

## PP-I-1

### POLIETILENOS BIMODALES PARA APLICACIÓN DE TUBERÍA. NUEVAS RUTAS PARA SU OBTENCIÓN

**B. del Amo**<sup>\*(1)</sup>, J. L. Hdez-Vaquero<sup>(1)</sup>, S. Segura<sup>(1)</sup>, V. Hdez Borjabad<sup>(2)</sup>, M. Smith<sup>(3)\*</sup>, M. P. McDaniel<sup>(4)</sup>, E. Benham<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Repsol-YPF, Dirección de Tecnología ([bdelamo@repsolypf.com](mailto:bdelamo@repsolypf.com))

c/ Embajadores 183, 28045 MADRID (SPAIN)

<sup>(2)</sup> Repsol-YPF, Laboratorio Asistencia Técnica y Desarrollo Poliolefinas

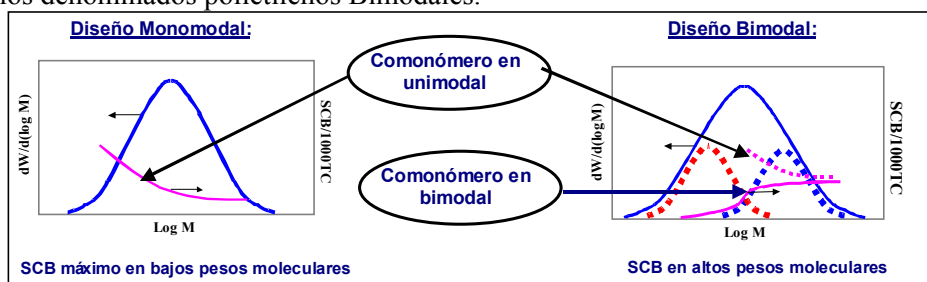
<sup>(3)</sup> Chevron Phillips Chemical C., Kingwood, TX 77339 (USA) ([smithmi@cpchem.com](mailto:smithmi@cpchem.com))

<sup>(4)</sup> Chevron Phillips Chemical C., Research & Development. Bartlesville, Ok 74004 (USA)

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polietilenos de alta densidad en aplicaciones de altas prestaciones, ya sea tubería, soplado o film, requieren un adecuado balance de dos propiedades fundamentales. Por una parte deben presentar una elevada rigidez, y por otra, una buena resistencia a las tensiones en diversos medios ambientales durante la vida útil del material, propiedad denominada ESCR (Environmental Stress Cracking Resistance). Un aumento de ramas, mejora esta propiedad, pero disminuye la densidad rebajando consecuentemente la rigidez.

Las moléculas de enlace o interconectantes, en el polietileno, son tanto más efectivas cuanto mayor es su longitud, aumentando el número de zonas cristalinas enlazadas, y cuanto mayor sea la concentración de ramas en ellas, ya que se reducirá la movilidad de los segmentos de enlace entre las diferentes laminillas cristalinas. Como respuesta a este comportamiento han surgido en el mercado los denominados polietilenos Bimodales.



**Figura 1:** Estructura molecular productos bimodales

Las alternativas más atractivas para la obtención de resinas bimodales, aunque también más complicadas, corresponden a la utilización de mezclas de catalizadores y/o de diferentes centros activos sobre el mismo soporte, simultáneamente en el mismo reactor.

## 2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La fabricación de las resinas bimodales, **utilizando dos especies catalíticas en una etapa de reacción**, se ha realizado en una planta piloto continua de proceso en suspensión con tecnología Phillips, ubicada en el complejo de Repsol YPF en Puertollano.

En la tabla 1 se recogen las características fundamentales de una de las resinas bimodales obtenidas en este estudio según el método descrito (RY-DUAL) junto con un polietileno comercial tipo PE-100 para tubería y un grado, también comercial, de media densidad de Repsol YPF, perteneciente a la categoría PE-80 (MRS: 8 MPa).

Se ha evaluado la distribución de las ramificaciones de cadena corta a través de la distribución de pesos moleculares mediante la técnica GPC-FTIR<sup>1</sup>, apreciándose que en el polietileno monomodal PE80, el nivel de ramas es elevado en la zona de bajos pesos moleculares, mientras que en el sistema bimodal existe un contenido global de ramas inferior al PE80 pero distribuido favorablemente en los altos pesos moleculares.

El proceso de fractura de una tubería puede originarse de varias formas. La existencia de puntos débiles o defectos, puede provocar el crecimiento de una grieta por encima de un tamaño crítico. Este modo de fractura se denomina crecimiento lento de grieta o SCG<sup>2</sup>. Por otro lado, el impacto de un objeto sobre la

tubería puede iniciar una grieta susceptible de propagación. Este último caso es conocido como propagación rápida de grieta o RCP.

El método más utilizado para determinar la propiedad de RCP es el ensayo S4, que mide la presión crítica por encima de la cual una grieta se propagaría indefinidamente. Para evaluar el comportamiento de SCG se realizan ensayos sobre tuberías con entalla a elevada presión y temperatura. Los ensayos de SCG no suelen ser excesivamente caros pero lentos, mientras que los correspondientes a RCP son rápidos pero muy costosos.

Existen ensayos de laboratorio, que permiten predecir el comportamiento del polímero frente a estas dos propiedades de forma rápida, poco costosa y con necesidades mínimas de material.

**Tabla 1:** Características y propiedades de las resinas obtenidas

	<b>RY-DUAL</b>	<b>PE100 comercial</b>	<b>RY-PE80</b>
<b>HLMI (190°C/21.6 kg)</b>	6,5	9,1	12,9
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9507	0,9527	0,9420
<b>Comonomero (% mol)</b>	0,45	0,63	1,0
<b>Mn (x 10<sup>3</sup>) / Mw (x10<sup>3</sup>)</b>	8,9/ 479	10,9/ 270	22,5/ 243
<b>Cristalinidad (%)</b>	67	65	55
<b>Ensayo Impacto Charpy (Ensayo relacionado con RCP)</b>			
Energía total a 23°C, J/m	173	105	36
<b>Pent Notcher (Ensayo relacionado con SCG)</b>			
<b>h (2,4 MPa, 80°C)</b>	>750	>750	>750
<b>Resistencia a la presión interna en tubería (Normativa CEN)</b>			
20°C 12,4 Mpa	>100	>100	<50
80° C 5,5 MPa	>165	>165	<10
80° C 5,0 MPa	>1000	>1000	>1000

El ensayo de impacto Charpy con entalla, realizado a varias temperaturas, relacionado con la RCP, ha mostrado que la transición de rotura dúctil a frágil se produce en las muestras bimodales de este estudio, entre -15 y -40 °C, mientras que en el caso del PE-80 se produce en entre 0 a -5 °C.

Valores superiores a 750 horas en el ensayo Pent Notcher<sup>3</sup>, relacionado con la resistencia a la SCG, anticipan un buen comportamiento del material. También se han recogido en la tabla 1 los resultados de los ensayos normalizados, para grados PE-100, de resistencia a la presión interna en tubería, donde se aprecia que los polietilenos bimodales superan todos los ensayos.

### 3. CONCLUSIONES

Los polietilenos bimodales, optimizan el balance de las propiedades ESCR / Rigidez mediante un cambio en su microestructura, que localiza las ramificaciones de cadena corta en las cadenas de alto peso molecular. Chevron Phillips y Repsol YPF mantienen una línea de investigación especialmente activa en la obtención de polímeros bimodales mediante diversos procedimientos. En el presente trabajo se han descrito los desarrollos realizados a escala de planta piloto, utilizando dos especies catalíticas en una única etapa de reacción. Los grados bimodales obtenidos cumplen los requerimientos de PE-100, a nivel de los ensayos realizados.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

<sup>1</sup>P.J. DesLauriers, y col. al "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene 1-olefin copolymers using SEC-FTIR" *Polymer* **43** (2002). 159-170

<sup>2</sup> N. Brown, y col. "SCG in polyethylene", *Makromol. Chem.*, Macromol. Symp., Vol 41, 1991.

<sup>3</sup> N. Brown, y col., "PENT-Universal Test for SCG in Plastics" Limitations of Test Methods for Plastics, ASTM STP 1369, Am. Soc. for Testing and Materials.