DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.01.005

聚乙烯醇缩甲醛/甘油微栅膜的可控制备及其应用*

张晓凯[1] 鲁韶芬[2**] 邱 军[3] 蔡红梅[2] 胥 青[1] 刘力嘉[1]

(1.山东师范大学物理与电子科学学院,山东 济南 250014; 2.山东师范大学化学化工与材料科学学院,山东 济南 250014;
3.山东师范大学生命科学学院,山东 济南 250014)

摘 要

通过大量实验,发现了制备不同聚乙烯醇缩甲醛/甘油微栅膜(简称Formvar膜)孔径的最优条件,即通过适当改变Formvar膜溶液中氯仿与甘油的比例,可制得所需孔径范围的微栅膜.文中对采用不同配比制备的微栅膜进行了电镜观察,将90%以上的孔径范围进行了统计测量.结果发现:随着Formvar膜溶液中氯仿与甘油的比例增大,微栅膜的孔径有逐渐变小的趋势.因此,在做不同微纳材料的高分辨显微分析研究时可以有选择地制备相应孔径的微栅膜来满足实际需求;同时文中还举例说明了微栅膜的实际应用.

关键词: 微栅膜;孔径;TEM

中图分类号: TB383

0 引 言

微栅膜是指一种特殊的附着在铜网上的具有不同孔径的支撑薄膜,在做电镜观察时被用作样品的支持膜.在电子显微分析应用中经常利用微栅膜来校正电磁透镜的像散及进行高分辨电镜观察,因此,微栅膜在高分辨率测定及电镜性能改进等方面均发挥着重大作用.目前,一般采用结露法制取微栅膜,但因操作工序复杂,条件又难以掌握和控制,因此不易推广.有些专利文献记载了各种制备微栅膜的方法[1-5],但未见有如何控制微栅膜孔径大小的文献报道.因此,本文通过大量实验,总结了制备不同孔径微栅膜的方法,即通过适当改变Formvar膜溶液中氯仿与甘油的比例,来制得所需孔径范围的微栅膜.

1 实验部分

实验药品:聚乙烯醇缩甲醛(Formvar),金锦乐化学有限公司,纯度:99%;三氯甲烷,国药集团化学试剂有限公司,AR:500 ml;阴离子表面活性剂(白猫洗洁精),上海和黄白猫有限公司,净含量:500 g;甘油(丙三醇),上海埃彼化学试剂有限公司,AR:500 ml.实验仪器:广口瓶、量筒、培养皿、标尺、H-800电镜.

实验步骤:

1) 用三氯甲烷配制0.25%的Formvar膜溶液;

2) 于广口瓶中加入12 ml Formvar膜溶液按120∶1的比例加入0.1 ml甘油,加入0.1 ml表面活性剂(如洗洁精),充分摇动广口瓶,以形成乳剂.密封以防挥发,静止一段时间;

3) 将已清洁的载玻片浸入到乳剂中,然后倾斜地竖在滤纸上让溶液流下来并使溶剂挥发约10 min后,向载玻片的成膜面上呵气约1 min(使膜易剥离);

4) 用单面刀片把载玻片四周边缘划一长方形的边框,以大约30°角将载玻片伸进培养皿中使膜漂浮在水面上,将铜网排放在膜上,用擦镜纸漂出膜,并放入干燥器中,即可制得120∶1的穿孔Formvar膜.

按上述步骤方法可依次制得240∶1、360∶1、

收稿日期:2018-03-08

* 国家自然科学基金资助项目(51175069)

** 通信作者:lushf@sdnu.edu.cn

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

480 ∶1、720 ∶1、960 ∶1、1 080 ∶1 和 1 200 ∶1 不同比例的穿孔 Formvar 膜.

2　结果与讨论

为了制备带穿孔的 Formvar 膜,需在 Formvar 膜溶液中加入水或甘油,水或甘油与三氯甲烷不混溶.因此,在水或甘油和溶剂蒸发的最后阶段会产生大量气泡,从而在 Formvar 膜上穿孔.在实际制备中由于所加入物质(如甘油)与溶剂 $CHCl_3$ 不混溶,在溶液中($CHCl_3$)分布不均匀,故本文加入了表面活性剂以使二者形成均匀分布的乳剂.

将用上述方法制备的不同比例的微栅膜依次用透射电镜观察并拍照,如图 1 所示.

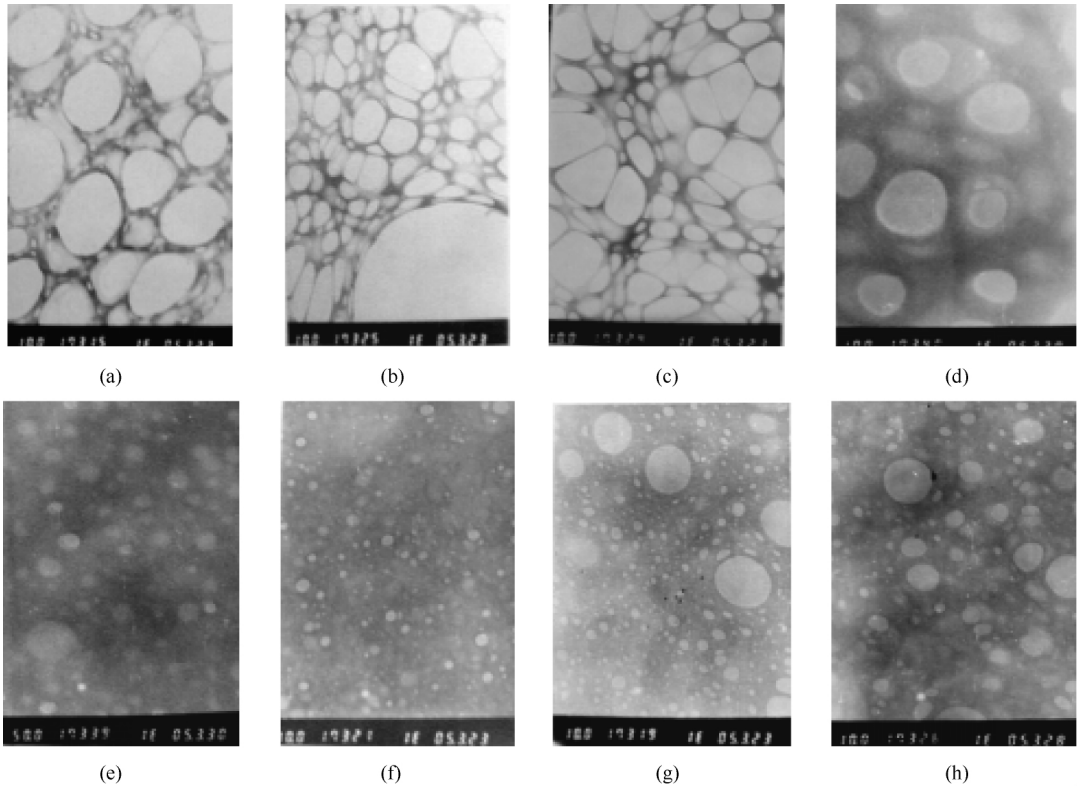


图 1　不同甘油比例 Formvar 膜的 TEM 图像

每种比例均拍 10 张照片,取孔径范围的平均值,其中除 10%以下个别过大或过小的孔径未作统计(忽略)外,对 90%以上较大与较小区域的孔径作统计计算,数据见表 1.

表 1　微栅膜孔径大小与甘油成分的比例关系

Formvar 膜溶液/份	表面活性剂/ml	甘油/份	较小孔径/μm	较大孔径/μm	孔径范围/μm
120	0.1	1	0.14	1.00	0.14~1.00
240	0.1	1	0.12	0.80	0.12~0.80
360	0.1	1	0.10	0.50	0.10~0.50
480	0.1	1	0.06	0.40	0.06~0.40
720	0.1	1	0.04	0.40	0.04~0.40
960	0.1	1	0.03	0.20	0.03~0.20
1 080	0.1	1	0.02	0.15	0.02~0.15
1 200	0.1	1	0.01	0.15	0.01~0.15

利用上表中数据,以 Formvar 膜溶液与甘油的体积比为 x 轴,孔径为 y 轴作图,如图 2 所示.

由表 1 及图 2 可看出: 随着 Formvar 膜溶液中氯仿与甘油比例的增大,微栅膜的孔径有逐渐缩小

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

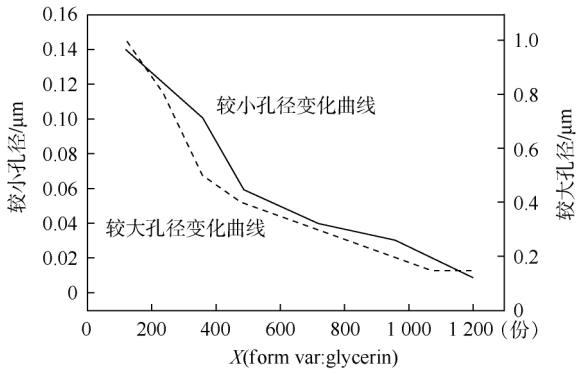


图 2 孔径与 Formvar 溶液中氯仿与甘油的体积比的关系曲线

的趋势.同时较大孔径与较小孔径之间的范围也有变小的趋势,即孔径的分布变窄.但当比例过大时,孔径变化不明显.如:比例为 1 080 :1 时范围为 0.02~0.15 μm,比例为 1 200 :1 时范围为 0.01~0.15 μm,而且随比例的增大, 图像逐渐变得模糊.在比例为 1 200 :1 时,通过透射电镜观察,微栅膜上有很多封闭的孔.这说明当甘油量过少时不易成孔.图 3 为电镜观察微纳材料时所选微栅膜的应用实例.

3 结 论

通过改变 Formvar 膜溶液与甘油比例,可以制得不同孔径的微栅膜,并用碳膜加强.本文对采用不同配比制备的微栅膜进行了电镜观察,将 90% 以上的孔径范围进行了统计测量,统计结果发现:随着 Formvar 膜溶液与甘油比例的增大,微栅膜的孔径有逐渐变小的趋势.因此,在做不同微纳材料的高分辨显微分析研究时可以有选择地制备相应孔径的微栅膜来满足实际需求.该技术方法提供了一种简便的,可控制备微栅膜孔径尺寸的有效途径.

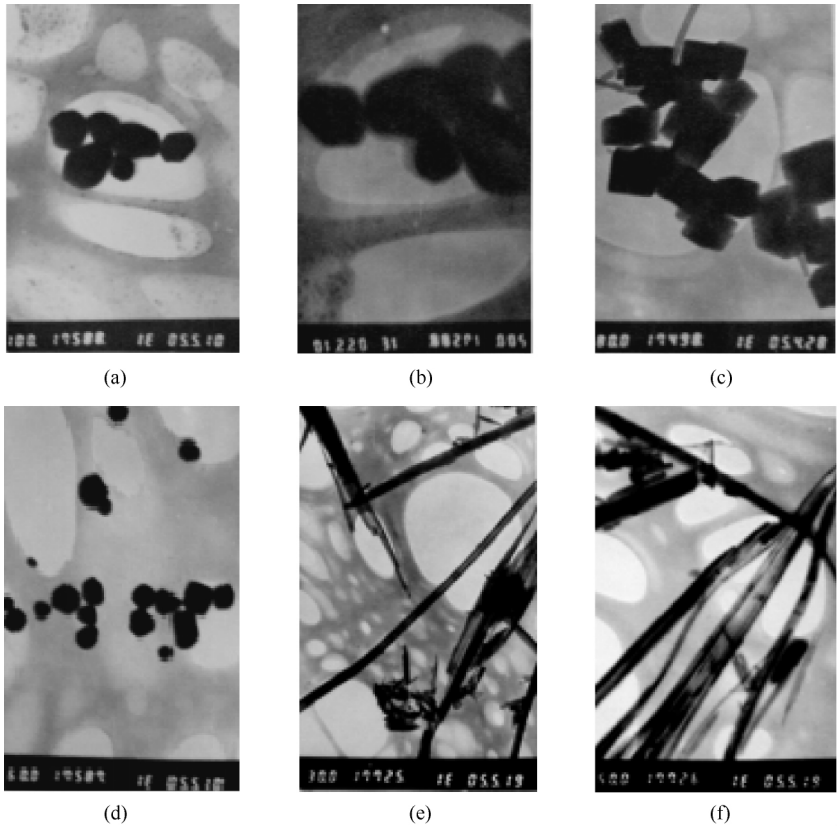


图 3 不同微纳材料在微栅膜上分布的 TEM 图像

参 考 文 献

[1] 孙飞.碳支持膜的制备方法 [P].中国:CN103528866B.2016-01-20.
[2] 魏洋,林晓阳,范守善.透射电镜微栅 [P].中国:105185679.2017-04-12.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[3] 元冰,马余强.透射电子显微镜样品支持膜和透射电子显微镜样品制备方法 [P].中国: CN102142348A.2011-08-03.
[4] 曹武,项荣,柳铭,等.一种硅/氧化硅基新型微栅及其制备方法 [P].中国: CN104022005A.2014-09-03.
[5] 黄立.电子显微镜生物标本制备技术 [M]. 江苏: 江苏科学技术出版社,1982: 226-235.

The Controlled Preparation and Application of Polyvinyl Formaldehyde/Glycerol Microgrid Membrane

ZHANG Xiaokai[1] LU Shaofen[2] QIU Jun[3] CAI Hongmei[2] XU Qing[1] LIU Lijia[1]

(1.School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan Shandong 250014;
2.College of Chemistry and Material Science, Shandong Normal University, Jinan Shandong 250014;
3.School of Life Sciences, Shandong Normal University, Jinan Shandong 250014)

Abstract

The optimal condition for the preparation of different polyvinyl formaldehyde /glycerol microgrid membrane was investigated through a large number of experiments. By properly changing the ratio of chloroform to glycerol in Formvar membrane solution, the microgrid membrane with the required pore size can be prepared. The microgrid membrane prepared by different ratios was observed by TEM, and the aperture range of over 90% was measured and analyzed. The statistical result indicated that the size of the aperture decreased gradually with increasing the ratios of chloroform to glycerol in Formvar membrane solution. Therefore, the microgrid membrane with corresponding aperture can be selectively prepared to meet the actual demand in the study of high resolution microscopy of different nanometer materials. At the same time, the practical application of the microgrid membrane was also illustrated.

Keywords: microgrid membrane; pore diameter; TEM

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net