

VERWERKING EN TOEPASSINGEN
VAN
THERMOTROPE VLOEIBAAR KRISTALLIJNE POLYMEREN

Vakgroep : technologie der macromoleculaire stoffen
Afstudeerprofessor : prof. dr. ir. A. Posthuma de Boer
Begeleiders : dr. ir. J. van Dam
ir. B. Langelaan
Datum : 25 maart 1991

VOORWOORD

In het kader van mijn afstudeeropdracht heb ik een scriptie geschreven over de verwerkingstechnieken en toepassingen van thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren.

Thermotrope LCP's staan in een grote belangstelling. Deze materialen worden bij de vakgroep technische macromoleculaire stoffen aan de Technische Universiteit Delft in samenwerking met TNO onderzocht. Het onderzoek richt zich op de volgende doelstellingen:

- kennis van de reologische eigenschappen;
- kennis van het reologische gedrag in de verwerkingsapparatuur;
- kennis van de reologie en vorming van thermotroop/thermoplast blends.

Deze kennis is van belang om tot komen tot geschikte verwerkingsmethoden voor thermotrope LCP's. Deze scriptie beschrijft de huidige stand van zaken in de verwerkingstechnieken voor thermotrope LCP's.

M.C.J. van Uffelen,

25 maart 1991.

SAMENVATTING

In deze literatuurscriptie is de huidige stand van zaken beschreven in de verwerking van thermotrope LCP's.

In de algemene beschrijving van LCP's wordt de ordeningstoestand van vloeibaar kristallijne polymeren vergeleken met amorse en semi-kristallijne polymeren. Tevens wordt onderscheid gemaakt tussen lyotrope en thermotrope LCP's.

Uit de beschrijving van het reologische gedrag van LCP's blijkt dat de viscositeit van de nematische smelt beduidend lager is dan de viscositeit van de smelt van isotrope thermoplasten. Deze eigenschap is van belang voor de kunststofverwerkende industrie, omdat het de verwerkbaarheid vereenvoudigt en de benodigde hoeveelheid energie voor verwerking lager is.

Bij het spuitgieten van thermotrope LCP's wordt de vorming van een gelaagde structuur waargenomen, waarbij de oppervlaktelagen meer georiënteerd zijn dan de kern van het produkt (skin/core structuur). Dit verschijnsel komt tot uitdrukking in de mechanische eigenschappen van de spuitgietprodukten. De produkten hebben namelijk betere mechanische eigenschappen in de stromingsrichting dan in de dwars- (transversaal) richting.

Naast de produktdikte hebben ook de procesparameters, zoals de matrijstemperatuur, de injectiesnelheid en de injectiedruk een grote invloed op de mechanische eigenschappen van het spuitgietprodukt. Uit de onderzoeken blijkt dat bij lage instellingen van de procesparameters spuitgietprodukten met goede mechanische eigenschappen worden verkregen.

Bij extrusie zijn de extrusietemperatuur en de verstrekkverhouding (draw-down ratio bij vezelspinnen, blow up ratio bij folieblazen) de procesparameters die de grootste invloed hebben op de mechanische eigenschappen van de extrusieprodukten. De mechanische eigenschappen van de extrusieprodukten zijn beschreven met behulp van composiettheoriën voor vezelversterkte kunststoffen.

Vezel- en mineraalgevulde LCP's worden toegepast om de mechanische eigenschappen in de transversale richting te verbeteren. Dit gaat echter ten koste van de eigenschappen in de stromingsrichting.

De algemene trends die waargenomen worden bij mengsels van LCP's met amorse thermoplasten zijn een drastische verlaging van de smeltviscositeit en een verbetering van de mechanische eigenschappen van het thermoplastische materiaal bij lage concentraties (tot 10%) LCP. De mechanische eigenschappen van deze mengsels kunnen beschreven worden met eenvoudige composiettheoriën.

De thermotrope LCP's hebben een breed toepassingsgebied. De daadwerkelijke toepassing heeft echter nog niet de omvang die men er in eerste instantie van heeft verwacht, vanwege de hoge kostprijs van thermotrope LCP's. Desalniettemin wordt voor deze materialen een rooskleurige toekomst voorspeld.

INHOUDSOPGAVE

1. INLEIDING.....	1
2. ALGEMENE BESCHRIJVING.....	2
2.1. Amorfe, semi-kristallijne en vloeibaar kristallijne polymeren.....	2
2.2. Lyotrope en thermotrope LCP's.....	2
2.3. Morfologie en reologie van thermotrope LCP's.....	3
3. VERWERKINGSTECHNIEKEN.....	6
3.1. Spuitgieten.....	6
3.1.1. Stromingsgedrag van LCP's bij spuitgieten....	6
3.1.2. Invloed van procesparameters op mechanische eigenschappen.....	8
3.1.3. Invloed van de matrijsvorm op mechanische eigenschappen.....	13
3.2. Extrusie.....	14
3.2.1. Plaat- en staafextrusie.....	15
3.2.2. Extrusie- en folieblazen.....	17
3.2.3. Vezelspinnen.....	20
4. COMPOSITEN EN BLENDS.....	22
4.1. Composieten.....	22
4.2. Blends.....	25
5. TOEPASSINGEN.....	30
6. COMMERCIEEL VERKRIJGBARE LCP'S.....	31
7. TOEKOMSTVERWACHTING.....	35
8. LITERATUURLIJST.....	36

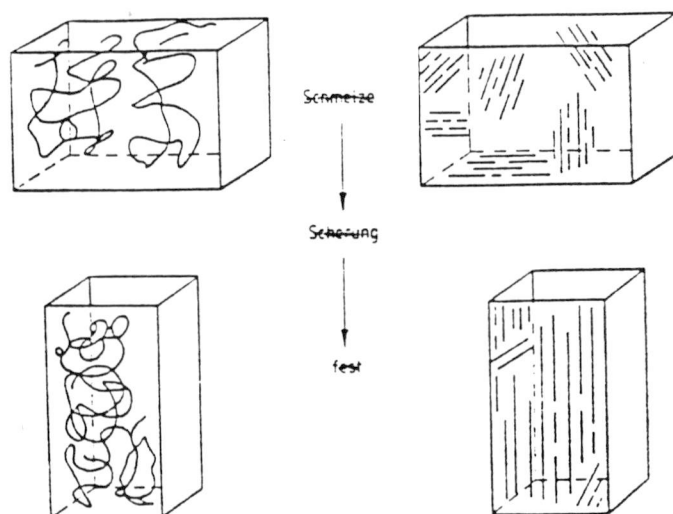
1. INLEIDING

Gedurende de laatste 15 jaar is de interesse in vloeibaar kristallijne polymeren enorm toegenomen. Dit blijkt uit het grote aantal studies, dat recentelijk is gepubliceerd. Deze publikaties kunnen in het algemeen verdeeld worden in drie categorieën:

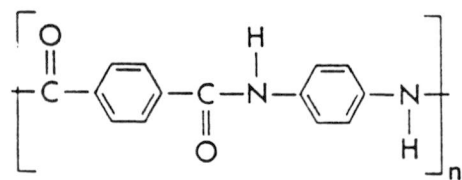
- (1) synthese en chemische structuur van vloeibaar kristallijne polymeren;
- (2) reologisch gedrag;
- (3) verwerking en toepassingen.

Vergeleken bij het aantal publikaties over de synthese en reologisch gedrag is het aantal publikaties over de verwerking en toepassingen van vloeibaar kristallijne polymeren wat achter gebleven [1]. De reden hiervan is de hoge kostprijs van deze materialen.

In deze literatuurscriptie wordt een overzicht gegeven van de huidige stand van zaken in de verwerking en toepassingen van thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren. Eerst wordt een algemene beschrijving gegeven van vloeibaar kristallijne polymeren, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen lyotrope en thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren. Vervolgens worden de geschikte verwerkingstechnieken voor thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren besproken. Hierbij komen de conventionele verwerkingstechnieken voor thermoplasten aan bod zoals spuitgieten en extrusie. Aansluitend wordt een opsomming gegeven van de mogelijke composieten en blends die tot op heden bestudeerd zijn. Vervolgens wordt een lijst van reeds uitgevoerde toepassingen van thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren gegeven. Tot slot wordt een zo'n volledig mogelijke opsomming gegeven van commercieel verkrijgbare thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren. Hierbij is getracht de chemische samenstellingen te achterhalen, die schuilgaan achter de verschillende merknamen.



Figuur 1 (3). De oriënteringsgraad van amorfe polymeren (links) en vloeibaar kristallijne polymeren (rechts).



Figuur 2 (6). De structuur van een para-aramide waarop Kevlar is gebaseerd.

2. ALGEMENE BESCHRIJVING.

2.1. Amorfe, semi-kristallijne en vloeibaar kristallijne polymeren.

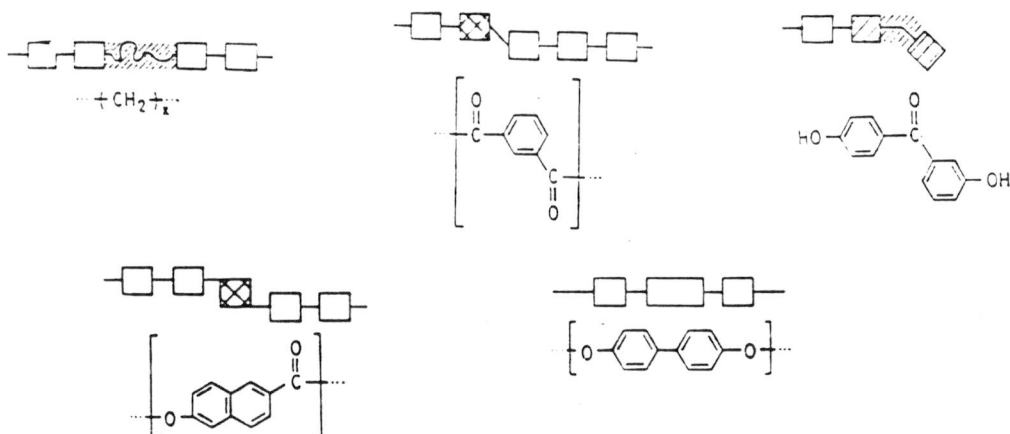
Thermoplasten worden in twee hoofdgroepen ingedeeld, de zogenaamde amorfe en semi-kristallijne polymeren. Bij deze twee groepen kan men sinds een tiental jaren de groep van vloeibaar kristallijne polymeren toevoegen. Het onderscheid tussen de twee eerder genoemde groepen en de vloeibaar kristallijne polymeren ligt in het feit dat amorfe en semi-kristallijne polymeren in de smelt een ongeordende toestand vertonen. Deze toestand blijft bij de overgang naar de vaste fase bij amorfe polymeren ongeordend. Bij semi-kristallijne polymeren ontstaan, bij de overgang naar de vaste fase, geordende kristalstructuren, die ingebed liggen in een amorfe fase. De smelt of oplossing van vloeibaar kristallijne polymeren, in het vervolg LCP's genaamd (LCP = Liquid Crystal Polymer), vertoont echter duidelijk georiënteerde molecuulstructuren, waarbij de oriënteringsgraad bij de overgang naar de vaste fase toeneemt en door opgelegde afschuif- en elongatiekrachten kan worden verhoogd [2]. De hierboven beschreven oriënteringsgraad in de smelt/oplossing en vaste toestand van amorfe polymeren en LCP's is schematisch weer gegeven in figuur 1 [3].

2.2. Lyotrope en thermotrope LCP's.

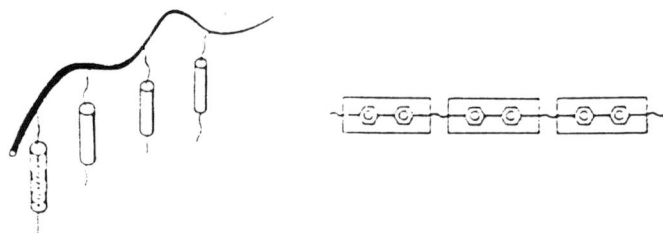
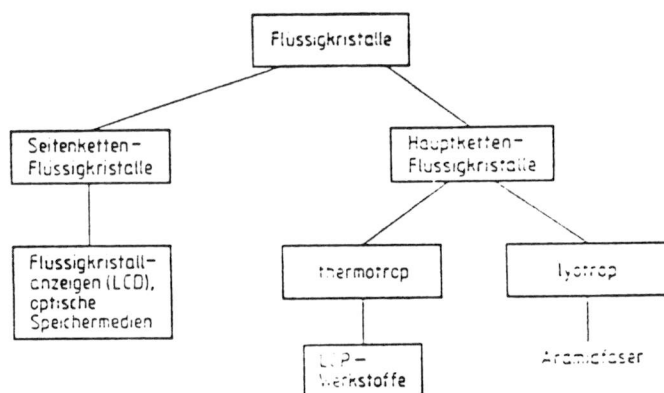
Het was Sir Charles Frank die in 1970 de aanzet gaf tot het onderzoek naar de nieuwe klasse van polymere materialen. Hij had ondervonden dat polymeren een groter sterkte vertonen wanneer zij aan de volgende voorwaarden voldoen:

- de individuele moleculen moeten stijf zijn; moleculen die aan deze voorwaarde voldoen bezitten voornamelijk aromatische structuren; deze structuren worden in LCP's mesogene groepen genoemd.
- de oriëntatie van de moleculen moet zo perfect mogelijk zijn;
- de verhouding van aromatische tot alifatische bindingen moet hoog zijn [4].

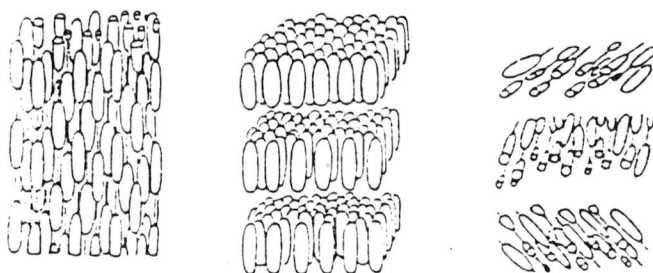
De eerste patenten die hierop volgden waren voor de polyamide-vezel van de firma Du Pont, Kevlar genaamd. Deze vezel is gebaseerd op de structuur van para-aramide, zie figuur 2. Deze vezel heeft een grote temperatuurbestendigheid. De vezel smelt niet, maar bij een temperatuur van 425 °C treedt thermische degradatie op. Dit betekent dat dit LCP niet vanuit een smelt kan worden verwerkt. Het vezelspinnen van Kevlar gebeurt dan ook vanuit een oplossing van geconcentreerd zwavelzuur. LCP's die in een oplossing een vloeibaar kristallijne ordening vertonen worden lyotrope LCP's genoemd [5],[6]. Hiermee is tevens het nadeel van lyotrope LCP's genoemd. Omdat ze bij hoge temperaturen degraderen kunnen ze alleen vanuit een oplossing



Figuur 3 (7). Strukturveranderingen die het smeltpunt van LCP's verlagen.



Figuur 4 (3). Rangschikkingmogelijkheden van LCP's, hoofd- en zijketen LCP's.



Figuur 5 (3). Morfologische structuren van de mesogene groepen van LCP's, nematisch (links), smectisch (midden) en cholesterisch (rechts).

worden verwerkt en komen ze niet in aanmerking voor conventionele verwerkingstechnieken zoals spuitgieten en extrusie.

De volgende stap in het onderzoek naar LCP's werd vanzelfsprekend het verlagen van de smelttemperatuur zonder al teveel te moeten inleveren aan stijfheid van de polymeermoleculen. Hieraan is veel onderzoek verricht. Hieronder volgt een aantal voorbeelden van structuurveranderingen, die het smeltpunt van LCP's kunnen verlagen:

- invoering van flexibele spacers, bijvoorbeeld $-O-CH_2-CH_2-O-$ door copolymerisatie met PET (polyethyleentereftalaat);
- invoering van knikken in de hoofdketen door een gedeelte van de p-gesubstitueerde aromaten te vervangen door m-gesubstitueerde aromaten.
- invoering van draaipunten als $-O-$, $-CH_2-$ en $-CO-$;
- invoering van dubbele ringstructuren op basis van naftaleen; dit worden krukas-structuren genoemd;
- random copolymerisatie van bouwstenen met ongelijke lengte.

De hierboven genoemde mogelijke structuurveranderingen zijn schematisch weergegeven in figuur 3 [7].

Dit onderzoek leidde uiteindelijk tot de ontwikkeling van thermotrope LCP's, die vanuit de smelt kunnen worden verwerkt. De onderverdeling van de vloeibaar kristallijne materialen naar mogelijke rangschikkingen van het polymeermolecuul zijn weergegeven in figuur 4 [3]. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen hoofd- en zijketen LCP's.

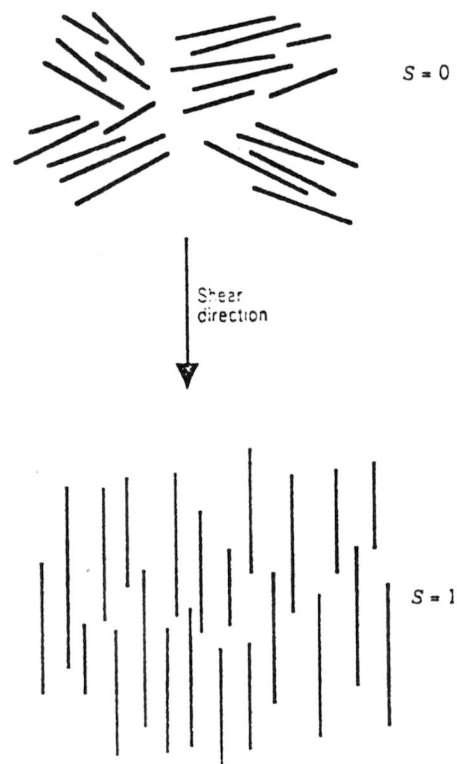
In het vervolg van deze scriptie zal alleen nog aandacht worden besteed aan de thermotrope hoofdketen-LCP's. De belangrijkste vertegenwoordigers van deze groep LCP's zijn de aromatische copolyesters. Na een korte beschrijving van de morfologische structuur en het daaruit voortvloeiende reologisch gedrag van thermotrope LCP's worden de verschillende verwerkingstechnieken besproken.

2.3. Morfologie en reologie van thermotrope LCP's.

De mogelijke ordening van de mesogene groepen in de smelt (mesofase) van thermotrope LCP's kan in drie verschillende groepen worden ingedeeld:

- (1) nematisch, in deze structuur liggen alle moleculen naast elkaar in een richting, maar bezitten geen positionele lange afstandsordening (1 dimensionale ordening);
- (2) smectisch, hierbij liggen de moleculen naast elkaar in een gelaagde structuur, behalve lange afstandsordening in één richting ook positionele lange afstandsordening;
- (3) cholesterisch, dit is een nematische of smectische structuur in de vorm van een helix.

De verschillende ordeningen zijn schematisch weergegeven in figuur 5. De moleculen worden meestal voorgesteld als starre staafvormige moleculen.



Figuur 6 (8). Vloeibaar kristallijne polymeren in rust of onder invloed van een afschuifkracht.

Bij verdere verhitting van de nematische smelt ontstaat de isotrope smelt. Het is een opvallend verschijnsel dat de viscositeit van de isotrope smelt hoger is dan die van de nematische smelt. Dit verschijnsel is in tegenstelling met de gebruikelijke temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit, waarbij de viscositeit van thermoplastische smelten afneemt met toenemende temperatuur. Dit is te verklaren uit het feit dat in de isotrope smelt geen enkele ordening heerst en dus neemt de viscositeit toe bij de overgang van de nematische naar de isotrope smelt.

De polymeerverwerkende industrie is het meest geïnteresseerd in LCP's met een nematische mesofase, omdat de viscositeit van deze fase lager is dan die van de smectische of cholesterische mesofase. De viscositeit is zelfs de helft tot een kwart lager dan de smeltviscositeit van thermoplasten. Daarom worden tot nu toe voornamelijk hoofdketen-LCP's verwerkt op polyesterbasis met een nematische structuur [3],[5]. Tot slot van deze algemene beschouwing wordt het reologische gedrag van LCP's met een nematische structuur besproken.

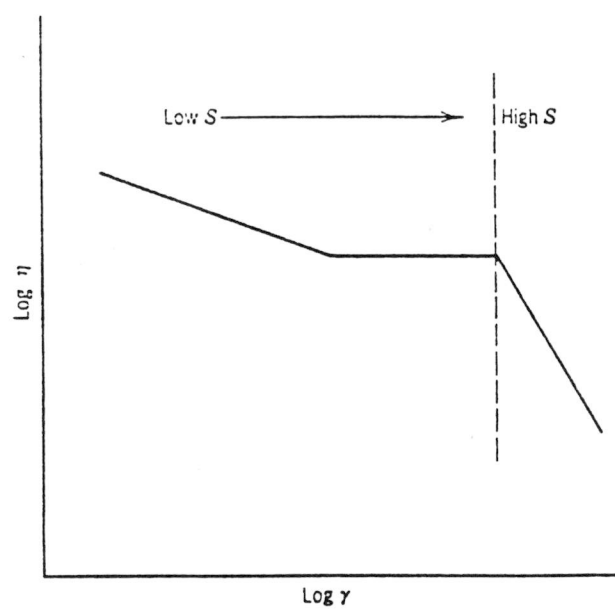
Een simpele voorstelling van starre staafvormige moleculen in een nematische smelt in rust of onder invloed van een afschuifkracht wordt gegeven in figuur 6. Als de smelt in rust is vormen de moleculen domeinen met een hoge mate van ordening. Dat wil zeggen dat de lengte-assen van de individuele moleculen parallel aan elkaar liggen. Onderling vertonen de domeinen geen ordening. De mate van ordening kan uitgedrukt worden met behulp van Hermans oriëntatiefunctie:

$$S \text{ (of } f) = 1/2 (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

In deze vergelijking is θ de hoek tussen de lengteas van een stijf segment en een aangenomen oriëntatierichting, de 'director' genaamd. De haakjes $\langle \rangle$ duiden aan dat $\cos^2 \theta$ een gemiddelde waarde is voor alle moleculen. De letters S en f worden respectievelijk de ordeparameter en de oriëntatiefactor genoemd. De waarden variëren van 0 voor totaal ongeordende moleculen tot 1 voor perfecte ordening in één richting. De ordeparameter kan ook de waarde -0,5 aannemen voor perfecte oriëntatie loodrecht op de oriëntatierichting. De mate van ordening kan met verschillende spectroscopische technieken worden bepaald.

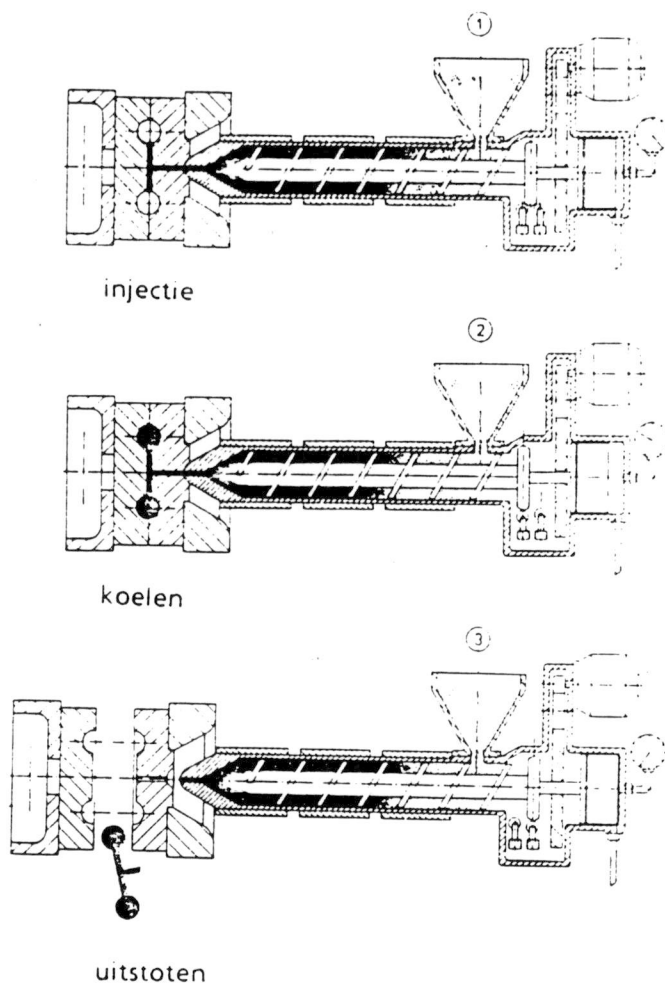
Als de smelt onderworpen wordt aan een afschuifkracht gaan de domeinen samenvloeien. In het ideale geval ontstaat één groot domein waarin alle moleculen parallel aan elkaar liggen in de richting van de afschuifkracht. Het stromingsgedrag van thermotrope LCP's wordt meestal vergeleken met boomstammen in een rivier.

Het reologisch gedrag kan beschreven worden door de domeinen te bestuderen tijdens viscositeits-afschuifmetingen. Bij een kleine afschuifsnelheid glijden de domeinen langs elkaar heen. Dit veroorzaakt een lichte daling van de viscositeit. Bij een grotere afschuifsnelheid vloeien de kleine domeinen samen tot grotere. De onderlinge ordening blijft echter klein. De viscositeit neigt naar een constante waarde.



Figuur 7 (8). De invloed van de afschuifsnelheid op de viscositeit.

Bij hoge afschuifsnelheden vloeien ook de grote domeinen samen. De viscositeit neemt drastisch af. Dit niet Newtons-gedrag wordt shear-thinning genoemd. De invloed van de afschuifsnelheid op de viscositeit wordt weergegeven in figuur 7, [8]. Het rheologisch gedrag van thermotrope LCP's is uitgebreid behandeld in een literatuurstudie van Feenstra en Langelaan [9].



Figuur 8 (10). Spuitgietscyclus.

3. VERWERKINGSTECHNIEKEN

3.1. Spuitgieten.

Het spuitgieten is op extrusie na de meest gebruikte techniek voor het vervaardigen van kunststof produkten uit thermoplasten. Deze techniek is ook geschikt voor thermotrope LCP's, omdat deze vanuit de smelt kunnen worden verwerkt. Het uitgangsmateriaal, meestal in de vorm van een granulaat, wordt verhit en gesmolten in een cilinder met daarin een draaiende schroef. Naast de toegevoerde warmte van verwarmingselementen die tegen de cilinder zijn geplaatst, ontstaat ook warmte door de wrijving van de draaiende schroef. De schroef zorgt ervoor dat het materiaal geplastificeerd wordt en naar voren gestuwd, waar het zich aan de voorzijde ophoopt. Als er voldoende materiaal is geplastificeerd beweegt de schroef naar voren en perst onder hogedruk (tot 150 MPa) de kunststof in een matrijsholte, waar de kunststof tegen de gekoelde matrijswand verstart. Na het openen van de matrijs wordt het produkt door middel van uitstootpennen uit de matrijs gedrukt. Tijdens het koelen is in de cilinder een nieuwe hoeveelheid materiaal opgesmolten, die na sluiting van de matrijs direct kan worden geïnjecteerd. De spuitgietscyclus is weergegeven in figuur 8. Voordelen van spuitgieten zijn:

- korte cyclustijd (30-60 s.);
- zeer complexe vormen mogelijk;
- weinig afval.

Een nadeel zijn de hoge machine- en matrijskosten [10].

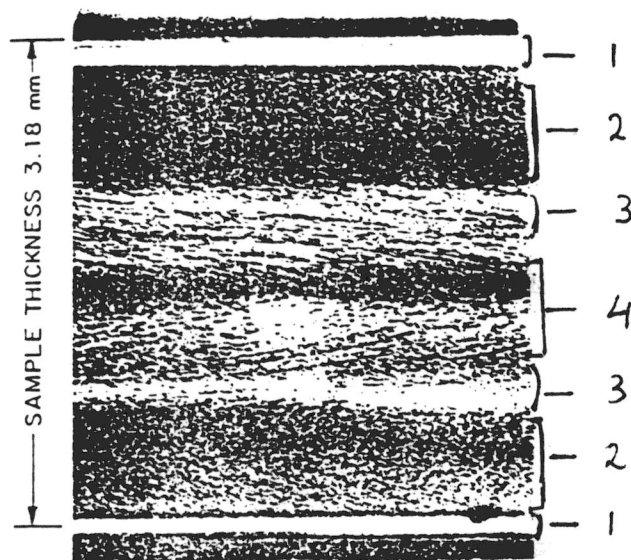
3.1.1. Stromingsgedrag van LCP's bij spuitgieten.

De belangrijkste eigenschap van LCP's bij spuitgieten is de viscositeit. In tabel 1 zijn de vloeilengten vergeleken van een LCP (samenstelling onbekend) en een met glasvezel gevulde thermoplast met vergelijkbare mechanische eigenschappen [11].

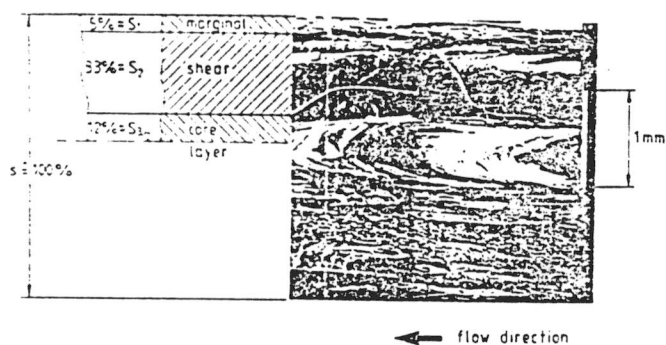
Tabel 1: Vloeilengte verkregen uit spiraalvloei-test.

materiaal	smelttemperatuur °C	vloeilengte cm
LCP	330	60
PBTP*	260	40
PBTP + 30% glasvezel	260	35

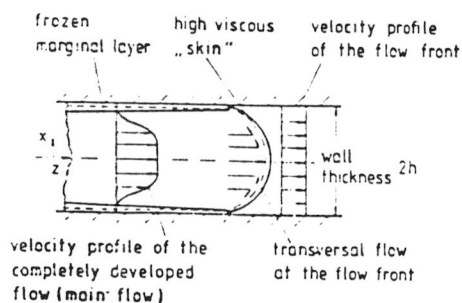
*PBTP = polybutyleentereftalaat [11].



Figuur 9 (12). Gelaagde structuur van een spuitgietsproduct (donkere lagen zijn minder georiënteerd).



Figuur 10 (11). Gelaagde structuur van een spuitgietsproduct met zichtbaar fonteineffekt bij de aanspuitopening (rechts).



Figuur 11 (11). Stromingsfront met biaxiaal verstreckte huid tijdens spuitgieten.

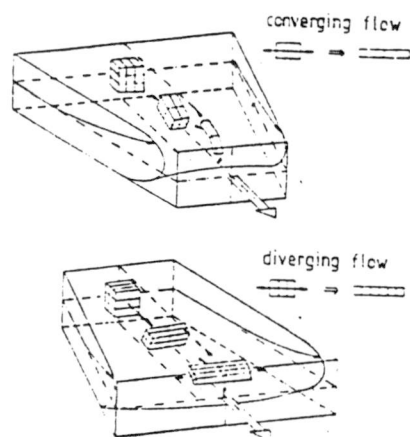
Uit de tabel blijkt duidelijk dat de LCP beter in staat zal zijn een holte te vullen dan de met glasvezel gevulde thermoplast, bij gelijke injectiedruk, vanwege de lagere viscositeit.

Een tweede belangrijke eigenschap van LCP's is de anisotropie van mechanische eigenschappen. Over de invloed van verschillende stromingspatronen op de anisotropie, zoals convergerende, divergerende, afschuif- en fonteinstroming, zijn de meningen van verschillende auteurs nog steeds verdeeld. Een aantal van hen is van mening dat alleen een elongatiestroming in staat is om de moleculen in de stromingsrichting te ordenen.

Het is echter al geruime tijd bekend dat een spuitgietsproduct een gelaagde structuur bezit. In een spuitgietsproduct kan men over de doorsnede in de stromingsrichting zeven lagen herkennen, figuur 9. Deze gelaagde structuur is verantwoordelijk voor de anisotropie van de eigenschappen. De anisotropie heeft niet alleen invloed op de mechanische eigenschappen, maar beïnvloedt ook de warmtebestendigheid en krimp. Dit is belangrijk want de mate van krimp bepaalt de maatvastheid van een spuitgietsproduct. De opbouw van de gelaagde structuur in LCP-spuitsgietsproducten wordt nu nader besproken.

Aangenomen wordt dat de vorming van de lagen tijdens het spuitgieten van een LCP verklaard kan worden uit de stromingsgeschiedenis. De veranderingen in de laagopbouw worden veroorzaakt doordat LCP's niet de kans krijgen om te relaxeren. De relaxatie van LCP's bestaat uit twee fasen. De opgelegde spanningen in het materiaal relaxeren binnen enkele seconden. De relaxatie van de aangebrachte oriëntatie verloopt echter binnen enkele minuten [9]. Omdat het gesmolten materiaal direct aan de matrijswand verstart worden de opgelegde spanningen en oriëntaties ingevroren.

De lagen van een LCP-spuitsgietsproduct worden nader bekeken, aan de hand van figuur 9 en 10 [12]. In de omgeving van de spuitmond is duidelijk het effect van de fonteinstroming waarneembaar. Deze stroming wordt versterkt door de afwezigheid van de zogenaamde 'die-swell', dit is het opzwellen dat thermoplasten vertonen wanneer ze de spuitmond verlaten [9]. De oppervlaktelaag van het spuitgietsproduct is een dunne laag die men makkelijk van de onderliggende laag kan verwijderen. Deze oppervlaktelaag is ontstaan uit de biaxiaal verstrekte huid van het stromingsfront, zie figuur 11 [11],[12]. De onderliggende laag bestaat uit sterk georiënteerde vezels in de stromingsrichting. Deze laag is ook afkomstig uit de huid van het stromingsfront en is direkt tegen de wand van de mal gerold. Daaronder volgen de lagen, die ontstaan zijn door afschuifstroming. Deze lagen zijn minder georiënteerd dan de oppervlaktelaag en de oriëntatie is ontstaan tijdens de nadruk. De nadruk wordt bij thermoplasten toegepast om de krimp te compenseren. De laag is voornamelijk in de stromingsrichting georiënteerd vanwege de afschuifkracht, die veroorzaakt wordt door de stromende smelt in de kern. Hieronder ligt meer naar het midden gelegen een dunne laag, die herkenbaar is als de kern dwars op de stromingsrichting georiënteerd is (transversaal). De dikte van deze laag wordt sterk beïnvloed door de



Figuur 12 (11). Invloed van de stromingsgeschiedenis op de oriëntatie, convergerende en divergerende stroming.

matrijstemperatuur [13]. De invloed van matrijstemperatuur wordt in de volgende paragraaf besproken.

De lagen, die de kern vormen van het spuitgietsproduct, zijn altijd transversaal georiënteerd als de stroming eenmaal is gedivergeerd tijdens de stromingsgeschiedenis. Dit verschijnsel is weergegeven in figuur 12. Wanneer deze oriëntatie in de smelt niet verder beïnvloed wordt, zal het uiteindelijk in de kern van het spuitgietsproduct verstarren. De aanwezigheid van de dikke lagen lijken hiermee te kunnen worden verklaard.

Om de aanwezigheid van de dunnere, vaak meer georiënteerde lagen, te kunnen verklaren wordt aangenomen dat de smelt uit twee fasen bestaat met verschillende viscositeiten. De fase met de laagste viscositeit bestaat uit sterk georiënteerde domeinen. Deze fase fungeert als een smeringslaag en wordt naar het oppervlak van het stromingsfront geduwd. De vorming van de buitenste dunne laag kan hiermee worden verklaard. Omdat de smelt in de kern zich door een reeds verstarde omgeving moet persen, geldt voor de vorming van binnenste dunne laag dezelfde verklaring.

Met de aanwezigheid van twee fasen in de smelt kunnen ook andere verschijnselen worden beschreven. De oppervlakte van spuitgietsproducten uit LCP is nooit zo glad als die van producten gemaakt uit thermoplastisch materiaal. De oneffenheid van het oppervlak vertoont gelijkenis met een zogenaamde 'record-surface', dat normaal veroorzaakt wordt door het verschuiven van de verstarde huid onder invloed van de afschuifkracht van de smelt. Hieruit kan dus geconcludeerd worden dat bij LCP's de verstarde huid verschuift door de onderliggende stroming van de smelt [11].

Met de twee-fasenstroming kan ook de vezelvorming worden verklaard. Wanneer aangenomen wordt dat er ongeordende moleculen met een laag moleculairgewicht in de laag-visceuze smelt drijven, als boomstammen in een rivier, worden deze gestrekt door de afname van afschuifkrachten. De moleculen blijven echter omgeven door de laag-visceuze smelt en verstarren daardoor. Vanwege het laag moleculairgewicht zijn de mechanische eigenschappen van deze vezels niet buitengewoon goed. Dit kan een verklaring zijn voor het feit dat de vezels makkelijk zijn te scheiden bij een breukvlak [11].

Door deze vezelvorming bezitten LCP's dezelfde of betere mechanische eigenschappen dan vezelversterkte thermoplasten. LCP's worden dan ook wel zelfversterkende kunststoffen genoemd. Een speciaal probleemgebied in het stromingsgedrag is de plaats waar twee stromen in de matrijs samenkomen en de lasnaad vormen. Dit probleem wordt later bij de invloed van de matrijsvorm op mechanische eigenschappen besproken.

3.1.2. Invloed van procesparameters op mechanische eigenschappen.

In een aantal artikelen is de invloed van verschillende procesparameters op de mechanische eigenschappen bij het spuitgieten van LCP's beschreven. In deze paragraaf wordt eerst

een samenvatting gegeven van de materialen en de procesparameters, die zijn onderzocht. Vervolgens wordt getracht een aantal algemene conclusies te trekken uit de gepubliceerde resultaten.

In tabel 2 worden per literatuurverwijzing de gebruikte materialen en procesparameters samengevat. In de tabel worden de afkortingen gegeven voor de chemische samenstelling van de verschillende LCP's en eventueel de merknaam. De gebruikte afkortingen worden in hoofdstuk 6 nader verklaard.

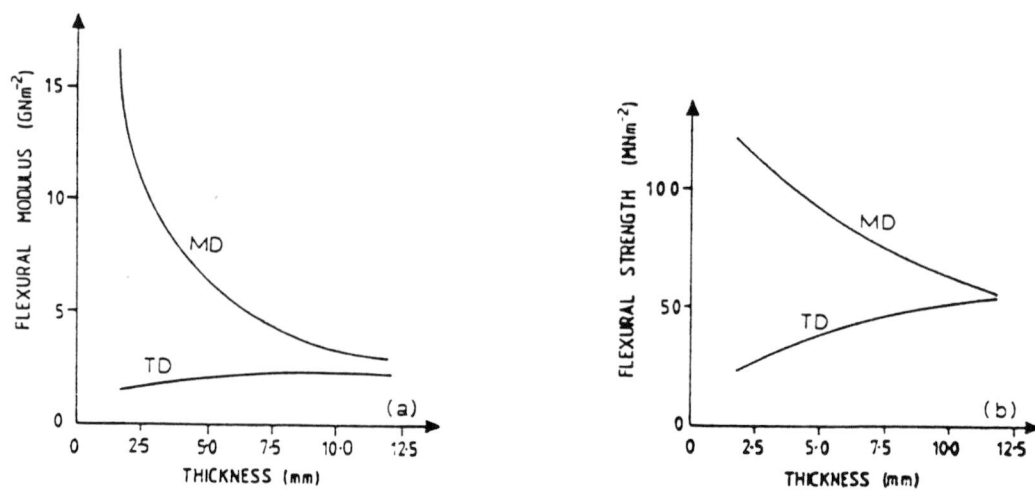
Tabel 2: Materialen en procesparameters bij spuitgieten.

literatuur-verwijzing	materialen	procesparameters
[12]	ABA/TA/NDA - 60/20/20 T _m 340 °C	matrijstemperatuur injectiesnelheid
[13]	HBA/HNA (Vectra A900) T _m 280 °C	matrijstemperatuur nozzletemperatuur nadruk
[14]	HBA/HNA - 75/25 (LCP 2000) T _m 285 °C	injectiesnelheid
[15]	BP/HBA/TA - 25/50/25 (Xydar SRT-300) T _m 355 °C	matrijstemperatuur injectiesnelheid injectiedruk
[16]	HBA/HNA - 70/30	matrijstemperatuur injectiesnelheid injectiedruk

Uit de tabel blijkt dat de invloed van de matrijstemperatuur op de mechanische eigenschappen van LCP-spuitsgietprodukten intensief is bestudeerd. Alle in de tabel genoemde procesparameters worden nu afzonderlijk besproken. Tevens wordt aandacht besteed aan de invloed van de produktdikte op de mechanische eigenschappen.

(1) Produktdikte.

De mechanische eigenschappen worden sterk beïnvloed door de produktdikte. In tabel 3 kan men een omgekeerd evenredige relatie waarnemen tussen de produktdikte en de buig- en treksterkte.



Figuur 13 (5). Invloed van de produktdikte op de buigmodulus en buigsterkte van spuitgietprodukten in de stromingsrichting (MD) en transversale richting (TD).

Tabel 3: Invloed van produktdikte op mechanische eigenschappen.

eigenschap	produktdikte (inch*)		
	1/8	1/16	1/32
treksterkte (psi*)	15.840	22.140	26.500
elasticiteitsmodulus (*10 ⁶ psi)	2,86	2,43	2,90
buigsterkte (psi)	19.680	23.780	29.570
buigmodulus (psi) (*10 ⁶ psi)	1,81	1,98	3,11
oppervlaktelaag dikte (inches)	0,010	0,012	0,009
percentage oppervlaktelaag (%)	16	38	58
percentage kern (%)	84	62	42

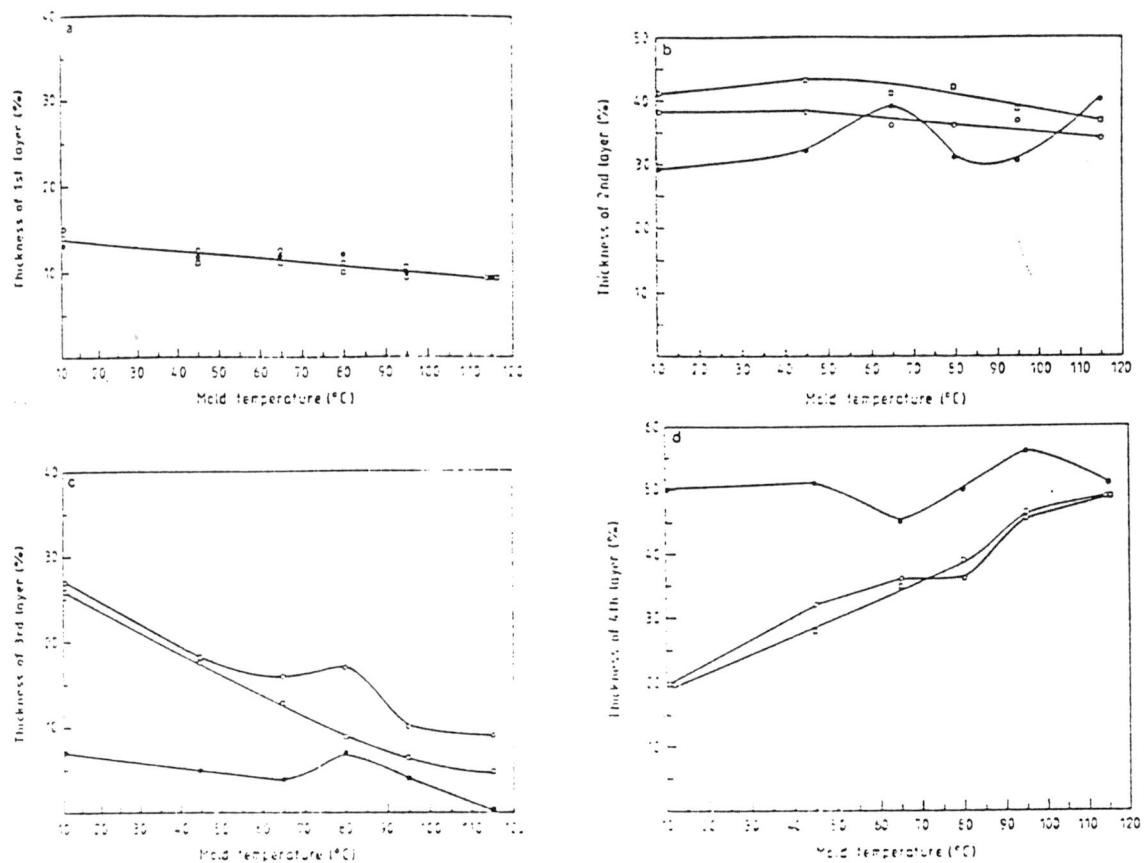
* 1 inch = 2,54 cm; 1 psi = 6,89*10³ N/m² .

In figuur 13 is de buigmodulus en buigsterkte gegeven als functie van de produktdikte. Uit de figuur blijkt dat de eigenschappen in transversale richting (TD) ongeveer 25 tot 50% bedragen van de eigenschappen in de stromingsrichting (MD) voor dunne produkten [5].

De verslechtering van mechanische eigenschappen met toenemende produktdikte kan verklaard worden uit de gelaagde opbouw van een LCP-spuitsgietprodukt. De lagen verschillen in de mate van oriëntatie. De lagen kunnen in twee groepen worden verdeeld, de oppervlaktelagen en de kern. De spuitgietprodukten vertonen met afnemende dikte een ongeveer gelijkblijvende dikte van de oppervlaktelaag, zie tabel 3. De bijdragen van de oppervlaktelaag en de kern aan de mechanische eigenschappen kan afgeleid worden door de verhouding van de oppervlak- en kern-dikte te relateren aan de treksterkte. Een groter percentage van oppervlaktelagen in dunnere spuitgietprodukten en de daarmee gepaard gaande verbetering in mechanische eigenschappen, duidt op een grotere bijdrage van de oppervlaktelaag aan de sterkte van het produkt [15].

(2) Matrijstemperatuur.

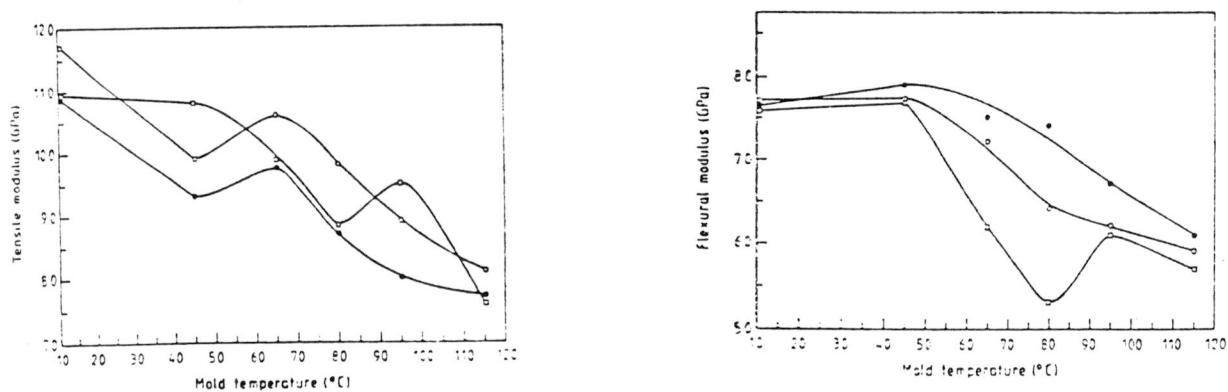
Uit de verdeling van mechanische eigenschappen over de dikte van een LCP-spuitsgietprodukt blijkt dat de meer georiënteerde lagen het meest bijdragen aan de hoge buig- en elasticiteitsmodulus. Dit zijn de oppervlaktelagen en de meer naar binnen gelegen laag tussen de afschuiflaag en de kern van het produkt, zie figuur 9. De lagen zijn als volgt genummerd:



Figuur 14 (13). Invloed van de matrijstemperatuur op de laagdikte

Used symbols

- = 250°C (nozzle temperature), holding pressure off
- = 250°C (nozzle temperature), holding pressure on
- = 290°C (nozzle temperature), holding pressure off



Figuur 15 (13). Invloed van de matrijstemperatuur op de mechanische eigenschappen.

- | | |
|------------------------|------|
| - (1) oppervlaktelagen | skin |
| - (2) afschuiflaag | |
| - (3) tussenlaag | core |
| - (4) kern | |

Uit onderzoek naar de invloed van de matrijstemperatuur op de dikte van de verschillende lagen waaruit het spuitgietprodukt is opgebouwd blijkt dat de 3^e laag de grootste temperatuurafhankelijkheid vertoont, figuur 14 [13]. Uit de figuur blijkt dat de dikte van de 3^e laag afneemt met toenemende matrijstemperatuur terwijl de dikte van de kern toeneemt. Ook is een lichte daling waarneembaar van de dikte van de oppervlaktelaag met toenemende matrijstemperatuur. De afname van de meer georiënteerde lagen met toenemende matrijstemperatuur komt ook tot uitdrukking in de afname van de buig- en elasticiteitsmodulus met toenemende matrijstemperatuur, zie figuur 15 [13]. De invloed van de matrijstemperatuur op de mechanische eigenschappen is ook in de andere literatuurverwijzingen besproken [12], [15] en [16]. Khennache en Kamal [16] concluderen dat de oriëntatie in de stromingsrichting in de tussenlaag bij lagere matrijstemperatuur groter is vanwege de grotere afschuifsnellheden die zich tussen de verstarde oppervlaktelaag en de smelt voordoen. Zij verklaren de invloed van de matrijstemperatuur op de mechanische eigenschappen uit de verandering van de oriëntatiegraad en niet uit de verschillen in laagdikte.

(3) Injektiesnelheid.

Een lagere injectiesnelheid bevordert de mate van oriëntatie in de stromingsrichting in de oppervlaktelaag. Dit resulteert in een hogere buigmodulus [16]. Volgens Boldizar [14] neemt de dikte van de meer georiënteerde oppervlaktelaag toe, ten koste van de naar binnen gelegen lagen bij lagere injectiesnelheden.

(4) Injektiedruk.

Lagere injectiedruk bevordert de oriëntatie in de stromingsrichting in de oppervlaktelaag [16]. De invloed van de matrijstemperatuur, injectiesnelheid en injectiedruk is door Duska [15] als volgt samengevat.

Een toename van de dikte van de oppervlaktelaag ten opzichte van de kern resulteert in een verbetering van de mechanische eigenschappen. Uit experimenten is gebleken dat de dikte van de oppervlaktelaag toeneemt bij een lage matrijstemperatuur, lage injectiesnelheid en lage injectiedruk. Hiervoor kunnen de volgende redenen worden gegeven:

- de lagere matrijstemperatuur verhoogt de warmtegeleiding volgens de wet van Fourier;
- door de lagere injectiesnelheid neemt de temperatuurstijging door visceuze dissipatie af die gegenereerd wordt tussen de reeds verstarde oppervlaktelaag aan de wanden van de mal en de stromende smelt in de kern (visceuze dissipatie is een

- funktie van de viscositeit maal de afschuifsnelheid in het kwadraat);
- de lagere injectiedruk die uitgeoefend wordt op de smelt, leidt tot een lagere viscositeit en daarmee tot een lagere visceuze dissipatie.

De snellere afvoer van warmte en een lagere warmteproductie versnelt de stolling van het materiaal en daarmee wordt de mogelijkheid tot relaxatie van de moleculen verminderd en worden dikkere oppervlaktelagen gevormd [13].

Hieruit kan men concluderen dat voor optimale mechanische eigenschappen voor een spuitgietsproduct de injectiesnelheid, druk en matrijstemperatuur op minimale waarden moet worden ingesteld, rekening houdend met de af te leggen vloeiweg van het materiaal in de matrijs.

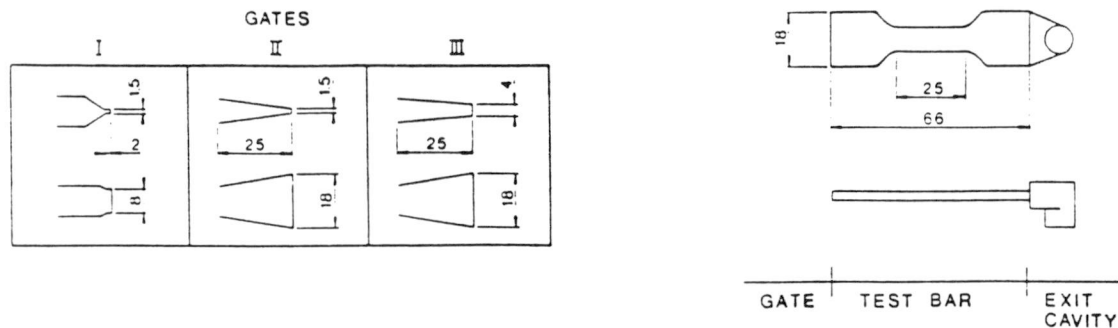
De invloed van bovengenoemde procesparameters is ook bestudeerd door Ophir en Ide [12]. Zij trekken echter geen conclusies uit de resultaten, maar stellen vast dat de mechanische eigenschappen van onversterkte LCP-spuitsgietsproducten beter zijn dan die van glasvezelversterkte kunststoffen. Het reologisch gedrag en de vorming van de oriëntatie tijdens verwerking van LCP's vertoont gelijkenis met glasvezelversterkte thermoplasten. De anisotropie en de gelaagde structuur van LCP's en glasvezelversterkte thermoplasten komen eveneens overeen. Hier wordt later bij het extruderen van LCP's op ingegaan.

(5) Nadruk.

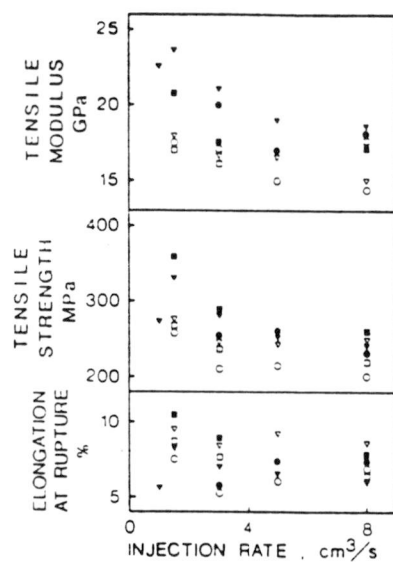
De nadruk wordt bij thermoplasten toegepast om de krimp van het spuitgietsproduct tegen te gaan. Nadat de matrijs gevuld is wordt de druk op de matrijs voor enige tijd gehandhaafd zodat er extra materiaal in de matrijs wordt geperst. Uit figuur 14 blijkt dat toepassing van nadruk een grote invloed heeft op de laagopbouw. De dikte van de kern neemt toe ten koste van de tussenlaag. Dit komt ook tot uitdrukking in de mechanische eigenschappen, zie figuur 15. De elasticiteitsmodulus neemt af. De buigmodulus blijft onveranderd of is zelfs beter ten opzichte van experimenten waarbij geen nadruk is toegepast, omdat de dikte van de oppervlaktelaag niet wordt beïnvloed door de nadruk [13].

(6) Nozzletemperatuur.

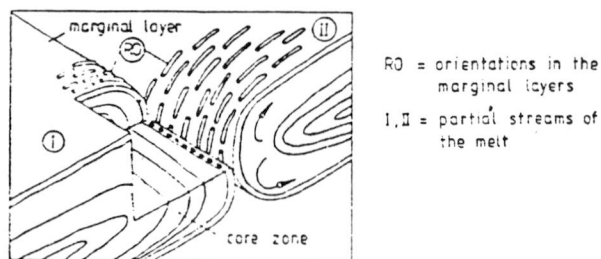
Suokas [13] heeft experimenten uitgevoerd waarbij de nozzle- of spuitmondtemperatuur is gevarieerd. Het materiaal, Vectra A900 met een smelttemperatuur van 280 °C, werd door de spuitmond geleid bij een temperatuur van 250 of 290 °C zonder toepassing van nadruk. De elasticiteitsmodulus vertoont een grillig verloop. De buigmodulus bij hoge spuitmondtemperatuur was over het hele bereik van de matrijstemperatuur het laagst, zie figuur 14 en 15. Hier wordt geen verklaring voor gegeven.



Figuur 16 (14). De dimensies (mm) van de verschillende aanspuitopeningen en een schematische tekening van een teststaaf met uitstroomopening.



Figuur 17 (14). De elasticiteitsmodulus en treksterkte van teststaven als functie van de injectiesnelheid. De teststaven zijn met verschillende aanspuitopeningen geproduceerd : unfilled symbols: samples produced without the exit cavity. The specimens were produced with different gates: ● gate I, (▼) gate II and (■) gate III.



Figuur 18 (11). De vorming van een lasnaad uit twee stromen.

3.1.3. Invloed van de malvorm op mechanische eigenschappen.

De afwezigheid van 'die-swell' in LCP's bevordert het fontein-effekt dat optreedt voor het stromingsfront, wanneer de smelt de aanspuitopeningen verlaat en de matrijs binnenstroomt. In het ontwerp van de aanspuitopening is het van belang dat de smelt de wand van de matrijs raakt tijdens het binnenstromen, zodat het bovengenoemde effect wordt voorkomen. Zijdelingse aanspuiting of gebruik van waaiervormige aanspuitopeningen vermindert het effect.

Er is onderzoek gedaan naar de invloed van verschillende aanspuitopeningen op de mechanische eigenschappen [14]. Er zijn drie aanspuitopeningen getest met verschillende geometrie voor het spuitgieten van een teststaaf, zie figuur 16. Tevens is een uitstroomopening toegepast om hogere stroomsnelheden van de smelt te bereiken. De teststaven zijn vervaardigd uit LCP-2000 (HBA/HNA 75/25). Uit de resultaten in figuur 17 is af te lezen dat de invloed van verschillende aanspuitopeningen van belang is. De toepassing van de uitstroomopening laat duidelijk een verbetering van de mechanische eigenschappen zien door de grotere mate van oriëntatie. Tevens blijkt dat het gebruik van een conventionele aanspuitopening voor thermoplasten (I) de slechste mechanische eigenschappen voor LCP's geeft.

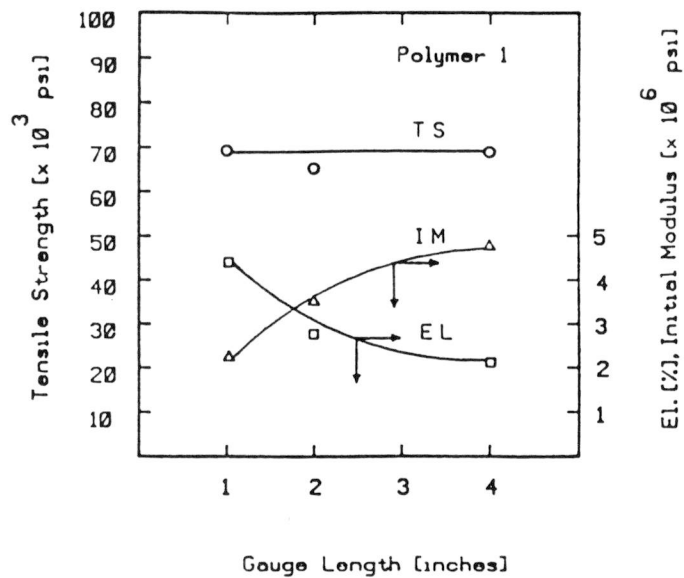
Een belangrijk probleem doet zich voor wanneer twee smeltstromen in een mal samenvloeien en een lasnaad vormen. De lasnaad is namelijk het zwakste punt in een LCP-spuitgietsproduct. De mechanische eigenschappen van de lasnaad bedragen ongeveer de helft van de waarde van de mechanische eigenschappen in transversale richting [17].

Wanneer twee stromen samenvloeien achter een obstakel is de vorming van een goede verbinding moeilijker naarmate de stromen meer zijn afgekoeld. De vorming van een lasnaad uit twee stromen is weergegeven in figuur 18. Een mogelijkheid om deze zwakke plek te verbeteren is het toepassen van nadruk, zodat de smelt in de kern van de stroom in staat is de oppervlaktelagen te doorbreken en de lasnaad te overbruggen [11]. Het toepassen van nadruk gaat echter ten koste van de overige mechanische eigenschappen. Andere mogelijkheden om de lasnaad te verbeteren zijn een hoge injectiesnelheid en hoge matrijs-temperatuur [12]. Beide mogelijkheden hebben echter een ongunstig effect op de overige mechanische eigenschappen.

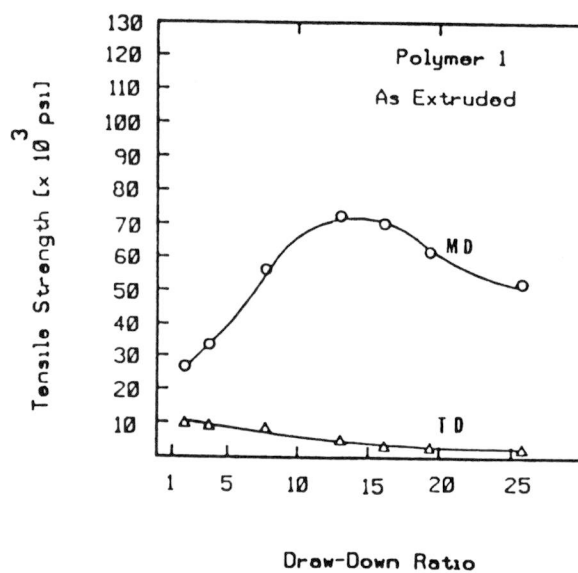
Men kan ook veranderingen aanbrengen in de matrijs om de lasnaad te verbeteren. Omdat in de meeste gevallen lasnaden niet te voorkomen zijn moet er in het matrijsontwerp op worden toegezien dat de lasnaad niet op plaatsen wordt gevormd waar het produkt mechanisch zal worden belast. Een mogelijkheid is de lasnaad tot buiten het eigenlijke spuitgietsproduct te verleggen [18]. Dit brengt wel materiaalverlies met zich mee.

3.2. Extruderen.

Extrusie is een continu fabricageproces, waarbij thermoplastische kunststof verhit en gesmolten wordt in een cilinder met



Figuur 19 (1). Invloed van de spuitmondlengthe op de mechanische eigenschappen.



Figuur 20 (1). Invloed van de draw-down ratio op de mechanische eigenschappen.

daarin een draaiende schroef. Naast toegevoerde warmte van verwarmingselementen die buiten de cilinder zijn geplaatst, ontstaat ook warmte door de wrijving van de draaiende schroef. De draaiende schroef zorgt ervoor dat het geplastificeerde materiaal naar voren wordt gestuwd en door een opening in de cilinder in de extrusiematrijs (ook wel 'die' of mondstuk) stroomt. De kunststof die uit de matrijs vloeit vormt een profiel met de doorsnede van de matrijsholte. Zodra de kunststof de spuitmond verlaat wordt hij gekoeld en ontstaat een stijf profiel. Omdat thermotrope LCP's vanuit de smelt kunnen worden verwerkt is extrusie een geschikte verwerkingsmethode.

Voordelen van extrusie zijn:

- continu proces;
- complexe vormen mogelijk (massieve en holle profielen);
- geschikt voor alle thermoplasten en thermotrope LCP's;
- zeer dunwandig construeren mogelijk;
- vezels kunnen worden mee geëxtrudeerd;
- eenvoudige, beheersbare techniek;
- metalen profielen of kabels kunnen van een kunststof huid worden voorzien door middel van co-extrusie.

Nadelen zijn:

- veel inwendige spanningen en anisotropie;
- extrusiesnelheid beperkt (smeltbreuk);
- bij het verlaten van de vormopening treedt dikte vergroting op door de drukval: de zogenaamde 'die-swell'; hiermee dient rekening te worden gehouden bij thermoplasten; bij thermotrope LCP's ontbreekt de 'die-swell';
- het oppervlak is gekrast in de lengterichting [10].

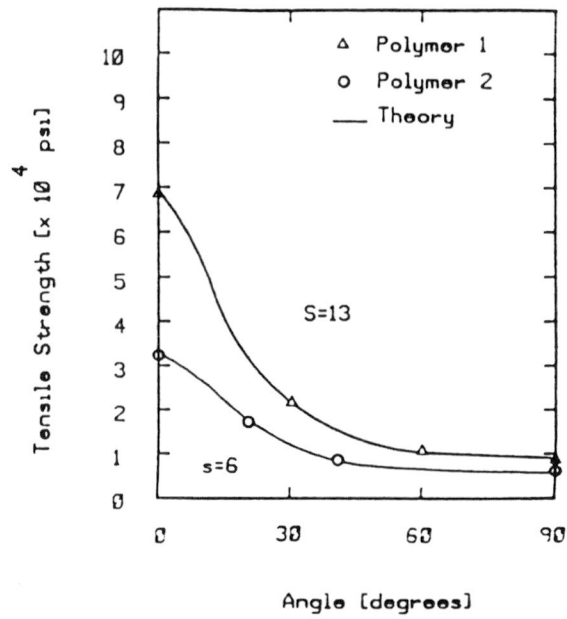
Er zal een aantal vormen van extrusie worden besproken, namelijk plaat- en staafextrusie, extrusie- en folieblazen en vezelspinnen.

3.2.1. Plaat- en staafextrusie.

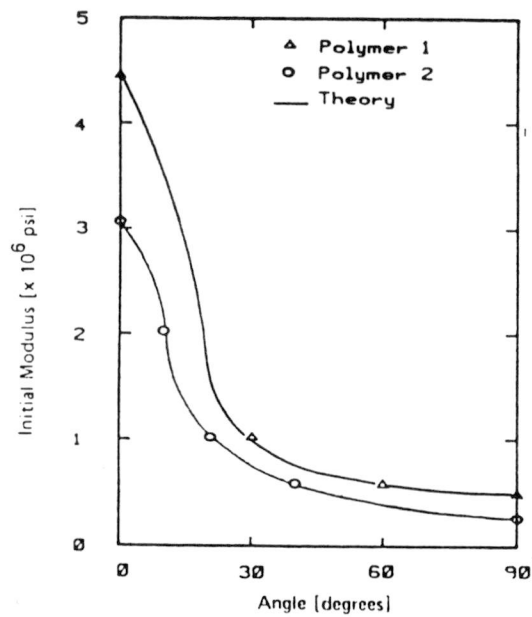
Door Chung en medewerkers is onderzoek verricht aan plaat- en staafextrusie [1],[19],[20].

De plaatextrusie is uitgevoerd met behulp van een Brabenderextruder met een brede spuitmond van 4 inch (10,2 cm). Er zijn twee LCP's gebruikt namelijk HBA/HNA (polymeer 1) en HBA/TA/AP (polymeer 2). De samenstellingspercentages van beide polymeren zijn onbekend. De mechanische eigenschappen van het extrudaat blijken sterk af te hangen van de lengte van de spuitmond, zie figuur 19. Bij een spuitmond lengte van 4 inch vlakken de waarden van de initiële elasticiteitsmodulus en de rek af. De treksterkte van het extrudaat blijft echter onveranderd. De experimenten zijn dus uitgevoerd bij een spuitmond lengte van 4 inch om de invloed van de spuitmond te elimineren.

Uit figuur 20 blijkt dat de mechanische eigenschappen afhangen



Figuur 21 (1). Hoekafhankelijkheid van de treksterkte van geëxtrudeerde platen.



Figuur 22 (1). Hoekafhankelijkheid van de initiële elasticiteitsmodulus van geëxtrudeerde platen.

van de verstrekkverhouding (draw-down ratio; hier gedefinieerd als de verhouding van het oppervlak van de doorsnede van de 'die' en het oppervlak van de doorsnede van het geëxtrudeerde produkt). Om produkten met vergelijkbare mechanische eigenschappen te verkrijgen is polymeer 1 geëxtrudeerd bij 280 °C en een verstrekkverhouding van 13,7 en polymeer 2 bij 310 °C en een verstrekkverhouding van 2,0.

In dit onderzoek is voor de eerste maal gebleken dat de mechanische eigenschappen van geëxtrudeerde LCP's voldoen aan de algemene vergelijkingen voor vezelversterkte composieten. De hoekafhankelijkheid van de treksterkte van geëxtrudeerde LCP's voldoet namelijk aan de Tsai-Hill theorie. Deze theorie is met succes toegepast om de treksterkte van anisotrope materialen te beschrijven, zoals epoxy/glasvezel en epoxy/koolstofvezel composieten. De relatie luidt als volgt:

$$\frac{1}{\sigma^2(\theta)} = \frac{\cos^4 \theta}{X^2} + \frac{\sin^4 \theta}{Y^2} + \left(\frac{1}{S^2} - \frac{1}{X^2} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (2)$$

In deze vergelijking is $\sigma(\theta)$ de treksterkte gemeten op een hoek θ ten opzichte van de stromingsrichting; X is de treksterkte gemeten in de stromingsrichting (vezelrichting); Y is de treksterkte gemeten in transversale richting; en S is de zwichtspanning.

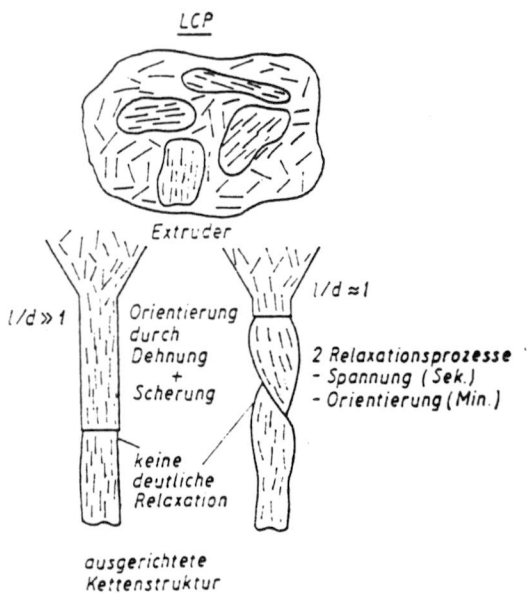
Tevens blijkt dat de initiële elasticiteitsmodulus voldoet aan de vergelijking van Lee, waarin de hoekafhankelijkheid van de elasticiteitsmodulus wordt beschreven:

$$E(\theta) = \frac{E_1 E_2}{E_1 - (E_1 - E_2) \cos^4 \theta} \quad (3)$$

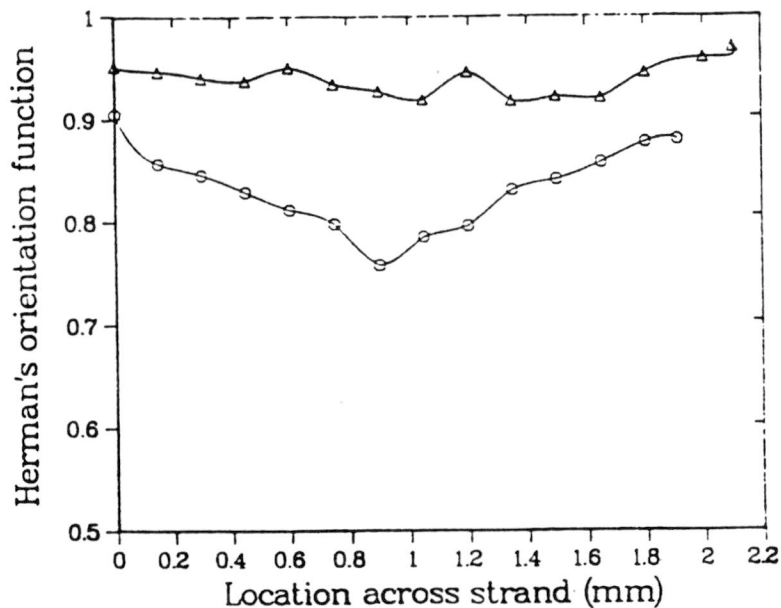
In deze vergelijking zijn E_1 en E_2 de elasticiteitsmoduli voor respectievelijk de stromings- en transversale richting.

Beide theoriën zijn bevestigd met data voor korte en lange vezelversterkte composieten. De resultaten van de geëxtrudeerde polymeren zijn vergeleken met de theoretische waarden in figuur 21 en 22. Uit de resultaten blijkt dat de mechanische eigenschappen van geëxtrudeerde LCP's voorspeld kunnen worden met bovenstaande composiettheoriën. Tevens blijkt dat de sterk georiënteerde domeinen in de geëxtrudeerde staven opgevat kunnen worden als vezelversterking [1].

De staafextrusie is uitgevoerd met een enkelvoudige schroefextruder met een conische spuitmond (dimensies spuitmond: lengte 1 inch, $\phi_{in} = 0,3$ inch, $\phi_{uit} = 0,1-0,2$ inch) [19]. Er zijn twee LCP's geëxtrudeerd, namelijk HBA/HNA (polymeer 1) en HNA/TA/4-hydroxy-aceetanilide (polymeer 2). De samenstellingspercentages van beide polymeren zijn onbekend. De temperatuur van de 'die' is gevarieerd tussen 290 en 300 °C. Bij verlaten van de 'die' is het extrudaat door een maatring getrokken van 0,23 inch en direkt gekoeld in een waterbad van

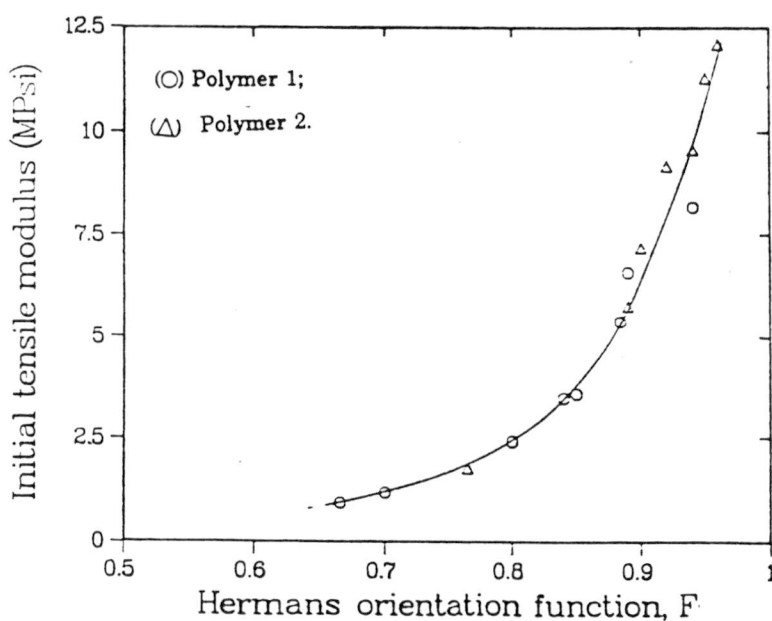


Figuur 23 (7). Staafextrusie met rotatie van de smelt (rechts, $L/D = 1$).



(○) Polymer 1; (△) Polymer 2.

Figuur 24 (19). Hermans orientatiefunctie over de doorsnede van de LCP-staven.



Figuur 25 (19). De initiële elasticiteitsmodulus als functie van de Hermans orientatiefunctie.

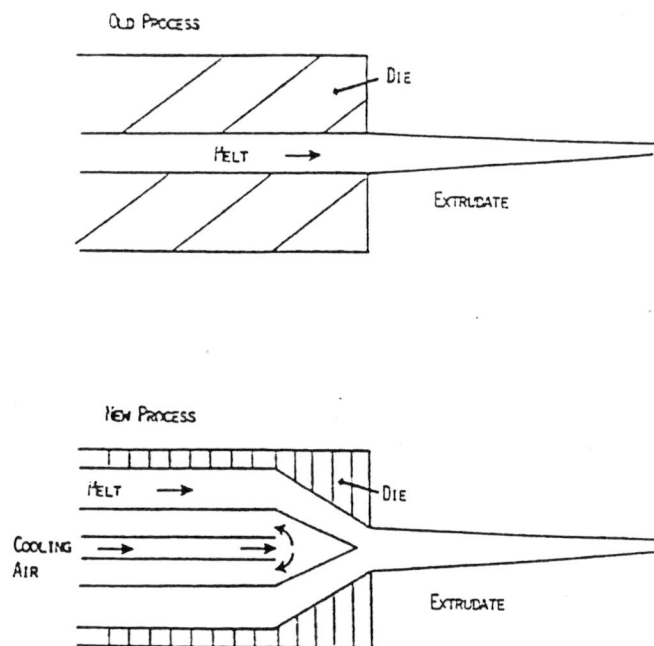
20 °C. Tijdens het experiment is het stromingsgedrag bestudeerd van de smelt zodra het de 'die' heeft verlaten. Tevens is de oriëntatie beschreven met behulp van de Hermans oriëntatiefunctie.

Bij de bestudering van het extrudaat blijkt dat het ongelijkmatig krimpt en het blijft roteren na verlaten van de 'die' totdat de smelt is verstard. De roteersnelheid is het grootst bij de uitgang van de 'die'. Deze twee effecten nemen toe bij toenemende toerental van de schroef. De rotatie van de smelt wordt veroorzaakt door de grote relaxatietijd van LCP's. De smelt ondergaat de rotatie van de extruderschroef en blijft roteren als het Deborahgetal (de verhouding tussen relaxatietijd en verwerkingstijd) groot is, zie figuur 23. De ongelijkmatige krimp wordt waarschijnlijk door twee factoren beïnvloedt. De ene faktor is de ongelijkmatige spanningsrelaxatie van LCP's en de ander faktor het negatieve normaalspanningsverschil, dat bij LCP's is waargenomen [9]. De eerste faktor wordt bepaald door de verschillende spanningsniveaus die de LC moleculen ondervinden wanneer ze door een extruder stromen. LC moleculen die langs de wand van de extruder stromen zullen anders relaxeren bij de uitgang van de die dan moleculen die langs de extruderschroef stromen. Doordat de LCP domeinen in de conische 'die' worden georiënteerd ontstaat er een compressiedruk in de radiale richting van de smelt. Vanwege de ongelijkmatige verdeling van de negatieve normaalspanningen rond het extrudaat kan dit de oorzaak zijn van onregelmatige krimp [19].

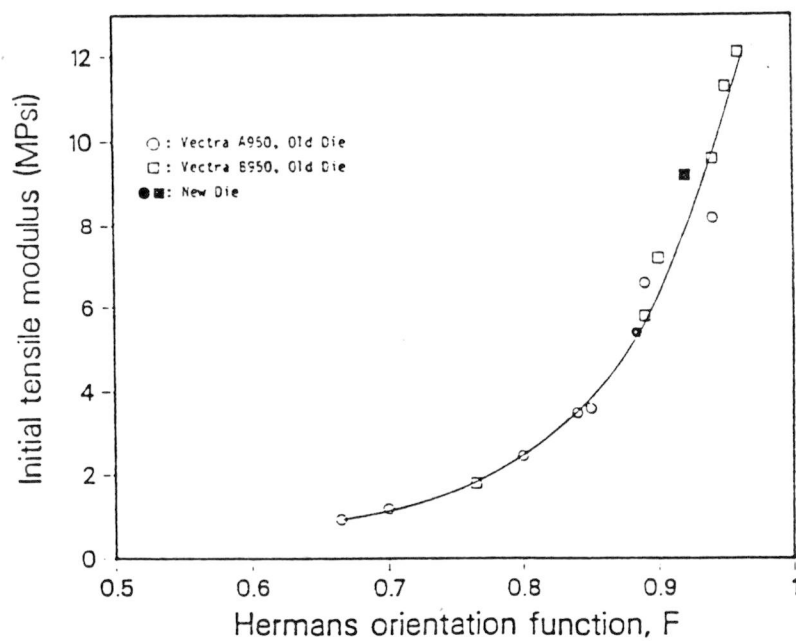
De oriëntatie van de LCP staven van beide polymeren zijn beschreven met de Hermans oriëntatiefunctie. In figuur 24 wordt het oriëntatieprofiel gegeven van beide polymeren. De oriëntatie is bestudeerd met behulp van röntgendiffractie. Uit het profiel blijkt dat de oriëntatie het grootst is bij het oppervlak en dat polymeer 2 een hoger oriëntatieprofiel heeft dan polymeer 1. Uit bestudering van het breukvlak blijkt dat de staven van polymeer 2 een vezelstructuur vertonen over het hele profiel, terwijl polymeer 1 alleen vezels vertoont aan het oppervlak. Bij extrusie kan dus ook gesproken worden van een skin/core structuur.

Omdat de vezelstructuur in verband wordt gebracht met een grotere oriëntatie zijn de waarnemingen in overeenstemming met de gemeten oriëntatiefuncties. In figuur 25 is de relatie gegeven tussen de initiële elasticiteitsmodulus van de geëxtrudeerde staven en de Hermans oriëntatiefunctie. De staafdiameters variëren tussen 40 en 100 mil (1 mil = 0,001 inch = 0,0254 mm) en zijn geëxtrudeerd met verschillende verstrekkingshoudingen. Uit de figuur blijkt dat de helling van de curve aanzienlijk toeneemt met een toename in de Hermans oriëntatiefunctie. Dit betekent dat de elasticiteitsmodulus van een sterk georiënteerde staaf aanzienlijk kan worden verbeterd met een kleine verbetering in de oriëntatie van de LCP-domeinen [19].

Vanuit deze conclusie is getracht om met verschillende spuitmondontwerpen grotere oriëntatie te verkrijgen in geëxtrudeerde staven en daarmee betere mechanische eigenschappen. Chung heeft vervolgens twee LCP's, Vectra A950 (polymeer 1) en



Figuur 26 (20). Vergelijking van twee 'die'-ontwerpen.



Figuur 27 (20). De initiële elasticiteitsmodulus als functie van de Hermans oriëntatiefunctie.

Vectra B950 (polymeer 2) onder dezelfde procescondities geëxtrudeerd maar met twee verschillende 'dies', zie figuur 26. De ene spuitmond is een conventionele cilindrische 'die', de andere bestaat uit een conische 'die' met daarin een temperatuur gecontroleerde conische tip. De convergentieverhouding (oppervlakteverhouding van de stromingskanalen en de spuitmondopening) bedraagt 14. In de tip van de 'die' wordt lucht geblazen om de temperatuur te variëren. De spuitmondtemperatuur varieert tussen 290 en 300 °C.

De resultaten verkregen met de twee verschillende 'dies' zijn verzameld in tabel 4. De relatie tussen de elasticiteitsmodulus en de Hermans oriëntatiefunctie is weergegeven in figuur 27. Uit de tabel en de figuur blijkt dat met het nieuwe 'die'-ontwerp staven geëxtrudeerd kunnen worden met een grotere elasticiteitsmodulus dan met een conventionele 'die'.

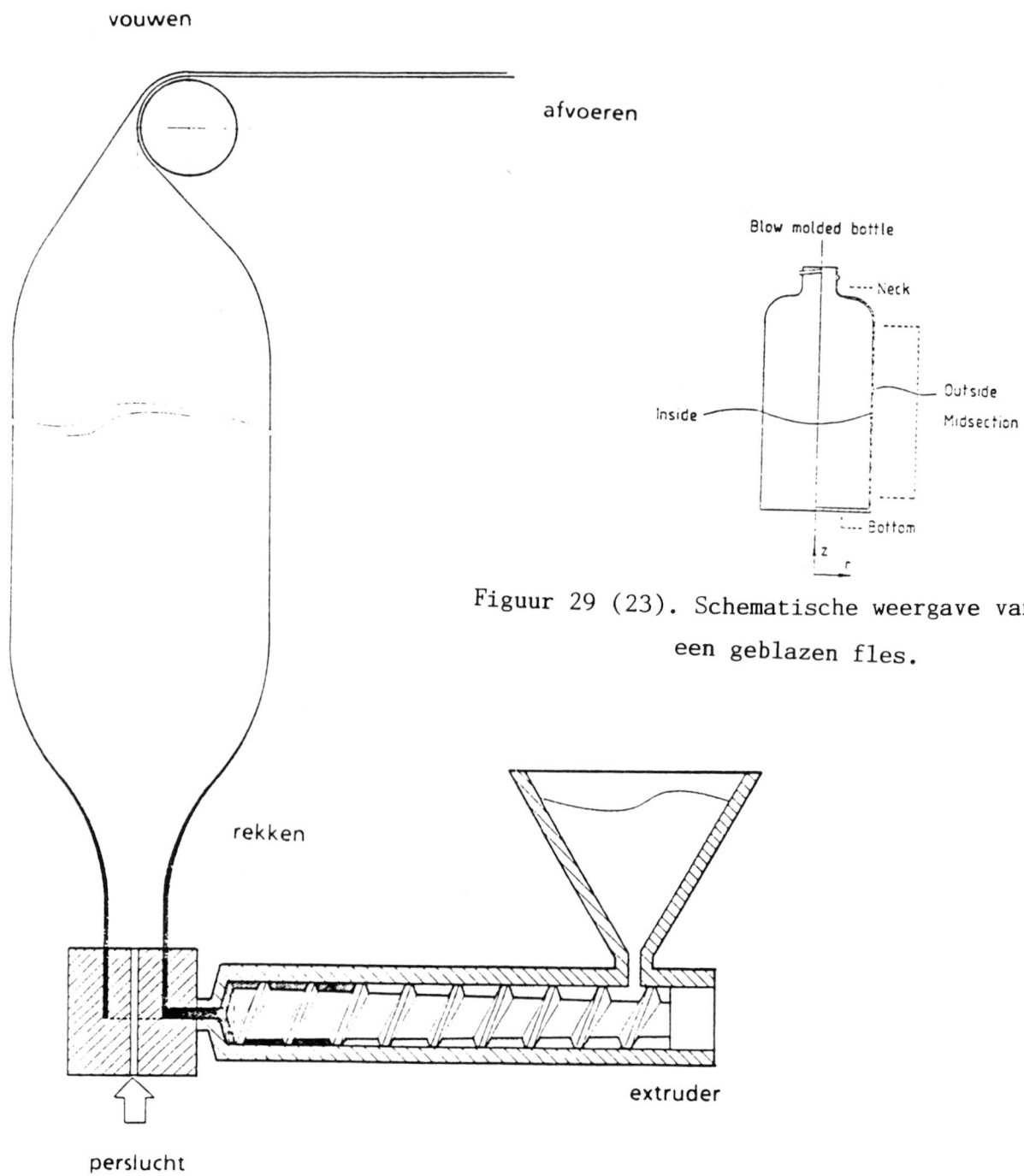
Tabel 4: Het effect van het 'die'-ontwerp op de Hermans oriëntatiefunctie.

die-ontwerp	materiaal	staafdiameter (mm)	Hermans functie
oud	A950	1,8	0,849
nieuw	A950	1,9	0,884
oud	B950	2,0	0,897
nieuw	B950	1,9	0,920

In de literatuur worden ook spuitmondontwerpen vermeld waarbij de 'die' roteert om zodoende een biaxiale oriëntatie te verkrijgen [21] of oriëntatie in een bepaalde hoek op de stromingsrichting; bijvoorbeeld bij pijpextrusie [22]. Een andere verwerkingstechniek om biaxiale oriëntatie te verkrijgen wordt in de volgende paragraaf besproken.

3.2.2. Extrusie- en folieblazen.

Extrusieblazen (blow molding) is een proces waarbij een geëxtrudeerd slangsegment (parison) in een matrijs wordt opgeblazen door lucht of stikstof en tegen de gekoelde matrijswand wordt gedrukt. De parison koelt af tegen de wand en verstart. Na opening van de matrijs kan het produkt worden gelost. Omdat de diameter van het produkt niet overal gelijk is ontstaan wanddikteverschillen tijdens het blazen. Dit kan gedeeltelijk vermeden worden door gebruik te maken van een extrusiekop die in staat is een parison te produceren met een variërende wanddikte. Hierdoor kan op plaatsen waar de grootste rek optreedt extra materiaal worden toegevoegd. Dit proces noemt men het 'programmeren' van de parison. Een voorbeeld van een extrusieblaasmachine is weergegeven in figuur 28. Het



Figuur 29 (23). Schematische weergave van een geblazen fles.

Figuur 28 (10). Extrusieblaasmachine.

verschil met folieblazen (film blowing of extrusierekblazen) ligt in het feit dat de parison bij het folieblazen niet in een mal wordt geblazen, maar opgerold wordt tot een folie [10].

Beide processen, extrusieblazen en folieblazen, zijn door Blizzard en Baird uitgevoerd met twee LCP's, namelijk Vectra A900 (HBA/HNA) en HBA/PET 60/40 [23] en [24]. De belangrijkste variabele bij deze processen is het effect van de temperatuurgeschiedenis op de mechanische eigenschappen en de oriëntatie. Bij het extrusieblazen van HBA/PET flessen is een grote variatie van mechanische eigenschappen en oriëntaties waargenomen. De oriëntatie varieert van uniaxiaal in de stromings- (MD) of transversale (TD) richting tot biaxiaal met gelijke mechanische eigenschappen in de MD en TD. De oriëntatie blijkt sterk afhankelijk te zijn van de extruder-en 'die'-temperatuur, zie tabel 5. Tevens blijkt dat de oriëntatie van de oppervlaktelaag van de geblazen fles (3:1 diameterverandering) overeenkomt met die van de geëxtrudeerde parison, doordat de oriëntatie wordt ingevroren aan de matrijswand. De binnenzijde van de fles is echter uitgerelaxeerd. Bij het extrusieblazen van HBA/HNA wordt de oriëntatie van de parison verwijderd tijdens het opblazen en wordt een nieuwe oriëntatie gecreëerd. De resultaten zijn verzameld in tabel 5, [23]. De proefstukken, waarvan de mechanische eigenschappen zijn bepaald, zijn genomen uit het midden gedeelte van de fles, zie figuur 29. De standaarddeviatie wordt in de tabel tussen haakjes gegeven.

Tabel 5: Mechanische eigenschappen van extrusiegeblazen HBA/PET en HBA/HNA flessen.

extruder/ 'die'temp. (°C)	materiaal	richting (MD/TD)	elasticiteits modulus (GPa)	trek- sterkte (MPa)
220/190	HBA/PET	MD	1,76 (0,13)	38,5
220/190	HBA/PET	TD	4,26 (0,66)	84,9
260/200	HBA/PET	MD	3,49 (0,34)	58,7
260/200	HBA/PET	TD	1,75 (0,11)	43,7
275/190	HBA/PET	MD	6,13 (1,04)	98,2
275/190	HBA/PET	TD	1,39 (0,28)	29,8
300/290	HBA/HNA	MD	5,69 (0,62)	130
300/290	HBA/HNA	TD	4,50 (0,89)	97,0
320/300	HBA/HNA	MD	4,11 (0)	97,1
320/300	HBA/HNA	TD	3,00 (0,69)	68,4

Met dezelfde materialen zijn folies gemaakt door middel van folieblazen [24]. De mechanische eigenschappen van de folies zijn buitengewoon goed. Men kan waarden bereiken voor de treksterkte van 300 tot 400 MPa en een elasticiteitsmodulus van 13 GPa in axiale richting. Dit resultaat kan verklaard worden uit het ontbreken van een 'skin/core' structuur waarbij de kern

tamelijk ongeoriënteerd blijft [24].

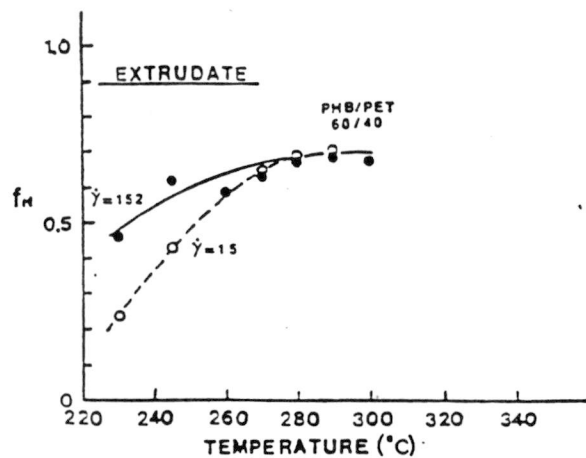
Ondanks een toename van de mechanische eigenschappen in de transversale richting met toenemende opblaasverhouding (BUR, blow up ratio) bedragen deze waarden maar 20 tot 25% van de waarden in axiale richting, zie tabel 6. De eigenschappen van de geblazen folies zijn vergeleken met die van uniaxiaal getrokken folies, met verschillende verstrekkverhoudingen (DR). De mechanische eigenschappen in de stromingsrichting zijn gelijk, maar in de transversale richting zijn de mechanische eigenschappen van geblazen folies aanzienlijk beter dan die van getrokken folies vanwege de verstrekking in transversale richting, zie tabel 6.

Tabel 6: Mechanische eigenschappen van getrokken/geblazen HBA/PET en HBA/HNA folies.

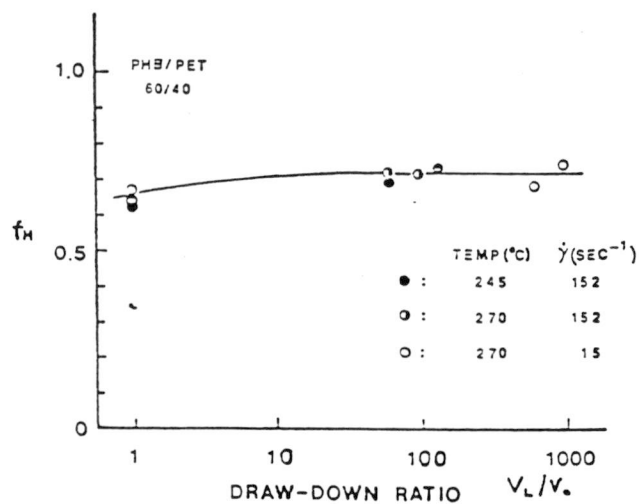
materiaal	richting TD/MD	proces	extruder temp. (°C)	BUR/DR	elast. mod. (GPa)	trek sterkte (MPa)
HBA/PET	MD	blaas	267	1,45	11,2	171
HBA/PET	TD	blaas	267	1,45	1,13	20,6
HBA/PET	MD	blaas	267	2,30	10,6	247
HBA/PET	TD	blaas	267	2,30	1,29	25,3
HBA/PET	MD	blaas	267	3,10	9,16	297
HBA/PET	TD	blaas	267	3,10	1,86	36,7
HBA/HNA	MD	blaas	337	1,0	13,3	264
HBA/HNA	TD	blaas	337	1,0	1,08	16,1
HBA/HNA	MD	blaas	337	1,95	14,8	360
HBA/HNA	TD	blaas	337	1,95	1,71	31,1
HBA/HNA	MD	blaas	337	2,60	12,4	378
HBA/HNA	TD	blaas	337	2,60	3,08	69,8
HBA/PET	MD	trek	260	8,12	12,2	194
HBA/PET	TD	trek	260	8,39	0,51	5,8
HBA/HNA	MD	trek	280	11,3	11,9	-
HBA/HNA	MD	trek	280	11,6	0,82	9

Uit de tabel blijkt dat met toenemende BUR de mechanische eigenschappen in de stromingsrichting toenemen ten koste van de eigenschappen in transversale richting.

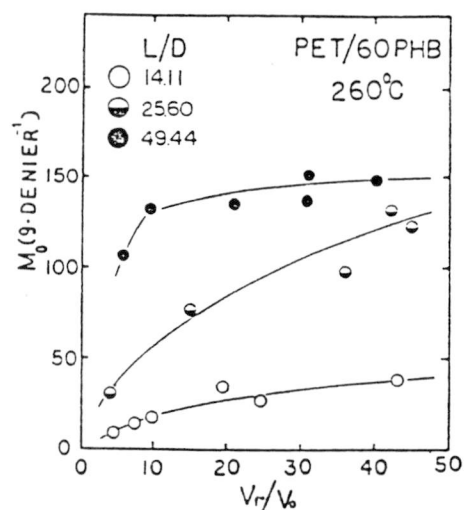
Uit de resultaten die verkregen zijn met extrusieblazen en extrusierekblazen kan men concluderen dat beide processen geschikt zijn voor het vervaardigen van produkten met biaxiale oriëntatie en goede mechanische eigenschappen in beide richtingen.



Figuur 30 (26). Invloed van de spintemperatuur op de Hermans oriëntatiefunctie.



Figuur 31 (26). Invloed van de draw-down ratio op de Hermans oriëntatiefunctie.



Figuur 32 (27). Invloed van de L/D-ratio op de initiële elasticiteitsmodulus als functie van de draw-down ratio.

3.2.3. Vezelspinnen.

Door een groot aantal onderzoekers is het vezelspinnen van LCP's vanuit de smelt onderzocht. Hier wordt nu een kleine selectie besproken uit de publikaties, die over dit onderwerp zijn verschenen. Omdat de geselecteerde publikaties allemaal hetzelfde LCP behandelen, namelijk de copolyester van HBA/PET 60/40, kunnen de resultaten eenvoudig worden vergeleken. De literatuurverwijzingen zijn verzameld in tabel 7, waarbij aangegeven wordt hoe de procesparameters zijn gevarieerd. De procesparameters, die van belang zijn bij het vezelspinnen zijn:

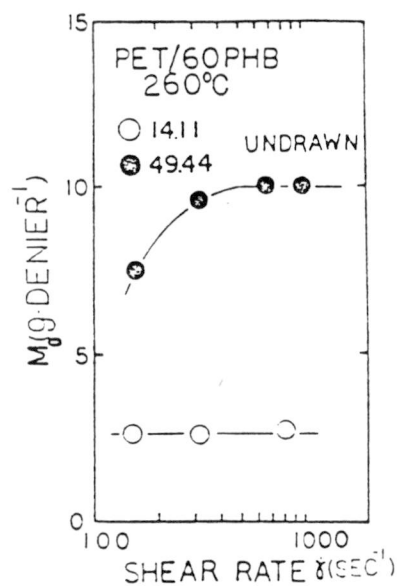
- de lengte/diameter verhouding van het capillair, L/D ;
- de spintemperatuur;
- de verstrekkverhouding (draw-down ratio), hier gedefinieerd als de oprolsnelheid/extrusiesnelheid (V_f/V_o).

Tabel 7: Procesparameters bij het vezelspinnen.

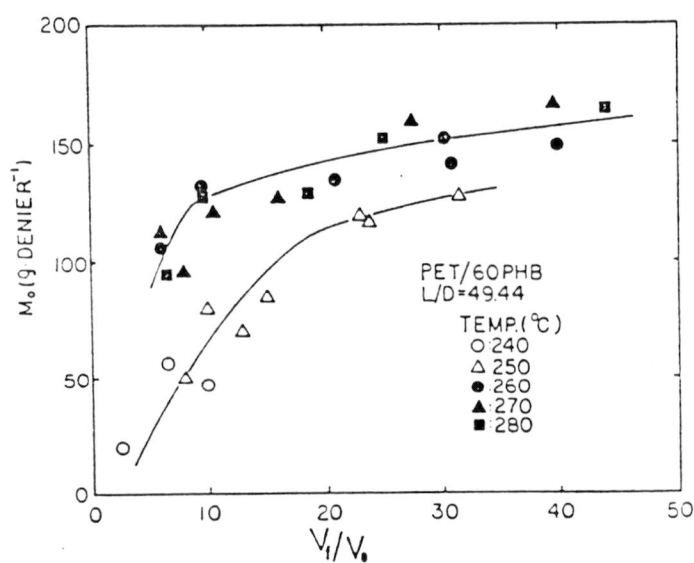
literatuur-verwijzing	L/D	diam. (cm)	spintemp. ($^{\circ}C$)	draw-down ratio
[25]	-	0,2	225-285	tot 3000
[26]	40	0,074	190-340	1-1000
[27]	14,11 25,60 49,44	lengte 2,5 cm	240-280	1-50
[28]	99,5	0,07658	255-285	1-500

Uit het onderzoek van Ancierno en medewerkers [25] blijkt dat de elasticiteitsmodulus toeneemt met toenemende draw-down ratio maar afneemt met toenemende spintemperatuur in de range van 225-285 $^{\circ}C$. Deze resultaten zijn echter in tegenspraak met de resultaten van Sugiyama [26], die waargenomen heeft dat de Hermans oriëntatiefunctie toeneemt met toenemende spintemperatuur van 230-270 $^{\circ}C$ en afvlakt bij temperaturen boven 290 $^{\circ}C$, zie figuur 30. De oriëntatie veranderde echter weinig met toenemende draw-down ratio, zie figuur 31. Men kan dit verklaren door aan te voeren dat de spincondities van beide onderzoeken extreem verschillen. De een [25] gebruikt namelijk zeer hoge draw-down ratios (tot 3000) en de ander [26] vrijwel geen verstrekkung (vrije val extrusie).

Muramatsu [27] en Cucolo [28] hebben het LCP HBA/PET 60/40 gesponnen met draw-down ratio's, die tussen de twee extremen inliggen. Muramatsu heeft de L/D ratio van het capillair gevarieerd, zie figuur 32 (elasticiteitsmodulus in g/denier = $(0,087 \times \text{rel. dichtheid}) \text{ MNm}^{-2}$).



Figuur 33 (27). De initiële elasticiteitsmodulus van vezels die gesponnen zijn met een draw-down ratio gelijk aan 1.



Figuur 34 (27). Invloed van de spintemperatuur op de initiële elasticiteitsmodulus.

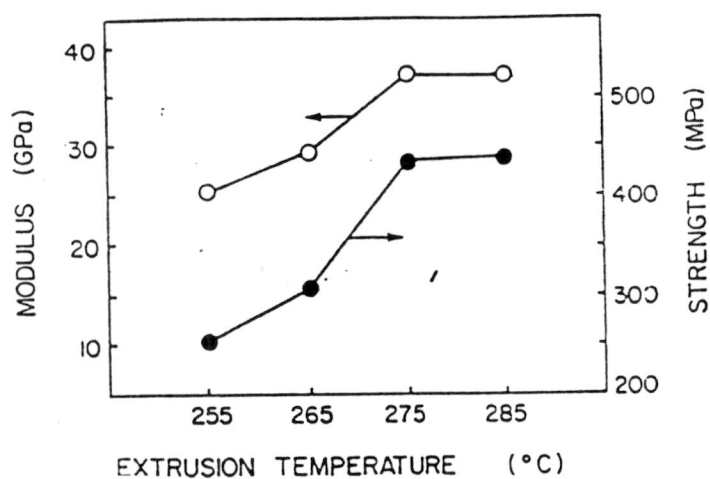
Uit de resultaten blijkt dat met toenemende L/D de initiële elasticiteitsmodulus toeneemt. De draw-down ratio, die nodig is om de mechanische eigenschappen van de vezels te optimaliseren, neemt af met toenemende L/D. Bijvoorbeeld, wanneer $L/D = 49,44$ bereikt de initiële elasticiteitsmodulus zijn plateau waarde reeds bij een draw-down ratio van 10. In tegenstelling tot de resultaten van Sugiyama [26] is echter altijd enige vezelverstreking nodig om de mechanische eigenschappen te optimaliseren. Vezels die gesponnen zijn met een draw-down ratio van ongeveer 1 hebben slechte mechanische eigenschappen, zie figuur 33. De oriëntatie, die in het capillair wordt gegenereerd, is groter als de spintemperatuur groter is dan 260°C . Bij temperaturen van 240 en 250°C neemt de initiële modulus langzamer toe met toenemende draw-down ratio en wordt een lagere plateau waarde bereikt, zie figuur 34.

Cuculo [28] heeft met het LCP HBA/PET 60/40 een maximale treksterkte en initiële modulus van respectievelijk 438 MPA en 37 GPa bereikt bij een temperatuur van 275°C . De invloed van de spintemperatuur en de draw-down ratio op de treksterkte en de initiële modulus worden weergegeven in figuur 35 en 36. Deze resultaten zijn in overeenstemming met die van Muramatsu [27].

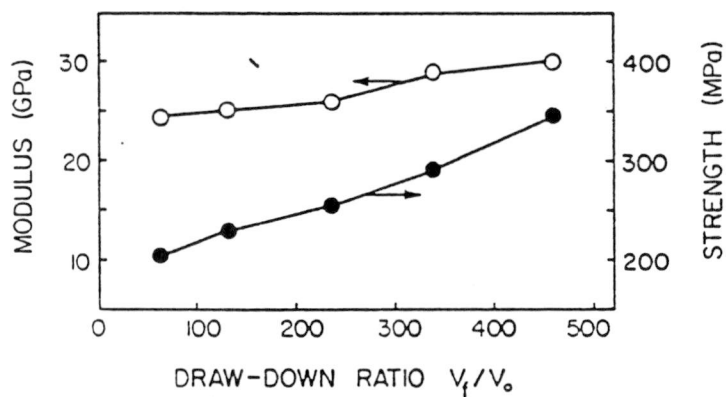
Muramatsu en Krigbaum [27] hebben twee spinregimes aangenomen om de eerder genoemde verschillen te verklaren. Als de oriëntatie grotendeels verkregen wordt door trekkrachten in de spinlijn door middel van een hoge draw-down ratio dan is een lage spintemperatuur voordeliger voor de mechanische eigenschappen (regime I). Wordt de oriëntatie geproduceerd door afschuif- en elongatiestroming in het capillair, dan wordt een hogere spintemperatuur geprefereerd (regime II). De optimale spincondities worden dus bepaald door de wijze waarop het grootste deel van de oriëntatie in de vezels wordt verkregen, door de afschuiving in het capillair of door een hoge draw-down ratio. De resultaten van Ancierno [25] liggen dus in het eerste spinregime en de resultaten van Muramatsu [27] en Cuculo [28] in het tweede spinregime.

In de patentliteratuur wordt beschreven dat een warmtebehandeling van de gesponnen vezels, het zogenaamde 'annealen' of temperen (verhitten en weer af laten koelen), de mechanische eigenschappen kan verbeteren. De treksterkte is met behulp van deze methode verdrievoudigd. Men neemt aan dat tijdens 'annealen' de gewichtsgemiddelde molecuulmassa toeneemt door polymerisatie in de vaste fase. Eventuele verstoringen in de oriëntatie worden hierdoor verwijderd [5]. Andere onderzoekers hebben aangetoond dat de warmtebehandeling de chemische- en warmtebestendigheid verbeteren en het smeltpunt verhogen [29].

Tot slot nog een opmerking over de materiaalbehandeling tijdens het verwerken. In een groot aantal publikaties wordt aangegeven dat het te verwerken LCP vantevoren wordt gedroogd. De reden hiervan is dat polyesters ketenbreuk vertonen door hydrolyse van de esterbinding. Uit onderzoek naar de droog- en vulomstandigheden van Vectra A900, blijkt dat de viscositeit van het ongedroogde Vectra A900 een faktor twee lager ligt [9].



Figuur 35 (28). Invloed van de spintemperatuur op de elasticiteitsmodulus en treksterkte.



Figuur 36 (28). Invloed van de draw-down ratio op de elasticiteitsmodulus en treksterkte.

4. COMPOSITEN EN BLENDS

Wanneer een kunststof uit verschillende materialen bestaat wordt gesproken van een composiet. Een composiet kan gedefinieerd worden als een materiaal dat uit twee of meerdere componenten bestaat. Voor polymere materialen zou deze brede definitie copolymeren, blends (mengsel van twee polymeren), vezelversterkte kunststoffen en polymeren met minerale vulstoffen omvatten. In dit hoofdstuk wordt onderscheid gemaakt tussen vezelversterkte en gevulde kunststoffen (composieten) en blends [30]. Vezelversterking en vulstoffen worden gebruikt om de eigenschappen van het materiaal te verbeteren en de kosten te drukken. Mengsels van polymeren worden toegepast om de goede eigenschappen van twee polymere materialen te combineren in een nieuw gevormd materiaal.

4.1. Composieten.

De meest algemeen gebruikte materialen voor vezelversterking zijn glas-, koolstof- en aramidevezels. Voor minerale vulstoffen worden meestal zeer fijne deeltjes gebruikt zoals talc. In het eerder genoemde onderzoek van Duska [15] naar de invloed van procesparameters op mechanische eigenschappen, zijn naast het onge vulde LCP Xydar SRT-300 ook een 50% glasvezel gevulde composiet (MD-5) en een 50% mineraal gevulde composiet (FC-130) onderzocht. De resultaten voor de onge vulde en de glas en mineraal gevulde LCP's zijn verzameld in tabel 8 [15].

Het doel van vulstoffen en glasvezels is om een betere verdeling van mechanische eigenschappen te krijgen in alle richtingen. Vulstoffen kunnen vanwege de lage viscositeit van LCP's tot 70% worden toegevoegd. Het gebruik van toevoegingen verstoort de anisotropie en geeft het materiaal betere mechanische eigenschappen in de transversale richting. Tevens kan men een grotere sterkte van de lasnaad bereiken. De random verdeling van vulstoffen verlaagd echter de mechanische eigenschappen van de LCP-matrix in de stromingsrichting. Deze kan echter door glasvezelversterking worden gecompenseerd [5].

Tabel 8: Mechanische eigenschappen voor onge vulde en 50% gevulde LCP's.

produktdikte (inch*)	1/8	1/16	1/32
treksterkte (psi*)			
ongevuld	15.840	22.140	26.500
glas	14.340	16.130	16.480
mineraal	11.460	12.900	14.000
elasticiteitsmodulus (*10 ⁶ psi)			
ongevuld	2,86	2,43	2,90
glas	2,25	2,22	2,68
mineraal	1,92	1,97	2,40
buigsterkte (psi)			
ongevuld	19.680	23.780	29.570
glas	19.700	20.210	21.840
mineraal	15.250	17.060	18.020
buigmodulus (*10 ⁶ psi)			
ongevuld	1,81	1,98	3,11
glas	1,78	2,13	2,16
mineraal	1,57	1,78	1,80

* 1 inch = 2,54 cm; 1 psi = 6,89*10³ N/m².

Uit tabel 8 blijkt dat de mechanische eigenschappen van de glas en mineraal gevulde LCP ook afhankelijk zijn van de produktdikte, zij het in mindere mate dan bij de onge vulde LCP. Uit de percentages van de oppervlaktelaag en kern die gegeven zijn in tabel 3 kan men eenvoudig de bijdrage aan de mechanische eigenschappen berekenen, tabel 9.

Tabel 9: Bijdrage van de oppervlaktelaag en de kern aan de mechanische eigenschappen.

	oppervlaktelaag	kern
treksterkte (psi*)		
ongevuld	37.150	11.781
glas	18.608	13.527
mineraal	16.484	10.503
buigsterkte (psi)		
ongevuld	39.446	15.915
glas	23.961	18.888
mineraal	20.776	14.197

* 1 psi = 6,89*10³ N/m².

Uit de waarden in tabel 9 blijkt dat het verschil tussen de bijdrage van de oppervlaktelaag en de kern aan de mechanische eigenschappen afneemt. Dat wil zeggen dat de anisotropie van mechanische eigenschappen veroorzaakt door de gelaagde structuur afneemt wanneer men glasvezelversterking of vulstoffen toevoegt.

De glasvezelversterkte en mineraal gevulde LCP's zijn ook bij verschillende procescondities verwerkt. Bij het spuitgieten van LCP's blijkt dat de procesparameters bij glas en mineraal gevulde LCP's dezelfde invloed hebben op de mechanische eigenschappen als bij ongevulde LCP's. Dus lagere matrijstemperatuur, injectiedruk en injectiesnelheid geeft betere mechanische eigenschappen. De invloed van de procesparameters is bij glas en mineraal gevulde LCP's echter geringer. De parameterafhankelijkheid kan uitgedrukt worden in de parametergevoeligheid (molding sensitivity). De parametergevoeligheid is het verschil tussen de hoogste en de laagste waarde van een mechanische eigenschap, die behaald wordt met de variatie van de procesparameters. In het onderzoek van Duska [15] is de matrijstemperatuur gevarieerd tussen 300 en 500 °F (165 en 265 °C), de injectiesnelheid tussen 2,1 en 4,7 inch³/s (34 en 77 cm³/s) en de injectiedruk tussen 13.500 en 20.300 psi (930 en 1400 bar). De gemiddelde waarden van de mechanische eigenschappen van de proefstaaf met een produktdikte van 1/16 inch en de parametergevoeligheid zijn verzameld in tabel 10.

Tabel 10: Gemiddelde waarden (gem.) en parametergevoeligheid (gev.) gebaseerd op de variatie in procesparameters.

eigenschap	elast.modulus (*10 ⁶ psi)		buigsterkte (*10 ⁴ psi)		buigmodulus (*10 ⁶ psi)	
	gem.	gev.	gem.	gev.	gem.	gev.
ongevuld	2,33	0,42	2,40	0,22	2,07	0,28
glas gevuld	2,19	0,32	2,22	0,10	2,3	0,32
mineraal gevuld	1,73	0,36	1,68	0,07	1,69	0,24

Uit tabel 10 blijkt weer de eerder waargenomen verslechtering van de mechanische eigenschappen in de lengterichting door toevoeging van glasvezels en vulstoffen. Tevens blijkt dat de parametergevoeligheid afneemt door de toevoegingen. Een lagere parametergevoeligheid wil zeggen dat het materiaal binnen een grotere spreiding van de procescondities kan worden verwerkt. Dit kan als een belangrijk voordeel worden beschouwd.

In de literatuur is ook melding gemaakt van koolstofvezelversterking van LCP's om de anisotropie van mechanische eigenschappen te verminderen [31]. Door spuitgieten van de polyester-koolstofvezel composiet met hoge injectiesnelheid

wordt ook een gelaagde structuur verkregen. In de oppervlaktelagen zijn de vezels random gedispergeerd. In de tussenlaag zijn het LCP en de vezels sterk georiënteerd in de stromingsrichting. In de kern zijn de vezels transversaal georiënteerd.

In het algemeen kan men zeggen dat wanneer men produkten wil met een betere distributie van mechanische eigenschappen over alle richtingen men glasvezelversterking en minerale vulstoffen moet gebruiken. Dit gaat wel ten koste van de oriëntatie in de stromingsrichting. Een bijkomend voordeel is echter dat de procescondities over een groter gebied gevarieerd kunnen worden.

4.2. Blends.

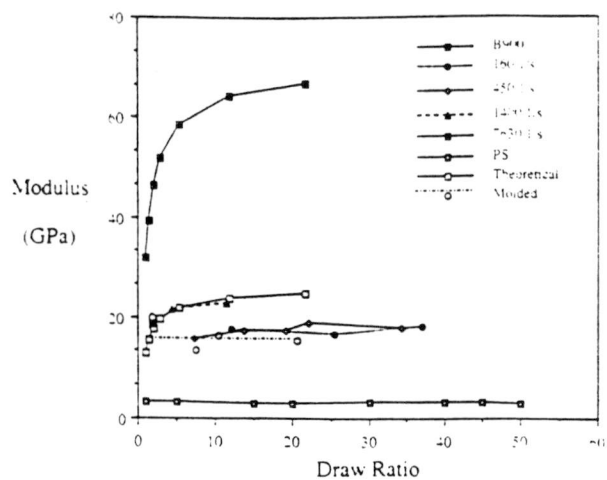
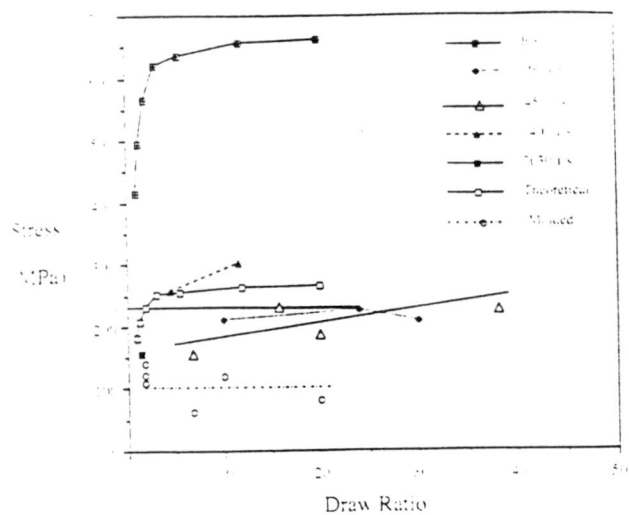
Het maken van blends is in de polymeerverwerkende industrie een belangrijke bezigheid. Met het mengen van polymeren in de vloeibare fase wordt getracht de goede eigenschappen van twee materialen te combineren. Polymeren zijn echter zelden mengbaar op segmentele schaal, een van de weinige uitzonderingen is een mengsel van PPO en PS (homogene menging). Menging van polymeren leidt meestal tot vorming van druppels of vezels van het ene materiaal in het andere, afhankelijk van de concentratie (heterogene menging, incompatible).

Met de komst van LCP's waren er nieuwe mogelijkheden om blends te vormen met thermoplastische kunststoffen. De blends leidden echter niet tot een nieuw hoogwaardige materiaal vanwege de heterogene menging [7]. In 1983 werd de kunststofverwerkende industrie verrast door een patent van ICI op blends van LCP's met thermoplasten. Medewerkers van ICI hadden een experimentele LCP gemengd met verschillende thermoplasten in concentraties van 10%. Zij namen een sterke verlaging van de viscositeit waar bij hoge afschuifkrachten. Zodoende kon het LCP in kleine hoeveelheden dienst doen als hulpmiddel bij verwerking van hoog visceuze smelten, zoals glasvezelversterkte thermoplasten of polyetheretherketon (PEEK). De onderzoekers namen echter geen verbetering waar van de mechanische eigenschappen ondanks de vezelstructuur van het toegevoegde LCP.

Sindsdien is er veel onderzoek gedaan aan blends van LCP's met thermoplasten. In de literatuur wordt een aantal malen vermeld dat toevoegingen van kleine concentraties van LCP's tot 10% aan thermoplasten een verlaging van de viscositeit tot gevolg heeft. Dit is echter niet alleen voor LCP's van toepassing. Een verlaging van de viscositeit wordt ook vaak bij blends van twee thermoplasten geconstateerd [5].

Een ander aspect van de toevoeging van LCP's aan een thermoplastische matrix is de zogenaamde vezelversterking. Deze vezelversterking treedt alleen op bij bepaalde concentraties van LCP in een thermoplast, waarbij het LCP vezelstructuren vormt. Het mengen van LCP's met thermoplasten is vanwege deze eigenschappen een belangrijke ontwikkeling. Alle commerciële toepassingen voor blends van LCP's met thermoplasten zijn echter onderworpen aan het patent van ICI [5].

Er wordt nu dieper ingegaan op de vezelversterking van LCP's in



Figuur 37 (32). De elasticiteitsmodulus en treksterkte als functie van de draw-down ratio bij verschillende afschuifsnelheden.

een thermoplastische matrix. Een tweetal onderzoeken naar deze blends worden nader besproken. In het eerste onderzoek [32] wordt gebruik gemaakt van een nog niet besproken verwerkings-techniek, namelijk vezelspinnen gevolgd door compression molding (persen). In het tweede onderzoek [33] worden mengsels van polycarbonaat (PC) met LCP's onderzocht, die verwerkt zijn door middel van extrusie en spuitgieten. Tot slot wordt een samenvatting gegeven van een aantal onderzochte blends, die in de literatuur beschreven zijn.

Het eerste onderzoek beschrijft een ongebruikelijke en goedkope verwerkingstechniek voor blends van LCP's in een thermoplastische matrix. In de eerste stap wordt een LCP (Vectra B900) met een thermoplast (polystyreen) gemengd en tot vezels versponnen, via het gebruikelijke proces. Het LCP vormt korte vezels in de thermoplastische matrix. De tweede stap bestaat uit het vormen van een bundel vezels, die in de derde stap verhit wordt in een matrijs, waarbij de temperatuur zo gekozen is dat de thermoplast smelt zonder dat de LCP-vezels smelten. Deze wijze van procesvoering heeft een aantal voordelen boven vezelversterkte composieten:

- een geweven mat van de gesponnen vezels schikt zich beter naar de matrijsvorm dan 'prepreg' thermoplastische composieten;
- de twee componenten zijn goed gemengd, mits de oppervlakte-energie gunstig is; problemen met slechte vezelbevochtiging doen zich daardoor niet voor;
- de viscositeit van de matrix wordt niet gelimiteerd door stromings- of bevochtigingsproblemen; het is dus mogelijk hoog visceuze materialen te gebruiken;
- het materiaal is 100% recyclebaar; het gerecyclede materiaal kan vermalen, opgesmolten en opnieuw versponnen worden;
- de procesvoering is goedkoop; de vorming van de vezelversterkte matrix kan met behulp van conventionele verwerkings-technieken gebeuren.

Een nadeel van het proces is de gelimiteerde LCP-concentratie. Bij een te grote concentratie vormt het LCP geen afzonderlijke vezels meer, maar een continu netwerk. Bij de blend van Vectra B900 met polystyreen ligt deze limiet bij 40 gew% (34 vol%). De mechanische eigenschappen van de geperste produkten zijn vergeleken met de theoretische waarden, die berekend zijn met behulp van een lineaire formule voor mengsels (mengregel, zie vergelijking 4), zie figuur 37. In de figuren zijn de elasticiteitsmodulus en treksterkte als functie van de verstrekkingshouding gegeven bij verschillende afschuifsnellheden in de extruder. De bovenste en onderste curven van de elasticiteitsmodulus geven de waarden voor de afzonderlijke componenten Vectra B900 en polystyreen. De vezels, die geëxtrudeerd zijn met de hoogste afschuifsnellheid, benaderen het beste de theoretische waarden. Nadat de vezels zijn samengeperst zijn de mechanische eigenschappen van het produkt enigszins verslechterd door afwijkingen in de oriëntatie van de vezelbundel. Dit onderzoek heeft echter vragen opgeroepen wat betreft de

mogelijke verbeteringen door verandering van procescondities bij het vezelspinnen of de keuze van de matrix. Het gebruik van een beter mengbaar of een taaier matrixmateriaal zou de mechanische eigenschappen moeten kunnen verbeteren [32].

Het tweede onderzoek dat hier beschreven wordt betreft mengsels van LCP's met polycarbonaat (PC). Deze blends bestaan uit concentraties van 2,5, 5 en 10% HBA/HNA 75/25 of HBA/HNA 70/30 (LCP-2000) in PC. De mengsels zijn gemaakt met behulp van een Banbury mixer of een statische Koch mixer. Vervolgens zijn deze blends verwerkt door middel van extrusie en spuitgieten. De extrusie is uitgevoerd met behulp van een capillair rheometer met lange capillairen, met diameter van 0.00127 m en een L/D verhouding van 30. De relevante procescondities bij het spuitgieten zijn gegeven in tabel 11:

Tabel 11: Procescondities bij spuitgieten van PC/LCP-2000.

extrudertemperatuur	310 °C
nozzletemperatuur setting	60%
matrijstemperatuur	95 °C
injektiedruk	2000 psi (max)
injektiesnelheid	44,8 cm ³ /s

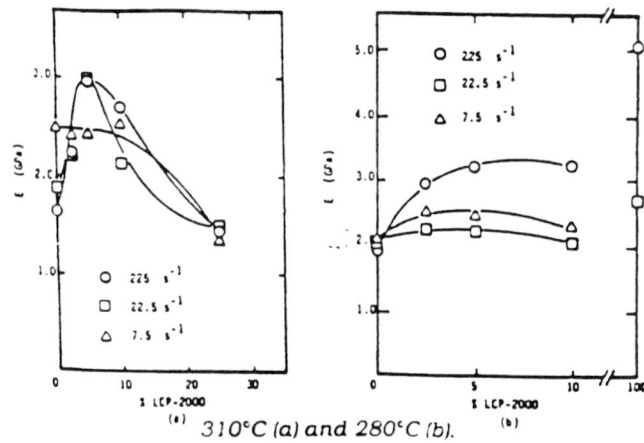
De toevoeging van LCP leidde tot een verlaging van de viscositeit. Uit DSC-metingen (differential scanning calorimetry) blijkt uit de scherpe glasovergang van het PC dat de blends heterogeen mengen over het gehele LCP-concentratiebereik. Omdat de mechanische eigenschappen van puur LCP-2000 beter zijn dan die van puur HBA/HNA geven PC/LCP-2000 blends producten met grotere elasticiteitsmodulus en sterkte.

De elasticiteitsmoduli, E_c , van de blends zijn theoretisch voorspeld met behulp van een eenvoudige formule voor composietmaterialen:

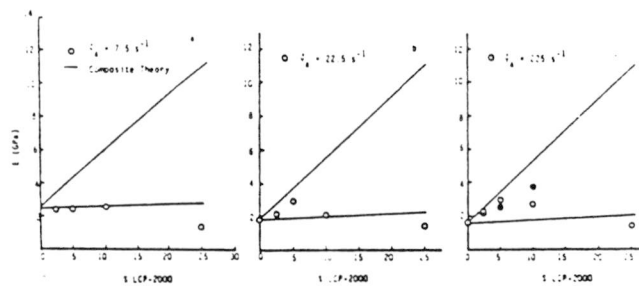
$$E_c = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m \quad (4)$$

Hierin is ϕ_f de volumefractie vezels en E_f en E_m zijn de moduli van respectievelijk de vezels en de matrix. Deze formule is gebruikt onder de aannamen dat beide fasen elastisch vervormen, de Poissonverhoudingen gelijk zijn en er geen binding tussen de composietmaterialen optreedt op het grensvlak. Ondanks deze aannamen kan men een indruk krijgen van de positie van deze materialen ten opzichte van vezelversterkte composieten.

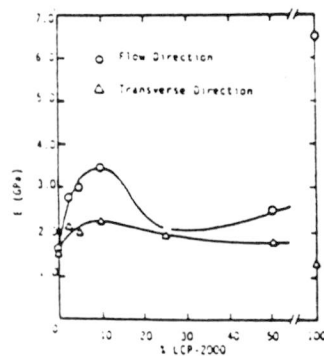
Voor E_f zijn een minimum en een maximum waarde gebruikt. De minimum waarde is gelijk gesteld aan de experimenteel bepaalde elasticiteitsmodulus van puur geëxtrudeerd of gespuutgiet LCP-2000. Deze waarden bedroegen respectievelijk 4,06 en 6,52 GPa. De maximum vezelversterking kan men verwachten als



Figuur 38 (33). De elasticiteitsmodulus als functie van de LCP-2000 concentratie, extrusie bij verschillende afschuifsnelheden.



Figuur 39 (33). De elasticiteitsmodulus als functie van de LCP-2000 concentratie vergeleken met de composiettheorie.



Figuur 40 (33). De elasticiteitsmodulus als functie van de LCP-2000 concentratie van spuitgietsprodukten.

E_f , in vergelijking 4, gelijk gesteld wordt aan de elasticiteitsmodulus van vezelgesponnen LCP-2000. Deze bedraagt 47,3 GPa [33].

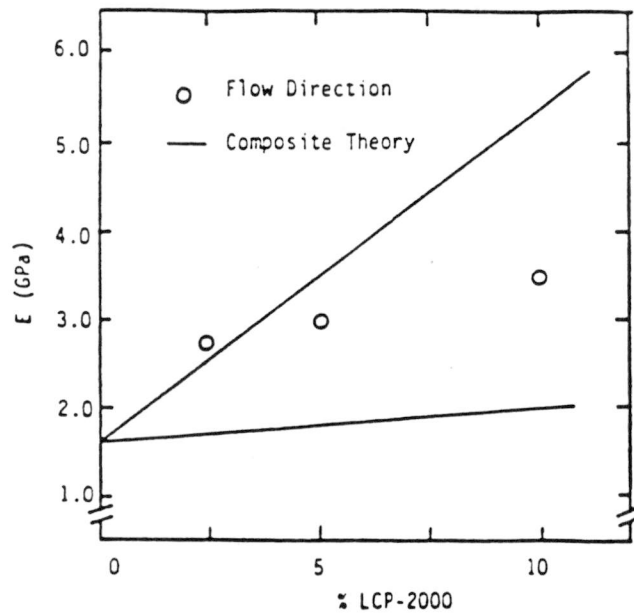
Bij lage concentraties (tot 10%) LCP wordt tijdens extrusie in situ sterke continue vezels gevormd in de PC-matrix. De elasticiteitsmodulus en de treksterkte van het PC/LCP-2000 extrudaat zijn beter dan die van puur PC. Bij hogere concentraties (25 en 50%) vormt het LCP druppels in de matrix. Dit leidt tot de vorming van een bros materiaal. De elasticiteitsmodulus als functie van de LCP-2000 concentratie in het extrudaat, dat geëxtrudeerd is bij verschillende afschuifsnellheden en temperatuur wordt gegeven in figuur 38. Deze resultaten worden in figuur 39 vergeleken met de theoretische waarden, die verkregen zijn met de composiettheorie, zie vergelijking 4. Uit de resultaten blijkt dat bij hogere afschuifsnellheden de mechanische eigenschappen van de extrusieprodukten vergeleken kunnen worden met de mechanische eigenschappen van een vezelversterkte composiet van LCP vezels in een PC-matrix.

De resultaten van de spuitgietexperimenten zijn gegeven in figuur 40. De elasticiteitsmodulus in stromings- en transversale richting wordt gegeven als functie van de LCP-2000 concentratie. Deze resultaten worden in figuur 41 vergeleken met de theoretische waarden. Hieruit blijkt dat bij het spuitgieten met hoge injectiesnellheden van blends met lage concentraties LCP, produkten worden verkregen met dezelfde mechanische eigenschappen als een vezelversterkte composiet van gesponnen LCP vezels in een PC-matrix. Bij hogere LCP-concentraties zijn de elasticiteitsmodulus en de treksterkte in de stromings- en transversale richting beter dan die van puur PC. Dit effect is het grootst bij hogere injectiesnellheden. De verbetering van mechanische eigenschappen in spuitgietprodukten van deze blends gaat gepaard met de afname van de anisotropie ten opzichte van spuitgietprodukten van puur LCP [33].

Tot slot volgt een samenvatting van een aantal blends, die in de literatuur beschreven zijn.

- Mengsels van nylon-6 met een copolyesteramide (LCP) zijn verwerkt door middel van vezelspinnen. De elasticiteitsmodulus van het mengsel neemt toe met toenemende verstrekkverhouding. Er zijn duidelijke LCP vezels waarneembaar wanneer de verstrekkverhouding groter is dan 40. De modulus is echter lager dan voorspeld met behulp van de composiettheorie voor korte vezels. Waarschijnlijk komt dit door de slechte binding tussen de twee fasen en incomplete vezelvorming van het LCP [34].

- Het thermische, reologische en mechanische gedrag van blends van PEEK en LCP zijn onderzocht. Toevoeging van LCP leidt tot een drastische verlaging van de viscositeit. Dit komt de verwerking ten goede en vermindert het energieverbruik ten opzichte van glas- en koolstofvezel versterkte composieten. Ondanks het feit dat de blends heterogeen mengen, vertonen de mechanische eigenschappen synergisme (verbetering van eigenschappen door combinatie van materialen). Studies naar de



Figuur 41 (33). De elasticiteitsmodulus als functie van de LCP-2000 concentratie vergeleken met de composiettheorie.

morfologie tonen aan dat er LCP-vezels worden gevormd tijdens het verwerken en aanwezig zijn in het materiaal. Deze vezels verbeteren de mechanische eigenschappen [35].

- Wanneer een thermotroop LCP wordt toegevoegd aan polystyreen fungeert het LCP als een smeermiddel tijdens verwerking en als een versterkende vulstof. Het LCP is incompatible met polystyreen en vormt tijdens de verwerking vezels, die georiënteerd zijn in de stromingsrichting. Wanneer de verwerkte blend wordt afgekoeld blijven de LCP-vezels behouden in het versterkte materiaal. De LCP-vezels gedragen zich als korte vezelversterking en verbeteren de mechanische eigenschappen [36].

- Kleine toevoegingen van het LCP (AP/HNA/TA) aan nylon-6 verlaagt de extrusie-energie en verbetert de mechanische eigenschappen. De blend vertoont een taai gedrag over de gehele samenstellingsgebied [37].

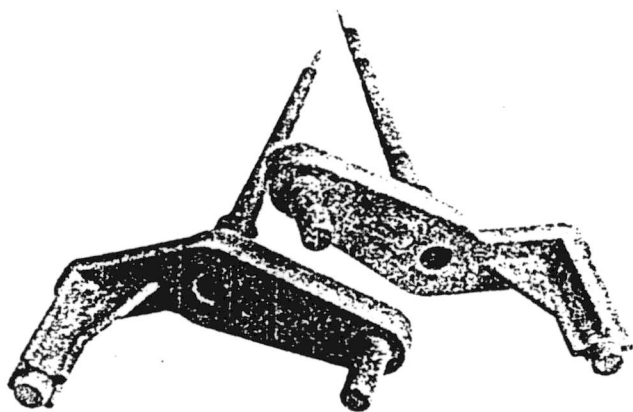
- Mengsels van polyethersulfon (PES) met 2% LCP (HBA/HNA) vertoont een viervoudige verlaging van de viscositeit bij lage afschuifsnelheden. De oriëntatie van het LCP varieert over de dikte van het extrudaat [38].

- Mengsels van Ultem 1000 (polyetherimide) en Vectra A950 zijn incompatible over het gehele samenstellingsgebied. Tijdens extrusie en spuitgieten met hoge afschuifsnelheden vormt het LCP (20-30%) in situ sterke vezels in de matrix. De spuitgietprodukten vertonen een gelaagde structuur [39].

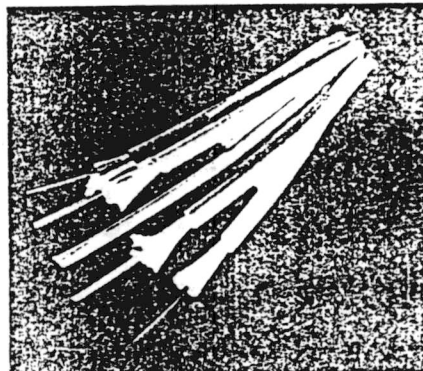
- Geëxtrudeerde staven van HBA/HNA gemengd met nylon-12 vertoont een onregelmatige gelaagde structuur. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door migratie van laag-visceuze componenten. Het LCP gedraagt zich als een versterkende vezel en verbetert de mechanische eigenschappen tot een concentratie van 20%. Bij hogere concentraties worden de mechanische eigenschappen, waarschijnlijk door fasenscheiding, negatief beïnvloed [40].

- Mengsels van polyethersulfon (Viktrex PES), polyetherimide (Ultem), polyester (Ardel), polyacetaal (Celcon), PBTP, PEEK en PC met LCP's geven vezelversterkte composieten met verbeterde elasticiteitsmodulus en treksterkte ten opzichte van de thermoplastische materialen. Het verschil met conventionele vezelversterkte composieten is dat de vezel versterking gevormd wordt tijdens de verwerking. De viscositeit van de in situ gevormde composiet is lager dan die van de thermoplastische materialen, waardoor de slijtage van meng- en procesapparatuur wordt verminderd [41].

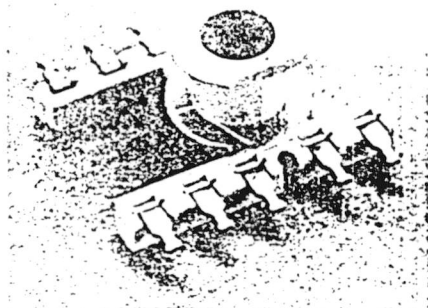
- Wanneer een gelijke hoeveelheid PET gemengd wordt met het LCP HBA/PET is de buigmodulus van een spuitgietprodukt 3 maal hoger dan die van gespuutgiet PET. De oppervlaktelaag vertoont enige oriëntatie van LCP-vezels [42].



Figuur 42 (3). Hefboom voor krachtoverdracht in deursloten.



Figuur 43 (17). Mantels voor optische vezels uit Vectra A900.



Figuur 44 (17). Spoelen voor oppervlaktemontage uit Vectra A130.



Figuur 45 (17). Vullichamen voor destillatiekolommen uit Vectra A950.

5. TOEPASSINGEN

De thermotrope hoofdketen LCP's worden aangeprezen als nieuwe, hoogwaardige high-tech materialen met als voordelen ten opzichte van thermoplasten:

- een hoge elasticiteitsmodulus en treksterkte in de stromingsrichting;
- lage smeltviscositeit;
- lage uitzettingscoëfficiënt en lage krimp in de spuitgietmatrijs;
- goede thermische bestendigheid en lage brandbaarheid;
- goede chemische bestendigheid [9].

LCP's hebben vanwege deze eigenschappen reeds een breed toepassingsgebied.

Voorloper voor de toepassing van hoogwaardige materialen was en is nog steeds de elektronische industrie. LCP's hebben echter ook al metalen, keramiek en hoogwaardige thermoplasten vervangen in de machinebouw, auto-, chemische-, en lucht en ruimtevaartindustrie [2],[3]. In onderstaande alfabetische lijst wordt een aantal voorbeelden van toepassing gegeven met zonodig een toelichting.

Toepassingen voor thermotrope LCP's:

- chassis - voor videorecorders en cd-spelers;
- chipdragers en chipbehuizingen;
- fittingen;
- hefboom - voor krachtoverdracht in deursloten van auto's, zie figuur 42, [3].
- klinknagels - voor het bevestigen van koolstofvezelversterkte panelen in de vliegtuigindustrie [43];
- luidsprekerdiafragma's - vervaardigd door Mitsubishi Electr. Corp. [31].
- magnetronvaatwerk - van Xydar;
- mantel - voor optische vezels, zie figuur 43, gemaakt van Vectra A900 [3] en Rodrun van Unitika in samenwerking met Nippon Telegraph and Telephone Corp., NTT.
- pomponderdelen;
- relais;
- schakelaars;
- soldeermateriaal - voor verbindingen in elektronische apparatuur met Vectra A130 [44],[29];
- spoelen - voor oppervlaktemontage van Vectra A130, zie figuur 44;
- steekverbindingen - voor oppervlaktemontage;
- substraat (dragermateriaal) - voor chips, Xydar en Vectra [45],[46],[47]
- vullichamen - voor destillatiekolommen; met Vectra A950 zijn zadelvormige vullichamen, zie figuur 45, gemaakt die keramische vullichamen in de mierzuurdestillatie vervangen [3].

6. COMMERCEEL VERKRIJGBARE LCP'S

Wereldwijd houden meer dan 25 firma's zich bezig met de ontwikkeling van thermotrope LCP's, zie tabel 12, [17].

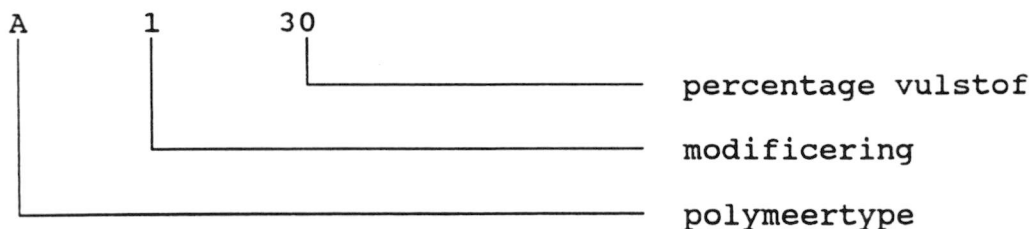
Tabel 12: Firma's die zich bezig houden met de ontwikkeling van thermotrope LCP's.

USA	Westeuropa	Japan
Allied-Signal Dartco (Premark) DuPont Eastman Hoechst-Celanese Monsanto	Akzo BASF Bayer DSM Hoechst-Celanese ICI Montedison Rhône-Poulenc	Asahi Denki-Kagaku Idemitsu Kuraray Mitsubishi Mitsui Toatsu Polyplastic Sumitomo Teijin Toray Toyobo Unitika

Ondanks de grote belangstelling van bedrijven zijn er nog maar weinig produkten op de markt gekomen. Redenen hiervoor zijn de onbekendheid van de verwerkende industrie met de eigenschappen van LCP's en de hoge kostprijs van het materiaal. Enkele op de markt verschenen thermotrope LCP's zijn: Xydar (Dartco), X7-G (Eastman), Rodrun (Unitika), Vectra (Hoechst Celanese), Ultrax (BASF) en Victrex (ICI) [17]. Een aantal van deze commercieel verkrijgbare produkten wordt nu nader besproken.

- Vectra van Hoechst-Celanese.

'Vectra' is de merknaam van het LCP van de firma Hoechst-Celanese. Er bestaan drie typen, namelijk Vectra A, B en C. Vectra A is een standaard copolyester (HBA/HNA) met een smeltpunt (T_m) van 280 °C. Vectra B is een copolyesteramide (HBA/AP/BP) met de grootste stijfheid en T_m 280 °C. Vectra C is een copolyester met een hoger smeltpunt, T_m 320 °C. De typeaanduiding wordt gevolgd door een cijfercode die aangeeft om welke variant het gaat. Er bestaan verschillende gevulde en ongepulde grades. De nomenclatuur van de verschillende Vectra grades luidt als volgt:



Er zijn verschillende modificeringen mogelijk:

1**:	glasvezels	6**:	grafiet
2**:	koolstofvezels	7**:	glas en roet
4**:	combinatie van vezels en mineralen	8**:	metalliseerbaar
5**:	mineraal	9**:	onversterkt.

De codes '950' en '900' staan voor respectievelijk spuitgiet- en extrusiegrades (verschillend molecuulgewicht).

Vectra heeft in de periode van 1987 tot 1989 het grootste marktaandeel gehad. Een groot deel van de wetenschappelijke literatuur is dan ook gewijd aan onderzoek van de copolymeren HNA en HBA. In Amerikaanse literatuur wordt dit LCP ook wel aangeduid met LCP-2000 [47],[48].

- Xydar van Dartco Manufacturing Inc.

'Xydar' is de merknaam van het LCP van de Amerikaanse firma Dartco Manufacturing Inc. Xydar SRT300 is een copolymeer van HBA/TA/BP. Kemerkend voor Xydar is de hoge T_m van 400 °C. Dartco heeft naast deze onge vulde grade, mineraal (FC-130) en glasvezel (MD-5) gevulde grades [47],[15].

- Victrex van ICI.

'Victrex SRP' is de merknaam van het LCP van de Britse firma ICI. De naam Victrex staat ook voor een aantal niet vloeibaar-kristallijne engineering thermoplasten zoals polyetheretherketon (PEEK) en polyethersulfon (PES). De toegevoegde letters SRP staan voor 'self reinforcing polymers'. Victrex SRP zou evenals Vectra een copolymeer zijn van HBA en HNA [9].

Van de drie bovengenoemde commerciële LCP's, Vectra, Xydar en Victrex zijn de materiaaleigenschappen vergeleken in tabel 13, [5].

Tabel 13: Materiaaleigenschappen van Vectra, Xydar en Victrex.

materiaaleigenschap	Vectra	Xydar	Victrex
relatieve dichtheid	1,4-1,9	1,35-1,4	1,38-1,56
treksterkte (MN m ⁻²)	140-240	80-123	173-230
elasticiteitsmodulus (GN m ⁻²)	10-40	---	---
buigsterkte (MN m ⁻²)	150-300	110-134	195-273
buigmodulus (GN m ⁻²)	10-35	11-13	10,8-15,9
rek tot breuk (%)	1,2-6,9	3,3-4,9	3,2-8,0
verwerkingstemperatuur (°C)	285-325	400-425	290-340

Tot op heden hebben Dartco, Hoechst en ICI de overige concurrenten achter zich gelaten. Naast deze fabrikanten is er nog een aantal andere bedrijven met LCP's op de markt.

- Ultrax van BASF.

'Ultrax' is de merknaam van het LCP van BASF. Waarschijnlijk is het een copolymeer van HBA/TA/DHN. BASF heeft drie grades (Ultrax KR4002, KR4003 en KR4004), die sinds 1987 op kleine schaal geproduceerd worden. De samenstelling van deze polymeren kan nog aan verandering onderhevig zijn.

- X7G van Idemitsu Petrochemical Inc.

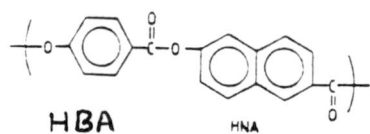
'X7G' is de merknaam van het lcp van de firma Eastman Kodak. Het is een copolymeer van HBA met PET. Het thermotrope LCP is ontdekt in 1976 door Jackson en Kuhfuss. Desondanks is het materiaal door Eastman Kodak nog steeds niet commercieel op de markt gebracht. Het polymeer zou thermisch instabiel zijn: bij de verwerkingstemperatuur treedt transesterificatie op waardoor een blockpolymeerachtige structuur ontstaat die er de oorzaak van is dat de eigenschappen niet goed kunnen worden gecontroleerd. Het polymeer wordt in Japan gemaakt in licentie van Eastman Kodak door de firma Idemitsu Petrochemical [48].

- Rodrun van Unitika.

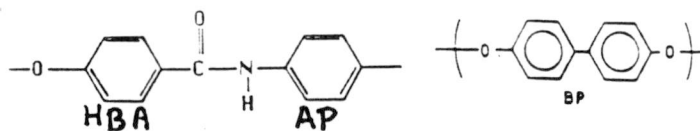
'Rodrun' is de merknaam van het LCP van de Japanse firma Unitika. Deze firma brengt commerciële LCP's op de markt in samenwerking met Nippon Telegraph and Telephone Corp. Het LCP is een copolymeer van HBA/TA/EG [5],[48].

Van de overige fabrikanten, die vermeld zijn in tabel 12 is bekend dat zij onderzoek doen aan thermotrope LCP's. Wanneer zij hiermee op de markt komen zal naast technische ontwikkelingen ook afhangen van marketing studies. Van de firma Montedison is bekend dat het een LCP ontwikkeld heeft met de naam Granlar, in de literatuur is over deze LCP echter niets gevonden.

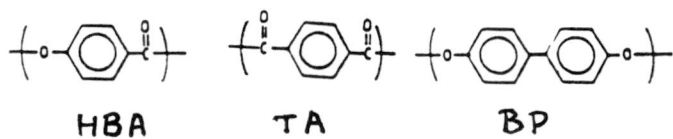
Ondanks veel aandacht in de literatuur heeft de daadwerkelijke toepassing van thermotrope LCP's nog niet die omvang die men er aanvankelijk van heeft verwacht. De onbekendheid van de verwerkende industrie met de eigenschappen van het materiaal is één van de beperkende factoren. De hoge kostprijs van deze materialen speelt ook een rol bij de terughoudendheid van de industrie [9]. In dit opzicht heeft ICI een voorsprong op zijn concurrenten door Victrex op de markt te brengen voor ongeveer 1/3 van de prijs van Vectra en marginaal duurder dan polyethersulfon. De reden van de hoge kostprijs van Vectra zijn de kosten van de monomeren die een hoge zuiverheid moeten hebben. De hoge zuiverheid is noodzakelijk omdat elke onzuiverheid in de krukas- of knikstructuren, die de kristalliniteit verstoort, problemen veroorzaakt bij de kwaliteitscontrole en de vorming van de mesofase. De redenen waarom de LCP's van ICI minder vatbaar zijn voor onzuiverheden zal pas duidelijk worden wanneer de chemische samenstelling van deze materialen gepubliceerd wordt [5]. In tabel 14 worden alle genoemde merknamen samengevat en de vermoedelijke samenstelling



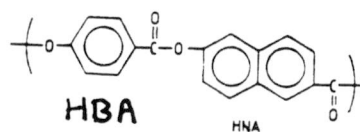
Vectra A950



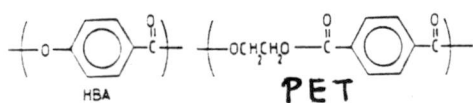
Vectra B950



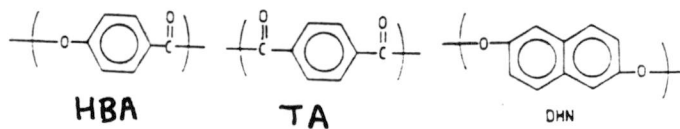
Xydar



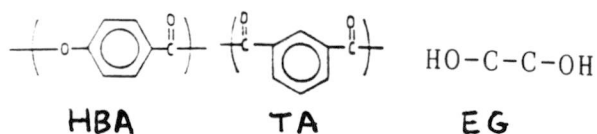
Victrex



X7G



Ultrax



Rodrun

Figuur 46 (7). Chemische structuren van copolyesters en copolyesteramide.

gegeven. Tevens wordt een verklaring gegeven van de afkortingen die zijn gebruikt. De chemische structuur van de LCP's wordt weergegeven in figuur 46.

Tabel 14: Commerciële LCP's: merknaam, fabrikant en vermoedelijke samenstelling.

merknaam	fabrikant	samenstelling (%)
Vectra A950	Hoechst-Celanese	HBA/HNA 75/25
Vectra B950	Hoechst-Celanese	HBA/AP/BP 60/20/20
Xydar SRT300	Dartco	HBA/TA/BP 50/25/25
Victrex SRP	ICI	HBA/HNA --
X7G	Idemitsu	HBA/PET 60/40
Ultrax KR4003	BASF	HBA/TA/DHN --
Rodrun	Unitika	HBA/TA/EG --

Afkortingen:

AP - p-aminofenol
 BP - p-bisfenol
 DHN - 2,7-dihydroxynaftaleen
 EG - ethyleenglycol
 HBA - p-hydroxybenzoëzuur
 HNA - 2,6-hydroxynaftaleenzuur
 PET - polyethyleentereftalaat
 TA - tereftaalzuur

In figuur 46 zijn de chemische structuren van de copolyesters en copolyesteramides weergegeven [5],[6].

7. TOEKOMSTVERWACHTING

Uit de in deze literatuurscriptie beschreven eigenschappen van thermotrope LCP's kan men concluderen dat deze materialen zich een plaats kunnen verwerven in de reeds bestaande markt voor technisch hoogwaardige kunststoffen. Men verwacht dat de wereldmarkt voor LCP's in het jaar 1995 gegroeid is tot 6000 ton. Dit betekent een groei van 25 % per jaar sinds 1985. Het aandeel van LCP's zal dan 5% bedragen van de totale markt voor hoogwaardige kunststoffen [17].

Om deze groei te bewerkstelligen zal de industrie de kunststofverwerkers moeten overtuigen van de brede toepassingmogelijkheden en de eenvoudige verwerkbaarheid van thermotrope LCP's. Tot op heden is de ongunstige prijs/prestatieverhouding een remmende faktor geweest [3],[17]. Wanneer de prijs echter daalt tot die van technische thermoplasten (15 tot 20 DM/kg) zal op de lange termijn de markt voor vezel en mineraalgevulde harsen bedreigd worden vanwege de betere mechanische eigenschappen en de eenvoudige verwerkbaarheid van thermotrope LCP's [11].

Wat betreft de verwerking verwacht ik de grootste groei in het spuitgieten van thermotrope LCP's, omdat met vezelspinnen van lyotrope LCP's tot op heden betere resultaten zijn behaald. De verwerking van LCP's door middel van extrusieblazen en folieblazen bevindt zich nog in een experimenteel stadium en is voor ontwerpers minder interessant.

8. LITERATUURLIJST

- [1] Ide, Y.; Chung, T.S.; J. Macromol. Sci., Phys., B23 (4-6), p.497-509 (1985).
- [2] Nowak, W.; Synthetic, 18 (7), p.32-39 (1987).
- [3] Lingnau, H.; Hofmann, W.; Kunststoffe, 79 (10), p.1004-1008 (1989).
- [4] Frank, F.C.; Proc. R. Soc., A319, p.127 (1970).
- [5] Collyer, A.A.; Mater. Sci. Technol., 5 (4), p.309-322 (1989).
- [6] Read, R.T.; Polym. Paint Colour J., 178 (4221), p.664-666 (1988).
- [7] Rätzsch, M.; Pospiech, D.; Acta Polym., 41 (7), p.389-397 (1990).
- [8] Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Index Vol, p.262 (1990).
- [9] Feenstra, F.K.; Langelaan, B.; TNO-Rapport nr. 604/'90, Literatuurstudie reologie en karakterisering van LCP's (1990).
- [10] Tan, S.; Verwerkingstechnieken voor kunststoffen, TU Delft (1988).
- [11] Menges, G.; Schacht, T.; Becker, H.; Ott, S.; Int. Polym. Process., 2 (2), p.77-82 (1987).
- [12] Ophir, Z.; Ide, Y.; Polym. Eng. Sci., 23 (14), p.792-796 (1983).
- [13] Suokas, E.; Polymer, 30, p.1105-1112 (1989).
- [14] Boldizar, A.; Plast. Rubber Process. Appl., 10 (2), p.73-78 (1988).
- [15] Duska, J.J.; Plast. Eng., 42 (12), p.39-42 (1986).
- [16] Khennache, O.; Kamal, M.R.; ANTEC '89, p.1720-1723 (1989).
- [17] Williams, G.E.; Chatham, N.J.; Kunststoffe, 77 (10), p.1032-1035 (1987).
- [18] Stulz, S.; Merki, B.; Synthetic 19 (1), p.22-26 (1988).

- [19] Chung, T.S.; J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 24 (7), p.299-303 (1986).
- [20] Chung, T.S.; J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys., 26 (7), p.1549-1552 (1988).
- [21] Farell, G.W.; Fellers, J.F.; J. Polym. Eng., 6, p.263-289 (1986).
- [22] Meier, M.; ANTEC '89, p.200-202 (1989).
- [23] Blizard, K.G.; Baird, D.G.; Int. Polym. Process., 4 (3), p.172-178 (1989).
- [24] Blizard, K.G.; Wilson, T.S.; Baird, D.G.; Int. Polym. Process., 5 (1), p.53-61 (1990).
- [25] Ancierno, D.; La Mantia, F.P.; Polizotti, A.; Ciferri, A.; Valenti, B.; Macromolecules, 15, p.1455 (1982).
- [26] Sugiyama, H.; Lewis, D.N.; White, J.L.; Fellers, J.F.; J. Appl. Polym. Sci., 30, p.2329-2341 (1985).
- [27] Muramatsu, H.; Krigbaum, W.R.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 24, p.1695-1711 (1986).
- [28] Cuculo, J.A.; Chen, G.Y.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 26, p.179-200 (1988).
- [29] anoniem; Res. Discl., 237, p.14-18 (1984).
- [30] Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p.776, (1990).
- [31] Baba, F.; Etoh, S.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 169, p.119-132, (1989).
- [32] Basset, B.R.; Yee, A.F.; Polym. Compos., 11 (1), p.10-18 (1990).
- [33] Isayev, A.I.; Modic, M.; Polym. Compos., 8 (3), p.158-175 (1987).
- [34] La Mantia, F.P.; Saiu, M.; Valenza, A.; Paci, M.; Magagnini, P.L.; Eur. Polym. J., 26 (3), p.323-327 (1990).
- [35] Mehta, A.; Isayev, A.I.; Polym. Prepr., 30 (2), p.548-549 (1989).
- [36] Weiss, R.A.; Huh, W.; Nicolais, L.; Report, Tr-21; Order No. AD-A199783, 32 pp. Avail. NTIS (1989).

- [37] La Mantia, F.P.; Valenza, A.; Paci, M.; Magagnini, P.L.; J. Appl. Polym. Sci., 38 (3), p.583-589 (1989).
- [38] James, S.G.; Donald, A.M.; MacDonald, W.A.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 153, p.491-500 (1987).
- [39] Swaminathan, S.; Isayev, A.I.; Polym. Mater. Sci. Eng., 57, p.330-335 (1987).
- [40] Chung, T.S.; Plast. Eng., 43 (10), p.39-41 (1987).
- [41] Kiss, G.; Polym. Eng. Sci., 27 (6), p.410-423 (1987).
- [42] Joseph, E.G.; Wilkes, G.L.; Baird, D.G.; Polym. Sci. Technol., 28, p.197-216 (1985).
- [43] Jaarsma, F.C.; Int. SAMPE Symp. Exhib., 32nd, p.185-194 (1987).
- [44] Jaarsma, F.C.; Electron. Mater. Processes, Int. SAMPE Electron. Conf., 1st., p.18-25 (1987).
- [45] anoniem; Res. Discl., 289, p.303 (1988).
- [46] BASF Plastics, Research and Development, High Heat Resistant Thermoplastics (1989).
- [47] Hoechst, Flüssigkristalline Polymere (LCP) Vectra.
- [48] Suenga, J.; Okada, T.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 169, p.97-107 (1989).