

聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化

贾琳 王理林 申洁楠 张忠明 李俊杰 王锦程 王志军

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction

Jia Lin Wang Li-Lin Shen Jie-Nan Zhang Zhong-Ming Li Jun-Jie Wang Jin-Cheng Wang Zhi-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 196402 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.196402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电磁悬浮条件下液态 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金的对流和凝固规律研究

Fluid convection and solidification mechanisms of liquid $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ alloy under electromagnetic levitation condition

物理学报.2017, 66(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.136401>

弱熔体对流对定向凝固中棒状共晶生长的影响

Effect of weak convection on the rod eutectic growth in direction solidification

物理学报.2016, 65(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136401>

定向结晶条件下聚乙二醇 6000 的强动力学效应

Strong kinetic effect of polyethylene glycol 6000 under directional solidification condition

物理学报.2016, 65(9): 096401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096401>

深过冷液态 Al-Ni 合金中枝晶与共晶生长机理

Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys

物理学报.2015, 64(5): 056401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056401>

晶体相场法研究预变形对熔点附近六角相/正方相相变的影响

Effect of predeformation on the transition from hexagonal phase to square phase near the melting point using phase field crystal method

物理学报.2014, 63(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166401>

聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化*

贾琳¹⁾ 王理林¹⁾ 申洁楠²⁾ 张忠明¹⁾ 李俊杰²⁾ 王锦程²⁾ 王志军^{2)†}

1)(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

2)(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2017年4月14日收到; 2017年7月5日收到修改稿)

为了深入探究定向多孔聚合物材料的微观组织形成机理, 利用定向凝固原位实时观察手段, 研究不同浓度及不同分子量聚乙烯醇(PVA)水溶液在不同抽拉速度下的定向凝固形貌演化. PVA水溶液的定向凝固形态在低浓度(1 wt%, 2.5 wt%)和小分子量($M_w = 24000$)情况下, 一次枝晶间距随着抽拉速度的增加而减小. 随着PVA浓度和分子量的增加, 一次枝晶间距随抽拉速度变化不明显, 枝晶主轴尺寸则随速度增加呈现减小的趋势. 与传统凝固形态形成机理相比, PVA水溶液的凝固形态由PVA分子的扩散引起的凝固界面不稳定性机理和PVA高分子链交联引起的局部相分离机理竞争决定.

关键词: 定向凝固, 冰模板法, 聚乙烯醇, 微观形貌

PACS: 64.70.D-, 81.05.Lg, 81.30.-t

DOI: 10.7498/aps.66.196402

1 引言

多孔聚合物材料因其具有质量轻、强度高、渗透性好、易于进行改性修饰等优点而备受关注^[1]. 经过多年的探索发展, 多孔聚合物材料在生物医学、化学工程、环境科学等领域都得到了广泛的应用^[2-4]. 目前用来制备多孔聚合物材料的方法主要有溶剂浇铸法^[5]、气体发泡法^[6]、相分离法^[7]、静电纺丝法^[8]和冰模板法等^[9].

冰模板法是一种可制备具有复杂结构以及精细微观形貌多孔材料的工艺. 在定向温度场下, 对聚合物溶液进行冷冻凝固, 使溶质在冰晶的排挤排斥作用下聚集重排. 在适当的温度和压力条件下, 将所得的冰坯进行冷冻干燥处理, 获得定向排列的多孔结构^[10,11]. 采用该方法制得的材料具有孔隙结构可控、孔隙间连通性好、力学性能优良以及适用范围广等优点^[12,13]. 使用冰模板法制备多孔聚合物材料重点在于对冰晶形貌的控制. 制备多孔材料的过程中, 冰晶形貌的形成及其分布受诸多因素

的影响, 如溶质类型及含量、添加剂类型、冷冻方式和冷却速率^[14]等. 其中溶质是影响冰晶形态的重要因素, 不同溶质对冰晶形核生长过程会产生不同的影响, 导致最终形成的多孔结构形貌各异.

聚乙烯醇(PVA)结构式为 $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)]}_n-$, 分子链上含有大量羟基, 具有很好的亲水特性, 其在水中的溶解性很大程度上取决于醇解度和聚合度. PVA在水中的形态及特性随分子量的增加和浓度的增加有明显变化. Kim等^[15]研究了PVA聚合度对其水溶液结构和流变性能的影响, 结果表明当PVA的聚合度从300升高到4000升时, 溶液的黏度、储能模量和损耗模量变大, 溶液中内部分子链的有序结构增加. 因此, PVA水溶液中的PVA状态对水的结晶形态有重要影响. Ren等^[16]研究了PVA作为黏结剂时其含量对 TiO_2 多孔材料孔形貌的影响, 结果表明随着PVA含量的增加材料孔径尺寸会减小, 并且孔形貌会由树枝状转变为圆柱状. 此外, 单独使用PVA作溶质制备PVA多孔材料也受到了广泛的关注. 2005年, Zhang和Cooper等^[17,18]利用冰模板法制备了具有明显取

* 凝固技术国家重点实验室(批准号: 158-QP-2016, SKLSP201627)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhjwang@nwpu.edu.cn

向性微观形貌呈鱼骨状的聚乙烯醇多孔材料, 这种定向排列的多孔形貌在生物组织工程支架、吸附以及过滤等方面具有重要的应用前景. 但他们没有过多地关注冰晶的生长形态. Monte等^[19]也采用了定向冷冻的方法进一步研究了不同凝固参数对定向多孔聚乙烯醇材料形态的影响, 研究表明PVA的分子量、浓度以及溶液的冷冻速率等均会对多孔材料的形貌产生影响. 现有的研究从材料制备角度已经得到了一些微观组织形貌与工艺参数之间的关系, 并制备出了性能优良的多孔材料^[20,21]. 然而, 制备的多孔材料仍然存在孔分布均匀性差、孔隙连通性不好等问题. 如何有效调控形貌与结构、开发性能更优的多孔聚合物还有待深入研究. 这须以理解聚合物溶液凝固过程中冰晶生长形态为基础.

目前有关冰晶定向生长过程的原位实时观察仍然不足. 为了更好地调控材料的微观形貌, 制备性能优良的多孔材料, 本文利用定向凝固原位实时观察手段^[22-24], 研究在定向凝固过程中温度梯度

一定的条件下, 不同浓度及不同分子量的PVA水溶液在不同抽拉速度下形貌的实时演化过程, 总结PVA水溶液中冰的形态选择规律, 为进一步制备性能优良的多孔聚合物材料奠定基础.

2 实验设计

实验原料为聚乙烯醇(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 分子量分别为24000, 74800, 145000和195000, 醇解度均为98%—99%, 实验用水为超纯水.

实验在如图1所示的Bridgman水平定向凝固装置上进行. 该装置主要由温度平台、运动控制系统和显微镜观察及图像采集系统三部分组成. 温度平台的温控精度优于0.1 K. 运动控制系统可以实现1—50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 内的连续可调, 在定向凝固实验之前采用千分表(精度1 μm)对试样盒的实际抽拉速度进行标定, 并通过观察及采集图像系统实现对界面形貌的实时观察和记录.

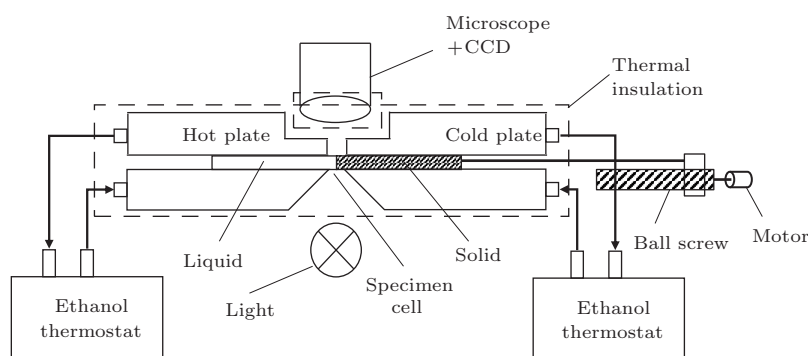


图1 水平定向凝固台的原理图

Fig. 1. Schematic diagram of horizontal directional freezing stage.

试样盒采用横截面为 $0.05\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的矩形毛细管. 将PVA水溶液充入毛细管后, 两端密封, 并固定在一块玻璃片上, 以确保定向温度场的稳定性. 同时, 为确保实验的可对比性, 同组对比实验中, 不同参数的PVA水溶液的凝固初始端从同一晶种中引出, 尽可能保证其冰晶的晶体取向一致.

3 结果与讨论

3.1 不同PVA浓度下微观形貌的选择

冰模板法制备多孔材料的过程中, 是定向生长的冰晶排挤溶质分子, 使其在冰晶间堆积排列, 经冷冻干燥后去除冰晶从而获得的多孔结构, 因

而冰晶的生长方式及形态最终决定样品的结构. 图2是分子量为74800的不同浓度的PVA水溶液在不同抽拉速度下固液界面的凝固形貌. 由图2可见, PVA水溶液的凝固形态随着抽拉速度的增加有明显的变化. 从一次枝晶间距大小、一次枝晶主干宽度以及一次枝晶侧枝形态可以明显看出速度和浓度对PVA水溶液的凝固形态的影响. 本文的实验均从同一晶种中引出, 其冰晶的晶体学取向与热流方向的夹角保持一致. 然而, 枝晶的最终生长方向与生长速度、界面能各向异性以及枝晶的受力偏转等因素密切相关, 不同浓度的枝晶生长方向有所差别, 如图2所示. 已有的透明模型合金(如丁二腈合金)定向凝固研究表明, 晶体取向对定向凝固过

程中枝晶形态演化以及枝晶一次间距有影响. 随着枝晶择优生长方向与温度梯度方向夹角的增大, 枝晶一次间距增大, 随着抽拉速度的增加, 不同取向

的枝晶一次枝晶间距都减小^[25]. 为了降低枝晶取向的影响, 所测一次枝晶间距均是垂直枝晶生长方向上测量的枝晶主轴间距的平均值.

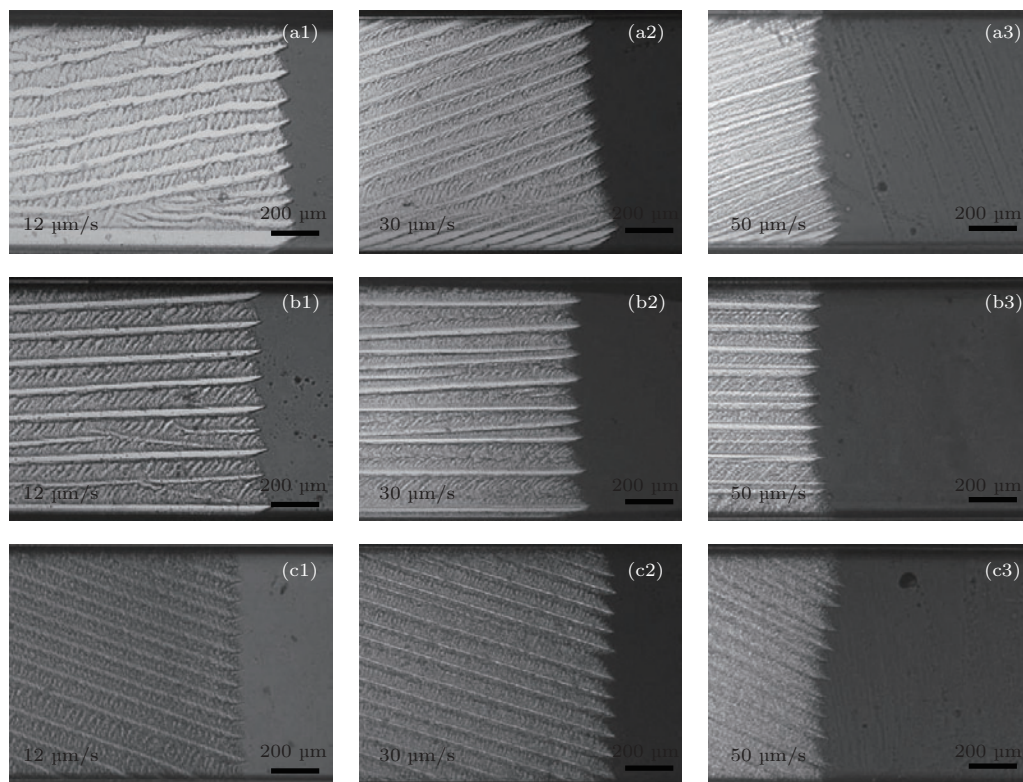


图2 不同浓度的PVA水溶液在不同抽拉速度下的凝固形貌 (a1)—(a3) 1 wt%; (b1)—(b3) 2.5 wt%; (c1)—(c3) 5 wt%.

Fig. 2. Solidification morphology of PVA aqueous solution with different concentration under different pulling rates: (a1)—(a3) 1 wt%; (b1)—(b3) 2.5 wt%; (c1)—(c3) 5 wt%.

图3为相应条件下的平均一次枝晶间距的变化. 由图3可见, 低浓度条件下, 一次枝晶间距随着抽拉速度的增加而减小. 当抽拉速度从 $12 \mu\text{m/s}$ 调整为 $50 \mu\text{m/s}$ 时, 1 wt%的PVA水溶液, 平均一次枝晶间距从 $100 \mu\text{m}$ 减小到 $46 \mu\text{m}$; 对于2.5 wt%的PVA水溶液, 平均一次枝晶间距从 $119 \mu\text{m}$ 减小到 $73 \mu\text{m}$. 然而, 随着PVA水溶液浓度继续增加到5 wt%, 平均一次枝晶间距则随抽拉速度的增加无明显变化. 可见随着溶液中PVA含量的增加, 平均一次枝晶间距随速度的变化规律发生改变.

图2中的枝晶, 除了平均一次枝晶间距随着速度发生变化外, 枝晶主轴宽度也在速度增加的过程中发生了变化, 可以观察到在低浓度1 wt%和2.5 wt%的条件下, 随着抽拉速度的增加, 枝晶主轴逐渐变得细小. 且浓度为1 wt%的枝晶主轴在速度低时蜿蜒生长, 提高抽拉速度以后枝晶主轴变得平直. 在较高浓度5 wt%时, 枝晶主轴随着生长速度的增加逐渐变细, 甚至呈消失的趋势.

凝固过程中, 水的结冰使PVA在图2中的冰

晶间富集. 除了水的结晶, PVA在冰晶间为PVA分子链结晶形成的微晶区和PVA分子包裹着部分自由水的无定形区. 定向凝固过程中, 冰晶开始生长, 将PVA分子排挤在冰晶之间, 然而由于PVA分子链的迁移率较低, 故结晶较为缓慢. 此外, 由于冰的热导率($2.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)高于PVA($0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)的热导率, 在冰晶和冰晶间的PVA富集区会形成一个垂直于冰晶生长方向的温度梯度, 该温度梯度引起了PVA链的折叠和结晶, PVA富集后形成的微晶区随浓度的升高而增加^[26].

PVA浓度和抽拉速度对形貌的影响机理可以从以下两方面解释. 一方面, 定向凝固界面的失稳从根本上是由扩散不稳定性引起的. 在稀溶液时, PVA分子在水中扩散相对比较容易, 其水溶液的形态演化随速度的变化趋势符合传统的凝固理论. 然而在速度为 $50 \mu\text{m/s}$ 时, 其一次间距随浓度的增加反而存在增加的趋势, 有悖于传统凝固理论. 在传统凝固理论中, 一次枝晶间距随浓度的增加而减

小. 另一方面, 当PVA水溶液的浓度升高, 溶液中溶质含量较多, 而PVA是一种高分子聚合物, 聚合物分子链较长, 浓度升高, 分子链增加, 分子间缠绕严重, 使得冰晶在定向生长过程中需要克服的阻力变大^[18]. 因此高速冰晶生长过程中, 容易出现溶质截留、溶质拖曳等非平衡现象. 随着生长速度的增加, 界面的非平衡凝固特性使得一次间距的变化趋势与平衡凝固理论存在差异.

此外, 溶液的黏度对冰晶生长的难易程度也有着非常重要的影响^[27]. 黏度是反映水溶液中PVA内部结构特征的重要表征量, 水的溶剂化效应使分子链以单链或者几条链的聚集体形式孤立地存在于水中, 浓度高时, PVA分子链将互相穿透, 堆砌密度增大, PVA分子内和分子间的氢键密度也增加, 溶液中分子的扩散变得缓慢, 反映在宏观上为溶液的黏度随PVA浓度不断增高. 溶液黏度对扩散率影响关系式为 $D_c = \frac{\bar{n}l_c}{(\bar{n}/N_c)6\pi\eta l_c}$, 式中 D_c 为溶液中分子的扩散率, η 为黏度, l_c 为扩散相关长度^[28]. 可以看出, 随着黏度的增加, 扩散率是减小的. 扩散率越小, 在定向冷冻的过程中, 由于扩散缓慢, 冰晶排挤PVA分子生长变得越困难, 难以发展成为完整的树枝晶形貌. 所以, 黏度对枝晶的生长形态有重要的影响. 溶液浓度从1 wt%到5 wt%其黏度依次升高, 这种溶液黏度的差异将导致最终凝固形貌的不同. 浓度为5 wt%的溶液凝固后的平均一次枝晶间距随速度的变化较小, 是由于其浓度和黏度较高, 在速度变化的过程中枝晶生长形态的扩散不稳定性选择机理受到限制.

可以推断, 当溶液浓度进一步升高时, PVA水溶液体系的枝晶生长将更为困难. 将PVA浓度

升到10 wt%时, 其水溶液凝固形貌呈海藻状, 如图4所示. 传统凝固理论中当界面能各向异性很小时, 枝晶尖端连续分叉, 会发生海藻晶形貌的生长^[29,30]. 与传统凝固理论的海藻晶形成机理不同, 在PVA浓度达到10 wt%时的海藻晶形貌是在该浓度下凝固时产生的相分离使, PVA分子不断析出并在枝晶间富集, 从而引起枝晶尖端连续分叉而形成的. 并且随着抽拉速度的提高, 海藻状晶部分团簇在一起. 此时, 冰晶的生长将由新的机理主导, 在局部位置出现相分离, 呈团簇状生长. 当浓度进一步升高时, 则不会出现相分离, 冰晶直接将PVA高分子链包裹进去. 当PVA在溶液中含量过高时, 对于多孔形貌的获得会产生重要影响. 因此, 在后续制备三维材料时需要选择合理的浓度, 并且调整好溶液的黏度等参量, 以期获得孔径合适性能优良的材料.

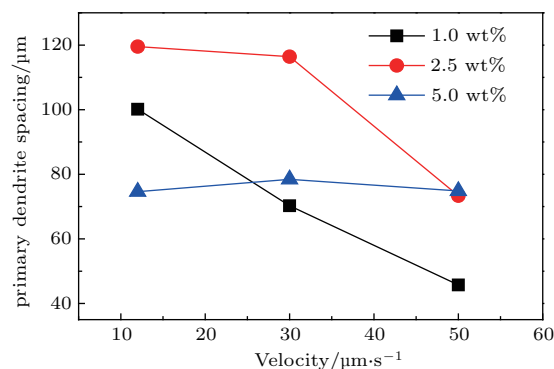


图3 (网刊彩色) 不同浓度的PVA水溶液凝固后的一次枝晶间距随抽拉速度的变化

Fig. 3. (color online) The change of primary dendrite space with the pulling rate of solidification of PVA aqueous solution under different concentration.

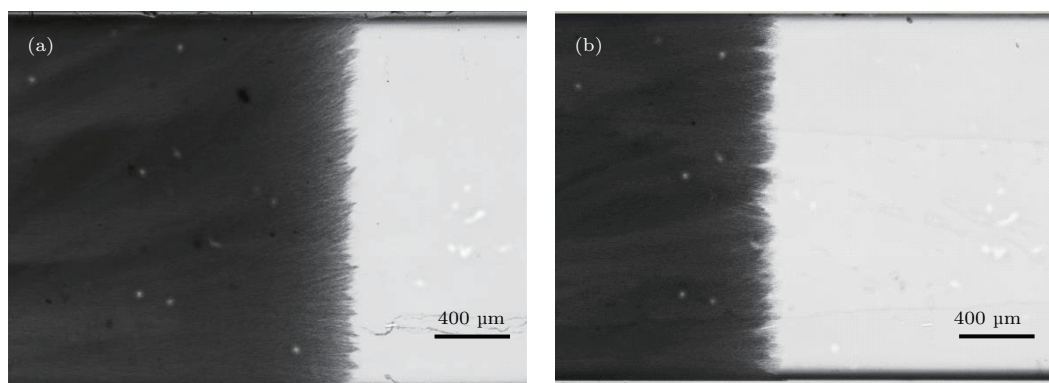


图4 浓度为10 wt%的PVA水溶液不同抽拉速度的凝固形貌 (a) 16 $\mu\text{m}/\text{s}$; (b) 30 $\mu\text{m}/\text{s}$

Fig. 4. The solidification morphology at different pulling speeds of PVA aqueous solution at concentration of 10 wt%: (a) 16 $\mu\text{m}/\text{s}$; (b) 30 $\mu\text{m}/\text{s}$.

3.2 PVA 分子量对微观形貌的影响

PVA 是一种水溶性高分子聚合物, 其不同的分子量导致了不同质量分数下摩尔浓度的差异, 也会对溶液中分子之间的缠结产生一定的影响. 因此我们设计了相同质量分数条件下不同分子量的 PVA 水溶液定向凝固实验, 探究 PVA 分子量对其水溶液定向凝固形态的影响. 图 5 是浓度为 2.5 wt% 的不同分子量的 PVA 水溶液在不同抽拉速度下达到稳态时的形貌. 从图 5 中可以看出 PVA 分子量对水溶液的定向凝固形态有显著影响.

PVA 分子量为 24000 时, 抽拉速度为 $10 \mu\text{m/s}$ 的凝固界面前沿呈胞状稳定生长; 增加抽拉速度

到 $30 \mu\text{m/s}$, 固液界面处的胞状晶开始向枝晶状转变, 但并未产生侧向分支; 抽拉速度进一步增加到 $50 \mu\text{m/s}$ 时, 可以明显地看出枝晶尖端半径变得更加细小, 界面稳定后仍然没有明显的侧向分支; 当抽拉速度从 $10 \mu\text{m/s}$ 提高到 $50 \mu\text{m/s}$ 时, 测得该分子量下的一次枝晶间距由 $54 \mu\text{m}$ 减小到 $39 \mu\text{m}$. 一次枝晶间距随着抽拉速度的增加略有减小, 符合凝固理论中的胞晶生长规律.

提高分子量至 74800, PVA 水溶液凝固形貌随抽拉速度也有很大的变化. 低速时, 枝晶臂较宽, 溶质易在枝晶间富集. 随着抽拉速度增加, 枝晶臂逐渐变窄, 枝晶间产生较大空隙可供溶质发生扩散,

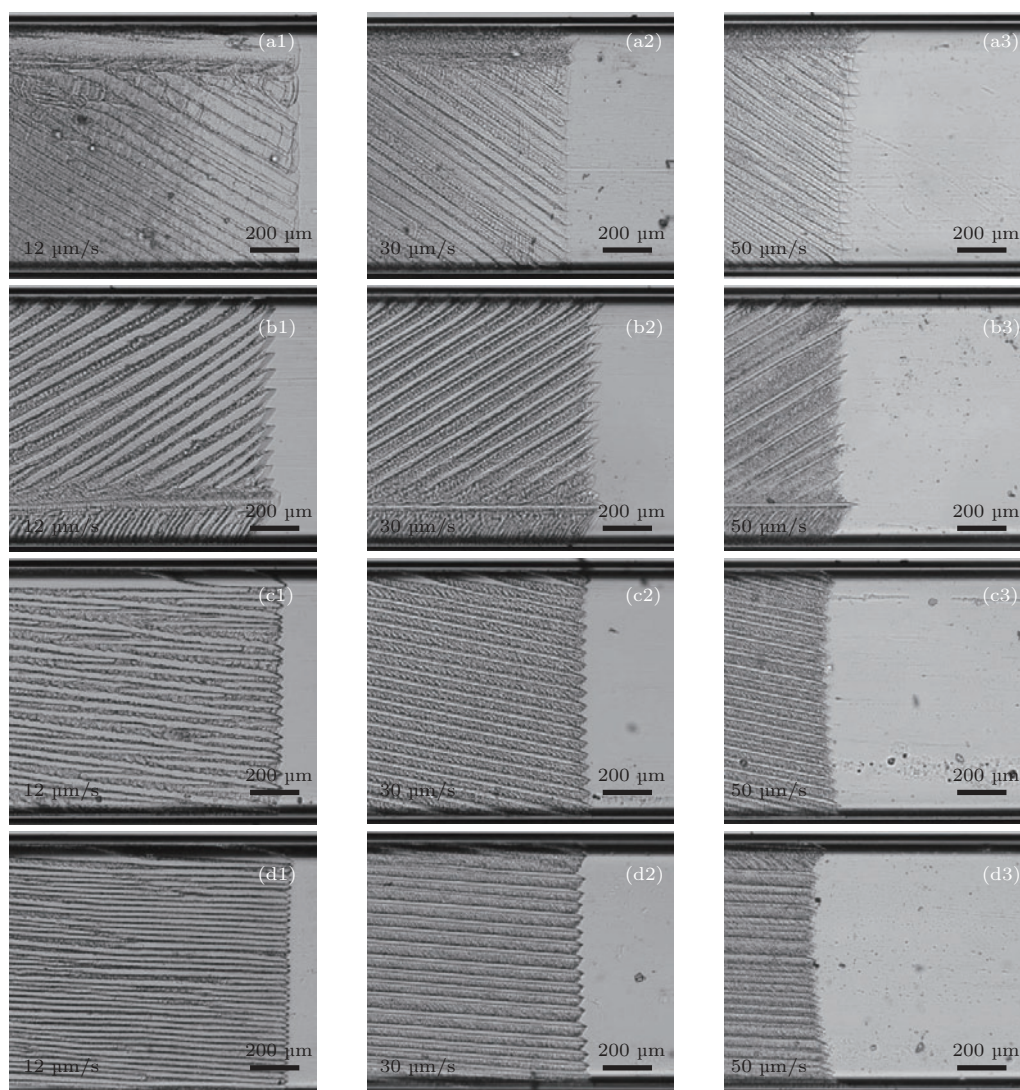


图 5 不同分子量的 PVA 水溶液在不同抽拉速度下的凝固形貌 分子量: (a1)—(a3) 24000; (b1)—(b3)) 74800; (c1)—(c3) 145000; (d1)—(d3) 195000

Fig. 5. Solidification morphology of PVA aqueous solution with different molecular weight under different pulling speeds. Molecular weight (a1)—(a3) 24000; (b1)—(b3)) 74800; (c1)—(c3) 145000; (d1)—(d3) 195000.

生长的枝晶排列整齐. 进一步提高抽拉速度至 $50 \mu\text{m/s}$, 凝固到达稳定状态时枝晶臂较低速度时变得更细, 枝晶尖端也更加细小. 虽然该分子量下不同速度对枝晶形貌有所影响, 但是枝晶间距却随抽拉速度变化不大. 观察分子量为145000和195000的PVA水溶液微观形貌, 均呈现出定向枝晶生长形态, 随着速度的增加, 枝晶臂逐渐变得细小, 枝晶间距也随之改变. 从图5可以观察到, 不同分子量的PVA水溶液在定向凝固过程中随着抽拉速度的变化, 枝晶的形态以及枝晶间距会发生改变. 相比于分子量较高的PVA水溶液的凝固形貌而言, 分子量为24000的PVA水溶液凝固后的固相区冰晶间溶质富集比其他分子量溶液更少. 这是由于PVA分子量小, 扩散系数高, 使其更容易向界面前沿扩散, 进而形成胞晶. 不同分子量的PVA表现出不同的性质, 分子量越高, PVA的链越长, 链与链之间有更强的缠结作用, 使其在水溶液中的扩散过程比较缓慢, 溶液在界面前沿易形成过冷区, 从而导致界面失稳形成枝晶. 此外, PVA的分子量和聚合度相关, 随着分子量的提高, 聚合度也相应地提高, 冰晶间的微晶区增加, PVA分子交联更紧密, 最终形成的支架材料强度也更高^[31]. 从实验结果可知, 在制备多孔材料时, 为获得更为有序的多孔形貌, 可选用分子量较高的PVA.

4 结 论

通过对定向凝固下PVA水溶液体系晶体生长的原位实时观察, 研究了不同质量分数、不同分子量下PVA水溶液的微观组织形貌. 发现PVA水溶液的定向凝固形态在低浓度和低分子量时, 其一次枝晶间距随着抽拉速度的增加而减小. 随着PVA浓度和分子量的增加, 一次枝晶间距随速度变化特征不明显, 枝晶主干则随速度增加呈现减小的趋势. 实验结果表明, PVA高分子链交联使得凝固形态偏离传统凝固理论, 说明PVA水溶液的凝固形态是由PVA分子的扩散导致的凝固界面不稳定性机理和PVA高分子链交联引起的局部相分离机理两种机理竞争决定. 本文的研究也将为通过冰模板法制备多孔材料过程中高分子材料的选取提供重要的指导.

西北工业大学本科生张桐鑫和谭瑞宁参与了部分实验工作, 在此表示感谢.

参考文献

- [1] Liu Q, Tang Z, Ou B, Zhou Z 2014 *Mater. Chem. Phys.* **144** 213
- [2] Nemoto J, Uraki Y, Kishimoto T, Sano Y, Funada R, Obata N, Yabu H, Tanaka M, Shimomura M 2005 *Biore-sour. Technol.* **96** 1955
- [3] Adiga S P, Jin C, Curtiss L A, Montero-Riviere N A, Narayan R J 2009 *Wires. Nanomed. Nanobi.* **1** 568
- [4] Colombo P 2006 *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **364** 109
- [5] Karimi A, Wan M A W D 2015 *Polym. Compos.* **38** 1135
- [6] Colosi C, Costantini M, Barbetta A, Pecci R, Bedini R, Dentini M 2012 *Langmuir* **29** 82
- [7] Holloway J L, Lowman A M, Palmese G R 2013 *Soft Matter* **9** 826
- [8] Li X, Kanjwal M A, Lin L, Chronakis L S 2013 *Colloids Surf. B* **103** 182
- [9] Jiang X R, Guan J, Chen X, Shao Z Z 2010 *Acta Chim. Sin.* **68** 1909 (in Chinese) [江霞蓉, 管娟, 陈新, 邵正中 2010 化学学报 **68** 1909]
- [10] Deville S 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 155
- [11] Deville S, Saiz E, Nalla R K, Tomsia A P 2006 *Science* **311** 515
- [12] Deville S 2010 *Materials* **3** 1913
- [13] Fukasawa T, Deng Z Y, Ando M, Ohji T, Goto Y 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 2523
- [14] Delattre B, Bai H, Ritchie R O, Coninck J D, Tomsia A P 2013 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 159
- [15] Kim S S, Seo I S, Yeum J H, Ji B C, Kim J H, Kwak J W, Yoon W S, Noh S K, Lyoo W S 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **92** 1426
- [16] Ren L, Zeng Y P, Jiang D 2009 *Ceram. Int.* **35** 1267
- [17] Zhang H, Hussain I, Brust M, Butler M F, Rannard S P, Cooper A I 2005 *Nat. Mater.* **4** 787
- [18] Zhang H, Cooper A I 2007 *Adv. Mater.* **19** 1529
- [19] Gutiérrez M C, García-Carvajal Z Y, Jobbágy M, Rubio F, Yuste L, Rojo F, Ferrer M L, Monte F D 2007 *Adv. Funct. Mat.* **17** 3505
- [20] Wu X, Liu Y, Li X, Wen P, Zhang Y, Long Y, Wang X, Guo Y, Xing F, Gao J 2010 *Acta Biomater.* **6** 1167
- [21] Qian L, Zhang H 2011 *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86** 172
- [22] Wang L L, Wang X B, Wang H Y, Lin X, Huang W D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148104 (in Chinese) [王理林, 王贤斌, 王红艳, 林鑫, 黄卫东 2012 物理学报 **61** 148104]
- [23] Yu H L, Lin X, Li J J, Wang L L, Huang W D 2013 *Acta Metall. Sin.* **49** 58 (in Chinese) [宇红雷, 林鑫, 李俊杰, 王理林, 黄卫东 2013 金属学报 **49** 58]
- [24] You J, Wang L, Wang Z, Li J, Wang J 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 084901
- [25] Wang X B, Lin X, Wang L L, Bai B B, Wang M, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108103 (in Chinese) [王贤斌, 林鑫, 王理林, 白贝贝, 王猛, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 108103]
- [26] Zhang L, Zhao J, Zhu J, He C, Wang H 2012 *Soft Matter* **40** 10447

- [27] He H 2012 *Ph. D. Dissertation* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [何洪 2012 博士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [28] Doi M 2013 *Soft Matter Physics* (New York: Oxford University Press) p145
- [29] Utter B, Ragnarsson R, Bodenschatz E 2001 *Phys. Rev. E* **72** 011601
- [30] Li J J, Wang J C, Xu Q, Yang G C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1514 (in Chinese) [李俊杰, 王锦程, 许泉, 杨根仓 2007 物理学报 **56** 1514]
- [31] Gao H W, Yang R J, He J Y, *et al.* 2010 *Acta Polym. Sin.* **5** 542 (in Chinese) [高瀚文, 杨荣杰, 何吉宇, 等 2010 高分子学报 **5** 542]

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction*

Jia Lin¹⁾ Wang Li-Lin¹⁾ Shen Jie-Nan²⁾ Zhang Zhong-Ming¹⁾ Li Jun-Jie²⁾
Wang Jin-Cheng²⁾ Wang Zhi-Jun^{2)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

2) (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 14 April 2017; revised manuscript received 5 July 2017)

Abstract

Porous polymers have received much attention in recent years because of their light quality, high strength, good permeability and easy-revisable. Various fabrication methods of porous polymers have been used in which ice templating is a process which can prepare porous materials with complex structures and fine microstructures. This method has been widely used to prepare porous polymers but it still has many problems, such as poor homogeneity of pore distribution and pore connectivity. To solve these problems, it is necessary to understand the morphology of ice crystal growth in the solidification process of polymer solution. In situ observation of directional solidification is adopted in this paper to study the morphology evolution during directional solidification of polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution with different concentrations and molecular weights under different pulling speeds. The experimental results show that the primary dendrite spacing of PVA aqueous solution decreases with the increase of pulling speed at low concentration (1 wt%, 2.5 wt%). However, increasing PVA concentration does not result in significant change in primary dendrite spacing. The primary dendrite spacing varies with pulling speed whereas the dendritic primary arm tends to shrink with increasing velocity. The effects of PVA concentration and pulling speed on morphology are partly because of diffusion instability from the classical solidification theory. When the concentration of solution is 5 wt%, there is little change of primary dendrite spacing with the velocity, which is due to the suppressed diffusion instability by high concentration of the polymer solution and large viscosity. When the concentration of solution increases to 10 wt%, ice crystal morphology is seaweed-like, where the PVA molecules are enriched and crosslinked ahead the ice crystal, leading to the continuous bifurcation of the dendrites. For the solidification morphologies of the aqueous solutions with different PVA molecular weights, the primary dendrite spacing of PVA aqueous solution decreases with the increase of pulling speed at low molecular weight ($M_w = 24000$). Increasing PVA molecular weight does not result in significant change in primary dendrite spacing. At the low PVA molecular weight, the interface shows cell morphology. With the increase of PVA molecular weight, the large chain length leads to the stronger interaction among them and suppressing their diffusion. The corresponding constitutional undercooling is strengthened, thereby promoting the interfacial instability and dendrite formation. From the classical solidification morphology formation mechanism it may be concluded that the solidification morphology of PVA aqueous solution is determined by the competition between the two different mechanisms, i.e., interface instability induced by diffusion of PVA molecule and the local phase separation from the crosslinking of PVA polymer chains.

Keywords: directional solidification, ice-templating, polyvinyl alcohol, microstructure

PACS: 64.70.D-, 81.05.Lg, 81.30.-t

DOI: 10.7498/aps.66.196402

* Project supported by State Key Laboratory of Solidification Processing, China (Grant Nos. 158-QP-2016, SKLSP201627).

† Corresponding author. E-mail: zhjwang@nwpu.edu.cn