

SDBS/BMAB 油水界面自组装行为的分子动力学模拟

李开明 刘颖琳 延辉 刘敏

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 采用分子动力学模拟研究了 SDBS/BMAB 体系的油水界面自组装行为机理. 通过模拟 SDBS/BMAB 体系的界面吸附构型来探索自组装行为机理, 并给出了 SDBS 和 BMAB 在界面上的吸附过程. 表面张力的模拟结果与实验数据有高度的吻合性. 根据模拟结果, 提出了 SDBS/BMAB 体系在界面上的自组装结构形成原因. 同时, 计算了密度曲线、径向分布函数和单层膜扩散系数, 根据计算结果提出并探究了 SDBS 与 BMAB 之间的界面自组装对于降低界面张力的影响.

关键词 分子动力学; 表面活性剂; 界面自组装; 界面张力

中图分类号 O648.1

文献标识码 A

0 引言

在采油工业中, 残余油的驱替效率是强化采油技术(EOR)的重要指标. 使用适当的表面活性剂溶液作为驱替液, 能够显著降低油水界面张力, 从而提高驱油效率^[1]. 为了获得更高的采收率, 众多课题组致力于高效表面活性剂的研发, 包括生物表面活性剂^[2]、双子型表面活性剂^[3]、两性表面活性剂^[4]、离子液体^[5]以及表面活性剂复配体系^[6]. 此外, 向表面活性剂体系中添加助剂分子, 表面活性剂与助剂分子间的静电作用可以引起界面自组装结构发生变化, 降低界面张力. 具有相反电性的表面活性剂分子与助剂分子自组装结构的界面活性显著提高^[7]. 因此, 通过向常规表面活性剂溶液中添加合适的添加盐助剂, 达到提高界面活性的目的, 是驱油表面活性剂研究的一个热点方向.

最近, 我们通过向常规阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液中添加有机盐苄基三甲基溴化铵(BMAB), 发现在 SDBS 浓度很低(250 mg/L)的情况下就能够显著降低油水界面张力^[8]. 在岩心驱替实验中, 实验表明 SDBS/BMAB 体系具有很高的驱替效率. 因此, SDBS/BMAB 体系在 EOR 中具有潜在的应用价值. 由于水平上缺乏直观的认识, 通过分子模拟方法, 可以在微观上观察实验现象, 为进一步的实验研究提供理论依据.

本文以 SDBS/BMAB 体系为研究对象, 采用分子动力学模拟方法(Molecular dynamics simulation, MD)研究体系在油水界面上的自组装结构, 通过研究表面活性剂与添加盐的相互作用, 以期能够从微观上探讨添加盐对表面活性剂界面吸附结构的影响, 为驱油用表面活性剂实验研究提供理论支持.

1 实验部分

1.1 模拟体系

针对研究体系, 首先依据文献报道的方法构建油水界面体系^[9]. 如图 1 所示, 构建长宽高分别为 6, 6 和 12 nm 的矩形模拟盒子. 依据实验研究使用等体积比的正癸烷和甲苯按体积比 1:1 来构建油相, 并且油相和水相的体积相同. 模型中, 油和水的密度分别对应于实验值(298 K, 1 atm 下分别为 0.784 g/cm³ 和 0.997 g/cm³) 在油水界面上放入 32 个 SDBS 分子, 其表面浓度约为 0.25 mol/L, 代表实验中较低的 SDBS 浓

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21203084); 聊城大学大学生科技文化创新基金项目(26312173605)资助

通讯作者: 刘敏, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 物理化学, E-mail: panpanliumin@163.com.

度. 表面活性剂的亲水基朝向水相, 疏水烷烃链朝向油相. 为了研究添加盐 BMAB 对体系的影响, 在所述纯 SDBS 体系的基础上向构型中加入与 SDBS 相同数量的 BMA^+ 离子. 由于 SDBS 与 BMA^+ 离子通过静电相互作用结合, 因此将 BMA^+ 离子的初始位置设置在靠近油水界面的水相中. 在油水界面体系中添加分子后, 删除分子周围 5 \AA 的水分子以消除构型重叠. 最后体系中加入相应数量的 Na^+ 和 Br^- 离子, 以保持体系电中性.

1.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟使用 GROMACS 软件包^[10], 力场采用 GROMOS 54A7^[11] 联合原子力场函数形式. 癸烷、SDBS 和 BMAB 分子的力场参数均使用 Automated Topology Builder (ATB) 工具^[12] 获得. 水分子采用 simple point charge/extend (SPC/E) 模型^[13]. 对所构建体系首先采用最速下降法进行能量最小化, 以消除构型重叠. 之后, 在 298 K 下进行 10 ns 的 NPT 系综模拟. 模拟中温度和压力分别采用 V-rescale 和 Berendsen 方法来恒定^[14], 弛豫时间分别为 0.1 和 1.0 ps. 整个模拟过程中, 分子的键长采用 LINCS 算法约束^[15]. 范德华作用采用 Lennard-Jones 势函数, 其截断半径为 1.2 nm, 库伦相互作用采用 PME 方法进行计算^[16]. 分子动力学轨迹使用 VMD 程序^[17] 进行观察.

2 结果与讨论

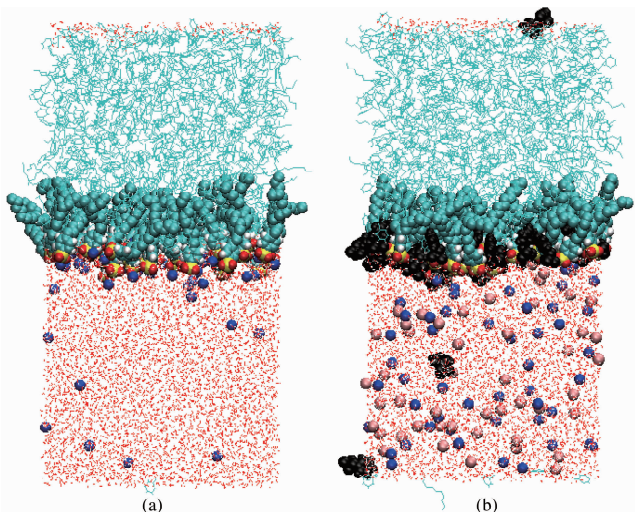
2.1 界面性质

2.1.1 界面吸附构型. 图 1 所示为 SDBS、SDBS/BMAB 两个体系在油水界面的吸附构型. 由构型可以看到, 表面活性剂吸附在油水界面处形成单分子层膜, 其亲水基团(磺酸基)处于水相而疏水尾链伸展向油相. 纯 SDBS 体系中, 如图 1(a), 大部分钠离子通过与极性头基的静电相互作用吸附在油水界面, 而 SDBS/BMAB 体系中, 大部分 BMAB 分子最终排列在油水界面处, 分布在 SDBS 分子之间, 而大量钠离子和溴离子分布在了水相中. 这说明 SDBS 与 BMAB 的结合, 减弱了表面活性剂与钠离子的静电相互作用.

2.1.2 单分子占据面积. 表面活性剂吸附在油水界面上的单分子占据面积可以反映分子间排列的紧密程度. 图 2 所示为 SDBS 和 SDBS/BMAB 两个模拟体系 $x-y$ 平面的面积随模拟时间的变化. 由数据比较可以清晰地看到, 体系中含有 BMAB 添加盐, 模拟盒子的 $x-y$ 平面的面积明显变小. 并且考虑到 BMAB 分子也吸附在油水界面, 在 SDBS 吸附数量相同的情况下, SDBS/BMAB 体系中单分子的占据面积更小. 也就是说, BMAB 存在的情况下, 界面吸附的分子层膜排列更为致密, 因此界面活性更高导致界面张力更低.

2.1.3 密度曲线. 图 3 表示的是两种体系平衡之后沿 z 方向各组分的密度分布. 由密度曲线可以清晰地看到各组分在油水界面的排列情况. 两种情况下, 可以看到表面活性剂分布在油水界面, 通过其峰值可以判断极性头基完全处在水中, 而疏水尾链和油相混合在一起. 在纯 SDBS 界面中, Na^+ 在靠近 SDBS 极性头基处出现明显的峰值, 表面 Na^+ 与极性头基之间存在强烈的静电吸引作用.

在 SDBS/BMAB 体系中, 计算了 BMAB 分子中 N 原子的密度分布. 可以看到 BMAB 和极性头的位置基本重合. 表面 SDBS 和 BMAB 通过静电作用结合, 二者共同分布在油水界面



注: 图中癸烷和甲苯用蓝色线表示, 水分子用红色线表示, 其他组分显示为球模型, 颜色表示为: C, 淡蓝色; O, 红色; S, 黄色; Na^+ , 深蓝色; Br^- , 粉红色; BMAB, 黑色.

图 1 纯 SDBS 和 SDBS/BMAB 体系在油水界面的吸附构型

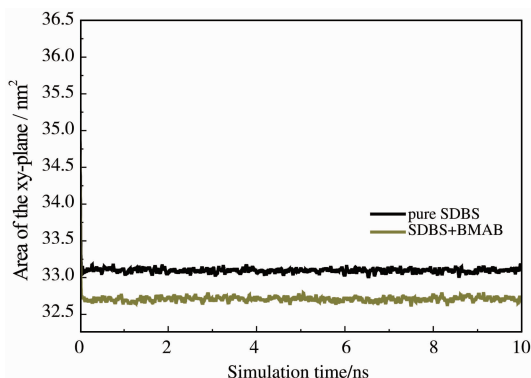


图 2 模拟体系 x, y 平面面积随时间变化图

处,而 BMAB 的苯环则靠近 SDBS 的疏水尾链.同时,还可以看到 Na^+ 和 Br^- 离子都均匀地分布在水相中.这说明,SDBS 与 BMAB 的结合,屏蔽了界面吸附膜与无机盐离子的相互作用.

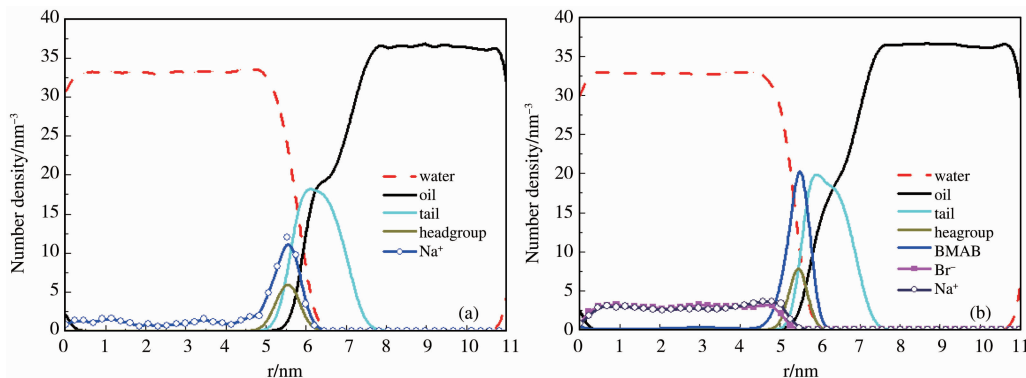


图 3 平衡结构中体系的密度分布曲线

2.2 SDBS 和 BMAB 分子间相互作用

在常见的非共价相互作用中, π - π 堆积作用是出现程度仅次于静电相互作用的一种非共价作用力.在 SDBS/BMAB 体系中,由于两者的结构中均存在苯环,因此 SDBS 与 BMAB 之间的相互作用力,除了静电相互作用之外,还可能存在 π - π 堆积作用.如上图 4 所示,可以清楚地看到,SDBS 与 BMAB 分子之间除了离子头基之间近距离接触,还存在苯环之间的相互靠近.两分子中苯环所在平面之间的夹角约为 180° ,其质心距离约为 0.40 nm.因此,SDBS 与 BMAB 之间的界面自组装行为不单是依靠静电相互作用,而是静电相互作用和 π - π 堆积作用协同作用的结果.

2.3 径向分布函数

径向分布函数(RDF)常用来分析分子间的微观结构,其物理意义为在组分 A 附近 $r+dr$ 区域内发现组分 B 的概率.径向分布函数的第一个峰代表中心原子的第一水化层,从图 5 可以看出,当体系中只存在 SDBS 时,SDBS 的水化层峰值相较于体系中同时存在 SDBS 和 BMAB 的情况下要高.该结果说明在相同外界条件下,体系中同时存在 BMAB 和 SDBS 时,SDBS 亲水基团与水之间的相互作用减弱.

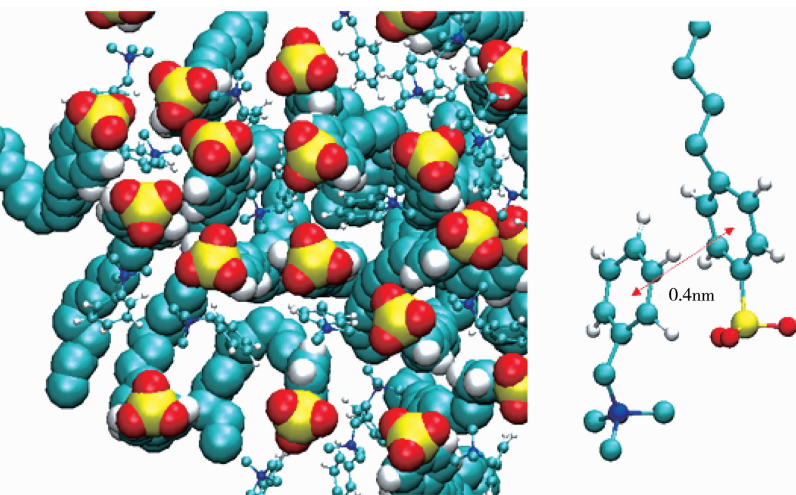


图 4 SDBS 与 BMAB 相互作用模拟局部放大图

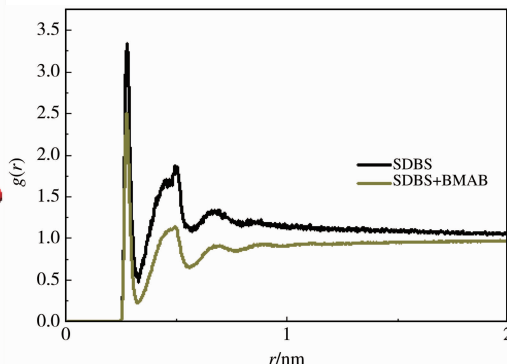


图 5 SDBS 极性亲水基团附近水分子的径向分布函数

根据实验测定,SDBS 本身 HLB 值较高(亲水亲油平衡值为 10.6^[18]),是一种较为亲水型的表面活性剂,更倾向于存在于水相中. BMAB 的加入,导致 SDBS 的亲水性降低,亲油性增强,进而导致 SDBS 在体相中的溶解减少,在界面上的吸附增多.由此可以看出, BMAB 通过静电相互作用和 π - π 堆积作用与 SDBS 亲水基团相结合导致界面张力的降低,不仅是因为 BMAB 能够削弱 SDBS 之间的静电排斥,使其界面吸附层的强度增加,而且还可以调整 SDBS 的亲水亲油平衡,使其更倾向于吸附在界面上,进而导致界面张力大幅度的下降.

2.4 自组装膜的热运动性质

为了进一步证实在加入 BMAB 后 SDBS 更倾向于吸附在界面上,我们计算了表面活性剂分子的均方根位移(mean square displacement, MSD). 表面张力与表面活性剂界面组装结构的稳定性有关,可以通过计算表面活性剂分子的均方根位移可以描述不同情况下分子的热运动性质. 图 6 所示为 SDBS 和 SDBS/BMAB 体系中单层吸附膜的 MSD 曲线,从图中可以看到,体系中含有 BMAB 时,自组装膜的 MSD 明显降低. 根据均方根位移曲线,由下列公式可以计算得到相应的扩散系数

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle,$$

式中 $r(t)$ 和 $r(0)$ 分别代表粒子在 t 和初始时刻的位移. 纯 SDBS

体系中,单分子层膜的扩散系数为 $0.1267 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 加入 BMAB 之后,扩散系数降低为 $0.055 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. 单层膜的扩散系数的降低表明 SDBS 分子在界面上的吸附趋势加强,进一步证实了上一部分提出的自组装降低界面张力作用机理.

3 结论

实验表明,SDBS/BMAB 体系的界面张力相比于纯 SDBS 体系明显下降. 通过模拟发现,SDBS/BMAB 体系界面张力的大幅度下降可以归功于其在界面上形成的自组装结构. SDBS 与 BMAB 在界面形成的自组装结构,屏蔽了界面吸附膜与无机盐离子,减弱了表面活性剂与钠离子的静电相互作用. BMAB 分子的加入大大削弱了 SDBS 分子之间的静电排斥作用,使得界面吸附膜的排列更加紧密. 此外,SDBS 和 BMAB 在界面上自组装结构的形成依靠静电相互作用和 π - π 堆积作用协同作用,并且自组装结构的形成改变了 SDBS 的亲水亲油平衡,使其更倾向于吸附在界面上,进而导致界面张力大幅度下降.

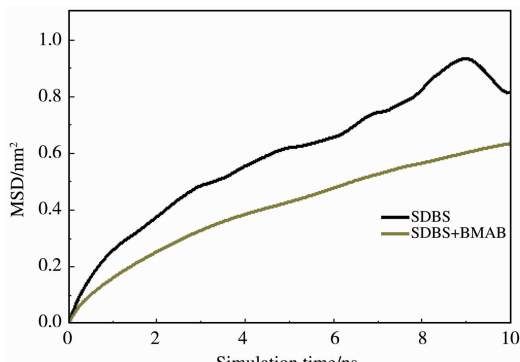


图 6 表面活性剂自组装膜的均方根位移曲线

参 考 文 献

- [1] Sant S. Physics and chemistry of interfaces[J]. Mater Manuf Process, 2013, 28(12): 1379-1380.
- [2] Ahmadi M, Arabsahebi Y, Shadizadeh S, et al. Preliminary evaluation of mulberry leaf-derived surfactant on interfacial tension in an oil-aqueous system: EOR application[J]. Fuel(PART A), 2014, 117: 749-755.
- [3] Zhou H, Liang Y, Huang P, et al. Systematic investigation of ionic liquid-type gemini surfactants and their abnormal salt effects on the interfacial tension of a water/model oil system[J]. J Mol Liq, 2018, 249: 33-39.
- [4] Cao J H, Zhou Z H, Xu Z C, et al. Synergism/antagonism between crude oil fractions and novel betaine solutions in reducing interfacial tension[J]. Energy Fuels, 2016, 30: 924-932.
- [5] Rodriguez-Escontrela I, Rodriguez-Palmeiro I, Rodriguez O, et al. Liquid-liquid-liquid equilibria for water + [P6 6 6 14][DCA]+ dodecane ternary system[J]. Fluid Phase Equilib, 2015, 405: 124-131.
- [6] Zhang L, Liu Z Y, Li Z Q, et al. Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces[J]. Fuel, 2014, 135: 91-98.
- [7] Jia H, Leng X, Zhang D, et al. Facilely control the SDS ability to reduce the interfacial tension via the host-guest recognition[J]. J Mol Liq, 2018, 255: 370-374.
- [8] Lv K, Huang P, Liang Y, et al. The great improvement of the surfactant interfacial activity via the intermolecular interaction with the additional appropriate salt[J]. Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp, 2018, 554: 142-148.
- [9] Yan H, Han Z, Li K, et al. Molecular dynamics simulation of the pH-induced structural transitions in CTAB/NaSal solution[J]. Langmuir, 2018, 34: 351-358.
- [10] Hess B, Kutzner C, Van der Spoel D, et al. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. J Chem Theory Comp, 2008, 4: 435-447.

- [11] Oostenbrink C, Soares T A, Vander Vegt N F A, et al. Validation of the 53A6 GROMOS force field[J]. *Eur Biophys J*, 2005, 34: 273-284.
- [12] Malde A K, Zuo L, Breeze M, et al. An automated force field topology builder (ATB) and repository: version 1.0[J]. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 4026-4037.
- [13] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269-6271.
- [14] Berendsen H J C, Postma J P M, Van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3684-3690.
- [15] Hess B, Bekker H, Berendsen H J C, et al. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations[J]. *J Comput Chem*, 1997, 18: 1463-1472.
- [16] Essman U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle-mesh ewald method[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8577-8593.
- [17] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *J Mol Graphics*, 1996, 14: 33-38.
- [18] Xu C, Wang D, Wang H, et al. Experimental investigation of coal dust wetting ability of anionic surfactants with different structures[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121:69-76.

Molecular Dynamics Simulation of Self-Assembly Behavior of SDBS /BMAB on the Oil-Water Interface

LI Kai-ming LIU Ying-lin YAN Hui LIU Min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract The oil-water interface self-assembly mechanism of SDBS/BMAB system was studied by molecular dynamics simulation. The self-assembly mechanism was explored by simulating the interface adsorption configuration of SDBS/BMAB system, and the adsorption process of SDBS and BMAB on the interface was given. The simulation results of surface tension agree well with the experimental data. According to the simulation results, the self-assembly structure of SDBS/BMAB system on the interface was proposed. At the same time, density curve, radial distribution function and monolayer film diffusion coefficient were calculated. Based on the calculation results, the effect of interfacial self-assembly between SDBS and BMAB on reducing interfacial tension was proposed and explored.

Key words molecular dynamics simulation; surfactant; interface self-assembly; interfacial tension