

TEM 관찰을 위한 고분자의 염색기술

인 교 진

1. 서 론

고분자는 단독중합체로 이루어진 단일(homogeneous) 성분계와 여러 종류의 고분자로 이루어진 이성분(heterogeneous)계로 구분할 수 있다. 이성분계의 경우에는 블렌드, 공중합, 상호침투(IPN) 등의 방법으로 제조할 수 있다. 단독중합체라고 할지라도 결정성고분자는 벌크시료내에 결정영역과 비결정영역을 동시에 내포하고 있다. 벌크시료내에서 이질적인 고분자가 서로 이루고 있는 구조는 그 고분자 시료의 물성을 설명하는데 중요하게 사용될 수 있으며, 따라서 고분자의 벌크구조를 파악하려는 시도를 종종하게 된다. 벌크시료의 내부구조를 파악하기 위하여는 시료를 얇게 절편(ultra-microtomy)하여¹ 관찰한다.

2. Negative 염색효과

2.1 이성분계고분자

고분자 벌크시료의 구조는 전자현미경 또는 광학현미경을 이용하여 직접 관찰할 수 있다. 광학현미경은 대개 마이크로단위 이상의 구조를 파악하는데 적합하므로, 고분자가 이루고 있는 나노미터단위까지의 미세구조를 파악하기 위하여는 주로 투과형전자현미경(TEM)을 이용하게 된다. TEM시료는 벌크시료를 절편하거나 유연(cast)하여 0.1 μ m 이하의 얇은 필름의 형태로 제조한다. 두가지 이상의 단독고분자가 섞여 있는 이성분계인 경우 개개의 고분자는 탄소가 주된 원소를 이루고 있으므로, 이들이 미세상분리구조를 나타낼지라도 전자선에 대한 흡수율은 비슷할 것이다. 이러한 시료는 전자선의 흡수율

이 비슷하며, 콘트라스트의 차이가 크게 나타나지 않아서 그 미세구조를 쉽게 구별할 수가 없다. 따라서 이러한 시료의 경우에 탄소보다 원자번호가 큰 중금속을 이용하여 한 종류의 고분자를 선택적으로 염색(staining)하여 현미경으로 관찰하는 기술을 이용한다. 중금속과 반응하여 흡착된 부분은 반응하지 않은 부분과 비교하여 전자밀도가 높으므로, TEM의 전자선에 대한 흡수도의 차이가 생기므로 콘트라스트가 생기게 된다. 중금속에 의한 염색효과를 나타내는 모식도를 **그림 1**에 나타내었으며, ABA형 공중합체가 나타내는 라멜라형 미세상분리구조를 RuO₄로 염색하여 확인한 예를³³ **그림 2**에 나타내었다.

2.2 결정성고분자

선상고분자는 대개 결정성을 나타낸다. 결정성고분자의 벌크시료는 완벽한 결정의 형태를 이루지 않으며, 결정영역과 비결정영역으로 이루어진 준결정상태의 구조를 나타낸다. 결정영역의 크기는 매우 작으며, TEM 사진으로부터 결정영역과 비결정영역을 구분하기가 용이하지 않다. Cayrol과 Petermann은² TEM에서 초점이 약간 벗어난 상태로 상(image)을 관찰하는 defocus 방법으로 고분자의 라멜라구조를 식별하는 방법을 발표하였다. 그



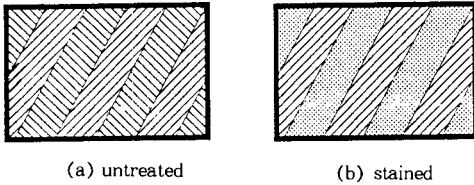
인교진

1980 한양대학교 공업화학과(학사)
 1982 한양대학교 공업화학과(석사)
 1990 일본 Kyoto Univ.(공학박사)
 1982~ KIST 고분자부(연구원)
 1986
 1990~ 미국 Univ. of California
 1993 (Post-Doc.)
 1993~ 단국대학교 고분자공학과
 1995 (전임강사)
 1995~ 강원대학교 화학공학과
 현재 (조교수)

Staining of Polymers for TEM Observation

강원대학교 화학공학과(Kyo Jin Ihn, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

A. Ultra-microtomed Thin Sample



B. TEM Image

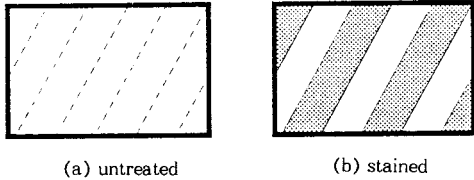


그림 1. (a) 고분자 염색의 원리를 나타내는 모식도. 그림에서 알 수 있듯이 공중합체는 라멜라형의 미세구조를 갖고 있어도 TEM에서 관찰하면 구별이 되지 않는다. 그러나, 선택적으로 염색하면 그 구조를 뚜렷이 구별할 수 있다.

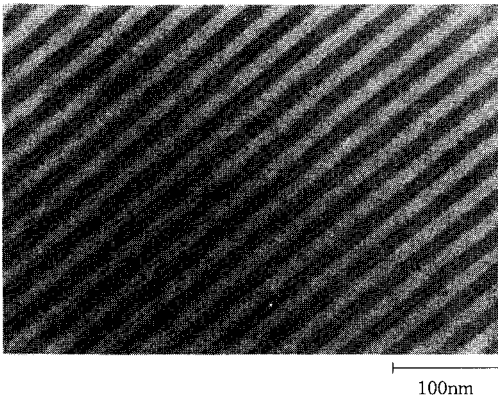


그림 2. ABA형 블록공중합체(PSP-11)의 라멜라형 미세 상분리구조.³³ 시료는 RuO₄로 염색되었으며, 초박막절편의 TEM 사진이다.

러나, 이것은 약간의 인위적인 방법으로 이것으로부터는 고분자의 벌크구조에 대한 충분한 정보를 제공받을 수는 없다. 나중에 기술한 바와 같이, 최근에는 염색보조제와 OsO₄ 또는 RuO₄를 이용하여 결정영역의 경계에 존재하는 비결정영역을 선택적으로 염색하는 기술이 개발되었으며, 따라서 결정성고분자의 구조를 파악할 수가 있다.

2.3 생물시료

시료를 염색하여 광학현미경 또는 TEM으로 관찰하는 방법은 일찌기 生物物質에 적용이 되었다. 1955년에 Hall은³ phosphotungstic acid를 이용한 negative 염색법을 개발하였다. 1959년에 Brenner와 Horne는⁴ 비루스(virus)와 같은 생체고분자를 negative 염색하는 방법을 개발하고, 전자현미경학에 적용하였다. Phosphotung-

stic acid, 또는 uranyl acetate 등과 같은 電子密度가 높은 시약을 이용하여 관찰하고자 하는 생체물질의 경계 부분과 반응시켜 콘트라스트를 부여하는 것이 negative 염색법의 원리이다. 시료에 비해 전자밀도가 높은 염색용 시약이 시료의 경계면을 둘러싸게 되며, 따라서 negative 염색의 효과가 나타난다.¹⁵ 염색한 시료를 TEM으로 관찰하면 uranyl acetate로 염색한 것이 phosphotungstic acid보다 높은 해상도의 상을 얻을 수 있다.⁶

3. OsO₄ 에 의한 염색

초기에 염색법이 개발되기 이전에는 고무가 첨가된 ABS 수지와 같은 異成分系(heterogeneous) 고분자 시료의 内部構造를 관찰하기 위하여는 位相差를 이용한 광학현미경(phase contrast microscope)을 이용하였다.⁷ 이때 고무 시료를 관찰하기 위하여, 시료의 이중결합 부분을 브롬(Br₂)과 반응시켜 시료를 제작하여 관찰하였다. 그후 브롬 대신에 OsO₄ 증기를 이용하여 시료를 염색하는 방법이 개발되었다.⁸ 1967년에 Kato는⁹ 고무 라텍스, ABS 수지 등을 OsO₄로 염색한 시료를 제조하여 TEM으로 관찰한 연구 결과를 발표하였다. 그는 OsO₄가 고무의 이중결합과 반응하여 염색시키는 효과 뿐만 아니라 라텍스 입자를 경화시켜서 라텍스가 변형되는 것을 방지할 수 있다고 보고하였다. Kato는 ABS시료를 1% OsO₄ 수용액에 하룻밤 담가두었으며, 그 결과 OsO₄는 ABS 수지의 표면으로부터 수 미크론까지 침투함을 확인하였다. 그림 3에 ABS 수지의 위상차 光學顯微鏡 사진(a)과 OsO₄로 염색한 시료의 TEM 사진(b)을 나타내었다. TEM 사진(그림 3(b))은 negative 사진의 형태를 보여주고 있으므로, 고무는 밝은 입자모양으로 나타났다. 광학현미경 사진에 비해 TEM 사진의 콘트라스트가 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

OsO₄로 염색하여 구조를 확인하는 방법은 주로 이중결합을 함유하고 있는 고분자 시료에 적용되어 왔다. 특히 SBS, SBR 등의 고무시료의 미세구조와 물성의 관계를 설명하는데 긴요하게 사용되었다.¹⁰

3.1 보조염색제에 의한 2단계 OsO₄ 염색법

위에 설명하였듯이 OsO₄는 이중결합과 같은 반응성 작용기를 포함하고 있는 고분자 시료에 한하여 사용이 가능하다. 그런데 Kakugo 등은¹¹ 1,7-octadiene과 OsO₄를 이용한 2단계 염색법으로 불포화기가 포함되지 않은 EPR 고무 등을 염색하여 TEM으로 관찰한 흥미있는 연구결과를 보고하였다. 이는 처음에 1,7-octadiene을 무정형의 폴리프로필렌 영역으로 선택적으로 침투시키고, 다음단계로 침투한 1,7-octadiene을 OsO₄를 이용하여 염색하는 방법이다.

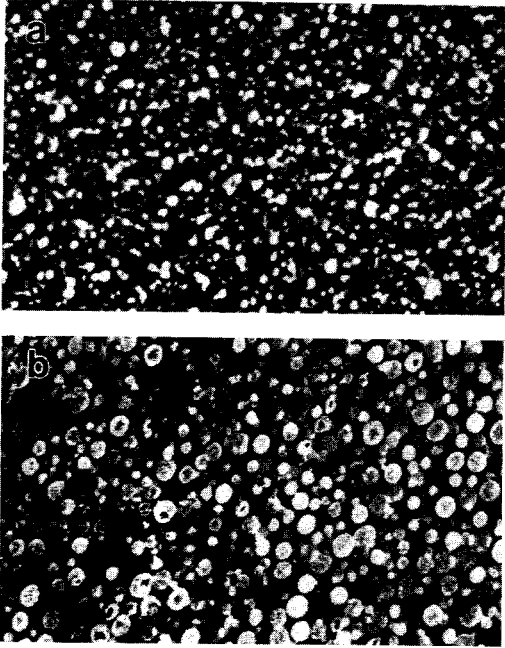
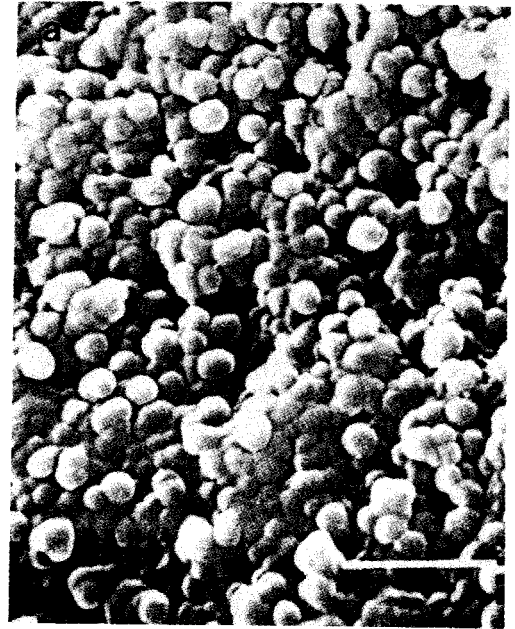


그림 3. (a) ABS 수지의 위상차 광학현미경 사진 (배율: 1,000배). (b) OsO₄로 염색한 후 초박막으로 절편한 ABS 수지의 예 (배율: 30,000배).⁹



2 μm

그림 4에 폴리프로필렌 중합 덩어리의 SEM 사진(a)과 상기의 방법으로 OsO₄를 이용하여 염색한 重合粒子의 TEM 사진(b)을 나타냈다.¹¹ 그림 4(b)의 시료는 염색한 후 -80 °C에서 절단하여 50-100 nm 두께로 제조한 것이다. 폴리프로필렌은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 δ-TiCl₃를 사용하여 중합하였다. 그림 4(b)에서 중합입자의 중앙에 중합에 사용된 촉매가 작은 점으로 보인다. 그림 4(a)의 SEM 사진에 나타난 입자의 크기는 그림 4(b) 보다 크게 나타났다. 이것으로부터 그림 4(a)에 나타난 중합 덩어리는 그림 5처럼 각각의 촉매粒子로부터 성장한 중합입자가 여러개 뭉친 모습인 것을 알았다.

그 후 Kakugo 등은¹² 보조염색제로 이중결합을 가진 화합물 이외에도 아민을 사용하여도 OsO₄로 염색이 가능함을 알았다. 수소화 SBS 블록공중합체의 스티렌 영역만을 선택적으로 염색하여 공중합체의 조성과 구조를 확인하였다.

Ishikawa 등은¹³ 보조염색제로 N-vinylcarbazole을 사용하였다. N-vinylcarbazole을 poly(tetrahydrofuran)의 비결정영역에 침투시킨 후 OsO₄로 염색하여, 시료의 구조와 결정화도를 확인하였다. 보조염색제로 스티렌 모노머를 흡착시킨 후 OsO₄로 염색한 연구결과도 있다. Sue 등은¹⁴ 이 방법을 이용하여, 포화 아크릴 고무에 의한 변성 고분자의 강인화 메커니즘의 연구결과를 보고하였다.



0.1 μm

그림 4. δ-TiCl₃를 사용하여 중합한 폴리프로필렌 중합 덩어리의 SEM 사진(a)과 2단계 염색법으로 OsO₄를 염색한 중합입자의 TEM 사진(b).¹¹ (b)에서 입자 내부에 있는 작은 점들은 중합촉매이다.

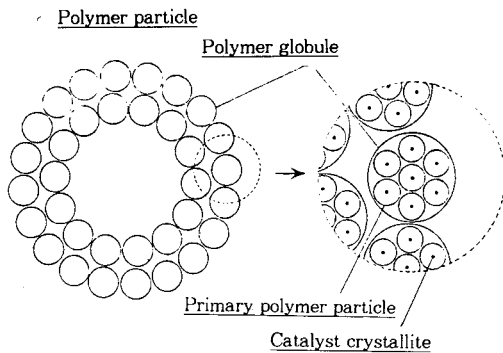


그림 5. 중합입자의 미세구조의 모형.¹¹

4. Uranyl acetate에 의한 PE의 염색

폴리에틸렌을 chlorosulfonic acid로 처리한 후 uranyl acetate로 염색하여 폴리에틸렌 시료의 결정화와 용융과정에 대한 일련의 연구결과가 Kanig에 의하여 보고되었다.¹⁵⁻¹⁸ Voight-Martin 등은¹⁹ Kanig의 방법을 응용하여 폴리에틸렌 또는 에틸렌공중합체의 결정구조에 대한 연구결과를 보고하였다. 에틸렌에 측쇄의 도입에 따른 라멜라구조가 변화함을 알았다. 시료의 라멜라두께, 장주기 등을 측정하였으며, 특히 염색한 시료의 TEM 사진분석에 의한 결정화도의 측정결과는 열분석데이터와 일치함을 알았다. 그리고 선상 폴리에틸렌은 염색에 의해 라멜라의 두께의 변화가 없었으나, 가지달린 고분자인 경우에는 상당히 분해가 일어남을 DSC 또는 X-선회절 분석으로 알았다. 따라서 저온에서 짧은 시간동안 염색하는 것이 시료의 형태보존에 유리하다고 하였다.^{19,20}

Conde와 Gedde는²¹ 선상 또는 가지달린 폴리에틸렌 블렌드를 Kanig의 방법으로 염색하여 TEM으로 관찰한 연구결과를 발표하였다. 그리고 라멜라 결정구조의 형태, 라멜라두께의 변화 등을 관찰하였으며, 특히 사진의 분석으로 측정된 결정화도는 DSD 분석결과와 매우 잘 일치함을 알았다. 이들 연구결과로부터 블렌드 시료가 공-결정을 이루거나 상분리를 하는 것을 확인하였다.

5. RuO₄ 에 의한 염색

OsO₄는 고분자 시료에 불포화 이중결합 등 반응성이 강한 작용기가 존재하여야 염색이 가능하다. Vitali와 Montani는⁴² 1980년에 OsO₄보다 확산침투력이 강하고 반응성이 강한 RuO₄를 이용한 염색법을 발표하였다. 그들은 ABS 수지의 경우 OsO₄ 또는 RuO₄에 의해 모두 염색이 되었으나, 이중결합이 포함되지 않은 ASA 수지

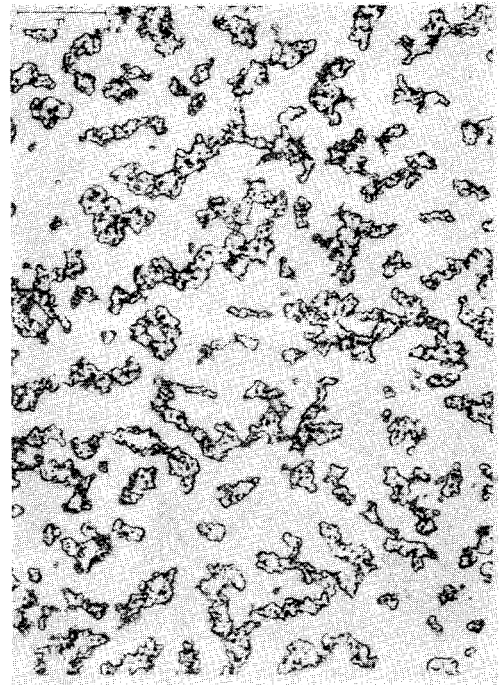


그림 6. RuO₄로 염색된 ASA 수지의 TEM 사진.¹¹ 시료는 염색 후 절편한 超薄膜 필름이다(배율 : 30,000배).

는 RuO₄에 의하여만 염색이 가능하였음을 보고하였다. 그림 6에 RuO₄로 염색한 ASA 수지의 TEM 사진을 나타내었다.²² 그들은 염색이 되는 과정과 염색 후 수지가 경화되는 현상에 대하여, ASA 수지에 포함된 acrylate기와 RuO₄의 반응에 의한다고 설명하였다. 이러한 RuO₄의 화학반응에 대한 Vitali와 Montani의²² 설명은 약간 문제가 있다. 1981년에 Trent 등은²³ 폴리스티렌과 폴리메타크릴산메틸 블렌드의 염색실험을 통하여 RuO₄는 폴리메타크릴산메틸과는 반응하지 않고 폴리스티렌이 선택적으로 반응하여 염색됨을 보고하였다. 따라서 ASA 수지가 RuO₄에 의해 선택적으로 염색이 된 것은 ASA 수지에 포함된 폴리스티렌의 반응에 기인하였다고 생각할 수 있다.

그후 Trent 등은²⁴ 각종 고분자에 포함되어 있는 작용기의 종류에 따른 RuO₄와의 반응에 대한 체계적인 연구결과를 보고하였다. 그들은 polystyrene, poly(vinyl alcohol), poly(ethylene oxide), poly(ethylene terephthalate), poly(vinyl methyl ketone), poly(cis-1,4-butadiene), nylon, polyacrylamide, poly(vinylpyrrolidone), polyimide, polycarbonate, poly(p-phenylene ether ketone), polyethylene, i-polystyrene 등이 염색이 가능하다고 보고하였다. 반면, poly(vinyl chloride), poly(vinylidene fluoride), poly(methyl methacrylate), polyacrylonitrile 등은 RuO₄와 반응하

지 않았다. 상기의 RuO₄에 의하여 염색된 고분자들의 특징적인 것은 에테르기, 수산기, 방향족기, 아민기, 불포화기 등을 포함하고 있다.

5.1 올레핀계 고분자의 염색

폴리에틸렌을 chlorosulfonic acid로 먼저 처리한 후 uranyl acetate로 염색하는 2단계법으로 염색하는 방법은 이미 위에 기술하였다. 보다 강력한 염색 효과가 있는 RuO₄를 이용하면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 중성(inert) 고분자를 직접 염색하는 것이 가능하다. Trent 등은²⁴ RuO₄의 염색효과에 대하여, 이들 고분자의 중합 과정에서 도입된 불포화기가 RuO₄와 반응하여 염색이 되었다고 주장하였다. 그러나 이들 고분자를 결정화한 시료에 대한 일련의 연구에 의하여, RuO₄의 불포화기와의 반응에 의한 염색효과 보다는 결정성고분자의 비결정 영역에 RuO₄가 흡착하기 때문인 것을 확인하였다.

특히, 고밀도 폴리에틸렌을 RuO₄로 염색한 후 화학구조의 변화를 적외선 분광분석기로 분석한 Sano 등의²⁵ 연구결과는 보다 명확한 염색제의 효과를 보여주고 있다. **그림 7**에 염색하기 전(a), 후(b) 시료의 赤外線 分光分析 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 1710cm⁻¹, 1520cm⁻¹, 580cm⁻¹ 흡수밴드는 carboxylic acid (COOH), carboxylate(COORu), ruthenium oxide (RuO_x)로 각각 판명되었다. 반응 시간에 따른 흡수밴드 세기의 변화를 살펴본 결과, carboxylic acid가 carboxylate보다 반응 초기에 생성이 됨을 알았다. 이러한 사실로부터 Sano 등은²⁵ RuO₄가 고분자를 산화시키며 RuO₂로 전환된다고 하였다. 고분자는 carboxylate 결합을 통하여 가교되며, 이때 생성된 RuO₂는 검은색을 띄게 된다. RuO₄를 이용하여 염색할 때 일어나는 고분자와의 화학작용에 대하여는 Trent 등의 연구결과도 있다.

Morel과 Grubb는²⁶ 용융상태로부터 결정화한 i-폴리스티렌의 구멍을 제조하여 RuO₄로 염색한 연구결과를 발표하였다. **그림 8**에서 결정영역 보다는 라멜라의 표면과 라멜라 사이의 영역에, 그리고 균질한 무정형 영역에 더 염색이 진행된 것을 알 수가 있다. 이외에도 폴리에틸렌,²⁷ 폴리프로필렌,²⁸ 폴리에스테르,²⁹ 수소화 스티렌-부타디엔 공중합체³⁰ 등의 고분자 시료에 존재하는 라멜라 구조를 RuO₄을 이용하여 염색한 후 TEM으로 관찰한 여러 연구보고가 있다.³¹

결정성 고분자를 RuO₄로 염색하여 라멜라 구조를 관찰한 실험결과는 라멜라의 결정부분은 RuO₄가 침투되지 않으며, 고분자 시료의 무정형 영역보다도 라멜라와 라멜라 사이의 경계영역으로 RuO₄가 보다 쉽게 확산하여 침투할 수 있다는 것을 시사하고 있다. 고분자의 분자운동과 RuO₄의 염색효과를 살핀 연구결과는 1986년에 Sano 등에⁵¹ 의하여 보고되었다. 폴리프로필렌의 유리전이 온도 전후인 -25℃와 5℃에서 염색을 하여 적외선

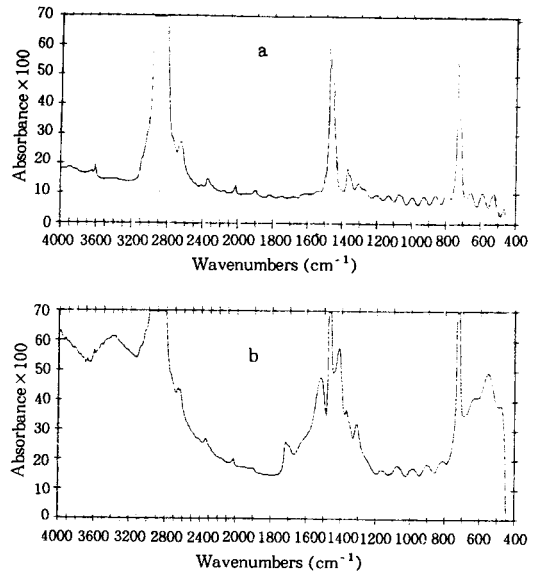


그림 7. RuO₄로 염색하기 전(a)과 후(b)의 고밀도 폴리에틸렌의 적외선 분광분석 스펙트럼.²⁵

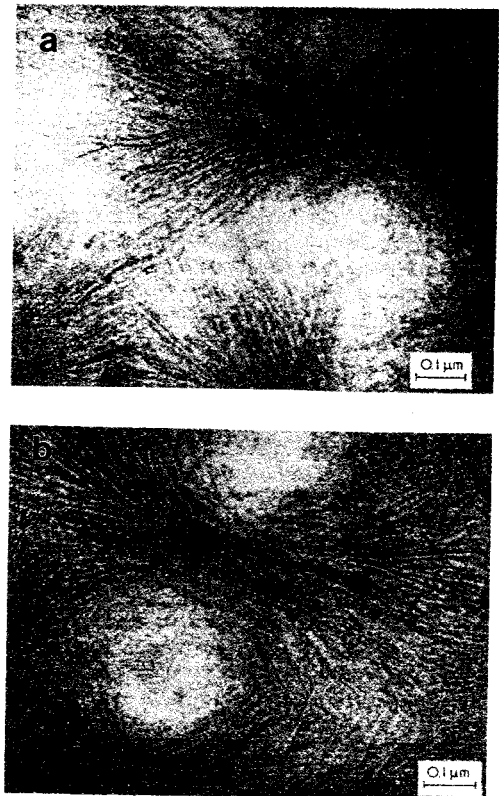


그림 8. RuO₄로 蒸氣에 2분간 (a) 또는 5분간 (b) 염색한 i-스티렌 구멍의 TEM 사진.²⁶

분광분석기로 분석한 결과, T_g 이하에서는 전혀 염색이 되지 않음을 알았다. 이 결과에 대하여 염색의 효율은 시료의 결정화도에 따르는 것이 아니라, 무정형 영역에서의 이동도(mobility)에 따르는 것을 의미한다고 주장하였다.

이외에도 블록공중합체의 구조, 블렌드, 미세 상분리구조의 변화 등에 관한 연구논문은 자주 발견할 수 있다.³²⁻³⁶ 특히 미세구조의 판명은 결정학적인 정보 뿐만 아니라, 열

역학적인 데이터의 해석에도 관련지어 훌륭하게 사용될 수 있다.³⁷

5.2 이중염색방법

HIPS/ABS 수지를 OsO_4 와 RuO_4 를 차례로 염색한 후 TEM으로 관찰하여, 수지의 구조를 보다 정밀하게 관찰한 결과가 Hosoda와 Kojima에³⁸ 의해 발표되었다. 이러한 방법에 의해 OsO_4 로 고무상 영역을 그리고 RuO_4 로 폴리스티렌 영역을 염색하여, 블렌드에서의 이들 수지의 분포를 확인할 수 있었다(그림 9). 또한 scanning transmission electron microscopy를 이용한 X-선 스펙트럼의 분석데이터를 보조데이터로 이용함으로써 각 염색된 부분의 Os 또는 Ru 원소를 확인할 수가 있었다.

5.3 강인화 과정의 연구

고분자를 강인화하기 위하여 블렌드 또는 공중합체를 제조하며, 이들의 구조를 파악하기 위하여 염색하여 관찰한 연구결과는 이미 위에서 설명하였다. 나아가 제조한 시료에 응력을 가하여 변형을 시킨 후, 균열의 진행, 또는 강인화메카니즘 등을 연구한 예를 찾아 볼 수가 있다.^{14,23,24,26,39} 그림 10에 고무-개질 폴리스티렌 시료를 변형한 후 박막절편하여 TEM으로 관찰한 시료를 나타내었다.³⁹ Magalhaes와 Borggreve는 이들 사진으로부터 고무가 작은 방울모양(cavity)으로 폴리스티렌 영역에 존재함을 알았으며, 고무함량의 변화에 따른 구조변화를 인장강도, 파단신장을 등의 데이터와 비교하였다.³⁹

5.4 용액으로부터 성장한 라멜라의 염색

대부분의 결정성고분자는 용액 또는 용융상태로부터 결정화가 가능하며 대개 라멜라형태를 나타낸다고 알려져 있다. 폴리에틸렌의 경우를 예를 들면, 용융상태 보다 용액상태에서 생성된 라멜라가 더욱 완벽한 형태의 라멜라구조로 되어 있다. 따라서 용액으로부터 성장한 라멜라 결정이 보다 규칙적이며 라멜라와 라멜라 사이의 경계영역도 상대적으로 매우 작다.

저자들은⁴⁰ 용액상태에서 성장한 라멜라를 염색한 연구결과를 보고하였다. 폴리에틸렌을 용액상태에서 소금결정위에 성장시키면 에피택시결정화가 일어나며, 라멜라가 기반에 대하여 수직하게 성장한 edge-on 결정을 얻을 수가 있다. 폴리에틸렌 edge-on 결정위에 탄소필름을 증착시킨 후 소금을 물에 녹여 제거하고 RuO_4 의 증기로 염색하였다. 그림 11에 RuO_4 로 염색한 폴리에틸렌 edge-on 결정의 TEM 사진을 나타냈다. 그림 11(a)는 80 °C에서 성장한 시료이다. 그림에서 edge-on 결정 블록이 2~4개의 라멜라로 이루어져 있는 것이 뚜렷이 보인다. 라멜라의 두께는 약 13 nm인데, 이것은 같은 온도에서 성장한 단결정의 두께와 일치한다. 그림 11(b)는 높은 온도인 85 °C에서 성장한 edge-on 결정이다. 높은 온도에서 성장한 라멜라가 더 두꺼운 것을 알 수 있다. 그림 11(c)는 80 °C에서 성장한 폴리에틸렌 edge-on 결정을

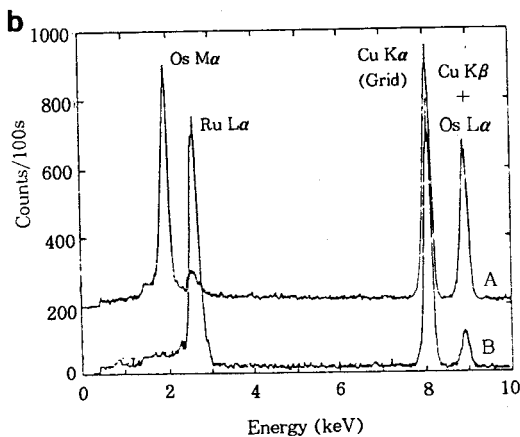
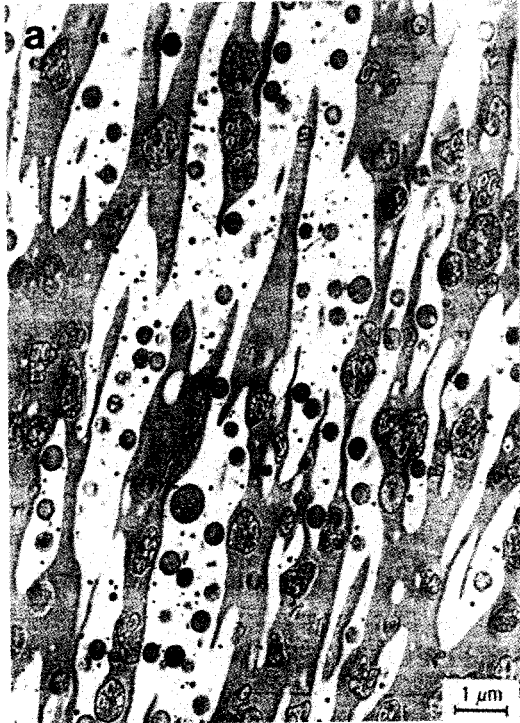


그림 9. (a) OsO_4 와 RuO_4 로 차례로 2중염색한 HIPS/ABS 수지의 TEM 사진.³⁸ (b) 각 위치에서의 Ru 또는 Os가 타나내는 X-선 스펙트럼.

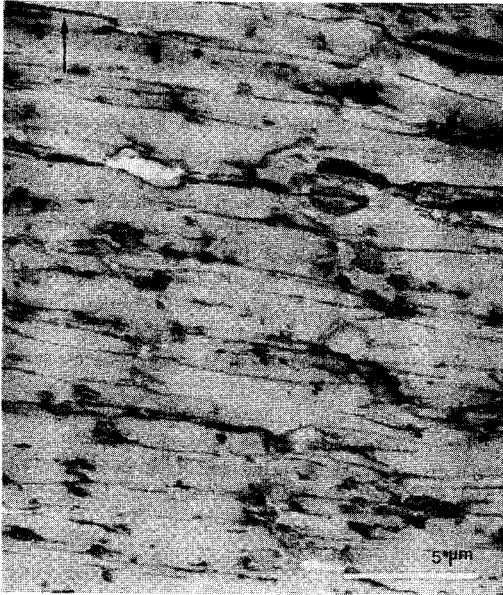


그림 10. 변형된 PS/SEBS-HM 시료를 박막절편한 후 관찰한 TEM 사진 (RuO₄ 염색).³⁹ 화살표는 인장방향이다.



그림 11. 소금 결정위에 성장한 후, RuO₄로 염색한 폴리에틸렌 edge-on 결정의 TEM 사진.⁴⁰ 용액의 성장 온도 : (a) 80 °C, (b) 85 °C. (c) 소금 결정위에서 120 °C에서 30분간 열처리한 edge-on 결정.

120 °C에서 30분간 열처리한 시료이다. 열처리에 의해 라멜라 두께가 증대된 것을 잘 보여주고 있다.

한편 저분자량의 화합물로서 완벽한 결정형태를 나타내는 n-파라핀과 시클로파라핀결정은 라멜라구조를 나타내며, 라멜라사이 경계영역이 분자말단으로 이루어져 있다. 저자들은⁴⁰ 이들 시료도 RuO₄로 염색이 가능하며, TEM 사진으로부터 측정된 라멜라두께는 결정학적으로 계산한 값과 일치한다고 보고하였다.

6. 결 론

OsO₄와 RuO₄ 이외에도 mercuric trifluoroacetate⁴¹ 또는 uranyl acetate도 고분자의 염색용 시약으로 사용

한 예가 발표되었으나, OsO₄와 RuO₄가 주로 고분자의 염색에 사용되고 있다. 이들 시약중 OsO₄는 주로 이중결합과 반응을 하나, 보다 강력한 시약인 RuO₄는 이중결합은 물론 다른 작용기 그리고 비결정영역에도 침투함을 알았다. 또한 이들 염색용 시약이 작용할 때는 가교반응도 동시에 일어남이 확인되었다.

고분자 시료에 존재하는 결합, 분자 배향성, 조직의 형태 등 입체구조는 고분자가 갖고 있는 기계적인 물성은 물론 광학적, 전기적 물성과도 밀접한 관계가 있다. 따라서 고성능의 고분자 재료를 개발하기 위하여 고분자합성에 의한 1차원적인 화학구조의 결정 뿐만 아니라, 3차원적인 입체구조를 조절하는 것이 중요하다는 것은 당연하다. 같은 화학구조를 갖고 있는 고분자 재료라 할지라도 그 구조에 따라 나타나는 물성이 다양하기 때문이다. 특히 물성을 개량하기 위하여 고분자를 혼합하거나 공중합체를 제조하였을 때 그 구조의 제어는 매우 중요하다. 이러한 연구를 위하여 고분자 시료의 직접 관찰을 위한 많은 시도를 하고 있다.

참 고 문 헌

1. N. Reid, "Ultramicrotomy", Elsevier, New York, 1975.
2. B. Cayrol and J. Petermann, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B10, 305 (1974).
3. C. E. Hall, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1 (1955).
4. S. Brenner, and R.W. Horne, *Biochem. Biophys. Acta*, 34, 103 (1959).
5. Y. Hosaka, *J. Electron. Microsc.*, 17, 160 (1968).
6. A. Klug and J. T. Finch, *J. Mol. Biol.*, 11, 403 (1965).
7. C. B. Buckanall and R. R. Smith, *Polymer*, 6, 437 (1965).
8. E. B. Bradford and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part C*, 3, 41 (1963).
9. K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, 7, 38 (1967).
10. T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules*, 13, 1237 (1980).
11. M. Kakugo, H. Sadatoshi, M. Yokoyama, and K. Kojima, *Macromolecules*, 22, 547 (1989).
12. M. Kakugo, H. Sadatoshi, and M. Yokoyama, *J. Polym. Sci. Part-C*, 24, 171 (1986).
13. S. Ishikawa, K. Ishizu, and T. Fukutomi, *Polym. Comm.*, 31, 407 (1990).
14. H. J. Sue, E. I. Garcia-Mertin, B. L. Burton, and C. C. Garrison, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, 29, 1623 (1991).
15. G. Kanig, *Col. Polym. Sci.*, 261, 373 (1983).
16. G. Kanig, *Col. Polym. Sci.*, 260, 356 (1982).
17. G. Kanig, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 251, 782 (1973).
18. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, 23, 1707 (1982).
19. G. Voigt-Martin, E. W. Fischer, and L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 2347 (1980).
20. G. Voigt-Martin, R. Alamo, and L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 24, 1283 (1986).
21. M. T. Conde and U. W. Gedde, *Polymer*, 33, 3123 (1992).
22. R. Vatali and E. Montani, *Polymer*, 21, 1220 (1980).

23. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, **19**, 315 (1981).
24. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. H. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
25. H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
26. D. E. Morel and D.T. Grubb, *Polym. Commun.*, **25**, 68 (1984).
27. T. Cao, S. Chen, and Y. Jin, *Polym. Commun.*, **29**, 66 (1988).
28. Y. Tervoort-Engelen and J. van Gisbergen, *Polym. Commun.*, **32**, 261 (1991).
29. S. Chen, T. Cao, and Y. Jin, *Polym. Commun.*, **28**, 314 (1987).
30. M. Kakugo, H. Sadatoshi, M. Yokoyama, and K. Kojima, *Polym. Commun.*, **29**, 288 (1988).
31. Y. T.-Engelen and J. von Gisbergen, *Polym. Comm.*, **32**, 261 (1991).
32. U. Krappe, R. Stadler, and I. V.-Martin, *Macromolecules*, **28**, 4558 (1995).
33. Y. Matsushita, M. Nomura, J. Watanabe, Y. Mogi, I. Noda, and M. Imai, *Macromolecules*, **28**, 6007 (1995).
34. D. Loveday, G. L. Wilkes, C. D. Deporterr, and J. E. McGraath, *Macromolecules*, **28**, 7822 (1995).
35. S. Sakurai, T. Hashimoto, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **29**, 740 (1996).
36. J. Zhao, B. Majumdaar, M.F. Schulz, F. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, and S. M. Gruner, *Macromolecules*, **29**, 1204 (1996).
37. R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. V.-Martin, and L. Leibler, *Macromolecules*, **29**, 3080 (1996).
38. S. Hosoda and K. Kojima, *Polym. Commun.*, **30**, 83 (1989).
39. A. M. I. Magalhaes, and R. J. M. Borggreve, *Macromolecules*, **28**, 5841 (1995).
40. K. J. Ihn, M. Tsuji, A. Kawaguchi, and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 30 (1990).
41. S. Y. Hobbs, V. H. Watkins, and R. R. Russel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 393 (1980).