

环烯烃共聚物对聚丙烯五层共挤出软管阻隔性能的影响

熊治雨^{1,2}, 熊伟¹, 林茂青¹, 李虹³, 林新华³, 王鑫³, 关平¹, 彭晓华¹
(1. 深圳市力合科创股份有限公司, 广东 深圳 518057; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641; 3. 深圳市八六三新材料技术有限责任公司, 广东 深圳 518117)

摘要: **目的** 在聚丙烯 (PP) 五层共挤出软管的外层中引入一定质量分数环烯烃共聚物 (COC) 材料, 研究其对软管阻隔性能的影响。**方法** 将不同质量分数的 COC 与 PP 共混造粒, 对共混物进行熔融行为分析, 并测试软管的阻氧与阻水性能, 共混材料的拉伸强度、弯曲模量、缺口冲击强度等。**结果** 随着 COC 添加量的增加, 软管管身的氧气透过速率与水蒸气透过速率降低。当 COC 质量分数为 20% 时, 氧气透过率低至 $3.3 \text{ cm}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$, 水蒸气透过率为 $0.6 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$, 此时其他性能也能实现较好的平衡。**结论** 在 PP 五层共挤出软管的外层中引入 COC 可以有效地提升软管阻水与阻氧性能。

关键词: 环烯烃共聚物; 聚丙烯; 五层共挤出软管; 阻隔性

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)05-0051-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.007

Effects of Cyclic Olefin Copolymer on Barrier Performance of Polypropylene Five-layer Co-extrusion Hose

XIONG Zhi-yu^{1,2}, XIONG Wei¹, LIN Mao-qing¹, LI Hong³, LIN Xin-hua³,
WANG Xin³, GUAN Ping¹, PENG Xiao-hua¹

(1. Shenzhen Leaguer Co., Ltd., Guangdong Shenzhen 518057, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Shenzhen 863 New Material Technology Co., Ltd., Guangdong Shenzhen 518117, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce a certain proportion of cyclic olefin copolymer (COC) material into the outer layer of polypropylene (PP) five-layer co-extrusion hoses, and study its effect on the barrier performance of the hoses. The melting behavior of the COC/PP blends of different proportions was analyzed. The oxygen and water resistance properties, tensile strength, bending modulus, notched impact strength of the blends were also tested. With the increase of COC, the permeability of oxygen and water vapor decreased. When the COC dosage was 20 wt%, the oxygen permeability was as low as $3.3 \text{ cm}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$, and the water vapor permeability was $0.6 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$. At the meantime, the other properties also achieved a good balance. It is concluded that the presence of COC can effectively improve the water and oxygen resistance performance of the PP five-layer co-extrusion hoses.

KEY WORDS: cyclic olefin copolymer; polypropylene; five layers of co-extruded hose; barrier

聚丙烯 (Polypropylene, PP) 具有高强度、较低的相对密度、耐热性能好等优点, 是产量仅次于聚乙烯 (Polyethylene, PE) 和聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride, PVC) 的通用塑料^[1]。相对于 PE 材料, 利用 PP 高强

度的优势在软管上可用更薄的壁厚达到所需的管身强度, 配合一次性注塑的 PP 材料管肩和折盖, 可形成管身、管盖一体软管^[2-3]。据估算, 相较于传统结构的 PE 软管, 这种结构的 PP 材质软管可减少工序

收稿日期: 2022-12-01

作者简介: 熊治雨 (1989—), 男, 博士后, 高级工程师, 主要研究方向为高阻隔膜材料。

且节省塑料可达 30%以上^[4]。例如,直径 D40 的 PE 软管壁厚一般为 0.5 mm,若选用 PP 为管身材料,则可将直径 D40 的软管壁厚减薄为 0.4 mm,减幅达 20%,这非常契合减塑的环保理念^[5],因此,开发以 PP 材料为基础的软管具有良好的经济效益和环境效益^[6-7]。减薄的壁厚会对 PP 软管的阻隔性(阻隔氧气和阻隔水蒸气)产生不利的影响。

环烯烃共聚物(Cyclic Olefin Copolymer, COC)是由乙烯和双环庚烯单体在茂金属催化体系下加成聚合制备的一种乙烯-环烯烃共聚物^[8]。COC 树脂是非晶态热塑性树脂,具有较高的阻水性能、优异的透明性、良好的尺寸稳定性、刚性及耐热性能等特性,适于挤出成型^[9-10],还具有优良的生物适应性和化学惰性^[11]。在相同环境下,COCC 树脂对水蒸气阻隔性能比低密度聚乙烯(Low-Density Polyethylene, LDPE)高出 4~5 倍^[12],因此,环烯烃共聚物(COC)材料在医用卫生材料、光学材料、电学材料等领域应用广泛^[13]。

由于 PP 材料在温度较低(尤其是低于 0℃)时脆性较大^[14],文中试验所使用的管身材料为高抗冲共聚聚丙烯,以改善软管的抗跌落性能。黏合树脂则选用 PP-g-MAH(聚丙烯接枝马来酸酐)材料,在非极性的 PP 骨架上接枝强极性的 MAH(马来酸酐)分子,既可以保留 PP 原有的良好性能,又能改善 PP 与极性材料或填料的相容性^[15],从而保证了乙烯/乙烯醇共聚物(Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer, EVOH)与 PP 之间的附着力。文中在以 EVOH 为阻隔层的传统五层共挤出软管结构基础上,提出了在软管的外层中引入 COC,以提高 PP 软管的阻隔性能。

1 试验

1.1 原料

主要材料:高抗冲共聚 PP,熔融指数为 0.11 g/min (230℃、2.16 kg),来自乐天化学;共聚 PP,熔融指数为 1.2 g/min (230℃、2.16 kg),来自巴塞尔;COC,牌号 8007F-600,熔融指数为 0.2 cm³/min(190℃、2.16 kg),来自日本宝理;黏合层树脂 PP-g-MAH,熔融指数为 0.7 g/min (230℃、2.16 kg),来自 ARKEMA;EVOH,熔融指数为 0.57 g/min,来自可乐丽。

1.2 工艺流程

五层共挤出软管的生产工艺流见图 1。

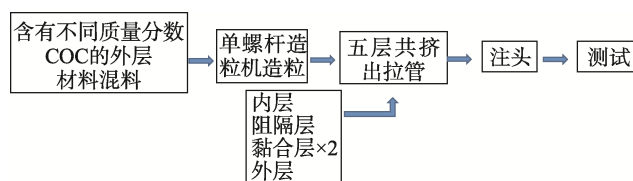


图 1 五层共挤出软管工艺流程

Fig.1 Process flow of five-layer co-extrusion hose

软管注头配方为质量分数为 70%的高抗冲共聚 PP+质量分数为 30%的共聚 PP,管身结构如图 2 所示。

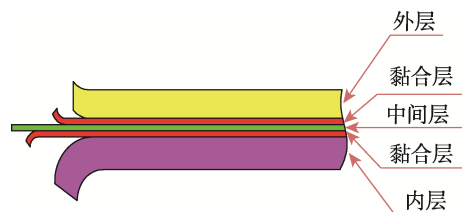


图 2 五层共挤出软管结构示意图

Fig.2 Structure diagram of five-layer co-extrusion hose

1.3 主要仪器设备

主要仪器设备:EDCH-08-05-M 五层共挤出拉管机,厦门鹏茂;SJ-30 单螺杆造粒机,南京杰亚;DSC 1 型差示扫描量热仪(DSC),梅特勒-托利多(上海)有限公司;OX2/230 型氧气透过率测试仪,济南兰光机电技术有限公司;3/33MA 型透湿仪,丹贝尔公司;ETM104B 型电子万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;PIT 501J-2 型塑料摆锤冲击试验机,深圳万测试验设备有限公司。

1.4 测试方法

1.4.1 差示扫描量热仪测试

采用 DSC 1 型差示扫描量热仪,将样品从室温按 20℃/min 升至 200℃,恒温 2 min 消除材料的热历史,再分别按相同的速率降温至 30℃,恒温 2 min 后再按相同的速率升温至 200℃,气体流速为 50 mL/min,取第 2 段升温数据用于试验结果分析。

1.4.2 氧气透过率测试

采用 OX2/230 型氧气透过率测试仪,按照 GB/T 1038—2000 对五层复合软管进行阻氧性能测试,测试管身在标准大气压下 24 h 的透氧速率。试验温度为 25℃,试验压力为 0.1 MPa,环境相对湿度为 60%~75%,气体氛围为 O₂,测试时间为 24 h。

1.4.3 水汽透过率测试

采用 3/33MA 型透湿仪,按照 GB/T 26253—2010 测试管身在标准大气压下 24 h 的透水速率。试验温度为 25℃,试验压力为 0.1 MPa,环境相对湿度为 90%,气体氛围为水蒸气,测试时间为 24 h。

1.4.4 拉伸强度与弯曲模量测试

采用 ETM104B 型电子万能试验机,按照 ASTM D638 标准,将软管纵向切成标准形状,测试其拉伸强度,在温度为 23.6℃、相对湿度为 57%、试验速度为 100 mm/min 的条件下,测试其拉伸强度。软管切成的样条形状如图 3 所示。按照 ASTM D790 A 标准,将不同质量分数 COC 和 PP 的共混造粒后,注塑

成标准样条, 测试样条的弯曲模量。

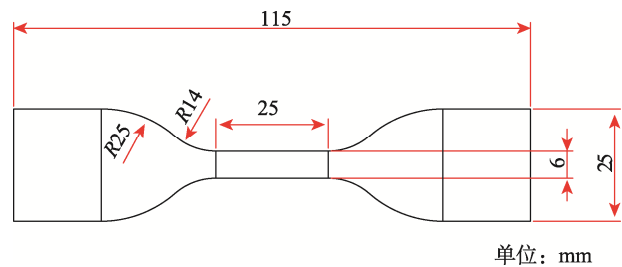


图 3 软管切成的样条形状
Fig.3 Sample shape of hose

1.4.5 缺口冲击强度

采用 PIT501J-2 型塑料摆锤冲击试验机, 按照 ASTM D256 标准, 将不同质量分数 COC 和 PP 的共混造粒后, 注塑成标准样条, 测试样条的缺口冲击强度。

1.4.6 管身强度测试

参照 GB/T 29336—2012 测试管身强度, 软管上盖后从尾部注入 0.2 MPa 的压缩空气, 保持 10 s, 管身不破裂即合格。

1.4.7 跌落测试

跌落测试按照 GB/T 29336—2012 进行, 向软管中注入标称容量的水后密封, 在室温 (23 ℃) 下放置 24 h 后, 分别以盖面向下、封尾向下和水平放置 3 个方向, 从 1.2 m 高度自由落体坠至水泥地面, 软管无破裂即为合格。

2 结果与讨论

2.1 外层熔融行为

按照表 1 中的比例, 将 COC 与高抗冲聚丙烯共混造粒, 并对其进行 DSC 分析, 如表 2 与图 4 所示。图 4 为不同质量分数 COC 与 PP 共混造粒后的熔融曲线, 熔融峰温度变化不大, 但随着 COC 质量分数的提高, 熔融焓逐渐变小, 说明随着 COC 质量分数的提高, 共混物的结晶度逐渐降低。这主要是由于 COC 材料是非结晶性树脂^[16]。

2.2 透气性能和透水性能

按照表 3 的拉管工艺, 在 EDCH-08-05-M 五层共挤出拉管机上拉管, 外层为 PP+COC 造粒后的粒料, 内层、阻隔层、黏合层不变。在常温下, 分别测试外层中 COC 质量分数为 0%、10%、20%、30%、40%、50%时软管的透气速率和水蒸气透过速率, 其结果如图 5 与图 6 所示。从透气速率和水蒸气透过速率的测试结果看, 随着软管外层中 COC 含量的提高, 透气速率和水蒸气透过速率都减小, 但 COC 质量分数达到 30%后透气速率趋于平稳, 而水蒸气透过速率

则一直下降。说明随着软管外层 COC 质量分数的提高, 软管阻隔性也提高。

表 1 外层配方
Tab.1 Formula of the outer layer

编号	PP 质量分数/%	COC 质量分数/%
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50

表 2 不同质量分数 COC 与高抗冲 PP 共混粒料的 DSC 曲线数据
Tab.2 DSC analysis after granulation with different proportions of COC and high impact PP

编号	配方	熔融焓/ (J·g ⁻¹)	熔融峰温 度/℃
1	100%PP	-64.52	150.05
2	90%PP+10%COC	-58.34	149.92
3	80%PP+20%COC	-52.11	150.52
4	70%PP+30%COC	-45.60	150.22
5	60%PP+40%COC	-39.72	150.58
6	50%PP+50%COC	-31.79	150.94
7	100%COC	—	—

注: 配方均指质量分数。

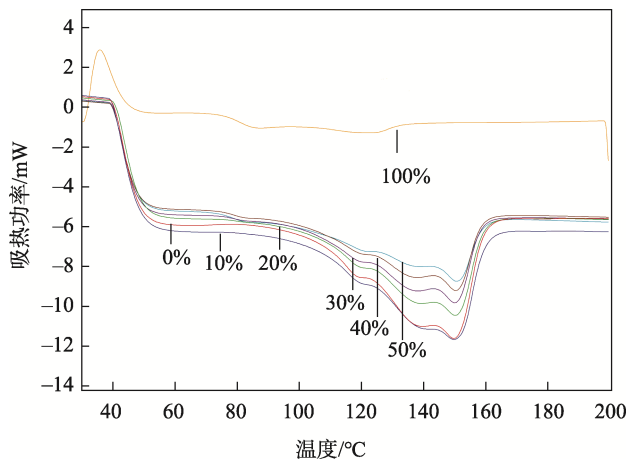


图 4 不同质量分数 COC 与高抗冲 PP 共混粒料的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves after granulation with different proportions of COC and high impact PP

表 3 五层共挤出软管工艺
Tab.3 Drawing process of five-layer co-extrusion hoses

五层共挤出机	树脂	厚度/ μm	螺杆温度/ $^{\circ}\text{C}$					机头温度/ $^{\circ}\text{C}$		口模温度/ $^{\circ}\text{C}$
			1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	1 区	2 区	
内层	PP (质量分数 100%)	220	170	180	195	200	200			
阻隔层	EVOH	20	160	178	185	188	185			
黏合层 $\times 2$	PP-g-MAH	20	165	175	188	192	190	200	195	185
外层	PP+COC	120	168	182	190	195	195			

注：软管尺寸为 $D40\text{ mm}\times 130\text{ mm}$ ，壁厚为 0.4 mm 。

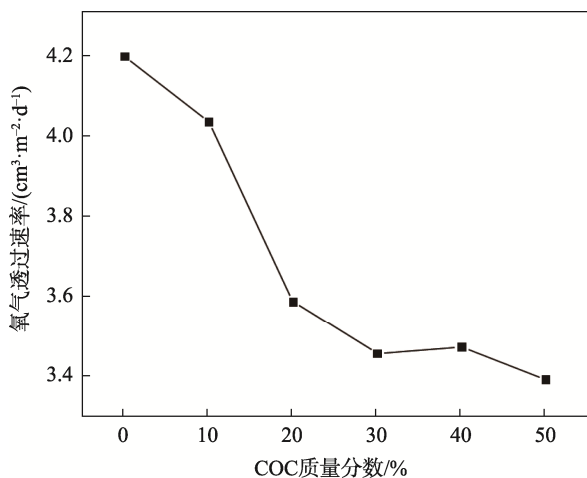


图 5 COC 质量分数不同时五层管的
氧气透过速率

Fig.5 Oxygen transmission rate of five-layer
hoses with different COC proportions

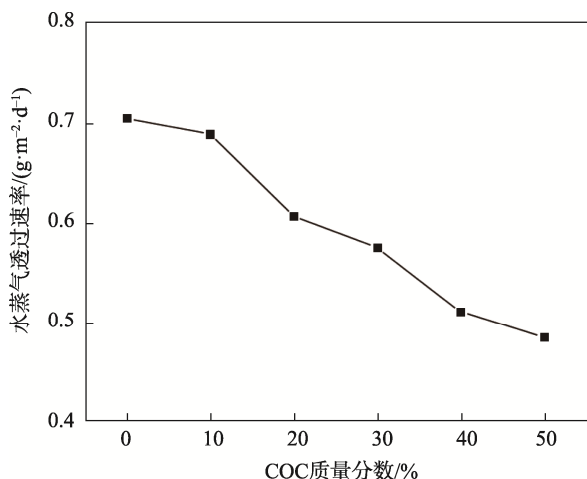


图 6 COC 质量分数不同时五层管的
水蒸气透过速率

Fig.6 Water permeability rates of five-layer
hoses with different COC ratios

2.3 拉伸强度与管身强度

外层不同 COC 质量分数的 PP 五层管拉伸强度如图 7 所示。从图 7 数据可以看出，拉伸强度先增大后

减小，COC 质量分数低于 30% 时，拉伸强度随 COC 质量分数的增大而提高。在 COC 质量分数为 30% 时为最大值，之后拉伸强度逐渐降低。COC 材料为乙烯和环烯烃的共聚物，高抗冲 PP 则是含有乙烯单体的共聚聚丙烯。当 COC 质量分数较低时，可能是因为 PP 中含有较多的乙烯单体，与 COC 还具有较好的相容性^[13]，拉伸强度提高。COC 含量继续增加时，PP 含量降低，PP 与 COC 的相容性下降，导致拉伸强度降低。

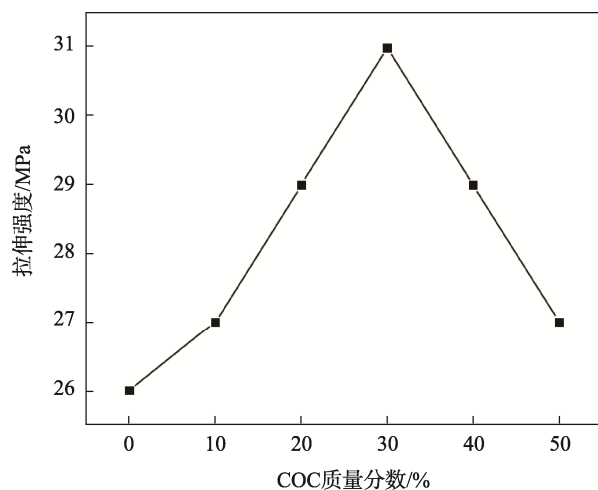


图 7 COC 质量分数不同时五层管的
拉伸强度

Fig.7 Tensile strength of five-layer
hoses with different COC ratios

如图 8 所示，每种软管取 5 支样管进行测试，从软管尾部通入 0.2 MPa 的高压气体，并保持 30 s 不破裂，说明管身强度合格，均满足 GB/T 29336—2012 要求。

2.4 缺口冲击强度

从图 9 数据可以看出，在 COC 质量分数较低时，硬质的 COC 分子分散在 PP 中，提高了共混物的缺口冲击强度，但 COC 作为一种脆性大、抗冲击性差的材料，随着共混物中 COC 含量的提高，共混物的缺口冲击性也急剧下降。当 COC 质量分数达到 40% 时，共混物的缺口冲击强度下降速度又趋于缓慢。

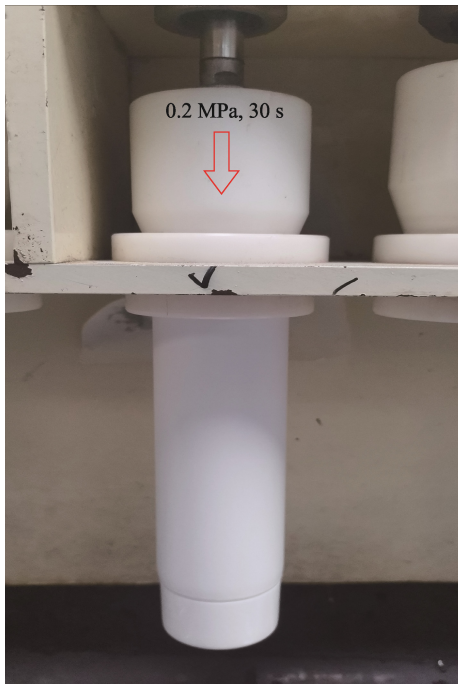


图 8 管身强度测试
Fig.8 Hose strength test

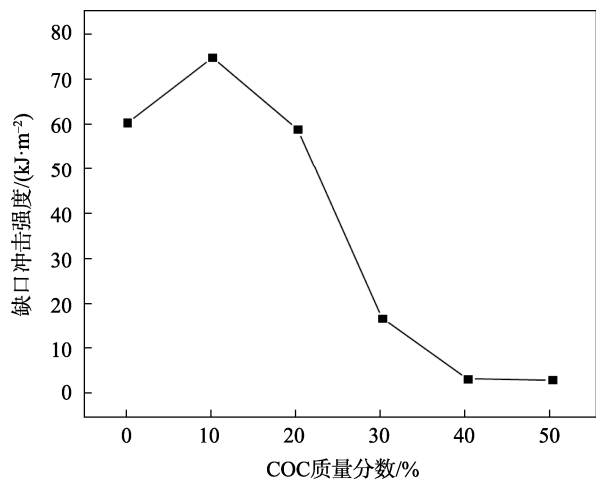


图 9 不同质量分数的 COC 与 PP 共混后的
缺口冲击强度
Fig.9 Notched impact strength of COC and
PP blends with different proportions

从表 4 中可以看出, 在 PP 软管的外层中添加了 COC 之后, 软管的抗跌落性能下降, 在 COC 质量分数为 40%和 50%的样品均出现跌落测试不合格现象, 这与 COC 材料的抗冲击性差有关, 而且添加 COC 材料会明显降低材料的撕裂强度^[12]。跌落测试结果与共混物缺口冲击强度的变化趋势一致, 因此, 在软管外层中添加 COC 材料提高阻隔性时不能选择过高的质量分数, 以小于 30%为宜。

2.5 弯曲模量

从图 10 数据可以看出, 随着 COC 含量的提高,

共混物的弯曲模量逐渐增大。相应地, 在五层管外层添加 COC 材料, 随着 COC 含量的提高, 软管手感逐渐变硬, 手感变差, 劣化了软管在消费者手中的触感, 因此, 五层 PP 软管的外层中不宜添加高质量分数的 COC。

表 4 软管跌落测试
Tab.4 Hose drop test

编号	COC 质量分数/%	跌落测试破裂数量
1	0	0
2	10	0
3	20	0
4	30	0
5	40	2
6	50	3

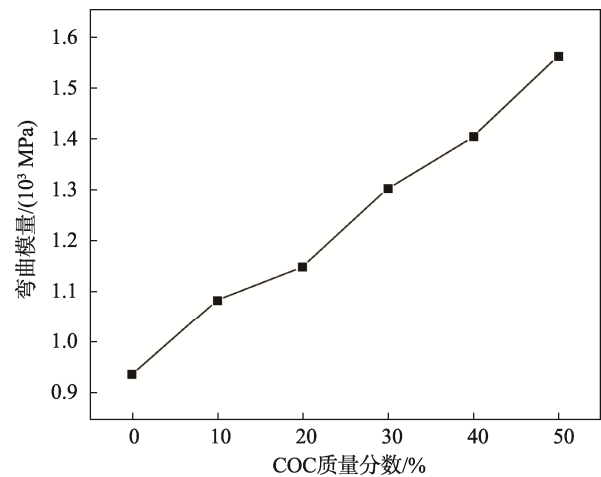


图 10 不同质量分数的 COC 与 PP 共混后的
弯曲模量
Fig.10 Bending modulus of COC and PP
blends in different proportions

3 结语

在五层共挤出 PP 软管的外层添加 COC 材料, 随着 COC 质量分数的提高, 软管的透氧速率逐渐降低, 且 COC 质量分数超过 20%时透氧速率趋于平稳, 水蒸气透过速率也逐渐降低, 因此, 添加 COC 材料可提高五层 PP 软管的阻隔性。随着 COC 质量分数的提高, COC 和 PP 共混物的缺口冲击强度先增大后急剧减小, 质量分数超过 30%则可导致材料的脆性明显增大, 软管无法通过跌落测试, 且软管的硬度明显增加, 手感变差。综上, 在五层 PP 软管的外层中添加 COC 质量分数为 20%最好, 在效果、性能、成本等方面达到了较好的平衡。

参考文献:

- [1] 李悦生, 崔磊, 李彦国, 等. 一种透明、高耐热环烯烃共聚物及其制备方法: 中国, 107216444A[P]. 2017-09-29.
LI Yue-sheng, CUI Lei, LI Yan-guo, et al. Transparent and High-Heat-Resistant Cycloolefin Copolymer and Preparation Method Thereof: China, 107216444A[P]. 2017-09-29.
- [2] 郝鹏飞, 何雪莲, 刘柏平. Cp₂ZrCl₂/MAO 催化剂催化乙烯与环烯烃共聚研究[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(5): 16-20.
HAO Peng-fei, HE Xue-lian, LIU Bo-ping. Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin Catalyzed by Cp₂ZrCl₂/MAO[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(5): 16-20.
- [3] 杨木泉, 张洪峰, 厉蕾, 等. 新型耐高温透明环烯烃共聚物的合成与性能[J]. 航空材料学报, 2017, 37(4): 1-6.
YANG Mu-quan, ZHANG Hong-feng, LI Lei, et al. Synthesis and Properties of Novel High Temperature-Transparent Cyclic Olefin Copolymers[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(4): 1-6.
- [4] 佚名. 环烯烃共聚物的纤维状态及其性能[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(4): 469.
Anon. Fiber Morphology and Properties of High-Density Polyethylene and Cycloolefin Copolymer [J]. Petrochemical Industry, 2013, 42(4): 469.
- [5] 李欢, 安立会. “减塑”在行动[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(5): 797.
LI Huan, AN Li-hui. “Plastic Reduction” is in Action[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(5): 797.
- [6] 郭世卓. 环烯烃共聚物——一种新型的非结晶热塑性塑料[J]. 化学世界, 2001, 42(3): 161-164.
GUO Shi-zhuo. Cyclo Olefin Copolymers the Novel Amorphous Thermoplastics[J]. Chemical World, 2001, 42(3): 161-164.
- [7] 郭峰, 李传峰, 汪文睿, 等. 环烯烃共聚物的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(2): 60-63.
GUO Feng, LI Chuan-feng, WANG Wen-rui, et al. Application of Cyclic Olefin Copolymer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(2): 60-63.
- [8] 戴东鹏, 王燕萍, 王依民, 等. 茂金属环烯烃共聚物结构性能表征及其纤维的研制[J]. 合成纤维工业, 2011, 34(4): 34-36.
DAI Dong-peng, WANG Yan-ping, WANG Yi-min, et al. Characterization of Structure and Properties of Metallocene-Catalyzed Cycloolefin Copolymer and Development of Fiber Thereof[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(4): 34-36.
- [9] 黄淮. 环烯烃共聚物的注-吹塑工艺[J]. 国外塑料, 2005, 23(10): 69.
HUANG Huai. Injection Blow Molding COC Arrives[J]. World Plastics, 2005, 23(10): 69.
- [10] 姚臻, 吕飞, 曹堃. 环烯烃共聚物的制备[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 67-69.
YAO Zhen, LYU Fei, CAO Kun. Preparation of Cycloolefin and A-Olefin Copolymers[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(3): 67-69.
- [11] 黄晓燕. 塑料成型工艺及模具设计技术问答[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2007: 47.
HUANG Xiao-yan. Questions and Answers on Plastic Forming Technology and Mold Design Technology[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2007: 47.
- [12] 郑治明(编译). 环烯烃共聚物在聚烯烃复合膜中的应用[J]. 国外塑料, 2011, 29(11): 46-47.
ZHENG Zhi-ming. Application of Cycloolefin Copolymer in Polyolefin Composite Film[J]. World Plastics, 2011, 29(11): 46-47.
- [13] 曲树璋, 王伟. 环烯烃共聚物材料应用的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(4): 477-484.
QU Shu-zhang, WANG Wei. Research Progress on the Application of Cyclic Olefin Copolymer[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(4): 477-484.
- [14] 杨伟, 周非, 王明生, 等. 聚丙烯(PP)复合软管片材的优点及应用[J]. 口腔护理用品工业, 2010, 20(3): 26-29.
YANG Wei, ZHOU Fei, WANG Ming-sheng, et al. Advantages and Application of Polypropylene (PP) Composite Hose Sheet[J]. Toothpaste Industry, 2010, 20(3): 26-29.
- [15] 史鹏伟, 汤俊杰, 李昌鸿, 等. 高接枝率 PP-g-MAH 的制备及其在 PP/GF 中的应用[J]. 中国塑料, 2016, 30(3): 43-48.
SHI Peng-wei, TANG Jun-jie, LI Chang-hong, et al. Preparation of Higher Grafting Ratio PP-g-MAH and Its Application in PP/GF[J]. China Plastics, 2016, 30(3): 43-48.
- [16] 焦宁宁. 茂金属环烯烃聚合物技术进展[J]. 塑料科技, 2002, 30(3): 50-54.
JIAO Ning-ning. Development of Metallocene Cycloolefin Polymer Technology[J]. Plastics Science and Technology, 2002, 30(3): 50-54.