

聚合物与表面活性剂相互作用的分子模拟研究进展

吴 刚^{1,2}, 纪贤晶¹, 张田田², 孙霜青^{1*}, 李春玲¹, 胡松青^{1*}

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580; 2. 华北油田公司采油工程研究院, 任丘 062552)

摘要: 聚合物与表面活性剂复配体系已广泛应用于医药、生物、石油石化等领域。从微观上认识其相互作用机理对指导其生产实际有着重要作用, 因而此方面的研究倍受关注。随着分子模拟技术的发展, 聚合物与表面活性剂在分子水平上的相互作用机理研究已经被广泛开展, 并获得了大量有用的信息。本文综述了耗散粒子动力学(DPD)和粗粒度分子动力学(CG-MD)在聚合物与表面活性剂相互作用方面的应用, 分别对中性聚合物与离子型表面活性剂, 以及带相反电荷的聚电解质和表面活性剂在溶液相和界面相的相互作用进行了阐述, 并揭示了聚合物/表面活性剂聚集体结构形态的变化规律。

关键词: 聚合物与表面活性剂复配体系; 耗散粒子动力学; 粗粒度分子动力学; 聚集行为; 相互作用

引言

聚合物和表面活性剂复配体系在生物、化学、医药、采矿和石油石化以及日常生活中有着广泛应用^[1~6]。聚合物和表面活性剂复配使用能产生协同效应, 这使复合体系性能更加优异。例如, 聚合物的加入可降低表面活性剂在溶液中的聚集浓度, 提高表面活性剂的增溶和去污能力, 同时也可提高表面活性剂的表面活性, 增强表面活性剂的乳化和起泡等方面的性能。另外, 表面活性剂的存在不仅使聚合物溶液的流变性质发生显著变化, 还使聚合物更易附着于某些固态物质表面, 使固体的界面行为得到显著改善。正因为复合体系具有这些优良的性质, 使得聚合物与表面活性剂在溶液中^[7~10]和界面处^[11~14]的相互作用成为近年来人们感兴趣的研究课题。

最早在 20 世纪 40 年代, Putuan 等^[15]发现蛋白质与阴离子表面活性剂在溶液中存在相互作用, 开启了聚合物与表面活性剂混合体系相互作用研究的序幕。随后, 研究主要集中在中性聚合物与离子型表面活性剂以及带聚电解质与表面活性剂体系间的相互作用。进入 90 年代, 才开始聚合物与两性表面活性剂间的研究。随着研究体系不断扩展, 聚合物与表面活性剂相互作用的实验研究手段已不再局限于传统的实验方法上, 如电导^[16]、粘度^[17]、表面张力^[18,19]等, 核磁共振(NMR)^[20,21]、中子散射^[22]、荧光光谱^[23,24]、X 射线衍射^[25~27]等现代分析方法已在该领域获得广泛应用。另外, 随着计算机技术的不断升级, 分子模拟方法也被引入到聚合物与表面活性剂相互作用的研究中。这使对聚合物表面活性剂体系的研究逐渐由宏观性质深入到对微观结构, 从经验规律的总结发展到分子、亚分子水平的机理研究。

通过实验和分子模拟的研究, 人们对聚合物与表面活性剂相互作用的形式、聚集体结构、聚集过程以及影响因素有了一定的认识。发现表面活性剂和聚合物之间的相互作用一般可分为五类: (1) 表面活性剂沿聚合物长链方向与之相互作用; (2) 单个表面活性剂分子与多个聚合物结合位点的相互作用; (3) 表面活性剂在聚合物链上吸附形成的分子刷结构; (4) 聚合物链段和表面活性剂分子结合形成的胶束结构; (5) 聚合物和表面活性剂形成的复合结构以及离散的胶束结构。目前大多数研究是相对于后三种类型的相互作用, 这主要是因为前两种相互作用类型, 仅出现在聚合物结合位点与表面活性剂分子的结合力比所述表面活性剂分子之间的相互作用力更强的情况下, 并且在后三种相互作用类型研究中发现, 聚合物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.006

收稿: 2015-12-09; 修回: 2016-03-27;

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(14CX02221A), 校科研启动基金(2014010574), 中国石油天然气股份公司重大科技专项(2014E-3507), 华北油田采油工程研究院项目(HBYT-CYY-2015-JS-47), 中国石油科技创新基金(2015D-5006-0213);

* 通讯联系人, 胡松青, E-mail: ccupc@163.com; 孙霜青, E-mail: sunshuangqing@upc.edu.cn.

的分子量^[28,29]、电荷^[30,31]、链的柔软度^[32,33]以及表面活性剂的性质^[34~36]、电解质^[37,38]、温度^[39]、pH 值^[40]等因素均对聚合物和表面活性剂复合体系的相互作用和聚集体结构性能有较大影响。

目前,对聚合物/表面活性剂混合体系的研究大多是通过实验手段来实现的,不能有效地从分子水平揭示它们的作用机理,导致其应用缺乏理论指导。因此,利用计算机模拟方法开展此方面的研究是十分重要的。但由于聚合物与表面活性剂复合体系对模拟时间和空间尺度的要求,使得常用的研究聚合物与表面活性剂体系的计算机模拟方法主要有以下两种:耗散粒子动力学(DPD)和粗粒度分子动力学(CG-MD)。本文的主要工作则是对这两种模拟方法的研究成果进行梳理归纳,分别对中性聚合物/离子型表面活性剂体系以及带相反电荷的聚电解质和表面活性剂体系在溶液相和界面相的相互作用进行综述,内容主要涉及表面活性剂分子在聚合物链上的聚集过程、聚集过程中聚合物链构象的变化、聚合物/表面活性剂复合物的结构以及各类影响因素对聚集过程和聚集结构的影响等,以期为进一步探讨优化聚合物与表面活性剂复合配方和拓宽其应用领域及提供理论依据。

1 耗散粒子动力学(DPD)方法研究聚合物与表面活性剂的相互作用

1992 年 Hoogerbrugge 和 Koelman^[41,42]提出了一种针对复杂流体(大分子体系)的介观层次上的模拟方法,称为耗散粒子动力学。此方法的基本原理是由晶格气体自控和分子动力学逐渐演变而来的,通过保留体系运动方程积分的主要部分获得最小的空间自由度,从而有效地拓宽了模拟时间和空间的尺度,成功弥补了分子动力学模拟复杂流体时所面临的瓶颈与困难。在 DPD 体系中,基本的单元是一些离散的被称为“粒子”的动量载体,每个粒子代表实际化合物中由共价键相连的原子群或分子片段,但这些粒子并不能代表真实的分子和原子。计算过程中,DPD 方法忽略了流体粒子内部的自由度,仅仅考虑质量中心的运动,从而提高了模拟的尺度^[43~45]。该方法的出发点是积分牛顿运动方程,利用柔势能函数跟踪模拟体系中能量变化趋势,并通过牛顿运动定律和粒子间的相互作用力来描述各个粒子的运动状态。

DPD 方法有助于解决配方化学、医药设计、高分子科学和化学工程所涉及到的复杂问题。它为复杂流体的研究提供强大的理论预测工具,目前已经成功应用于对复杂流体的模拟中,如聚合物熔体的微相分离^[46,47]、聚合物在溶液中的自组装行为^[48,49]、两亲分子在溶液中的自组装^[50~52]、囊泡的融合与分裂^[53~55]以及复杂流体流变特性^[56,57]等方面。近几年,该方法已成功应用到聚合物和表面活性剂组成的复杂体系的研究中。

1.1 溶液中的相互作用

聚合物与表面活性剂在溶液相的相互作用可改变聚合物链的构型,影响表面活性剂溶液的物理化学性质。例如,溶液的临界胶束浓度(cmc)、胶体分散体系的稳定性以及水溶液的增溶量等性质。因此,研究聚合物与表面活性剂在溶液相的相互作用具有极为重要的理论意义。为了从分子水平上理解上述实验现象,许多研究者用计算机模拟作了相关研究工作。

1.1.1 中性聚合物和离子型表面活性剂体系 苑世领等^[58]课题组采用 DPD 方法利用三维图形直观地描绘了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与十二烷基氧丙基-B-羟基三甲基溴化胺($C_{12}NBr$)在溶液中的聚集形态(见图 1)。研究发现,开始时溶液中的 $C_{12}NBr$ 分子呈现单分散状态,仅有少数表面活性剂分子由于彼此间的相互作用而聚集在一起;并且有少量的 $C_{12}NBr$ 分子聚集在聚合物链周围,表明在聚集体形成初期,表面活性剂分子与水分子的相互作用强于表面活性剂与聚合物间相互作用。随着模拟时间的增加,表面活性剂分子会逐渐聚集在聚合物周围,可见聚合物与表面活性剂之间的相互作用是聚集体形成的主要因素。平衡状态下在溶液中还会形成离散的表面活性剂胶束,这表明在聚集体形成过程中存在聚集体、胶束和单体三者之间的动态平衡。除了通过观察三维图形来研究聚合物和表面活性剂的聚集过程,苑世领等^[59]发现可以用聚合物末端距的变化表征此过程。随着表面活性剂浓度的增加,聚合物和表面活性剂聚集结构会依次出现“瓶刷”结构、“珠串”结构,以及更高浓度下的正六方相结构和反六方相结构,

而聚合物链的均方末端距 $\langle r^2 \rangle$ 则会呈现出一种先增大后减小,再次增加随后又减小的趋势。这一发现同样在苑世领^[60]和黄建华等^[61]的研究中得到验证。

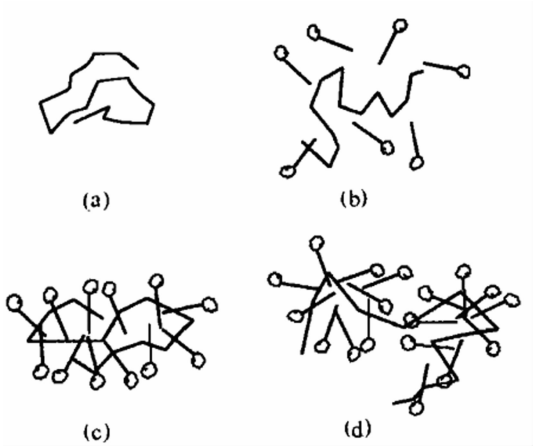


图 1 聚合物与表面活性剂形成的聚集体示意图^[58]
Figure 1 Sketch pictures of surfactant and polymer^[58]

1.1.2 带相反电荷的聚电解质和表面活性剂体系 Groot^[62]课题组采用 DPD 方法研究了带相反电荷的聚电解质和表面活性剂之间的相互作用。在模拟中,将聚电解质链设置为亲水性质,并将表面活性剂近似为柔性的短链分子,且该分子由带电的亲水头基和疏水尾链组成。结果发现,当系统中不存在表面活性剂时,聚电解质表现为一条比较刚性的链;随着带相反电荷表面活性剂的引入,聚电解质链会缠绕在柔性的表面活性剂胶束表面上。在该模拟工作中,表面活性剂胶束是作为一个带电硬球来处理的,这虽然可以大大减少模拟工作量,但不能描述聚合物与表面活性剂形成的复合物的内部结构。例如,吸附在聚合物链上的不同带电硬球虽然可以相互接触,但是不能像表面活性剂胶束一样随着表面活性剂数目的变化而发生大小和形状改变,也不能发生胶束间的融合现象。而在后期的模拟工作中,Groot 等^[63]考虑了聚合物链疏水性质的影响。发现当加入表面活性剂浓度较低时,聚合物呈自由伸展状态;随着表面活性剂浓度增加,聚合物将压缩成团,同时表面活性剂以单体形式吸附在聚合物链上形成类似刷子的结构,或以胶束状态吸附在聚合物上形成“珠串”结构。前者主要是疏水作用所致,而后者则是极性基团之间的引力所致。

1.2 界面处的相互作用

聚合物与表面活性剂相互作用可改变界面的吸附构型以及界面活性,有降低体系界面张力和提高泡沫的稳定性等作用。因此,虽然聚合物与表面活性剂体系溶液性质备受人们的关注,但其界面性质也是至关重要的。然而与其溶液性质的研究相比,关于聚合物与表面活性剂复合体系界面相互作用的研究相对较少。

Li 等^[64]采用 DPD 方法研究了中性聚合物对油/水/表面活性剂体系界面性质的影响。研究发现聚合物链处于油水界面处,并且表面活性剂分子通过尾链与聚合物链相互作用。当聚合物链数目较少时,聚合物在界面处于伸展状态,并且随着聚合物链数目的增多,部分聚合物链会向油相中伸展。与作者^[65]正文中的参考文献加方括号,下同前期纯表面活性剂体系的油水界面性质的研究对比,发现聚合物和表面活性剂在界面处形成的复合物有利于降低油水界面张力。

此外,Li 等还考察了油水比对该复合体系界面性质的影响。如图 2 所示,聚合物/表面活性剂体系中,当表面活性剂浓度较低时,体系可形成稳定的油水界面层结构;随着表面活性剂浓度的增加,界面处表面活性剂分子逐渐达到饱和,分子将在溶液中聚集;继续增加则会导致油水界面层的崩塌,油分子进入溶液中形成溶胀型胶束,最终导致水包油型乳状液滴的形成。对于纯表面活性剂体系也存在类似的结构

转化过程,但与复合体系相比转折点对应的所表面活性剂浓度更高。另外,油水比对界面结构也有较大的影响(见图 3),随着油水比(r)的增加聚合物/表面活性剂复合体系出现三种不同的微观结构: $r < 0.5$ 时形成球形水包油乳状液滴, r 介于 $0.5 \sim 4.5$ 之间形成明显的界面结构, $r > 4.5$ 时界面弯曲形成油包水乳状液滴。在纯表面活性剂体系中也出现相应的结构变化,但形成油包水乳状液滴的油水比较低, $r > 4$ 即可。这主要是因为添加聚合后,聚合物与表面活性剂发生相互作用使界面弹性增加,因此,需要更多油分子(即高的油水)来克服界面弹性才能形成油包水型乳状液滴。通常情况下认为主要有两种因素控制聚合物和表面活性剂间的相互作用过程,一是表面活性剂尾链和聚合物链节间的疏水相互作用^[66,67];另一个是表面活性剂头基与聚合物链节间的静电相互作用^[68~70]。而在 Li 等的模拟体系中,疏水性吸引力占主导地位,并未考虑静电相互作用的影响。

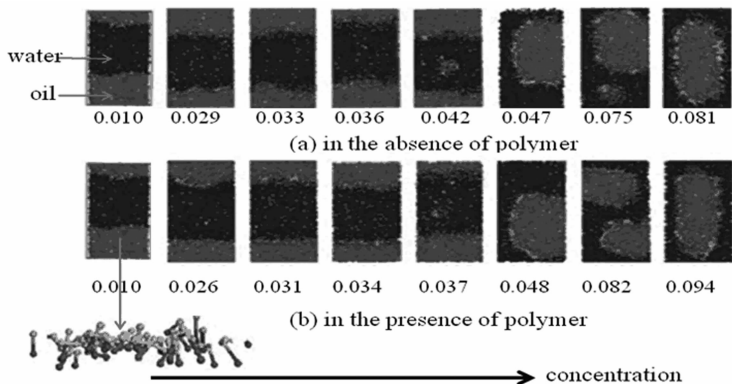


图 2 不同浓度油/水/表面活性剂体系结构图

(a)不含聚合物;(b)含聚合物^[64]

Figure 2 Snapshots of the simulation of oil/water/surfactant system for different surfactant concentrations

(a) in the absence of polymer; (b) in the presence of polymer^[64]

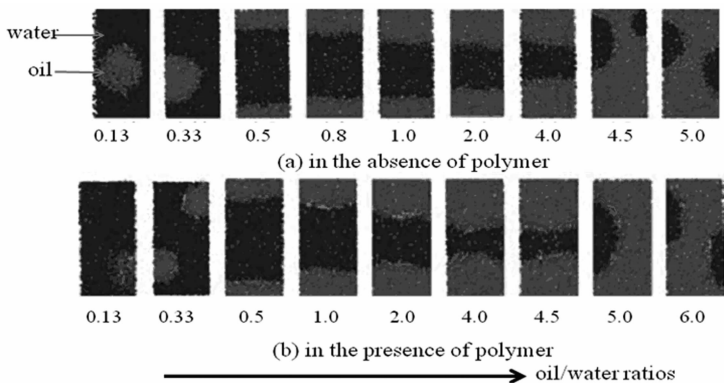


图 3 不同油水比时油/水/表面活性剂体系结构图

(a)不含聚合物;(b)含聚合物^[64]

Figure 3 Snapshots of the simulation of oil/water/surfactant system in the absence

in the absence of polymer; (b) in the presence of polymer^[64]

2 粗粒度分子动力学(CG-MD)方法研究聚合物与表面活性剂的相互作用

近年来,计算化学家们通过系统性地简化全原子模型,开发出可以加速模拟的粗粒度分子动力学^[71,72]方法。该方法极大降低了需要计算的粒子数量,减少了模拟体系的自由度,从而提高了计算效率,

因此,可用来研究更大时间和空间尺度的体系。

粗粒度分子动力学的基本原理和模拟技术均来自于传统分子动力学模拟理论。在 CG-MD 中,将全原子模型中的几个原子、原子团或几个分子定义为粗粒度珠子,并认为该珠子的中心为其质心所在位置。粗粒度珠子之间也存在着相互作用,称之为粗粒度力场,该立场控制着粗粒度珠子的运动。目前,比较完善粗粒度力场是 Marrink^[73~77] 课题组开发的 MARTINI 系列力场。MARTINI 力场参数是基于再现全原子模拟或现实中的某些热力学数据得到的,对非键相互作用的处理不会产生误差的积累,还可以重现全原子模型中的密度、模量以及粘度等性质。但该力场也存在一定的局限性,并不适用于非水溶液体系。近年来逐步成熟的 CG-MD 方法,从时间跨度到空间尺度都已经达到了介观动力学的水平,而其建立的力场理论比通过经验公式获得的 DPD 方法的模拟参数更为合理,应用范围也更加广泛。

CG-MD 方法在生物大分子的介观动态行为^[78~80] 以及表面活性剂胶束^[81,82]、囊泡^[83,84]、磷脂双分子层^[85,86] 形成机理的模拟方面取得了成功。该方法已被证明在微观水平上研究表面活性剂以及其聚合物复合体系性质的有力工具,可提供详细的三维结构和清晰的微观图片,并可提取动态模型系统的结构和动力学特性的信息。

2.1 溶液中的相互作用

2.1.1 中性聚合物和离子型表面活性剂体系 Wang 等^[87] 采用 CG-MD 方法研究了聚丙烯酰胺(PAM)和十二烷基硫酸钠(SDS)在溶液中的自组装行为(见图 4)。模拟表明,PAM 和 SDS 的自组装过程可分为三个阶段:首先少数 SDS 分子被吸附到聚合物骨架上,使 PAM 链迅速卷曲直至其回转半径(R_g)达到最小值;随后更多的 SDS 分子被吸附到聚合物主链上,这使得 PAM 链被拉伸,而导致了其 R_g 的增加;最后,SDS 分子以胶束的形式吸附在 PAM 骨架上,形成普遍接受的“珠串项链”结构,且 PAM 位于 SDS 胶束烷烃区域和亲水区域的界面处。这一模拟结果中的胶束自组装结构与他人的模拟^[88,89] 结果一致,表明 CG-MD 方法可用于研究聚合物和表面活性剂分子形成聚集体的自组装过程。另外,通过分析聚集体结构,发现当表面活性剂和聚合物同时存在与水溶液中时,表面活性剂分子会使聚合物的回转半径发生变化,即聚合物骨架的二面角发生变化,这说明表面活性剂对聚合物的空间结构起重要作用。

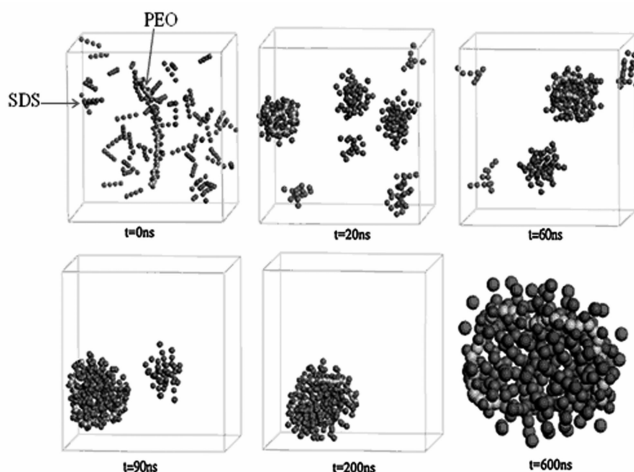


图 4 表面活性剂在聚合物上的吸附过程^[87]

Figure 4 Snapshots of the adsorption process of surfactants on the polymer^[87]

2.1.2 带相反电荷的聚电解质和表面活性剂体系 Xu 等^[90] 利用 CG-MD 方法研究了带相反电荷的聚电解质和表面活性剂间的相互作用。在模拟过程中,随着表面活性剂的加入,聚电解质链的构象发生从拉伸到无规盘绕再到球形的变化。另外,增加 Gemini 表面活性剂尾链或链接基团的长度会削弱其与聚电解质间的相互作用,同时增加表面活性剂自组装的趋势,这表明静电力对带相反电荷的聚电解质和表面活性剂的相互作用起了至关重要的影响。该模拟结果与实验研究^[91] 相吻合,并从微观角度观察了聚

电解质和 Gemini 表面活性剂混合物的聚集过程,有助于其在化工分离过程中的应用。

针对带相反电荷的聚合物与表面活性剂体系,Liu 等^[92]也采用 CG-MD 方法研究了聚电解质链的亲疏水性对其相互作用过程及其复合物构型的影响。通过观察构型图(如图 5 所示)发现:在开始时,表面活性剂吸附到亲疏水性聚电解质上,均形成了“瓶刷”结构的复合物。随着吸附的增加,复合物结构演化为“珠串”结构,并在聚电解质上“珠子”的疏水作用引导下,进一步吸引溶液中的自由表面活性剂,形成体积较大的球状胶束结构。最终由于聚电解质的桥接作用,亲水性聚电解质体系形成短棒状的胶束结构,并且聚电解质缠绕在胶束表面;而疏水性聚电解质体系则形成球状胶束结构,聚电解质链进入复合物的疏水内核。这与 Ilekti^[93]和 Nause^[94]在实验中观察到的表面活性剂与聚电解质链形成的结构类似。另外,还发现表面活性剂在聚电解质链上的吸附形态也会因聚电解质链亲疏水性的不同而有所不同。对于亲水性聚电解质,表面活性剂头基吸附在聚电解质链上,疏水尾链朝向溶剂;而对于疏水性聚电解质,表面活性剂主要以平行于聚电解质链的吸附构型存在。造成表面活性剂吸附形态不同的主要原因是体系吸附的驱动力不同。对于亲水性聚电解质链,吸附驱动力主要为静电吸引;而对于疏水性聚电解质链,吸附驱动力为静电吸引与疏水缔合的协同作用。模拟结果还显示,并不是所有的体系都会完整地经历上述四个阶段,聚电解质和表面活性剂的性质、浓度及二者的配比等均对结合过程及最终的平衡态结构有影响。

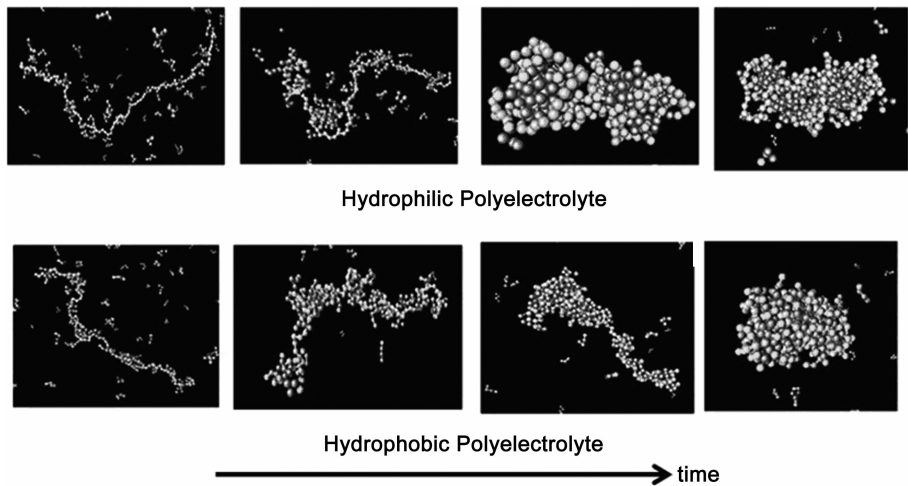


图 5 表面活性剂在聚电解质上的吸附过程

(a)亲水性聚电解质;(b)疏水性聚电解质^[92]

Figure 5 Snapshots of the adsorption process of surfactants on the polyelectrolyte

(a)hydrophilic polyelectrolyte;(b)hydrophobic polyelectrolyte^[92]

2.2 界面处的相互作用

2.2.1 中性聚合物和离子型表面活性剂体系 Darvas 等^[95]采用 CG-MD 方法研究了聚环氧乙烷和十二烷基硫酸钠在自由水表面的竞争吸附过程。与前期开展的聚环氧乙烷在水表面吸附过程的模拟研究^[96]进行对比,揭示了表面活性剂存在情况下高表面活性的聚合物 PEO 在水表面吸附的机理。研究发现,聚合物的吸附与表面活性剂的浓度有关,在适量的 SDS 分子存在的情况下,体相长链循环状态的 PEO 分子链被吸引到界面处;但在大量 SDS 分子存在的情况下,表面活性剂分子又会逐渐取代 PEO 单体在界面处的位置,将 PEO 分子挤出界面处。而且在表面活性剂存在的条件下,聚合物的构象熵是决定界面处聚合物/表面活性剂吸附构型的主要因素。

对于中性聚合/表面活性剂体系,Wang 等^[97]采用 CG-MD 方法研究了表面活性剂 SDS 与二氧化硅表面的聚氧乙烯 PEO 分子刷的吸附过程。研究发现,SDS 分子以胶束的形式吸附在 PEO 链上,并且

PEO 链处于 SDS 胶束的烷烃烷烃和亲水头基的界面处,这种吸附形式是由聚合物与表面活性剂尾链间的疏水作用造成的。此外,研究还发现随着表面活性剂的增加,吸附在 SDS 胶束上的 EO 链会达到饱和,但此时的 EO 链节数目要低于溶液中饱和状态下吸附在 SDS 胶束上的 EO 链节数。这主要与聚合物分子刷的结构(聚合物链一侧被连接在二氧化硅表面)有关,在分子刷体系中,无论是带负电的 SDS 胶束间的静电斥力,还是 PEO 链接间的空间位阻,都阻碍了 EO 链在 SDS 胶束上的吸附。

2.2.2 带相反电荷的聚电解质和表面活性剂体系 Poghsayan 等^[98]研究了阳离子聚电解质 PDADMAC 在阴离子表面活性剂 SDS 层状液晶上的吸附过程,重点考察了复合体系的结构特点和动力学信息。在该模拟工作中主要涉及两种构型的 PDADMAC 分子,A 体系中 PDADMAC 分子折叠成球形,而 B 体系中 PDADMAC 分子则平铺在双分子层表面。通过分析表面结构和表面粗糙度函数发现,A 类分子弯曲折叠程度增加,导致双分子层的粗糙程度增加使双分子层发生溶胀;而 B 类分子平缓的吸附在双分子层上,使双分子层保持较低的粗糙度,双分子层不发生溶胀现象,反而形成一个更加紧致的液晶相,有形成多层囊泡的倾向。这说明聚电解质的骨架结构对聚电解质/表面活性剂吸附构型有影响,且该模拟结果与扫描电子显微镜^[99]的观测结果一致。虽然 Poghsayan 等对聚合物与表面活性剂在界面处的吸附结构展开了相应的研究,但对聚合物与表面活性剂界面处的吸附过程以及聚集体的内部内部结构没有进行详细的探讨。

Wang 等^[100]采用 CG-MD 方法利用三维图像详细的考察了界面处带相反电荷的聚合物与表面活性剂的相互作用(如图 6 所示)。在 NAPAA- C_{12} TAB 体系中,随着表面活性剂浓度的增加,界面处聚合物与表面活性剂出现了从单层到双层,甚至多层的吸附过程。这种多层结构是由两条聚合物链组成,并且通过一个尾对尾排列的表面活性剂分子双分子层连接在一起。这一结果表明静电相互作用是表面活性剂与聚电解质结合的主要驱动力。而在高表面活性剂浓度下,诱发层层堆积排列的则是表面活性剂尾链间的疏水相互作用。这种从单层吸附到多层吸附的过程在其它聚合物/表面活性剂体系也有相关报道,例如,在高 pH 值条件下的 PSS-CnTAB 和 SDS-PEI 体系^[101~103]。

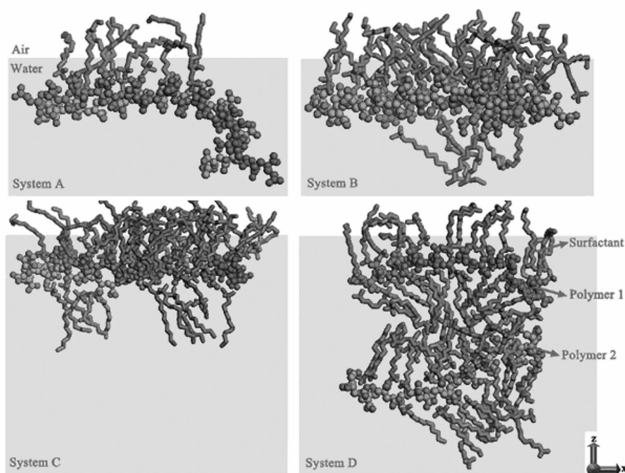


图 6 气/液界面处不同表面活性剂和聚合物体系的吸附结构^[100]

Figure 6 Snapshots of the configurations of the polymer-surfactant systems at the air/water interface^[100]

3 结论与展望

耗散粒子动力学(DPD)和粗粒度分子动力学(CG-MD)模拟用于聚合物与表面活性剂相互作用的研究已取得一定的进展。与实验研究方法相比较,模拟技术能形象、直观地描绘出体系聚集过程和聚集态结构形态的变化,为实验提供分子水平上的吸附动力学信息,对实验起到指导和补充作用;还可以获得一

般实验难以控制或难以观察的微观结构信息,有益于帮助研究者有针对性地设计与合成具有特殊结构与用途的聚合物与表面活性剂体系。目前,模拟研究体系主要围绕在中性聚合物/表面活性剂以及带相反电荷的聚电解质/离子型表面活性剂等已经被人们熟知的体系上,而关于非离子表面活性剂以及两性表面活性剂与聚合物相互作用的模拟研究还较为少见。并且考察的变量也比较单一均围绕在表面活性剂以及聚合物本身性质的影响上,对于温度、pH 值、电解质等外界因素对聚合物与表面活性剂相互作用的影响尚未开展相关的模拟研究。聚合物与表面活性剂相互作用是非常复杂的,仍有大量的研究工作及应用领域有待开展及开发。可以相信,随着计算机硬件和软件技术的进一步发展,分子模拟技术对于聚合物/表面活性剂复合体系的性能研究以及在医药、生物、微纳米材料合成、食品和纺织等领域的应用必将发挥巨大的作用。

参考文献:

- [1] Kwak J C T. Polymer-surfactant systems. Marcel Dekker: New York, 1998.
- [2] Jonsson B. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [3] Hansson P. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2006, 11(6): 351~362.
- [4] Claesson P M, Dedinaite A, Mészáros R, Varga I. Colloid stability and application in pharmacy. Wiley-VCH Verlag, 2007.
- [5] Langevin D. Chem Phys Chem, 2008, 9(4): 510~522.
- [6] Bain C D, Claesson P M, Langevin D, Meszaros R, Nylander T, Stubenrauch C, Klitzing R. Adv Colloid Interface Sci, 2010, 155(1): 32~49.
- [7] Ruokolainen J, Torkkeli M, Serimaa R, Vahvaselkä S, Saariaho M, Ten Brinke G, Ikkala O. Macromolecules, 1996, 29(20): 6621~6628.
- [8] Norwood D P, Minatti E, Reed W F. Macromolecules, 1998, 31(9): 2957~2965.
- [9] Kelarakis A, Castelletto V, Krysmann M J, Havredaki V, Viras K, Hamley I W. Langmuir, 2008, 24(8): 3767~3772.
- [10] Dong Z Q, Cao Y, Han X J, Fan M M, Yuan Q J, Wang Y F, Zhang S. Langmuir, 2013, 29(10): 3188~3194.
- [11] Gentle I R, Saville P M, White J W, Penfold J. Langmuir, 1993, 9(3): 646~648.
- [12] Postmus B R, Leermakers F A, Koopal L K, Cohen M A. Langmuir, 2007, 23(10): 5532~5540.
- [13] Tucker I M, Petkov J T, Jones C, Penfold J, Thomas R K, Rogers S E, Grillo I. Langmuir, 2012, 28(42): 14974~14982.
- [14] Gustavsson C, Li J, Edler K J, Piculell L. Langmuir, 2014, 30(42): 12525~12531.
- [15] Putnam F W. Adv Protein Chem, 1948, 4: 79~122.
- [16] Jones M N. J Colloid Interface Sci, 1967, 23(1): 36~42.
- [17] Schwuger M J. J Colloid Interface Sci, 1973, 43(2): 491~498.
- [18] Bell C G, Breward C J, Howell P D, Penfold J, Thomas R K. Langmuir, 2007, 23(11): 6042~6052.
- [19] Stubenrauch C, Albouy P A, Klitzing R, Langevin D. Langmuir, 2000, 16(7): 3206~3213.
- [20] Yuan H, Luo L, Zhang L, Zhao S, Mao S, Yu J, Du Y. Colloid Polym Sci, 2002, 280(5): 479~484.
- [21] Bernazzani L, Borsacchi S, Catalano D, Gianni P, Mollica V, Vitelli M, Feruglio L. J Phys Chem B, 2004, 108(26): 8960~8969.
- [22] Chari K, Kowalczyk J, Lal J. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(9): 2857~2861.
- [23] Mya K Y, Siriva A, Jamieson A M. Macromolecules, 2001, 34(15): 5260~5266.
- [24] Dai S, Tam K C. J Colloid Interface Sci, 2005, 292(1): 79~85.
- [25] Jain N J, Albouy P A, Langevin, D. Langmuir, 2003, 19(14): 5680~5690.
- [26] Jain N J, Albouy P A, Langevin D. Langmuir, 2003, 19(20): 8371~8379.
- [27] Ritacco H, Albouy P A, Bhattacharyya A, Langevin D. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2(22): 5243~5251.
- [28] Mészáros R, Varga I, Gilányi T. J Phys Chem B, 2005, 109(28): 13538~13544.
- [29] Sesta B, D'Aprano A, Segre A L, Proietti N. Langmuir, 1997, 13(25): 6612~6617.
- [30] Petkova R, Tcholakova S, Denkov N D. Langmuir, 2012, 28(11): 4996~5009.
- [31] Wang C, Tam K C. Langmuir, 2002, 18(17): 6484~6490.
- [32] Wang H, Wang Y. J Phys Chem B, 2010, 114(32): 10409~10416.
- [33] Kayitmazer A B, Seyrek E, Dubin P L, Staggemeier B A. J Phys Chem B, 2003, 107(32): 8158~8165.
- [34] Malovikova A, Hayakawa K, Kwak J C. J Phys Chem, 1984, 88(10): 1930~1933.
- [35] Banipal T S, Kaur H, Banipal P K, Sood A K. J Surfactants Deterg, 2014, 17(6): 1181~1191.

- [36] Staples E, Tucker I, Penfold J, Warren N, Thomas R K. *J Phys Condens Matter*, 2000, 12(28): 6023.
- [37] Lin J H, Hou S S. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6418~6429.
- [38] Gouveia L M, Paillet S, Khoukh A, Grassl B, Müller A. *J Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2008, 322(1): 211~218.
- [39] Feitosa E, Brown W, Vasilescu M, Swanson M. *Macromolecules*, 1996, 29(21): 6837~6846.
- [40] Petkova R, Tcholakova S, Denkov N D. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2013, 438: 174~185.
- [41] Hoogerbrugge P J, Koelman J. *Europhys Lett*, 1992, 19(3): 155~160.
- [42] 李红霞, 强洪夫. *力学进展*, 2009, 39(2): 165~175.
- [43] 王永雷, 李占伟, 刘鸿, 吕中元. *物理学进展*, 2011, 31(1): 1~21.
- [44] Spaeth J R, Dale T, Kevrekidis I G, Panagiotopoulos A Z. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50(1): 69~77.
- [45] Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423~4435.
- [46] Groot R D, Madden T J. *J Chem Phys*, 1998, 108(20): 8713~8724.
- [47] Gavrilov A A, Kudryavtsev Y V, Khalatur P G, Chertovich A V. *Chem Phys Lett*, 2011, 503(4/6): 277~282.
- [48] Schlijper A G, Hoogerbrugge P J, Manke C W. *J Rheol (1978-present)*, 1995, 39(3): 567~579.
- [49] Lisal M, Brennan J K. *Langmuir*, 2007, 23(9): 4809~4818.
- [50] He P, Li X, Deng M, Chen T, Liang H. *Soft Matter*, 2010, 6(7): 1539~1546.
- [51] Chen H, Ruckenstein E. *Langmuir*, 2013, 29(18): 5428~5434.
- [52] Vishnyakov A, Lee M T, Neimark A V. *J Chem Phys Lett*, 2013, 4(5): 797~802.
- [53] Yamamoto S, Maruyama Y, Hyodo S A. *J Chem Phys*, 2002, 116(13): 5842~5849.
- [54] Ortiz V, Nielsen S O, Discher D E, Klein M L, Lipowsky R, Shillcock J. *J Phys Chem B*, 2005, 109(37): 17708~17714.
- [55] Chen M, Sun M, Wang L, Liu X. *J Dispers Sci Technol*, 2014, 35(4): 494~500.
- [56] Chen S, Phan-Thien N, Fan X J, Khoo B C. *J Nonnewton Fluid Mech*, 2004, 118(1): 65~81.
- [57] Symeonidis V, Karniadakis G E, Caswell B. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(7): 076001~076004.
- [58] 苑世领, 徐桂英, 蔡政亨. *日用化学工业*, 2002, 6, 001~006.
- [59] 苑世领, 刘成卜, 徐桂英, 蔡政亨. *高等学校化学学报*, 2003, 24(6): 1048~1051.
- [60] Yuan S L, Cai Z T, Xu G. Y, Jiang Y S. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281(11): 1069~1075.
- [61] 黄建花, 朱超英, 罗孟波. *物理化学学报*, 2004, 20(7): 690~695.
- [62] Groot R D. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7493~7502.
- [63] Groot R D. *J Chem Phys*, 2003, 118(24): 11265~11277.
- [64] Li Y, Guo Y, Xu G, Wang Z, Bao M, Sun N. *Molecular Simulation*, 2013, 39(4): 299~308.
- [65] Li Y, Guo Y, Bao M, Gao X. *J Colloid Interface Sci.*, 2011, 361(2): 573~580.
- [66] Cabane B. *J Chem Phys*, 1977, 81(17): 1639~1645.
- [67] Jan B F N. *Chem Soc Rev*, 1993, 22(2): 85~92.
- [68] Schwuger M J. *J Colloid Interface Sci*, 1973, 43(2): 491~498.
- [69] Moroi Y, Akisada H, Saito M, Matuura R. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 61(2): 233~238.
- [70] Nagarajan R. *J Chem Phys*, 1989, 90(3): 1980~1994.
- [71] Padding J T, Briels W J. *J Chem Phys*, 2002, 117(2): 925~943.
- [72] Aoyagi T, Sawa F, Shoji T, Fukunaga H, Takimoto J I, Doi M. *Comput Phys Commun*, 2002, 145(2): 267~279.
- [73] Marrink S J, Vries A H, Mark A E. *J Phys Chem B*, 2004, 108(2): 750~760.
- [74] Knecht V, Müller M, Bonn M, Marrink S J, Mark A E. *J Chem Phys*, 2005, 122(2): 024704.
- [75] Marrink S J, Risselada H J, Yefimov S, Tieleman D P, Vries A H T. *J Phys Chem B*, 2007, 111(27): 7812~7824.
- [76] Monticelli L, Kandasamy S K, Periole X, Larson R G, Tieleman D P, Marrink S J. *J Chem Theory Comput*, 2008, 4(5): 819~834.
- [77] López C A, Rzepiela A J, Vries A H, Dijkhuizen L, Hünenberger P H, Marrink S J. *Chem Theory Comput*, 2009, 5(12): 3195~3210.
- [78] Bond P J, Holyoake J, Ivetac A, Khalid S, Sansom M S. *J Struct Biol*, 2007, 157(3): 593~605.
- [79] Hall B A, Halim K B A, Buyan A, Emmanouil B, Sansom M S J. *Chem Theory Comput*, 2014, 10(5): 2165~2175.
- [80] Marrink S J, Lindahl E, Edholm O, Mark A E. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(35): 8638~8639.
- [81] Marrink S J, Mark A E. *Biochemistry*, 2002, 41(17): 5375~5382.
- [82] Herrera F E, Garay A S, Rodrigues D E. *J Phys Chem B*, 2014, 118(14): 3912~3921.
- [83] Marrink S J, Mark A E J. *Am Chem Soc*, 2003, 125(37): 11144~11145.

- [84] Braun A R, Sachs J N. J Chem Theory Comput, 2014, 10(9): 4160~4168.
- [85] Esteban S, Risselada H J, Salgado J, Marrink S J. J Am Chem Soc, 2009, 131(42): 15194~15202.
- [86] Perlmutter J D, Sachs J N. J Am Chem Soc, 2011, 133(17): 6563~6577.
- [87] Wang H, Zhang H, Liu C, Yuan S. J Colloid Interface Sci, 2012, 386(1): 205~211.
- [88] Bruce C D, Berkowitz M L, Perera L, Forbes M D. J Phys Chem B, 2002, 106(15): 3788~3793.
- [89] Rakitin A R, Pack G R. J Phys Chem B, 2004, 108(8): 2712~2716.
- [90] Xu Y, Feng J, Shang Y, Liu H. Chin J Chem Eng, 2007, 15(4): 560~565.
- [91] Pi Y Y, Shang Y Z, Peng C J, Liu H L, Hu Y. J Colloid Interface Sci, 2006, 301: 631~636.
- [92] Liu Z, Shang Y, Feng J, Peng C, Liu H, Hu Y. J Phys Chem B, 2012, 116(18): 5516~5526.
- [93] Ilkkti P, Martin T, Cabane B, Piculell L. J Phys Chem B, 1999, 103(45): 9831~9840.
- [94] Nause R G, Hoagland D A, Strey H H. Macromolecules, 2008, 41(11): 4012~4019.
- [95] Darvas M, Gilányi T, Jedlovsky P. J Phys Chem B, 2011, 115(5), 933~944.
- [96] Darvas M, Gilányi T, Jedlovsky P. J Phys Chem B, 2010, 114(34): 10995~11001.
- [97] Wang H, Zhang H, Yuan S, Xu Z, Liu C. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2014, 454: 104~112.
- [98] Poghosyan A H, Arsenyan L H, Gharabekyan H H, Koetz J, Shahinyan A. J Phys Chem B, 2009, 113(5): 1303~1310.
- [99] Kötz J, Tiersch B, Bogen I. Colloid Polym Sci, 2000, 278(2): 164~168.
- [100] Penfold J, Tucker I, Thomas R K, Zhang J. Langmuir, 2005, 21(22): 10061~10073.
- [101] Taylor D J F, Thomas R K, Li P X, Penfold J. Langmuir, 2003, 19(9): 3712~3719.
- [102] Taylor D J F, Thomas R K, Hines J D, Humphreys K, Penfold J. Langmuir, 2002, 18(25): 9783~9791.
- [103] Wang H, Zhang H, Yuan S, Liu C, Xu Z. J Mol Model, 2014, 20(6): 1~9.

Molecular Simulation Studies on the Interaction of Polymer and Surfactant: A Review

WU Gang^{1,2}, JI Xian-jing¹, ZHANG Tian-tian², SUN Shuang-qing^{1*},
LI Chun-ling¹, HU Song-qing^{1*}

(1. College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Production Engineering Research Institute, Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, China)

Abstract: Polymer/surfactant mixtures are widely used in medicine, biochemistry, petrochemical industry, etc. The understanding on the interaction of polymer and surfactant is significant to guide their application, which therefore attracts many attentions from researchers in this field. With the recent advances in molecular simulations, the interaction of polymer and surfactant has been extensively studied at the molecular level. This article reviews the researches on the interaction of polymer and surfactant in the solution or at the interface based on dissipative particle dynamics (DPD) and coarse-grained molecular dynamics (CG-MD) methods. This review is mainly focused on the neutral polymer/ionic surfactant system and the opposite charged polymer/surfactant system in order to reveal the aggregation behavior of different polymer/surfactant mixtures.

Key words: Polymer/surfactant mixtures; Dissipative particle dynamics; Coarse-grained molecular dynamics; Aggregation behavior; Interaction