

• 研究论文 •

系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中的分子动力学模拟

刘国宇^{*,a} 顾大明^a 刘海燕^a 丁 伟^b 于 涛^b 程杰成^c

(^a 哈尔滨工业大学理学院化学系 哈尔滨 150001)

(^b 东北石油大学化学化工学院 大庆 163318)

(^c 大庆油田有限责任公司科技发展部 大庆 163453)

摘要 利用分子动力学模拟方法研究了系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中的表面活性和胶束化能力。模拟结果表明, 压力张量法得到的表面张力模拟值偏小, 需乘以修正系数矫正; 分子动力学模拟得到的临界胶束浓度变化规律与实验相符, 可以定性比较不同结构的离子液体型 Gemini 咪唑分子间的胶束化能力; 温度的升高会加剧分子的热运动, 不利于离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中形成胶束; 此外, 研究还发现联接基不同的离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂可能遵循不同的胶束化机理。当 $S \leq 6$ 时, 单个分子自组装成胶球后发生聚合形成大胶团。随着咪唑上长烷基链碳数的增加, $[C_n-4-C_n\text{im}]$ 胶束化能力提高; 而随着联接链长度增加, $[C_{10}-S-C_{10}\text{im}]$ 胶束化能力降低; 当 $S > 6$ 时, 分子联接基弯曲并伸入其它分子烷基链内部以减小头基分离力, 从而形成稳定的胶束或胶团。随着联接基团亚甲基数的增加, 头基斥力减小, 附加疏水相互作用增强, $[C_{10}-S-C_{10}\text{im}]$ 胶束化能力提高。

关键词 临界胶束浓度; 胶束化; 分子动力学模拟; 离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂; 联接基团

Molecular Dynamics Simulation of Ionic Liquid-type Gemini Imidazolium Surfactants in Aqueous Solutions

Liu, Guoyu^{*,a} Gu, Daming^a Liu, Haiyan^a Ding, Wei^b Yu, Tao^b Cheng, Jiecheng^c

(^a Department of Chemistry, School of Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(^b Chemistry and Chemical Engineering College, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

(^c Development Department of Science and Technology, Daqing Oil Field Corp. Ltd., Daqing 163453)

Abstract The surface activity and the ability of micellization of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solution were investigated by the molecular dynamics simulation. The simulation results indicate that the surface tension calculated from pressure tensor is lower and need to be corrected by multiplying the modified coefficient. The critical micelle concentration calculated by molecular dynamics simulation is consistent with experimental values, and can be used to discriminate the capacity of micellization of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants. As the temperature rises, the micellization of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants becomes more difficult with the aggravation of molecular movement. In addition, we found that ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants with different spacer lengths should follow the various mechanism of micellization. At $S \leq 6$, the self-assembly ball of single molecule begin to form the larger micelle. As the carbon atoms of the alkyl chains on the imidazole increase, the formation ability of the micelles of $[C_n-4-C_n\text{im}]$ is enhanced. But the formation ability of the micelles of $[C_{10}-S-C_{10}\text{im}]$ decrease with the longer spacer. However, at $S > 6$, one molecule inserts the crooked spacer

* E-mail: liuguoyu1@yahoo.com.cn; Tel: 0086-13945925365.

Received May 25, 2011; revised August 16, 2011; accepted September 5, 2011.

National Key Basic Research Program of China (973) (No. 2005CB221300) and Postgraduate Innovative Science Research Program of Heilongjiang Province, China (No. YJSCX2008-044HLJ).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (No. 2005CB221300)和黑龙江省研究生创新科研项目(No. YJSCX2008-044HLJ)资助项目。

into the interspace between the alkyl chains of the other molecule which leads to the formation of the larger micelles. Therefore, the micelle formation ability of $[C_{10}\text{-}S\text{-}C_{10}\text{im}]$ enhances because the repulsion forces decrease and the hydrophobic interactions become stronger with the spacer lengths increasing.

Keywords critical micelle concentration; micellization; molecular dynamics simulation; ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactant; spacer

Gemini 表面活性剂是一类通过某种联接基团(spacer)连接两个(或两个以上)亲水基和疏水基的新型两亲分子. 由于其结构的特殊性, Gemini 表面活性剂表现出了临界胶束(CMC, critical micelle concentration)浓度低, 界面活性强, 吸附率高, 增溶、润湿、发泡性好等^[1~3]许多常规表面活性剂所不具备的优点, 因而被广泛应用于护肤品、医药、生命科学、油田化学及研制多孔性材料等方面^[4~7].

离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂(ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants, ILGIS)是一种具有离子液体特性的新型 Gemini 表面活性剂. 大量的研究表明, 和传统阳离子 Gemini 表面活性剂相比, ILGIS 咪唑头基的极性更强, 这使其在当今许多领域都有着特殊的性质和应用潜力^[8]. 例如, 由于咪唑头基具有明显的极性, 咪唑环间的附加相互作用使得 ILGIS 的阳离子胶团自聚集趋势将更强, 因此可以用作研制多功能材料的超分子模板^[9]; 此外, 和季铵盐阳离子 Gemini 活性剂相比, ILGIS 形成的反胶束内咪唑头基基团更大, 因此具有更好的增溶性能^[10]; 而咪唑间通过联接基团巧妙的键合在一起, 可以有效地控制胶束化过程中的头基分离力, 促使 ILGIS 在油水界面处更加稳定, 形成排列致密的界面膜^[11]; 可见, 离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂结构与性能的研究具有十分重要的意义.

近年来, Ao 等^[12]通过实验合成了联接基团为四个亚甲基的系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂, 并采用传统表面张力法测量了 ILGIS 及具有相同疏水和亲水基团的单链离子液体(ILs, Ionic Liquids)^[13~15]的胶束化热力学参数, 结果表明, ILGIS 的胶束化过程在低温时为熵驱动, 但在高温时为焓驱动过程. 分子动力学模拟由于可以从分子层次上提供传统实验研究缺乏的相关结构和动力学信息, 而被广泛应用于各个领域^[16,17]. 姚雪霞^[18]采用分子动力学模拟预测了 β -环糊精和甾类客体分子包结模式及包结自由能, 结果表明三种甾类客体与 β -环糊精分子包结稳定性的次序依次为乙炔雌二醇>雌三醇>波尼松龙. 苑世领等^[19]通过分子动力学研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecyl sulfate)在气液界面上的结构和动力学性质. 结果表明, 在分子占有面积较小且达到饱和吸附的情况下, 界面上的 SDS 具有较好的有序性. 然而, 关于

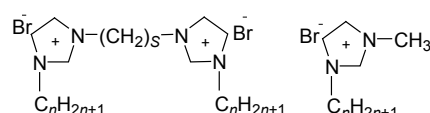
ILGIS 水溶液中胶束化能力的分子动力学模拟迄今还未见报道.

本文采用分子动力学模拟方法比较了 5 种不同结构的 ILGIS 及具有相同疏水和亲水基团的 3 种单链离子液体(ILs)在不同温度水溶液中的表面活性和胶束化能力, 并与 Ao 课题组^[12]采用表面张力法测得的实验结果进行了对比. 这对多角度探讨 Gemini 表面活性剂结构与性能的关系, 建立模拟与实验结果间的联系, 解释胶束增溶、驱油等实际应用机理具有一定的指导意义.

1 分子模型与模拟选择

分子模型如表 1 所示, 选择 8 种结构明确的 ILGIS: $[C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$, $[C_{12}\text{-}4\text{-}C_{12}\text{im}]\text{Br}_2$, $[C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]\text{Br}_2$, $[C_{10}\text{-}6\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$, $[C_{10}\text{-}8\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$, $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$, $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$ (其中 C_{10} , C_{12} 和 C_{14} 分别表示长烷基链碳原子数为 12, 14 和 16, 4, 6 和 8 分别表示联

表 1 系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂的结构及代号^a
Table 1 Structure and symbol of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants

		
$S = 4, [C_n\text{-}4\text{-}C_n\text{im}]\text{Br}_2$	$S = 0, [C_n\text{mim}]\text{Br}$	
$n = 10, [C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$	$n = 10, [C_{10}\text{mim}]\text{Br}$	
$n = 12, [C_{12}\text{-}4\text{-}C_{12}\text{im}]\text{Br}_2$	$n = 12, [C_{12}\text{mim}]\text{Br}$	
$n = 14, [C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]\text{Br}_2$	$n = 14, [C_{14}\text{mim}]\text{Br}$	
Sample	S	n
$[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$	—	10
$[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$	—	12
$[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$	—	14
$[C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$	4	10
$[C_{12}\text{-}4\text{-}C_{12}\text{im}]\text{Br}_2$	4	12
$[C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]\text{Br}_2$	4	14
$[C_{10}\text{-}6\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$	6	10
$[C_{10}\text{-}8\text{-}C_{10}\text{im}]\text{Br}_2$	8	10

^a C_{10} , C_{12} , C_{14} : the number of carbon atoms of long alkyl chain; 4, 6, 8: the number of methylene group of the spacer; im: imidazole; mim: monomer imidazole.

接基团的碳原子数为 4, 6 和 8, im 表示咪唑, mim 表示单分子咪唑, 为使图表简洁, 分子式省略 Br) 作为研究对象, 分子初始结构由 PRODRG^[20] 在线数据库构建. 分子动力学模拟(MD)使用 Gromacs 程序^[21], 选取立方盒子作为周期性边界条件. 系综采用 NPT (constant pressure, constant-temperature), 始态压力为 1.01325×10^5 Pa, 温度控制采用 Nose-Hoover 热浴法^[22], 长程静电相互作用通过 particle mesh Ewald 方法^[23]计算. 选用简单点电荷(SPC, simple point charge)模型^[24]表述水分子势能. 图 1 给出了气液表面体系的模拟盒子示意图, 8 种结构模拟体系(如表 2 所示, 其余体系与此类似, 活性剂分子数分别增加到 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18)依次通过最速下降法和共扼梯度法对初始结构进行 1 ns 平衡优化, 再进行 1 ns 的分子动力学模拟并采集数据, 积分步长为 2 fs. 模拟采用 LINCS 法约束分子键长. 此外, 由于 Gemini 咪唑类表面活性剂含有离子液体结构, 因此本文采用 Lopes 等^[25]在 OPLS 力场基础上研发的全原子 OPLS-AA 模型^[26], 该模型能较准确地预测离子液体的表面性质^[27].

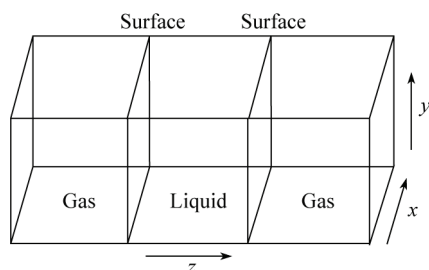


图 1 气液表面体系模拟盒子示意图

Figure 1 Representation of the simulation box with the gas-liquid surface

2 结果与讨论

2.1 ILGIS 在水溶液中的表面活性

表面张力是描述表面结构和化学活性的重要参量, 分子动力学中表面张力可以通过计算系统压力张量的分量获得^[28]. 吕勇军等^[29]采用分子动力学模拟了过冷态水的表面性质, 结果表明 SPC/E 模型下得到的过冷态水的表面张力与实验值间误差较小, 且在过冷区域有增大的趋势. 肖红燕等^[30]利用分子动力学模拟了十六烷基苯磺酸钠在水/正烷烃界面的结构和界面张力, 研究表明表面活性剂的结构对降低界面张力起到重要作用. 我们采用上述压力张量法^[28]计算了 298 K 下纯水的表面张力, 结果发现模拟值($31.29 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)与实验值($72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)误差较大. 这可能是由于在周期性边界条件下, 为提高计算效率, 体系位能和各分子受力均采用最小镜像约定法(minimum image convention)进行截断, 对截断半径以外的分子间相互作用能则忽略或按平均密度近似的方法校正^[31], 但在分子间存在长程相互作用时, 即使采用 Ewald 方法^[23]处理静电作用力, 上述计算仍难以避免位能截断所导致的部分失真, 进而产生模拟误差. 因此为提高模拟精度, 需乘以修正系数 δ (经多次计算确定本文 $\delta=2.3$)再次校正. 校正后表面张力算式如下:

$$\gamma = \delta \times l_z \left\langle p_{zz} - \frac{1}{2}(p_{xx} + p_{yy}) \right\rangle \quad (1)$$

式中 p_{xx} , p_{yy} , p_{zz} 分别是压力张量在 x , y 和 z 方向的分量, 可由 Gromacs 程序直接导出; l_z 为盒子高度, δ 为修正系数, γ 为表面张力.

图 2 给出了 298.15 K 下 $[\text{C}_{10}\text{-}4\text{-C}_{10}\text{im}]$ 体系的均方根偏差(root mean square deviation, RMSD). RMSD 描述的是体系在模拟过程中产生的结构相对于初始结构随时间变化的均方根偏差, 是衡量体系是否稳定的重要依

表 2 298.15 K 下纯水和系列 ILGIS 的表面张力

Table 2 Surface tension of water and a series of ILGIS at 298.15 K

Sample	N_1	N_2	$10^4 X_1$	p_{xx}/Pa	p_{yy}/Pa	p_{zz}/Pa	l_z/nm	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
water	0	1000	0	-9.58	-9.28	5.321	2.12162	71.98
$[\text{C}_{10}\text{mim}]$	1	1190	8.4	-17.82	-2.97	2.22	2.32315	67.43
$[\text{C}_{12}\text{mim}]$	1	1180	8.47	-1.96	-4.92	8.57	2.32023	64.12
$[\text{C}_{14}\text{mim}]$	1	1170	8.55	-4.22	-5.61	5.92	2.30982	57.56
$[\text{C}_{10}\text{-}4\text{-C}_{10}\text{im}]$	1	1150	8.7	-2.12	-1.15	5.563	3.51257	58.15
$[\text{C}_{12}\text{-}4\text{-C}_{12}\text{im}]$	1	1180	8.47	-5.92	-1.86	2.933	3.51357	55.15
$[\text{C}_{14}\text{-}4\text{-C}_{14}\text{im}]$	1	1200	8.33	0.89	-4.19	4.546	3.51365	50.07
$[\text{C}_{10}\text{-}6\text{-C}_{10}\text{im}]$	1	1250	8	-4.39	-4.84	2.518	3.73584	61.29
$[\text{C}_{10}\text{-}8\text{-C}_{10}\text{im}]$	1	1230	8.13	-4.37	-4.47	3.624	3.51487	65.03

^a The first two columns (N_1 , N_2) are particle numbers of surfactants and water, respectively, X_1 is the mole fraction of surfactants, $X_1 = N_1/(N_2 + N_1)$; Here, l_z is the height of the box, p_{xx} , p_{yy} and p_{zz} represent the pressure tensor, γ is the surface tension.

据^[32]. 如图 2 所示, 通过体系均方根偏差(root mean square deviation, RMSD)是否稳定波动判断体系的平衡情况(由于曲线相近, 为保持图表清晰, 仅给出[C₁₀-4-C₁₀im]单体 RMSD), 平衡后提取压力张量数据代入(1)式, 可得 298.15 K 下 8 种不同结构的 ILGIS 分子在水溶液中的表面张力, 如表 2 所示. 可见, 纯水表面张力的模拟值 71.98 mN·m⁻¹ 与实验值 72 mN·m⁻¹ 相吻合; 当活性剂分子结构(在分子动力学模拟中, 常用摩尔分数 X_1 表征体系浓度^[33])不同时, 降低体系表面张力的能力存在明显差异; 上述结果表明压力张量法计算表面张力具有可信性, 可以比较不同结构表面活性剂分子在水溶液中的表面活性, 而 δ 2.3 是否具有普适性还有待更多的模拟计算验证.

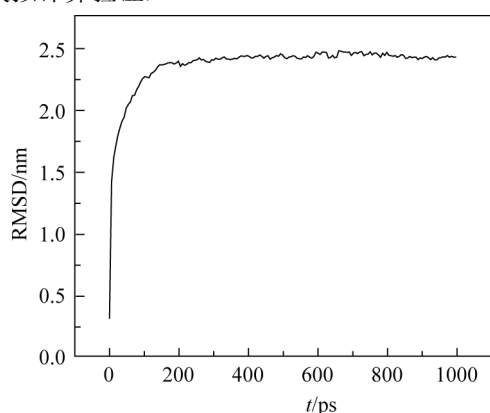


图 2 298.15 K 时[C₁₀-4-C₁₀im]的 RMSD 曲线
Figure 2 RMSD plots of [C₁₀-4-C₁₀im] at 298.15 K

众所周知, cmc 是表征表面活性和胶束化能力的另一个重要参数. cmc 越小, 表面活性剂的表面活性和胶束化能力越高^[34]. 本文通过 N_1 表述浓度变化, N_2 不变, N_1 分别增加到 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 则各体系浓度 X_1 增大. 表 3 给出了 298.15 K 下[C₁₀-4-C₁₀im]表面张力 γ 随浓度 X_1 变化情况, 可以明显看到随着 X_1 的不断增大, γ 逐渐降低到 30.7368 mN·m⁻¹ 后保持稳定(cmc 用摩尔分数 X_{cmc} 表示). 图 3 为不同温度下 [C₁₀-4-C₁₀im]水溶液的表面张力-浓度(γ - X_1)曲线(其余 7 种表面活性剂水溶液的 γ - X_1 曲线与此类似), 由曲线转折点可求得临界胶束浓度, 8 种结构共进行 400 次数据采集, 于哈尔滨工业大学计算机中心多机并行运算 80~100 h 不等, 结果列于表 4. 从表 4 可以看出, 在所考察的温度范围内, 对于确定结构的 ILGIS, X_{cmc} 均随温度升高而增大, 胶束化能力降低. 这是由于温度的升高, 使得 ILGIS 周围分子热运动加剧, 氢键破坏引起了烷烃链疏水作用的减弱. 同时, ILGIS 的溶解度也有所增加, 导致胶束的形成变得困难^[35]. 同时, 我们也发现不同温度下 X_{cmc} 增量较

小, 这是否意味着 ILGIS 具有良好的耐温性还有待进一步研究验证. 图 4 为 298.15 K 下, [C_n-4-C_nim]和[C_nmim]在水溶液中的临界摩尔分数-烷烃链长度(X_{cmc} - n)曲线. 可见随着烷烃链长度的增加, X_{cmc} 值均降低, 说明 [C_n-4-C_nim]和[C_nmim]的疏水链越长, 胶束化能力越好; [C_n-4-C_nim]的斜率(-1.39)远大于[C_nmim] (-1.03), 意味着前者烷烃链的胶束化趋势更强. 原因可能是: 与传统的单头基单碳链的表面活性剂相比, ILGIS 的 Gemini 结构(含有两条疏水链)使得其疏水性更强, 而联接基团通过化学键将两个咪唑头基连接起来, 在削弱亲水基团静电斥力的同时也拉近了两根烷烃链间的距离, 这促进了它们在自聚集过程中的疏水协同作用, 因此具有更高的表面活性.

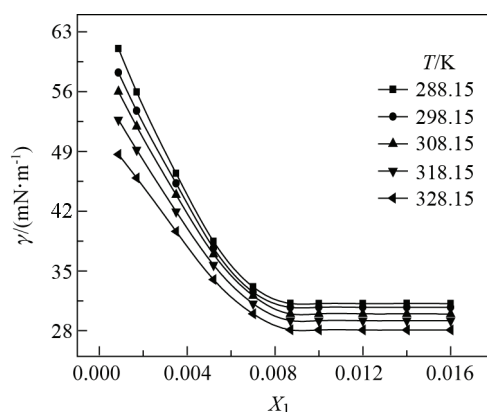


图 3 不同温度下[C₁₀-4-C₁₀im]的 γ - X_1 曲线
Figure 3 γ - X_1 plots of [C₁₀-4-C₁₀im] at different temperatures

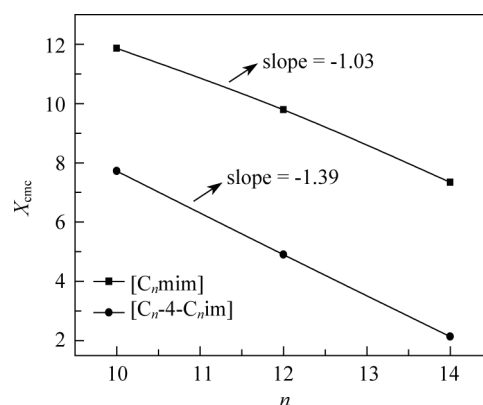


图 4 298.15 K 下[C_n-4-C_nim]和[C_nmim]的 X_{cmc} - n 曲线
Figure 4 X_{cmc} - n plots of [C₁₀-4-C₁₀im] and [C_nmim] at 298.15 K

为验证上述模拟结果, 我们将压力张量法测得 cmc(表 5)与 Ao 等^[12]采用表面张力法测得系列 ILGIS 的 cmc(表 6)进行比较. 如表 6 所示, 表面张力法的计算结果表明, 对于确定结构的 ILGIS, cmc 均随温度的升高而增大; 随着长烷基链碳原子数的增加 cmc 降低, ILGIS 胶

表 3 298.15 K 下不同浓度 $[C_{10-4-C_{10}im}]$ 的表面张力($N_2=1150$)Table 3 Surface tension of $[C_{10-4-C_{10}im}]$ with different concentrations at 298.15 K ($N_2=1150$)

N_1	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
X_1	0.00087	0.0017	0.0035	0.0052	0.007	0.0087	0.01	0.012	0.014	0.016
$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.0193	0.0387	0.0773	0.1158	0.1541	0.1929	0.2315	0.2701	0.3087	0.3473
$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	58.2256	53.7612	45.2512	37.6904	32.5329	30.7368	30.7365	30.7366	30.7371	30.7374

表 4 压力张量法测得的不同温度下系列 ILGIS 临界胶束浓度 X_{cmc}^a

Table 4 Critical micelle concentration of a series of ILGIS at different temperatures by pressure tensor method

T/K	$10^3 X_{cmc}$							
	$[C_{10}im]$	$[C_{12}im]$	$[C_{14}im]$	$[C_{10-4-C_{10}im}]$	$[C_{12-4-C_{12}im}]$	$[C_{14-4-C_{14}im}]$	$[C_{10-6-C_{10}im}]$	$[C_{10-8-C_{10}im}]$
288.15	11.82	9.74	7.29	7.68	4.87	2.12	8.95	8.12
298.15	11.86	9.79	7.34	7.72	4.9	2.13	8.97	8.15
308.15	11.9	9.89	7.37	7.76	4.94	2.16	8.99	8.17
318.15	11.94	9.98	7.42	7.81	4.97	2.19	9.05	8.23
328.15	11.99	10.1	7.53	7.89	5.11	2.27	9.12	8.31

^a X_{cmc} is the mole fraction (X_1) of ILGIS on the critical micelle concentration.

束化能力增强, 模拟结果与之一致. 同时, 我们也发现模拟值的百分之一与实验值相近, 这一规律是否适用于其它体系(如两性离子)的定量研究还需要更深入的验证.

表 5 压力张量法测得的不同温度下系列 ILGIS 的 cmc

Table 5 Critical micelle concentration of a series of ILGIS at different temperatures by pressure tensor method

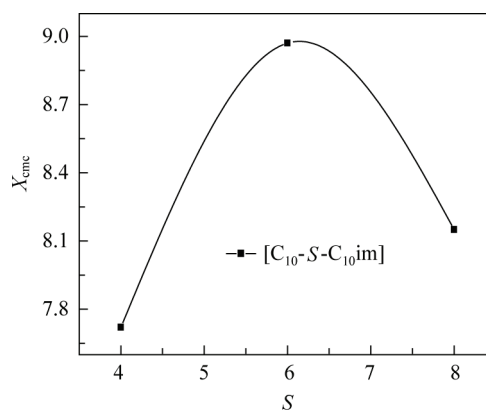
T/K	$10^{-2} \text{cmc}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$		
	$[C_{10-4-C_{10}im}]$	$[C_{12-4-C_{12}im}]$	$[C_{14-4-C_{14}im}]$
288.15	4.27	2.71	1.18
298.15	4.29	2.72	1.19
308.15	4.31	2.74	1.21
318.15	4.34	2.76	1.23
328.15	4.38	2.84	1.27

表 6 表面张力法测得的不同温度下系列 ILGIS 的临界胶束浓度^[12]

Table 6 Critical micelle concentration of a series of ILGIS at different temperatures by surface tension method

T/K	$\text{cmc}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$		
	$[C_{10-4-C_{10}im}]$	$[C_{12-4-C_{12}im}]$	$[C_{14-4-C_{14}im}]$
288.15	5.05	0.68	0.10
298.15	5.06	0.71	0.11
308.15	5.07	0.73	0.12
318.15	5.15	0.76	0.13
328.15	5.25	0.79	0.14

图 5 给出了 298.15 K 下, $[C_{10-S-C_{10}im}]$ 在水溶液中的临界摩尔分数-联接链长度($X_{cmc}-S$)曲线. 可见, 随着联

图 5 298.15 K 下 $[C_{10-S-C_{10}im}]$ 的 $X_{cmc}-S$ 曲线Figure 5 $X_{cmc}-S$ plots of $[C_{10-S-C_{10}im}]$ at 298.15 K

接基团亚甲基数 S 的增加, cmc 先上升后下降. 这意味着联接链不同的离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂遵循的胶束化机理很可能不同. 当 S 较短时($S \leq 6$), 单个阳离子的两条烷基链发生回旋并包裹头基组成胶球, 在疏水作用下, 小胶球间再发生聚合形成大的胶团. 而 S 的增加, 一方面使得胶球化过程中烷基链包裹离子头基的能力降低, 胶球间头基斥力增大, 聚集趋势降低; 另一方面, S 的增加也增大了 ILGIS 分子两根烷基链间的距离, 这减弱了它们在自组织过程中的疏水协同作用^[36]. 因此, 随着 S 的增加 cmc 显著上升.

当 S 增加到一定长度时($S > 6$), 胶束或胶团则更可能是多离子间非极性部分发生聚集而形成的. 这是由于长亚甲基链的柔性增强造成了联接链的弯曲, 在疏水作用下, 单个阳离子的联接链更倾向于与其它阳离子的烷基链聚集, 同时烷基链向其它阳离子的联接链靠拢使得离子间头基排斥力减小, 从而形成大的胶团或胶束. 此

时, S 的增加($S>6$ 时), 一方面增强了联接基团的疏水性, 带来了附加的疏水相互作用; 另一方面 S 的增加也降低了胶束化过程中离子间的头基排斥力. 因此, cmc 重新降低. 为证实上述推测, 我们提取了高浓度下($N_1=12$, 体系浓度大于 CMC)模拟前后 $[C_{10-6-C_{10}im}]$ 和 $[C_{10-8-C_{10}im}]$ 结构, 如图 6 所示(为使图简洁, 分子中没有显示氢)可见, 与 B 图($S=6$)相比, 联接链进一步增加到 8 时(D 图)发生了明显的楔形弯曲, 与上述推测相符.

上述分析结果表明, 在特定温度下, 不同结构的 ILGIS 在水溶液中 cmc 值大小如下:

$[C_{10}mim]>[C_{12}mim]>[C_{14}mim]$; $[C_{10-4-C_{10}im}]>[C_{12-4-C_{12}im}]>[C_{14-4-C_{14}im}]$; $[C_{10-6-C_{10}im}]>[C_{10-8-C_{10}im}]>[C_{10-4-C_{10}im}]$. 这与 Ao 课题组^[12]通过传统表面张力法测得的系列 ILGIS ($S=4$) 的 cmc 规律相一致(表 4 所示), 均说明联接基团长度不变, 随着咪唑上烷基链碳数的增加, ILGIS 表面活性和胶束化能力提高; $S\leq 6$ 时, 随着联接链长度增加, ILGIS 胶束化能力降低. 而 $S>6$ 时, ILGIS 胶束化能力随联接链长度的增加而增大. 因此, 针对不同结构的 ILGIS 分子, 通过(1)式可以很好地定性评价其在水溶液中的胶束化能力. 然而, 由于活性剂分子数量较少($N_{1max}=18$), 我们的模拟体系没有观察到 ILGIS 分子在水溶液中形成具有明显空间几何形状的聚集体(如球状、筒状胶束体), 因此上述有关 ILGIS 分子聚集体构象信息还有待更多分子动力学计算及实验观测手段证实.

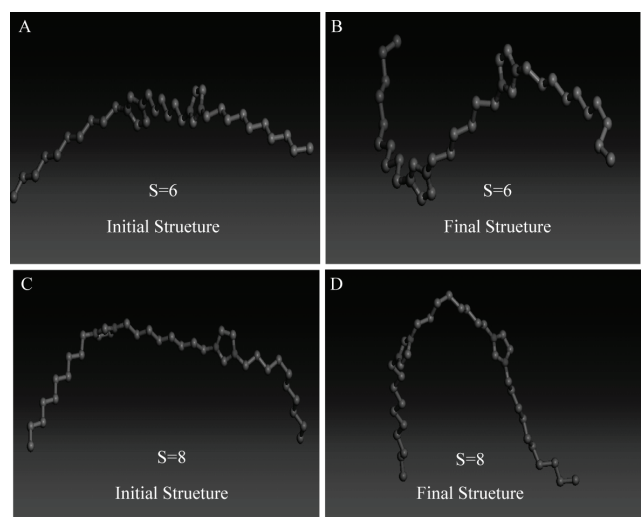


图 6 298.15 K 下模拟前后 $[C_{10-6-C_{10}im}]$ 和 $[C_{10-8-C_{10}im}]$ 的平均结构($N_1=12$)

Figure 6 Average structure plots of $[C_{10-6-C_{10}im}]$ and $[C_{10-8-C_{10}im}]$ at 298.15 K ($N_1=12$)

A: Initial structure of $[C_{10-6-C_{10}im}]$; B: final structure of $[C_{10-6-C_{10}im}]$; C: initial structure of $[C_{10-8-C_{10}im}]$; D: final structure of $[C_{10-8-C_{10}im}]$

2.2 ILGIS 疏水基对胶束化过程的影响

传统的热力学研究表明^[37~40], 表面活性剂分子在水溶液中的聚集是依靠其烷基链间的疏水相互作用, 亲水基团则阻碍表面活性剂分子间的相互靠拢, 生成的胶束结构取决于这两种相反作用力的结果. 因此, 探讨 ILGIS 分子疏水基对胶束化过程的影响十分必要.

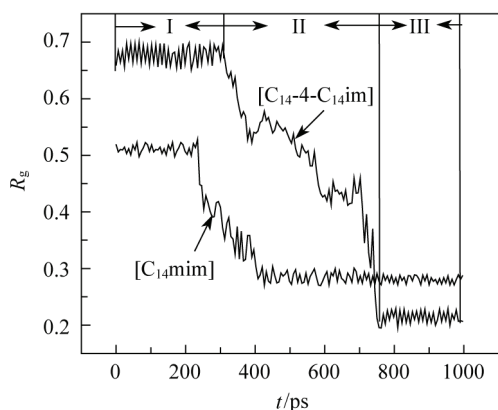
我们采用 g_gyrate 程序分析了 ILGIS 分子疏水基的回旋半径. 回旋半径(Radius of gyration)反映了活性剂分子体积和形状的变化, 可以评价胶束体结构的紧密程度和状态. 在临界胶束浓度下, 分子的回旋半径越大, 说明烷基链的柔顺性越小, 疏水相互作用越弱, 越不利于胶束保持稳定; 反之, 回旋半径越小, 表明分子在疏水作用下烷基链的卷曲程度越大, 疏水性越强, 越易形成排列紧密的内核, 从而维持胶束的稳定^[41]. Gromacs 中回旋半径 R_g 定义如(2)式:

$$R_g = \left(\frac{\sum_i r_i^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中 r_i 为组分 i 到分子质心的距离, m_i 为组分 i 的质量, R_g 为组分 i 的回旋半径. 如图 7 所示, 我们发现 $[C_{14-4-C_{14}im}]$ 和 $[C_{14}mim]$ 疏水基的回旋半径 R_g 的变化主要分为三个阶段(其余 6 种 R_g 曲线具有相似的规律): 在 I 阶段 R_g 值保持稳定, 表明该区间内活性剂分子没有发生大幅度的形变, 这可能是由于模拟初始阶段, 分子运动较缓, 表面活性剂分子溶于水后完全被水分子包围, 在烷基链的疏水作用下, 其周围水分子氢键发生断裂重排, 并在烷基链周围形成稳定的“冰山结构”, 冰山结构的存在阻碍了烷基链的热运动, 使得 R_g 值能够保持稳定; 然而, 随着体系内分子活动加剧, 在疏水作用下, 活性剂分子烷基链为摆脱“冰山结构”的束缚而发生回旋(图 6B), 并将两个头基包裹在内, 形成单离子胶球, 然后以单离子胶球间聚集形成胶束的方式逃离水相. 因此, 在 II 阶段, 活性剂分子形变较大, R_g 显著降低; 在 III 阶段, 由于胶束形成后, 水分子仅能在胶束的外层形成“冰山结构”, 不会渗透到胶束内核, 此时 Gemini 活性剂烷基链主要受引力约束而在胶束体内部紧密排列, 分子形变不大, R_g 保持稳定. 表 7 给出了胶束稳定后(III 阶段), $[C_n-S-C_nim]$ 和 $[C_nmim]$ 的平均 R_g 值. 可见, 在特定温度下, 8 种不同结构表面活性剂分子的胶束化能力如下: $[C_{10-4-C_{10}im}]<[C_{12-4-C_{12}im}]<[C_{14-4-C_{14}im}]$, $[C_{10-4-C_{10}im}]>[C_{10-8-C_{10}im}]>[C_{10-6-C_{10}im}]$, $[C_{10}mim]<[C_{12}mim]<[C_{14}mim]$, 说明随着活性剂分子烷基链碳数的增加, 回旋半径减小, 单离子头基被包裹的更加紧密, 头基排斥力降低, ILGIS 胶束化能力提高; $S\leq 6$ 时, 随着联接链长度增加, 回旋半径增大, 烷基链包裹离子头基

表 7 298.15 K 下 $[C_n\text{-}S\text{-}C_n\text{im}]$ 和 $[C_n\text{mim}]$ 的回旋半径平均值(III 阶段)Table 7 Average radius of gyration of $[C_n\text{-}S\text{-}C_n\text{im}]$ and $[C_n\text{mim}]$ at 298.15 K (Section III)

Sample	$[C_{10}\text{mim}]$	$[C_{12}\text{mim}]$	$[C_{14}\text{mim}]$	$[C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}]$	$[C_{12}\text{-}4\text{-}C_{12}\text{im}]$	$[C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]$	$[C_{10}\text{-}6\text{-}C_{10}\text{im}]$	$[C_{10}\text{-}8\text{-}C_{10}\text{im}]$
$10^3 X_{\text{cmc}}$	11.86	9.79	7.34	7.72	4.9	2.13	8.97	8.15
R_g/nm	0.44	0.4	0.29	0.26	0.24	0.2	0.28	0.42

图 7 298.15 K 下 $[C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]$ 和 $[C_{14}\text{mim}]$ 疏水基的回旋半径 (R_g) 曲线Figure 7 Radius of gyration plots of hydrophobic group of $[C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]$ and $[C_{14}\text{mim}]$ at 298.15 K

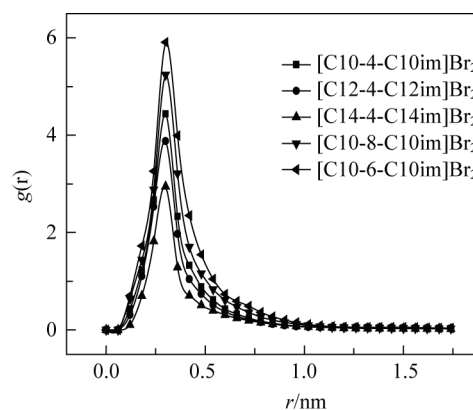
更加困难, ILGIS 胶束化能力降低; 而 $S > 6$ 时, 多离子间形成胶束或者胶团, 烷基链在联接链弯曲带来的附加疏水作用下更加舒展, ILGIS 胶束化能力随联接链长度的增加而增大. 这与 cmc 计算结果相一致. 值得注意的是, 与 $S=4, 6$ 时相比, 表 7 中 $[C_{10}\text{-}8\text{-}C_{10}\text{im}]$ 的 R_g 值差异较大, 这从回旋半径的角度表明了联接链不同的离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂可能遵循不同的胶束化机理.

2.3 ILGIS “头基区” 对胶束化过程的影响

Gemini 表面活性剂的联接链通过键合两个普通表面活性剂的亲水头基形成“头基区”, 有效地改变了单元分子的几何形状及亲水性能, 而空间因素已被证明强烈影响了聚集体的形成^[42]. 为此, 我们通过 Gromacs 程序包的索引文件(index)^[43]定义了 ILGIS 分子的“头基区”(包括了联接链及两个咪唑亲水头基), 并分析了 298.15 K 下“头基区”与水分子间的径向分布函数 RDF (radial distribution function), 如图 8 所示. RDF 函数表示以一个粒子为中心, 在距离为 r 处出现另一粒子的概率密度相对于随机概率密度的比值. RDF 峰值越高, 意味着头基与水分子相互作用越强, 胶束化能力越弱^[44].

从图 8 中可以看出, “头基区”与水分子间存在明显的单聚集峰, 这表明咪唑头基仅与周围的结构化水分子发生强烈的相互作用, 而与远处自由水的作用很弱; “头基区”内联接基团长度(S)不变, RDF 峰值随烷基链长度(n)的增加而降低. 这是因为 S ($S \leq 6$) 不变, n 的增加意

味着烷基链疏水作用增强, 更易包裹头基形成致密的胶球, 使得“头基区”与周围水化层相互作用减弱, 胶束化能力和胶束稳定性均提高; n 不变, RDF 峰值随 S 的增大而升高. 这是由于 n 不变, S 增加, 烷基链包裹头基区能力降低, “头基区”与周围水分子接触面积增大, 水合作用增强, 胶束化能力和稳定性均下降; 当 $S > 6$ 时, RDF 峰值降低, 这是由于单个阳离子联接链发生弯曲并插入到其它阳离子的烷基链间, 使得胶束体的“头基区”与周围水分子接触面积减少, 胶束化能力和稳定性上升.

图 8 298.15 K 下“头基区”与水分子间的径向分布函数
Figure 8 Radial distribution function between head group area and water at 298.15 K

然而, 关于 Gemini 表面活性剂联接基团长度的增加是否会使分子胶束化能力降低这一问题目前仍有争议. 赵剑曦等^[45]认为当 S 增大到 6 时, 由于较长亚甲基链的柔顺性, 季铵盐 Gemini 表面活性剂头基区内联接链可能部分弯曲插入胶团内核以降低体系吉布斯自由能, 使得 cmc 重新下降, 胶束化能力提高. Khurana 等^[46]则认为季铵盐 Gemini 表面活性剂胶束化能力受联接基团空间几何形状影响较大, S 不同, cmc 没有固定的变化规律. 当 S 为 4, 6, 16 时, 由于联接链的弯曲朝向烷烃主链, 分子间疏水作用增强, 因此会促进胶束的形成; 而当 S 为 3, 12, 14 时, 分子则更倾向于在气液界面处形成稳定的单层膜, 胶束化过程不易发生. 因此, 这方面还有待更深入的研究.

综合上述 RDF 的分析结果可知, 5 种不同结构离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂胶束化能力如下: $[C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}] < [C_{12}\text{-}4\text{-}C_{12}\text{im}] < [C_{14}\text{-}4\text{-}C_{14}\text{im}]$, $[C_{10}\text{-}4\text{-}C_{10}\text{im}] < [C_{10}\text{-}6\text{-}C_{10}\text{im}] < [C_{10}\text{-}8\text{-}C_{10}\text{im}]$.

$C_{10}\text{im}] > [C_{10-8-C_{10}\text{im}}] > [C_{10-6-C_{10}\text{im}}]$, 说明 $S \leq 6$ 时, 随着联接链长度增加, ILGIS 胶束化能力降低. 而 $S > 6$ 时, ILGIS 胶束化能力随联接链长度的增加而增大.

3 结论

(1) 分子动力学模拟得到的临界胶束浓度变化规律与实验相符, 能够预测和定性评价不同结构的离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂的胶束化能力.

(2) 离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中的胶束化能力与温度、疏水基及联接基团的结构有关; 随着温度的升高, 分子热运动加剧, 胶束化能力降低; 联接基团长度不变, 随着咪唑上长烷基链碳数的增加, $[C_n-4-C_n\text{im}]$ 和 $[C_n\text{mim}]$ 胶束化能力均提高.

(3) 联接链长度不同的离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂可能遵循不同的胶束化机理. $S \leq 6$ 时, 单个阳离子自组成胶球后发生聚合形成大的胶束. 随着联接链长度增加, $[C_{10}-S-C_{10}\text{im}]$ 胶束化能力降低; 当 $S > 6$ 时, 联接链弯曲使得烷基链舒展, 多离子间形成胶束或者胶团. 随着联接基团亚甲基数的增加, $[C_{10}-S-C_{10}\text{im}]$ 胶束化能力提高.

References

- Zana, R. J. *Colloid Interface Sci.* **2002**, 97, 205.
- Zheng, O.; Zhao, J. X. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300, 749.
- Bell, C. P.; Bergsma, M.; Dolbnya, I. P.; Bras, W.; Stuart, M. C. A.; Rowan, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1551.
- Badea, I.; Wetting, S.; Verrall, R.; Foldvari, M. *J. Pharmacol. Biopharmacol.* **2007**, 65, 414.
- Yang, H.; Shen, Z. W.; Zhou, X. J. *Langmuir* **2005**, 21, 10931.
- Han, S. H.; Xu, J.; Hou, W. G.; Yu, X. M.; Wang, Y. S. *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 15043.
- Han, S. H.; Hou, W. G.; Xu, J.; Huang, X. R.; Zheng, L. Q. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 394.
- Kuang, D.; Brezesinski, T.; Smarsly, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10534.
- Zhou, Y.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 544.
- Paul, B. K.; Motra, R. J. *Colloid Interface Sci.* **2005**, 288, 261.
- Leodidis, E. B.; Hatton, A. T. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6411.
- Ao, M. Q.; Xu, G. Y.; Zhu, Y. Y.; Bai, Y. J. *Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, 490.
- Dong, B.; Li, N.; Zheng, L. Q.; Inoue, T. *Langmuir* **2007**, 23, 4178.
- Zhang, G. D.; Chen, X.; Zhao, Y. R.; Xie, Y. Z.; Qiu, H. Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11708.
- Wang, T.; Kaper, H.; Amtpmoetti, M.; Smarsly, B. *Langmuir* **2007**, 23, 1489.
- Liao, R. J.; Zhu, M. Z.; Yan, J. M.; Yang, L. J.; Zhou, X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 163 (in Chinese). (廖瑞金, 朱孟兆, 严家明, 杨丽君, 周欣, 化学学报, **2011**, 69, 163.)
- Fu, Y. Z.; Hu, S. Q.; Lan, Y. H.; Liu, Y. Q. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 809 (in Chinese). (付一政, 胡双启, 兰艳花, 刘亚青, 化学学报, **2010**, 68, 809.)
- Yao, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 1318 (in Chinese). (姚雪霞, 化学学报, **2009**, 67, 1318.)
- Yuan, S. L.; Cui, P.; Xu, G. Y.; Liu, C. B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1659 (in Chinese). (苑世领, 崔鹏, 徐桂英, 刘成卜, 化学学报, **2006**, 64, 1659.)
- Schuettelkopf, A. W. *Acta Cryst. D* **2004**, 60, 1355.
- Berk, H. *Free Energy Calculations*, 2nd ed., Espoo, Gro-macs Workshop, **2007**, pp. 27~48.
- Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 1695.
- Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10089.
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van, W. F. *Intermolecular Forces*, Reidel Publishing Company Press, Dordrecht, **1981**, pp. 331~334.
- Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2038.
- Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 53.
- Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11250.
- Nijmeijer, N. J. P.; Bakker, A. F.; Bruin, C. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 3789.
- Li, Y.-J.; Wei, B.-B. *Sci. China, Ser. G* **2006**, 36, 606 (in Chinese). (吕勇军, 魏炳波, 中国科学 G 辑, **2006**, 36, 606.)
- Xiao, H. Y.; Zhen, Z.; Sun, H. Q.; Cao, X. L.; Li, Z. Q.; Song, X. W.; Cui, X. H.; Liu, X. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, 26, 422.
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, **1987**, pp. 24~36.
- Xu, Y.; Wang, R. X. *Protein* **2006**, 64, 1058.
- Wu, X.-P.; Liu, Z.-P. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, 21, 1036 (in Chinese). (吴晓萍, 刘志平, 物理化学学报, **2005**, 21, 1036.)
- Xiao, J. X.; Zhao, Z. G. *Application Principle of Surfactant*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, p. 496 (in Chinese). (肖进新, 赵振国, 表面活性剂应用原理, 化学工业出版社, 北京, **2003**, p. 496.)
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *Principles of Surfactant Action*, China Light Industry Press, Beijing, **2003**, pp. 30~41 (in Chinese). (赵国玺, 朱瑛瑶, 表面活性剂作用原理, 中国轻工业出版社, 北京, **2003**, pp. 30~41.)

- 36 You, Y.; Deng, Y.-S.; Li, E.-J.; Pei, X.-M.; Zhao, J.-X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2200 (in Chinese).
(游毅, 邓永淑, 李二军, 裴晓梅, 赵剑曦, 物理化学学报, **2010**, *26*, 2200.)
- 37 Yu, T.; Li, Z.; Ding, W.; Lu, S.-Q.; Luan, H.-X.; Tong, W.; Qu, G.-M.; Li, A.-J.; Cheng, J.-C. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2010**, *26*, 638 (in Chinese).
(于涛, 李钟, 丁伟, 罗石琼, 栾和鑫, 童维, 曲广森, 李安军, 程杰成, 物理化学学报, **2010**, *26*, 638.)
- 38 Yu, T.; Li, Z.; Ding, W.; Lu, S.-Q.; Luan, H.-X.; Tong, W.; Qu, G.-M.; Cheng, J.-C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 317 (in Chinese).
(于涛, 李钟, 丁伟, 罗石琼, 栾和鑫, 童维, 曲广森, 程杰成, 物理化学学报, **2010**, *26*, 317.)
- 39 Ding, W.; Liu, G.-Y.; Yu, T.; Qu, G.-M.; Cheng, J.-C.; Wu, J.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 727 (in Chinese).
(丁伟, 刘国宇, 于涛, 曲广森, 程杰成, 吴军政, 物理化学学报, **2010**, *26*, 727.)
- 40 Liu, G.-Y.; Gu, D.-M.; Liu, H.-Y.; Ding, W.; Li, Z.; Cheng, J.-C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1 (in Chinese).
(刘国宇, 顾大明, 刘海燕, 丁伟, 李钟, 程杰成, 物理化学学报, **2011**, *27*, 1.)
- 41 Xu, J. *Ph.D. Dissertation*, Shandong University, Jinan, **2007** (in Chinese).
(徐军, 博士论文, 山东大学, 济南, **2007**.)
- 42 Israelachvili, I. *Intermolecular & Surface Force*, Academic Press, San Diego, **1992**, p. 26.
- 43 Gunsteren, W. F.; Billeter, S. R.; Eising, A. A.; Hunenberger, P. H. *GROMACS USER MANUAL (EB/OL)*. Uppsala: Royal Institute of Technology and Uppsala University. (2010-12-05). <http://www.gromacs.org>
- 44 Xu, Y.; Feng, J.; Shang, Y. Z.; Liu, H. L. *Chin. J. Chem. Eng.* **2007**, *15*, 560.
- 45 Zhao, J.-X.; You, Y.; Zhu, Y.-P.; Yang, Q.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 845 (in Chinese).
(赵剑曦, 游毅, 朱永平, 杨齐愉, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 845.)
- 46 Khurana, E.; Steven, O.; Michael, L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22136.

(A1105252 Lu, Y.)