

주사전자현미경상에서의 고분자 미세구조 관찰

박 제 명
삼성종합화학연구소

A New Sample Preparation Technique for SEM Observation of Polyolefin Microstructure

Je-Myung Park
Central Research Institute of Chemical Technology, Samsung General Chemicals,
Taejeon 305-380, Korea
(Received June 15, 1999)

ABSTRACT

In general, transmission electron microscopy (TEM) is usually used in the investigation of polymer microstructure. Microtoming, solution casting, staining and carbon replica method are frequently introduced to the study of the polymer morphology with TEM, however the sample preparation procedure of those techniques is very difficult, and it takes a long time.

The purpose of this study is to develop a new sample preparation technique which is suitable for the investigation of the various shapes and species of polyolefin microstructure by scanning electron microscopy (SEM). By modifying the conventional chemical etching method, we developed a new chemical etching technique and sample preparation procedure that are suitable for SEM study of polymer microstructure.

In this study the permanganate etching method is introduced and the optimum etching condition are determined by simply adjusting the etchant formulation, concentration and etching time. This technique has shown good reproducibility and its morphological results agree well with other works on various types of microstructures such as spherulite characterization of isotactic polypropylene (α/β), polyethylene and polypropylene copolymer characterization, and the study of lamellar growth pattern of unsheared or oriented materials. This technique has also been applied to the industrial fields for characterization of the polyolefin film, automobile products and the others.

Key words : Etching, SEM, Permanganate, Polyolefin, Spherulite, Lamellar, Morphology, Microstructure

서 론

고분자 미세구조 관찰에는 투과전자현미경 (transmis-

sion electron microscopy; TEM)이 널리 사용되고 있다. TEM을 이용한 고분자 미세구조관찰에 이용되는 시편의 준비는 microtome, solution casting, 염색법과 탄소 replica법을 이용하고 있으나 일반적으로 TEM

* Correspondence should be addressed to Dr. Je-myung Park, Central Research Institute of Chemical Technology, Samsung General Chemicals, Taejeon 305-380, Korea, E-mail: jmykpark@samsung.co.kr
Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

용 시편준비방법은 오랜시간이 소요되고, 방법과 과정의 어려움으로 고속률이 요구되며, 관찰 시 많은 시행착오를 거친다. 이해 비하여 주사전자현미경을 이용한 방법은 시편준비법과 측정이 용이한 장점이 있으나 TEM에 비하여 분해능이 낮은 단점이 있다. 본 연구는 TEM 수준의 화상을 얻을 수 있는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용한 고분자 미세구조 관찰에 필요한 새로운 시편준비방법에 관한 것이다.

주사전자현미경(SEM)을 이용한 고분자의 모폴로지 관찰(Palmer & Cobbold, 1964; Hock, 1965, 1966; Armond & Atkinson, 1969; Bucknall & Drikwater, 1974; Olley et al., 1979; Olley & Bassett, 1982; Naylor & Phillips, 1983; Sawyer & Grubb, 1987; Lustiger et al., 1989; KEMGA, 1995)에는 선택적용해(selective dissolution)법, 화학적 에칭법, 플라즈마, 이온빔에칭법, microtoming 방법 등이 사용되고 있다. 폴리에틸렌(PE) 측정에 많이 사용되고 있는 용해법은 xylene에 의한 용매추출 후 표면을 측정하는 방법으로 간편성은 있으나 부풀음(swelling), 재결정 등 시료에 인공적인 흠집을 줄 확률이 높은 단점이 있다. 또한 이온빔, 플라즈마 에칭, microtoming 방법은 장비의 존격이며 시료준비에 오랜 시간과 고도의 숙련을 요구함으로써 실제 시료처리에 적용하기에는 어려움이 많다. 따라서 쉽고, 고분자의 모폴로지를 가장 잘 관찰할 수 있는 방법이 요청되며, 그러한 방법 중 하나가 화학적 에칭법이다.

Polyolefin과 같은 반결정성 고분자(semicrystalline polymer)에서의 에칭은 산화제(oxidizing acid)로 비결정 영역을 선택적으로 제거하여, 결정성 영역의 관찰을 용이하게 하는 것이다(Palmer & Cobbold, 1964; Hock, 1965, 1966; Armond & Atkinson, 1969; Sawyer & Grubb, 1987). Palmer와 Cobbold(1964)에 의하여 본격적으로 연구된 고분자의 화학적 에칭법은 Olley et al. (1979), Olley & Bassett (1982, 1989)의 연구로 이어진다. D.C. Bassett은 PE, isotactic PP의 라멜라층을 약산성의 과망간산을 이용하여 관찰함으로써 과망간산이 poly-olefin의 비결정 층만을 선택적으로 제거하는 것을 실험적으로 증명하여 고분자연구에 널리 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 대부분 에칭과 carbon

replica법을 함께 결합한 것이며, TEM을 이용한 관찰 방법이 주를 이룬다.

본 연구는 주사전자현미경을 이용한 고분자 미세구조 연구에 적합한 화학적 에칭기술을 확립하는 것에 목적이 있다. 이는 기존에 제안된 화학적 에칭방법이 대부분 에칭 후 탄소 replica법 등 복잡한 전처리 과정을 거치는 투과전자현미경관찰을 위한 방법으로 주사전자현미경 관찰에 적용하기에는 어려움이 있으며, 주사전자현미경을 이용한 고분자미세구조 관찰에 관한 연구는 미미한 실정이기 때문이다. 이를 위하여 기 제안된 과망간산칼륨/인산($\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$), 과망간산칼륨/인산/황산($\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$)을 이용한 화학적 에칭방법(Park & Eom, 1997b, 1998)을 고분자 미세구조 관찰에 응용하여, 새로운 주사전자현미경용 시편준비법의 재연성과 타당성을 검증하는 것이 본 연구의 또 다른 목적 중 하나이다. 본 연구에서는 주사전자현미경용 시편준비법의 내용과 절차 그리고 이를 이용한 고분자 미세구조 관찰에 관한 연구내용과 결과를 정리할 것이다.

재료 및 방법

본 연구에서는 과망간산에칭법을 적용하여 주사전자현미경상에서의 polyolefin의 미세구조 관찰을 수행하였다. 이를 위하여 과망간산 에칭법인 7 wt% 과망간산칼륨/인산($\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$), 3 wt% 과망간산칼륨/인산/황산($\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) 조성(Park & Eom, 1997b, 1998)을 이용하여 각종방법으로 제조된 polyolefin의 미세구조를 관찰, 해석하였다. 실험은 Etchant의 위험요소를 제거하여 안전하고 간단한 실험조건을 확립하기 위해서 상온의 온도조건을 택하였다.

1. 시 료

시료는 삼성종합화학(주)의 폴리에틸렌인 F120A, 4220F와 homo PP인 HJ400(MI=8.0, P=0.91)을, 실험은 Hot press로(20°C melting 후 quenching) 제조한 sheet를 사용하였으며, 등온결정화 실험에는 Metler사의 Hot Stage sampler를 이용하여 시편을 제조한 후 에칭하여 모폴로지를 관찰하였다. 또한 blend시료의 관찰에는 삼성종합화학(주)의 PP block copolymer인

BJ500과 폴리에틸렌 J441A (MFR=4.0), 금호석유화학(주)의 EPM EP070P (MFR=0.6, PP content 27%) 등을 이용하여 제조한 sheet를 사용하였다. 이외에도 PE film 등 당 소 가공기기 및 가공업체에서 제조한 상업화 된 가공제품을 이용한 관찰을 병행하였다.

2. Etchant 및 기기

Etchant는 KMnO_4 (s), 85% H_3PO_4 , 95% H_2SO_4 용액을, 시편준비에는 Metler의 Hot stage를 사용하였으며, 모폴로지 관찰은 Jeol사의 주사전자현미경 JSM-5800 LV를 사용하였다. 모폴로지 관찰시 측정배율은 구정과 라멜라성장 pattern 등 관찰조건과, 영역에 따라 300~30,000배의 범위에서 수행하였으며, 각각의 배율은 도판에 수록하였다.

3. 시편준비

Hot press 등에서 제조한 sheet 등은 폴리에틸렌의 경우에는 7 wt% 과망간산/인산 조성으로 30~60분간 에칭하였으며, PP block copolymer와 blend의 경우에는 시료에 따라 5~10분간 에칭 하였다. 또한 폴리프로필렌의 구정관찰은 3 wt% 과망간산/인산/황산의 조성으로 7시간 에칭하는 조건을 적용하였다. 에칭한 후 시료의 처리는 증류수로 1차 세척하고 과산화수소수에 1~2분간 담근 후 아세톤에 넣고 초음파세척기에서 30분간 sonication하는 - 증류수 → 과산화수소수 → 아세톤(초음파세척) - 순으로 수행하였다(Olley & Bassett, 1989; Park & Eom, 1997b, 1998).

시료 전처리 후 시료는 gold를 이용한 sputter coating 후 Jeol사의 주사전자현미경인 JSM-5800 LV를 이용하여 측정하였다. 관찰된 고분자미세구조의 모폴로지는 경험적인 내용과 문헌적 근거에 입각하여 해석하였다.

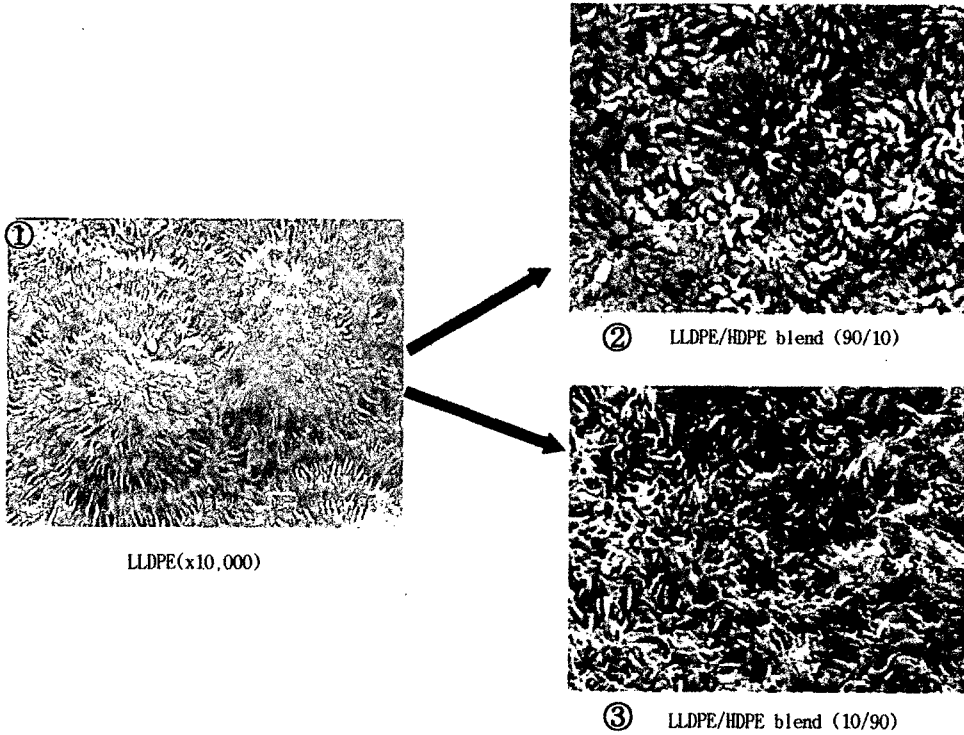
결과 및 고찰

과망간산/인산, 과망간산/인산/황산에칭법을 이용하여 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 blend의 모폴로지를 관찰하였다. 관찰된 고분자미세구조는 기존 문헌상의 결과와 일치하며, 주사전자현미경으로 관찰된 모폴로지는 TEM의 replica법으로 관찰된 고분자 미세구조

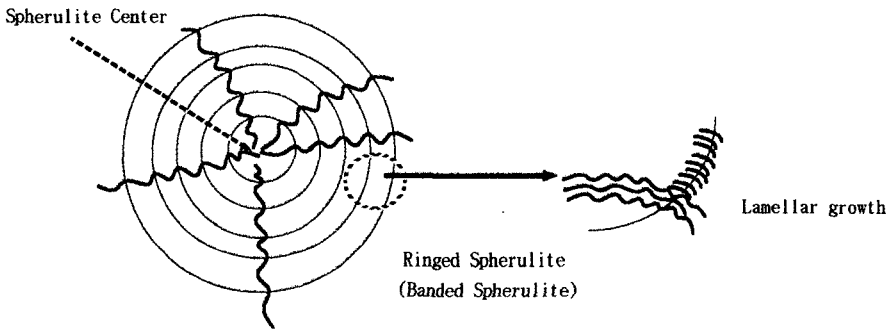
수준의 영상을 얻을 수 있다.

1. 폴리에틸렌의 미세구조

폴리에틸렌의 미세구조는 과망간산(7 wt%)/인산의 조성으로 30~60분간 에칭한 후 관찰하였다. Figs. 1-3은 화학적 에칭법을 적용하여 관찰한 폴리에틸렌의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 적용한 화학적 에칭법으로 처리한 시료의 모폴로지는 TEM용 replica 수준의 영상을 주고 있다. Fig. 1 ①은 Hot press로 제조한 폴리에틸렌 sheet의 모폴로지로 선형저밀도 폴리에틸렌(Linear low density polyethylene; LLDPE)의 banded spherulite를 잘 재연하고 있으며, ②, ③은 LLDPE와 고밀도폴리에틸렌(HDPE)의 blend 비율에 따른 모폴로지를 나타낸 것이다. Melt crystallization PE-구정은 crystallographic b-axis로 radiating된 특성을 가지며, Shear stress가 없을 경우 적절한 길이(moderate length)을 유지하면서 서서히 Ridged crystal로 성장한다. 그림에서 양파껍질모양의 ringed spherulite 구조는 Pyramid habit의 존재를 나타내는 것으로 fold surface가 규칙적이고 uniform하다는 것을 보여 주고있다. 또한 라멜라의 균일한 thick concentric shell 구조는 각 cell의 thickness가 각각의 ring사이의 동일한 radial spacing을 이루어 나타나는 것을 나타내는 것이다. Banded spherulite의 구조는 폴리에틸렌의 주쇄에 결합과 결합가가 많을 수록 잘 형성된다. 이러한 경향은 blend 모폴로지에서도 살펴볼 수 있다. 고분자 주쇄에 사슬이 거의 없는 HDPE와 결합가가 상대적으로 넓게 분포된 LLDPE blend에서 LLDPE/HDPE=9/1의 blend(②)는 banded spherulite의 형태를 유지하고 있으나 HDPE의 비가 상대적으로 높은 1/9 blend(③)의 경우에는 banded spherulite의 형태를 찾아 볼 수 없다. Fig. 2는 폴리에틸렌 연신필름의 모폴로지이다. 그림에서 볼 수 있듯이 라멜라의 epitaxy한 모폴로지는 필름 가공시 연신으로 유발되는 배향효과로 사료된다. 이는 측정된 모폴로지가 단순한 형태학적 특성 뿐만 아니라 물질의 조성 및 가공시 shear history에 관한 정보를 가지고 있음을 나타내는 것이다. 그림에서 라멜라 folding에 의한 folded 구조를 볼 수 있다. Fig. 3은 폴리에틸렌계 필름의 shish-kebab 모폴로지를 나타내는 것이다.



(a) Observed Morphology of Polyethylene and it's blend.



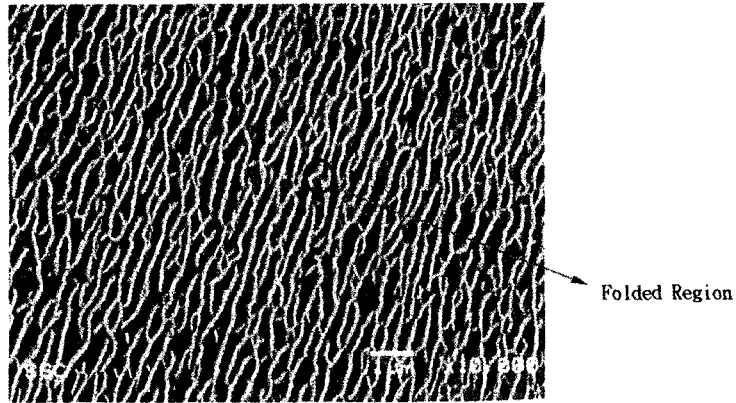
(b) Schematic Diagram of Banded Spherulite of Polyethylene.

Fig. 1. Banded spherulite of Polyethylene, $\times 10,000$.

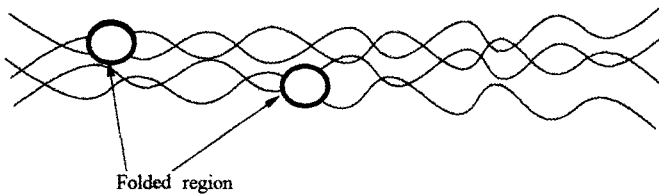
shish-kebab 모폴로지는 연신후 라멜라의 overcrystallization에 의해 발현 (Extension \rightarrow overgrowth)되는 것으로 연신에 의한 배향(oriented morphology-cpitaxy) 후 결정화과정, PE의 단방향 연신 등에서 주로 관찰된다.

2. 폴리프로필렌의 미세구조

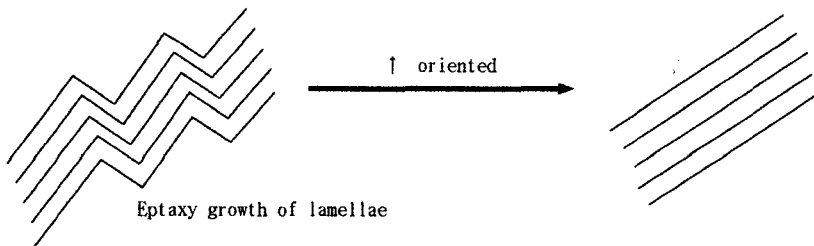
Isotatic 폴리프로필렌 (IPP)은 3 wt% 과망간산/인산/황산의 etchant 조성으로 7시간 에칭한 후 구정의 성장과 특성 등 미세구조 관찰을 수행하였다. Fig. 4는



(a) Observed Morphology of Polyethylene Film(after etching).



Intersections of Epitaxially grown folded chain lamellae (PE)

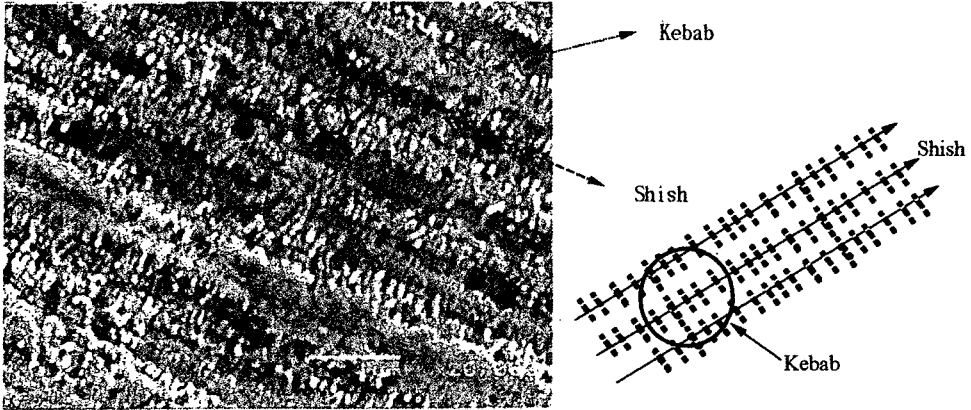


(b) Schematic Diagram of Epitaxy Growth of Lamellar and Folded Structure.

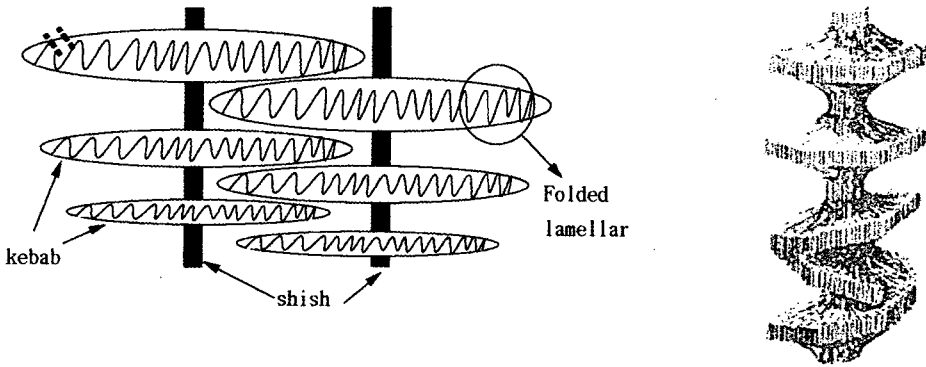
Fig. 2. Folded Lamellar Structure of Polyethylene Film, $\times 10,000$.

iPP 구정의 모폴로지를 결정화 온도 및 시간에 따라 나타낸 것으로 전형적인 iPP 구정의 성장과 라멜라 등 미세구조를 보여준다. 그림에서 ①은 160°C에서 15시간 결정화한 것으로 나무가지(dendrite) 형태의 iPP 구정의 성장에서 parent lamellar와 daughter lamellar 등 전형적인 결정성고분자의 성장 pattern을 볼 수 있다. Fig. 4의 ②, ③, ④는 140°C에서 30분, 60

분 120분간 결정화한 시료를 나타낸 것으로 ①과 연결하여 보면 iPP 구정의 성장을 in situ한 것처럼 볼 수 있다. ①에서 구정의 성장은 구정중심에서 radial 방향으로 parent lamellar와 daughter lamellar가 일정한 branching 각(5~40°)를 유지하면서 라멜라가 성장하는 dendrite 모폴로지를 나타내고 있으며, 140°C 30분(②)에서는 구정의 모양을 갖추고, 이후 60분



(a) Shish-Kebab of Polyethylene Film(after etching).



(b) Schematic Diagram of Shish Kebab morphology.

Fig. 3. Shish Kebab Morphology of Polyethylene Film, $\times 20,000$.

(3)간 결정화된 시료에서 인접한 구정과의 충돌을 볼 수 있다. 이러한 과정에서 iPP의 polygonal 모폴로지는 인접한 구정과의 충돌에 의한 것임을 추론할 수 있으며, 과망간산 에칭법은 구정성장과정을 주사전자 현미경에서 잘 재연할 수 있게 한다.

Keith와 Padden (1959), Norton과 Keller (1985)는 다양한 iPP 구정의 모폴로지를 관찰을 통하여, iPP 구정을 type I, type II의 α -구정과 type III, type IV의 β -구정으로 분류하였다. 이들 구정은 대부분의 경우 공존하며 일반적인 결정화 조건에서는 α -구정이 주를 이룬다. Aboulfaraj et al. (1983)은 bulk한 시료의 SEM을 이용한 모폴로지 관찰에서 α -구정에 비하여

β -구정이 보다 밝게 나타남을 설명하였다. Fig. 5의 (b)는 주사전자 현미경상에서의 α/β 구정의 모폴로지를 모사한 것으로 그림에서 볼 수 있듯이 α -구정은 평행한 라멜라의 성장으로 SEM 관찰시 2차전자의 방향이 균일하여 어두운 상을 나타내며, β -구정은 불규칙하고, 비틀린 모폴로지로서 2차전자의 난반사를 유발하여 상형성시 밝은 상을 주게 된다. IPP의 결정구조는 iPP 고유의 특성과 결정화과정에 따라 다양한 형태의 결정구조를 갖는다. 일반적으로 iPP의 결정구조는 monoclinic의 α -form, hexagonal 형태의 β -form, triclinic의 γ -form 구조가 일반적으로 받아들여지고 있다(Natta et al., 1956; Padden & Keith, 1959;

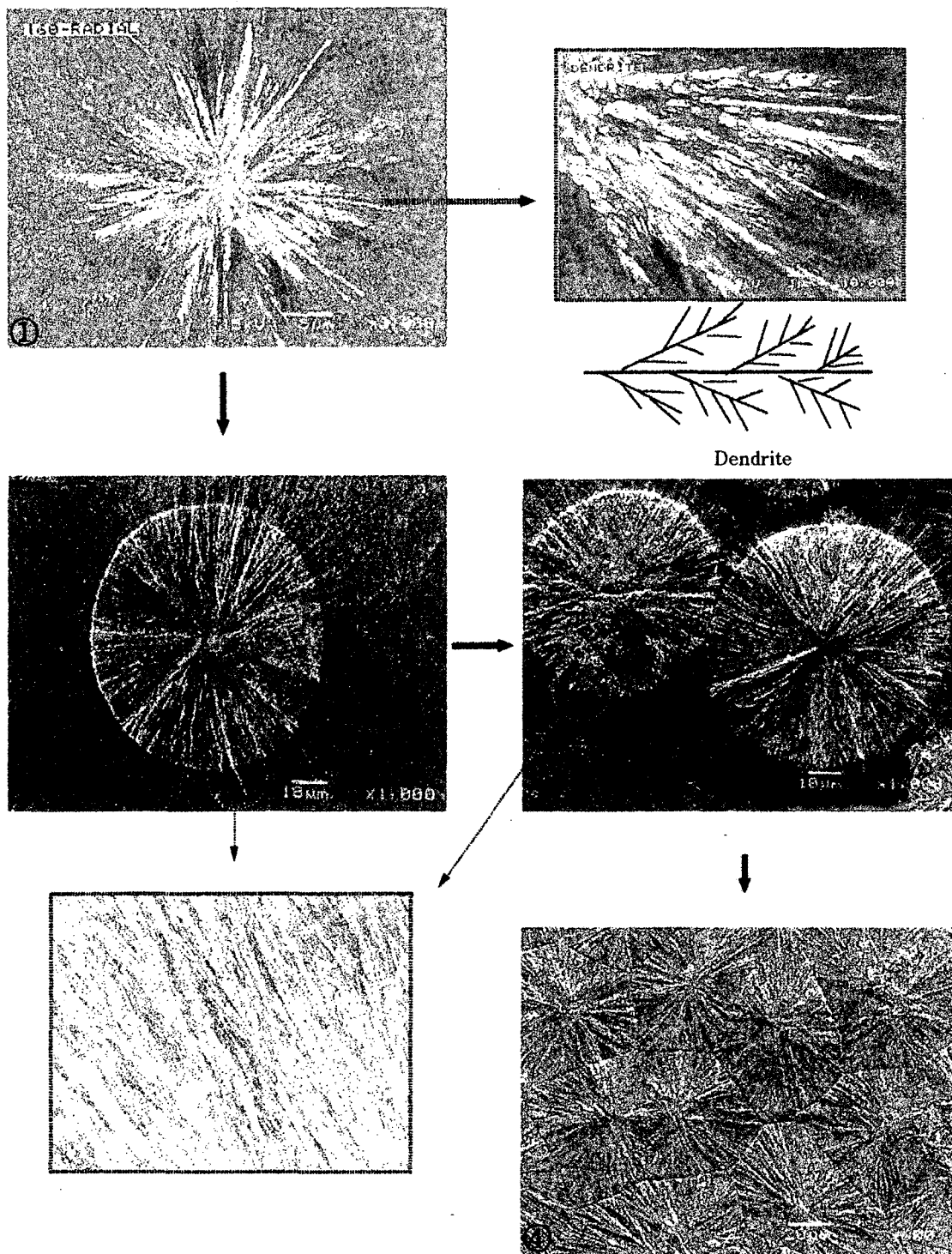
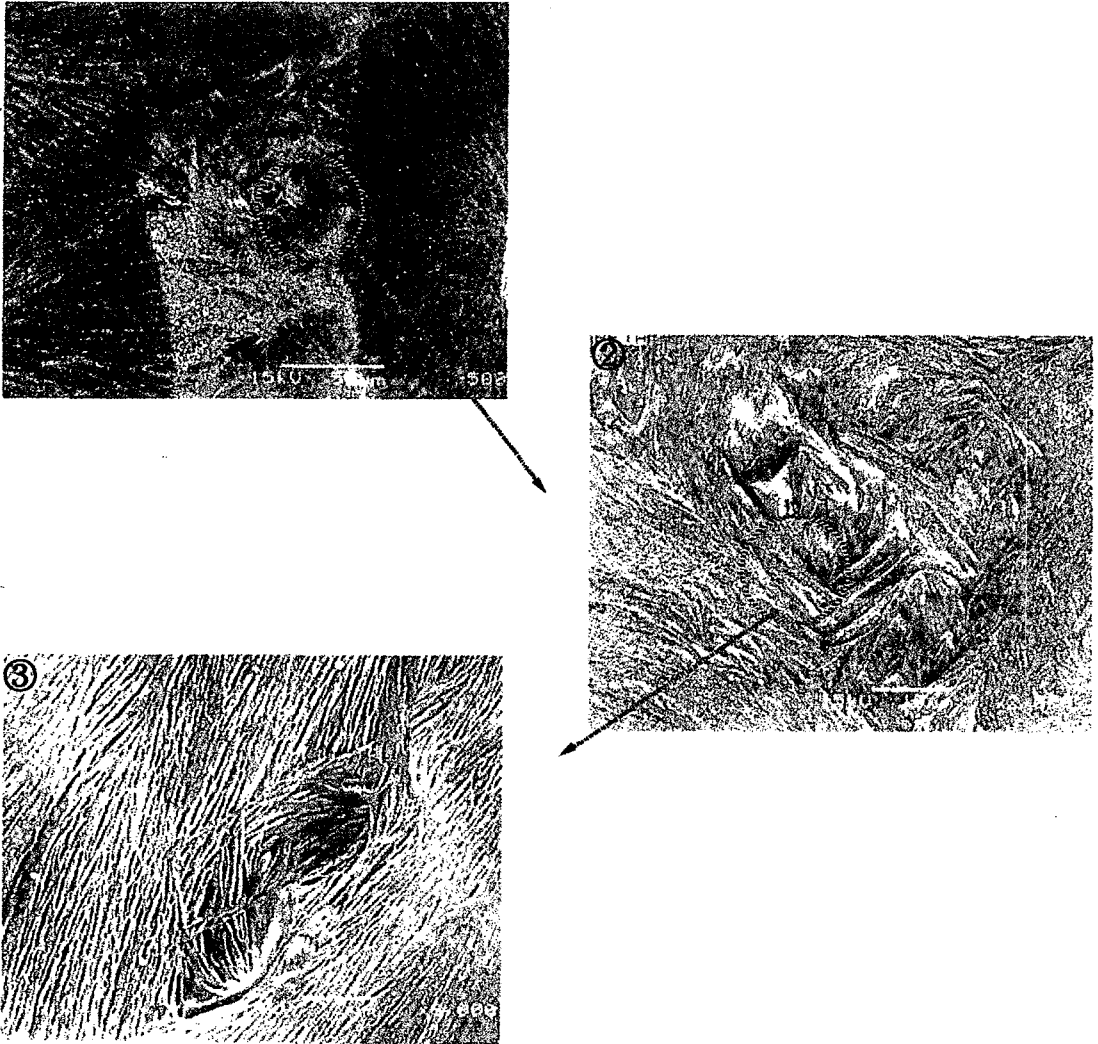
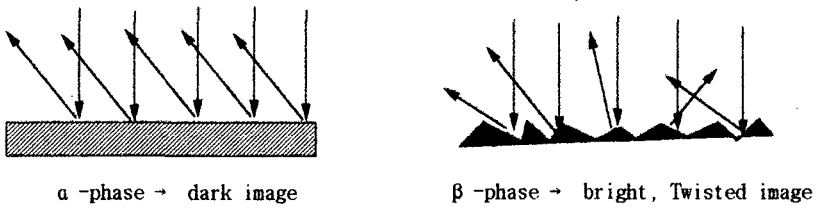


Fig. 4. Spherulite growth of iPP, $\times 1,000$, $\times 3,000$, $\times 10,000$.

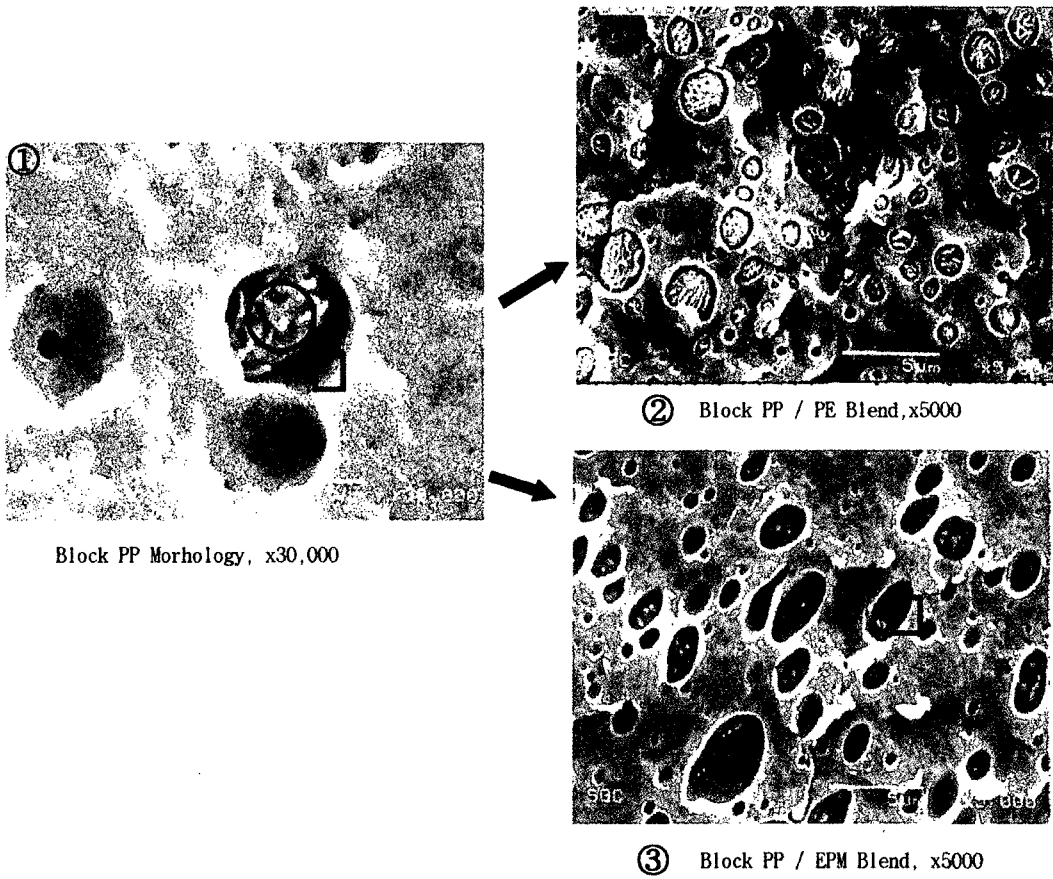


(a) Characteristic morphology of iPP β -spherulite.

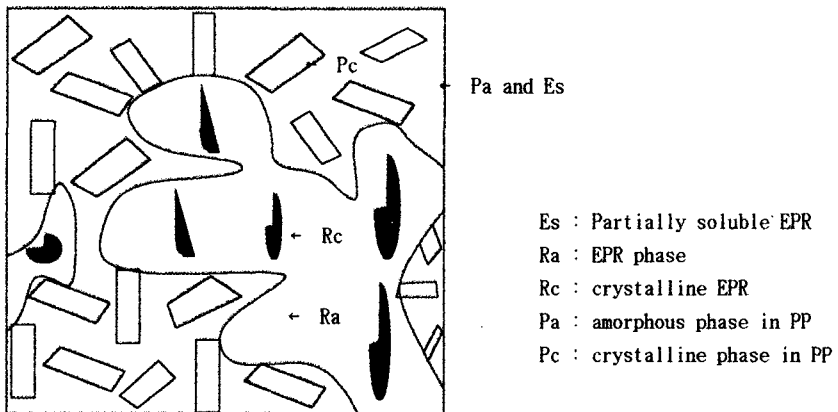


(b) IPP α / β spherulite characterization by contrast on SEM.

Fig. 5. IPP β spherulite and it's characterization on SEM, $\times 500$, $\times 2,000$, $\times 9,000$.



(a) Observed Morphology of PP Block Copolymer and it's Post Reactor Blend.



(b) PP Block Copolymer Morphology Model.

Fig. 6. Characterization of Block PP morphology and it's Post Reactor Blend, $\times 5,000$, $\times 30,000$.

Addink & Beintema, 1961; Turner-Jones et al., 1964; Park & Eom, 1997a). 이중 γ -form의 형성과 검출은 매우 어렵고 아주 특별한 경우로 제한되어 있으며, 상업적으로 널리 이용되고 있는 iPP의 결정구조는 대부분 α -form이나 β -form으로 존재한다. IPP β -결정은 온도조절방법과 β -핵제를 이용하여 제조할 수 있으며, 최근 리튬 2차 전지의 separator 등으로 용도 전개가 활발히 이루어지고 있으며, 뛰어난 수분흡수력과 porosity로 새로운 용도의 개발이 진행되고 있다. Fig. 5는 β -핵제를 이용하여 135°C에서 제조한 iPP의 모폴로지로서 그림 5의 ①에서 공존하는 α -구정 보다 밝은 구정의 영역을 볼 수 있다. ②, ③은 β -구정을 확대한 것으로 라멜라 성장 pattern에서 밝은 (rigid, banded) 영역에서 banded spherulite의 전형적인 β -구정 특성을 볼 수 있다.

Fig. 4, Fig. 5에서 볼 수 있듯이 본 연구를 통하여 확립된 화학적 에칭조건이 주사전자현미경상에서 iPP 미세구조를 잘 재연하고 있다.

3. PP block Copolymer의 미세구조

상업화 된 PP/rubber blend 인 impact polypropylene copolymer (이하 block PP)는 폴리프로필렌 (PP)과 ethylene/propylene rubber (EPR)의 이성분계로 PP matrix에 EPR의 discrete particle이 분산된 형태를 갖는다. Block PP는 높은 충격강도와 낮은 brittleness 온도로 내열성, 내충격성이 요구되는 전자부품, 가전제품, 자동차용 범퍼 등의 부품으로 사용되고 있다. Fig. 6은 block PP(①)와 HDPE(②), EPM(③)등을 첨가한 block PP post reactor blend의 에칭결과로 7wt% 과망간산/인산으로 시료에 맞게 5~10분간 에칭한 것이다. Fig. 6의 ①에서 block PP 분산상 내의 실타래와 같은 모폴로지는 결정성 EPR이라 불리우는 영역이 PE, 인접한 구형의 hole은 파단면 반대쪽으로 전이한 분산상의 자리이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에칭한 시료에서는 액체질소 파단시 나타나는 가리움 효과가 제거되어 전체적인 분산상(EPR domain)의 분포를 용이하게 관찰할 수 있게 한다. 에칭에 의한 분산상의 characterization은 전자회절 등을 이용하지 않고도 에칭 후 나타나는 특성 모폴로지로서 간단히 분산상의 종류 및 분포를 확인할 수 있는 장점을 지니고 있다.

또한 화학적 에칭법은 block PP post reactor blend의 특성 모폴로지를 쉽게 관찰할 수 있게 한다. Fig. 6의 ②, ③에서 투입된 EPM, HDPE가 PP matrix에 분포할 뿐만 아니라 각각 비결정성 EPR, 결정성 EPR(PE domain)과 상호작용하여 분산상의 크기를 증진시키고 있음을 볼 수 있으며, 이는 에칭 후 나타나는 모폴로지 특성에서 알 수 있다.

결 론

이상의 결과에서 본 연구에 적용한 화학적 에칭법을 이용한 시편준비방법은 주사전자현미경상에서 polyolefin의 모폴로지 특성연구에 유용한 결과를 제공할 수 있음을 알 수 있었으며, SEM에서 관찰된 모폴로지를 이용하여 iPP 구정의 characterization, blend characterization 등 고분자 모폴로지 분석에 관한 기술을 확립할 수 있었다.

본 연구를 통하여 과망간산에칭방법이 주사전자현미경을 이용한 polyolefin 미세구조 관찰에 유용한 방법임을 알 수 있었으며, 에칭은 시료의 종류와 관찰 대상에 맞게 과망간산/인산, 과망간산/인산/황산 등의 조성과 etchant의 함량비, 에칭시간의 단순한 조절로 가능하다. 본 연구의 에칭법을 이용하여 관찰한 고분자의 미세구조는 iPP 구정의 characterization, 라멜라 특성연구 등 기존 연구의 관찰결과를 잘 재연하고 있다. 또한 PE구정 및 연신구조 등은 TEM용 replica 수준의 모폴로지를 SEM에서 재연할 수 있게 하였으며, 본 연구의 각종방법은 고분자 blend와 film 등 상업적 제품의 미세구조 연구에도 잘 응용될 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

실험의 준비와 실행등 전자현미경실 관리에 많은 도움을 준 김미진씨와 연구 중 많은 유익한 토론을 아끼지 않으신 삼성종합기술원의 송세안 박사님께 감사의 마음 전합니다.

참 고 문 헌

Aboulfaraj M, Ulrich B, Dahoun A, G'Sell G: Spherulitic

- morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy. *Polymer* 34 : 4817-4825, 1983.
- Addink EJ, Beintema J: Polymorphism of crystalline polypropylene. *J Polymer* 2 : 185-193, 1961.
- Armond VJ, Atkinson JR: Chromic acid as an etchant for bulk polypropylene and its use to study (i) Nitric acid attack on polypropylene, (ii) Crack in polypropylene induced by tensile stress. *Mater Sci* 4 : 509-517, 1969.
- Bucknall CB, Drikwater IC: Improved etching method for electron microscopy of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer. *Polymer* 15 : 254-255, 1974.
- Hock CW: Morphology of polypropylene crystallized from the melt. *J Polym Sci* 4 : 227-242, 1966.
- Hock CW: Selected oxidation with nitric acid reveals the microstructure of polypropylene, *Polym Lett* 3 : 573-576, 1965.
- KEMGA: Principle and Application of TEM/SEM Sample Preparation, 7th Short Course for Electronic Microscope, KEMGA, 1995.
- Lustiger A, Lotz B, Duff TS: The morphology of spherulite surface in polyethylene. *J Polym Sci Part B* 27 : 561-579, 1989.
- Natta G, Gorradini P, Cesari M: Sulla struttura cristallina del polipropilene Isotattica. *Acad Naz Lincei* 21 : 365-373, 1956.
- Naylor KL, Phillips DJ: Optimization of permanganate etching of polyethylene for scanning electron microscopy. *J Polym Sci* 21 : 2011-2026, 1983.
- Norton DR, Keller A: The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer* 26 : 704-716, 1985.
- Olley RH, Bassett DC: An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer* 23 : 1707-1710, 1982.
- Olley RH, Bassett DC: On the development of polypropylene spherulite. *Polymer* 30 : 399-409, 1989.
- Olley RH, Hodge AM, Bassett DC, Thomson JJ: A permanganic etchant for polyolefines. *J Polym Sci (Phys Ed)* 17 : 627-643, 1979.
- Padden FJ, Keith HD: Spherulitic crystallization in polypropylene. *J Appl Phys* 30 : 1479-1484, 1959.
- Palmer RB, Cobbold AJ: Texture of melt-crystallized polyethylene as revealed by selective oxidation. *Makromol Chem* 74 : 174-189, 1964.
- Park JM, Eom KY: Studies on the characteristic properties of oriented polypropylene using wide angle x-ray diffraction. *Polymer (Korea)* 3 : 419-425, 1997a.
- Park JM, Eom KY: A study of microstructure investigation of polyolefin by chemical etching method. *Polymer (Korea)* 21 : 426, 1997b.
- Park JM, Eom KY: A study of polypropylene spherulite investigation and properties on scanning electron microscope. *Polymer (Korea)* 22 : 908, 1998.
- Sawyer LC, Grubb DT: *Polymer Microscopy*, Chapman & Halls, 1987.
- Turner-Jones A, Aizelwood JM, Beckett DR: Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol Chem* 75 : 134-158, 1964.

< 국문초록 >

일반적으로 고분자 미세구조 관찰은 microtoming, solution casting, carbon replica, staining법 등을 이용하여 시료를 전처리한 시료를 TEM을 이용하여 관찰한다. 이러한 시편 전처리 법은 높은 재연성 등으로 널리 이용되고 있으나 기기 의존적이거나 시편전처리 과정이 복잡한 단점이 있다.

본 연구는 주사전자현미경을 이용한 고분자미세구조 관찰 및 이를 위한 시편준비법에 관한 것이다. 이를 위하여 본 연구에서는 기존에 제한된 화학적에칭법을 개선하여 각종 polyolefin 종류 및 형상에 맞게 전처리하여 SEM을 이용한 고분자 미세구조 연구를 수행하였다.

본 연구를 통하여 과망간산 에칭방법이 주사전자현미경을 이용한 polyolefin 미세구조 관찰에 적합함을 알 수 있었으며, 에칭조건은 시료의 종류와 관찰대상에 맞게 과망간산/인산, 과망간산/인산/황산 등의 조성과 etchant의 함량비, 에칭시간의 단순한 조절로 가능하다. 본 연구의 에칭법을 이용하여 관찰한 고분자의 미세구조는 iPP 구정의 characterization, 라멜라 특성연구, 고분자 blend 등 기존 연구의 관찰결과를 잘 재연하고 있어 고분자의 모폴로지 특성 뿐만 아니라 blend와 film 등 상업적제품 연구 및 개발에 유용한 방법임을 알 수 있었다.