

Preparation of Porous Thermoset Polyurethane with Supercritical CO₂ as Non-solvent

Mohsen Izadi¹, Mohammad Hossein Navid Famili^{1*}, and Zahra Maghsoud²

1. Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
Postal Code: 9177948974, Mashhad, Iran

Received: 15 June 2014, accepted: 27 December 2014

ABSTRACT

Most of porous polymer materials are mainly prepared by solution phase inversion method. The de-mixing process can be initiated by diffusive solvent/non-solvent exchange of binary, ternary or multicomponent mixture. Recently, supercritical CO₂ (ScCO₂) is used as a non-solvent to prepare porous polymers. ScCO₂ possesses excellent properties, such as environmental friendliness, liquid-like density and gas-like diffusivity in comparison with conventional liquid non-solvents. Porous polyurethane was prepared from polymer/N-dimethylformamide (DMF) solution using a supercritical fluid-phase inversion process in which carbon dioxide acted as the non-solvent. The effects of time delay, casting temperature and ratio of polyol/chain extender (POL/CE) on the membrane morphology and structure (size and distribution of cells and pores, thickness of dense layer and porosity) were studied. According to the results, a minimum time delay of 120 min was determined for formation of a suitable structure. The dense layer of 77.6 μm thickness was decreased to 43.1 μm by lowering casting temperature from 55°C to 35°C. The ratio of POL/CE influenced the thermodynamic and kinetic properties. A decrease in POL/CE ratio led to formation of smaller and uniform cells and increased porosity. On decreasing the ratio of POL/CE from 2 to 0.25, the mean diameter of the cells at 6.3 μm dropped to 3 μm.

Keywords:

phase inversion,
thermoset polyurethane,
cells and pores size
distribution,
nucleation and growth,
spinodal de-mixing

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nfamili@modares.ac.ir

ایجاد پلی‌یورتان گرماسخت متخلخل با استفاده از کربن دی‌اکسید ابربحرانی به عنوان ضدحلال

محسن ایزدی^۱، محمد حسین نوید فامیلی^{۱*}، زهرا مقصود^۲

- ۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳
۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴

دریافت: ۹۳/۳/۲۵، پذیرش: ۹۳/۱۰/۶

چکیده

بسیاری از مواد پلیمری متخلخل با وارونگی فاز محلول پلیمری ایجاد می‌شوند. فرایند جدایی با تبادل حلال-ضدحلال نفوذی در مخلوط‌های دوتایی، سه‌تایی و چندتایی شروع می‌شود. در دهه اخیر، استفاده از گاز کربن دی‌اکسید ابربحرانی به عنوان ضدحلال به دلیل مزایایی مانند زیست‌سازگاری خوب، چگالی زیاد (مانند مایع) و نفوذ بسیار زیاد که نسبت به ضدحلال‌های مایع دارد، مورد توجه قرار گرفته است. در پژوهش حاضر، از محلول پلیمر-دی‌متیل‌فرمامید و گاز کربن دی‌اکسید به عنوان ضدحلال برای ایجاد ساختار متخلخل پلی‌یورتان گرماسخت استفاده شده است. اثر زمان درنگ، دمای ریخته‌گری و نسبت POL/CE (نسبت زنجیرافزا-پلی‌ال) بر مشخصه‌های شکل‌شناسی و ساختاری مانند اندازه و توزیع اندازه سلول‌ها، ضخامت لایه چگال و مقدار تخلخل بررسی شد. براساس نتایج، حداقل زمان درنگ مناسب برای دستیابی به ساختاری یک‌دست ۱۲۰ min معین شد. دمای ریخته‌گری نیز سازوکار جدایی فاز و لایه چگال را تحت تأثیر قرار داد. مشاهده شد، با تغییر دمای ریخته‌گری از ۵۵°C به ۳۵°C، ضخامت لایه چگال از ۷۷/۶ μm به ۴۳/۱ μm تغییر کرد. با تغییر نسبت POL/CE خواص ترمودینامیکی و سینتیکی سامانه تحت تأثیر قرار گرفت. کاهش نسبت POL/CE باعث شد تا اندازه سلول‌ها کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شود و مقدار تخلخل افزایش یابد. با کاهش نسبت POL/CE از ۲ به ۰/۲۵، میانگین اندازه سلول‌ها از ۶/۳ μm به ۳ μm کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

وارونگی فاز،
پلی‌یورتان گرماسخت،
توزیع اندازه سلول‌ها و منافذ،
هسته‌گذاری و رشد،
جدایی اسپینودال

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
nfamili@modares.ac.ir

مقدمه

از جمله روش‌هایی که برای ایجاد ساختارهای متخلخل پلیمری به کار گرفته می‌شود، می‌توان به تف‌جوشی (sintering) [۱]، شکل‌دادن انبساطی (stretching) [۲]، حکاکی با اسید و قلیا (track-etching) [۳] و وارونگی فاز (جدایی فاز) [۴] اشاره کرد. در این روش، فیلم نازکی از محلول پلیمری (شامل پلیمر و حلال) روی بستر مناسب ریخته‌گری شده و پس از آن در حمام ضدحلال غوطه‌ور می‌شود. تبادل حلال و ضدحلال حین مرحله غوطه‌وری سبب تغییر ترکیب درصد سامانه شده و در نهایت به جدایی فاز منجر می‌شود. در اثر جدایی فاز، محلول پلیمری به دو فاز مجزا تفکیک می‌شود: فاز جامد غنی از پلیمر که شکل قالب را تشکیل می‌دهد و فاز مایع رقیق از پلیمر که باعث تشکیل منافذ می‌شود. به‌تازگی گاز کربن دی‌اکسید ابر بحرانی به دلیل مزایای زیر به‌عنوان ضدحلال مورد توجه قرار گرفته است:

- افزایش سرعت فرایند به دلیل نفوذ و سرعت انتقال جرم زیاد نسبت به حلال‌های مایع،
- عدم نیاز به فرایند نهایی و قابلیت خشک‌کردن پلیمر بدون فروپاشی سلول‌ها،
- بازیابی آسان حلال،
- قابلیت تنظیم مقاومت ضدحلال با تغییر فشار و
- سمیت کم، اشتعال‌ناپذیری و ارزان بودن.

تشکیل ساختار متخلخل به این روش را اولین بار Kho و همکاران [۵] با استفاده از نایلون ۶ انجام دادند. آنها بیان کردند، استفاده از گاز کربن دی‌اکسید به‌عنوان ضدحلال، افزون بر عوامل مؤثر به روش وارونگی فاز سنتی (منظور استفاده از حلال‌های مایع به‌عنوان ضدحلال)، عامل فشار را نیز به عوامل موجود برای کنترل ساختار می‌افزاید. براساس نتایج آنها، مشخصه‌های حفره‌ها به‌خوبی نمایانگر رقابت بین دو سازوکار جدایی مایع-مایع و جدایی جامد-مایع (بلورینگی) است.

در ادامه این روند، پژوهشگران از پلیمرهای سلولوز استات [۶،۷]، پلی‌کربنات [۸]، پلی‌سولفون [۹-۱۱]، پلی‌متیل متاکریلات [۱۲-۱۴]، پلی‌لاکتید [۱۵] و سایر پلیمرهای با ساختار متخلخل تهیه کردند [۱۶-۲۲]. عمده تمرکز این مقالات به اثر عوامل فرایندی مانند دما، فشار، غلظت محلول اولیه و سرعت کاهش فشار یا اثر نوع حلال به‌کار رفته، روی مشخصه‌های ساختاری معطوف شده است.

تاکنون مرجعی درباره ساخت پلی‌یورتان متخلخل گرماسخت به روش وارونگی فاز سنتی (ضدحلال مایع) یا به روش وارونگی فاز گازی (گاز به‌عنوان ضدحلال) گزارش نشده است. بنابراین، در این مطالعه از روش جدید به‌کارگیری کربن دی‌اکسید به‌عنوان ضدحلال برای ایجاد ساختار متخلخل پلی‌یورتان گرماسخت استفاده شد.

اهدافی که در این پژوهش دنبال شد، بررسی اثر عواملی مانند زمان درنگ (منظور زمانی است که نمونه درون مخزن در دما و فشار ثابت قرار دارد)، دمای ریخته‌گری و نسبت POL/CE بر مشخصه‌های شکل‌شناسی و ساختاری، مانند اندازه سلول‌ها و توزیع آنها و مقدار تخلخل است.

تجربی

مواد

از متیلن دی‌فنیل ایزوسیانات پلیمری (MDI) به‌عنوان عامل ایزوسیانات در واکنش تشکیل پلی‌یورتان استفاده شد. این ترکیب محصول شرکت Bayer بود که گونه خاص استفاده شده در این پژوهش را با نام DESMODUR[®] 44V20L عرضه می‌کند. پلی‌ال به‌کار رفته به‌عنوان فاز نرم پلی‌یورتان، پلی‌اتر نوع پلی‌(تترامیل اتر گلیکول) (PTMEG) بود که با وزن مولکولی ۳۰۰۰ از شرکت پویش تهیه شد. از ۴،۱-بوتان‌دی‌ال با وزن مولکولی ۹۰/۱۲ g/mol به‌عنوان زنجیرافزا استفاده شد. یخ خشک جامد با خلوص ۹۹٪ از شرکت واحه تهیه و درون کیسول ریخته شد. از دی‌متیل‌فرمامید ساخت شرکت Merck آلمان به‌عنوان حلال استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ابتدا PTMEG، ۴،۱-بوتان‌دی‌ال و حلال درون بشر ۱۰۰ mL ریخته شد. برای جلوگیری از تبخیر حلال و نیز ممانعت از تماس رطوبت موجود در هوا از درپوش آلومینیمی استفاده شد. بشر روی همزن مغناطیسی مدل MSH-20D ساخت آلمان قرار داده شد و دمای آن به ۵۵°C افزایش یافت. در همین حال، به‌طور پیوسته با سرعت ۲۰۰ rpm همزده شد. پس از رسیدن محلول به دمای ۵۵°C، ایزوسیانات قطره‌قطره با قطره‌چکان به محلول اضافه شد. پس از سپری شدن مدت زمانی، محلول به شکل ژل درمی‌آید (این زمان با تغییر نسبت POL/CE تغییر می‌کند). پیش از لحظه ژل شدن، محلول پس از ریخته‌گری روی شیشه، به‌سرعت درون مخزن پرفشار ساخت دانشگاه تربیت مدرس قرار گرفت (شکل ۱) و گاز دی‌اکسید کربن وارد مخزن شد. در آزمون‌هایی که دمای ریخته‌گری ۳۵°C بود، محلول پیش از ریخته‌گری در حمام ۳۵°C قرار گرفت تا دما از ۵۵°C به ۳۵°C کاهش یابد. پس از رسیدن فشار مخزن به ۸۰ bar، سامانه در فشار و دمای ثابت نگه داشته شد (دمای درون مخزن با یک کنترل‌کننده PID کنترل می‌شد). پس از گذشت مدت زمان پایدار

زرد رنگ و سطح پایینی سفید رنگ هستند. رنگ خود پلی‌یورتان زرد است. بنابراین می‌توان گفت، سطح بالایی نمونه، چگال و عاری از تخلخل است.

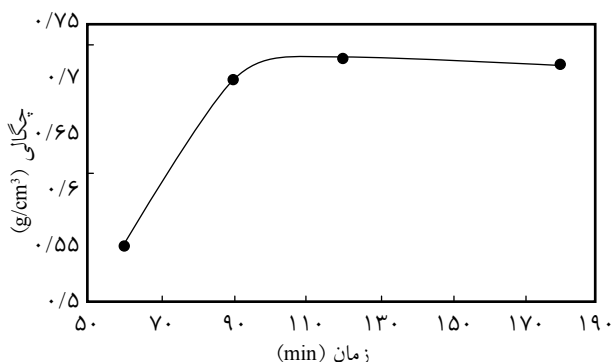
روند تغییرات چگالی کلی در شکل ۲ حاکی از آن است که با افزایش زمان در رنگ تا ۱۲۰ min، چگالی نمونه افزایش می‌یابد و در زمان‌های بیش از ۱۲۰ min تغییرات محسوسی در چگالی مشاهده نمی‌شود. روند افزایش چگالی با توجه به تشکیل حفره‌های بسیار بزرگ در زمان‌های درنگ کمتر به‌ویژه ۶۰ min، منطقی است. در زمان ۶۰ min علت تشکیل حفره‌های بسیار بزرگ این است که واکنش پلی‌یورتان به حد کافی پیشرفت نکرده است. این عدم پیشرفت واکنش باعث می‌شود، شبکه‌های پلی‌یورتان، استحکام لازم را برای جلوگیری از فروپاشی حفره‌ها حین افت فشار نداشته باشند. در نتیجه، حفره‌های بسیار بزرگ به دلیل کاهش فشار مخزن و اثر انبساط گاز درون نمونه ایجاد می‌شود. این پدیده باعث ناپیکنواختی در نمونه می‌شود و مطلوب نیست. حداقل زمان درنگ برای جلوگیری از رخ دادن این اتفاق با توجه به روند تغییر چگالی ۱۲۰ min است.

دمای ریخته‌گری

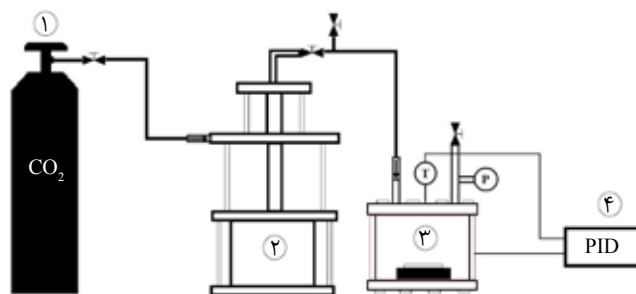
شکل ۳ تصاویر SEM نمونه حاصل از دو دمای ریخته‌گری ۵۵ و ۳۵°C را نشان می‌دهد. تصاویر سمت چپ نمای کلی سطح مقطع و تصاویر سمت راست سطح مقطع نمونه را با بزرگ‌نمایی بیشتر نشان می‌دهد.

همان‌طور که از شکل مشخص است، ضخامت لایه چگال از ۷۷/۶ μm در دمای ۵۵°C به ۴۳/۱ μm در دمای ۳۵°C کاهش می‌یابد. تشکیل لایه چگال روی سطح بالایی می‌تواند ناشی از دو عامل زیر باشد:

- تبخیر حلال در سطح نمونه پیش از جدایی فاز، در واقع تبخیر حلال در لایه‌های بالایی به‌ویژه در مرز بین محلول و فاز گاز،



شکل ۲- روند تغییر چگالی بر حسب زمان درنگ نمونه (POL/CE=۲).



شکل ۱- طرح کلی سامانه استفاده شده: (۱) کپسول گاز کربن دی‌اکسید، (۲) تقویت‌کننده (booster) برای افزایش فشار درون مخزن استفاده شده، (۳) مخزن فشار زیاد و (۴) کنترل‌کننده PID.

(منظور شرایط دما و فشار ثابت) فشار مخزن طی مدت ۶۰ min کاهش داده شد. گفتنی است، غلظت پلیمر در همه نمونه‌ها ۲۵ wt% و دمای ریخته‌گری با دمای مخزن فشار یکسان بود.

آزمون‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی با استفاده از دستگاه Philips مدل XL 30 به دست آمد. سپس، اندازه سلول‌ها و منافذ (راه ارتباطی بین دو سلول) با نرم‌افزار Measurement معین شد. با استفاده از نرم‌افزار Easyfit 5.5، تابع توزیع اندازه سلول‌ها به دست آمد. برای اندازه‌گیری تخلخل از معادله (۱) استفاده شد:

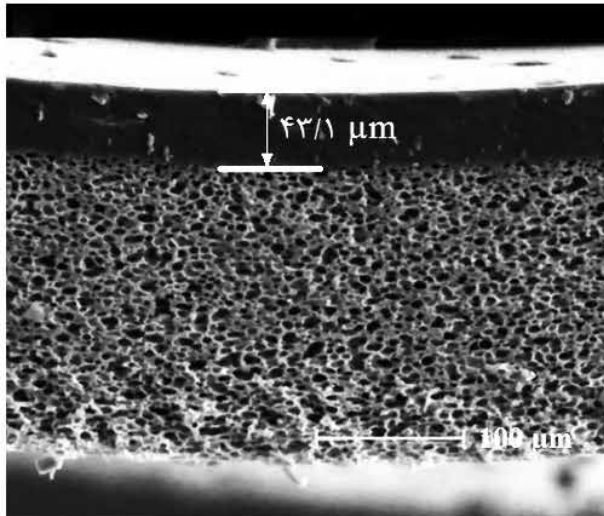
$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ρ_p و ρ_m به ترتیب چگالی غشا و پلیمر است. مقدار فاز سخت نیز از معادله (۲) به دست آمد:

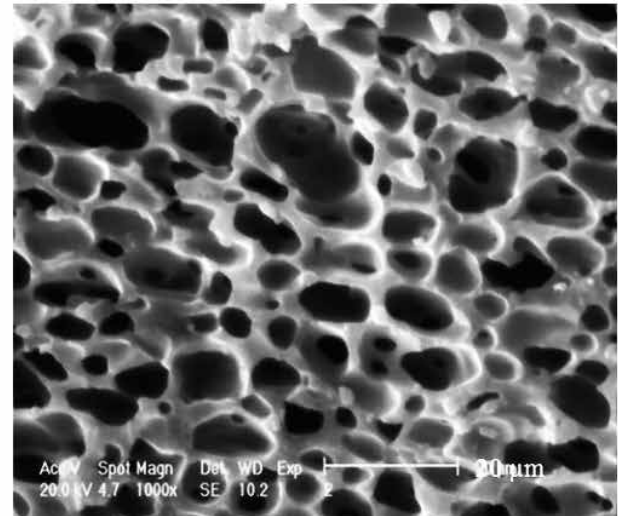
$$\text{وزن (پلی‌ال + زنجیرافزا + ایزوسیانات)} = \frac{\text{وزن (زنجیرافزا + ایزوسیانات)}}{\text{مقدار فاز سخت}} \quad (2)$$

نتایج و بحث

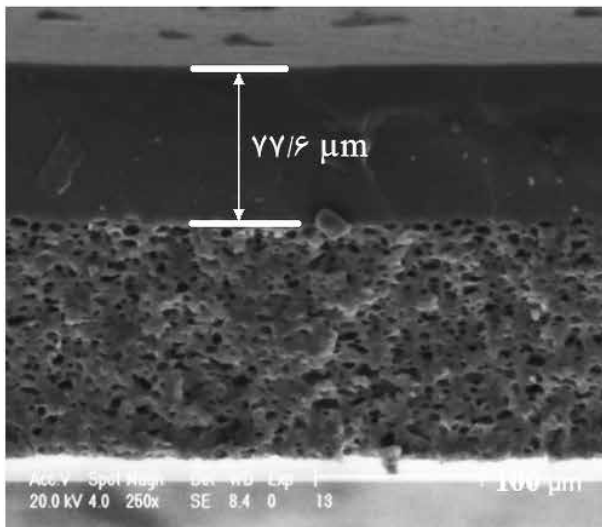
زمان درنگ از پارامترهای مهم و اثرگذار بر شکل‌شناسی و خواص نهایی به‌شمار می‌آید. زمان درنگ نمونه در چهار سطح ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min بررسی شده است. نمونه تهیه شده در ۶۰ min حفره‌های بسیار بزرگی در درون و روی سطح بالایی دارد که باعث می‌شود، سطح آن زیر و ناپیکنواخت شود. نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های بیشتر سطحی کاملاً صاف و یک‌دست دارند. سطح بالایی همه نمونه‌ها



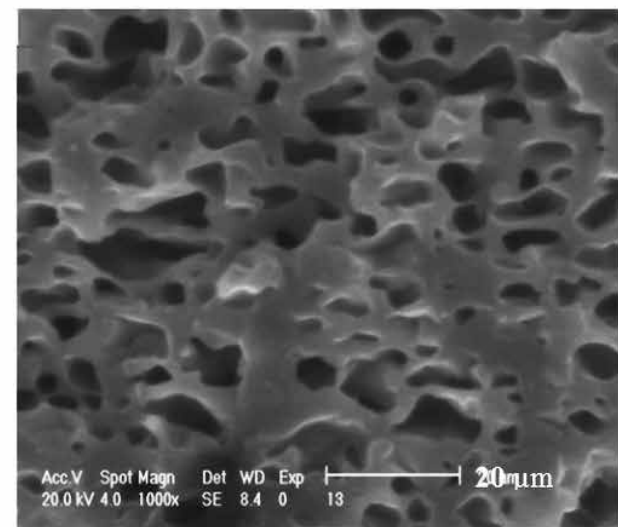
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

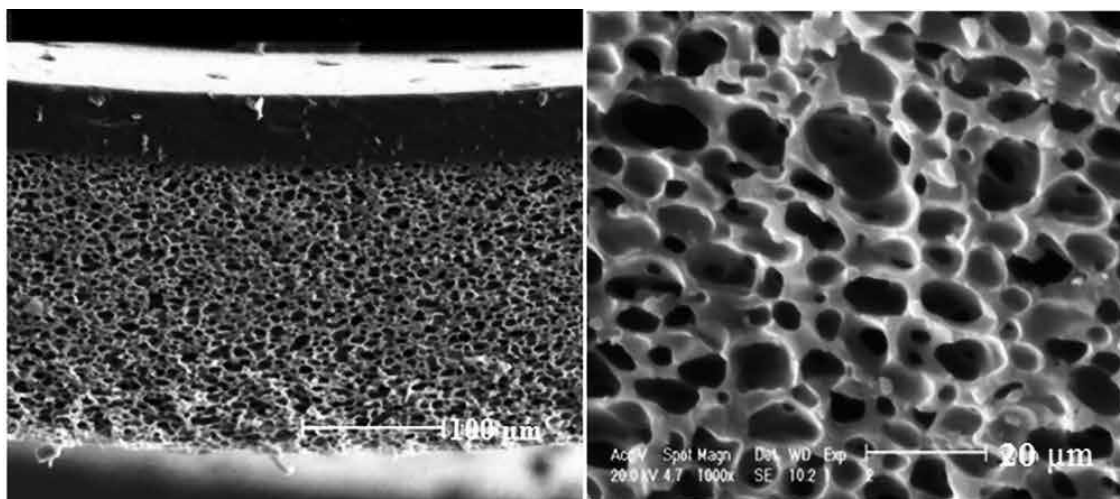
شکل ۳- تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های $100\times$ (سمت چپ) و $1000\times$ (سمت راست) در دو دمای ریخته‌گری: (الف) و (ب) 35°C و (ج) و (د) 55°C .

دچار فروپاشی می‌شود و ساختاری چگال حاصل می‌شود. ساختار متخلخل در دمای 35°C ساختار سلولی کروی شکل دارد که به‌وسیله منافذ مرتبط به هم راه دارند. در بعضی نقاط، سلول‌ها شکل کروی خود را از دست داده‌اند. چنین ساختاری حاکی از این است که سازوکار هسته‌گذاری و رشد بر سامانه حاکم است. به‌عبارت دیگر، جدایی در ناحیه شبه‌پایدار رخ داده است. ساختار سلولی به هم مرتبط و نیز سلول‌های استوانه‌ای شکل کشیده شده در بستر پلیمر می‌تواند ناشی از دو علت زیر باشد:

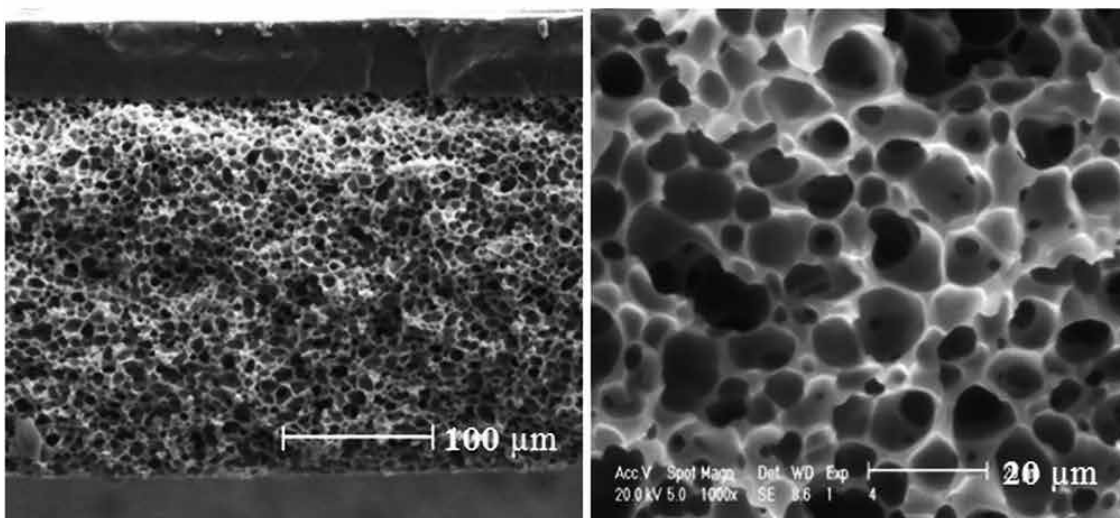
- جدایی اسپینودال حین فرایند جدایی فاز و پیش از تثبیت کامل ساختار اتفاق افتاده است.
- خروج گاز کربن دی‌اکسید و حلال باعث پاره‌شدن دیواره‌های بین

باعث افزایش غلظت پلیمر در این نواحی می‌شود. این افزایش غلظت سبب می‌شود، ضدحلال (گاز کربن دی‌اکسید) پتانسیل لازم را برای جدایی فاز در این نواحی نداشته باشد و در نتیجه ساختاری چگال حاصل شود.

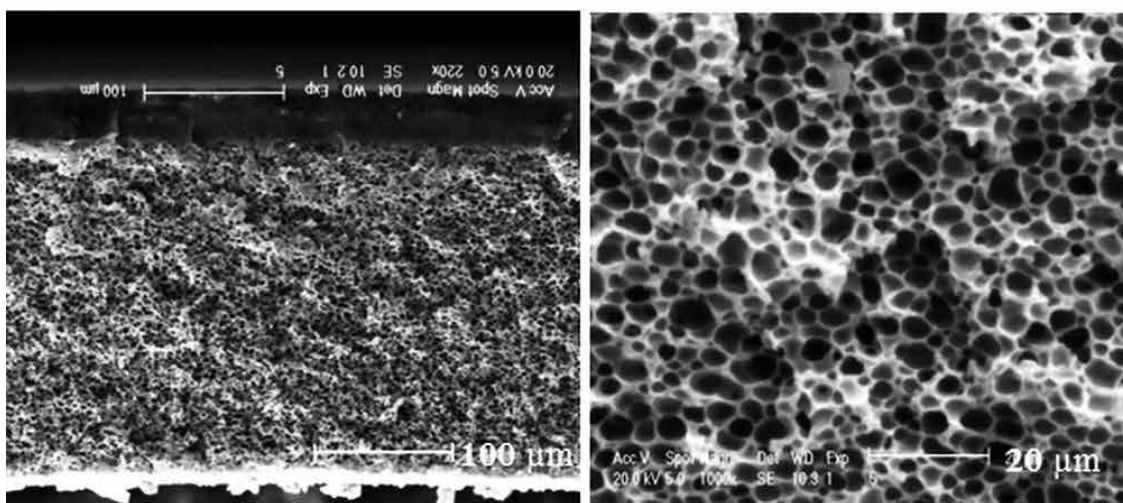
- فروپاشی سلول‌های ایجاد شده به دلیل تبادل حلال، در توضیح این دلیل باید گفت، فرض بر این است که سلول‌ها ایجاد شده، ولی دچار فروپاشی شده‌اند. در واقع، لایه‌های بالایی به‌ویژه مرز نمونه و فاز گاز در معرض عبور مولکول‌های حلال به فاز گاز است که این موضوع می‌تواند نوعی اغتشاش ایجاد کند. از طرف دیگر، فاز غنی از پلیمر ایجاد شده در اثر جدایی به دلیل عدم تکمیل واکنش، استحکام لازم را در برابر این اغتشاش ایجاد شده ندارد، در نتیجه



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های ۱۰۰ X (سمت چپ) و ۱۰۰۰ X (سمت راست)، زمان درنگ ۲ h، دمای ریخته‌گری ۳۵°C و نسبت‌های متفاوت POL/CE: (الف) ۲، (ب) ۱ و (ج) ۰.۲۵.

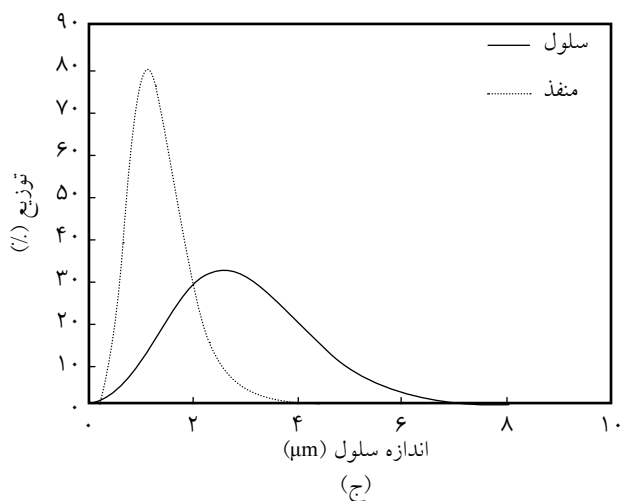
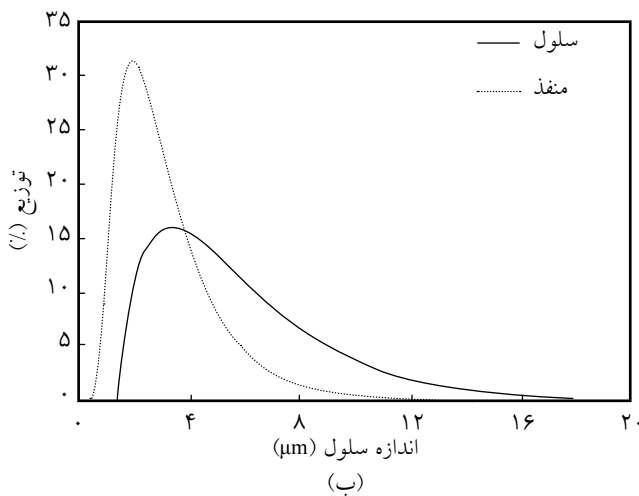
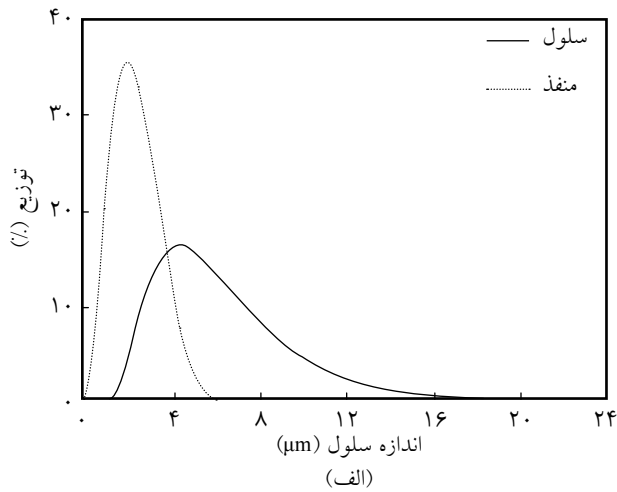
سلول‌ها می‌شود.

برخلاف ساختار متخلخل در دمای 35°C ، در دمای 55°C شکل سلول‌ها از حالت کروی تغییر کرده و شکلی بی‌نظم به خود گرفته است (البته در بعضی نقاط سلول‌های کروی نیز مشاهده می‌شود). این شکل‌شناسی نشان می‌دهد، سازوکار جدایی اسپینودال نسبت به هسته‌گذاری و رشد بر سامانه غالب است. همچنین نتایج نشان می‌دهد، با کاهش دمای محلول ریخته‌گری، مقدار تخلخل کلی از $63/6\%$ به $52/1\%$ و میانگین اندازه سلول‌ها از $0/9\ \mu\text{m}$ به $6/3\ \mu\text{m}$ افزایش یافته است. گرچه سازوکار جدایی در دو دمای پیش‌گفته متفاوت است، ولی توزیع در هر دو آنها یکسان است. با توجه به اینکه در دمای 35°C مقدار تخلخل بیشتر و ضخامت لایه چگال کمتر بوده، سازوکار هسته‌گذاری و رشد رخ داده است. از طرف دیگر، چون این دما با دمای مخزن یکسان است، این دما به‌عنوان گزینه مناسب‌تر پیشنهاد شده است.

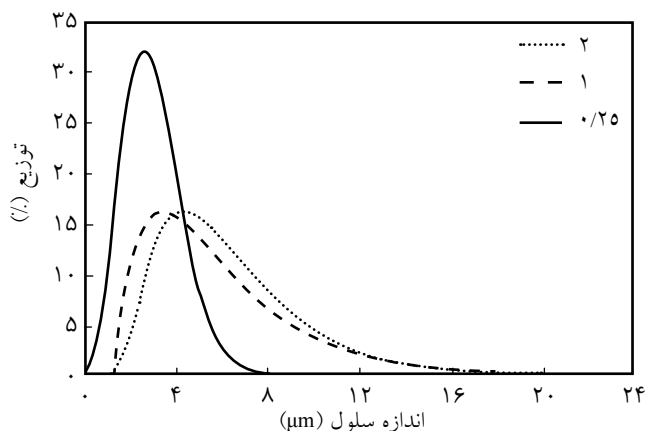
اثر نسبت پلی‌ال به عامل زنجیرافزا بر مشخصات ساختاری

اثر نسبت POL/CE در سه سطح $0/25$ ، 1 و 2 بررسی شده است. نکته قابل توجه اینکه با تغییر این نسبت، زمان مشاهده اثر وایزبرگ نیز تغییر می‌کند. به دلیل اینکه ملاک زمان ریخته‌گری مشاهده اثر وایزبرگ در نظر گرفته شده است، به‌طور مسلم زمان ریخته‌گری نیز تغییر می‌کند. با کاهش نسبت POL/CE از 2 به $0/25$ زمان ریخته‌گری روندی صعودی داشته و از $60\ \text{min}$ در نسبت 2 به $205\ \text{min}$ در نسبت $0/25$ افزایش یافته است. شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به این سه سطح از نسبت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر سمت چپ مشخص است، در سطح بالایی نمونه‌ها یک لایه چگال ضخیم در هر سه سطح مشاهده می‌شود. ضخامت لایه چگال برای نسبت 1 ، 2 و $0/25$ از POL/CE به ترتیب $43/1$ ، $45/8$ و $31\ \mu\text{m}$ است. آنچه مشخص است، با کاهش نسبت POL/CE ضخامت لایه چگال کاهش یافته است. اختلاف ضخامت لایه چگال در نسبت‌های 1 و 2 در مقایسه با نسبت $0/25$ بسیار محسوس‌تر است. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، تشکیل لایه چگال را می‌توان به فروپاشی سلول‌های ایجاد شده به دلیل خروج حلال نسبت داد. با توجه به تصاویر SEM، ساختار سلولی به‌دست آمده ناشی از غالب بودن هسته‌گذاری و رشد بر سازوکار جدایی فاز است.

شکل ۵ توزیع اندازه سلول و منافذ را بین سلول‌ها (منظور از منفذ راه ارتباطی بین دو سلول است) نشان می‌دهد. با توجه به این شکل در هر سه سطح، سلول‌ها نسبت به منافذ توزیع پهن‌تری دارند و میانگین اندازه سلول از میانگین اندازه منافذ بیشتر است.



شکل ۵- توزیع اندازه سلول‌ها و منافذ بین سلول‌ها در زمان درنگ $2\ \text{h}$ ، دمای ریخته‌گری 35°C و نسبت‌های متفاوت POL/CE: (الف) 2 ، (ب) 1 و (ج) $0/25$.



شکل ۶- توزیع اندازه سلول در سه سطح ۰/۲۵، ۱ و ۲ از POL/CE.

دی‌متیل‌فرمامید و کاهش گروه‌های اتری در ترکیب پلی‌یورتان است که باعث می‌شود، محلول پلیمری تمایل بیشتری به دوفاز شدن داشته باشد (به عبارتی وسعت ناحیه دوفازی بیشتر شده است). این موضوع منجر به افزایش سرعت جدایی (افزایش سرعت تبادل حلال-کربن دی‌اکسید) و در نتیجه تشکیل سلول‌های کوچک‌تر (تعداد بیشتر)، مقدار تخلخل بیشتر و نیز یکنواختی بهتر می‌شود. دلیل دیگری که در این باره می‌توان در نظر گرفت، اثر لایه چگال بر سرعت تبادل حلال و گاز کربن دی‌اکسید است. لایه چگال نازک‌تر مقاومت در برابر خروج حلال را کاهش می‌دهد و منجر به افزایش سرعت تبادل حلال-کربن دی‌اکسید شده و در نتیجه سلول‌های کوچک‌تر حاصل می‌شود. مقدار تخلخل کلی در نسبت ۱، ۲ و ۰/۲۵ به ترتیب ۵۲/۲، ۵۸/۸ و ۶۴/۳٪ است که روندی صعودی با کاهش نسبت POL/CE دارد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، از گاز کربن دی‌اکسید به‌عنوان ضدحلال برای تشکیل ساختار متخلخل از جنس پلی‌یورتان گرماسخت استفاده شد. حداقل زمان درنگ مناسب نیز ۱۲۰ min معین شد (از زمان‌های بیشتر نیز می‌توان استفاده کرد). دمای ریخته‌گری، سازوکار جدایی فاز و ضخامت لایه چگال را تحت تأثیر قرار داد و مشاهده شد، با تغییر دمای ریخته‌گری از ۵۵°C به ۳۵°C، ضخامت لایه چگال از ۷۷/۶ μm به ۴۳/۱ μm تغییر کرد. با تغییر نسبت POL/CE سازوکار جدایی فاز تغییر نکرد، ولی شکل‌شناسی تحت تأثیر قرار گرفت. به‌طور کلی، کاهش این نسبت باعث کاهش اندازه سلول‌ها و منافذ و نیز یکنواختی بهتر آنها شد. کاهش اندازه سلول‌ها در نسبت ۰/۲۵ در مقایسه با دو نسبت ۱ و ۲ به دلیل مقدار فاز سخت بیشتر، بسیار محسوس‌تر بود. دامنه این تغییرات در محدوده ۱ μm تا ۷ μm بود.

مراجع

- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Norwell, Springer, 1996.
- Gore R.W., *Process for Producing Porous Products*, US Pat. 3953,566, 1973.
- Druin M.L., Loft J.T., and Plovan S.G., *Novel Open-celled Microporous Film*, US Pat. 3801,404, 1972.
- Maghsoud M., *Fabrication of Nanofiltration Membranes of PVC/PU Blend and Study on the Effect of Addition of Nanosilica*, PhD Thesis, Iran, 2011.
- Kho Y.W., Kalika D.S., and Knutson B.L., *Precipitation of Nylon 6 Membranes Using Compressed Carbon Dioxide*, *J. Polym.*, **42**, 6119-6127, 2001.

6. Matsuyama H., Yamamoto A., Yano H., Makia T., Teramoto M., Mishima K., and Matsuyama K., Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical CO₂, *J. Membr. Sci.*, **204**, 81-87, 2002.
7. Reverchon E. and Carada S., Formation of Cellulose Acetate Membranes Using a Supercritical Fluid Assisted Process, *J. Membr. Sci.*, **240**, 187-195, 2004.
8. Kim M.S. and Lee S.J., Characteristics of Porous Polycarbonate Membrane with Polyethylene Glycol in Supercritical CO₂ and Effect of Its Porosity on Tearing Stress, *J. Supercritical Fluid.*, **31**, 217-225, 2004.
9. Temtem M., Casimiro T., and Aguiar-Ricardo A., Solvent Power and Depressurization Rate Effects in the Formation of Polysulfone Membranes with CO₂-Assisted Phase Inversion Method, *J. Membr. Sci.*, **283**, 244-252, 2006.
10. Reverchon E. and Cardea S., Formation of Polysulfone Membranes by Supercritical CO₂, *J. Supercritical Fluid.*, **35**, 140-146, 2005.
11. Temtema M., Casimiro T., Manob J.F., and Aguiar-Ricardo A., Preparation of Membranes with Polysulfone/Polycaprolactone Blends Using a High Pressure Cell Specially Designed for a CO₂-Assisted Phase Inversion, *J. Supercritical Fluid.*, **43**, 542-548, 2008.
12. Reverchon E., Schiavo R., and Cardea S., Flexible Supercritical CO₂-Assisted Process for Poly(methyl methacrylate) Structure Formation, *J. Polym. Eng. Sci.*, **46**, 188-197, 2006.
13. Reverchon E., Cardea S., and Schiavo Rappo E., Production of Loaded PMMA Structures Using the Supercritical CO₂ Phase Inversion Process, *J. Membr. Sci.*, **273**, 97-105, 2006.
14. Soares da Silva M., Viveiros R., Coelho M.B., Aguiar-Ricardo A., and Casimiro T., Supercritical CO₂-Assisted Preparation of a PMMA Composite Membrane for Bisphenol A Recognition in Aqueous Environment, *J. Chem. Eng. Sci.*, **68**, 94-100, 2012.
15. Xu Q., Pang M., Peng Q., Jiang Y., Li J., Wang H., and Zhu M., Effect of Different Experimental Conditions on Biodegradable Polylactide Membranes Prepared with Supercritical CO₂ as Nonsolvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 831-837, 2005.
16. Huang S., Guozhong W., and Shimou C., Preparation of Microporous Poly(vinylidene fluoride) Membranes via Phase Inversion in Supercritical CO₂, *J. Membr. Sci.*, **293**, 100-110, 2007.
17. Cao J.H., Zhu B.K., Ji G.L., and Xu Y.Y., Preparation and Characterization of PVDF-HFP Microporous Flat Membranes by Supercritical CO₂ Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **266**, 102-109, 2005.
18. Matsuyama H., Yamamoto A., Yano H., Makia T., Teramoto M., Mishima K., and Matsuyama K., Formation of Porous Flat Membrane by Phase Separation with Supercritical CO₂, *J. Membr. Sci.*, **194**, 157-163, 2001.
19. Zhiyi L., Huihua T., Xuewu L., Yuanjing X., and Jingzhi J., Preparation and Characterization of Microporous Poly(vinyl butyral) Membranes by Supercritical CO₂-Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **312**, 115-124, 2008.
20. Shi W., He G., Zhao W., Zhang L., Du L., Wang Y., and Qin State X., Effects of Solvent and Nonsolvent Diffusion Velocities on the Morphology of Cellular Polyetherimide Membranes Prepared Using Supercritical CO₂ Phase Inversion, *J. Supercritical Fluid.*, **83**, 6-14, 2013.
21. Xinli Z., Xiaoling H., Ping G., and Guozheng L., Preparation and Pore Structure of Porous Membrane by Supercritical Fluid, *J. Supercritical Fluid.*, **49**, 111-116, 2009.
22. Shi W., He G., Liu H., Ju J., Wang T., Li X., and NieState F., Fabrication of Polyetherimide Microporous Membrane Using Supercritical CO₂ Technology and Its Application for Affinity Membrane Matrix, *J. Supercritical Fluid.*, **85**, 151-158, 2014.
23. Lee H.K., Kim J.Y., Kim Y.D., Shin J.Y., and Kim S.C., Liquid-Liquid Phase Separation in a Ternary System of Segmented Polyetherurethane/Dimethylformamide/Water: Effect of Hard Segment Content, *Polymer*, **42**, 3893-3900, 2001.
24. Davies O.R., Lewis A.L., Whitaker M.J., Tai H., Shakesheff K.M., and Howdle S.M., Applications of Supercritical CO₂ in the Fabrication of Polymer Systems for Drug Delivery and Tissue Engineering, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **60**, 373-387, 2008.
25. Petrovic S.Z. and Ferguson J., Polyurethane Elastomers, *J. Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695-836, 1991.