Bestimmung der Polymeren-Molekulargewichtsverteilung mit dem Elektronenmikroskop

Schon 1970 haben G.V. Schulz u. Mitarb. die Möglichkeit der elektronenmikroskopischen Bestimmung von Größe und Größenverteilungen von Polymermolekülen aufgezeigt [1]. Jetzt wurde die Methode im Arbeitskreis von G.V. Schulz zu einem brauchbaren Verfahren entwickelt [2]. Wegen des geringen Substanzverbrauchs und der geringen Gefahr eines Abbaues eignet sich die Methode besonders für empfindliche Polymere. Sie stellt eine Absolutmethode dar, frei von thermodynamischen, hydrodynamischen u.a. Voraussetzungen. Durch Schrägbedampfung mit Schwermetallen werden Form und Volumen der Moleküle bestimmt und unter Berücksichtigung der Dichte die Massen berechnet.

Die Untersuchungen und Ergebnisse gründen sich auf Polystyrol und Polymethylmethacrylat mit mittleren Molekulargewichten von $\approx 7 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^6$.

Für die Präparation haben G.V. Schulz u. Mitarb. [2] die Methode der Gefrier-trocknung ausgewählt. Sie besteht aus 6 Schritten:

1. Herstellung der Unterlage;
2. Reinigung des Lösungsmittels und der Glasgefäße sowie Herstellung und Verdünnung der Polymerlösung;
3. Überführung der Moleküle auf die Unterlage;
4. Fremdkontrastierung des Präparates durch Bedampfung;
5. Übertragung der Unterlage auf das EM-Objektträgernetz;

6. Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Die Methode erlaubt es, einzelne Moleküle von Hochpolymeren elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen und aus der Gesamtheit der abgebildeten Moleküle die Molekulargewichtsverteilung zu bestimmen. Es konnte bewiesen werden, daß die Anzahl der Moleküle, aus denen die Verteilung abgeleitet wird, nicht mehr als 200 bis 300 betragen muß. Die Präparationsbedingungen können so gewählt werden, daß auf eine Oberfläche, die einer Photoplatte entspricht, genügend viele Moleküle fallen und sich so wenige Assoziate bilden, daß die Molekulargewichtsverteilung dadurch nicht beeinflußt wird. Die Gestalt der Moleküle läßt sich durch einen Kugelabschnitt, ihre Dichte durch die makroskopische Dichte gut nähern. Zur Berechnung des Volumens werden Durchmesser und Schattenlänge bestimmt.

Die erhaltenen Molekulargewichtsmittel ($\bar{M}_w$ und $\bar{M}_n$) und die daraus resultierende Uneinheitlichkeit stimmten mit den Werten aus anderen Methoden überein. Mit einer entsprechenden Zahl von Messungen kann der Fehler der Molekulargewichtsmittelwerte in beliebigem Maße und die Auswirkung der Meßfehler auf die Verteilungen mindestens teilweise beseitigt werden. Für die Korrektur der auf diese Weise nicht eliminierbaren Verbreiterung der Verteilung wurde ein mathematisches Verfahren ausgearbeitet. Es zeigt, daß der

Unterschied zwischen den Uneinheitlichkeiten der gemessenen und der korrigierten MG-Verteilung nur bei großen mittleren Polymerisationsgraden und bei ausreichend breiten Verteilungen unbedeutend ist, ansonsten bis zu 10% ausmachen kann.

Ein systematischer Fehler tritt nur bei Molekülen mit einem Molekulargewicht $< 2 \cdot 10^5$ auf. Moleküle vom Molekulargewicht ca. 100000 sind noch gut sichtbar. Eine Entwicklungsmöglichkeit bietet sich an durch Vollautomatisierung des Ausmeß- und Auswertungsverfahrens mit einem automatischen Bildanalysator, wobei die Fernsehkamera des Systems in das Elektronenmikroskop eingebaut werden kann.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß das elektronenmikroskopische Verfahren bei Polystyrol und Polymethylmethacrylat, erwartungsgemäß aber auch bei einer Reihe anderer Polymerer (z.B. Kautschuk), für die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen und der Molekulargewichtsmittelwerte gut geeignet ist.

H. Reimlinger/Mainz

1. Barnikol, I., et al.: Makromol. Chem. 137, 111 (1970); Barnikol, I., et al.: *ibid.* 137, 123 (1970); Barnikol, W.K.R., Schulz, G.V.: *ibid.* 145, 299 (1971)
2. Kosztersitz, G., Schulz, G.V.: *ibid.* (im Druck); Kosztersitz, G., Greschner, G.S., Schulz, G.V.: *ibid.* (im Druck)

Expliziter Charm

Das Charm-Modell für die im November 1974 entdeckten zwei neuen Elementarteilchen J/ψ und ψ' mit 3,3 und 3,9 Protonenmassen Ruheenergie sagt die Existenz weiterer langlebiger Teilchen voraus. Diese vorhergesagten Teilchen tragen „Charm“ C als ihre neue Quantenzahl. Der Wert der Charm-Quantenzahl wird von den zwei stärksten der drei für Elementarteilchen wichtigen Wechselwirkungen, der starken und der elektromagnetischen, nicht verändert. Hingegen ändern Prozesse der schwachen Wechselwirkung die Charm-Quantenzahl im allgemeinen. Will man also Teilchen mit Charm durch starke und elektromagnetische Prozesse aus Teilchen ohne Charm erzeugen, so muß dies paarweise geschehen: Teilchen mit positivem Charm C und mit kompensierendem negativen Charm $-C$ werden gleichzeitig an derselben Stelle erzeugt.

Nach kurzer Flugzeit sind die Teilchen mit positivem und negativem Charm voneinander getrennt. Wenn sie nun in gewöhnliche Teilchen ohne Charm zerfallen, so zerfallen sie allein, also unter Charm-Änderung. Dafür ist dann die einzige Charm-ändernde Wechselwirkung, die schwache Wechselwirkung, verantwortlich. Diese Abfolge von Prozessen wurde jetzt von Gruppen an den Laboratorien SLAC/USA und DESY/Hamburg entdeckt [1]. Nach Kollisionen von in Speicherringen entgegengesetzt umlaufenden Elektronen und Positronen beobachtet man Produktion von zahlreichen Elementarteilchen. Die Gruppen von SLAC und DESY versuchen, unter diesen Teilchen solche mit Charm nachzuweisen. SLAC findet Zerfallsprodukte, die von einem Teilchen mit etwa 2 Protonenmassen Ruheenergie und einer Lebensdauer von min-

destens etwa 10^{-22} s herkommen. Es wird vermutet, daß diese zerfallenden Teilchen Charm tragen. Denn aus apparativen Gründen sind die festgestellten 10^{-22} s nur eine untere Schranke der Lebensdauer; die zerfallenden Teilchen können langlebiger sein, wie es einem schwachen Zerfall entsprechen würde. Jedenfalls wäre ein gewöhnliches Teilchen mit 2,1 Protonenmassen wesentlich kurzlebiger, da es ohne Quantenzahländerung durch die starke und/oder elektromagnetische Wechselwirkung in andere gewöhnliche Teilchen zerfallen könnte. Wahrscheinlich ist also das neue langlebige Teilchen das leichteste vorkommende Teilchen mit einer neuen Quantenzahl, Charm, und kann daher nicht durch starke und elektromagnetische Wechselwirkung in leichtere Teilchen zerfallen. Es zerfällt durch die schwache Wechselwirkung in gewöhnliche Teilchen