

*Meß- und Prüflaboratorium der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein*

## Ein neues Kontrastierverfahren für die elektronenmikroskopische Untersuchung von säure- und estergruppenhaltigen Polymersystemen

*G. Kanig und H. Neff*

*Mit 6 Abbildungen*

(Eingegangen am 20. September 1974)

Seit einer ganzen Reihe von Jahren ist bekannt, daß doppelbindungshaltige Kautschukteilchen – wie etwa in schlagfesten Polystyrolen – durch Kontrasterhöhung mit Osmiumtetroxid in Ultradünnschnitten unter dem Elektronenmikroskop gut sichtbar gemacht werden können (1). Es soll nun eine Kontrastiermethode beschrieben werden, die seit ca. 6 Jahren bei uns benutzt wird (2) und die es ermöglicht, z. B. auch Acrylatkautschukteilchen in einer Polystyrolmatrix elektronenmikroskopisch gut abzubilden.

Auf der Suche nach geeigneten Reagenzien für säure- und estergruppenhaltige Polymere stießen wir auf **Hydrazin** und **Hydroxylamin**. Beide Substanzen reagieren schon bei relativ niedrigen Temperaturen (ab Raumtemperatur) sehr gut unter Bildung von Säurehydrazid bzw. Hydroxamsäure. Das Hydrazin kann in der harmloseren Form des Hydrazinhydrates benutzt werden, während das Hydroxylamin wegen seiner schlechten Haltbarkeit jedesmal, z. B. aus Natriummethylat und Hydroxylaminchlorhydrat in methanolischer Lösung, frisch hergestellt werden muß. Eine 10–15%ige Lösung von Hydroxylamin ist gewöhnlich ausreichend. Beide Substanzen haben den Vorteil, einen genügend hohen Dampfdruck zu besitzen, so daß sie auch über die Gasphase mit dem Präparat reagieren können. Diese Möglichkeit bietet einen großen Vorteil für die Präparationstechnik. Wegen der Beständigkeit wurde Hydrazinhydrat bevorzugt.

Über die Eigenschaften von Polyacrylsäurehydrazid und Polyacrylhydroxamsäure haben *W. Kern* u. *R. C. Schulz* (3) berichtet. Beide Stoffe sind wasserlöslich und wirken reduzierend. Diese Eigenschaften erschienen

uns für unsere Zwecke wertvoll, und es zeigte sich, daß Osmiumtetroxid – welches ebenfalls gasförmig angeboten werden kann – von beiden Substanzen zu Osmium und Osmiumoxiden reduziert wird. Einer Polyacrylatphase wird dadurch eine höhere Dichte verliehen, so daß sie in Gegenwart einer Polystyrolphase auf einer elektronenmikroskopischen Aufnahme viel schwärzer erscheint als diese.

Abb. 1 zeigt direkt Dispersionsteilchen von Polyisobutylacrylat, die mit 100% Styrol gequollen und auspolymerisiert wurden. Zur Formwahrung wurde die wäßrige Dispersion vorher mit 120 Mrad elektronenbestrahlt. Behandelt man anschließend die in bekannter Weise auf ein befilmtes Goldnetzchen gebrachte Dispersion 4 Stunden bei 50 °C mit Hydrazinhydratdampf und anschließend 10 Min. bei Raumtemp. mit Osmiumtetroxid-dampf, so gelangt man zu Abb. 2. Man erkennt jetzt deutlich den heterogenen Aufbau der Teilchen aus einer geschwärzten schaumartigen Polyacrylatphase und einer eingelagerten aus kleinen Kügelchen bestehenden Polystyrolphase.

Interessant ist die Möglichkeit, eine **Polymerosektion** durchzuführen. Abb. 3 zeigt eine Ultradünnschnittaufnahme eines Substanzpolymerisates, das durch Quellung von Polyisobutylacrylat mit Styrol und anschließende Auspolymerisation entstanden ist (4). Man erkennt hier dunkle Polystyrolkugeln, die in der hellen Polyacrylatphase eingebettet sind. Wird nun das Präparat in der oben beschriebenen Weise kontrastiert, so erhält die Polyacrylatphase die höhere Dichte und erscheint auf Abb. 4 dunkler als die Polystyrolteilchen.

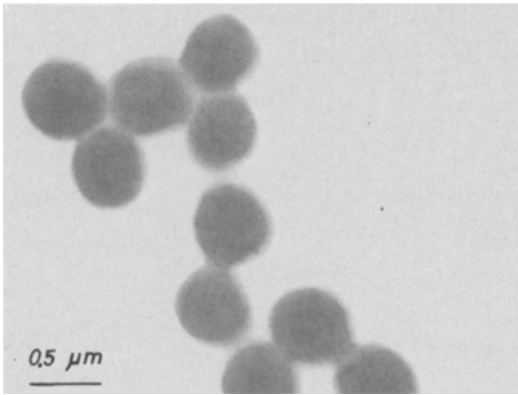


Abb. 1. Mit 100% Styrol gequollene und auspolymerisierte Polyisobutylacrylat-Dispersion

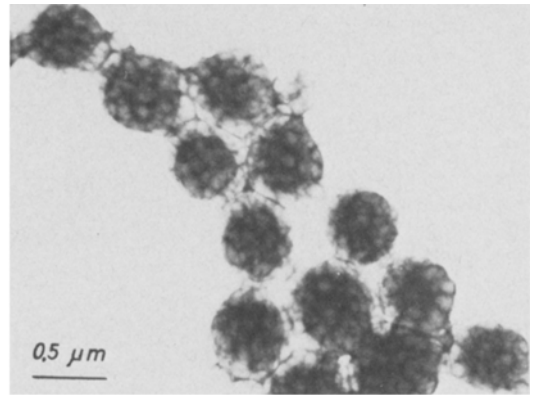


Abb. 2. Wie Abb. 1, aber kontrastiert

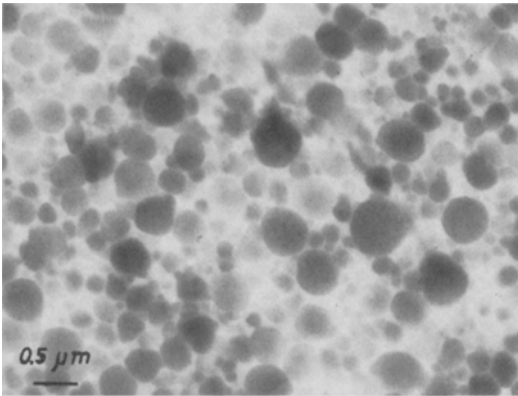


Abb. 3. Ultradünnschnitt eines mit 200% Styrol gequollenen und auspolymerisierten Polyisobutylacrylates

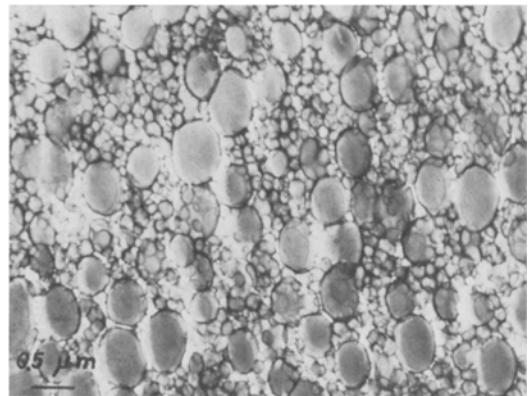


Abb. 4. Wie Abb. 3, aber kontrastiert

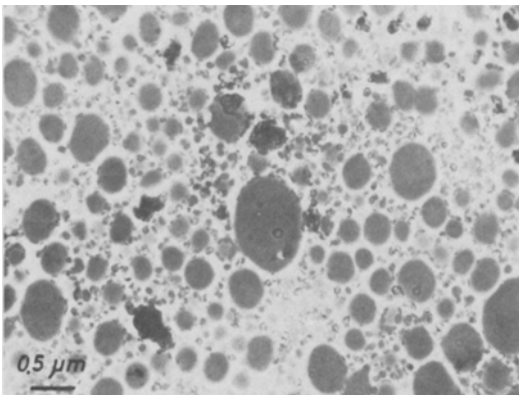


Abb. 5. Der von Abb. 3 mit Hydrazinhydrat behandelte Dünnschnitt nach dem Wegwaschen der wasserlöslich gewordenen Polyacrylatphase

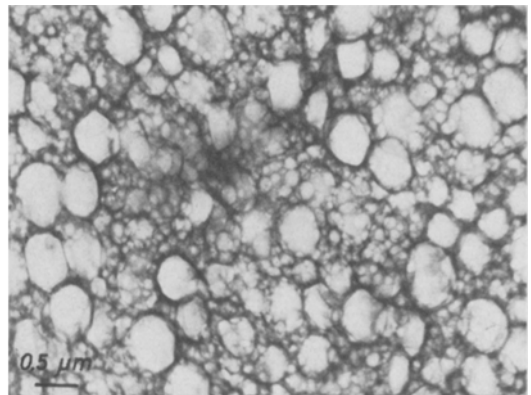


Abb. 6. Der von Abb. 3 mit Hydrazinhydrat behandelte Dünnschnitt nach dem Wegwaschen der benzollöslichen Polystyrolphase

Behandelt man einen Dünnschnitt nur mit Hydrazinhydrat, so wird dadurch die Polyacrylatphase wasserlöslich, während die Polystyrolphase wasserunlöslich, bleibt. Es besteht hierdurch die Möglichkeit, das Präparat regelrecht zu zerlegen, denn mit heißem Wasser läßt sich die Polyacrylsäurehydrazidphase wegwaschen, wobei die Kügelchen der Polystyrolphase zurückbleiben (Abb. 5), während mit kaltem Benzol die Polystyrolphase entfernt werden kann und die schaumartige Polyacrylsäurehydrazidphase übrigbleibt (Abb. 6). In einer ausführlicheren Arbeit wird über weitere Beispiele berichtet.

Herrn *K.-H. Beck* und Fräulein *B. Menger* danken wir für ihre Mitarbeit.

#### Literatur

- 1) Schäfer, K., J. Stabenow, H. Hendus, Interner BASF-Bericht 1963, J. Stabenow, Interner BASF-Bericht 1963, K. Kato, J. Electron Microscopy, Japan **14** 219 (1965)
- 2) Kanig, G. und H. Neff, Interner BASF-Bericht 1969.
- 3) Kern, W. und R. C. Schulz, Angew. Chem. **69**, 153 (1957).
- 4) Kanig, G. und H. Neff, Die Makromol. Chem. **21**, 75 (1969)

Adresse der Autoren:

Prof. Dr. *G. Kanig* und Ing. *H. Neff*  
BASF-AG/WHM  
67 Ludwigshafen/Rh.