

文章编号: 1006-9941(2011)01-0028-05

可用于乳化炸药的 Gemini 表面活性剂水溶液聚集形态模拟研究

杜栓丽, 王晶禹, 何爽, 朱佳平, 任君, 胡志勇, 曹端林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 利用 Material Studio 4.3 中的颗粒耗散动力学 (DPD) 方法对可用于乳化炸药的不同结构 Gemini 表面活性剂在水中的聚集形态进行了模拟。模拟结果表明: 联接基的结构对 Gemini 表面活性剂聚集形态影响较大。随着表面活性剂浓度的增加, 聚集形态由球形向棒状再向层状转变; 随疏水链长度增加, 容易形成大而致密的胶束。联接基的结构对 Gemini 表面活性剂聚集形态影响较大。当疏水链较短时, 两聚 Gemini 表面活性剂形成球形胶束的能力高于三聚 Gemini 表面活性剂; 当疏水链较长时, 三聚 Gemini 表面活性剂更易形成棒状胶束, 具有更高的形成大胶束的能力。

关键词: 物理化学; 颗粒耗散动力学 (DPD); Gemini 表面活性剂; 聚集形态; 模拟

中图分类号: TJ55; O64

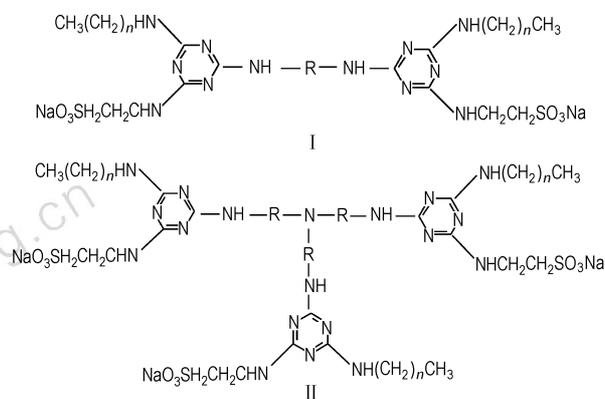
文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.007

1 引言

乳化炸药是经乳化工工艺制得的一种膏状塑性体, 通常由氧化剂、可燃物及其它添加剂所组成。它集中了铵油炸药、浆状炸药和水胶炸药的优点, 是民爆行业重点推广的炸药品种。乳化剂的种类、性能指标和含量均对乳化体系的质量、内向粒子大小、稳定性及爆轰性能有显著的影响^[1-2]。Gemini 表面活性剂比传统表面活性剂具有更高的表面活性, 更强的乳化能力, 和传统表面活性剂复配能产生更大的协同效应^[3]。以 Gemini 表面活性剂作为助乳剂和晶型改变剂, 制得的乳化炸药具有良好的贮存稳定性及爆炸性能^[4]。表面活性剂的聚集形态, 直接影响其乳化性能和乳化炸药的微观形态, 而这是决定乳化炸药稳定性的关键因素之一。研究 Gemini 表面活性剂水溶液中自组装的微观过程的模拟, 可以更深入地了解表面活性剂各种作用的微观机理, 为其应用提供理论指导。Material Studio 4.3 中的颗粒耗散动力学 (DPD) 模块是 MSI 公司 Cerius2 软件包中的一个计算机模拟程序。这种方法可以从分子水平上研究介于微观和宏观

之间的一些性质, 可以通过 DPD 方法模拟表面活性剂在溶液中的介观相^[5-8]。本文利用 DPD 模块, 对课题组合成的两聚和三聚含三嗪环 Gemini 表面活性剂^[9]在水溶液中的聚集形态进行模拟。含三嗪环两聚 (I) 和三聚 (II) Gemini 表面活性剂分子结构见 Scheme 1。



Scheme 1

通过理论模拟, 从介观水平上为实验提供参照, 有利于新型表面活性剂的研制和开发, 从而可节约成本, 缩短研发时间。同时也为 Gemini 表面活性剂在乳化炸药中的应用提供更多的研究基础。

2 模拟与方法

DPD 模拟是针对复杂流体的一种介观模拟方法, 这些流体包括分散体系、乳状液和高分子溶液等。一般地, DPD 模拟方法主要有以下两个步骤:

收稿日期: 2010-10-13; 修回日期: 2010-11-26

基金项目: 山西省科技攻关项目 (项目编号 20100321079-01)

作者简介: 杜栓丽 (1970-), 女, 博士研究生, 从事有机化学品的合成与模拟研究。e-mail: dushuanli@nuc.edu.cn

通讯联系人: 曹端林 (1964-), 男, 教授, 博士生导师, 从事有机化学品及含能材料的合成与模拟研究。e-mail: cdl@nuc.edu.cn

① 通过改进的 Verlet 速度算法^[10-12]求解牛顿运动方程,确定粒子自由运动的位置和速度:

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = v_i, \quad m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = f_i \quad (1)$$

② 在模拟中,每个粒子都受到其临近粒子的 4 个非键力的作用:与粒子之间分离倾向线性相关的守恒力(conservative force, F_{ij}^C);与两个粒子之间的相对速度成正比的耗散力(dissipative force, F_{ij}^D);粒子与其邻近粒子之间的随机力(random force, F_{ij}^R)以及在分子内粒子通过谐振弹簧连接所产生的弹性力(elastic force, F_{ij}^S)。因此,作用于一个粒子上的合力为:

$$F_i = \sum_{i \neq j} F_{ij}^C + \sum_{i \neq j} F_{ij}^D + \sum_{i \neq j} F_{ij}^R + \sum_{i \neq j} F_{ij}^S \quad (2)$$

Gemini 表面活性剂分子含有两个或两个以上的疏水尾链、亲水头基和一个连接基团,因此 DPD 模型中定义疏水尾链、亲水头基、联接基三种粒子。粒子与粒子之间彼此采用简单的谐振弹簧连接,每个粒子代表表面活性剂分子中相应大小和长度的基团^[10,11,13],所用粒子连接在一起形成 Gemini 表面活性剂分子的 DPD 模型。

在模拟中建立了 Flory-Huggins 参数 χ 与 DPD 参数 α_{ij} 之间的线性关系^[8,14],进而把 Flory-Huggins 参数转化为模拟中的 DPD 相互作用参数。在实际模拟中,选择粒子的密度为 $\rho = 3.0$ (DPD 单位)^[5,8],则水粒子之间的相互作用参数可以设定为 $\alpha_{ww} = 25 \text{ KT}^{[10]}$,相应地可以得到 DPD 参数与 Flory-Huggins 参数之间的简化关系为:

$$\alpha_{ij} = \frac{\chi}{0.306} + 25 \quad (3)$$

此种参数设定已被许多文献所证实^[10,13-14]。当 $\chi > 0$,即 $\alpha_{ij} > 25$ 时,粒子之间倾向于相分离; $\alpha_{ij} < 25$ 时,粒子之间倾向于相互吸引(混合);而认为当 $\alpha_{ij} = 25$ 时,粒子之间无作用^[7]。选取不同的参数表示表面活性剂的头基、尾基、联接基和水相互作用的不同,则可用此相互作用参数描述表面活性剂和水彼此间相互作用的大小。运用 Material Studio 4.3 中的 Synthia 模块计算得到每种粒子的溶度参数,根据式(4)可计算出 Flory-Huggins 相互作用参数,然后再通过式(3)把这些参数转化为 DPD 参数。计算的参数列于表 1 和表 2 中。

$$\chi = \frac{V_{\text{ref}}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} \quad (4)$$

在 $10 \times 10 \times 10 r_c^3$ 大小的立方格子中进行模拟,粒子的密度为 $\rho = 3.0$,因此,模拟体系中包含 3000 个粒子^[15-16](包含水粒子和 Gemini 表面活性剂粒子),

进行 10000 步的模拟,最终得到模拟平衡状态。通过不断地向模拟格子中添加表面活性剂分子,以研究浓度变化对表面活性剂聚集形态的影响。模拟开始时,所有体系均采用随机分布,在各个方向应用周期性边界条件,通过一定步数模拟,最终得到模拟达到平衡的 Gemini 表面活性剂分子的聚集形态。

表 1 DPD 模拟中 Gemini 表面活性剂(I)的相互作用参数

Table 1 Interaction parameters used for (I) in DPD simulation

					w	h	t	s			
$\alpha_{ij} =$	w	25	20	50	30	$\chi_{ij} =$	w	0	-1.5	7.7	1.5
	h	20	40	80	30		h	-1.5	4.6	16.8	1.5
	t	50	80	15	45		t	7.7	16.8	-3.1	6.1
	s	30	30	45	30		s	1.5	1.5	6.1	1.5

表 2 DPD 模拟中 Gemini 表面活性剂(II)的相互作用参数

Table 2 Interaction parameters used for (II) in DPD simulation

					w	h	t	s			
$\alpha_{ij} =$	w	25	20	50	50	$\chi_{ij} =$	w	0	-1.5	7.7	7.7
	h	20	40	80	50		h	-1.5	4.6	16.8	7.7
	t	50	80	15	75		t	7.7	16.8	-3.1	15.3
	s	50	50	75	50		s	7.7	7.7	15.3	7.7

3 结果与讨论

3.1 浓度对 Gemini 表面活性剂聚集体形态的影响

Gemini 表面活性剂的浓度(摩尔分数为单位)对 Gemini 表面活性剂聚集体形态的影响如图 1。图 1a 为两聚 Gemini 表面活性剂,图 1b 为三聚 Gemini 表面活性剂。

由图 1 可见,表面活性剂浓度的增大有利于 Gemini 表面活性剂在水中形成胶束聚集体。随着表面活性剂浓度的增加,聚集体由球形向棒状再向层状转变,趋势与文献报道的一致^[17-19]。增加表面活性剂浓度,三聚 Gemini 表面活性剂更易发生球形胶束向棒状胶束的转变。高浓度时,两聚 Gemini 表面活性剂形成层状聚集体,而三聚 Gemini 表面活性剂形成层状交联聚集体。这与三聚 Gemini 表面活性剂 T 结构的联接基有关。三聚 Gemini 表面活性剂 T 结构的联接基将三条疏水链连接在一起,增强了碳氢链的疏水作用,使疏水基团从水溶液中逃逸的趋势比两聚 Gemini 表面活性剂增大;另一方面三个亲水离子头基间由于电性排斥作用而相互分离的倾向被大大削弱,这都有利于形成胶束聚集体。当胶团聚集数太大时,胶团形状就转变为棒状^[17]。因此,三聚 Gemini 表面活性剂更易形成聚集数大的胶团,胶团形态容易发生由球形向棒状的转变。

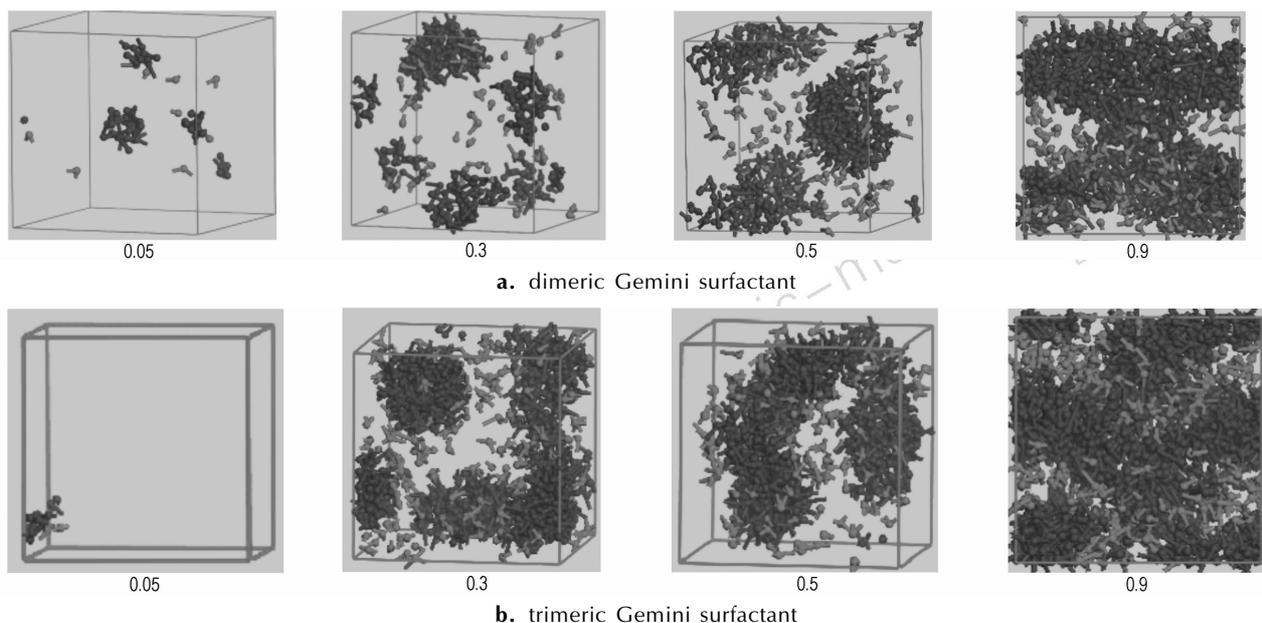


图 1 浓度对 Gemini 表面活性剂溶液聚集体形态的影响

Fig.1 Effect of concentration on aggregate morphology of Gemini surfactant in solution

3.2 联接基对 Gemini 表面活性剂聚集体形态的影响

图 2 是联接基长度不同时对 Gemini 表面活性剂聚集体形态模拟图。(a)、(b)为两聚 Gemini 表面活性剂, R 分别为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-$ 。(a)、(b)疏水链长度相同。

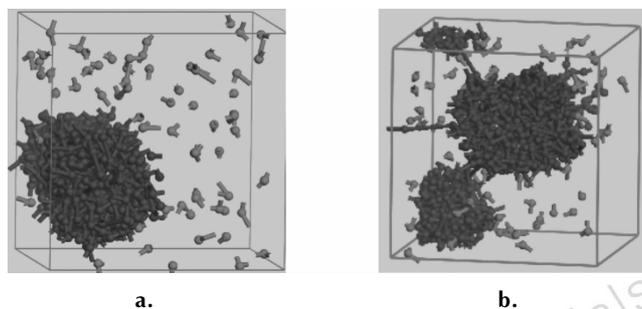


图 2 联接基对 Gemini 表面活性剂溶液聚集体形态的影响

Fig. 2 Effect of spacer group on aggregate morphology of Gemini surfactant in solution

如图 2, Gemini 表面活性剂联接基含碳数由 2 (图 2a) 变为 6 (图 2b) 时, 形成胶团的能力增强胶团也更为致密。该 Gemini 表面活性剂形成胶团时, 联接基暴露在胶团内核表面上会增大胶团形成的 Gibbs 自由能, 导致胶团结构的不稳定^[20]。由于联接基为柔性的亚甲基链, 联接基变长, 使得亚甲基链容易弯曲插入胶团内核中, 降低胶团形成的 Gibbs 自由能, 从而使表面活性剂形成胶团的能力变强。

两聚 Gemini 表面活性剂联接基为线形结构, 三

聚 Gemini 表面活性剂联接基为 T 形结构。表面活性剂浓度为 0.5 时, 联接基结构对聚集体形态的影响如图 3 所示。图 3a 为两聚 Gemini 表面活性剂, 图 3b 为三聚 Gemini 表面活性剂, 疏水链含碳数为 6; 图 3c 为两聚, 图 3d 为三聚, 疏水链含碳数为 14。

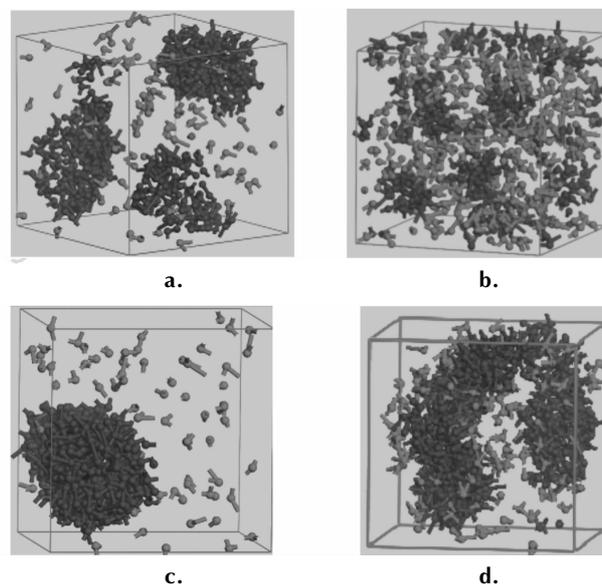


图 3 联接基结构对 Gemini 表面活性剂溶液聚集体形态的影响

Fig. 3 Effect of spacer structure on aggregate morphology of Gemini surfactant in solution

聚 Gemini 表面活性剂均形成球形胶团。疏水链碳数为 6 时, 两聚 Gemini 表面活性剂、三聚 Gemini 表面活性剂均形成球形胶团。疏水链碳数

增加到 14 时,两聚 Gemini 表面活性剂胶团形态仍为球形,而三聚 Gemini 表面活性剂胶团形态则转变为棒状。和两聚 Gemini 表面活性剂相比较,疏水链长时,三聚 Gemini 表面活性剂形成胶团的能力更强,而且胶团的聚集数也更大,而三聚 Gemini 表面活性剂的 T 型联接基结构使疏水链、亲水头基、联接基、水之间的相互作用变得更加复杂,对聚集体形态的影响也更为复杂。

3.3 疏水链长度对 Gemini 表面活性剂聚集体形态的影响

比较不同疏水链长度的两聚 Gemini 表面活性剂聚集体形态(见图 3a 和图 3c)和三聚 Gemini 表面活性剂聚集体形态(见图 3b 和图 3d)可以发现:无论是两聚还是三聚 Gemini 表面活性剂,随疏水链长度的增加,表面活性剂更容易形成大胶团,胶团结构更加致密;随疏水链长度的增加,两聚 Gemini 表面活性剂形成的胶团呈比较规则的球形,而三聚 Gemini 表面活性剂形成的胶团更易向棒状转化。疏水链的环境在胶团化时变化最剧烈,在胶团热力学中起决定性作用,或者说胶团形成的驱动力主要来自疏水链^[17]。

4 结 论

(1) 利用 DPD 模型模拟了不同结构 Gemini 表面活性剂在水中的聚集体形态。随着表面活性剂浓度的增加,聚集体由球形向棒状再向层状转变;随疏水链长度增加,越易形成更大而且致密的胶团。

(2) 联接基结构对 Gemini 表面活性剂聚集体的形态影响较大。当疏水链较短时,两聚 Gemini 表面活性剂和三聚 Gemini 表面活性剂都形成球形胶团;当疏水链较长时,三聚 Gemini 表面活性剂更易形成棒状胶团,具有比两聚 Gemini 表面活性剂强的胶团形成能力。疏水链长度增加对三聚 Gemini 表面活性剂聚集体形态的影响比两聚 Gemini 表面活性剂大。

参考文献:

[1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社,2008.
 [2] 金娥,项朋志. 表面活性剂在乳化炸药中的作用[J]. 爆破,2009,26(3): 89-91.
 JIN E, XIANG Peng-zhi. Application of surfactant in manufacture of emulsified explosive[J]. *Blasting*,2009,26(3): 89-91.
 [3] Rosen M J. Geminis: A new generation of surfactants[J]. *Chem Tech*,1993: 30-33.
 [4] 叶志文,迟波,钱华. Gemini 表面活性剂的合成及在乳化炸药中的应用[J]. 爆破器材,2004,33(3): 21-23.
 YE Zhi-wen, CHI Bo, QIAN Hua. Synthesis and application in emulsion explosive of Gemini surfactant[J]. *Explosive Materials*,

2004,33(3): 21-23.
 [5] 苑世领,蔡政亭,徐桂英. 表面活性剂在溶液中聚集形态的动力学模拟[J]. 化学学报,2002,60(2): 241-245.
 YUAN Shi-ling, CAI Zheng-ting, XU Gui-ying. Dynamic simulation of aggregation morphology in surfactant solution[J]. *Acta Chimica Sinica*,2002,60(2): 241-245.
 [6] 李一鸣,苑世领,徐桂英. 计算机模拟技术在表面活性剂研究中的应用[J]. 物理化学学报,2003,19(10): 986-992.
 LI Yi-ming, YUAN Shi-ling, XU Gui-ying. Applications of computer simulation in the study of surfactant system[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2003,19(10): 986-992.
 [7] Groot R D. Simulation of polymer-surfactant aggregation[J]. *Langmuir*,2000,16: 7493.
 [8] 李振泉,何秀娟,李英. 烷基苯磺酸盐在油水界面行为的介观模拟[J]. 化学学报,2007,65(24): 2803-2808.
 LI Zhen-quan, HE Xiu-Juan, LI Ying. Mesoscopic simulation study on the behavior of salt alkylbenzene sulphonate adsorbed at oil/water interface[J]. *Acta Chimica Sinica*,2007,65(24): 2803-2808.
 [9] LI Xin, HU Zhi-yong, ZHU Hai-lin, et al. Synthesis and properties of novel alkyl sulfonate Gemini surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*,2010,13: 353-359.
 [10] Groot R D, Warren P B J. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *Chem Phys*,1997,107(11): 4423-4435.
 [11] Hoogerbrugge P J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. *Europhys Lett*, 1992,19: 155-160.
 [12] Espanol P, Warren P B. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics[J]. *Europhys Lett*,1995,30: 191-196.
 [13] 李红霞. 耗散粒子动力学模拟方法的发展和应用[J]. 力学进展, 2009,39(2): 165-175.
 LI Hong-xia. Development and application of the simulation method of dissipative particle dynamics[J]. *J Chem Phys*,2009, 39(2): 165-175.
 [14] Groot R D, Madden T J. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation[J]. *J Chem Phys*,1999,110: 9739-9749.
 [15] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社,2002.
 [16] 苑世领,吴锐,蔡政亭. 水溶液中嵌段共聚物的耗散颗粒动力学模拟[J]. 物理化学学报,2004,20(8): 811-815.
 YUAN Shi-ling, WU Rui, CAI Zheng-ting. Dissipative particle dynamics simulation on the block polymer in aqueous solution[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2004,20(8): 811-815.
 [17] 朱步瑶,吴佩强,丁慧君译. 表面活性剂作用的物理化学[M]. 北京: 轻工业出版社,1988.
 [18] Groot R D, Rabonnet K L. Mesoscopic simulation of cell membrane damage: Morphology change and rupture by nonionic surfactants[J]. *Biophysical Journal Volume*,2001(81): 725-736.
 [19] 高健,葛蔚,李静海. 浓度对表面活性剂胶团形状影响的分子动力学模拟[J]. 中国科学 B 辑化学,2005,35(3): 252-257.
 [20] 郑欧,赵剑曦,游毅. 连接基团链长度对季铵盐二聚表面活性剂 C₁₂-s-C₁₂·2Br 在水溶液中胶团化行为的影响[J]. 高等学校化学学报,2002,23(7): 1352-1355.
 ZHENG Ou, ZHAO Jian-xi, YOU Yi. Effect of spacer chain length on aggregation of C₁₂-s-C₁₂·2Br dimeric surfactants in aqueous solutions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*,2002,23(7): 1352-1355.

Simulation on Aggregation Morphology of Gemini Surfactants for Emulsion Explosive in Aqueous Solution

DU Shuan-li, WANG Jing-yu, HE Shuang, ZHU Jia-ping, REN Jun, HU Zhi-yong, CAO Duan-lin

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aggregation morphology in aqueous solution on Gemini surfactants usable for emulsion explosive was simulated using the dissipative particles dynamics (DPD) of Material Studio 4.3. Results show that the effect of the structure of spacer group on the aggregation morphology of Gemini surfactants was obvious. The aggregation firstly was transformed from spherical micelles to rod-like micelles, then to lamellar with the increase of the concentration of surfactants. The large and compact micelle was easy to be formed as the increase of the length of hydrophobic carbon chain. When the length of carbon chain was shortened, the trimeric Gemini surfactant was more difficult to form micelles than dimeric Gemini surfactants. When the length of carbon chain was stretched, the trimeric Gemini surfactants was easy to form the rod-like micelles as well as the larger size micelles.

Key words: physical chemistry; dissipative particles dynamics (DPD); Gemini surfactant; aggregation; morphology; simulation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.007



《含能材料安全评价专辑》征稿

安全性作为含能材料研究的主要性能,一直以来是科研工作的重点。为此,《含能材料》将于2011年第6期(12月)组织出版《含能材料安全评价专辑》,内容涉及:

- (1) 含能材料安全性评价的试验与理论研究;
- (2) 含能材料缺陷与损伤的表征;
- (3) 含能材料的起爆机理;
- (4) 国内外安全评价方法、评价标准的最新进展。

欢迎广大科研工作者来稿,来稿时请注明《含能材料安全评价专辑》

《含能材料》编辑部