

주사전자현미경상에서의 폴리프로필렌 구정의 관찰

박재명[†] · 엄규영 · 권오준

삼성화학종합연구소

(1998년 4월 13일 접수)

A Study of Polypropylene Spherulite Investigation and Properties on Scanning Electron Microscope

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

Central Research Institute of Chemical Technology, Samsung General Chemical, Taejeon 305-380, Korea

[†]e-mail: jmykpark@samsung.co.kr

(Received April 13, 1998)

요약: 화학적 에칭법을 도입하여 isotactic polypropylene (iPP) 구정관찰에 적합한 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscope)용 시편준비법을 개발하였다. 본 연구를 통하여 iPP 구정관찰에 적합한 에칭조건은 3 wt% $\text{KMnO}_4(\text{s})/64.7 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4/32.3 \text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ etchant 조성과 에칭시간 7시간에서 최적의 모폴로지를 주고 있음을 알 수 있었다. 본 연구의 과망간산 에칭법을 이용하여 나타난 모폴로지의 명암과 라멜라 성장 pattern으로 α -구정, β -구정의 형태를 구별할 수 있었으며, 화학적 에칭법을 적용하여 iPP 구정의 다양한 모폴로지와 미세구조를 재연성있게 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: Introducing the permanganate chemical etching procedure, a new spherulite investigation method of scanning electron microscope (SEM) is developed for the observation of isotactic polypropylene (iPP). New chemical etching conditions for iPP spherulite are as follows; etchant formulation is 3 wt% $\text{KMnO}_4(\text{s})/64.7 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4/32.3 \text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ and etching time is 7 hours at room temperature. The spherulite morphology of iPP can be observed clearly by an SEM. α -Spherulite and β -spherulite can be characterized and classified by the morphology contrast and lamellar growth pattern which are revealed after permanganate etching.

Keywords: etching, SEM, $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, polypropylene, spherulite, brightness, lamellar, morphology.

서 론

Isotactic polypropylene (iPP)의 결정구조는 iPP 고유의 특성과 결정화과정에 따라 다양한 형태의 결정구조를 갖는다. 일반적으로 iPP의 결정구조는 Natta 등이 제안한 monoclinic의 α -form, 특정 온도영역, 유변학적 조건이나 핵제에 의하여 형성되는 hexagonal 형태의 β -form, 고압하 혹은 저분자량의 iPP를 용매로 분리시켜 생성되는 triclinic의 γ -form 구조가 일반적으로 받아들여지고 있다.¹⁻⁵ 이중 γ -

form의 형성과 검출은 매우 어렵고 아주 특별한 경우로 제한되어 있으며, 상업적으로 널리 이용되고 있는 iPP의 결정구조는 대부분 α -form이나 β -form으로 존재한다. 상업적인 중요성을 갖는 iPP의 결정특성 연구를 위해서는 결정학적 특성 뿐만 아니라 iPP의 모폴로지 특성에 관한 연구가 필요하다. 이러한 iPP의 모폴로지 특성연구는 X-선회절과 편광현미경을 이용한 구정의 형태 연구가 일반적으로 이용되고 있으며,¹⁻⁷ 전자현미경을 이용한 미세구조 연구가 활발히 진행되어 있으나 대부분 TEM을 중심으로 한

연구이며, SEM을 이용한 시편준비법과 연구는 미미한 실정이다.⁸⁻¹¹

Padden과 Keith는² 110~140 °C의 온도범위에서 결정화한 iPP 모폴로지, 광학적성질, 용융거동연구를 통하여 PP-구정이 α -form의 type I, type II spherulite와 β -form의 type III, type IV spherulite의 다양한 형태로 존재함을 밝힌 바 있으며, Norton 등은⁶ TEM을 이용한 iPP 구정의 미세구조 관찰을 통하여 cross-hatching, banded spherulite 등 iPP 모폴로지 특성을 연구한 바 있고, Olley 등은⁹ 구정관찰을 위한 화학적 에칭법을 제안하였다. Vaga는¹² iPP 모폴로지 특성연구를 통하여 iPP supermolecular structure에 관한 연구를 수행한 바 있다.

본 연구는 기보고된¹³ 화학적 에칭법을 개선하여 주사전자현미경 (SEM : scanning electron microscope)을 이용하여 iPP 구정관찰에 적합한 시편준비법 개발에 관한 연구이다. 이는 기존에 제안된 iPP 모폴로지 관찰을 위한 방법^{14,15} 대부분 TEM용 시편준비법이며, replica 제작 등 준비과정이 매우 복잡하여 SEM을 이용한 모폴로지 관찰에 적용하기에는 어려움이 있기 때문이다. 따라서 쉽고 간편하면서도 재현성있는 SEM용 시편준비법의 개발을 위하여 본 연구에서는 iPP 구정관찰을 위한 시편준비에 화학적 에칭법을 적용하는 것을 목적으로 한다. 본 연구에서는 화학적 에칭에 영향을 미치는 주요인자를 파악하여 단순화하고 가장 간단하면서도 iPP 모폴로지 관찰에 적합한 화학적 에칭법을 정립하고 iPP 구정의 특성 연구와 SEM을 이용한 iPP 구정 관찰기술을 개발하여 iPP 구정 연구에 활용할 수 있도록 하는 것이 본 연구의 또 다른 목적 중 하나이다.

실 험

본 연구에서는 etchant의 조성, 에칭시간을 변수로 하여 최적의 에칭조건을 찾아 iPP 구정 관찰에 적용할 수 있는 화학적 에칭기술을 확립하고자 한다. 이를 위하여 기개발된¹³ 과망간산 에칭법과 문헌을 통하여 조사된^{8,9,12,14,15} 시료전처리법을 응용하여, 과망간산칼륨/인산/황산(KMnO₄/H₃PO₄/H₂SO₄)의 조성을 기본으로 조성비를 변화시키면서 최적의 에칭조건을 찾는 과정으로 실험을 수행하였다. 실험은

etchant의 폭발성 등 위험요소를 제거하여 안전하고 간단한 실험조건을 확립하기 위해서 상온의 온도조건을 택하였다.

시 료. 시료는 삼성종합화학(주)의 homo-PP인 HJ400 (MI=8.0, ρ =0.91)을 이용하여 Metler사의 hot stage로 제조한 sheet (200 °C melting 후 quenching)를 이용하여 시편을 제조한 후 에칭하여 모폴로지를 관찰하였다. β -결정은 온도조절법과 β -핵제 (NU100 : 신일본화학)를 사용하여 제조하였다.

Etchant 및 기기. Etchant는 KMnO₄(s), 85% H₃PO₄, 95% H₂SO₄ 용액을, 시편준비에는 Metler의 hot stage와 일본 Nikon사의 Optiphot-2 광학현미경 (optical microscope ; OM)을 사용하였다. 또한 제조된 시편의 결정학적 측정결과와 해석을 위하여 Rigaku사의 Rint2000 광각 X-선 회절분석기 (wide angle X-ray diffractometer ; WAXD)로 40 KV $\times$ 40 mA 조건에서 분당 1°의 속도로 $2\theta=10^\circ \sim 30^\circ$ 까지 측정하였으며, 구정의 모폴로지 관찰은 Jeol사의 주사전자현미경 (SEM ; JSM-LV5800)을 사용하였다. 모폴로지 관찰시 측정배율은 구정과 라멜라 성장 pattern 등 관찰조건과, 영역에 따라 300~3000배의 범위에서 수행하였다.

실험변수. 실험은 예비실험을 거쳐 온도조건을 상온으로 고정하고, 에칭시간, etchant의 종류 및 조성, 농도를 변화시키면서 수행하였으며, 에칭시간은 1시간에서 36시간까지 변화시켰다.

시료세척. Hot stage 등에서 제조된 시료를 에칭한 후 증류수로 1차 세척하고 과산화수소수에 1-2분간 담군 후 아세톤에 넣고 ultrasonicator에서 30분간 sonication하는^{9,13-16} 증류수→과산화수소수→아세톤 (초음파세척) 순으로 수행하였다.

결정화온도에 따른 iPP 구정의 모폴로지 관찰. IPP 구정관찰에 적합한 화학적 에칭조건을 확립한 후 방법의 재현성 검증과 구정의 성장특성을 알아보기 위하여 hot stage를 이용한 등온결정화 실험을 (110~140 °C)수행하였다. 실험의 평가는 관능에 의하여 모폴로지의 형상과 선명도, artifact, 후결정화 모폴로지의 존재여부로 결정하였다.

등온결정화에 따른 iPP 구정의 모폴로지 관찰. IPP 구정 관찰에 적합한 에칭조건을 정립한 후 결정화 조건에 따른 구정의 거동을 살펴보기 위하여 등온

결정과 실험을 수행하였다. 실험은 hot stage를 이용하여 등온을 유지하면서 시편을 제조하고 이 시편을 광각 X-선 회절측정기를 이용하여 iPP의 결정구조를 살펴보고, screening한 후 에칭하여 주사전자현미경으로 모폴로지를 관찰하는 순으로 수행하였다. 또한, WAXD를 이용한 iPP 결정 관찰시 β -결정의 characterization은 Tunner-Jones 등이³ 제안한 K-값을 사용하였다.

결과 및 고찰

전장에서 논한 바와 같이 실험은 iPP 구정관찰에 필요한 최적 모폴로지를 얻을 수 있는 에칭조건을 정립하는 과정과 본 연구를 통하여 개발된 에칭방법의 재현성 검증 및 iPP 구정의 거동을 살펴보는 등온결정화 과정으로 수행되었다.

에칭조건의 설정. iPP 구정관찰에 적합한 에칭조건 설정 실험은 과망간산(KMnO_4), 황산(H_2SO_4), 인산(H_3PO_4)의 조성비와 에칭시간을 조절하면서 수행하였다. Table 1은 실험조건과 결과를 요약한 것이며, 각조건에 따른 모폴로지 측정결과는 Fig. 1, 2와 같다.

Fig. 1에서와 같이 과망간산 (7 wt%)/인산조성의 실험결과(Exp I)는 5시간 에칭실험을 제외하고는 구정의 관찰이 어려웠으며, 각조건에 전반적으로 etchant에 의한 artifact가 나타나고 있다. 5시간 에칭 결과에서 전반적으로 방사상의 모폴로지를 갖는 quadrite 형태의 구정을 관찰할 수 있으나 구정간의

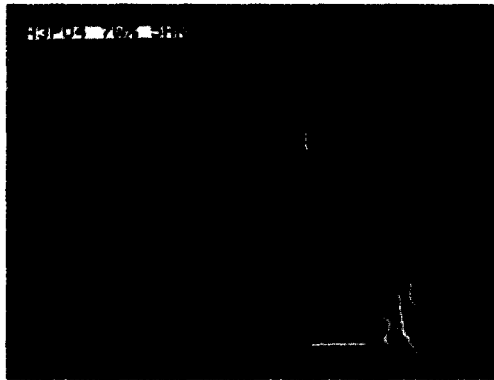
경계가 불분명하며 구정중심 부근에 artifact가 발생하여 라멜라의 radial growth pattern 등 구정의 미세구조 연구에는 적합하지 않다. 과망간산 (7 wt%)/황산 조성의 실험 결과도(Exp II) 그림에서 볼 수 있듯이 etchant에 의한 팽윤현상과 이로 인한 계면의 손상으로 인하여 구정의 관찰에는 적합하지 않다. 이러한 현상은 과망간산 (7 wt%)/황산 조성을 적용하여 제조한 전시편에서 관찰할 수 있었다.

과망간산/(인산 or 황산) 조성을 변형한 과망간산/황산/인산 조성에서 과망간산의 함량을 변화시키면서 구정의 모폴로지를 관찰하였다(Fig. 2). 실험은 황산/인산을 2/1 비율로 유지하면서 과망간산의 함량을 1.3, 3, 7 wt%로 조성을 변화시키면서 수행하였다. 과망간산 1.3 wt%의 18시간, 36시간 실험에서 모두 구정을(Exp III) 관찰할 수 있으나 구정의 형상과 구정계면의 경계가 불분명하여 이러한 에칭조건을 적용하기에는 어려움이 있다. 과망간산 3 wt% 실험결과는 5시간, 7시간에서 구정 모폴로지를 관찰(Exp IV)할 수 있었으며 14시간 이후에는 etchant에 의한 artifact 현상이 구정중심부를 중심으로 유발되고 있다. 실험결과는 7시간 에칭시 quadrite형태의 iPP 구정의 형상과 구정중심에서 라멜라의 radial growth pattern을 선명하게 보여주고 있어 iPP 구정 관찰에 적합한 조건임을 알 수 있다. 마지막으로 에칭시간을 줄여주기 위하여 etchant의 농도를 증가시킨 7 wt% 과망간산/황산/인산 조성의 실험을 수행하였다(Exp V). 실험결과 90분, 3시간 에칭결과에서 구정 모폴로지를 관찰할 수 있으나 90분 실험

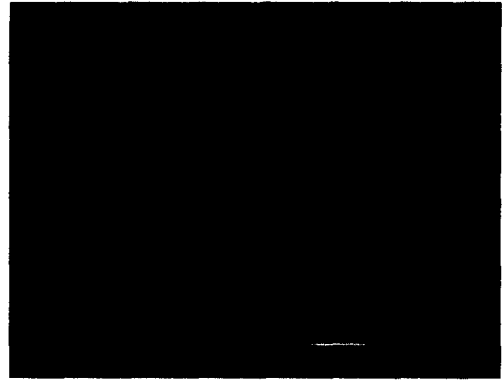
Table 1. IPP Spherulite Morphologies from Various Etching Condition(Formulation, Composition)

exp no.	etchant composition (wt%)			etching time (hr)	morphology	results
	KMnO_4	H_2SO_4	H_3PO_4			
I	7		93	1.0/3.0/5.0/7.0	Δ	5hr-spherulite morphology (artifact)
II	7	93		1.0/3.0/5.0/7.0	$\times$	swelling and artifact
III	1.3	65.8	32.9	18.0/36.0	$\times$	spherulity morphology (swelling)
IV	3	64.7	32.3	5.0/7.0/14.0/25.0	$\circ$	5hr-spherulity morphology
					$\bullet$	7hr-spherulity morphology
					$\circ/\times$	atrifact (14hr/25hr)
V	7	62	31	1.5/3.0/14.0/20.0	Δ	1.5hr-spherulite morphology
					Δ	3hr-spherulite but swelling
					$\times$	14hr-spherulite but artifact
					Δ	20hr-spherulite but artifact

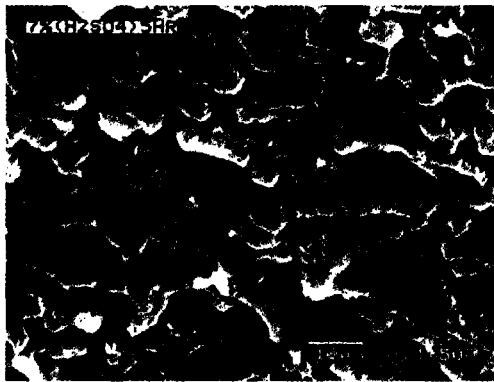
● Good image, $\circ > \Delta$ medium image, $\times$ bad image.



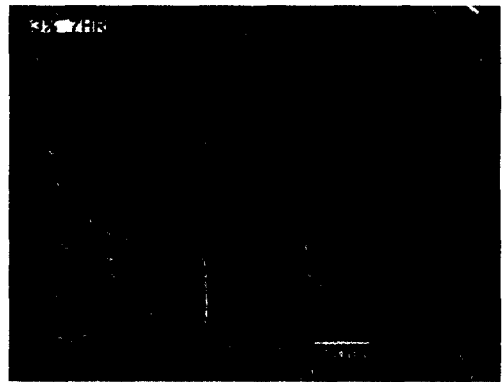
(a) Etching time 5hr by 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{c-H}_3\text{PO}_4$



(a) 1.5 wt% KMnO_4 at etching time 18 hr



(b) Etching time 5hr by 7 wt% $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

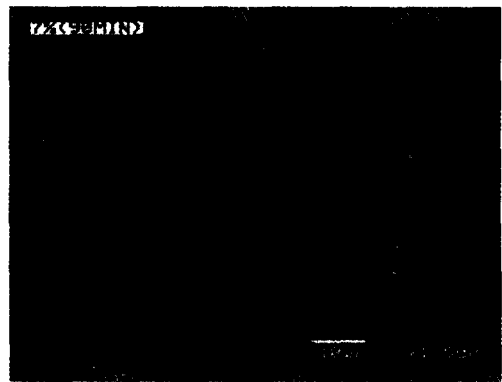


(b) 3 wt% KMnO_4 at etching time 7 hr

Figure 1. Etched morphology of iPP spherulite by phosphoric and sulfuric acid.

험의 경우 에칭이 덜되어 구정의 형상이 선명하지 못하며, 3시간 실험결과는 모폴로지의 선명도가 낮을 뿐만 아니라 etchant에 의한 팽윤현상으로 모폴로지 관찰에 적용하기 어렵다. 또한 14시간, 20시간의 실험결과에서 구정을 볼 수 있으나 구정중심에 사방으로 찢어진 듯이 나타나고 있는 artifact로 재연성있는 모폴로지를 주지 못하였다.

이상의 실험결과에서 iPP 구정 관찰에 적합한 etchant 조성 (3 wt% $\text{KMnO}_4(\text{s})/64.7 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4/32.3 \text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$)과 에칭시간 (7hr)의 에칭조건을 확립할 수 있었다. 상기한 에칭과정을 통하여 제조된 측정시편은 iPP의 미세구조와 구정의 모폴로지는 TEM용 replica 수준의 iPP 모폴로지를 재연할 수 있었다.



(c) 7 wt% KMnO_4 at etching time 1.5 hr

Figure 2. Spherulite morphology of iPP by different concentration of KMnO_4 in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4(2/1)$ formulation.

등온결정화 실험. 본 연구에서 확립된 에칭법의 재연성과 iPP 구정의 특성을 연구하기 위하여 등온결

Table 2. Spherulite Morphology According to Different Crystallization Temperature (1 hr)

T_c	spherulite shape	size	results
100 °C		60 × 85 μm	large spherulite size
120 °C	quadrilateral	50 × 60, 60 × 80 μm	homogeneous size and distribution
130 °C		40 × 50, 60 × 80 μm	
140 °C	spherical	70 μm	small spherulite size (more crystallization time needed)

정화에 따른 결정화 거동과 구정의 모폴로지를 관찰하였다. 등온결정화 실험을 위한 시편은 hot stage에서 결정화온도 (110, 120, 130, 140 °C)를 변화시키면서 1시간동안 등온결정화시켜 제조하였다. Table 2는 등온결정화 실험결과를 요약한 것이다. WAXD 실험결과 (Fig. 3)는 130 °C 등온결정화 시

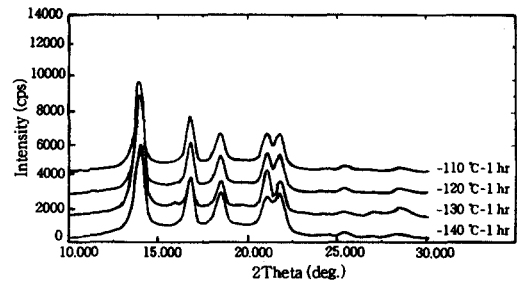
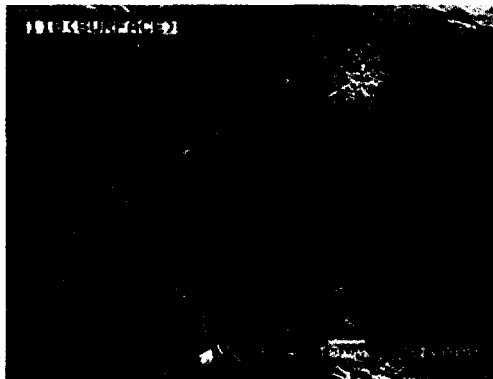
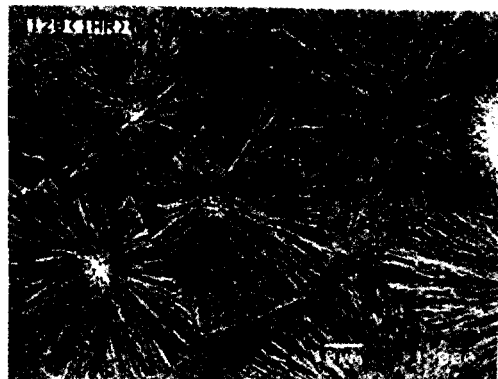


Figure 3. WAXD of iPP crystallized at different crystallization temperatures (1hr).

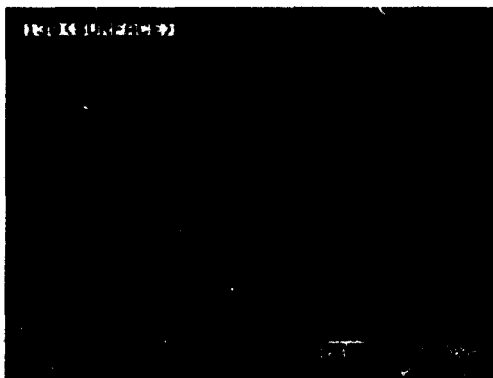
료의 반사면의 반가폭이 작고 (111)/(041) 반사의 분리도와 강도가 증진하는 것에서 nuclei의 형성과 구정의 성장이 충분히 진행됨을 예측할 수 있으며, 140 °C의 경우에는 결정화에 필요한 충분한 시간이



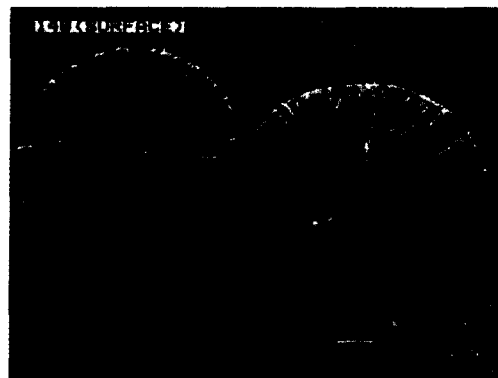
(a) 100 °C



(b) 120 °C



(c) 130 °C



(d) 140 °C

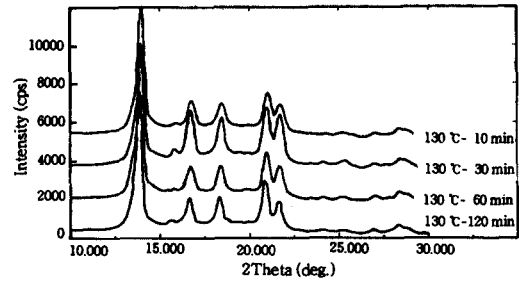
Figure 4. Spherulite morphology of iPP crystallized at different crystallization temperature (1 hr).

Table 3. Spherulite Morphologies of Different Crystallization Time at 135 °C

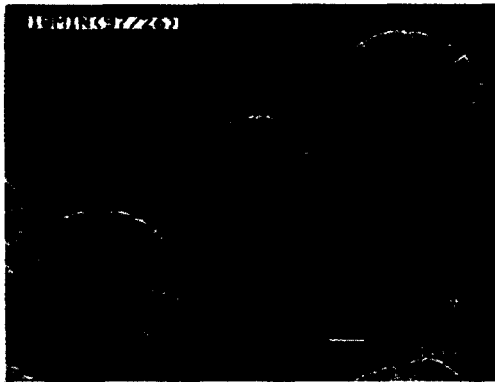
crystallization time (135 °C)	(110)	(300)- β (040)	(130)	(111)/(041)	K-value	morphology (by SEM)
10 min	100	75	52	59/55		$r=15 \mu\text{m}^a$
30 min	100	36	37	51/33		$r=25 \mu\text{m}^a$
60 min	100	4	18	25	0.027	$50 \times 75 \mu\text{m}$
120 min	100	6	33	36	0.034	$50 \times 70 \mu\text{m}$, β -form

^a Not fully developed.

부족하여 구정성장이 불충분함을 알 수 있다. 이는 구정의 모폴로지 관찰결과 (Fig. 4)에서도 나타난다. 그림에서 140 °C에서는 구정이 충분히 성장하지 않았음을 볼 수 있으며, 실험결과에서 구정은 라멜라의 radial growth로 인하여 형성되며 구정의 계면은 인접한 구정과의 충돌에 의한 것임을 추론할 수 있다. 110~130 °C의 모폴로지에서 구정의 계면은 전형적

**Figure 5.** WAXD of iPP crystallized at different crystallization time (T_c ; 130 °C).

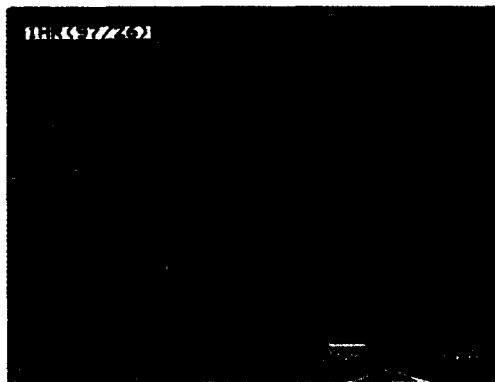
인 iPP α -구정의 성장 경향을 나타내고 있다. 또한, Table 2에서 결정화온도가 낮을수록 구정의 크기가 크게 나타남을 볼 수 있는데 -구정의 명암도와 성장 pattern- 이는 결정화온도가 낮아질수록 구정의 성장 속도가 빨라지는 것에서 기인한다. Fig. 4에서 볼 수



(a) 10 minute



(b) 30 minute



(c) 60 minute



(d) 120 minute

Figure 6. Spherulite morphology of iPP at different crystallization time (T_c ; 130 °C).

있듯이 구정의 성장은 구정중심에서 radial 방향으로 일정한 branching 각 ($5 \sim 40^\circ$)을 유지하면서 라멜라가 성장하는 dendrite 모폴로지를 나타내고 있음을 볼 수 있으며 이를 통하여 본 연구를 통하여 확립된 화학적 에칭조건이 iPP 미세구조를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.

결정화시간 변환실험 (135 °C). 결정화시간에 따른 구정의 모폴로지를 관찰하기 위하여 135 °C의 등온에서 결정화시간을 변환하면서 실험을 수행하였다. Table 3은 결정화시간에 따른 실험결과를 정리한 것이며, Fig. 5와 6은 결정화시간에 따른 iPP의 결정 구조와 구정의 모폴로지를 나타낸 것이다. WAXD 실험결과 (Fig. 5)에서 결정화시간이 증가할수록 반사면의 강도와 낮은 반가폭에서 crystal size가 증가함을 볼 수 있으며, 2θ 16° 부근의 (300) 반사면에서 β 결정의 존재를 확인할 수 있다. 이는 등온결정화에 적용된 온도조건이 β 결정의 형성을 유발할 수 있는 온도임을 확인시켜주는 것이다. Fig. 6은 전형적인 α -구정의 모폴로지를 나타내는 것으로 실험결과 시간이 지날수록 구정이 활발하게 성장함을 볼 수 있으며 이는 Fig. 5의 WAXD 결과와 같다. 그림에서 구정은 원형으로 성장하여 이후 인접한 구정과의 충돌로 인하여 quadratic한 모폴로지를 구현하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 6(a)의 10분간 결정화시킨 시료의 경우 사진 좌측상단의 $10\mu\text{m}$ 의 구정은 radial growth의 초기단계에 있음을 보여주고 있으며, 30분 결정화실험 결과에서 구정의 전체적인 크기가 $20 \sim 30\mu\text{m}$ 에서 $100\mu\text{m}$ 까지 성장하고 있다. 또한 30분 이후의 결정화실험 결과에서는 구정의 radial growth와 더불어 dendrite형의 모폴로지가 선명히 관찰되고 있다.

IPP 구정의 Characterization. Table 4는 iPP 구정 모폴로지의 특성과 형성조건을 정리한 것이다. Norton과 Keller는⁶ 다양한 iPP 구정의 모폴로지를 관찰하여, iPP의 구정 모폴로지는 type I, type II의 α -구정과 type III, type IV의 β -구정으로 분류할 수 있으며, 이들 구정은 대부분의 경우 공존하며 일반적인 결정화 조건에서는 α -구정이 주를 이룬다고 보고한 바 있다. 또한 Aboulfara⁸ 등은 bulk한 시료의 SEM을 이용한 모폴로지 관찰에서 α -구정에 비하여 β -구정이 보다 밝게 나타남을 설명하였다

Table 4. IPP Spherulite Morphology and Characterization

Microspherulite birefringence			formation cond.	characteristic morphology
α	type I	positive	134 °C ↓	- characterized by cross-hatching (80.4° for IPP)
	type II	negative	138 °C ↑	- Mainly radial but tangential growth existing
	type III	negative ↓	122 °C ↓	- small portion of tangential growth lamellar
β	type IV	negative ↓	126~132 °C	- rigid growth lamellar
	type V	negative ↓	126~132 °C	- uniform contrast under polarized light
	type VI	negative ↓	126~132 °C	- periodic face-on/edge-on morphology
				- banded and twist structure

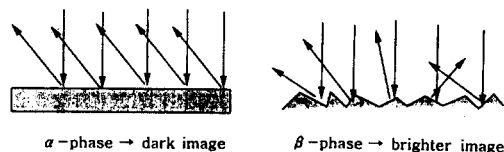


Figure 7. Image contrast of α -spherulite and β -spherulite in SEM observation.

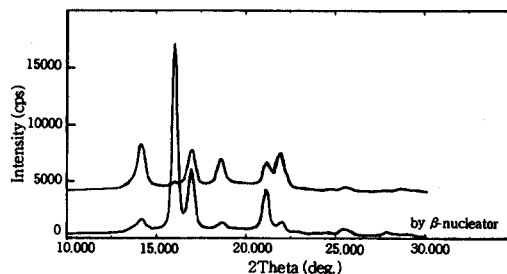
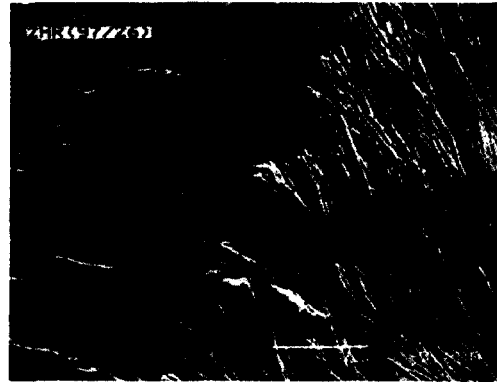


Figure 8. WAXD of iPP crystallized by β -nucleator.

(Fig. 7). 그림에서 볼 수 있듯이 α -구정은 parallel한 α -lamellae의 성장으로 SEM 관찰시 2차전자의 방향이 균일하여 어두운 상을 나타내며, β -구정은 비틀린 모폴로지로서 2차전자의 난반사를 유발하며 이로 인하여 상형성시 밝은 상을 주게된다.

β -구정의 관찰. β -구정의 관찰은 온도조절방법과 β -핵제인 신일분화학의 Nu-100을 이용하여 제조된 시료의 모폴로지를 관찰하여 측정할 수 있었다(Fig. 8, 9). Fig. 9에서 모폴로지의 밝기와 라멜라 성장

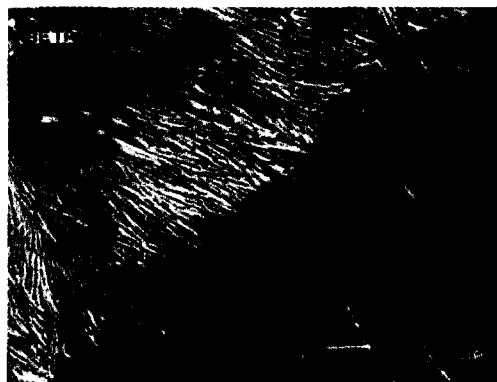


(a) Made by temperature gradient method



(b) Made by β -nucleator

Figure 9. Spherulite morphology of iPP by SEM.



(a) Crosshatching morphology of iPP α -spherulite

(b) Interface of α/β spherulite

Figure 10. Crosshatching and interface of α/β spherulite morphology.

patten에서 bright (rigid, banded)한 영역이 β -구정 영역임을 확인할 수 있다. 또한 온도조절법 (135 °C ;

Table 2), β -핵제로 제조한 시료의 광각회절도형에서 β -특성 반사면인 (300) 반사를 관찰할 수 있으

며, 특히 핵제를 이용하여 제조한 시료는 β -지수(K-value)가³ 0.685로 높은 β -crystal의 분포를 확인할 수 있다. 모폴로지 관찰결과 β -핵제를 이용한 시료는 β -구정이 전 영역에서 고르게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 온도조절법으로 제조한 시편의 사진에서 상대적으로 밝고 rigid한 β -영역과 α -영역의 경계면을 보여주고 있으며, β -핵제를 이용한 실험에서 banded spherulite의 type IV, rigid lamellar growth pattern의 type III 구정의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 10은 α/β 구정의 계면 모폴로지와 α -구정영역을 확대한 것으로 그림에서 볼 수 있듯이 tagential한 crosshatching 라멜라를 관찰할 수 있으며, 전형적인 dendrite 형태의 rigid한 β -구정의 모폴로지는 상대적으로 방사상의 라멜라의 성장이 적다는 Al-Raheil 등의¹⁶ 실험결과와 일치한다.

등온결정화 실험을 통하여 본 연구에서 확립된 시편준비 방법이 iPP 구정과 라멜라성장 pattern 등 PP-미세구조 관찰에 적합한 방법임을 알 수 있었으며, SEM에서 관찰된 모폴로지 차이를 이용하여 iPP 구정의 characterization에 관한 기술을 확립할 수 있다.

결 론

본 연구를 통하여 iPP 구정의 미세구조 관찰에 적합한 화학적 에칭방법을 확립할 수 있었다. 본연구에서 확립된 iPP 구정관찰에 적합한 에칭조건은 3 wt% $\text{KMnO}_4(\text{s})/64.7 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4/32.3 \text{ wt}\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ etchant 조성이며, 에칭시간 7시간에서 최적의 모폴로지를 주고 있음을 알 수 있었다. 또한 등온결정화 시 결정화온도가 높고, 결정화시간이 길수록 quadrite한 구정의 수가 증가하는 iPP 구정의 거동을 재현할 수 있었다. 이외에도 PP-구정의 모폴로지 차이는 모폴로지의 contrast와 lamellar growth pattern으로 α -구정, β -구정을 구별할 수 있을 뿐 아니라 crosshatching, dendrite 등 iPP 미세구조를

재연성있게 관찰할 수 있어 iPP 미세구조 연구에 본 연구에서 개발한 시편준비법이 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 실험의 준비와 실행, 결과정리 등 연구에 많은 도움을 준 삼성화학종합연구소의 최민주씨와 실험 중 유익한 토론과 조언을 아끼지 않으신 삼성종합기술원 Chemical Sector의 장학전씨에게 감사의 마음 전합니다.

참 고 문 헌

1. G. Natta, P. Gorradini, and M. Cesari, *Acad. Naz. Lincei*, **21**, 365 (1956).
2. F. J. Padden and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959).
3. A. Turner-Jones, J. M. Aizelwood, and D. R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964).
4. E. J. Addink, *J. Beintema*, **2**, 185 (1961).
5. J. M. Park and K. Y. Eom, *Polymer (Korea)*, **3**, 419 (1997).
6. D. R. Norton and A. Keller, *Polymer*, **26**, 704 (1985).
7. R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1741 (1963).
8. A. Aboulfaraj, B. Ulrich, A. Dahoun, and G. G'Sell, *Polymer*, **34**, 4817 (1983).
9. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, **30**, 399 (1989).
10. R. Greco and G. Ragosta, *J. Mater. Sci.*, **23**, 4171 (1988).
11. J. L. Tomason and A. A. Van Rooyen, *J. Mater. Sci.*, **27**, 889 (1992); *ibid.*, **27**, 897 (1992).
12. J. Varga, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2557 (1992).
13. K. Y. Eom, J. M. Park, and O. J. Kwon, *Polymer (Korea)*, **3**, 426 (1997).
14. R. H. Olley, A. M. Hodge, D. C. Bassett, and J. J. Thomson, *J. Polym. Sci. (Phys. Ed.)*, **17**, 621 (1979).
15. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, **23**, 1707 (1982).
16. I. A. Al-Raheil, A. M. Qudah, and M. Al-Share, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1259 (1998).