

液晶聚合物成型技术探讨

周坤鲁 卢 翔 岳艳梅

(华丰企业集团有限公司, 绵阳 621000)

摘要 介绍液晶聚合物(LCP)的工艺特性,指出注射模设计的要点和注塑机选用的要求,阐述成型中料筒温度、模具温度、注塑压力、注射速率和时间等工艺参数确定的原则。并详细介绍几种典型 LCP 材料注射成型工艺、成型加工要点和注意事项。

关键词 液晶聚合物 工艺特性 注射成型 模具设计

液晶聚合物(LCP)是20世纪80年代出现的新型聚合物,具有独特的分子结构和热行为。它的分子由刚性棒状分子链组成,在受热熔融或被溶剂溶解后,形成一种兼有固体和液体部分性质的液晶态,分子排列介于液体和晶体之间^[1]。LCP 具有高强度、高模量和自增强性能,有杰出的耐高温和冷热交变性能,优异的阻燃性、耐腐蚀性、耐磨性、电性能、阻隔性和成型加工性能,线胀系数和摩擦系数小,尺寸稳定性高,抗辐射,耐微波,综合性能十分优异,被誉为超级工程塑料。

目前世界上有30多家公司大力开发LCP。LCP主要用于电子电气、光电材料、薄膜材料、汽车行业、生物医学、航空航天等领域,其中电子电气消费约占总量的70%以上。

当前,商业化的LCP有聚芳酯和芳香聚酰胺两种。Dartco公司的产品商标为Xydar;宝理公司生产的液晶聚酯是两种单体的共聚物,商标为Vectra;Du Pont公司生产的芳香聚酰胺,商标为Kevlar。20世纪80年代北京大学和北京市化工研究院就开始了LCP的研究,晨光化工研究院等单位具有合成LCP的技术并已能小批量生产,但远远满足不了国内日益增长的需求,国内使用的LCP绝大部分从日本、美国和西欧进口。笔者近几年来对几家公司的LCP进行了大量试验,并获得了成功的应用。

1 LCP的工艺特性

1.1 优良的方向性

LCP在加工过程中,大多数刚性棒状大分子链沿流动方向排列,因此顺流动方向的强度和模量很大,可达一般工程塑料加入30%玻纤的水平,垂直于注射方向的强度仅为流动方向的1/3,成型收缩率和线胀系数约为流动方向的2~3倍(见表1),所以,可利用此性能进行原位复合或增强。另外,在产品和模具设计时也必须充分考虑这一特性。

表1 LCP制品的方向特性

项 目	平行注射方向	垂直注射方向
拉伸强度/MPa	108.5	30
断裂伸长率/%	8	10
弯曲强度/MPa	111	34
弯曲弹性模量/MPa	12 000	1 600
悬臂梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	35	3.5
线胀系数/10 ⁻⁵ K ⁻¹	0	4.7
成型收缩率/%	0	0.3

1.2 熔体粘度低,流动性好

LCP虽为芳香结构但熔体粘度不高,仅为一般聚合物的几分之一。

日本宝理公司的Vectra,既保持了LCP的优良性能,又降低了成型温度,流动性好,易于成型。用较低的注塑压力就可成型薄壁制件和形状复杂制件,且越是薄壁制件其强度越高,这是由于分子高度定向所致。

1.3 固化快、周期短,不易产生飞边

LCP流动性较大,固化速度快,因此成型周期短,生产效率高,且很少出现溢边现象。

1.4 成型收缩率和线胀系数很小

LCP受热熔融后形成一种兼有固体和液体部分性质的液晶态,其分子链僵直,相互间填塞更紧密,不同基团之间联结更强,从而严重地限制了分子链的弯曲、旋转能力。在冷却后刚性棒状大分子链沿注射方向排列^[2]。在成型过程中仅发生部分相变而无结晶引起的体积收缩,因此收缩率小,线胀系数很低,接近金属,是一种良好的低线胀系数和低收缩率材料,见表2。

1.5 熔接强度低

LCP熔接强度低,这种缺陷在LCP模具设计时应加以注意,将熔接痕设在强度要求不高的部位。

表 2 LCP 与几种材料的线胀系数对比

材 料	线胀系数 / $\times 10^{-5} \text{ K}$
LCP	-0.1 ~ -0.5
30% GF 增强 LCP	0.6 ~0.8
PPS - R - 4	2.2
PBT30I - G30	2.5
铝	2.6
软钢	2.0
黄铜	2.8

1.6 原材料应严格干燥

在成型条件下微量水分就会使 LCP 降解,故成型前应将材料严格干燥,使水分降低到 0.03% 以下,方可使用。

2 模具设计和成型设备

2.1 模具设计

(1) LCP 流动性优良,适于注射成型。但模具应根据 LCP 的工艺特性进行设计。

LCP 具有各向异性和熔接强度低的特性,在设计时应考虑在模腔中的流动方向与成型零件的特性要求的关系,以确保零件的强度。同时考虑熔接强度不足,在模具设计时应尽量避免熔接痕。

(2) 浇注系统

考虑到压力损失,浇道的形状优先采用圆形和梯形浇道。浇道直径为 2 ~5 mm,长度应尽可能短,在多位模中型腔距离应相等。主浇道和分流道末端设冷料井,防止冷料进入成型部分。

浇口的形式可采用侧浇口、点浇口和潜伏式浇口。由于 LCP 材料的各向异性,在浇口位置设计时应将零件强度要求高的尺寸放在平行流动方向上,要求不高的放在垂直流动方向上。

流道的长度应根据 LCP 的流动性确定。LCP 流动性极好,在壁厚 0.3 mm 时,流动长度超过 50 mm,这有利于薄壁制件模具的设计。也可以采用热流道,但结构应精心设计并精确控制温度。

(3) 排气槽

LCP 在成型时会产生微量气体,设计排气槽不仅可随时排除成型时产生的气体,而且也有利于型腔内空气的排除,有利于成型。排气槽应设在气体汇集处,其深度为 0.02 mm,宽度为 3 ~5 mm。

(4) 成型收缩率

LCP 成型收缩率很小,且平行流动方向的收缩率小于垂直流动方向的收缩率。在设计型腔尺寸时,流动方向不能确定时,采用垂直与平行收缩率的平均值。对尺寸精度要求特别高的制件可先做试验

模,以测试真实收缩率。

在高温下 LCP 会发生后收缩,为保证尺寸精度和消除内应力,制件可在 200℃处理 3 h。LCP 后收缩率很小,如 A130 为 0.04% (平行方向) /0.14% (垂直方向)。在高温下使用的制品,模具设计时的收缩率应是模塑收缩率和后收缩率的总和。

2.2 注塑机

LCP 最高成型温度在 350℃左右,一般螺杆式注塑机皆可使用。注射量应是注塑机注射容量的 50% ~70%。

可选用普通开放式喷嘴,压力损失小,可靠性好。喷嘴的加热应能单独控制,若出现流涎可适当降低温度。

LCP 流动性好,固化快,可选用具有高塑化能力的注塑机,实行高速成型。对螺杆的要求:①带有计量段的螺杆;②有密封良好的逆流阀;③加料段长的螺杆。

3 注射工艺

注射工艺条件应根据 LCP 的种类、牌号和工艺特性确定。

3.1 料筒温度和螺杆转速

宝理公司的 Vectra A 和 B 类材料,料筒温度在 290 ~320℃,E 类在 330 ~350℃。住友公司 LCP 加工温度高达 340 ~360℃。喷嘴温度较前段温度低 5 ~10℃,以防流涎。为了防止分解,Vectra A 和 B 类最高不超过 350℃,E 类最高不超过 370℃。

螺杆转速在 100 r/min 左右,背压应尽量低,以防止玻纤被破坏和树脂流涎。增强的 LCP 在规定温度范围内可停留 50 ~60 min,但中途停机时间较长时应将料筒温度降低 50℃。

3.2 注塑压力和注射速率

LCP 流动性较大,注塑压力比其它热塑性塑料低,注塑压力为 30 ~50 MPa,操作时一般从低压开始逐渐增压,直到达到最佳值。LCP 固化速度快,因此宜采用高的注射速率。

3.3 模具温度

模温通常为 70 ~110℃。模温低可缩短成型周期,防止飞边和凹陷;模温高可提高尺寸稳定性,防止使用时的后收缩,并且能减小熔接痕,提高熔接处的强度和表面光泽度。适宜的模温视制品使用要求而定。

3.4 成型周期

LCP 流动性好,填充时间短,熔融潜能小,固化

速度快,成型周期短。周期的长短随制件形状、壁厚和成型条件而异,一般为 10 ~30 s。

不同种类、不同型号的 LCP 成型条件相差很大,表 3 列出日本宝理公司和住友公司几种型号的 LCP 注射成型工艺条件。

表 3 日本宝理和住友公司几种 LCP 注射工艺条件

项 目		宝理 Vectral30		住友 EKONOL
		A	E	6000 系列
材料干燥	温度 /℃	140 ~160	140 ~160	140 ~160
	时间 /h	4 ~6	4 ~6	3 ~4
料筒温度 /℃	后段	250 ~270	290 ~310	300 ~320
	中段	270 ~290	310 ~330	320 ~340
	前段	290 ~310	330 ~350	340 ~360
	喷嘴	290 ~310	330 ~350	340 ~360
	模具温度 /℃	80 ~100	100 ~120	100 ~150
注塑压力 /MPa		30 ~50	40 ~60	80 ~120
保压压力 /MPa		10 ~20	10 ~20	20 ~40
背压 /MPa		2 ~5	2 ~5	2 ~5
注射速率		中 ~高速	中 ~高速	中 ~高速
螺杆转速 /r · min ⁻¹		50 ~80	50 ~80	50 ~80

4 加工注意事项

4.1 更换材料

由一种级别的 LCP 更换成另一种级别,若成型温度差别大,可按先前的 LCP 清洗料筒。当更换的材料与 LCP 成型温度一致时,可在此温度下,直接清洗料筒。在清洗困难时可用 PP 或 HDPE 清洗,然后将料筒温度升至待更换材料成型温度。当料筒内为与 LCP 成型温度不同的材料或热敏性材料时,可将料筒温度设定到余留树脂的成型温度范围内,用 PP、HDPE 或 PC 清洗。

4.2 生产中断的处理

生产中途停机时间超过 30 min 时,应将成型温度降低 50℃,停机时间少于 30 min 可不降温,但再开机时应将料筒清洗干净。中断时间在 2 h 以上会发生材料降解和产生污物,成型前需彻底清洗。难于清洗的深色材料可先用增强 PC 清洗,然后用 PE 树脂清洗干净后,方可加入欲使用的材料清洗。

4.3 材料的再生和利用

在规范的成型条件下,LCP 的热稳定性较好,对宝理公司的 Vectra A950、A130 回收 5 次的 100% 的回收料进行性能试验,其性能保持率见表 4。

表 4 LCP 模塑 5 次 100% 回收料性能保持率 %

项 目	牌 号	
	Vectra A950	Vectra A130
拉伸强度	85	86
拉伸弹性模量	85	86
断裂伸长率	100	114
弯曲强度	91	90
弯曲弹性模量	92	100
悬臂梁冲击强度	100	68

从表 4 可见,LCP 模塑 5 次后的回收料,仍保持原材料强度和模量的 85% ~100%。未增强的 A950,冲击强度仍保持原值,而增强的 A130 仅保持原值的 68%,这主要是因为玻纤在回收过程中遭到破坏造成的。

在回收料的使用上,以在新料中加入 20% 的回收料掺混使用,效果较好,其性能不会有多大的改变。但在使用前应对回收料按干燥工艺严格干燥,使水分含量在 0.03% 以下方可使用。

5 结语

LCP 是综合性能十分优异的新型特种工程塑料,成型加工温度很高,但工艺性能优良,可成型薄壁复杂制件。要想制得优质的 LCP 制品,必须严格按照 LCP 的工艺特性,合理选用设备,正确设计模具,确定最佳的成型工艺参数。

通过试验确定了几种型号 LCP 材料的典型注射工艺,并指出成型工艺要点和注意事项。

随着 LCP 应用的扩大和加工技术进步,LCP 的注射成型技术将日臻完善。

参考文献

1 张娜,张毅,王久芬,等.液晶聚合物的研究进展.工程塑料应用,2002,30(8):53
2 钱知勉.液晶聚合物性能、加工及应用.塑料摘报,1989,37(1):7

DISCUSSION ABOUT THE MOULDING TECHNICS OF LCP

Zhou Kunlu, Lu Xiang, Yue Yanmei

(Huafeng Enterprise Group Co. Ltd., Mianyang 621000, China)

ABSTRACT The technological property of LCP is introduced and the main point of injection mould design and the requirement of the injection machine are pointed out. The determination of cylinder temperature, mold temperature, injection pressure, injection speed and time etc is described. The injection technology, the main point of molding and matters needing attention of several typical LCP plastics are also introduced. After being tested and used, the property of LCP product is stable and reliable and meet the various technological requirement.

KEYWORDS LCP, technological property, injection molding, mould design