenuto VA. Con l'aumento contenuto VA la temperatura di fusione, il Vicat e temperatura di cristallizzazione diminuiscono (fig. 4).

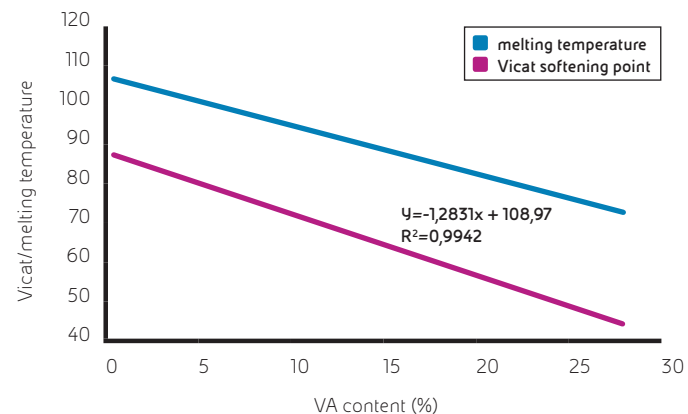
When submitted to an increasing stress in its molten state, a polymer showing some strain hardening will see its viscosity increase. This phenomenon contribute to a large extent to control the excessive cell growth occuring during the expansion phase. Viscosity evolution and crystallization process of polymer matrix are two important control parameters to obtain a polymer foam with a good quality.

Greenflex® EVA have the particularity of seeing their thermal properties changing accordingly to their VA content. As the VA content increases the melting temperature, Vicat and crystallisation temperature are decreasing (fig. 4).



Fig. 4

thermal properties versus VA content



processo di reticolazione: uno stadio aggiuntivo che porta benefici

La reticolazione è un passaggio supplementare utilizzato in applicazioni più sofisticate, come quella in cui sono utilizzati la maggior parte degli espansi, quando sono fatti tramite semplice processo fisico di espansione. La reticolazione comporta un controllo supplementare del processo di espansione. Le bolle sono subito stabilizzate a causa dei ponti tra le catene molecolari indotti attraverso reticolazione (crosslinking). Quando avviene la reticolazione, la viscosità è ulteriormente aumentata. Le celle di un polimero reticolato ed espanso sono meno sensibili al collasso termico. Questo è un vantaggio quando questi espansi vengono termoformati per alcune applicazioni nel settore automobilistico. Esistono due diversi tipi di reticolazione: via perossidi (chimica), via fascio di elettroni (fisica).

perossidi

In questo caso l'uso di una fonte di calore è necessario per attivare il processo di reticolazione. Il perossido al di sopra di una certa temperatura si decompone per formare radicali perossidici. Questi radicali estraggono idrogeno dalle catene polimeriche per formare un macro-radicale. Questo macro-radicale può reagire con un altro macro-radicale, o con un doppio legame di un'altra catena polimerica, per creare una reticolazione.

reticolazione fisica

La reticolazione fisica può essere effettuata sia mediante raggi gamma per mezzo di una sorgente Co^{60} oppure utilizzando l'irradiazione di un fascio di elettroni di alta energia (electron beam). L'energia che colpisce il polimero spezza i legami chimici e causa la formazione di macro-radicali che poi portano, come nel caso dell'uso di perossidi, alla formazione di legami intermolecolari, cioè alla reticolazione. Questo fenomeno avviene nella fase amorfa. Greenflex® EVA rivestono un particolare interesse nel processo di reticolazione, essendo altamente reattivi. Grazie al suo gruppo polare "acetato di vinile", l'EVA contiene idrogeni più inclini a reagire per via radicalica che nel caso dell'LDPE.

crosslinking process: an extra-step bringing many benefits

Crosslinking is an extra-step used in more sophisticated applications as the one where most of the foams are used when made via simple physical blowing expansion process. Crosslinking brings an extra control of the expansion process. Cells are much readily stabilised because of the inter-molecular bridges (crosslinks) induced via crosslinking. Melt viscosity is further increased when crosslinking is taking place. Crosslinked foam cells are less sensitive to thermal collapse. This is a benefit when these foams are thermoformed for certain automotive applications. It does exist two different types of crosslinking: via peroxide (chemical) and via electron beam (physical).

peroxides

In this case, the use of heat source is necessary in order to activate the crosslinking process. Above a certain temperature, peroxide decomposes to form peroxy radicals. These radicals are then extracting hydrogen atom from EVA/LDPE chains to form a radical on the polymer chain. This polymer radical can react with another polymer chain to create a crosslink. Bridges formed are made of C-C carbon-carbon bond.

physical crosslinking

Physical crosslinking can be achieved either using gamma irradiation via a Co^{60} source or using electronic irradiation via a high power electron beam. High energy electrons irradiate the polymer extracting hydrogen atom and creating polymer radicals. These polymer radicals can recombine between each other to form a three-dimensional network. This phenomenon is occurring in the amorphous phase. Greenflex® EVA are particularly of interest into the crosslinking process as it is highly reactive. Thanks to its polar "Vinyl Acetate group", EVA presents hydrogen more prone to react to crosslinking than in the case of their homologue LDPE.

prodotti versalis per espansi

Anche se alcuni tipi di Flexirene®/Clearflex® (LLDPE) possono essere utilizzati negli espansi, la maggior parte dei prodotti utilizzati sono Riblene® LDPE e Greenflex® EVA. I principali benefici dei materiali espansi usando Greenflex® e Riblene® sono:

- le proprietà di isolamento termico ed elettrico
- inerzia chimica - resistenza all'acqua
- buone proprietà galleggianti
- assorbimento acustico
- proprietà di smorzamento delle vibrazioni
- termoformabilità
- flessibilità

I Greenflex® EVA sono principalmente utilizzati in applicazioni quali calzature, sport e tempo libero. Dal punto di vista chimico, e specialmente in alta temperatura, i copolimeri Greenflex® EVA mostrano un reticolabilità migliore dei Riblene® LDPE.

La larga distribuzione del peso molecolare dei Greenflex® EVA/Riblene® LDPE, insieme alla presenza delle ramificazioni lunghe, impartisce loro proprietà di facile lavorazione. Usando Greenflex® EVA/LDPE Riblene® può essere realizzata un espanso di ottima qualità.

Per scegliere il prodotto più adatto per la vostra applicazione, i due principali parametri da prendere in considerazione sono l'indice di fluidità allo stato fuso (Melt Flow Rotio) e la densità. Nel caso dei copolimeri EVA il contenuto di Vinil Acetato (VA) sostituisce la densità.

versalis product-mix suitable for foams

Even if some LLDPE Flexirene® or Clearflex® can be used into foams, the majority of the polyethylene products used are Riblene® LDPE and Greenflex® EVA. Benefits from Greenflex® and Riblene® products in foams are:

- thermal and electric insulating properties
- chemical inertness - resistance to water
- good buoyancy properties
- sound absorption
- vibration damping properties
- thermoformability
- flexibility

Greenflex® EVA are mainly used in applications such as footwear, sport & leisure. On the chemical point of view, and especially in crosslinked foams, Greenflex® EVA show a better crosslinkability vs Riblene® LDPE.

The broad molecular weight distribution of Greenflex® EVA/Riblene® LDPE, together with Long Chain Branching presence, give them easy processing properties. With Greenflex® EVA/Riblene® LDPE the best foam quality can be achieved.

To choose the most adapted product for your application, MFR and Density should be the two parameters of choice to be taken into account and for Greenflex® EVA the VA content is replacing the density.



processabilità					
proprietà del polimero	calore generato	rigonfiamento del fuso	pressione in filiera	diametro bolle	viscosità elongazionale
MFI più basso	+	+	+	-	+

proprietà dell'espanso					
proprietà del polimero	durezza	resistenza all'urto	resistenza alla lacerazione	resistenza all'abrasione	resistenza delle bolle
MFI più basso	+	+	+	+	+

In generale il MFI più basso (peso molecolare più alto) porta a viscosità più alte e quindi condizioni di processo più pesanti con un incremento dell'energia necessaria all'estrusione ed un aumento del calore generato per surriscaldamento.

processabilità (EVA)		
proprietà del polimero	temperature di processo	temperature di cristallizzazione
contenuto di VA più alto	-	-

processabilità (LDPE)		
proprietà del polimero	temperature di processo	temperature di cristallizzazione
densità più alta	+	+

proprietà dell'espanso (EVA)			
proprietà del polimero	resistenza termica	barriera ai gas	rigidità
contenuto di VA più alto	-	-	-

proprietà dell'espanso (LDPE)			
proprietà del polimero	resistenza termica	barriera ai gas	rigidità
densità più alta	+	+	+

Nei copolimeri EVA, l'incremento di VA porta ad una maggiore densità ma a proprietà termiche inferiori (più basso Vicat) ed una inferiore rigidità. Nell'LDPE invece, la densità più alta porta ad una superiore rigidità e maggiore resistenza alla temperatura.

Dal portfolio di **versalis** è possibile selezionare il prodotto più idoneo per le diverse applicazioni, nelle famiglie Greenflex®, Riblene® e Clearflex®.

I prodotti che possono essere utilizzati sono:

- Riblene® LDPE: FL20R, FL30I, FL 39D, FL39F, GM30R, FH20
- Greenflex® EVA: ML50, ML40, ML30, ML20, MH40

processing					
properties	self-heating	die swelling	die head pressure	cell size	melt strength
lower MFI	+	+	+	-	+

foam properties					
properties	toughness	impact	tear	abrasion	celi resistance
lower MFI	+	+	+	+	+

MFI is making processing in general more difficult in a way as the power consumption and the friction generated are increased.

processing (EVA)		
properties	processing temperature	crystallisation temperature
higher VA content	-	-

processing (LDPE)		
properties	processing temperature	crystallisation temperature
higher density	+	+

foam properties (EVA)			
properties	thermal resistance	gas barrier	rigidity
higher VA content	-	-	-

foam properties (LDPE)			
properties	thermal resistance	gas barrier	rigidity
higher density	+	+	+

In EVA copolymers, increase of VA leads to a higher density but lower thermal properties (lower Vicat) and a lower rigidity.

In LDPE polymers instead, the higher density leads to a higher rigidity and a better resistance to temperature.

From **versalis** portfolio you can select the product of your choice for different applications either in the Greenflex®, Riblene® and Clearflex® portfolio.

The product of choices are:

- Riblene® LDPE: FL20R, FL30I, FL 39D, FL39F, GM30R, FH20
- Greenflex® EVA: ML50, ML40, ML30, ML20, MH40

versalis Foam portfolio

type	MFR/D	MFR/VA	blow foam film	cast foam film	compression moulding	injection moulding	sheets	shoes	seal	cork
Riblene® GM 30 R	4.0/923			X			X			
Riblene® FL 20 R	2.921		X	X			X			
Riblene® FL 30 I	2.2/923		X				X		X	
Riblene® FL 39 D/F	2.2/924		X				X		X	
Riblene® FL 34 D/F*	2.2/924		X				X		X	
Riblene® FH 20	1.1/923		X				X			
Riblene® FH 39 D/F	1.2/924		X				X			
Clearflex® CLHD0**	3/900									X
Clearflex® CHHG0**	1.5/887									X
Clearflex® MPD0**	7.5/900					X				X
Clearflex® MQF0**	13/895					X				X
Clearflex® MQB0***	13/911			X	X		X			
Greenflex® MP 34/F		9/9								X
Greenflex® MP 35/F		9/12								X
Greenflex® MH 40/F		1.8/17		X	X		X	X		
Greenflex® ML 20/F		2.5/7		X	X		X	X		
Greenflex® ML 30/F		2.5/9		X	X		X	X		X
Greenflex® ML 40/F		2.5/14		X	X	X	X	X		X
Greenflex® ML 50/F		2.5/19		X	X	X	X	X		
Greenflex® ML 60/F		2.5/28		X	X	X	X			

* = additivated with Slip and AB

** = contact technical service for food contact - use in blend

*** = use in blend





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

