

耗散粒子动力学在聚合物与表面活性剂微观作用方面的研究进展

邢 亮

(河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘 要 聚合物与表面活性剂在众多领域得到广泛应用, 耗散粒子动力学作为介观尺度模拟方法, 可以用来研究聚合物和表面活性剂在溶液中的相互作用。本文总结了使用耗散粒子动力学方法对聚合物与表面活性剂微观形态形貌及性能等方面的作用的研究现状, 并对聚合物与表面活性剂结构改进与性能提升进行了展望, 旨在为促进聚合物与表面活性剂的深入研究与实际应用提供参考。

关键词 聚合物; 表面活性剂; 耗散粒子动力学; 微观形态

中图分类号: O631

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.06.005

0 引言

聚合物和表面活性剂在化工、制药、油田、水处理等方面得到广泛应用, 目前聚合物和表面活性剂主要通过实验手段研究其界面/表面性质, 实验手段在表征方面具有明显优势, 但也具有一定的局限性。例如实验方法对中间反应态的捕捉比较困难, 无法了解化学反应微观过程, 此外实验手段在聚合物和表面活性剂溶液中形态及其与其他物质的相互作用的方面也表现出不足^[1]。

耗散粒子动力学(DPD)是一种粗粒化的介观模拟方法, 可在更大时间步长和空间尺度上模拟长程相互作用, 其遵循牛顿运动定律, 被用于物理、化学、生物等多个领域。DPD方法可以将分子看作一堆或一团, 可以用来模拟复杂流体体系^[2], 对嵌段聚合物和表面活性剂进行介观体系界面行为模拟具有巨大优势^[3]。可通过DPD深入模拟聚合物和表面活性剂溶液结构与微观形貌及其与其他物质的相互作用方式, 从而深入剖析介观尺度聚合物与表面活性剂的结构与作用机制。

作为常规实验方法的重要辅助手段, 总结了DPD在聚合物和表面活性剂微观形态方面的研究现状及研究成果, 可以为聚合物与表面活性剂性能的影响因素的研究提供参考, 并对DPD在聚合物和表面活性剂中的应用进行了展望, 以期找出提升聚合物、表面活性剂性能的方法, 扩大它们的应用范围, 并预测其性能。

1 聚合物

聚合物是由许多单体通过化学反应制取的, 一般相对分子质量高达几千到几百万, 其具有优异增粘、

吸附、悬浮等特性, 广泛应用于油田增产、污水处理等过程。

1.1 嵌段聚合物

聚合物对油水界面的稳定性、润湿性、溶液黏度和界面张力产生影响, 每种聚合物具有不同性质, 通过联合使用弥补单一聚合物性能的不足, 进一步增强界面特性。

多种单体通过聚合反应可制备嵌段共聚物, 可形成两种及以上化学性质不同的链段, 嵌段共聚物微小的结构改变对其物理和化学性质产生影响, 其可以集合许多聚合物优良的性能。嵌段聚合物(聚丙烯酸-聚-2-乙烯基吡啶)具有pH响应性开关效应, 在纳米孔内嵌段序列可以适应不同的环境形成智能型响应开关^[4]。吴飞等发现少量的PP-g-PA6可以改变PP/PA6共混体系介观形貌, 降低共混体系的界面张力, 提高相容性^[5]。两嵌段、三嵌段共聚物影响薄膜形貌, 当某组分体积分数较大时会形成层状薄膜, 嵌段组分较小时形成无序薄膜, 薄膜厚度与嵌段共聚物的组成无直接关系^[6]。

DPD方法可以用来模拟溶液中的自组装行为。通过DPD模拟研究两亲性刚-柔嵌段共聚物的自组装行为, 发现溶液选择性的变化会引起共聚物自组装结构变化, 基板形状会对自组装形态产生影响^[7]。在聚丙烯(PP)与聚苯乙烯(PS)混合体系中, 剪切速率越大分散性越好, PS含量增加会使分散相尺寸差异变大, 黏度也会增加^[8]。三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO)在乙醇溶液中存在自组装行为, 共聚物的体

积分数与 PEO 链长影响自组装形态, 20% 时形成以 PPO 为核、PEO 为壳的柱状团聚体^[9]。两亲性 AB 嵌段共聚物和双疏性 BC 嵌段共聚物的混合体系中同样存在自组装行为, 当 BC 嵌段体积分数增加时, 混合体先由囊泡胶束变为棒状胶束, 最后变为同心圆胶束, 若 BC 段浓度减少, 则同心圆胶束变为非同心圆结构^[10]。在三嵌段共聚物的相分离中, P123 的浓度对分离相态有重要影响, 存在球状、椭球、棒状、三维立方等 4 种相分离状态, 模板剂的含量不同会形成不同胶束结构^[11]。

1.2 聚合物—其他物质作用体系

通过 DPD 模拟两性疏水缔合水溶性聚合物, 验证了其增黏机理, 两性疏水缔合聚合物不同的自组装结构具有不同的黏度, 对实验研究具有参考作用^[12]。在纳米粒子接枝聚合物 PS-APOSS 和 PS-AC60 两亲性共聚物的自组装结构中, 改变尾链长度、单体浓度、亲水头粒子大小等参数得到球状、盘形、囊泡状、石榴形、石榴柱形、分层及复合结构胶束^[13]。在聚合物纳米复合材料中较长的聚合物链、较大的纳米颗粒的浓度、较高的纳米颗粒与聚合物的排斥力导致聚合物自由活动空间减小, 抑制聚合物链扩散^[14]。增加 EEPDMS 的聚合度有助于增强三维网络结构的结构强度, 剪切速率越大, 网络结构定向越明显, 聚合度增稠能力越强, 超临界黏度越高^[15]。

2 表面活性剂

表面活性剂同时具有亲水基团和亲油基团, 其可以自发迁移到两相交界面形成特殊界面, 改变液体表面的分子排列, 从而降低表面张力, 起到乳化、分散、润湿等作用。表面活性剂有很多种类, 例如非离子表面活性剂、离子型表面活性剂、双子表面活性剂等。

2.1 双子表面活性剂体系

传统表面活性剂使用时环境变化导致的表面活性剂的性能降低, 甚至失效。为了应对恶劣的外界环境, 需要对传统表面活性剂进行改进, 其双子表面活性剂是一种新型表面活性剂, 具有传统表面活性剂所不具备的特性, 广泛应用于石油工程、食品添加剂、洗涤剂 and 化妆品等领域。

双子表面活性剂 (Gemini) 至少有两个极性头基和两个疏水基团, 其特殊结构决定其优异的表面性能, 和常规表面活性剂相比具有更强的水溶性、表面活性、润湿性和流变性。Gemini 疏水链长度减小表面活性减小, 温度下降表面张力升高, 均不利于形成乳液状态。疏水尾链长度减小, 疏水部分与油滴作用减弱^[16]。乙醇分子可以增大 Gemini 的临界胶束浓度 (CMC), 破

坏胶束形成, 而无机盐促进溶液的成胶性^[17]。非离子型 Gemini 浓度增加, 胶束由球状逐渐变为棒状, 而疏水基团垂直插入空气, 亲水基团在水中呈现无序、多样、定向分布^[18]。双羟基 Gemini 具有较好的对热稳定和起泡特性, 其在水溶液中的胶束形态受表面活性剂浓度的影响^[19]。

2.2 表面活性剂—纳米粒子作用体系

脂肪醇聚醚表面活性剂趋于分布在 CO_2 /原油相界面处, 且表面活性剂的结构组成会影响其分布, 脂肪醇聚氧丙烯醚对降低最小混相压强的效果最好^[20]。表面活性剂、助表面活性剂、超临界二氧化碳和水构成的超临界二氧化碳微乳液具有极高的稳定性^[21]。

纳米粒子尺度在 1 ~ 100 nm 范围, 具有尺寸小、比表面积大、表面活性位点多等特点^[22], 纳米粒子易团聚, 自身难以发挥作用, 往往被功能化后与其他物质形成复合体系。而单一表面活性剂在使用时往往性能不佳, 表面活性剂与无机纳米粒子组成的复合体系使用克服了单一表面活性剂性能不足, 表面活性剂—无机纳米粒子之间会形成协同效应, 提升表面活性与整体效能, 有助于高效表面活性剂体系的研制与应用。

利用纳米粒子包载表面活性剂用于驱油, 使表面活性剂在进入油水界面后降低表面活性剂的损耗, 提高降低界面张力的能力。阴离子表面活性剂醇烷基硫酸盐 (AAS) 的浓度增加, 胶束呈球形—棒状—蠕虫状, 胶束紧密度随丙氧基基团的增多而提高, AAS 与纳米颗粒有协同作用, 形成层次分明的核壳聚集体, 使油水乳液更稳定, 提升界面活性^[23]。十二烷基硫酸钠表面活性剂与纳米颗粒存在协同作用, 进一步降低界面张力^[24]。十二烷基硫酸钠与石墨烯纳米粒子结合紧密, 石墨烯纳米粒子可以提高表面活性剂的活性, 增强其降低界面张力的能力^[25]。利用表面活性剂在碳纳米管上的吸附能力, 可以用纳米粒子包载表面活性剂到指定位置, 减少表面活性剂的损耗^[26]。新型二茂铁表面活性剂与氨化二氧化硅纳米粒子的结合对 Pickering 乳液有一定的影响, 表面活性剂链长、浓度以及纳米粒子质量分数的增加与尺寸的减小会增强乳液的稳定性^[27]。Janus 纳米粒子与表面活性剂会对油水界面产生协同作用, 二者可以降低界面张力^[28]。

3 结束语

近年来, 聚合物和表面活性剂应用场景越来越多, 功能越来越精细化, 应用环境越来越多样化, 然而实际应用中发现聚合物与表面活性剂性能存在不足, 例如耐温性、耐剪切性差、易机械降解, 因此对其加强

研究显得尤为重要,其中包括现有聚合物与表面活性剂的改进和新型聚合物与表面活性剂的开发。在一些严苛环境下仅通过对单一聚合物或表面活性剂本身功能性改进,其实际效果并不理想。此外,在改进过程中合成工艺与制作方法也变得复杂,导致成本升高。因此,聚合物与表面活性剂协同化研究将是未来研究的热点,聚合物—聚合物、聚合物—表面活性剂、聚合物—纳米材料、表面活性剂—纳米材料及聚合物—表面活性剂—纳米粒子等复合体系,可以利用 DPD 模拟方法先天优势,为不同结构的溶液中相行为性能提升提供参考。

参考文献:

- [1] 魏园园. 线形和环形聚合物的粗粒化分子动力学模拟研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- [2] ZHU Y, BAI X, HU G. Interfacial behavior of phospholipid monolayers revealed by mesoscopic simulation[J]. *Biophysical Journal*, 2021,120(21): 4751-4762.
- [3] HOOGERBRUGGE P J, KOELMAN J M V A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics[J]. *Europhysics Letters*, 1992,19(03): 155-160.
- [4] 王莉, 王楚, 周健. 耗散粒子动力学模拟嵌段聚合物刷修饰纳米孔的 pH 响应门控[J]. *高等学校化学学报*, 2018,39(01):85-94.
- [5] 吴飞, 杨帆, 张鹏, 等. 耗散粒子动力学方法模拟嵌段共聚物 PP-g-PA6 对 PP/PA6 共混相容性的影响[J]. *科学技术与工程*, 2017,17(13):102-106.
- [6] 李延春, 刘鸿, 黄旭日, 等. 嵌段共聚物组成对薄膜形貌影响的多体耗散粒子动力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2011,32(10):2421-2426.
- [7] 李达, 管洲, 王立权, 等. 图案化两亲性刚-柔嵌段共聚物薄膜的耗散粒子动力学模拟[J]. *功能高分子学报*, 2018,31(05):446-453.
- [8] 陆未谷, 张玉梅, 陈彦模. 聚丙烯 / 聚苯乙烯共混体系相态结构的耗散粒子动力学模拟[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2013,39(05):571-576.
- [9] 赵建国, 王克亮, 胡月霞, 等. PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物自组装行为的耗散粒子动力学模拟[J]. *功能高分子学报*, 2012,25(02):119-126.
- [10] 曹旭光, 蒋涛, 王立权, 等. 两亲性 / 双疏性嵌段共聚物共混体系的自组装行为研究[J]. *高分子学报*, 2015(04): 475-483.
- [11] 陈燕, 钟璟, 黄维秋, 等. 三嵌段共聚物 EO20PO70 EO20 相分离行为的耗散粒子动力学模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2010,31(09):1827-1833.
- [12] 贾文峰, 陈作, 睦世元, 等. 实验及模拟研究两性疏水缔合聚合物增黏机理[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(03):213-217.
- [13] 王成林. 聚合物表面修饰的纳米粒子体系在溶液中的自组装理论模拟研究[D]. 南京: 南京大学, 2017.
- [14] 胡江林, 陆钰, 胡国辉. 周期纳米颗粒阵列中聚合物链扩散行为的耗散粒子动力学模拟[J]. *上海大学学报: 自然科学版*, 2024,30(05):847-857.
- [15] 苏津. 硅氧烷聚合物 EEPDMS 在 CO₂ 中溶解和增稠微观机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2022.
- [16] 朱品泓, 马秀君, 刘巍洋, 等. 双亲表面活性剂疏水链对油水界面行为的影响[J]. *粘接*, 2024,51(02):65-68.
- [17] 杨宇. Gemini 表面活性剂有序聚集过程的介观模拟研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [18] 王辉, 徐金杰, 党乐平, 等. 非离子 Gemini 表面活性剂分子在水中的聚集行为[J]. *化学工业与工程*, 2022, 39(04):116-126.
- [19] 钱逢宜, 李蓉, 任学宏. 双羟基 Gemini 表面活性剂的溶液性能及其聚集形态[J]. *精细化工*, 2019,36(07):1340-1345.
- [20] 王芳. 脂肪醇聚醚表面活性剂降低 CO₂ 驱混相压力研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [21] YE M, ZHANG H, WU Z, et al. Supercritical carbon dioxide microemulsion stabilized with zwitterionic surfactant: A dissipative particle dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022(363): 119863.
- [22] 李悦梦, 苗汝滨, 刘田宇, 等. 淀粉改性二氧化硅纳米粒子在水性涂料中的性能研究[J]. *山东化工*, 2024,53(18):12-15.
- [23] 郭丰志. 驱油用阴离子表面活性剂自组装的介观模拟研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2022.
- [24] VU T V, PAPAVALASSILIOU D V. Synergistic effects of surfactants and heterogeneous nanoparticles at oil-water interface: Insights from computations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019,553: 50-58.
- [25] MIN S H, LEE C, JANG J. Dissipative particle dynamics modeling of a graphene nanosheet and its self-assembly with surfactant molecules[J]. *Soft Matter*, 2012,08(33): 8735-8742.
- [26] VO M D, SHIAU B, HARWELL J H, et al. Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on carbon nanotubes in water with dissipative particle dynamics simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016,144(20): 204701.
- [27] CUI J, SUN S, CHEN Z, et al. pH and redox dual-responsive Pickering emulsion based on silica nanoparticles and novel ferrocene surfactant[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023(679): 132550.
- [28] NGUYEN T X D, RAZAVI S, PAPAVALASSILIOU D V. Janus Nanoparticle and Surfactant Effects on Oil Drop Migration in Water under Shear[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2022,126(33): 6314-6323.