

〈研究論文(學術)〉

기능성 마이크로스피어의 개발 (I)  
- 열유도 상분리에 의한 Poly(ethylene-co-vinyl acetate)  
마이크로스피어의 제조와 특성 -

이신희\*·김효정<sup>1</sup>·박수민

부산대학교 섬유공학과

\*경북대학교 의류학과

(2003. 7. 8. 접수/2003. 7. 29. 채택)

**Development of functional microsphere (I)**  
**- Formation and characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate)**  
**microspheres via thermally induced phase separation -**

**Shin Hee Lee<sup>\*</sup>, Hyo Jeong Kim, and <sup>1</sup>Soo Min Park**

*Dept. of Textile Engineering, Pusan National University*

*<sup>1</sup>Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University*

(Received July 8, 2003/Accepted July 29, 2003)

**Abstract** — Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) microspheres were prepared by a thermally induced phase separation. The microsphere formation occurred by the nucleation and growth mechanism in the metastable region. The diluent used was toluene. The microsphere formation and growth was followed by the cloud point of the optical microscope measurement. The microsphere size distribution, which was obtained by SEM observation and particle size analyzer, became broader when the polymer concentration was higher, the content of vinyl acetate in EVA copolymer was higher, and the cooling rate of EVA copolymer solution was lower.

**Keywords** : poly(ethylene-co-vinyl acetate), microsphere, thermally induced phase separation, polymer particle, particulate morphology

## 1. 서 론

고분자 마이크로스피어는 크로마토그래피, 흡수·흡착제, 약물 서방 물질, 난연 물질, 살충제 잉크 등에 최근 많은 관심과 투자가 이루어지고 있다<sup>1,2)</sup>. 마이크로스피어의 많은 활용 중 마이크로캡슐은 목적물질을 그 고유의 화학적 성질을 잃지 않고 고분자 및 무기화합물의 특수물질로 싸서 천천히 혹은 어떤 다른 외부의 자극에 의해 그 목적물질을 외부에 서방시키는 것이다. 캡슐 내부에

각각의 물질을 내포할 수 있기 때문에 의학, 약학, 공학, 농학 등의 많은 분야에서 이용되고 있다<sup>3)</sup>. 마이크로스피어를 제조하는 방법은 중합에 의한 방법과 고분자 용액의 물리화학적 처리에 의한 방법으로 크게 분류된다. 중합에 의한 마이크로스피어는 유화계면중합, in situ중합, 수계현탁중합, 비수계현탁중합 등에 의해 제조된다. 이 중합에 의한 제조방법이 고분자 마이크로스피어 제조에 많이 이용되고 있지만 마이크로스피어를 제조하는데 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 뿐만 아니라 마이크로스피어를 제조하는데 단량체, 개시제, 유화제 등 많은 화학물질이 요구되는 단점이 있다<sup>3)</sup>.

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: soominpark@pusan.ac.kr

한편, 빠른 건조, 열유도 상분리(Thermally Induced Phase Separation : TIPS), 그리고 침전제 첨가 등과 같은 고분자용액의 물리화학적 처리도 고분자 마이크로스피어를 제조할 수 있는 중요한 인자들이다. TIPS에 의한 마이크로스피어의 형성 개념도를 Fig. 1에 나타내었다 Fig. 1은 전형적인 고분자와 용매 2성분에 있어 상평형도이다. TIPS 공정에서, 균일하게 용해되어 있는 고분자 용액을 냉각하면 Flory-Huggins 이론이나 상태방정식이 제시하고 있는 binodal에서 고분자 용액은 열역학적으로 불안정하여 용액내부 고분자의 농도 불균일이 발생한다. 이런 현상은 외견상 고분자 용액의 흐림 현상으로 나타나며, 이 현상이 나타나는 온도를 cloud point라 하고, 용액 농도를 변화시키면 cloud point는 농도와 함께 연속적으로 변화하는데 이 변화 cloud point 곡선을 binodal이라 한다. 온도를 cloud point 보다 더욱 낮추면 binodal과 spinodal의 경계인 준안정성(metastable region)에서 액상 액상 상분리, 즉 고분자 용액은 고분자 희박상과 고분자 농후상으로 분리된다<sup>4-6)</sup>.

Fig. 1의 상분리도에서 binodal과 spinodal이 나타나는 점을 임계농도라 하며, 고분자의 농도가 임계농도보다 낮을 경우, 고분자 용액을 냉각하면 고분자용액의 matrix상은 용매, 즉 고분자 희박상이 되고, domain상은 고분자 농후상이 되어 상분리 후에 분산상으로 되어 마이크로스피어가 형성된다. 한편 고분자의 농도가 임계농도보다 높은 경우는 고분자용액의 matrix상은 고분자 농후상이 되고, 고분자 희박상, 즉 용매상이 domain상으로 되어 상분리 후에 휘발성의 domain상이 증발하여 다공성의 막이 형성된다<sup>7-8)</sup>.

TIPS 공정에 의한 막 제조에 관한 연구는 많이 있으나 마이크로스피어를 포함한 입자제조에 관한 연구보고는 많지 않다. H. Matsuyama 등은 고분자 폴리프로필렌과 빈용매(poor solvent, diluent) 시스템에 있어 입자를 제조하였다. 이 연구에서는 dynamic light scattering(DLS) 방법에 의해 입자의 형성과 성장을 고찰하여 성장기구를 논의하였다<sup>8)</sup>. Hou와 Lloyd는 나일론 고분자의 균일한 입자형성에 관하여 연구하였으며, 입자들의 표면 거칠기는 나일론의 종류에 따라 보고하였다<sup>9)</sup>.

이 연구에서는 TIPS공정에 의해 Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) 마이크로스피어를 제조하였으며, cloud point 조사에 의해 액체 액체 상분리 현상에 의한 고분자 농후상과 고분자 희박상의 분

리특성을 조사하였다. 또한 EVA공중합체 조성, 고분자 농도, 냉각속도 등이 마이크로스피어 형성에 미치는 영향을 조사하였으며, 제조된 마이크로스피어의 열적 특성 및 입자형상을 조사하였다.

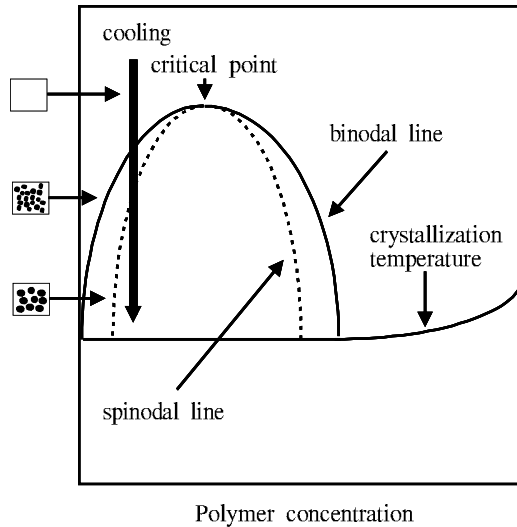


Fig. 1. Microsphere formation via thermally induced phase separation.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 시료 및 시약

EVA는 ethylene과 vinyl acetate(VA)의 랜덤 공중합체이며, 공중합체의 조성 중 VA의 함량은 15, 18 중량%인 공중합체(Aldrich Chemical Company)를 사용하였으며, EVA 공중합체의 희석용 용매로 사용된 toluene, 세정제인 아세톤 및 에탄올은 1급 시약으로 정제 없이 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용된 EVA의 분자구조는 Fig. 2와 같으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 EVA15와 EVA18은 EVA 공중합체 중 공단량체 VA 공중합 비율이 각각 15중량%와 18중량%임을 나타낸다.

Table 1. Physical properties of EVA

	ASTM Test Method	EVA15	EVA18
Density	ASTM D1505	0.938	0.940
Melt index(g/10min)	ASTM D638	1.9	2.0
Softening temperature(°C)	ASTM D1525	64	64
Hardness	ASTM D747	38	38

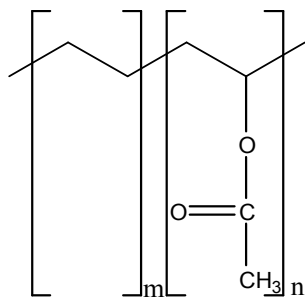
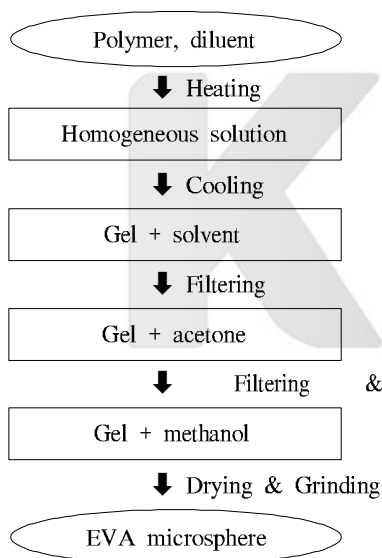


Fig. 2. Chemical structure of EVA.

2.2 마이크로스피어의 제조

VA 함량을 달리한 EVA 공중합체를 빈 용매인 toluene과 중량조성비로 균일하게 브랜드 한 후 각 혼합물을 열유도 상분리를 이용하여 EVA 마이크로스피어를 제조하였다. 형성 특성을 고찰하기 위하여 용액의 농도, 냉각속도를 변화시키면서 마이크로스피어를 제조하였다. 마이크로스피어의 제조 공정도를 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Preparation procedure of EVA microsphere.

2.3 상분리도의 도식화

Cloud point곡선은 다음 방법에 의해 도식화했다<sup>10~11)</sup>. 상분리도의 도식화를 위해서 다음의 방법으로 실험하여 결정하였다. 공중합체 EVA와 임계

농도 보다 낮은 소정량의 용매를 첨가하여 결정화 온도 이상에서 용융하여 얻은 균질의 EVA-용매 혼합물을 잘게 잘라 전자 현미경 cover glass 사이에 채운다. 상분리를 위한 가열 용융에 의해 EVA 고분자 용액이 cover glass 밖으로 흘러나오는 것을 막고 cover glass 내에서 용융액의 유동을 돕기 위하여 가운데가 정사각형으로 열려 있는 두께 100 $\mu$ m의 테프론 필름이 cover glass사이에 들어있다. 균질의 EVA-용매가 채워진 cover glass 시료는 전자현미경이 장착된 hot plate에서 승온하여 150 $^{\circ}$ C에서 3분간 EVA가 균일하게 녹을 때까지 가열한 후 냉각속도 10 $^{\circ}$ C/10min속도로 냉각할 때 cover glass에 나타나는 고분자 용액의 백탁 현상 온도의 출현으로부터 cloud point를 결정하고, 고분자의 농도에 따라 plot하여 상 분리도를 도식화하였다.

2.4 마이크로스피어의 물성분석

2.4.1 입도분석

입도분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Gali Production Ltd. Israel)를 사용하여 마이크로스피어의 평균 입경을 측정하였다.

2.4.2 전자주사현미경 분석

제조된 마이크로스피어의 형태 및 표면 형상의 관찰은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM : Hitachi S-4200, Hitachi Co. Japan)으로 고찰하였다.

2.4.3 열분석

DSC(Differential Scanning Calorimeter, SSC 5200H, Seiko Co. Japan)를 이용하여 제조된 VA 함량에 따른 마이크로스피어의 열적거동을 고찰하였다. 각각의 시료는 승온속도 20 $^{\circ}$ C/min로 상온에서 400 $^{\circ}$ C까지 승온시키면서 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EVA-toluene 혼합물의 cloud point

Fig. 3은 고분자 용액의 농도변화에 따른 cloud point의 변화를 나타낸 것이다. 고분자의 중량 비율이 증가함에 따라 cloud point는 서서히 증가하다가 일정 농도 이상이 되면 다시 감소하기 시작하는 즉 극점이 상분리 영역의 위쪽에 위치하는 UCST(upper critical solution temperature)거동을 나타내고 있다. cloud point가 극대치를 나타내는 고분자 용액의 농도를 임계농도라 하며 이 농도 보

다 낮은 농도에서 matrix상은 고분자 회박상, domain 상은 고분자 농후상이 되어 고분자 마이크로스피어가 형성될 것으로 기대된다<sup>7</sup>. 이 cloud point 곡선은 가열하여 균일한 고분자용액을 냉각하므로 액상의 matrix상과 domain 상으로 분리되는 즉 액체-액체 상분리 현상을 나타내며, 이 곡선 온도보다 더욱 냉각을 하면 액체-액체 상분리된 matrix와 domain 이 준 안정상태를 경유하여 고분자 마이크로스피어의 생성이 기대된다.

UCST의 거동을 나타내는 cloud point의 변화요인은 고분자의 분자량, 고분자 화학구조에 따른 고분자와 용매의 용해도 파라미터 등에 의존한다. Table 1에서 알 수 있듯이 공중합체 중 VA가 함량이 15, 18중량%에서 melt index가 각각 1.9 및 2.0 인 것으로부터 분자량이 비슷하고 고분자이기 때문에 분자크기에 의한 cloud point의 영향은 거의 없을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 cloud point 변화의 요인은 공단량체로 첨가된 중합체의 VA 함량에 따른 용해도 파라미터 변화에 기인한 것으로 판단된다. 용해도 파라미터( $\delta$ )는 다음식으로 계산된다<sup>12</sup>.

$$\delta = \rho \sum \frac{F_i}{M}$$

여기서,  $\rho$ 는 밀도이며,  $M$ 은 분자량을 나타내며 특히 고분자의 경우 반복단위의 분자량을 나타낸다.  $\sum F_i$ 는 몰 친화력 계수의 합이다. 앞의 식으로부터 계산한 poly ethylene, poly vinyl acetate, toluene의 용해도 파라미터 값이 각각 9.5, 8.0, 그리고 10.3이었다. 이 값으로부터 poly ethylene과 toluene의 용해도 차가 poly vinyl acetate와 toluene의 용해도 차보다 작은 것으로부터 용매와 고분자간의 상용성이 있을 것으로 사료되며, 결과적으로 공중합체 중 VA성분이 증가할수록 용매와의 상용성 즉 용해도가 떨어져 보다 높은 온도에서 상분리가 일어날 것으로 예상되고 이러한 예측은 Fig. 3의 결과와 잘 일치하고 있다

### 3.2 EVA 마이크로스피어 열적특성

Fig. 4는 공중합체 농도 30중량%, 냉각속도 10°C/10min로 제조한 EVA 마이크로스피어의 열분석특성을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 EVA공중합체-toluene 계에서 고분자농도 30 중량%의 균일 혼합물의 용점은 약 92°C로 거의 같았으며, 용해열은 EVA15의 경우 80.5mJ/mg, EVA18의 경우 83.3mJ/mg으로 약간 증가하였다. EVA18의

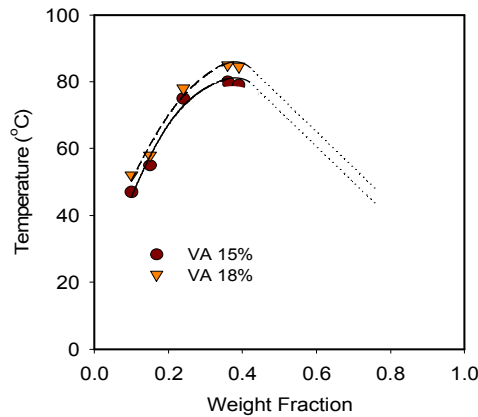


Fig. 3. Cloud point curve of two EVA polymer-diluent systems.

경우가 미미하지만 용해열이 높다는 것은 3.1항의 cloud point 곡선의 상승에 영향을 미칠 것으로 사료되며 toluene과의 상용성이 EVA15보다 작음을 예상할 수 있다. 또한 이 결과로부터 EVA-toluene 계가 균일(homogeneous)하게 용해되기 위해서는 용융온도인 92°C이상의 온도 필요하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이 열분석을 근거로 2.3항에서와 같이 마이크로스피어를 제조하기 위해서 EVA-toluene 계가 충분히 용해될 수 있는 조건인 150°C에서 3분간 가열 유지시켜 균일한 용액으로 한 후 냉각에 의해 상분리 현상을 연구·조사하고 마이크로스피어를 제조하였다. 한편 공중합체의 농도가 Fig. 4의 30%보다 낮은 경우에는

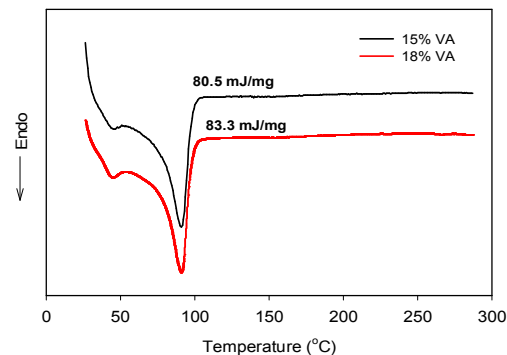
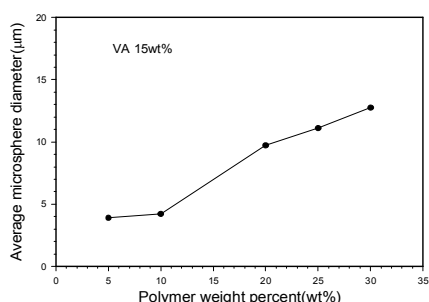


Fig. 4. DSC diagrams of EVA microspheres at cooling rate 10°C/10min. Polymer concentration 30 wt%. (a) EVA15, (b) EVA18.

빈용매로 사용한 toluene의 함량이 증가되고 그 결과 용매 및 가소제 역할을 증가시켜 용해성은 증가되어 용융온도 및 용융열이 낮아질 것으로 사료되어 2.3항의 150℃에서 3분간 가열, 유지에 의해 본 연구의 모든 계에서 균일한 EVA 공중합체 용액이 되었을 것으로 생각된다.

**3.3 EVA 공중합체 농도가 마이크로스피어 평균 직경에 미치는 영향**

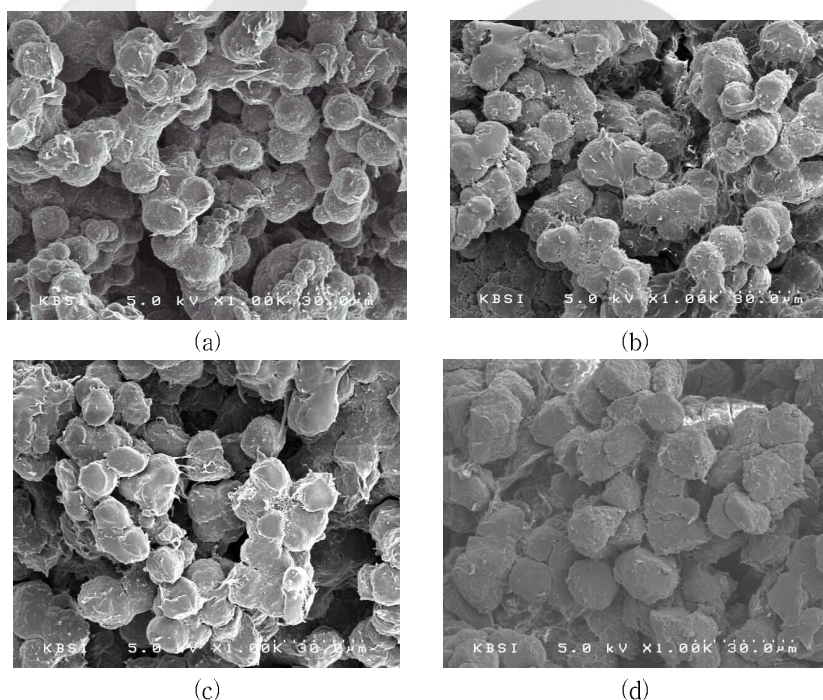
Fig. 5는 중합체 중 VA 함량이 15 중량%의 경우,



**Fig. 5.** Relation between mean diameter and polymer concentration.

EVA15 공중합체-toluene 계에 있어 공중합체 농도와 마이크로스피어의 직경과의 관계를 나타낸 것으로 마이크로스피어의 평균 입경은 고분자의 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 고분자 농도가 증가할수록 용매에 의한 용해력이 떨어져 Fig. 3에서와 같이 cloud point의 온도가 증가하고 있다. 그 결과 상분리에 의한 마이크로스피어의 형성이 빠르고 성장시간이 길 뿐 만 아니라 형성된 입자사이의 평균거리 감소에 의한 충돌빈도 증가에 의해 합일(coalescence) 과정을 거쳐 마이크로스피어의 크기가 증가하였을 것으로 판단된다<sup>8, 13)</sup>. 농도가 더욱 증가하여 임계농도를 넘게되면 입자의 크기는 더욱 증가하여 결국은 고분자 농후상이 matrix 상으로 되어 모든 마이크로스피어가 서로 연결되어 있는 막의 형태로 상분리가 일어 날 것이다<sup>14~15)</sup>.

Fig. 6은 EVA 공중합체-toluene 계에 있어 열유도 상분리에 의해 형성된 마이크로스피어의 SEM 사진이다. Fig. 5의 결과에서와 같이 EVA 고분자의 농도가 증가할수록 형성된 마이크로스피어의 크기가 증가하고 있으며 그 분포가 불 균일해지는 것을 알 수 있다.



**Fig. 6.** SEM photographs of EVA microspheres in EVA15-toluene system with cooling rate 10 ℃/10min. Polymer concentration = (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%

### 3.4 EVA 공중합체의 조성이 마이크로스피어 평균직경에 미치는 영향

Fig. 7은 EVA 공중합체-toluene 계에 있어 마이크로스피어의 평균직경과 EVA 공중합체에 공중합되어 있는 VA 양과의 관계를 나타낸 것으로 마이크로스피어의 평균 직경은 VA 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 공중합체 조성 중 VA 함량이 15 중량%에서 18 중량%로 증가함에 따라 이들 중합체의 용해도 파라미터는 3.1 항의 단독중합체의 용해도 파라미터 poly ethylene 9.5, poly vinyl acetate 8.0를 이용하여 계산하면 EVA15( $9.5 \times 0.85 + 8.0 \times 0.15$ ) 및 EVA18( $9.5 \times 0.82 + 8.0 \times 0.18$ )의 경우 9.3과 9.2로 된다. 한편 toluene의 용해도 파라미터 값은 10.3으

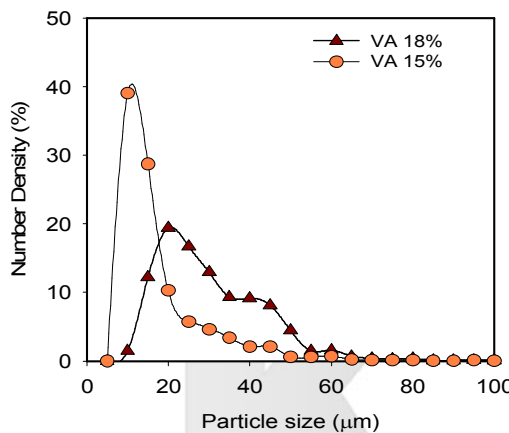
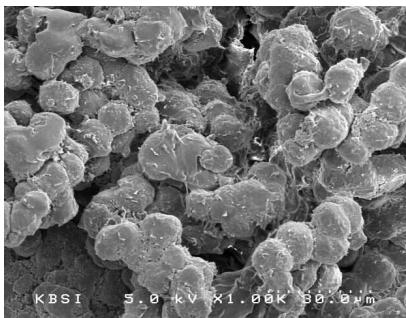
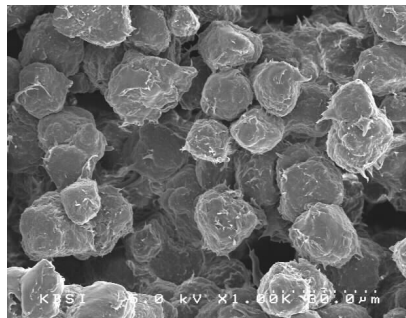


Fig. 7. Number density of EVA microspheres at cooling rate 10 °C/10min. Polymer concentration 10 wt%. (a) EVA15, (b) EVA18



(a)



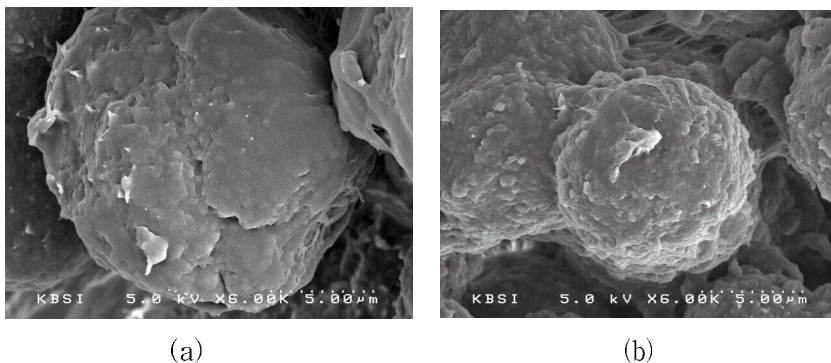
(b)

Fig. 8. SEM photographs of EVA microspheres at cooling rate 10 °C/10min. Polymer concentration 10 wt%. (a) EVA15, (b) EVA18

로 이들 두 공중합체와의 상용성을 비교하면 toluene과 용해도 파라미터 차가 적은 EVA15의 경우가 미미하지만 상용성이 좋다. 두 공중합체와의 용해도 파라미터 차가 적은 것은 공단량체 VA의 함량이 15 중량%에서 18 중량%로 단지 3 중량% 증가에 기인한 것이며 상용성이 좋은 EVA15-toluene계가 binodal 곡선인 cloud point 곡선이 낮은 온도에서 형성되어 상분리가 어려웠을 것으로 생각된다. 그 결과 마이크로스피어의 생성 온도 및 생성 속도가 낮고 합일 과정에 의해 일어나는 성장 속도 저하에 의해 상분리 생성된 마이크로스피어의 크기가 EVA18보다 작은 것으로 판단된다. 이런 결과는 최종 상분리에 의해 형성된 고체상태의 EVA 마이크로스피어의 SEM 사진 결과(Fig. 8)에 의해 확인되어진다. SEM 사진에서 알 수 있듯이, EVA15의 경우 마이크로스피어가 보이지만 EVA18의 경우 마이크로스피어 생성 온도 및 속도가 낮고 합일 과정에 의한 입자의 급격한 성장이 입자들이 응집하여 마치 막과 같은 형상하고 있다.

### 3.5 EVA 용액의 냉각속도가 마이크로스피어 평균 직경에 미치는 영향

냉각속도의 변화에 따라 제조된 마이크로스피어의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 냉각속도가 5 °C/10min에서 10 °C/10min으로 빠를수록 입자의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이 결과는 Kim과 Lloyd가 연구한 i-PP-1,3 propanediol 용액에 대하여 냉각속도가 빠를수록 마이크로스피어의 크기가 작아진다는 결과와 잘 일치하고 있다<sup>6)</sup>.



**Fig. 9.** SEM photographs of EVA microspheres. Polymer concentration 10 wt%. (a) cooling rate 5 °C/min, (b) cooling rate 10 °C/min

#### 4. 결 론

TIPS공정에 의해 EVA 마이크로스피어를 제조하였으며, cloud point 조사, 입자크기 및 이들의 분포 분석, SEM분석 및 열분석 등을 통하여 마이크로스피어의 형성기구 및 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVA공중합체의 공단량체 성분 중 VA 함량이 증가할수록 cloud point 현상이 고온에서 나타났으며, 형성된 마이크로스피어의 크기가 증가하였다.
2. EVA공중합체-toluene계에서 cloud point는 임계농도를 경계로 중합체 농도증가와 함께 증가하다 감소하는 UCST거동을 나타내었다.
3. EVA공중합체-toluene계에서 고분자농도 30중량%의 균일 혼합물의 융점은 약 92°C로 거의 같았으며, 용해열은 EVA15의 경우 80.5mJ/mg, EVA18의 경우 83.3mJ/mg으로 약간 증가하였다.
4. EVA공중합체의 농도증가가 증가할수록, EVA공단량체 성분 중 VA 성분이 증가할수록, 냉각속도가 감소할수록 형성된 마이크로스피어의 입자크기가 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-01441-0)지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. K. Hong and S. Park, Preparation and properties

of microcapsules based belamine resin / fragrant oil, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 128-131(1999).

2. S. H. Moon, S. H. Lee, and S. M. Park, *The Autumn Annual Meeting of the Korea Society of Dyers and Finishers*, pp.479~480(2002).
3. S. M. Park, *The Autumn Annual Meeting of the Korea Society of Dyers and Finishers*, pp. 675 ~ 679(2002).
4. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, *Specific interaction and the miscibility of polymer blends*, Technomic publications, pp.1 ~ 89(1991).
5. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, pp.19~116(1979).
6. G. R. Strobl, T. T. Bledler, R. P. Kambour, and A. R. Shultz, Thermally reversible phase separation in polystyrene/poly(styrene-co-4-bromostyrene)blends, *Macromolecules*, **19**, 2683 ~ 2690(1986).
7. 片山建一外 15名, 最新の紡絲技術, 日本纖維學會編, 高分子刊行會, pp.71 ~75(1992).
8. H. Matsuyama, M. Teramoto, M. Kuwana, and Y. Kitamura, Formation of Polypropylene particles via thermally induced phase separation, *Polymer*, **41**, 8673~8679(2000).
9. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A new technique for preparing monodisperse polymer particle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1783~1788(1992).
10. H. Matsuyama, S. Kudari, H. Kiyofuji, and Y.

- Kitamura, Kinetics studies of thermally induced phase separation in polymer-diluent system, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1028-1036(2000).
11. H. Matsuyama, T. Iwatani, Y. Kitamura, and M. Teramoto, Formation of porous poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2449~2455(2000).
  12. S. Krause, "Polymer Blends", Academic Press, pp.45~48(1978).
  13. J. T. Davies and E. K. Radical, "Interfacial phenomena", Academic Press, chap. 8(1963).
  14. H. Matsuyama, K. Kobayashi, T. Maki, M. Teramoto, and H. Tsuruta, Effect of the ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on the formation of microporous membrane via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2583~2589(2001).
  15. H. Matsuyama, T. Iwatani, Y. Kitamura, M. Teramoto, and N. Sugoh, Solute rejection by poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane prepared by thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2456~2463(2001).
  16. S. S. Kim and D. R. Lloyd, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes, *J. Membrane. Sci.*, **64**, 13~29(1991).

K C I