

화학적 에칭법을 이용한 Polyolefin의 미세구조 관찰

엄 규 영[†] · 박 제 명 · 권 오 준

삼성종합화학 연구소
(1996년 10월 28일 접수)

A Study of Microstructure Investigation of Polyolefin by Chemical Etching Method

Kyuyoung Eom[†], Jemyung Park, and Ohjun Kwon

Samsung General Chemical Technology Center, Taejeon 305-380, Korea

(Received October 28, 1996)

요 약: 과망간산 에칭법을 도입하여 polyolefin의 미세구조 관찰에 적합한 화학적 에칭기술을 확립하였다. 실험은 etchant의 농도와 에칭시간을 변화시키면서 수행하였으며, 연구결과 etchant 조성은 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, 에칭시간은 상온에서 polyolefin의 형상과 종류에 따라 30-60분이 적당함을 알 수 있었다. 에칭된 시료의 세척방법은 증류수에서 1차 세척하고 과산화수소수 (H_2O_2)에 1-2분간 담근 후 acetone 용액 하에서 30분간 초음파 세척하는 것이다. 본 연구를 통하여 확립된 에칭방법으로 관찰한 표면, 단면의 morphology는 높은 재현성을 주어 polyolefin 미세구조의 분포 및 형상 연구에 적합함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Permanganate chemical etching technique which is suitable for the investigation of polyolefin microstructure was developed. In this study etchant concentration and etching time were used as experimental variables. New chemical etching conditions are as follows; etchant formulation is 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, and etching time for various types and shapes of polyolefin are from 30 to 60 minute at room temperature. Washing procedures for etched sample are washing by distilled water, hydrogen peroxide and finally 30 minute acetone sonication. The observed morphology, both surface and cross-section, with this new technique have good reproducibility.

Keywords: etching, SEM, $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, polyolefin, surface/cross-section, morphology.

서 론

주사전자현미경 (scanning electron microscope; SEM)을 이용한 고분자의 morphology 관찰은¹⁻¹² 일반적으로 충격에 의한 파단면 관찰이나 액체질소를 이용한 저온절단법 등 간단한 방법에서 free, 초박막, cut, fracture, mold 등의 방법이 있으나 이들 방법은 시료에 인공적인 흠집 (artifact)를 형성시켜 실제 구조를 변형시킬 확률이 높다. 따라서 이들 표면의 변형된 층을 제거하는 방법을 모색하여야 한다. 일반

적으로 고분자의 미세구조 관찰에는 1) 선택적 용해 (selective dissolution)법, 2) 화학적 에칭법, 3) 표면에 충격을 주어 표면의 원자/분자층을 제거하는 플라즈마, 이온빔 등 하전된 입자 (charged particle)에 의한 충격법, 4) microtoming 방법 등이 많이 사용되고 있다. 이들 방법 중 용해법은 polyethylene (PE) 측정에 많이 이용되고 있다. 용해법은 xylene에 의한 용매추출 후 표면을 측정하는 방법으로 간편성은 있으나 swelling, 재결정 등 시료에 인공적인 흠집을 줄 확률이 높은 단점이 있다. 또한 이온

빔, 플라즈마 에칭법, microtoming 방법은 장비에 의존적이며, 시료준비에 오랜 시간과 고도의 숙련을 요구함으로 실제 시료처리에 적용하기에는 어려움이 많다. 따라서 쉽고, 고분자의 morphology를 가장 잘 관찰할 수 있는 방법이 요청되며, 그러한 방법 중에 하나가 화학적 에칭법이다. 화학적 에칭법에는 특정 부분만을 선택적으로 산화시키는 산처리 방법과 분자에 화학적 충격을 주어 fragment를 제거하는 방법으로 분류하며, polyolefin과 같은 반결정성 고분자 (semicrystalline polymer)에서의 에칭은 산화제 (oxidizing acid)를 이용하여 비결정 영역을 선택적으로 침투/공격하여 crystalline 라멜라 표면의 관찰을 용이하게 하는 것으로 에칭 후 금속코팅으로 표면 morphology에 관한 중요한 정보를 얻을 수 있게 한다.²⁻⁷ 화학적 에칭법 혹은 산 에칭법은 초기 Palmer와 Cobbold가⁴ 80 °C, 95%의 nitric acid로 melt crystalline PE의 morphology를 관찰한 이래 nitric acid, chromic acid, permanganate (MnO_4), MnO_4 /sulfuric, MnO_4 /sulfuric/phosphoric acid를 사용하는 산화제/산을 이용하는 방법으로 발전되었다. Armond와 Bucknall 등은^{7,8} nitric acid, chromic acid가 너무 강하여 비결정층의 제거뿐만 아니라 고분자의 bulk 층까지 제거하여 bulk polymer에 fracture, crack 등의 인공적인 흠집을 유발함을 발견하였다. Olley 등은¹¹⁻¹³ 약산성의 permanganic acid가 polyolefin의 비결정층만을 선택적으로 제거하는 것을 PE, isotactic PP의 라멜라층을 관찰함으로써 실험적으로 증명하였다. 이후 여러 연구들은^{2,9,10} permanganate에 강산을 부가하여 LDPE와 blend에 존재하는 인공적인 흠집을 줄여주는 현상을 발견하여 polyolefin의 permanganate/acid 에칭법을 제시하였다.

본 연구는 polyolefin에 적합한 화학적 에칭기술을 확립하는 것에 목적이 있다. 이를 위하여 화학적 에칭에 영향을 미치는 주요인자를 파악하여 단순화하고 가장 간단하면서도 시료의 특성을 대표할 수 있는 에칭 기술 확립하고자 한다. 또한 기존의 화학적 에칭법에서는 거의 다루지 않고 있는 표면관찰 기술^{14,15} 개발하는 것이 본 연구의 또다른 목적 중 하나이다.

실 험

화학적 에칭법은 고분자의 비결정 영역을 제거하여 완성되므로 표면 미세구조 (microstructure) 관찰에 있어 고분자의 결정화도, 표면의 형태, 물질의 종류에 의한 영향을 고려할 수 있으나, 에칭 자체가 비결정 영역에 대한 문제이므로 산화제의 종류 및 농도, 온도조건 등이 보다 우선된다. 본 연구에서는 상온에서 산화제의 종류, 에칭시간을 변수로 하여 최적의 에칭조건을 찾아 각종 PP, PE, blend에 적용할 수 있는 polyolefin 전반에 관한 에칭기술을 확립하고자 한다. 이를 위하여 permanganate를 함유한 과망간산칼륨/인산 ($KMnO_4/H_3PO_4$)으로 실험을 수행하였으며, 상온의 온도조건을 택한 이유는 etchant의 폭발성 등 위험요소를 제거하여 가능한 한 안전하고 간단한 실험조건을 확립하기 위해서이다.

시 료. 시료는 삼성종합화학(주)의 저밀도 polyethylene (LDPE; 310A), 선형저밀도 polyethylene (LLDPE; 4220F)으로 제조한 필름과 이들의 LLDPE/LDPE blend 필름, polypropylene block copolymer (BJ700; ethylene content 10-11%) sheet를 사용하였으며, Mitsubishi Chemical Co.의 block PP post reactor blend compound (BP05/EPR/HDPE/Talc) sheet, 삼성종합화학(주)의 homo-PP로 제조된 이축연신 필름 (HF32DX4; biaxial orientation, BOPP)을 사용하였다.

Etchant 및 기기. Etchant는 $KMnO_4(s)/H_3PO_4$ 85% 용액을, 기기는 일본 Jeol사의 주사전자현미경 (SEM; JSM-LV5800)을 사용하였으며 측정배율은 측정시료에 맞게 5000배, 10000배, 20000배의 범위에서 수행하였다.

실험변수. 실험은 예비실험을 거쳐 온도조건을 상온으로 고정하고, 에칭시간, etchant 농도를 변화시키면서 수행하였으며, 에칭시간은 30분, 45분, 1시간, 2시간, over etching (7시간 이상)을, 과망간산칼륨 ($KMnO_4$)의 농도는 2 wt%, 7 wt% 하에서 수행하고 예비실험에서 농도별 morphology를 비교하여 최적의 etchant 농도를 결정하였다.

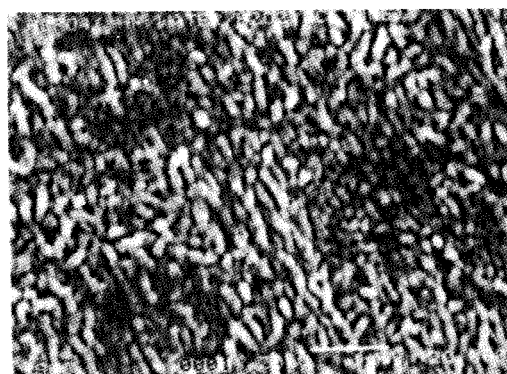
위의 조건을 기준으로 실험한 후 시료의 세척은 간단하면서도 최적의 morphology를 줄 수 있도록 Olley 등이¹¹⁻¹³ 제안한 방법을 개선하였다. 에칭된

시편의 세척방법은 예비실험 결과를 거쳐 Olley 등이 제안한 방법을¹¹⁻¹³ 개선하여 시료를 증류수로 1차 세척하고 과산화수소에 1-2분간 담군 후 acetone에 넣고 ultrasonicator에서 30분간 sonication 하는 방법으로 (d-water $\rightarrow$ H₂O₂ $\rightarrow$ acetone 초음파세척) 수행하였다. 실험의 평가는 관능에 의한 morphology의 형상과 선명도를 기준으로 하였다. Morphology 관찰은 표면과 액체질소 분위기 하에서 판단하여 얻은 시료의 단면 (cross-section)을 관찰하였으며, 기준시료 (LDPE)에서 얻은 결과를 토대로 실험에 사용된 각종 필름과 sheet의 표면 에칭조건을 잡고, 표면관찰에서 얻은 결과를 토대로 단면의 에칭조건을 확립시키는 순서로 수행하였다.

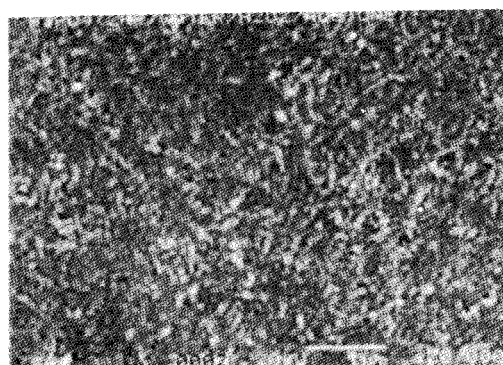
결과 및 고찰

전술한 바와 같이 최적의 에칭조건을 확립하기 위하여 ① 적정농도와 세척방법의 확립, ② 표면구조, ③ 단면구조의 최적 관찰조건을 확립하는 순으로 실험을 수행하였으며, 이를 위하여 먼저 LDPE의 표면관찰을 통한 예비실험으로 etchant의 최적의 농도와 세척법을 확립한 후 동조건의 표면 에칭법을 LLDPE, PP 등으로 확대하여 이를 단면구조의 에칭 관찰 조건확립에 이용하였다.

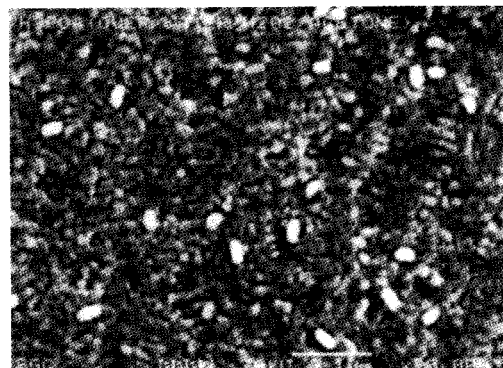
예비실험. Echant의 적정농도를 결정하기 위하여 LDPE 필름을 이용하여 7 wt% KMnO₄, 2 wt% KMnO₄ 용액을 etchant로 사용하여 이를 비교하였다. Fig. 1과 Fig. 2는 etchant의 농도에 따른 표면 morphology로 Fig. 1은 7 wt% KMnO₄, Fig. 2는 2 wt% KMnO₄의 에칭한 결과이다. Fig. 1의 7 wt% KMnO₄/H₃PO₄ 용액으로 관찰한 LDPE의 표면 morphology에서 보는 바와 같이 에칭 후 비결정 영역이 제거되고 epitaxy한 folded 라멜라의 결정 영역이 나타남을 볼 수 있으며, 에칭 1시간 이후 artifact로 인하여 라멜라 구조가 사라지고 있음을 볼 수 있다. 이는 시간이 지나면서 (over etching) 표면의 강한 결정 영역으로 사료되는 흰색의 반점에서 최상층의 라멜라층이 제거되고 있음이 보여진다. 따라서 7 wt% KMnO₄ 조건에서 에칭시간은 1시간 부근이 적합함을 추론할 수 있으며, etchant에 의한 MnO₂ 등의 불순물이 제거된 것에서 본 연구에 도입한 세척방법



(A) Etching time: 1 hour



(B) Etching time: 2 hour

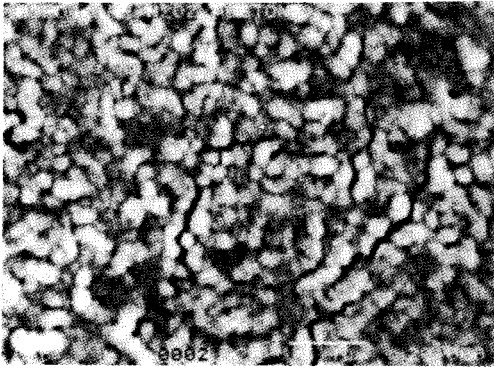


(C) Etching time: over (7 hour)

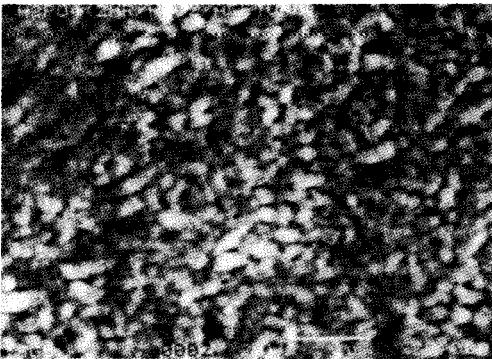
Figure 1. Etching by 7 wt% KMnO₄/c-H₃PO₄ (8.5%) solution.

이 적합함을 알 수 있다.

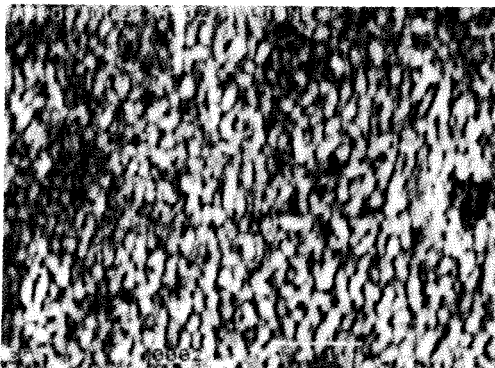
Fig. 2는 2 wt%에서의 에칭시간별 morphology 측정결과로 1시간의 경우 거의 에칭이 유발되지 않고 있으며, 2시간 이후의 분해능도 좋지 않으며, 7시



(A) Etching time: 1 hour



(B) Etching time: 2 hour



(C) Etching time: over (7 hour)

Figure 2. Etching by 2 wt% $\text{KMnO}_4/\text{c-H}_3\text{PO}_4$ (8.5 %) solution.

간 이후인 Fig. 2(c)에서 라멜라 구조를 관찰할 수 있으나 이는 에칭시간이 너무 길고 morphology의 선명도의 경우도 Fig. 1(a)보다 열세이다. 이러한 실험결과에서 etchant의 농도는 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{c-H}_3\text{PO}_4$

Table 1. Comparison of Etchant Concentration with Surface Morphology (LDPE)

	solution	(A) 1 hour	(B) 2 hour	(C) over	washing
Figure 1	7 wt% KMnO_2	●	○	△	① d-water ② HO
Figure 2	2 wt% KMnO_2	×	△	○	③ acetone (sonication)

●-good image, ○>△-medium image, ×-bad image.

Table 2. Result of Surface Morphology Observation with 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$

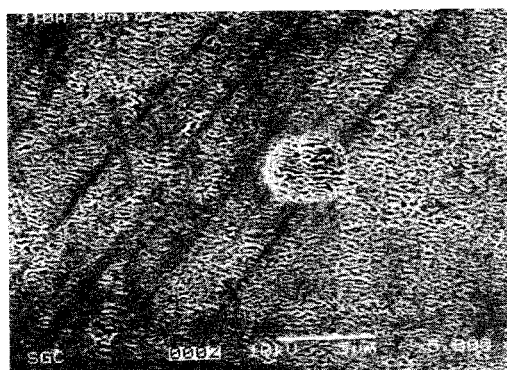
sample	shape	morphology	etching time		
			(A) 3 min	(B) 60 min	(C) etc.
LDPE	film	Figure 3	●	○	-
LLDPE	film	Figure 4	○	●	-
LLD/LD BLEND	film	Figure 5	●	△	-
block-PP	sheet	Figure 6	○	○	● 45min
PP compound	sheet	Figure 7	△	●	△ 45min
homo-PP	film	Figure 8	×	×	△ 120min

●-good image, ○>△-medium image, ×-bad image.

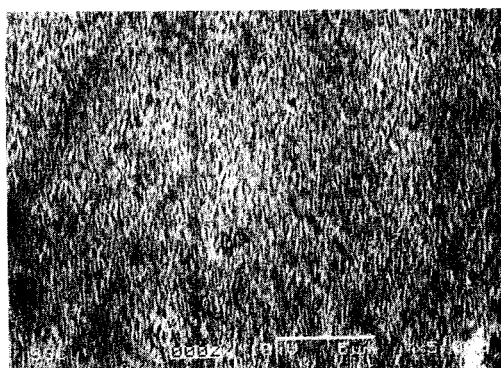
이 적절함을 알 수 있다.

표면관찰 세척방법과 적절한 etchant의 농도 -7 wt% KMnO_4 -를 확립한 후 실험에 사용한 polyolefin별로 에칭시간을 변환시켜 표면구조를 관찰하였다. 에칭시간은 Fig. 1의 실험결과에서 1시간이 가장 좋은 resolution을 준다는 것에 착안하여 1시간을 중심으로 시료별로 에칭시간을 증감하여 수행하였다. Table 2는 실험에 사용한 polyolefin의 표면구조 관찰결과를 요약한 것이다.

Fig. 3~5는 각각 LDPE, LLDPE, LLDPE/LDPE blend 필름으로 전장에서 파악된 LDPE의 에칭결과를 재연 (Fig. 3(b))하고 최적의 morphology를 얻기 위하여 에칭 30분과 비교한 결과이다. 에칭시간을 30분과 비교한 이유는 Fig. 1의 1시간 에칭시 LDPE의 라멜라는 관찰할 수 있으나 over etching된 경향이 있으므로 에칭시간을 줄여 보다 선명도가 높은 morphology를 관찰하기 위해서이다. 실험결과는 LDPE (Fig. 3), LLDPE (Fig. 4)는 30분, 1시간 결과 모두에서 epitaxy한 라멜라 chain의 구조를 관찰할 수 있으며, LDPE의 경우에는 30분, LLDPE의 경우에는 1시간 에칭 결과가 우수함을 알

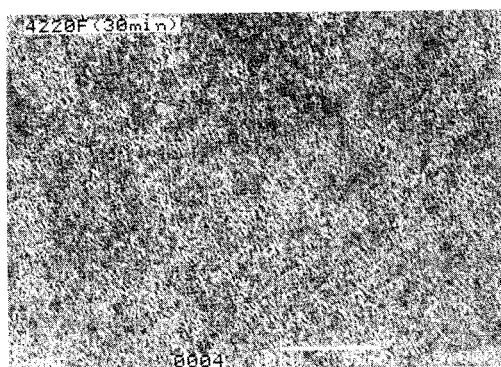


(A) Etching time: 30 minutes

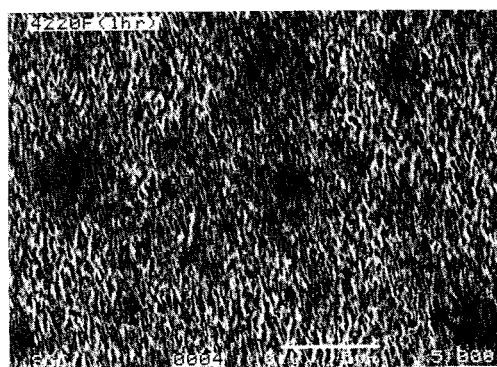


(b) Etching time: 60 minutes

Figure 3. Etching by 2 wt% $\text{KMnO}_4/\text{c-H}_3\text{PO}_4$ (8.5 %) solution.

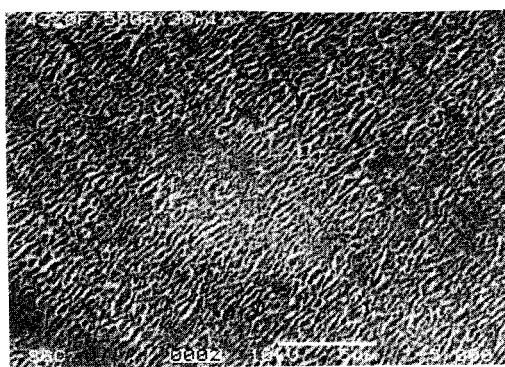


(A) Etching time: 30 minutes

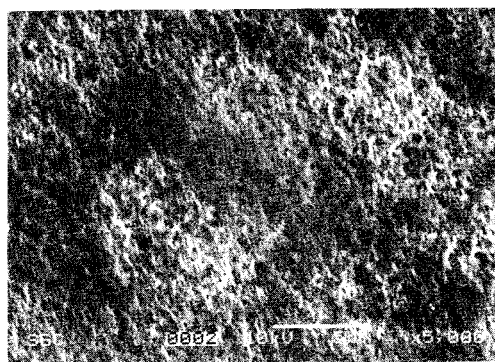


(b) Etching time: 60 minutes

Figure 4. Surface morphology of LLDPE by etching.



(A) Etching time: 30 minutes

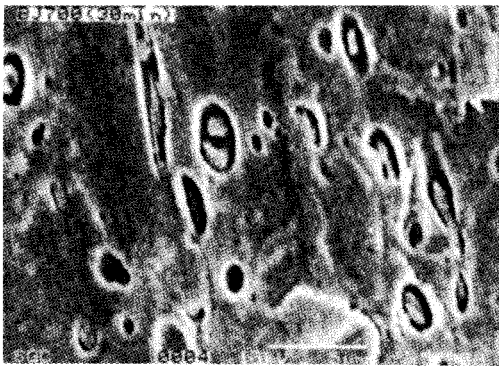


(b) Etching time: 60 minutes

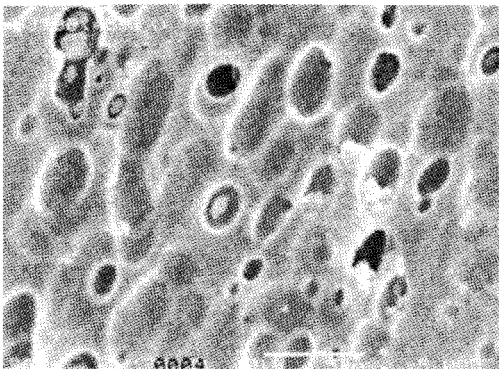
Figure 5. Surface morphology of LDPE/LLDPE blend by etching.

수 있다. 이와는 대조적으로 LDPE/LLDPE (Fig. 5)의 측정결과는 30분 에칭시 우수한 morphology

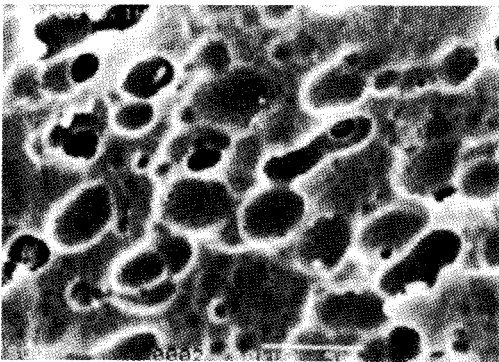
를 주고 있는 반면 1시간 에칭결과는 over etching 되어 최상층의 결정 영역이 제거되어 있다.



(A) Etching time: 30 minutes



(B) Etching time: 45 minutes



(C) Etching time: 60 minutes

Figure 6. Surface morphology of polypropylene block copolymer.

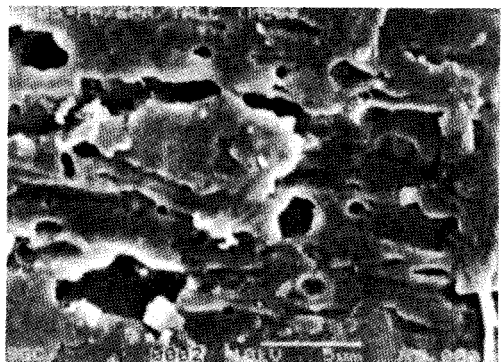
Fig. 6과 Fig. 7은 삼성중합화학(주)의 polypropylene block copolymer (block-PP)와 Talc를 함유한 block-PP post reactor blend (block-PP/EPR/HDPE/Talc) compound의 측정결과로 block-PP의



(A) Etching time: 30 minutes



(B) Etching time: 45 minutes



(C) Etching time: 60 minutes

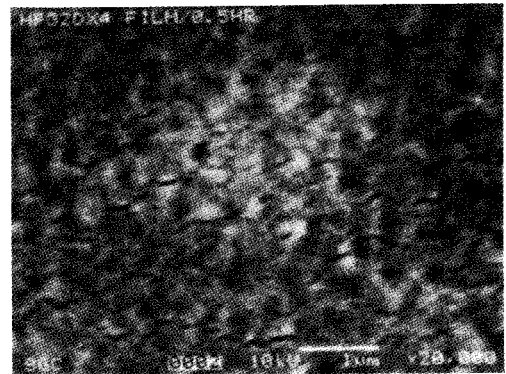
Figure 7. Surface morphology of post reactor block PP blend compound.

경우 에칭시 비결정 영역이 제거되어 분산된 구형의 모양은 block-PP 중 EPR (PP-중; 이하 PER)의 -(註) 논의 간편성을 위하여 block-PP 자체내에 있는 EPR을 PER로, PP compound에서와 같이 의

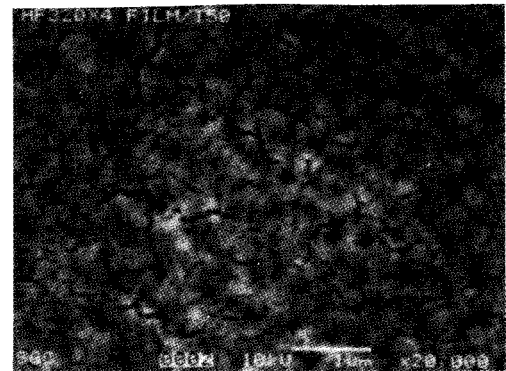
부에서 투입된 EPR rubber를 EPR이라 정의한다- 자리를 나타내며 구형 영역내에 존재하는 입자는 PE 영역으로 사료된다. 또한 구형 영역내의 입자분포는 에칭시간 1시간 (Fig. 6(C))의 경우 PER이 matrix 내에 고루 분산된 반면 PER내의 PE 영역이 제거되어 있다. 30분 (Fig. 6(a)) 에칭의 경우에는 반대로 PER내의 PE 영역은 유지되고 있으나 PER의 분포가 균일하지 않아 에칭이 충분히 진행되지 않고 있음을 보여주고 있다. 동결과에서 최적조건은 30-60분 사이에 있을 것으로 사료된다. Fig. 6(b)는 45분 에칭결과로 PER의 분포 및 PER내의 PE 영역을 잘 표현하고 있다. PP compound의 경우 에칭시간 1시간 (Fig. 7(c))의 경우 block-PP와 마찬가지로 PP 자체에 존재하는 구형의 PER와 보다 큰 불규칙한 구형에서 투입된 EPR의 존재를 확인할 수 있다. EPR의 경우 에칭시 가장 먼저 제거되는 비결정 영역으로 matrix내에 불균질하면서 넓게 분포되어 있고 PP 자체에 함유된 PER의 경우 균일한 구형으로 분포되어 있다. Talc는 에칭 중 접촉면과 함께 제거된 것으로 사료되며 날카롭고 길게 늘어진 형태가 talc 자리로 사료된다. Fig. 7(c)의 1시간 에칭결과는 PER내의 PE 영역과 talc 자리를 잘 나타내고 있으며 에칭시간 30분인 Fig. 7(a)에서 에칭이 거의 유발되지 않았음을 볼 수 있고, 45분 (Fig. 7(b))에서 일부 비결정 영역이 제거되었을 뿐 충분한 에칭이 이루어지지 않았음을 볼 수 있다.

Fig. 8는 homo-PP의 이축연신 (biaxial orientation; BOPP) 필름으로 (a), (b)의 에칭시간 30, 60분 결과 모두 에칭이 진행되지 않고 있으며 2시간 (Fig. 8(c)) 에칭결과에서 tilting시 요철의 표면이 나타나고 있음을 볼 수 있다. Fig. 8(c)의 표면 hole은 미세한 gel 성분이나 표면 이물이 제거된 형상으로 사료된다. Fig. 8의 결과는 homo-PP의 경우 비결정 영역이 존재하는 block-PP나 LDPE와는 달리 높은 입체규칙성으로 인하여 결정이 잘 발달되어 있어 etchant의 침투가 용이하지 않을 것이라는 사실을 증명하고 있다. 이런 이유로 isotactic-PP의 경우에는 etchant의 농도변환, 에칭온도의 증대방안 등 다른 각도의 접근이 필요하다.

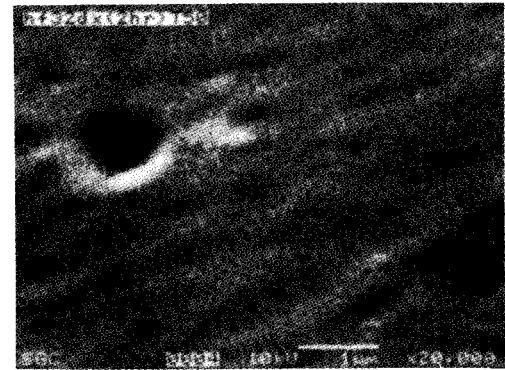
단면구조의 관찰. 단면구조의 관찰은 액체질소 분위기 하에서 파단시킨 시편을 이용하였으며, 표면구



(A) Etching time: 30 minutes



(B) Etching time: 60 minutes



(C) Etching time: 120 minutes

Figure 8. Surface morphology of homo-PP film (BOPP).

조 관찰에서 얻은 경험을 토대로 세척방법, etchant의 농도 등의 실험조건을 정하였다. Etchant의 온도와 농도는 전장에서 확립한 상온, 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였으며, 주요 변수인 에칭시간은 표

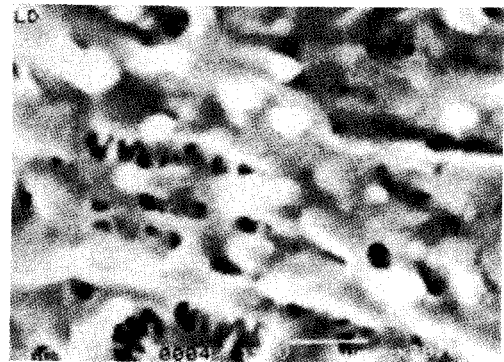
Table 3. Result of Cross-section Morphology Observation with 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$

sample	shape	morphology	etching time		
			(A) 0 min	(B) 15 min	(C) over 30 min
LDPE	film	Figure 9		●	
LLDPE	film	Figure 10	△	△-45min	△-60min
LLD/LD BLEND	film	Figure 11	△	●	●-30min
block-PP	sheet	Figure 12	△	●	○-45min
PP compound	sheet	Figure 13	△	●	○-30min
homo-PP	film	Figure 14	△	●-45min	●-30min

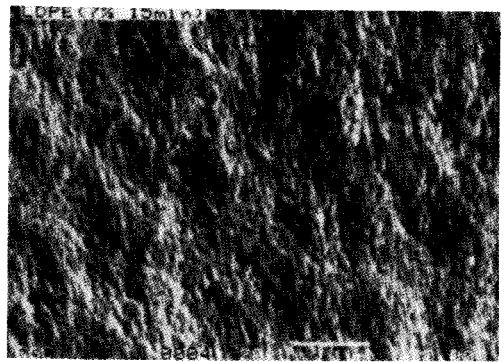
●-good image, ○>△-medium image, ×-bad image.

면구조 관찰시보다 줄여주는 방향에 중점을 두었다. 이는 단면의 경우 질소 분위기 하에서 파단된 시편이 표면과는 달리 SEM 측정이 가능할 만큼 거칠어져 있으므로 비결정 영역의 제거가 보다 수월하리라는 판단에서이다. Table 3은 에칭시간별로 관찰한 단면 측정결과를 나타낸 것이며, Fig. 9~Fig. 14는 각 시료의 단면 관찰결과를 정리한 것이다.

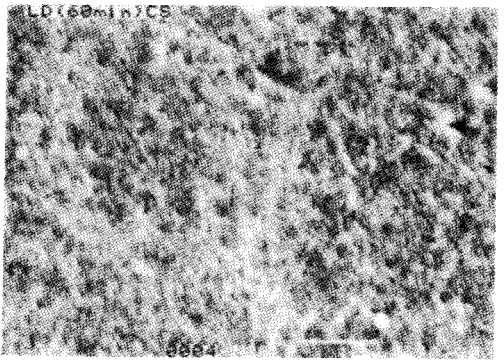
Table 3에서 에칭시간 0분은 에칭시키지 않은 시료를 말한다. 예상했던 것처럼 에칭시간은 전체적으로 표면 에칭시간보다 줄어드는 경향을 나타냈다. Fig. 9~Fig. 11은 LDPE, LLDPE, LLDPE/LDPE 필름의 단면으로 표면구조에서와 같이 연선에 의한 영향으로 epitaxy한 라멜라 구조를 관찰할 수 있었다. 특히 표면에서 관찰되고 (Fig. 10) 있는 흰색의 원형 분산물은 2차원적으로 분산된 라멜라의 일부이거나 겔 (gel)로 사료된다 (EDS 측정결과 금속성 화합물이 아님을 알 수 있었다). 에칭시 LLDPE의 경우 원형의 흰색 영역의 크기가 LDPE, LLDPE/LDPE blend 필름에 비하여 크게 나타나고 있으며 에칭하지 않은 시료인 Fig. 10(a)는 찢어진 것같은 큰 hole 모양의 영역이 전체적으로 분포하고 있고, hole의 size는 작지만 LLDPE/LDPE blend의 경우에도 비슷한 결과를 보여주고 있다. 이는 LDPE, LLDPE 모두 라멜라가 2차원적인 적층구조를 이루고 있으나 (표면구조 관찰시) LLDPE의 경우 chain branch의 영향이 LDPE에 비하여 크게 나타나기 때문일 것이다. Fig. 10(a)의 큰 구멍은 파단시 발생한 것으로 사료된다. 따라서 에칭시 hole 모양의 형태는 etchant의 침투로 쉽게 제거될 수 있으며 이러한 결과는 Fig. 10, 11(b), (c)에서도 볼 수 있다. 상기한



(A) Etching time: non etching



(B) Etching time: 15 minutes

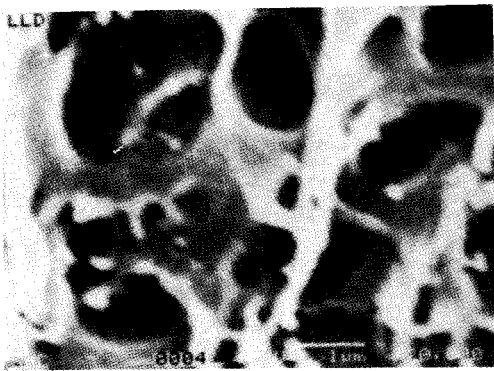


(C) Etching time: 60 minutes

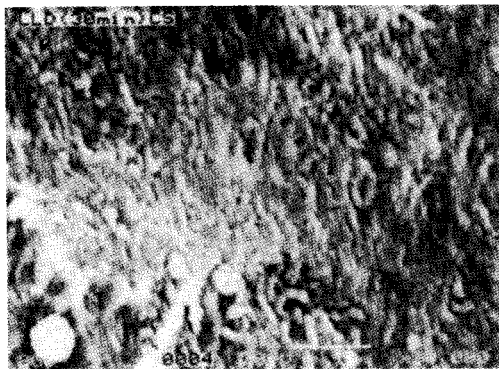
Figure 9. Cross-sectional morphology of LDPE.

내용의 타당성은 보다 심도있는 연구로 밝혀져야 할 것이다. Fig. 9~Fig. 11에서 LDPE, LLDPE 필름의 최적 에칭조건은 LDPE, LLDPE/LDPE blend 필름 15분, LLDPE 30분임을 알 수 있다.

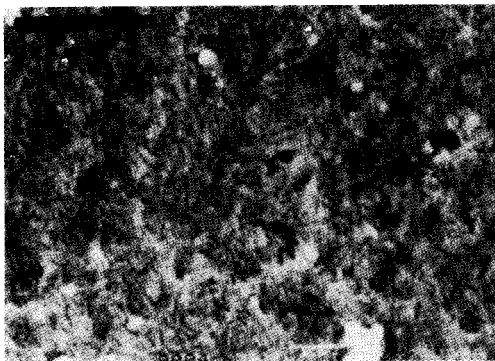
Fig. 12와 Fig. 13은 block-PP, block-PP com-



(A) Etching time: non etching



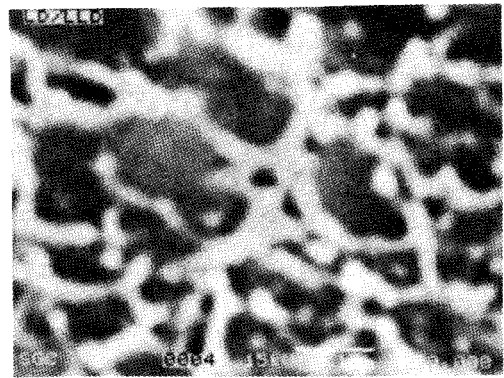
(B) Etching time: 30 minutes



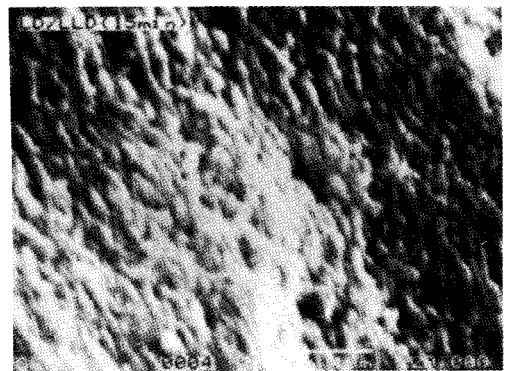
(C) Etching time: 45 minutes

Figure 10. Cross-sectional morphology of LDPE.

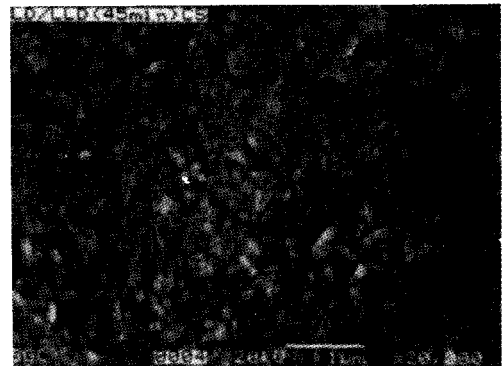
pound의 단면 에칭결과로 에칭시간은 block-PP, PP comopound 모두 15분이 적절함을 보여준다. Fig. 12에서 에칭하지 않은 시료인 (a)는 구형의 PER가 고르게 분산되어 있음을 보여주고 있으며, 그림에서 matrix에 분산된 흰색의 구형 morphology



(A) Etching time: non etching



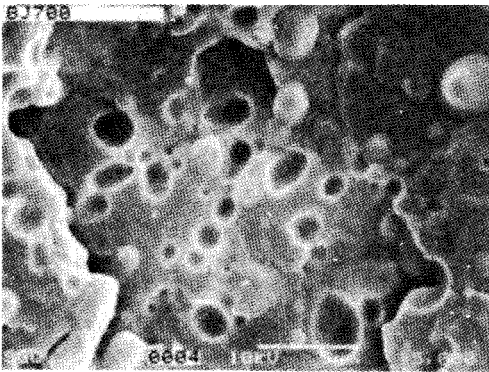
(B) Etching time: 15 minutes



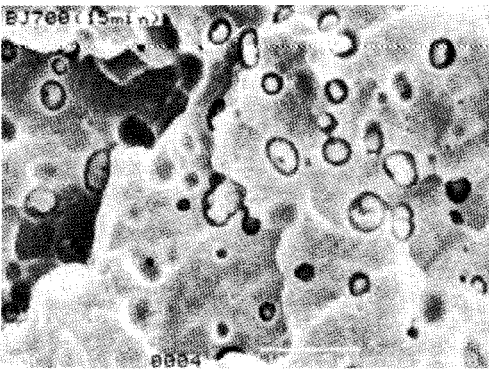
(C) Etching time: 45 minutes

Figure 11. Cross-sectional morphology of LDPE/LLDPE blend.

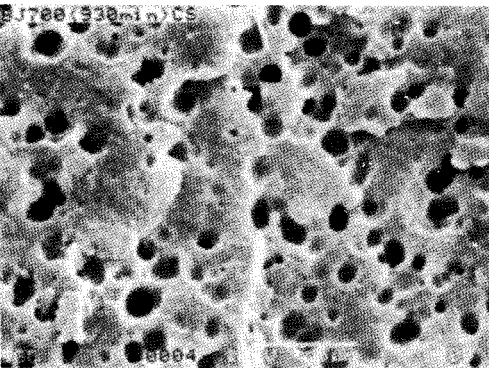
는 파단면 반대쪽에서 온 PER을 나타내며 검정색의 구형 hole은 반대로 파단면 반대쪽으로 전이한 PER 자리이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에칭하지 않은 시료의 경우에는 파단면 반대쪽에서 온 PER의 가리움



(A) Etching time: non etching



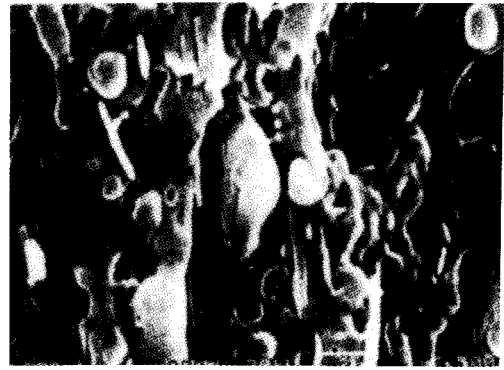
(B) Etching time: 15 minutes



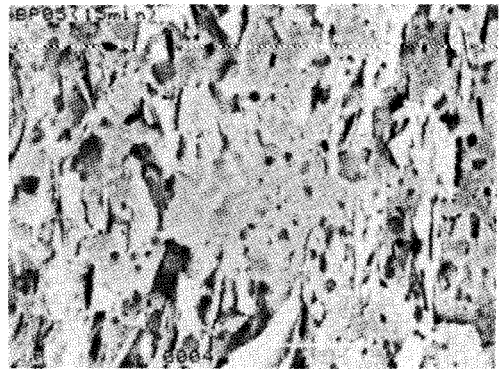
(C) Etching time: 30 minutes

Figure 12. Cross-sectional morphology of polypropylene block copolymer.

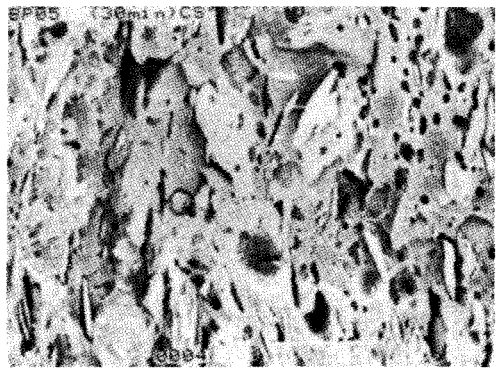
효과로 block-PP내의 PER의 분산정도를 관찰하기 어려운 반면, 에칭한 시료인 Fig. 12(b), (c)에서는 이들의 가리움 효과가 제거되어 전체적인 분산상(PER)의 분포를 용이하게 관찰할 수 있게 한다.



(A) Etching time: non etching



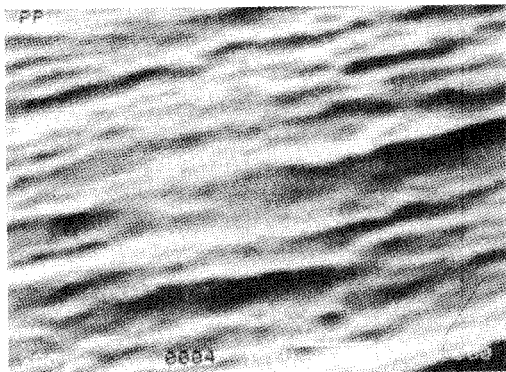
(B) Etching time: 15 minutes



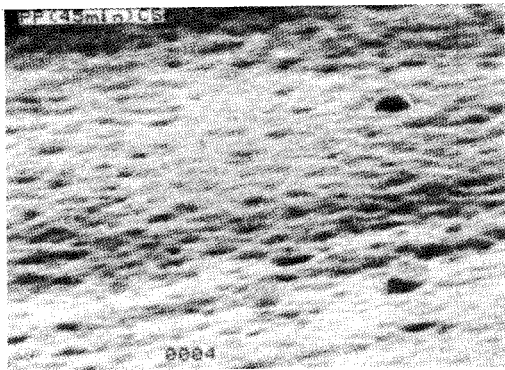
(C) Etching time: 30 minutes

Figure 13. Cross-sectional morphology of post reactor block-PP blend compound.

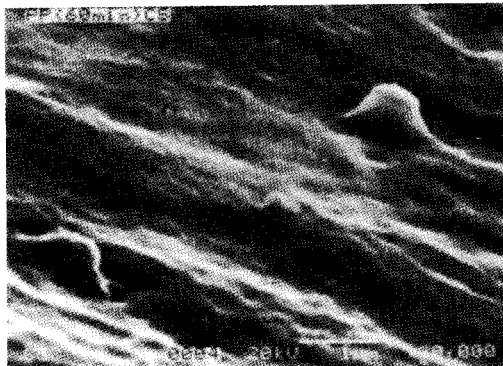
Fig. 12(c)에서는 etchant에 의해서 PER 영역이 완전히 제거되어 있음을 볼 수 있으나, (b)에서는 전체적으로 구형의 PER 영역 중 비결정 EPR 영역만이 제거되고 PE 영역은 PER 영역내에 다른 형태의 구



(A) Etching time: non etching



(B) Etching time: 45 minutes



(C) Etching time: 60 minutes

Figure 14. Cross-sectional morphology of homo-PP film (BOPP).

형을 가지면서 존재함을 볼 수 있다. Fig. 12(c)는 over etching되어 분산상내에 분포한 PE 영역을 관찰할 수 없을 뿐만 아니라 artifact의 영향으로 구형의 분산상의 형태가 나타나지 않고 있다. 따라서 선

Table 4. Optimum Etching Time for Various Shape and Species of Polyolefin with 7 wt % $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) at Room Temperature

sample	shape	surface	cross-section
LDPE	film	30 min	15 min
LLDPE	film	60 min	30 min
LLD/LD blend	film	30 min	15 min
homo-PP	film	over 120 min	45 min
block-PP	sheet	45 min	15 min
PP compound	sheet	60 min	15 min

명한 block-PP의 morphology 관찰을 위해서는 Fig. 12(b)처럼 적절한 에칭시간을 선택하는 것이 중요하다. 또한 Talc를 함유한 block-PP post reactor blend compound (PP compound)의 morphology 관찰결과인 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 에칭하지 않은 Fig. 13(a)에서는 EPR, Talc 등으로 추정되는 판상의 분산상 (talc)과 구형 (EPR)의 morphology를 관찰할 수는 있으나 선명하지 않고, 파단면 반대방향에서 온 EPR의 가리눈 효과로 분산상을 뚜렷이 구별하기 어려울 뿐만 아니라 전체적인 분산 정도를 파악하기가 힘든 반면, 에칭시에는 (Fig. 13(b), (c)) EPR 영역이 완전히 제거되어 작은 hole을 형성하고 있어 EPR의 분산도 파악이 용이하다. 이와 더불어 판상의 talc도 관찰할 수 있고 Fig. 15(c)에서 여러 부위가 제거되어 talc site가 분포되어 있음을 볼 수 있는데 이는 에칭이 진행되면서 talc와 수지 접촉면의 비결정 영역이 제거된 영향일 것이다. Fig. 13(b)의 고른 talc, EPR, PER의 분산도에서 15-30분 사이가 PP compound의 최적 에칭시간임을 추론할 수 있다.

Fig. 14는 이축연신 필름(BOPP)인 isotactic-PP의 단면을 에칭한 결과로 표면 관찰결과보다 우수한 morphology를 주고 있다. 이는 표면관찰시 isotactic-PP는 높은 입체규칙성으로 etchant의 침투가 용이하지 않아 2시간 이상의 많은 시간이 소요된 반면 단면의 경우 45분 에칭시 최적의 morphology를 보여준다 (Fig. 14(b)). Fig. 14(a)에서 적층구조는 isotactic-PP의 epitaxy한 결정의 성장에 의한 영향으로 추정되며 적층된 구조 중 존재하는 비결정 영역은 가공시 압착된 표면구조와는 다르게 쉽게 제거되어 단면관찰시에는 보다 선명한 morphology를

주는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서 etchant의 농도, 용액조성, 세척방법 및 각종 수지별 적정 에칭시간을 결정하였다. 또한 표면/단면 구조관찰을 통하여 polyethylene내의 라멜라의 구조/분포, block-PP내의 PE, rubber 영역의 형태 및 분포를 가시화시키고 이를 재현할 수 있는 기술을 확보하는 등 polyolefin의 종류 및 형상에 따른 전반적인 morphology 해석기술을 확보할 수 있었다. 본 연구를 통하여 확립된 polyolefin의 미세구조관찰에 적합한 화학적 에칭방법과 에칭과정은 다음과 같다. 에칭시 etchant의 농도조성은 7 wt% KMnO_4 /85% H_3PO_4 이 적절하며, 에칭 후 시료 세척방법은 Olley 등이 제안한 방법을 개선한 증류수, 과산화수소수 세척 후 30분간 아세톤 (acetone) 초음파 세척과정이 적절하다. 또한 상온의 에칭조건을 확립하여 시료의 전처리 과정을 간단히 할 수 있었으며, 에칭시간은 polyolefine 시료의 종류와 관찰부위-단면, 표면-에 따라 최적의 관찰조건 (Table 4)을 결정하였다.

Table 4의 조건은 측정시 morphology의 선명도를 기준으로 결정한 것으로 높은 재현성을 확립할 수 있었다. 특히 본 연구에서는 기존에 거의 연구되지 않은 표면구조의 에칭법을 확보하는 등 본 연구의 결과는 polyolefin의 morphology 연구에 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 이런 이유로 본 연구에서 얻어진 결과를 이용한 polyolefin의 구조해석을 구체적으로 수행할 필요성이 요청되며 이는 본 연구의 재현성 검증 및 확대라는 측면과 더불어 있으며 한차원 높은 분석기술의 실용화라는 의의를 가질 수 있다고 하겠다. 앞으로 상기 측정결과를 토대로 다양한 형상의 polyethylene 미세구조 연구에 적용할 것이며, polypropylene의 미세구조 연구 등 polyolefin의 종류 및 형상별로 본 연구에서 확립된 기술을 적용하여 보다 구체적인 morphology 해석 또한 병행할 것이다.

감사의 글: 본 연구를 위하여 시편준비, 시료의 관찰 등 많은 도움과 관심을 아끼지 않은 삼성종합화학 연구소 최민주씨에게 감사의 마음 전합니다.

참 고 문 헌

1. "Principle and Application of TEM/SEM Sample Preparation", 7th Short Course for Electronic Microscope, KEMGA, 1995.
2. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, "Polymer Microscopy" Chapman & Halls, 1987.
3. S. A. Song, "Method for Obtaining the Clear Morphology of Polyolefin", seminar, Samsung Advanced Institute of Technology, 1989.
4. R. B. Palmer and A. J. Cobbold, *Makroml. Chem.*, **74**, 174 (1964).
5. C. W. Hock, *Polym. Lett.*, **3**, 573 (1965).
6. C. W. Hock, *J. Polym. Sci.*, **4**, 227 (1966).
7. V. J. Armond and J. R. Atkinson, *Mater. Sci.*, **4**, 509 (1969).
8. C. B. Bucknall and I. C. Drikwater, *Polymer*, **15**, 254 (1974).
9. K. L. Naylor and D. J. Phillips, *J. Polym. Sci.*, **21**, 2011 (1983).
10. A. Lustiger, B. Lotz, and T. S. Duff, *J. Polym. Sci. Part B*, **27**, 561 (1989).
11. R. H. Olley, A. M. Hodge, D. C. Bassett, and J. J. Thomson, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **17**, 621 (1979).
12. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, **23**, 1707 (1982).
13. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, **30**, 394 (1989).
14. F. M. Mirabellar, Jr., S. P. Westphal, P. L. Fernando, E. A. Ford, and J. G. Williams, *J. Polym. Sci.*, **26**, 1995 (1988).
15. F. M. Mirabellar, Jr., *J. Polym. Sci.*, **32**, 1205 (1994).