

COMPOSITION IMAGE를 이용한 새로운 POLYMER-MORPHOLOGY에 관한 연구

余 琮 琪 · 吳 宗 萬

럭 키 中央 研究所

(1982년 7월 6일 접수)

NEW POLYMER-MORPHOLOGY STUDY USING COMPOSITION IMAGE

J. K. Yeo and J. M. Oh

Lucky Central Reserch Institute, Science Town, Daeduk, Chung-nam Korea

(Received July 6, 1982)

要約 : EM을 이용하여 multi-phase polymer system의 morphology study를 위한 觀察 方法으로 從來의 TEM image에 의한 觀察은 hardening이 어려운 物質 및 物質의 特定部位에 대한 觀察이 어려울 뿐만 아니라 試片準備 過程에 많은 時間과 努力이 所要되었다. 또한 SEM image의 觀察 역시 internal structure에 關한 情報를 얻을 수 없고 etching 및 coating에 따르는 여러가지 問題點등 많은 어려움이 있었다. 이에 대해 O_3O_4 staining만을 行한 HIPS와 ABS의 bulk specimen을 EM에서 backscattered electron에 의해 形成되는 composition image를 이용하여 觀察하였다. 그 結果, TEM과 SEM에서 觀察되는 結果는 물론, 從來의 觀察 方法에서의 問題點 및 觀察의 限界點을 解決함과 同時에 많은 時間과 努力을 節約할 수 있었다.

ABSTRACT : Electron microscopy for multiphase polymer morphology is still exposed to some limitation both in disclosing morphological details and in specimen preparation. For TEM technique, the internal structure in such specific areas as those of fractured, crazed, oriented, distorted parts of bulk specimen are hardly focused because of the specimen being sectioned. Low Tg materials like multiphase elastomers should be cryogenized before being sectioned. For SEM application, over and/or under-etched specimen might give rise to morphological errata and artifacts. In this paper, a new methodology is proposed to overcome the problems mentioned above using the composition image formed by backscattered electron signals.

1. 序 論

Multi-phase polymer system의 morphological

study를 위하여 지금까지 行하여져 온 EM에 의한 觀察 方法으로는 TEM을 이용한 internal structure의 觀察, SEM을 이용한 surface topogr-

이들의 합성 반응이 완결되는 부분을 택했다. 즉 PET 시료의 경우 290°C 그리고 전방향족 시료의 경우 360°C이다. 후자의 경우 액정의 녹는 온도가 340°C 부근이므로 등방성 용융액체 상태가 된다.

전방향족 시료에 있어서 점도는 shear rate가 $5s^{-1}$ 이하에서는 Newtonian 거동을 보이며 그 이상에서는 고분자 melt의 전형적인 현상인 pseudoplasticity를 보여 준다. log-log 그래프에서의 기울기는 0.45~0.55로서 다음식을 만족 시켜준다.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{-\alpha} \quad 0.45 < \alpha < 0.55$$

그와는 대조적으로, 재래의 폴리에스테르의 경우 $100s^{-1}$ 까지는 Newtonian 성질을 보이고 그 이상에서는 기울기가 완만한 pseudo plasticity를 나타낸다. 위 사실은 중합 반응시 교반 속도에 상응하는 shear rate에서는 전방향족 시료의 용융점도가 오히려 낮아져서 60~70°C의 온도 차이만 고려 한다면 PET의 공업적 합성을 위한 기존 시설을 활용하여도 액정상의 폴리에스테르를 합성 하는데 큰 무리가 따르지 않음을 시사해 준다.

합성된 고분자의 공업적 이용과 관련하여 액정상에서의 용융점도와 shear rate의 관계, 탄성력 등은 매우 중요할 것으로 사료된다. melt spinning은 액정상에서 행해지며 이때 액정의 배향이 뒤따르기 때문에 강한 섬유가 얻어지게 된다.

전방향족 폴리에스테르의 유성적 성질의 연구는 합성 방법이 까다롭고 분자 구조 및 분자량 분포에서 정확히 정의된 모델 고분자의 구득이 어려워 아직 초보 단계에 있으며, 본 연구에서는 이 분야를 계속 수행하여 다음보에 그 결과를 다루겠다.

4. 맺음말

본 연구에서는, 테페프탈산과 페닐히드로퀴논 디아세테이트와의 에스테르화 및 그 교환반응에 의해 전방향족 폴리에스테르를 합성하였다. DSC와 TGA에 의한 열적성질 조사 결과 312°C와

333°C에서 두개의 흡열 피크가 관측되었으며 에스테르 결합은 450°C까지는 안정한 것으로 나타났다. 첫째의 흡열피크는 선형 고분자의 결정의 녹는 온도 두번째는 액정상에서 균일한 액체로 전환되는 온도를 가르킨다. 이것은 합성한 폴리에스테르가 thermotropic 액정을 형성함을 간접적으로 보여 주며 메소젠기에 도입된 bulky한 페닐기의 영향으로 그 녹는점이 매우 낮아졌음을 알 수 있다.

한편, 재래의 폴리에틸렌 테페프탈레이트의 합성법과 비교한 결과 근본적인 방법은 유사했으나 반응 온도는 전방향족 시료의 경우 50~60°C 높게 되어야 했다. 그리고 최종 반응 온도에서의 용융점도를 비교한 결과 교반속도에 상응하는 shear rate에서는 오히려 전방향족 시료의 용융점도가 낮게 나타나서 공업적인 차원에서 용이하하게 합성 및 가공되어질 수 있을 것으로 사료된다.

알림: 본 연구를 가능하게끔 재정적으로 지원해 주신 산학협동재단에 감사를 드리며 아울러 선경합성연구소의 기술적 지원에도 사의를 표합니다.

인용 문헌

1. J.I. Jin, *Polymer (Korea)* 5 (2~6) 81, 158, 256, 349, 419 (1981).
2. A. Blumstein (Ed.) "Liquid Crystalline Order in Polymers" Acad. Press New York (1978).
3. G.W. Gray and P.A. Winsor (Eds.) "Liquid Crystals & plastic crystals", Vol.1, John Wiley & Sons. Inc., London (1974).
4. K.F. Wissbrun, *J. Rheology* 25, 619(1981).
5. S.P. Papkov, V.G. Kulichikhin, V.D. Kalymyhora, and A.Y. Malkin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 1953 (1974).
6. D.G. Baird, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 2701 (1978).
7. S. Antoun, R.W. Lenz, and J.I. Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 19, 1901(1981).

aphy의 觀察, 上記 兩者의 機能을 組合한 STEM 및 特性 X-ray와 Auger electron에 의한 chemical composition을 알 수 있는 EPMA를 들 수 있다. 대부분의 高分子物質은 原子量이 작고 그 값이 근소한 差異를 가진 元素들로 이루어져 있으므로 TEM을 利用하여 物質의 internal structure의 amplitude contrast 機構를 利用한 imaging을 期하기 위해서는 原子量이 매우 큰 元素 또는 그의 化合物로 staining 시키는 것이 必要하다. 1965年 O_5O_4 를 staining agent로 利用한 Kato 方法이 紹介된 이래¹⁻³, 많은 研究가 進行되어 double bond, -SH, =N, -NH₂, -S, -OH, -CHO 등의 functional group 또는 그의 構造 化合物과 O_5O_4 가 相互結合하여⁴⁻⁶ 原子量이 큰 化合物로 되어 image contrast를 얻었다. 이렇게 staining 完了된 試片을 hardening 시킨 다음, 500~1,500Å° 程度の 薄片으로 sectioning해야만 觀察 可能하다. 이와같은 制約 때문에 elastomer multi-phase polymer와 같이 staining은 可能하나 hardening이 어려운 物質은 crosslinking 또는 T_g 이하의 溫度로 冷却 固化시켜 thin sectioning하는 方法이 있지만 대단히 어렵거나 制限性이 있으므로 TEM 觀察이 어려우며 觀察 可能하다 하더라도 觀察에 適合한 試片을 製作하기에는 대단한 努力과 時間이 所要된다. 특히 이러한 試片 準備過程의 制約으로 인하여 物質의 全般的인 構造에 대한 information은 얻을 수 있으나 特定 部位(fractured, crazed, distorted, molded, oriented part 등)에 대한 phase structure의 觀察이 매우 어려웠다.

또한 SEM을 利用한 觀察 方法 역시, surface topography에 대한 information만을 얻을 뿐 TEM 觀察에서 알 수 있는 internal structure에 대한 事項은 전혀 알 수 없었다. 아울러 試片을 etching 및 coating 등의 前處理 方法을 통하여⁷⁻¹⁰ 觀察 可能하므로 over- 또는 under-etching으로 인한 本來 狀態 그대로의 phase structure를 觀察하기 어려웠다.

本 研究에서는 phase structure의 觀察을 위한 試片 前處理 過程으로 staining만을 行한 다음, EM에서 加速電子가 試片에 닿아 發生하는 signal

들 中の 하나인 backscattered electron에 의해 形成되는 composition image를 利用하여^{11,12} phase structure를 觀察함으로써 上記 方法에서와 같이 EM 觀察을 위한 試片 準備에 所要되었던 많은 時間과 努力을 아낄 수 있을 뿐만 아니라 많은 어려움과 制限性을 解決할 수 있게 되었다.

2. 實 驗

2-1. 使用試料

HIPS ; CdF Chimie 社製(France)
ABS ; Daicel 社製 Cevian FX-2(日本)

2-2. 試 藥

O_5O_4 ; Merck社製
Epoxy resin (Epok 812) ; 應研社製(EM grade)
DDSA ; 應研社製(EM grade)
MNA ; 應研社製(EM grade)
DMP-30 ; 應研社製(EM grade)
 C_2O_3 ; Wako 社製

2-3. Etching solution의 製造¹³

蒸留水 700ml에 400g의 C_2O_3 를 加하고 完全히 容解시킨 後 $C-H_2SO_4$ 200ml를 서서히 加하여 全量이 1l 되게 하였다.

2-4 Epoxy resin embedding Compound의 製造

Luft method¹⁴에 의해 62ml의 Epok 812에 DD SA 100ml를 均一하게 섞어 solution A(hard type)로 하고 100ml의 Epok 812에 MNA 89ml를 섞어 solution B(soft type)을 만든 後 solution A와 B를 各各 5:5의 比率로 섞은 溶液에 대해 DMP-30을 1.7vol. % 넣어 製造하였다.

2-5. 觀察 試片의 製作

2-5-1. TEM image 觀察試片

試料(HIPS, ABS)를 約 1mm 程度の 두께로 thinning 하고 trimming한 다음, vapor staining

method를 利用하여 O_5O_4 로 4日間 staining 시켰다. 이를 물로 洗滌하고 oven에서 乾燥시킨 後 試片 表面등에 殘存하는 O_5O_4 를 除去하기 위하여 vacuum desiccator에서 12時間동안 抽出하였다. staining 完了된 試片을 薄片으로 sectioning 하기 위한 hardening 段階로 試片과 epoxy resin embedding compound를 gelatine 成分의 capsule 에 넣고 $60^\circ C$ 의 drying oven에서 12時間 동안 硬化시킨 다음, ultramicrotome(model;JUM-7)으로 約 $1,000\text{\AA}$ 의 두께(color;gold)로 cutting하였다.

2-5-2. SEM image 觀察 試片

Etching 試片; 試料($2 \times 10 \times 1\text{mm}$)를 etching solution에 넣고 $70^\circ C$ 에서 5分間 etching하고 이를 蒸留水 850ml에 HCl 150ml를 混合한 溶液으로 rinsing 하고 乾燥시킨 다음, 眞空度가 10^{-6} torr로 維持되는 vacuum evaporator(JEE-4x)에서 silver coating하였다.

O_5O_4 staining 試片; 試料에서 採取한 bulk specimen을 vapor staining method에 의해 2日間 O_5O_4 staining만을 行한 後 어떤 處理도 行하지 않았다.

Coating 試片; bulk specimen을 眞空度가 10^{-6} torr로 維持되는 vacuum evaporator에서 silver coating만을 行하였다.

2-6. EM 觀察 條件

本研究에서 TEM image 觀察을 위하여 使用된 EM의 model은 JEM-100cx(日本電子社製)이며 operating voltage는 100kv였다. SEM image의 觀察 역시, JEM-100cx ASID를 使用하였으며 operating voltage는 secondary electron image 觀察에서는 20kv, backscattered electron image는 40kv였다.

3. 結果 및 考察

3-1. HIPS의 觀察

Fig. 1은 O_5O_4 staining된 HIPS를 ultramicrotoming하여 TEM으로 觀察한 結果이며 rubber의

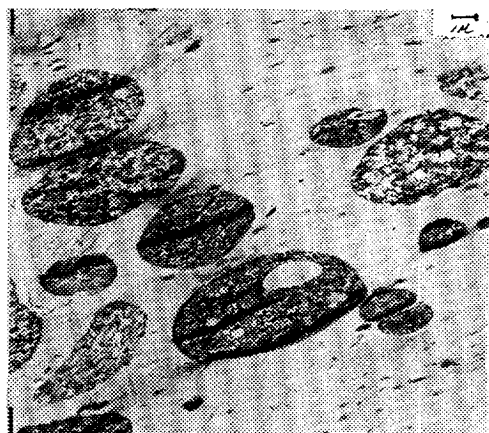


Figure 1. TEM image of osmium-stained HIPS, X 6,000

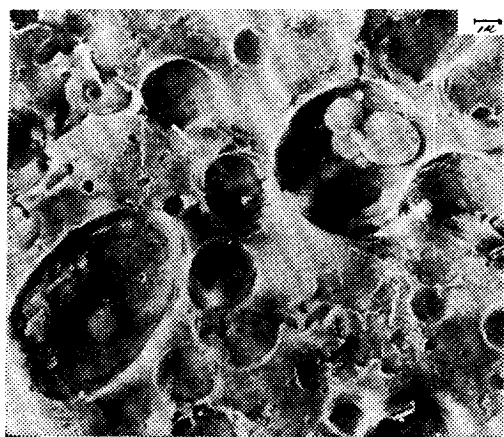


Figure 2. Secondary electron image of etched and silver coated HIPS, X 6,000.

double bond가 O_5O_4 와 相互結合하여 검은 image를 形成한 rubber particle을 볼 수 있다.

이 觀察에서 rubber particle의 모양, 크기, 分布狀態 및 rubber particle內에 polystyrene이 occlusion 되어 있는 形狀등을 알 수 있어 HIPS의 全般的인 internal structure에 觀한 情報를 얻을 수 있다. 이에 비해 Fig.2는 etching한 HIPS를 silver coating한 後 SEM의 secondary electron image로 觀察된 結果이다. Rubber particle이 polystyrene phase로 부터 etching된 表面을 scanning하여 surface topography를 觀察함으로써 試片 表面에서의 rubber particle의 모양, 크기 및 分布狀態를 觀察할 수 있으나 Fig.1과

같이 occlusion된 상태에 관한事項은 알 수 없다. 또한 試片에 含有되어 있는 rubber particle 만을 etching 시키는 過程에서 over-etching되었을 경우, rubber particle은 물론 polystyrene phase까지 attack 되어 rubber와 함께 다소간의 polystyrene도 etching되기 때문에 本來의 rubber particle 形狀을 觀察할 수 없다. 아울러 under-etching된 경우도 rubber particle을 完全히 etching시킬 수 없으므로 같은 結果를 招來하게 된다.

Fig.3은 silver coating만을 行한 HIPS를 back-scattered electron에 의해 形成되는 composition image를 觀察한 結果이다. 이 結果에서 보는 바와 같이 rubber particle의 어떠한 形狀도 觀察되지 않았다. 이는 原子量이 적고 그 값이 근소한 差異를 지닌 元素로 構成되어 있는 高分子物質과 같은 경우, atomic number 差에 의한 amplitude imaging contrast 機構가 큰 影響을 미치지 못함을 알 수 있다. Fig. 4는 O_5O_4 staining만을 行한 HIPS bulk specimen을 Fig. 3과 같이 composition image로 觀察한 結果이다. 이 結果에서 나타난 바와 같이 上記 Fig. 1과 2에서 알 수 있었던 rubber particle의 모양, 크기, 分布狀態는 물론, polystyrene이 rubber particle內에 occlusion된 狀態도 觀察되었다.

즉 Fig. 1과 같은 TEM image 觀察을 위해서는 우선 O_5O_4 를 試片 깊숙히 浸透시키기 위해 試

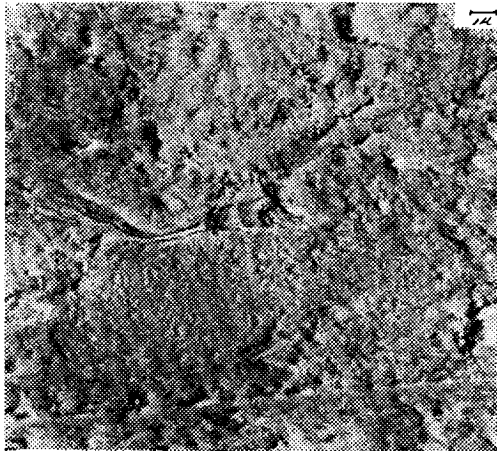


Figure 3. Composition image of silver coated HIPS, X 6,000

片을 thinning하고¹⁵ staining한 다음, hardening하여 約 1,000Å 以下の 薄片으로 cutting해야 한다. 이러한 試片製作의 制約 때문에 TEM에 의한 觀察은 物質의 全般的인 構造는 알 수 있으나 特定部位의 phase structure의 觀察 및 hardening이 어려운 物質에 대한 構造 觀察이 힘들었다. 또한 Fig. 2의 SEM image와 같이 etching에 따르는 問題點 및 internal structure를 觀察할 수 없는 點을 Fig. 4와 같은 觀察 方法으로 解決할 수 있으며 backscattered electron이 放出되는 部位가 試片表面으로부터 約 0.1~0.5μ이므로 O_5O_4 를 試片에 staining 시키는 時間을 줄일 수 있다.

이와같이 從來의 TEM과 SEM image 觀察을 위한 試片 準備過程과 같은 複雜한 段階를 거칠 필요가 없으므로 많은 時間과 努力을 節約할 수 있다.

3-2. ABS의 觀察

ABS 역시 HIPS와 同一한 結果로 Fig. 5는 SAN phase에 O_5O_4 staining된 polybutadiene particle이 觀察된 TEM image이며 Fig. 6은 etching method에 의해 試片 表面으로부터 polybutadiene rubber가 etching 되어 觀察된 secondary electron image이다. Fig. 7 역시 back-scattered electron에 의해 形成된 composition image로 polybutadiene rubber particle의 어떠한

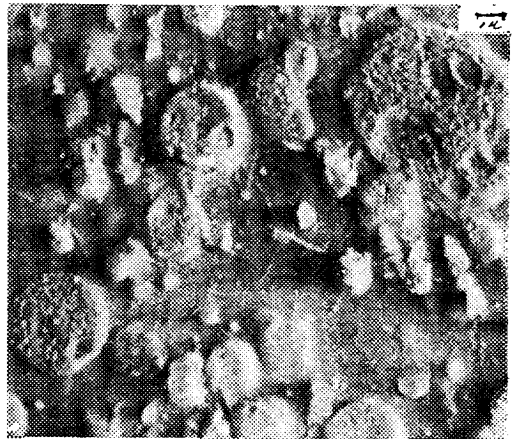


Figure 4. Composition image of osmium-stained HIPS, X 6,000

REFERENCES

1. K. Kato, *J. Electron Micros.* **14**, 220 (1965).
2. K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 38(1968).
3. K. Kato, *Koll. Z.Z. Polym.*, **220**, 24(1967).
4. L.F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold, New York, (1932).
5. 余琮琪, 第三回 高分子 夏季大學, p. 177 (1981).
6. H.B. Henblest, W.R. Jackson and B.C.G. Robb, *J. Chem. Soc. Lond. B*, 803(1966)
7. G.E. Pfefferkorn, in SEM/1973, Processings of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago p.751(1973).
8. P. Echlin and P.J.W. Hyde, in SEM/1972, Processings of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago p.137(1972).
9. G.E. Pfefferkorn, H. Gruter and M. Pfautich, *ibid*, p. 1019
10. P. Echlin, in SEM/1974, Processings of 7th Annual SEM symposium, IITRI, Chicago p.1019(1974).
11. JEOL NEWS, Vol., 15E, No1, p.18 (1977).
12. Philips Bulletin, electron optios, EM 110-p22 (1977/3).
13. Lucky Standard, "plastic 鍍金 試驗方法
14. Luft, J.B.B.C., **9**, 409, (1961).
15. A.A. Donatelli, D.A. Thomas and L.H. Sperling, *ACS Poly. Prepr.* **14**, (2), 1080 (1973).
16. K. Murata, T. Matsukawa and R. Schimizu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **10**, 678(1971).

Abbreviation

- EM : Electron microscope(or/microscopy)
 HIPS : High impact polystyrene
 ABS : Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer
 TEM : Transmission electron microscope(or/microscopy)
 SEM : Scanning electron microscope (or/microscopy)
 STEM : Scanning transmission electron microscope(or/microscopy)
 EPMA : Electron probe microanalysis
 O₃O₄ : Osmium tetraoxide
 DDSA : Dodeceny succinic anhydride
 MNA : Methyl nadic anhydride
 DMP : Tri-dimethyl aminomethyl phenol
 Cr₂O₃ : Chromium trioxide
 SAN : Styrene-acrylonitrile copolymer