

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0441- 04

粉末注射成形粘结剂组分相容性的热力学判据^①

李松林, 黄伯云, 曲选辉, 李益民
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘要] 对粉末注射成形粘结剂组分的热力学参数进行了计算, 并通过实验观察得到了组分相容性的判据。分别以 PVB, EVA, PMMA 为高分子组分, 讨论了它们与低分子量组分 PEG 的相容性, 并通过混炼机混炼和偏光显微镜观察, 得到了 $\Delta G/T < 1.5$ 可工艺相容、 $\Delta G/T > 3.0$ 工艺不相容的热力学判据。

[关键词] 粉末注射成形; 热力学; 相容性; 粘结剂

[中图分类号] TF 124. 39

[文献标识码] A

近年来, 人们对粉末注射成形进行了许多研究^[1,2], 发现在粉末注射成形(PIM)中, 粘结剂起着增强粉末流动性和保持坯块形状的作用, 单一成分的粘结剂不能同时满足注射成形对粘结剂的各种要求。因此, 粘结剂往往是由至少一种低分子物质与至少一种高分子物质组成^[3~5]。对于组成粘结剂的低分子和高分子组分的相容性关系, German 指出粘结剂组分要具有部分相容性^[3], 文献[6]在粘结剂中指出石蜡和聚丙烯是不相容的。由于以往的文献对于粘结剂组分相容性未作全面的分析和理论上的计算, 因而本文作者在这一背景下对此领域开展研究, 所选取的聚乙二醇基粘结剂是近几年国际上才开发的新一代无污染的水脱脂的粘结剂体系^[7~11]。

1 理论分析

1.1 PIM 对粘结剂组分相容性的要求

在聚合物材料领域, 部分相容被认为是聚合物-聚合物能共混的前提。许多文献也提及 PIM 粘结剂的组分要相容, PIM 粘结剂是低分子与高分子物质的混合, 所以 PIM 组分间相容与高分子间相容是有区别的, 相容的情形亦各有不同情况。

聚合物-聚合物共混时, 相容性可有如下两种含义: 第一种是热力学相容, 聚合物能形成分子水平上相互混合的均相结构; 第二种相容性又称工艺(广义)相容性, 依两种材料共混时分散难易和所得共混物的动力学稳定性高低而定。分散度越高, 所

得共混物稳定性越大, 则称两种材料的相容性越好。这类相容体系宏观上是均相的, 而微观上是非均相的, 不能达到分子级的热力学相容。

低分子物质-聚合物共混时, 类似地也可能有两种水平的相容: 一种是能形成分子水平均相的热力学相容, 即高分子物质-溶剂体系; 另一种情形是工艺相容性, 聚合物在外力作用下以细微颗粒分散于小分子连续相中, 即形成宏观均相, 微观(纳米级均匀)非均相的体系。

在 PIM 共混中, 如果两组分不相容, 则共混的粘结剂体系宏观上相分离, 与粉末混炼后不能得到均匀的喂料, 注射时产生相分离或得到的注射坯不均匀, 导致烧结体不均匀; 如果两组分达到热力学相容, 则不能同时发挥两组分各自的优越性, 粘结剂流动性、保形性及易于脱除不能同时兼顾; 当两组分具有工艺相容时, 此时各组分仍然保持其独立特性, 而对整个共混物提供新的宏观性质, 具体说, 也就是具有工艺相容性的粘结剂体系, 既有低分子组元提供良好的流动性, 又同时具有高分子组元提供的高强度。

从上面的讨论可以看出, 热力学的相容性, 并不能作为两种材料能否并用的依据, 但热力学相容性与工艺相容性是有密切关系的。组分间有适当的热力学相容性, 才可能有良好工艺相容性。

1.2 组分相容性的热力学计算

作者借用高分子共混的似晶格模型从理论上计算低分子与高分子物质共混的热力学函数变化关系

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715- 009- 009); 国家自然科学基金资助项目(59634120)

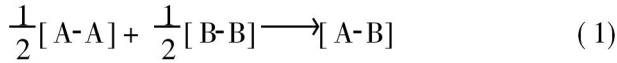
[收稿日期] 2000- 04- 10; [修订日期] 2000- 11- 07

[作者简介] 李松林(1969-), 男, 副研究员, 博士。

及相容性判据。

聚合物参与的共混不同于常规小分子物质与小分子物质混合之处，在于聚合物的链节必须连在一起共同运动，混合过程的熵增即混合过程的混乱程度变小，要达到分子级的相容性，其驱动力较小，熵增很小，较为困难。

借助 Guggenheim 等提出的方法，可将低分子与高分子混合，表示为如下的化学过程^[13]：



式中 A-A, A-B 和 B-B 分别表示低分子，低分子-高分子混合物或高分子物质本身。

设等温等压混合过程 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

由 A, B 混合过程的熵变可推得

$$\Delta S = -R [n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B] \quad (3)$$

式中 φ_A 和 φ_B 分别为 A 和 B 的体积分数， n_A 和 n_B 分别为 A 和 B 的物质的量，混合焓变 ΔH 的计算需引入 Flory-Huggins 作用参数 χ

$$\chi = \frac{ZW}{KT} \quad (4)$$

式中 Z 为高分子周围的小分子数目，W 为混合过程能量变化。

则

$$\Delta H = RT \chi n_A \varphi_B \quad (5)$$

因此混合自由能变化为

$$\Delta G = RT [n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B + \chi n_A \varphi_B] \quad (6)$$

体积分数 φ_A 和 φ_B 分别定义为

$$\varphi_A = \frac{n_A V_A}{V}, \quad \varphi_B = \frac{n_B V_B}{V} \quad (7)$$

式中 V_A, V_B 为每摩尔 A 及每摩尔高分子 B 的体积，V 为混合后总体积，所以

$$\Delta G/T = RV \left[\frac{\varphi_A}{V_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{V_B} \ln \varphi_B + \frac{\chi \varphi_A \varphi_B}{V_A} \right] \quad (8)$$

又由

$$\Delta H = V(\delta_A - \delta_B)^2 \varphi_A \varphi_B \quad (9)$$

式中 δ_A 和 δ_B 分别为 A 和 B 的溶解度参数。

可推出

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\Delta H}{RT n_A \varphi_B} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2 \varphi_A V}{RT n_A} \\ &= \frac{(\delta_A - \delta_B)^2 V_A}{RT} \end{aligned} \quad (10)$$

因此若知道 A 和 B 物质的分子量及比例，由式(10)估算出 χ ，就可由式(9)求出混合焓变 ΔH (设 $V=1$)， δ_A 和 δ_B 可由相互吸引参数求和而得。

$$\delta = \frac{\sum F}{M} \times \rho \quad (11)$$

式中 F 为相互吸引参数，M 为重复单元摩尔质量， ρ 为物质的密度。对于聚乙二醇(PEG) 分别与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA) 和聚乙烯醇缩丁醛(PVB) 以 70:30 的比例组成的粘结剂体系的热力学计算结果如表 1 所示。组分相容性的计算对数： $\delta(\text{醋酸乙烯}) = 9.4$ ，VA 含量为 14%， $M_r(\text{PMMA}) = 120\,000$ ， $M_r(\text{PVB}) = 100\,000$ ， $M_r(\text{PEG}) = 1\,500$ ， $\delta_{\text{PEG}} = 1.13$ ， $\delta_{\text{PMMA}} = 1.155$ ， $\varphi_A = 0.7$ ，其它相互吸引参数数据 F 引自文献[14]：计算得 $\delta_{\text{PEG}} = 11.38$ ， $\delta_{\text{EVA}} = 8.20$ ， $\delta_{\text{PMMA}} = 9.08$ ， $\delta_{\text{PVB}} = 8.76$ 。

表 1 PEG 基粘结剂混合过程 $\Delta G/T$ 计算结果

Table 1 $\Delta G/T$ of PEG based binders in mixing step

Mixed system	$\Delta\delta = \delta_{\text{PEG}} - \delta_p$	χ	$\Delta G \cdot T^{-1} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
PEG-PVB	2.62	2.38	1.52
PEG-EVA	3.18	3.51	3.00
PEG-PMMA	2.30	1.84	0.822

故实际上算出的 PEG-PVB, PEG-EVA, PEG-PMMA 体系均有 $\Delta G/T > 0$ ，即 $\Delta G > 0$ ，从热力学分析是不相容的体系，这说明了从高分子共混理论引申的热力学判据 ($\Delta G \leq 0$)，并不适宜作为粘结剂中低分子与高分子物质共混工艺相容性的判据，PIM 粘结剂组分相容性需用其它判据。

工艺相容性判据的定量建立并不容易，因为工艺相容除与共混物质本身性质、比例有关外，还与具体的工艺过程有关，但仍可仿照前人的办法，建立半定量的判定依据。注意到以上的推导是在假定 PIM 粘结剂体系的相容本质上与溶剂-高分子体系相同，在后一体系中常用 $|\delta_1 - \delta_2| < 5$ 或 $|\delta_1 - \delta_2| < 4.5$ 作为判据，即溶剂与聚合物高分子溶度参数之差在 5 或 4.5 的范围内，则相容，否则不相容。在本实验中，大约有 $|\delta_1 - \delta_2| < 2.7$ ，则低分子-高分子相容，当 $|\delta_1 - \delta_2| > 3.1$ 则低分子-高分子不相容。

相互作用参数 χ 也可用来表示溶剂-高分子相容性，对于一定分子量的两种物质共混，有一临界相互作用参数 χ_c ，当 $\chi > \chi_c$ 两者则不相容， $\chi < \chi_c$ 则两者可相容。在本实验中， $\chi < 2.4$ 则两者工艺相容， $\chi > 3.5$ 则工艺不相容。从式(10)可看出，对于同一低分子物质， $|\delta_1 - \delta_2|$ 与 χ 判据是等同的。

混合过程中吉布斯自由能的变化 ΔG 最能真实反映两种物质共混相容的难易程度, 从式 (8) 及式 (10) 可知, ΔG 计算式包含了共混物质 φ , V , χ 或 δ , 因此能较全面反映出其本质。但由于 ΔG 与 T 成正比, 为消除温度这一外因, 故用 $\Delta G/T$ 作两组分能否相容的判据。本实验中, 虽 $\Delta G > 0$, 热力学不相容, 但可认为 $\Delta G/T < 1.5$ 时能工艺相容, $\Delta G/T > 3.0$ 时工艺不相容。

下面从式 (8) 出发, 讨论提高工艺相容的方法。 $\Delta G/T$ 计算式前两项为负, 后一项为正, 若使 $\Delta G/T$ 变小, 则需增大第一、第二项绝对值或减小第三项, 使 $V_B \gg V_A$, 即第一项值远大于第二项, 故 $\Delta G/T$ 常大于 0。此外还可通过以下途径提高相容性:

- 1) φ_A 增加, 即增加低分子物质的含量;
- 2) V_A 增加, 即增加低分子物质的分子量;
- 3) χ 减小, 即减小低分子与高分子物质的溶度参数之差。

2 实验

2.1 实验方法

粘结剂中低分子量的组分固定为聚乙二醇 (PEG) (占 70%, 质量分数), 高分子量组分分别为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 或乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA), 粘结剂混炼在自制的混炼机中加热搅拌下进行, 用偏光显微镜对粘结剂相容性进行观察。

2.2 粘结剂组分共混的相容性

PEG 分别与 PVB, EVA, PMMA 在混料机混合的结果如表 2 所示。

表 2 PEG 基粘结剂组分的相容性

Table 2 Miscibility of polymer constituents with PEG in PIM binders

Binder constituent	Melting point/ °C	Mixing temperature/ °C	Mixing time/h	Result
PEG-PVB	190	190	2	Uniformly mixing, surface with minified holes
PEG-EVA	120	120	2	EVA is separated from PEG
PEG-PMMA	180	150	2	Uniformly mixing, smooth surface

根据文献[12]的报道, EVA 可与 PEG 等组分混合成 PIM 的粘结剂, 但该 EVA 混合时与 PEG

熔化态下完全分离成两相, 混炼时间延长也无改善, 不能在混炼时制得均匀的喂料, 因此不宜作注射成形用粘结剂(见表 2)。PVB 和 PMMA 能与 PEG 混合成均匀的体系, 是 MIM 可能的粘结剂。

2.3 粘结剂组分相容性的验证

用偏光显微镜, 对 PEG-PMMA 混合体系进行相容性的观察(见图 1)。从结构看, PEG 为结晶态, 在偏光显微镜下呈白色。PMMA 为无定形态, 在偏光显微镜下呈黑色, 从图中可以看到, PMMA 呈板条状与 PEG 相间排列, 均匀分布于 PEG 中, 说明经过混炼工艺, PEG 已与 PMMA 达到微观较均匀地混合。PEG 与 PMMA 是工艺相容的。

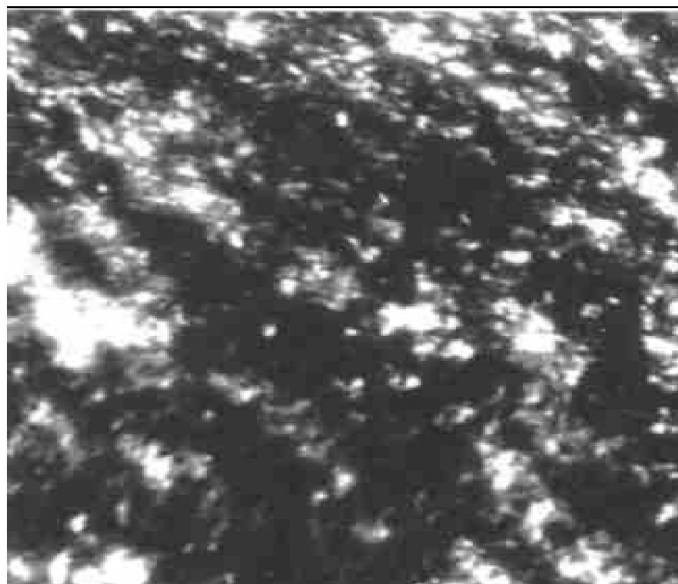


图 1 PEG-PMMA 偏光显微镜照片

Fig. 1 Photo of PEG-PMMA mixtures

3 结论

1) 聚乙二醇 (PEG) 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 是热力学不相容但工艺相容的体系, PEG 与乙烯-醋酸乙烯共聚物是热力学和工艺均不相容的体系, 通过热力学计算可得到 $\Delta G/T > 3.0$ 为两者工艺不相容, $\Delta G/T < 1.5$ 为两者工艺相容。

2) 偏光显微镜证实了 PEG 与 PMMA 确为工艺相容。

[REFERENCES]

- [1] QU Xuarr hui, LI Yr min, YUE Hong-sheng. Numerical simulation of feedstock melt filling in a cylindrical cavity with solidification in powder injection molding [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(4): 544- 549.

- [2] LI Yi-min, QU Xuan-hui, LI Zhi-lin. Injection molded tungsten heavy alloy [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1998, 8(4): 576– 581.
- [3] German R M. Powder Injection Molding [M]. Princeton, NJ: MPIF, 1990.
- [4] German R M, Bose A. Metal & Ceramic Injection Molding [M]. Princeton, NJ: MPIF, 1997.
- [5] Chung C I, Rhee B O, Cao M Y. Requirements of binder for powder injection molding [J]. *Advances in Powder Metallurgy*, 1989, 1: 67– 78.
- [6] Edirisinghe M J. The effect of processing additives on the properties of a ceramic-polymer formulation [J]. *Ceramics International*, 1991, 17(1): 89– 96.
- [7] Cao M Y, O'connor J W, Chung C I. A new water soluble solid polymers solution binder for powder injection molding [A]. Booker P H, Gaspervich J and German R W. Powder Injection Molding Symposium [C]. Princeton NJ: MPIF, 1992. 85– 98.
- [8] Anwar M Y, Messer P F, Ellis B. Injection molding of 316L stainless steel powder using novel binder system [J]. *Powder Metallurgy*, 1995, 38(2): 113– 119.
- [9] Anwar M Y. A novel binder system for powder injection molding [A]. *Advance in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Part 6* [C]. Princeton NJ: MPIF, 1995. 15– 25.
- [10] Hens K F. Method and Binder for Use in Powder Molding [P]. US Patent 5332537, 1994.
- [11] LI Song-lin, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui. Solvent de-binding of water-solute binder in powder injection molding [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1999, 9(3): 578– 581.
- [12] Kanrawa Y, Saitou K, Kida T, et al. Injection molding of sus316L powder with polyacetal [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1993, 40(4): 379– 383.
- [13] JIANG Min(江明). High-Molecule Physical Chemistry (高分子合金的物理化学) [M]. Chengdu: Sichuan Education Press, 1988.
- [14] HE Man-jun(何曼君). High-Molecule Physics (高分子物理) [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1980.

Thermodynamics calculation of binder ingredients for powder injection molding

LI Song-lin, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui, LI Yi-min

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Thermodynamic parameters of binder ingredients for powder injection molding were calculated. These ingredients of binder were mixed in order to get a means to determine theoretically the compatibility of ingredients. Polymers, such as PVB, EVA and PMMA were used respectively to mix with PEG. The micrograph of PEG-PMMA mixtures is also adopted to certify that when $\Delta G/T < 1.5$, binder ingredients are compatible, while $\Delta G/T > 3.0$, binder ingredients are incompatible.

[Key words] powder injection molding; thermodynamics; compatibility; binder

(编辑 何学锋)