

「VECTRA®」成型加工法的最前沿技术

前言

1985年开始销售液晶高分子(LCP)「VECTRA®」以来,已经发展出标准品级的「A系列」、耐热性及流动性优良的「Ei系列」、超耐热品级的「S系列、T系列」等在化学组成上各异的多个系列产品,被广泛地用于以电器、电子零部件为代表的各种领域。

「VECTRA」各品级的共同特点就是高刚性。由于其化学结构决定了它具有非常高的耐热性和优良的耐化学药品性,再加上树脂自身具有阻燃性,使得它所有的品级基本上都具有UL-94V-0级别的阻燃性。此外,由于它的薄壁流动性良好,适合于高速注塑成型,不易产生毛边,被公认为是适合于成型薄壁小型产品的材料。

近年,个人电脑及手机等IT产品的小型化和集成化、以及轿车零部件的电子化是发展方向,这就促进了使用在这些机器产品或零部件上的接插件及插口等电子零件朝着小型化、薄壁化方向发展。同时具有高流动性和耐热性、能够满足这种发展趋势的「VECTRA」的各种品级也就倍受关注。

宝理塑料公司在努力提高「VECTRA」的性能和质量的同时,也在致力于研究如何最大限度地发挥这些优良性能的制品成型加工方法。本文将对其成型加工的最前沿技术进行介绍。

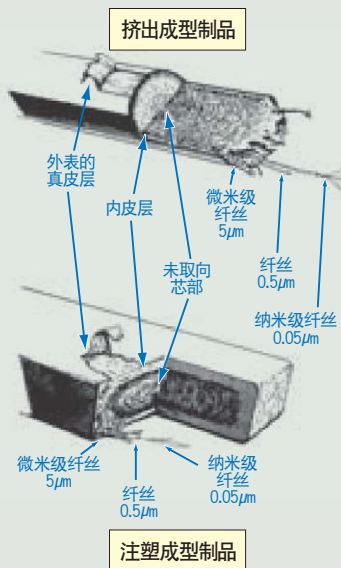


图1 「VECTRA®」成型制品的结构

1. 「VECTRA」的特点

我们首先看「VECTRA」高分子具有哪些特点。其高级结构如图1所示,它由取向排列的稠密纤维的聚集体构成。这种基于纤维的纤维状聚集体有着与添加纤维状填料同样的效果,即出现自增强效果。

此外,如图2所示,它是LCP和结晶性树脂在熔融时及固化时的分子的结晶化状态比较示意图。对于结晶性树脂,它在固化结晶时,由非晶状态向结晶状态转变,会发生大的体积变化。而对于「VECTRA」LCP的情形,熔融时的状态与固化结晶后的分子排列状态几乎没什么差异,所以体积变化很小。因此它具有成型收缩率和热膨胀率都极低的特点。

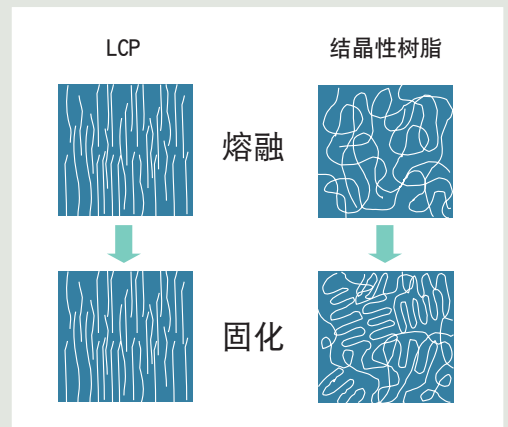


图2 LCP与结晶性树脂的结晶化状态的比较

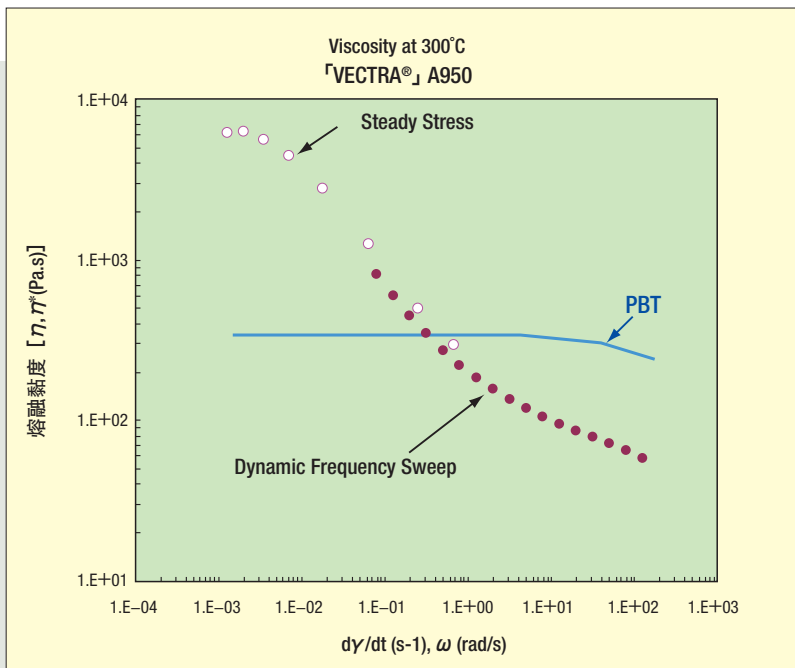


图3 LCP与结晶性树脂的结晶化状态的比较

另外，对比伴随结晶转变的热焓变化，LCP约为0.7~2.5J/g。与通常的结晶性树脂相比，例如聚甲醛树脂为140J/g，尼龙为40J/g，显然LCP的热焓变化是非常小的。因此，LCP在固化时几乎不会发生大的结构变化，也就不会有大的能量转移，因而固化时所需时间也就非常短。由于这些特点，LCP在成型时具有其它热塑性树脂无可比拟的高速成型性。

图3代表「VECTRA」A950的熔融黏度与剪切速度及频率的关系。可以看出随着剪切速度的增加，LCP的分子取向度提高，熔融黏度快速下降。注塑成型时树脂通过浇口时的剪切速度是在 $10^4 \sim 10^6 \text{ rad/s}$ 之间。如果在这个剪切速度范围对它们的熔融黏度进行比较，可以发现与无液晶状态的聚酯（比如PBT）等相比，LCP是它的1/10以下。虽然对于添加了填料的注塑成型材料这个差异会变小，不过如果是采用LCP材料进行高速成型，还是可以大幅度降低剪切流动下的黏性阻力，即成型压力。此外，对于相反的情形，在模具内流动末端那样的低剪切流动部位，由于熔融黏度会增大，尽管整体具有高流动性，但

是其成型制品并不容易出现毛边，因此它具有适合于用作薄壁成型品材料的显著特点。

2. 计量时间的稳定化

成型LCP时必须注意的关键点之一就是计量时间的稳定化问题。常见的计量不良现象的特点是：相对于注塑成型机的螺杆直径，当冲程偏大的时候，长计量时间注射一次之后的下一次注射其计量时间会变短，计量时间出现周期性的变化。图4代表用「VECTRA」T130进行注射成型时，分别选用两个不同条件的S/D（计量冲程与螺杆直径的比）时的计量时间的比较。可以看出，当S/D为1.25这个高值时，计量时间发生周期性的变动，不稳定。如果在这样的条件下成型，不但不能发挥「VECTRA」的可高速成型的优点，相反还有可能发生欠注、溢料、鼓泡等各种成型异常问题，需要采取必要的应对措施。虽然从图4可以看出，低S/D值更有利，但是它对注塑成型机型、成型制品尺寸又会产生制约。对于这样的计量不良现象的原因可做以下分析。

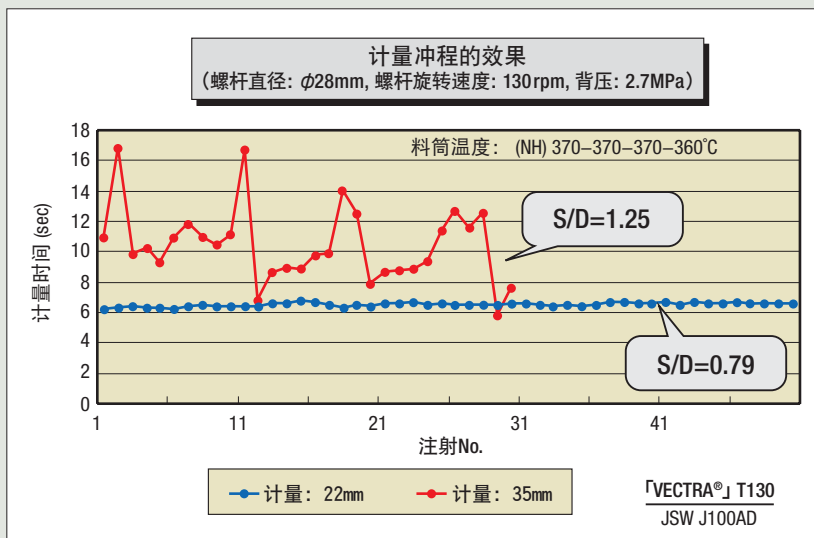


图4 计量冲程对于计量时间的影响

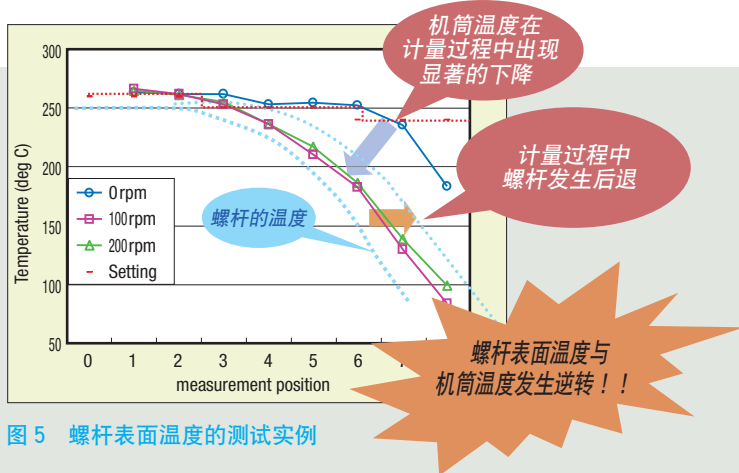


图5 螺杆表面温度的测试实例

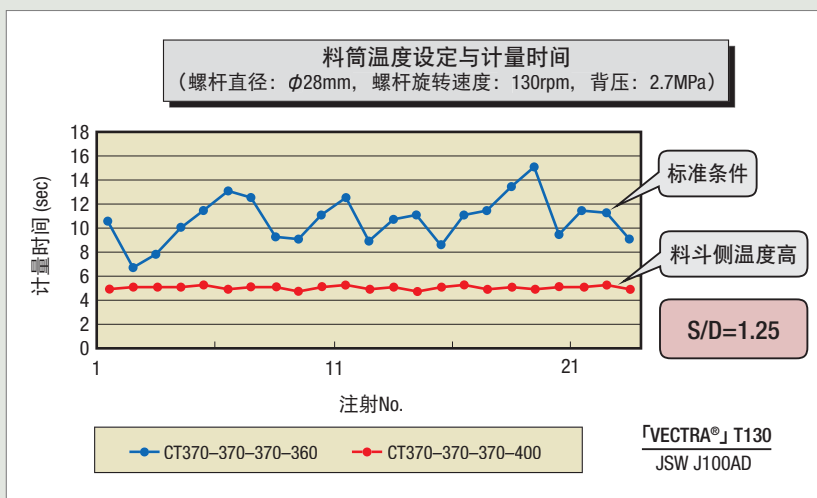


图6 料筒后部温度与计量时间的关系

图5是计量工程中注塑成型机内的机筒温度的测试实例，特别是料斗下的机筒温度在计量过程中出现显著下降。再加上由于在计量过程中螺杆发生后退，结果发生螺杆表面的温度比机筒表面温度还要高的现象。在这种状态下，螺杆/料粒间的摩擦系数变得比螺杆/机筒间的摩擦系数还要大，引起料粒与螺杆同时转动，树脂无法向前端输送。作为解决方法，可以在提高料筒后部的设定温度、增大加热器的功率、提高料粒的投入温度等方面下功夫，加速料粒的熔融，稳定计量时间。图6是在S/D=1.25的条件下提高料斗下部温度之后的结果。可以看出，与料斗下部温度为360℃时的情形相比，在400℃的情形下计量时间更加稳定。

3. 注嘴与注道的匹配

使用LCP时的常见不良现象有制品鼓泡。所谓鼓泡，就是如图7所示，对成型制品加热后在其表面出现鼓包的现象。由于LCP多用作表面实装（SMT）的电子零件，如果经历过红外加热回炉焊后产品表面发生鼓泡，将是严重的产品质量问题。如图7所示，鼓泡的原因可能是产生了气体、成型时卷入了空气、流动末端的气体没有完全排尽、漩纹等多个方面，需要针对具体原因采取相应的预防措施。在材料层面，当然建议使用热稳定性好、气体发生量小的材料。要抑制由漩纹、气体的卷入所引发的鼓泡现象，现在一般认为对注嘴和注道进行合理的组合和匹配比较有效。

图8是LCP注嘴，又称为中直径长注嘴的结构示意图。与一般的注嘴相比它具有

- 注嘴直径偏细
- 注嘴前端集中地缠有加热器
- 注嘴前端设置有温度控制用的热电偶

等特点。从LCP的黏度低、固化速度快的特点考虑，有时很难同时具备防止在成型时的涕料和冷料的混入的条件。不过由于与标准的注嘴比较，对LCP注嘴可以进行精密的温度控制，在这种情况下，可以扩

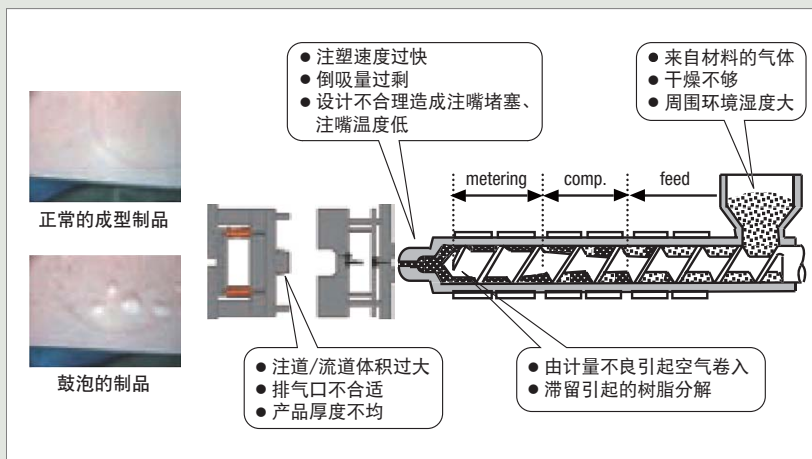


图7 发生鼓泡时的检查要点

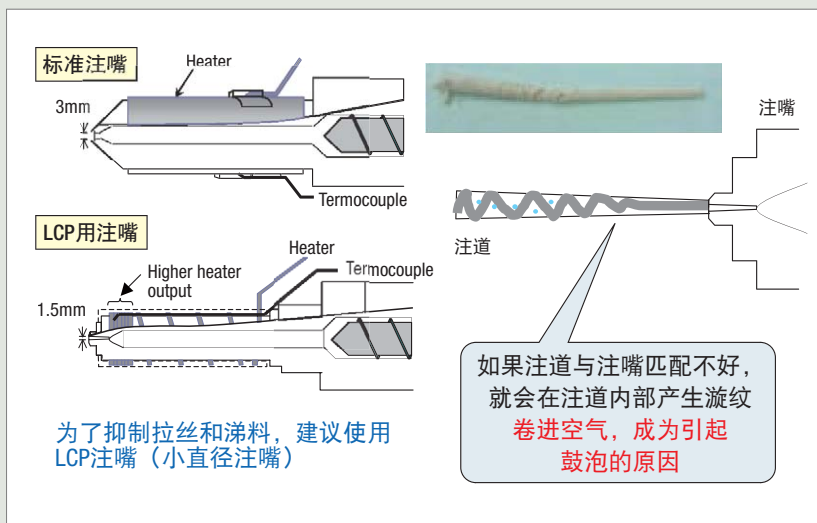


图8 LCP 喷嘴与水道匹配的重要性

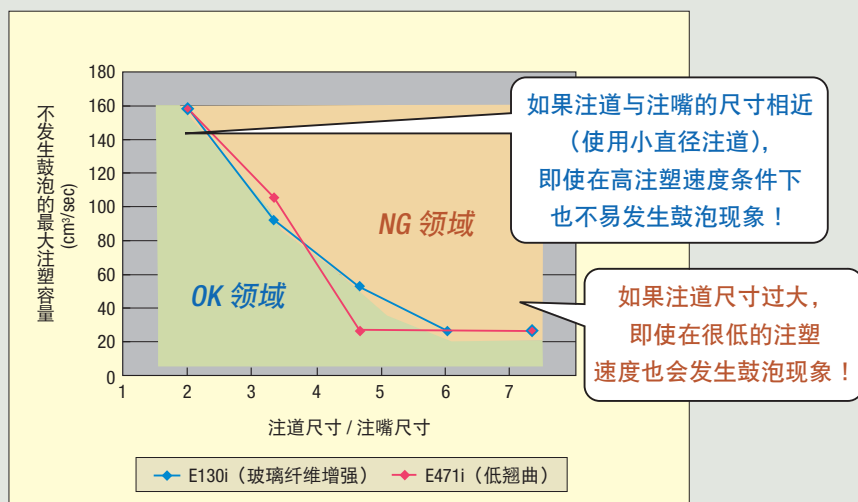


图9 水道 / 喷嘴比与发生鼓泡的关系

宽成型的温度窗口来防止鼓泡等的质量问题的发生。不过光靠改变喷嘴设计，有时也不能完全解决问题。

图8右侧是出现了鼓泡问题的成型制品在注射时产生的欠注注口残料的照片，由于它呈漩涡状，可以想象它很容易将空气卷入成型制品中，或者诱发流纹。图9代表使用LCP喷嘴（喷嘴直径为1.5mmΦ）时，水道直径与发生鼓泡现象的关系。

如图3中所示，由于LCP在高剪切范围粘度会下降，为了发挥LCP的高流动性，采用高速注塑是基本原则。但是，如果速

度过快，则会诱发流纹的产生，导致成型制品层结构不均匀，产生鼓泡问题。因此，如何保持在高速注塑下正常工作是LCP在成型时的关键点之一。

图9的横轴是水道直径与喷嘴直径的比，纵轴是通过注射速度换算出来的不发生鼓泡的最大注塑容量。从这个结果可以看出，如果采用过大的水道，即使在很低的注射速度下也很容易出现鼓泡问题。虽然「VECTRA」的不同品级在流动性方面会稍有不同，但是其本质还是属于在重视高流动性基础上开发出来的品级，没有必要再去加粗水道。推荐使用细直径水道。

4. 浇口切断质量的提高

由于使用LCP材料的产品多半是微小而且精密的零件，在分离浇口时，发生浇口倒凸和浇口残留的现象偶有发生。这些浇口倒凸和浇口残留在产品的实装阶段（SMT）多半成为异常突起，这些异常突起有可能引起产品与基板间等的接触不良。

图10是成型品表面的显微镜照片，代表隧道浇口的倒凸与浇口直径的关系。照片中成型品壁厚为0.5mm，浇口直径为Φ0.1~0.5mm。从这些照片可以知道，随着浇口尺寸变大，浇口部位的倒凸也变大。一般建议浇口直径为产品壁厚的大约70%以下。

图11是隧道浇口的浇口倒凸形成机理示意图，作用在浇口部位的力有产品一侧的顶出所产生的剪切力和流道的顶出所产生的拉伸力。相对于产品一侧被直接直线顶出，流道一侧则受到浇口自身的入射角度及顶出时的流道自身的挠曲变形的影响而使得脱模稍微有些滞后。由于这个原因，浇口要等到移动到浇口

下部的皮层位置才能被完全切断，在被切断的过程中由于还受到拉伸力的作用而使皮层倒凸，这些是形成隧道浇口的浇口倒凸的主要原因。作为预防措施，我们尝试了在脱模时，首先将注口残料和流道先顶出，使浇口被完全切断后再顶出产品这种所谓的「二步顶出」结构。图10右侧的照片代表其结果，可以看到即使大直径（0.5mm Φ ）的浇口，浇口残料也非常少。

有关浇口倒凸，不仅可以通过放大浇口直径来预防，而且还可以通过对材料的选择来改善。图12是分别采用E130i，E463i，S475的各品级的材料成型时的浇口残留状态的激光显微镜照片。可以看出，与使用长纤维的E130i相比，使用微细填料的E463i和S475的浇口残留量更少。图12下方的照片是采用X线CT观察到的断面方向填料分散状态的照片。对于E130i的情形，浇口附近表面的填料显现出非常高的取向度，而且还可以看到皮层和芯层间的层面上填料浓度并不高。因此容易发生层间相互剥离，也就容易引发浇口倒凸。

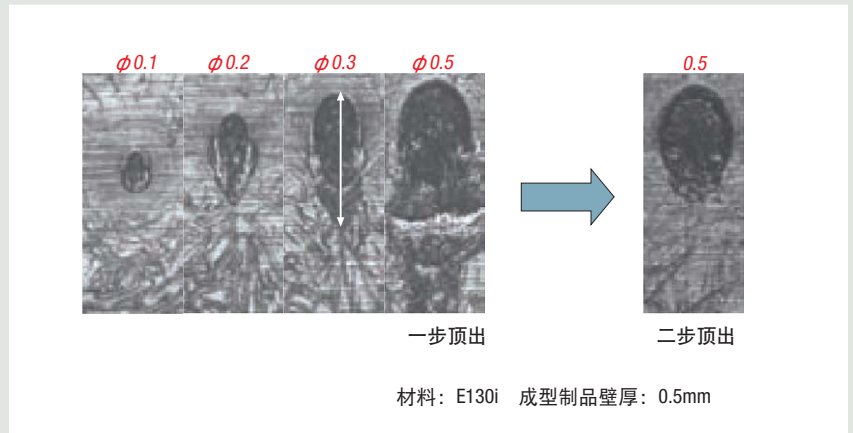


图10 浇口尺寸 / 顶出方法与浇口倒凸的关系

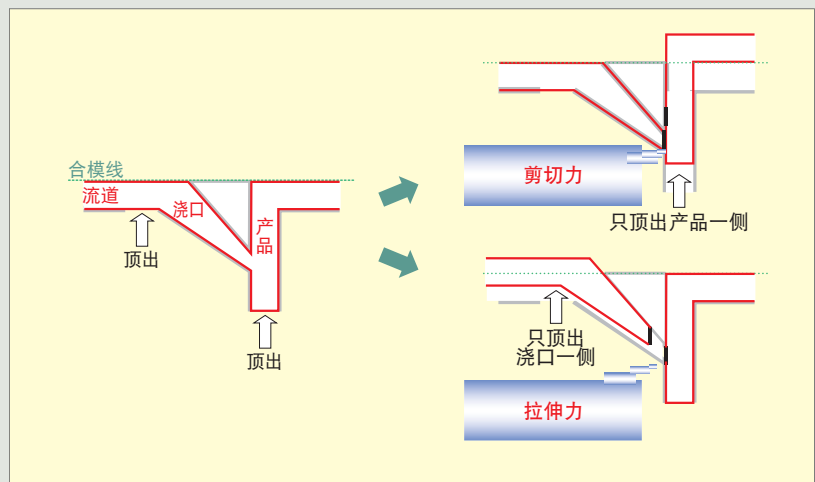


图11 隧道浇口中浇口倒凸的形成机理

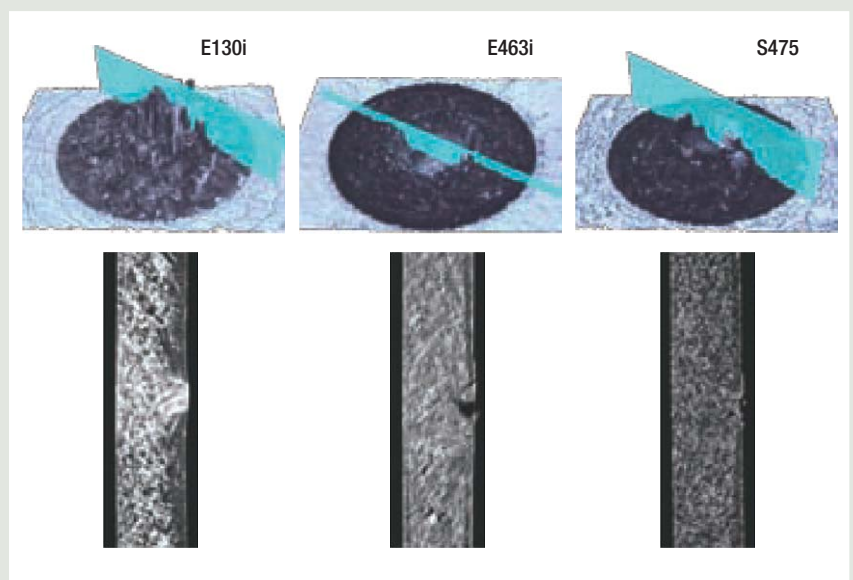


图12 材料种类与浇口残留的关系

5. 熔合特性的提高

如上所述，虽然LCP具有优良的流动性、耐热性和尺寸稳定性等优点，但它也具有熔合部位的强度非常低的缺点。与其他的工程塑料相比，LCP的熔合强度保持率（熔合部位的强度与熔合部位以外的部位的强度的比值），比如，相对于PPS（聚亚苯基硫醚）的GF增强品级的相应值为30~40%，而LCP则只有15~20%，非常低。

图13是经过改良，在熔合部位附近设置冷料井后通过X线CT观察到的玻璃纤维的取向状态的照片。我们可以从玻璃纤维的取向来推测出注塑成型时的流动状态。如图13右侧的照片所示，通过在熔合部位的附近设置冷料井，让熔融树脂流进冷料井，这样使得熔合部的树脂取向被打乱。其结果就是设置有冷料井时的熔合强度保持率达到了50%，与没有冷料井时的15%相比有显著提高。

对于这种通过设置冷料井来提高产品的熔合特性的情形，如何设置冷料井的位置、尺寸就变成了关键因素。图14是在图13所示的试验片基础上，通过改变各种冷料井的位置（=位移）和体积后获得的熔合强度保持率的测试数据的数值解析结果。图14的横轴和纵轴分别为将位移体积值（从熔合部位到冷料井的体积）和冷料井的体积值用从浇口到熔合部位的体积值相除后得到的归一化数据。也就是说横轴的值越大，意味着冷料井的设置位置离熔合部位越远。纵轴的值越大，意味着冷料井的体积越大。图中的数字是熔合强度的保持率，可以看出通过适当地选择冷料井的位置和体积，可以实现以前从未能获得的高熔合强度保持率。

结束语

如上所述，为发挥「VECTRA」的特点，避免成型加工中质量问题的出现，在成型加工技术上有许多关键点可寻。宝理塑料公司在为用户提供容易成型加工的高质量材料的同时，正如在本文中所提到的那样，今后还将努力致力于为用户提供有关成型加工方面的有用的建议及技术支持。

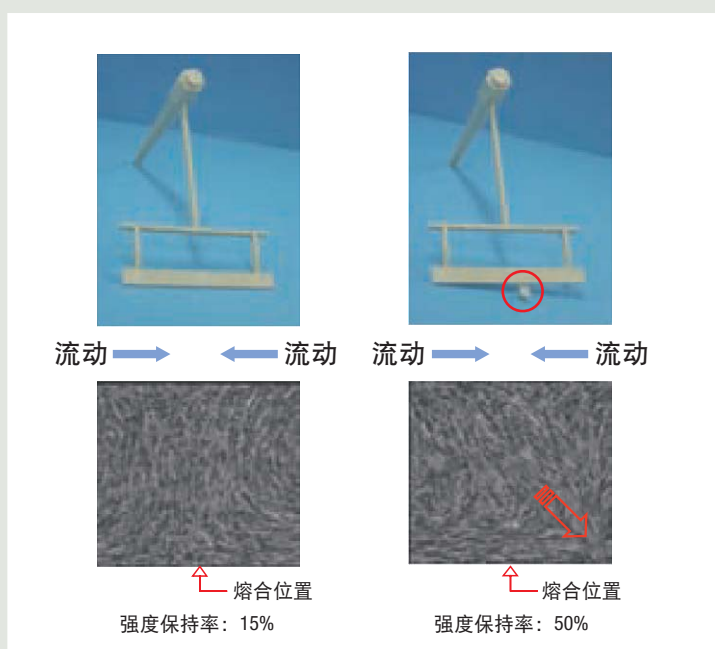


图13 冷料井的有无与熔合部附近的玻璃纤维的取向状态的关系

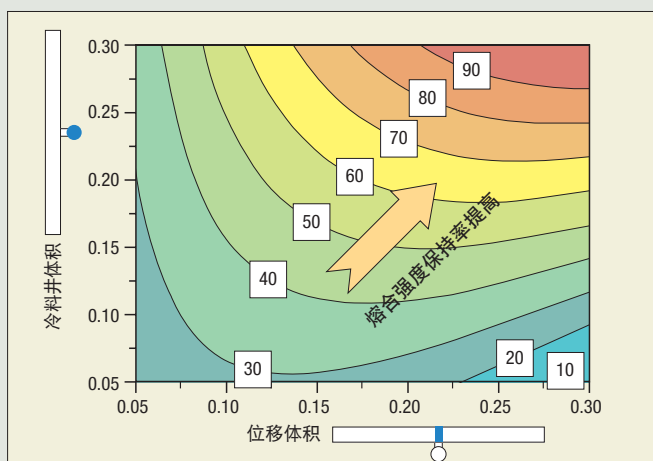


图14 冷料井的位移 / 体积与熔合强度保持率的等高线图