

CTAB 在云母表面吸附的 AFM 研究

赵 丰^{①②} 杜玉扣^① 杨 平^① 李兴长^② 唐季安^{②*}

(① 苏州大学化学化工学院, 苏州 210056; ② 中国科学院化学研究所胶体与界面重点实验室, 北京 100080)

摘要 应用原子力显微镜技术(AFM)对十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)在云母表面的吸附行为进行了研究. 结果表明在 2 cmc 的 CTAB 溶液中, CTAB 分子在云母表面的吸附经历了从胶团→圆柱形→层状膜结构形貌的转变; 在 0.5 cmc 的 CTAB 溶液中, 表面活性剂分子在云母表面形成层状膜结构, 没有明显的结构转变; 同时 CTAB 分子在云母表面的吸附和云母表面脱落的周期性现象也被观察到.

关键词 原子力显微镜(AFM) 胶团 吸附行为 表面脱落

表面活性剂在界面吸附行为的研究是胶体与界面化学中一个十分重要的领域^[1]. 在实际生产和生活中有着十分重要的应用前景, 如浮选、润湿、药物释放等. 其界面吸附行为已经有了许多经典的理论描述^[2]. 其中吸附等温线是研究其吸附行为最常用的理论模型. 后来许多的实验方法也被用来研究表面活性剂在界面的吸附行为, 如NMR^[3]、热量测定^[4]、表面力测量^[5]等. 过去由于实验条件的限制, 表面活性剂在界面吸附直接的形貌观察则很少涉及. 近年来原子力显微镜技术(AFM)的出现为表面活性剂在界面吸附形貌的观察研究提供了强大的技术支持, 使其研究有了飞速的发展. Manne^[6]第一次用AFM观察了表面活性剂在界面的聚集形貌, 极大地推动了这个研究领域的发展^[7~10], 使人们从分子水平上对界面吸附行为有了更深刻的了解.

很多的文章都涉及到表面活性剂在*in situ* AFM

的研究^[11~13]. *in situ* AFM研究最大的优点就是消除了*ex situ* AFM 研究过程中由于干燥所带来的吸附层结构的任何可能的变化, 最大程度地反映了体相溶液中吸附层的结构特征^[14]. 但是针尖在扫描过程中对固/液界面上表面活性剂吸附过程的影响也是不可避免的^[15]. 然而*ex situ*研究则不存在这样的问题. *ex situ* AFM 研究虽然干燥过程有可能对样品的结构造成影响, 但只要条件控制得当, 仍可能获取有关真实体相中结构特征的表征^[16,17].

在研究体系上, 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)是应用最为普遍的表面活性剂. Pashley^[18]用测表面力的方法详细地研究了CTAB在云母、石英和玻璃基片上的吸附行为. 认为CTAB在固/液界面上形成双层膜的结构(bilayer structure). 后来 Sharms^[19]和 Ducker^[7]用AFM直接观察到了CTAB在云母表面聚集体的形貌. CTAB在固体表面上的吸附是一个动力

2004-06-16 收稿, 2004-07-21 收修稿稿

* 联系人, E-mail: jatang@iccas.ac.cn

学过程, 随吸附时间的变化, 其分子聚集体在界面上的形貌会有不同的特征, 但未见有相关系统的研究报告. 在本文中, 我们应用原子力显微镜技术对 CTAB 在云母表面的吸附动力学行为进行了研究. 实验中我们主要侧重于 CTAB 分子在云母表面上随吸附时间, 其分子形貌的特征变化, 并从理论上进行了阐述.

1 实验部分

十六烷基三甲基溴化胺(CTAB), 分析纯, 北京试剂公司. 提纯的方法是先无水乙醚萃取多次, 然后用无水乙醇反复重结晶. 测定表面张力与浓度的对数曲线, 在 cmc 附近无最低点, 说明纯度合格. 原子力显微镜(AFM), Digital Instrument 公司; 实验中用水均为二次蒸馏水.

把新鲜剥离的云母片(天然产, $1\text{cm} \times 1\text{cm}$)浸入 CTAB 溶液中吸附不同的时间, 取出后用压缩空气吹干, 用原子力显微镜在 Tapping Model 下进行扫描和拍摄, 用的是硅悬臂(共振频率 300 kHz, 弹簧常数是 35 N/m), 所有的 AFM 图都是高度模式, 除了整平没有对其进行任何处理.

2 结果与讨论

2.1 云母片自 2 cmc 的 CTAB 溶液中吸附行为的研究

图 1 是云母片浸入 2 cmc CTAB 溶液中吸附不同时间所得到的 AFM 图像. 从图 1(a)可见, 吸附 1 min 时, CTAB 分子聚集体以圆柱的形貌吸附于云母表面上, 其平均高度大约为 6 nm. 而吸附 5 min 的时候, 其分子聚集体形貌发生了变化, 从圆柱的结构形貌转变成了平坦的层状膜结构形貌, 膜平均高度为 9 nm 左右. 随着吸附时间的延长, 到 8 min 的时候, 膜的形貌没有明显的改变, 只是在云母片上的覆盖率增加. 然而吸附 10 min 时, CTAB 分子聚集体吸附层的高度却下降, 变成为大约 6 nm 左右. 30 min 后, CTAB 分子仍然以层状膜的形貌吸附在云母表面上, 但膜的高度有增加, 大约为 10 nm.

在 2 cmc 的 CTAB 溶液中, CTAB 分子以球状胶团的形式存在于水中, 当云母片浸入 CTAB 溶液中时,

静电作用使带正电的 CTAB 胶团吸附到表面带负电的云母片上. 由于 CTAB 胶团聚集体极性基团之间的静电排斥力使胶团分子聚集体之间有一定距离的间隔存在, 如图 2(a)所示. CTAB 球状胶团在溶液中的形成其实是带正电的极性基头之间的静电排斥力和碳链之间的疏水吸引力相互作用的一个“妥协”结果. 胶团中 CTAB 分子带正电的极性氨基基团的面积为 0.64 nm^2 ^[8], 而云母表面上一个负电荷所占的面积为 0.48 nm^2 ^[8], 这样当 CTAB 胶团吸附于云母表面的时候, 云母表面反离子的电荷密度将比在溶液中胶团周围的反离子的电荷密度大, 这样反离子电荷密度的增加“屏蔽”了胶团中极性氨基基团之间的排斥力, 导致 CTAB 分子胶团聚集体从具有较高曲率半径的球形向具有较低曲率半径的聚集体转变, 如圆柱形和层状结构^[8], 正如图 1(a)~(e)所示. 在 2 cmc 的 CTAB 溶液中, CTAB 分子聚集体在云母表面的形貌变化经历了从球形胶团→圆柱形聚集体→层状聚集体结构形貌的转变过程. 示意图如图 2.

图 3 是 CTAB 在云母表面吸附层厚度与吸附时间的变化关系图. 从图 3 可以看到, 吸附层的厚度随时间是一个动态的变化过程. 吸附到 8 min 的过程中, 吸附层厚度逐渐增大, 到 10 min 的时候又下降, 吸附 30 min 后, 吸附层厚度又增加. 对于吸附层厚度的周期性的变化, 我们认为可能是如下的原因: 云母是层状晶体, SiO_4 四面体片层与 K^+ 离子层之间的化学作用较弱, 易发生解离, CTA^+ 交换 K^+ 离子的同时, 由于 CTA^+ 的水化能力弱于 K^+ , 这样将挤走云母晶格中的水分子, 削弱了云母层之间的作用. 这一交换达到一定的程度时, 云母表面层脱落, 吸附层的厚度反而下降. 表面层脱落后, CTAB 分子和下层的云母表面作用, 吸附层的厚度有增加, 所以出现了吸附层厚度随吸附时间周期性变化的现象. 在其他的研究体系中也出现过类似的现象^[19,20].

2.2 云母片自 0.5 cmc 的 CTAB 溶液中吸附行为的研究

图 4 是云母片浸入 0.5 cmc 的 CTAB 溶液中吸附不同时间所得到的 AFM 图像. 从图上可知, 在 0.5 cmc 的 CTAB 溶液中, CTAB 以层状膜的结构形貌吸

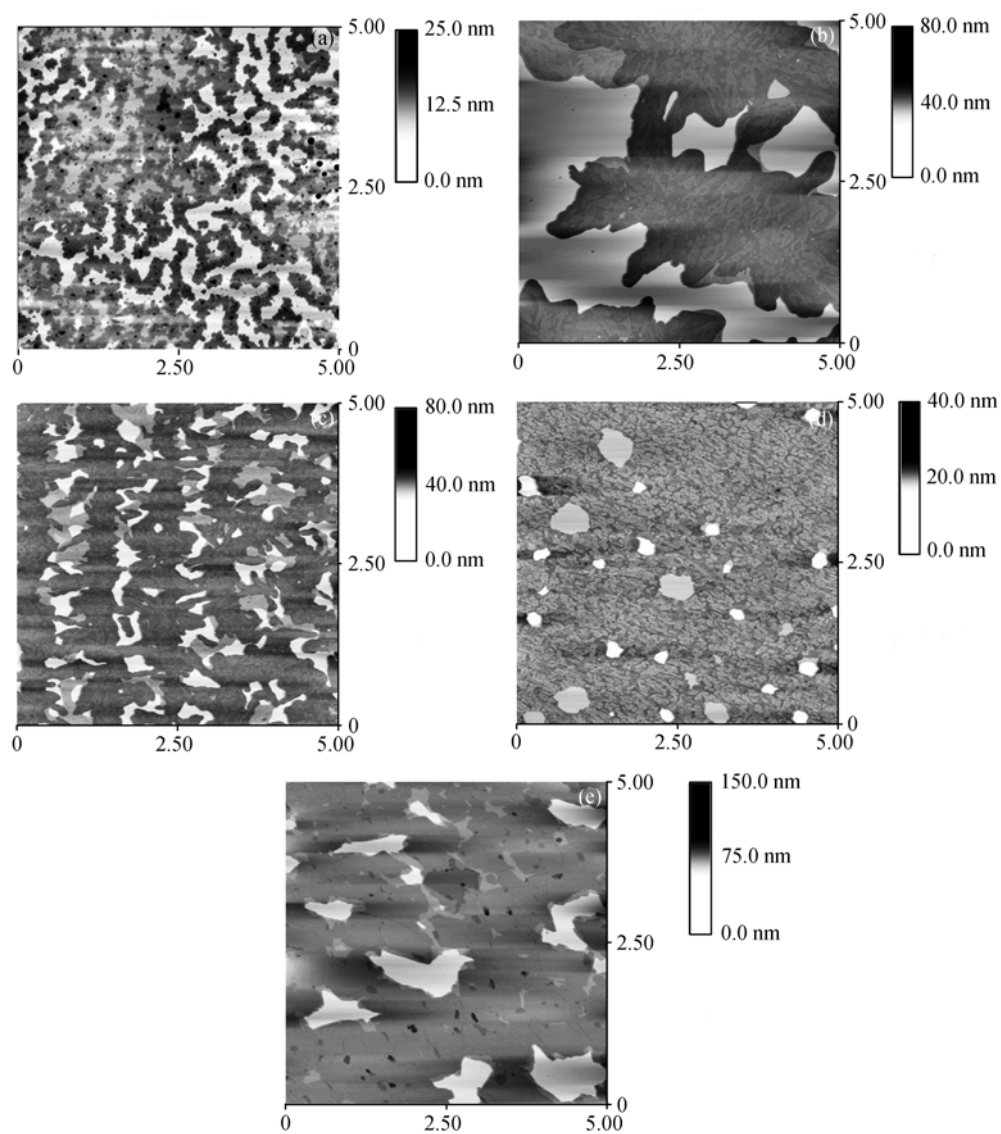


图 1 2 cmc 溶液中不同吸附时间时 CTAB 在云母表面的 AFM 图像

(a)~(e)分别为: 1, 5, 8, 10, 30min

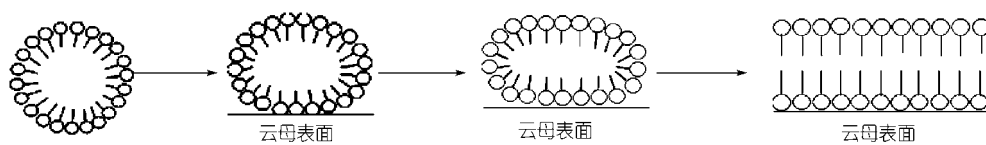


图 2 CTAB 胶团在云母表面的形貌变化示意图

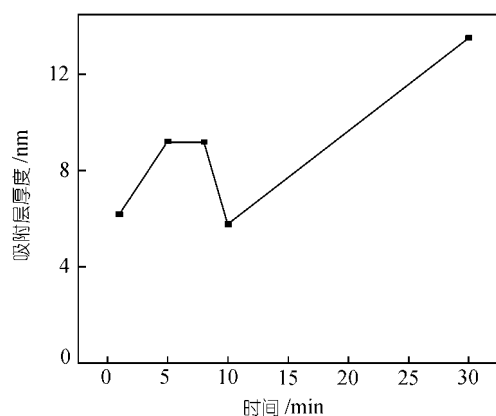


图 3 2 cmcCTAB 溶液中云母表面吸附层厚度随时间的变化图

附在云母表面上. 在实验中我们没有观察到结构形貌转变的现象发生. 从理论上说, 在 0.5 cmcCTAB 溶液中, CTAB 分子以单体的形式分散在水中. 云母片浸入溶液中后, 吸附过程发生, 随时间的增加, 层状膜的结构形貌形成, 如图 5 所示.

图 4(a)中膜的高度为 1~2 nm, CTAB 分子的长度大约为 1.5 nm 左右, 这样吸附层为约为单层膜的结构. 2 cmcCTAB 溶液中, 膜的高度为 6 nm(见图 1(a)), 吸附层为两层双层膜结构. 在 0.5 cmcCTAB 溶液中, 云母表面吸附层的厚度随吸附时间的变化与在 2 cmcCTAB 溶液中有类似的现象, 也是一个吸附→脱离

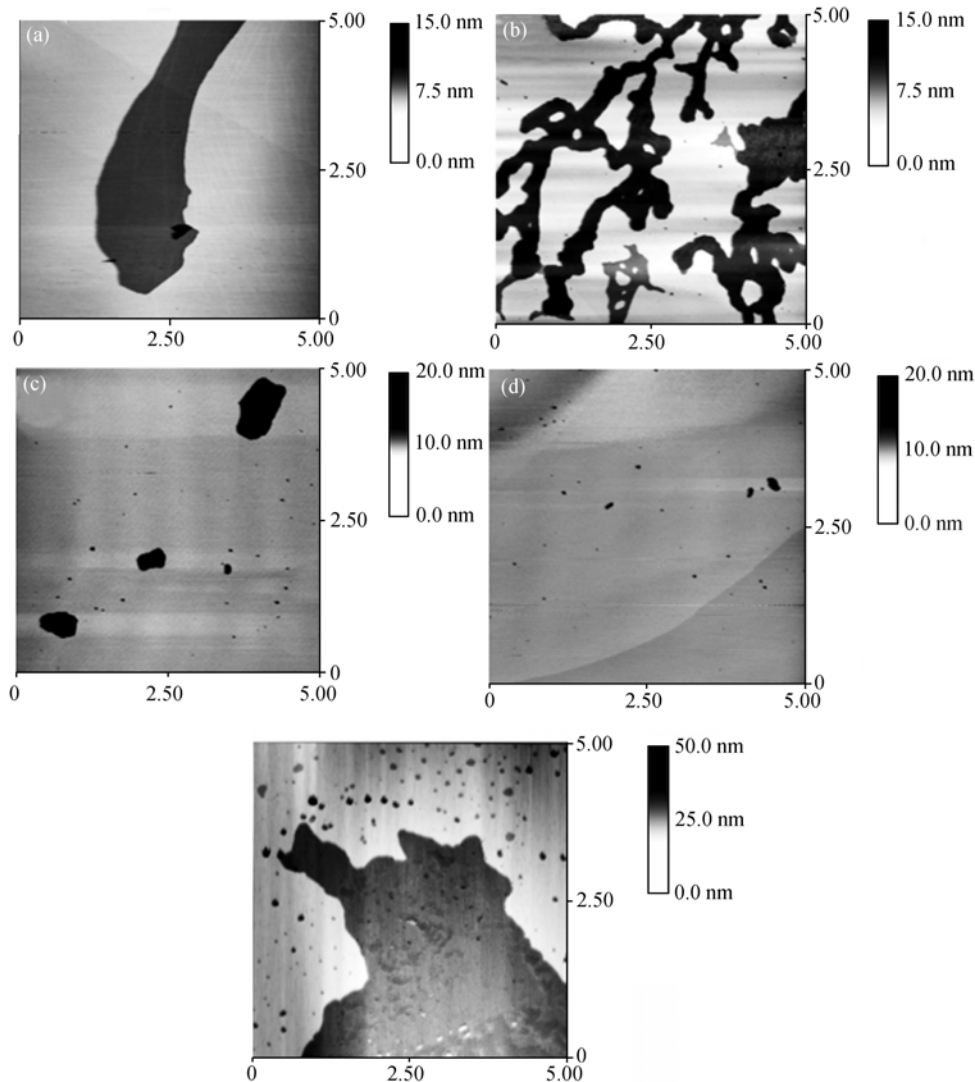


图 4 0.5 cmc 溶液中不同吸附时间时 CTAB 在云母表面的 AFM 图像
(a)~(e)同图 1

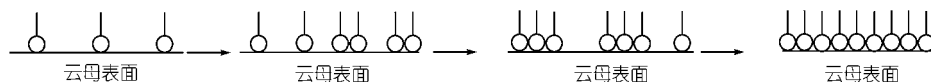


图 5 0.5 cmc 溶液中 CTAB 分子在云母表面的吸附示意图

→吸附的周期性变化的过程. 最近 Mellett 等人报道了 C_{18} TAB/云母体系中吸附层厚度随吸附时间的变化关系^[21], 与我们的实验完全不同. 这可能是由于实验样品的处理过程不同而造成的. 相似的实验差别在其他的文章中也报道过^[15,22].

目前, 从我们的实验数据中还不能确定什么时间云母表面吸附最大, 什么时间云母表面脱离后又开始吸附. CTAB 分子吸附及云母表面脱落的时间都是很快的. 图 6 是在 0.5 cmc 的 CTAB 溶液中吸附 5, 10, 12, 15, 30, 60 s 后吸附层厚度的变化及相应的 AFM 图像, 这说明在短短的 1 min 内, 吸附→脱落

→吸附的现象已经发生了.

3 结论

应用原子力显微镜技术对十六烷基三甲基溴化胺在云母表面的吸附行为进行了较为系统的研究. 结果表明在 2 cmcCTAB 溶液中, 当 CTAB 胶团吸附于云母表面的时候, 云母表面反离子的电荷密度将比在溶液中胶团周围的反离子的电荷密度大, 这样反离子电荷密度的增加“屏蔽”了胶团中极性氨基基团之间的排斥力, 导致 CTAB 分子胶团聚集体从具有较高曲率半径的球形向具有较低曲率半径的聚集体转变, 结果诱导了 CTAB 分子在云母表面上从球形胶

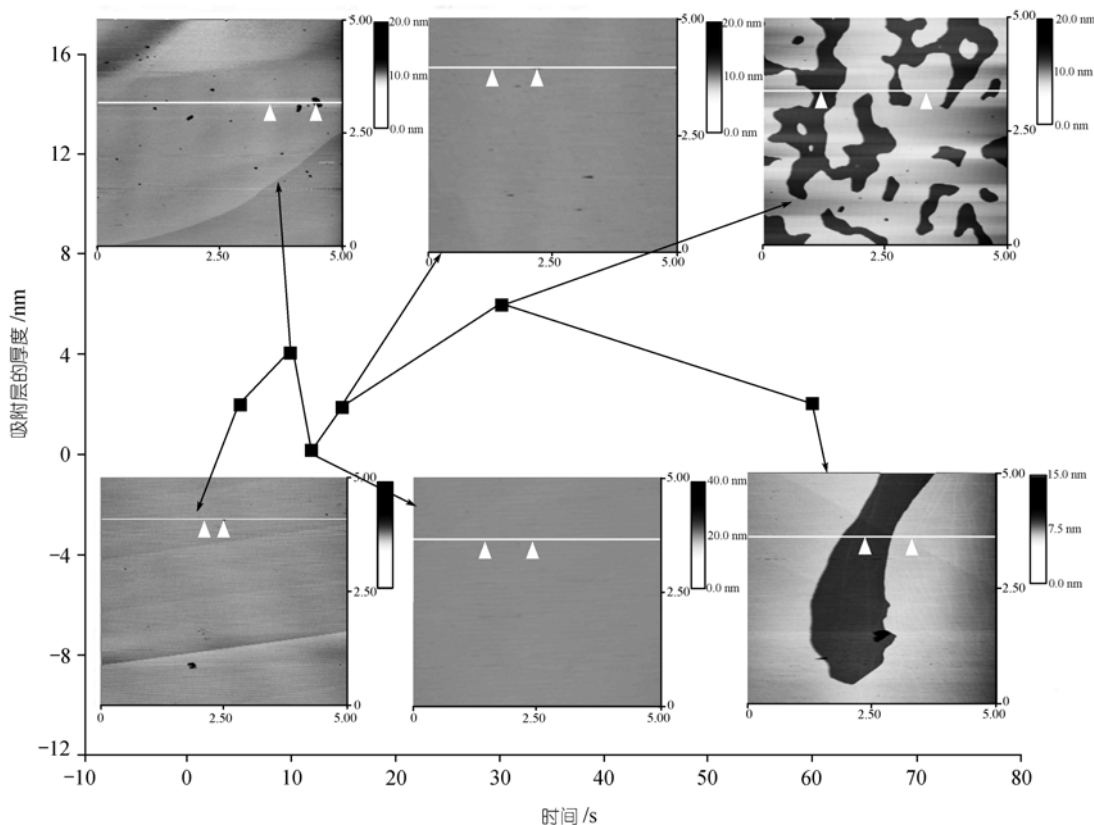


图 6 1 min 内 0.5 cmcCTAB 溶液中云母表面吸附层厚度随时间的变化图

团→圆柱形聚集体→层状聚集体的结构形貌的转变;在 0.5 cmcCTAB 的溶液中, CTAB 分子在云母表面形成层状膜的结构形貌, 无形貌变化现象的发生; CTAB 在云母表面的吸附层厚度随时间变化而呈现出周期性的变化, 是吸附→脱落→吸附的动力学过程.

参 考 文 献

- 1 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 2 Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd ed. Marcel Dekker, 1997
- 3 Soderlind E, Stilbs P. An NMR investigation of ^2H -labeled surfactant at the solid/water interfaces. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 143: 586
- 4 Partyka S, Keh E, Lindheimer M, et al. A new microcalorimeter for the study of solutions, adsorption and suspensions. *Colloids and Surfaces*, 1989, 37: 309~318[DOI]
- 5 Kékicheff P, Christenson H K, Ninham B W. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide to mica surfaces below the critical micellar concentration. *Colloids and Surfaces*, 1989, 40: 31
- 6 Manne S, Cleveland J P, Gaub H E, et al. Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer. *Langmuir*, 1994, 10: 4409 ~ 4413
- 7 Lamont R E, Ducker W A. Surface-induced transformations for surfactant aggregates. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 7602~7607[DOI]
- 8 Ducker W A, Wanless E J. Adsorption of Hexadecyltrimethylammonium bromide to mica: Nanometer-scale study of binding-site competition effects. *Langmuir*, 1999, 15: 160~168[DOI]
- 9 Sakai H, Nakamura H, Kozawa K, et al. Atomic force microscopy observation of the nanostructure of tetradecyltrimethylammonium bromide films adsorbed at the mica/solution interface. *Langmuir*, 2001, 17: 1817~1820[DOI]
- 10 Sharma B G, Basu S, Sharma M M. Characterization of adsorbed ionic surfactants on a mica substrate. *Langmuir*, 1996, 12: 6506~6512[DOI]
- 11 Velegol S B, Fleming B D, Biggs S, et al. Counterion effects on hexadecyltrimethylammonium surfactant adsorption and self-assembly on silica. *Langmuir*, 2000, 16: 2548~2556[DOI]
- 12 Patrick H N, Warr G G, Manne S, et al. Surface micellization patterns of quaternary ammonium surfactants on mica *Langmuir*, 1999, 15: 1685~1692[DOI]
- 13 Manne S, Schaffer T E, Huo Q, et al. Gemini Surfactants at Solid-Liquid Interfaces: Control of Interfacial Aggregate Geometry. *Langmuir*, 1997, 13: 6382~6387[DOI]
- 14 Webber G B, Wanless E J, Armes S P, et al. Adsorption of amphiphilic diblock copolymer micelles at the mica/solution interface. *Langmuir*, 2001, 17: 5551~5561[DOI]
- 15 Fujii M, Li B, Fukada K, et al. Heterogeneous growth and self-repairing processes of two-dimensional molecular aggregates of adsorbed octadecyltrimethylammonium bromide at cleaved mica/aqueous solution interface as observed by *in situ* atomic force microscopy. *Langmuir*, 1999, 15: 3689~3692[DOI]
- 16 Minko S, Kiriy A, Gorodyska G, et al. Single flexible hydrophobic polyelectrolyte molecules adsorbed on solid substrate: Transition between a stretched Chain, Necklace-like conformation and a globule. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3218~3219[DOI]
- 17 Regenbrecht M, Akari S, Förster S, et al. Nano-wetting of micellar structures on graphite: *In situ* investigations by scanning force microscopy. *Nanotechnology*, 1999, 10: 434~439 [DOI]
- 18 Pashley R M, Israelachvili J N. A comparison of surface forces and interfacial properties of mica in purified surfactant solutions. *Colloids and Surfaces*, 1981, 2: 169~187[DOI]
- 19 郭 薇, 魏 莉, 张 彤, 等. 云母表面金纳米颗粒单层膜的制备. *高等学校化学学报*, 2001, 22: 1987~1989
- 20 Schaak R E, Mallouk T E. Self-assembly of tiled perovskite monolayer and multilayer thin films. *Chem Mater*, 2000, 12: 2513~2516[DOI]
- 21 Mellott J M, Hayes W A, Schwartz D K. Kinetics of octadecyltrimethylammonium bromide self-assembled monolayer growth at mica from an aqueous solution. *Langmuir*, 2004, 20: 2341~2348[DOI]
- 22 Hayes W A, Schwartz D K. Two-stage growth of octadecyltrimethylammonium bromide monolayers at mica from aqueous solution below the krafft point. *Langmuir*, 1998, 14: 5913~5917[DOI]