

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein

Ein neues Kontrastierverfahren für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Polyäthylen

Von G. Kanig

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1973)

Im folgenden soll eine neue Kontrastiermethode für Polyäthylene vorgestellt werden, die im Elektronenmikroskop kontrastreiche aussagekräftige Abbildungen von Ultradünnschnitten zuläßt und erstmalig die kristallinen und die nichtkristallinen Bereiche sichtbar macht. Es wird somit direkt das 2-Phasen-Modell partiell-kristalliner Polymerer bestätigt.

Aufnahme eines Ultradünnschnittes wird – je nach Neigung der Schichten zum Elektronenstrahl – diese entsprechend kontrastreich abbilden.

Der Kontrast zwischen den Kristalllamellen und den nun mit einer höheren Dichte versehenen nichtkristallinen Zwischenschichten wird dann am stärksten auf einer Abbildung zum Ausdruck kommen, wenn die Längsaus-

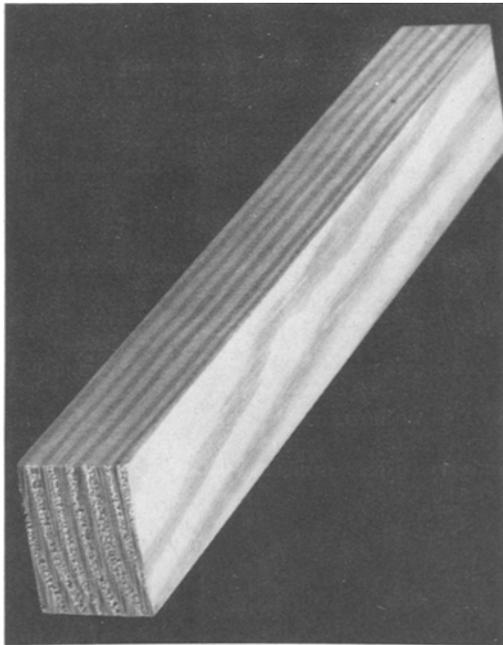


Abb. 1. Holzstück

Läßt man zwischen Raumtemperatur und ca. 60 °C flüssige oder gasförmige Chlorsulfonsäure auf Polyäthylenproben einwirken, so werden selektiv nur die amorphen Bereiche chemisch angegriffen, ohne sie zu zerstören. Im Prinzip läßt sich auch Schwefeltrioxid verwenden, jedoch finden hierbei leicht Zerstörungen statt. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß dabei hauptsächlich Sulfonsäuregruppen gebildet werden, die z. B. mit Uranylacetat leicht Uranylsulfonat bilden. Durch diese Behandlungsweise erhalten die amorphen Schichten jetzt eine höhere Dichte als die kristallinen Lamellen, und eine elektronenmikroskopische

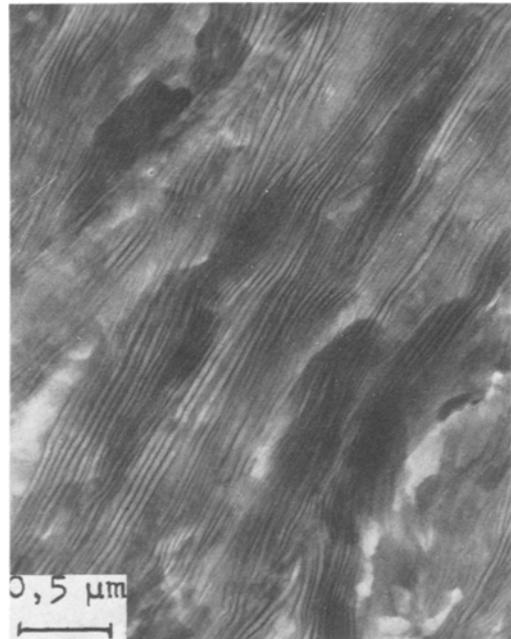


Abb. 2. Ultradünnschnitt eines kontrastierten hochmolekularen Polyäthylens

dehnung der Schichten im Dünnschnitt praktisch parallel zum Elektronenstrahl verläuft. Die Längsausdehnungen der beiden verschiedenen Schichten liegen gewissermaßen parallel zur Blickrichtung und erscheinen auf der Abbildung als Streifen stark unterschiedlicher Schwärzung. Das wird immer dann der Fall sein, wenn bei der Herstellung des Dünnschnittes der Schnittverlauf praktisch senkrecht zu den Schichten gewesen ist. Abb. 1 verdeutlicht dies an einem Holzstück, das einen kleinen Ausschnitt von Jahresringschichten zeigt.

Man sieht deutlich die hellen und dunklen Bereiche der Jahresringschichten. Das Bild läßt erkennen, daß zwei Schnittflächen etwa senkrecht zu den Schichten verlaufen und dadurch ein scharfes Streifenmuster zeigen, während die dritte Schnittfläche mehr parallel zu den Schichten angesetzt ist und ein breitflächigeres, verwascheneres Muster wiedergibt.

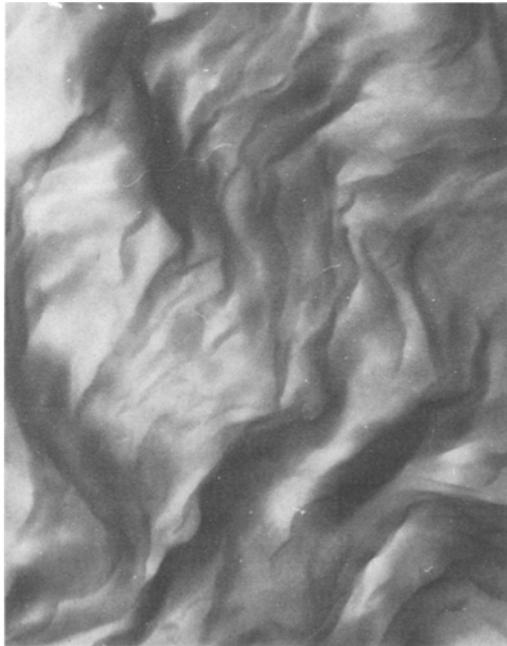


Abb. 3. Teilansicht eines Sphärolithen in einem dünnen Polyäthylenfilm

Zur Demonstration ist in Abb. 2 die Aufnahme eines kontrastierten Dünnschnittes wiedergegeben. Dieser wurde von einem Blöckchen eines linearen hochmolekularen Polyäthylens angefertigt, das zunächst 48 Std. bei 130 °C getempert und dann 16 Std. bei 60 °C flüssiger Chlorsulfonsäure ausgesetzt wurde. Eine anschließende Behandlung mit einer 1%igen wäßrigen Uranylacetatlösung sorgte für die nötige Kontrastverstärkung. Nach den eben erläuterten Ausführungen verläuft der Dünnschnitt senkrecht zu vielen Lamellen. Die breiten hellen Streifen sind demnach Querschnitte durch die kristallinen Schichten, während die schmalen dunklen Streifen die kontrastierten amorphen Zwischenschichten verraten. Die mittlere Breite der hellen Streifen und damit die mittlere Dicke der Kristalllamellen beträgt ca. 300 Å und diejenige der nichtkristallinen Schichten (dunkle Streifen) ca. 100 Å, was in guter Übereinstimmung mit der röntgenographisch gefundenen Langperiode von 410 Å steht.

Abb. 3 zeigt die Durchstrahlungsaufnahme eines Sphärolithabschnittes, der einem aus 1%iger Xylol-

lösung hergestellten, sehr dünnen Film entstammt. Abb. 4 zeigt nun einen Ausschnitt nach 2stündiger Behandlung des Filmes mit dampfförmiger Chlorsulfonsäure bei 60 °C und anschließender Umsetzung mit Uranylacetat. Man erkennt deutlich drei zickzackförmige Bänder senkrecht stehender Lamellen in Übereinstimmung mit bekannten Vorstellungen über die

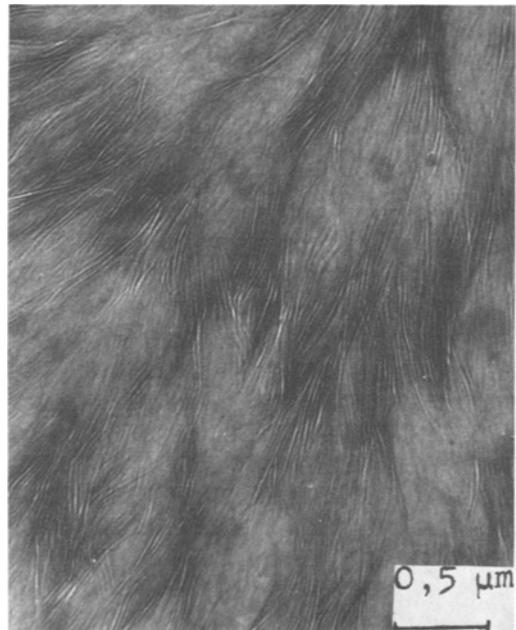


Abb. 4. Wie Abb. 3, aber kontrastiert

Morphologie von Sphärolithen. In einer folgenden Arbeit wird ausführlicher über Untersuchungen mit Hilfe der neuen Kontrastiermethode an verschiedenen Polyäthylenen, an getemperten Proben und an gereckten Folien und Fasern berichtet werden¹⁾.

Herrn Dr. *H. Haberkorn* und Herrn Dr. *P. Simak* danke ich für die röntgenographischen und ultrarotspektroskopischen Untersuchungen und Herrn Ing. *H. Neff* und Herrn *K. Beck* für ihre Mitarbeit.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. *G. Kanig*
 BASF AG
 6700 Ludwigshafen a. Rh.

¹⁾ Ausführlich darüber auf der 26. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e. V. in Marburg a. d. Lahn, 19.-21. September 1973: „Strukturen von Polymer-Systemen“.