

丁二酰亚胺无灰分散剂作用机理的分子模拟研究

赵晓光 徐 未 周 涵 牟晓辉

(中国石油化工股份有限公司石油化工研究院,北京 100083)

摘要:通过对 30 种丁二酰亚胺类无灰分散剂在水和石墨表面作用的 Monte Carlo Docking 模拟,得到其在水和石墨表面的低能量吸附构象及结合能。QSAR 分析和 Monte Carlo Docking 模拟的结果表明:分散剂在水表面的吸附行为,与分散剂分子的极性基团的数量、分子正负电荷的分布、分子在水中的溶解自由能有关;而分散剂在石墨表面的吸附,与分散剂分子的链长度和支链数目有关。在此基础上合成了 9 个丁二酰亚胺无灰分散剂,对其分散烟炱(碳黑)的性能进行了模拟评定,通过对这些分散剂作用的计算机模拟,验证了模拟方法的可行性、可操作性。

关键词:分子模拟;丁二酰亚胺;分散剂;Monte Carlo Docking;石墨;吸附;QSAR

中图分类号:TQ015

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S2-0140-04

Study on mechanism of succinimide dispersants by molecular simulation techniques

ZHAO Xiao-guang, XU Wei, ZHOU Han, MU Xiao-hui

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 10083, China)

Abstract: The lowest binding energies and configurations of 30 succinimide dispersants on surfaces of water and graphite had been obtained by Monte Carlo Docking method. The results indicate that the factors to influencing the adsorption tightness of dispersants on water surface are polar functional groups' numbers, distribution of positive charge and negative charge on solvent-accessible surface of molecules, and desolvation free energy for water. It was also found that the factors to influence the adsorption tightness of dispersants on graphite surface are chain length and branched chain number. Nine succinimide dispersants and evaluated their dispersibility of dispersing soots (carbon black) are synthesized. The practicability and manipuility of this method had been verified by molecular simulation results. The molecular simulation technique was applied in succinimide dispersants research and development field, and an auxiliary method for developing disperants was supplied.

Key words: molecular simulation; succinimide; dispersants; Monte Carlo Docking; graphite; QSAR

丁二酰亚胺类聚合型无灰分散剂^[1]自 20 世纪 60 年代末开发成功以来,得到广泛应用,但目前迫切需要一种耗费少、周期短的开发方法。这就为分子模拟(molecular simulation)技术的引入提供了契机。一方面,分子模拟可以用来模拟实验手段无法研究的物理现象与物理过程,另一方面,它可以用来缩短新材料研制的周期,降低开发成本,可用于新分子聚集结构的预报和筛选新材料。Tomlinson^[2]的 Langmuir 槽法实验和蒸汽压渗透法(TLC)实验对丁二酰亚胺作为表面活性剂的界面特征作了一定解释,但其停留在宏观的、可测量的角度,缺少对该作用的分子水平的描述。在一些领域的研究中需取得理论上的突破,如影响分散剂性能的一些相关因素^[3-4]:油溶端聚合物的分子质量的大小,不同的分子极性端基,分子的双挂、三挂,油溶端和极性端的平衡关系。对此类问题的解决,分子模拟技术是很

好的选择。笔者采用分子模拟技术中的 Monte Carlo Docking 和 QSAR 方法,模拟固体表面与分散剂的作用,在分子结构的水平上对丁二酰亚胺分散剂分散烟炱的作用机理进行讨论,并利用实验来验证分子模拟的结果,为今后分散剂的分子模拟设计方法的建立提供理论基础。

1 模拟与实验

1.1 模拟部分

软件采用 Accelrys 公司的 Cerius²4.8 和 Insight II 4.0.0,硬件采用 SGI 公司的 INDY、INDIGO² 图形工作站和 Server3200 服务器。

Cerius² 软件中的三维分子结构模型构建工具构造本文将考察的 30 个丁二酰亚胺类分散剂的分子结构模型,这与 Tomlinson 在文献中所采用的 30 个分散剂分子一致,其中包括单、双、三挂结构的丁二

酰亚胺分子。在分散剂分子结构的构造完成之后, 对其进行能量优化计算和电荷平衡计算。模拟考察的分散剂为文献[2]中用到的 30 个分散剂分子(见表 1)。

表 1 丁二酰亚胺分子的油溶端碳链长度

分散剂分子	油溶端		极性端		分散剂分子	油溶端		极性端	
	碳数	碳数	氮数	氮数		碳数	碳数	氮数	氮数
monoC ₈ EDA	4	2	2		monoC ₈ PDA	3	3	2	
monoC ₁₂ EDA	8	2	2		monoC ₁₂ PDA	7	3	2	
monoC ₁₈ EDA	14	2	2		monoC ₁₈ PDA	13	3	2	
bisC ₈ EDA	8	2	2		bisC ₈ PDA	6	3	2	
bisC ₁₂ EDA	16	2	2		bisC ₁₂ PDA	14	3	2	
bisC ₁₈ EDA	28	2	2		bisC ₁₈ PDA	26	3	2	
monoC ₈ DETA	2	4	3		monoC ₈ DPTA	—	6	3	
monoC ₁₂ DETA	6	4	3		monoC ₁₂ DPTA	4	6	3	
monoC ₁₈ DETA	12	4	3		monoC ₁₈ DPTA	10	6	3	
bisC ₈ DETA	4	4	3		bisC ₈ DPTA	—	6	3	
bisC ₁₂ DETA	12	4	3		bisC ₁₂ DPTA	8	6	3	
bisC ₁₈ DETA	24	4	3		bisC ₁₈ DPTA	20	6	3	
trisC ₈ DETA	6	4	3		trisC ₁₂ DPTA	12	6	3	
trisC ₁₂ DETA	18	4	3		trisC ₁₈ DPTA	30	6	3	
trisC ₁₈ DETA	36	4	3		bisC ₁₈ TPTA	14	9	4	

注: mono 代表单挂, bis 代表双挂, tris 代表三挂的分子链

在用分子模拟技术考察分散剂与烟炱表面作用时, 本文用石墨结构模型来近似代替烟炱的结构模型, 做出这种近似的客观理由在于^[5], 烟炱的微观结构从局部上来说与石墨极其类似, 而分子模拟技术考察的恰恰是物质的局部微观结构。Monte Carlo Docking 技术可用于考察客体分子与主体结构的作用, 在本文中, 用于考察上述 30 个分散剂分子分别在水(冰)和烟炱(石墨)表面的作用。

1.2 实验验证部分

实验采用相对分子质量分别为 1000、1300、2300 的烯酞与四乙烯五胺进行胺化制备丁二酰亚胺无灰分散剂, 将其加入润滑油中, 采用低温逆流黏度法对其分散性能进行评定。同时, 对所合成的分散剂与石墨表面的相互作用进行分子模拟, 将模拟分析结果与实验结果对比, 考察模拟结果的可靠性。对 9 个合成的分散剂在石墨表面的作用进行 Monte Carlo Docking 模拟。

2 结果与讨论

2.1 分散剂分子在水表面的作用及 QSAR 分析

30 个分散剂分子在水表面的结合能数据如表 2

所示。研究分散剂分子在水表面的附着行为, 是为了充分利用文献中已有的研究成果。从模拟的构象中可以得出, 分散剂分子的极性基团吸附在水表面上, 而非极性基团则相对向上翘起, 这显然与水表面的极性有密切关系。由于在进行分子模拟研究时, 水表面外是真空, 而不是非极性溶剂, 分散剂分子的非极性端因此离水表面距离较近, 近似贴在水表面上, 这是 MC Docking 技术本身的局限性造成的。由于所有的模型均在同等条件下考察, 得到的结论应该仍具有指导意义。当链长度增加时, 链的扭曲程度也会随之增加, 在双挂和叁挂的分子中, 这种链的扭曲更加明显。

表 2 分散剂分子在水表面附着的最低能量构象的结合能

分散剂分子	分子的投影面积/ Å ²	分子在水表面的结合能/ kcal·mol ⁻¹
monoC ₈ EDA	—	-45.4
monoC ₁₂ EDA	44.4	-72.8
monoC ₁₈ EDA	52.1	-63.8
bisC ₈ EDA	86.9/84.3	-62.9
bisC ₁₂ EDA	81.2	-53.5
bisC ₁₈ EDA	92.3	-65.4
monoC ₈ DETA	32.3	-25.8
monoC ₁₂ DETA	59.6	-21.1
monoC ₁₈ DETA	56.2	-43.1
bisC ₈ DETA	96.1	-75.2
bisC ₁₂ DETA	76.5	-76.3
bisC ₁₈ DETA	82.7	-87.4
trisC ₈ DETA	147.1	-27.9
trisC ₁₂ DETA	142.0/137.5	-54.4
trisC ₁₈ DETA	121.8	-63.2
monoC ₈ PDA	20.1/33.4	-96.0
monoC ₁₂ PDA	24.5/25.5	-79.9
monoC ₁₈ PDA	64.9/69.1/58.1	-82.4
bisC ₈ PDA	75.9	-134.0
bisC ₁₂ PDA	83.1	-109.0
bisC ₁₈ PDA	90.7	-68.0
monoC ₈ DPTA	—	-117.0
monoC ₁₂ DPTA	57.9	-88.7
monoC ₁₈ DPTA	77.0	-102.0
bisC ₈ DPTA	40.5	-117.0
bisC ₁₂ DPTA	93.1	-103.0
bisC ₁₈ DPTA	113.4/126.3	-105.0
trisC ₁₂ DPTA	134.8	-120.0
trisC ₁₈ DPTA	138.5	-67.3
bisC ₁₈ TPTA	117.9/128.1	-28.7

注: 1 Å = 1 × 10⁻¹⁰ m, 1 kcal ≈ 4.184 kJ, 下同; 表中分子的投影面积为文献[2]中数据。

通过分析表 2 中各种分散剂分子在水表面附着结合能数据,可发现以下一些基本趋势:①链长度的影响:对于各种不同分散剂分子而言,虽然极性基团不同,但随油溶端链长度的增长($C_8 \sim C_{18}$),结合能基本呈降低趋势,无论对单挂、双挂还是三挂的分散剂分子,这一趋势均存在。②单、双、三挂的影响:对各种分散剂分子,虽然其油溶端链长度不一样,极性基团不一样,但双挂分散剂分子的结合能与单、三挂分子相比,一般而言更低一些,即双挂的分散剂分子与水表面的结合更牢固一些。③极性基团的影响:对于各种分散剂分子,无论其油溶端链长度如何变化,极性基团对其结合能的影响规律均一致,即(a)对单挂分子而言,大致有 $E_{DPTA} < E_{PDA} < E_{EDA} < E_{DETA}$, (b)对双挂分子,大致有 $E_{PDA} < E_{DPTA} < E_{DETA} < E_{EDA}$, (c)对三挂分子而言 $E_{DPTA} < E_{DETA}$ 。

利用分子模拟软件 Cerius² 中的 QSAR 技术,计算各分散剂分子的结构性质,用分散剂分子的结构性质来预测其在水表面附着时的横截面积。模拟采用的训练集样本来自表 2,样本量为 30,考察的结构性质共 56 个,采用逐步回归方法,得到如下方程:

$$\text{横截面积} = 103.548 - 532.652 \times (\text{Jurs_RNCG}) - 47.8137 \times (\text{Jurs_RPCS}) - 0.21614 \times (\text{Shadow_XZ}) + 9.76515 \times (\text{Hbond acceptor}) - 1.4826 \times (F_{H_2O})$$

该方程的关联系数 $r^2 = 0.924$,表明选取的 5 个特征与横截面积之间关联性很好,交叉修正检验得到的反应方程与预测能力的指数 $XV - r^2 = 0.873$,表明方程具有极强的预测能力。方程中,影响分散剂分子在水表面(或极性固体表面)附着时的横截面积的因素主要是分散剂分子的极性基团的数量、分子的正负电荷分布以及分子在水中的溶解自由能等。这与实际情况是相符的,证明该方程物理意义明确。

2.2 分散剂分子在石墨表面的作用

计算所得的 30 个分散剂分子在石墨(001)表面附着的最低能量构象的结合能数据如表 3 所示。

通过分析表 3 中各种分散剂分子在石墨表面附着时的最低结合能数据,得到以下一些基本趋势:①油溶端链长度的影响:极性基团分别为 EDA、DETA、PDA、DPTA 时,一致存在相同极性端条件下单挂、双挂分子的结合能随油溶端链长度的增加而降低的规律;②单、双、三挂的影响:无论链长度和极性基团的变化如何,双挂分子的结合能相对较低,这与其在水表面附着时的情况类似。③极性基团的影响:结合表 1 中的数据,就单挂分子的情况,对 C_8 、 C_{12} 、 C_{18} 三

种条件下,均存在 $E_{DETA} > E_{EDA} > E_{PDA} > E_{DPTA}$;对双挂分子, C_8 、 C_{12} 、 C_{18} 三种条件下,均存在 $E_{DETA} > E_{PDA} > E_{EDA} > E_{DPTA}$,这与油溶端碳链数的增加的情况一致。必须指出的是,在上述讨论中只考虑了现有设备参数条件下得到的最低能量构象的结合能数据,而实际上,在真实环境中,分散剂分子在石墨表面附着的构象应该是多种多样的,分散性能实际上是多种影响因素结合的宏观体现。表 2 和表 3 中结合能数据反映出来的一些规律性与实际工作中形成的对分散剂性能-结构关系的一般概念基本是吻合的。分子模拟得到的分散剂分子在水表面、石墨表面的结合能数据可作为分散剂分子的分散性能好坏衡量标准的一个参考。

表 3 分散剂分子在石墨(001)表面的结合能

分散剂分子	分子在石墨 表面结合能/ kcal·mol ⁻¹	分散剂分子	分子在石墨 表面结合能/ kcal·mol ⁻¹
monoC ₈ EDA	-30.6	monoC ₈ PDA	-33.9
monoC ₁₂ EDA	-32.0	monoC ₁₂ PDA	-39.5
monoC ₁₈ EDA	-37.2	monoC ₁₈ PDA	-52.0
bisC ₈ EDA	-60.9	bisC ₈ PDA	-49.3
bisC ₁₂ EDA	-77.5	bisC ₁₂ PDA	-54.6
bisC ₁₈ EDA	-86.2	bisC ₁₈ PDA	-61.6
monoC ₈ DETA	-9.6	monoC ₈ DPTA	-47.0
monoC ₁₂ DETA	-21.9	monoC ₁₂ DPTA	-48.9
monoC ₁₈ DETA	-27.7	monoC ₁₈ DPTA	-60.4
bisC ₈ DETA	-27.8	bisC ₈ DPTA	-70.2
bisC ₁₂ DETA	-45.8	bisC ₁₂ DPTA	-69.7
bisC ₁₈ DETA	-60.0	bisC ₁₈ DPTA	-93.8
trisC ₈ DETA	-12.3	trisC ₁₂ DPTA	-51.5
trisC ₁₂ DETA	-25.5	trisC ₁₈ DPTA	-50.1
trisC ₁₈ DETA	-74.4	trisC ₁₈ TPTA	-79.4

2.3 实验合成分散剂分子在石墨表面作用的分子模拟

实验所得 9 个分散剂的低温逆流黏度法评定结果及其在石墨表面的 Monte Carlo Docking 模拟的结合能结果如表 4 所示。合成分散剂的分子并不是完全严格地贴伏在石墨表面,自身会发生缠绕和扭曲^[6]。原因在于合成的分散剂分子碳链很长,计算其低能量优化构象时,结构必然会发生缠绕和扭曲,这与真实空间体系中的情形应该还是比较接近的。从

表4的结合能数据可以看出极性端相同时,结合能随碳链长度的增加而降低的规律较前文更为明显;相同碳链长度时,双挂分子比单挂分子的结合能更低,例外的是表4中三挂分子的结合能毫无例外地均低于双、单挂分子。原因在于,前文中所考察的30种分散剂分子实际上是“模型化合物”,与真实的分散剂分子有较大的差别,最主要的区别就在碳链长度上。真实的分散剂分子的碳链长度很大,作为非极性端,它们与石墨表面的相互作用较强,这种相互作用对结合能的贡献远远超过极性基团的贡献。

表4 实验合成的分散剂分子在石墨表面作用的结合能

样品 序号	PIB 相对分 子质量 × 碳链数	分散性/ %	分子在石墨 表面的结合能/ kcal·mol ⁻¹	分子在石墨表面的 结合能(每个碳链)/ kcal·mol ⁻¹
1	1000 × 1	15.6	- 520.3	- 6.937
2	1000 × 2	18.3	- 1037.0	- 6.913
3	1000 × 3	125.4	- 1524.7	- 6.776
4	1300 × 1	16.6	- 688.7	- 7.249
5	1300 × 2	27.74	- 1429.7	- 7.525
6	1300 × 3	95.1	- 1897.9	- 6.659
7	2300 × 1	12.9	- 1156.9	- 6.928
8	2300 × 2	102.9	- 2294.5	- 6.870
9	2300 × 3	148.4	- 3267.3	- 6.522

计算分散剂分子上的单个甲基(或亚甲基)基团对结合能的贡献,是为了更充分准确地反映出分散剂分子的非极性端大小对结合能的影响,该值有助于理解分散剂分子与石墨表面结合时真实的紧密程度。单个甲基(或亚甲基)对结合能的贡献越大,则表明该分散剂分子在石墨表面上的吸附越牢固。表4中列出了分子在石墨表面的结合能除以链碳数后得到的值。该值反映了单个甲基(或亚甲基)基团对结合能的贡献。从表4中列出的单个甲基(亚甲基)贡献数值,可以十分清晰地发现,分散剂分子的分散性能好坏,明显与单个甲基(亚甲基)对结合能贡献数值有关。单个甲基(亚甲基)基团对结合能的贡献值低于-6.9kcal/mol时分散效果较好,而在该贡献值高于-6.9kcal/mol时,分散效果较差。从文献报道看^[7], Monte Carlo Docking 方法在实际的应用中很少被用于计算本文所考察的如此大的客体分子(相

对分子质量为1200~7400)。因此在应用该项技术搜索低能量构象时,为在有限的时间内能得到尽可能合理的结果,本文作了适当的简化,采样数较少。表4中的单个甲基(亚甲基)对结合能贡献数值所反映出来的规律,可以应用于实际的分散剂分子设计工作之中,辅助分散剂产品的设计和开发。在实际的分散剂分子体系中,应采用单个甲基(亚甲基)对结合能的贡献值来衡量分散剂分子与石墨表面结合的紧密程度。上述工作表明本文选用石墨模型来代替碳黑是一种合理的简化。

3 结语

首次采用分子模拟技术研究了丁二酰亚胺类无灰分散剂在水表面和石墨表面的作用,得到了分散剂分子在水和石墨表面的低能量吸附构象,从微观的角度对分散剂的作用机理进行了模拟研究。考察了30种丁二酰亚胺类无灰分散剂分子(模型化合物)与水和石墨表面的相互作用,对链长度、不同支链数、极性官能团和非极性端基等因素对分散剂分子在水和石墨表面吸附强弱的影响,进行了探讨。应用QSAR技术,计算了30个分散剂分子的多项结构性质,与文献给出的分散剂分子在水表面作用的吸附面积拟合,得出了相关性较好的QSAR方程。合成了具有不同分子质量和支链数的9个样品分散剂,采用低温逆流黏度法测定了样品分散剂的分散性能。样品分散剂在石墨表面的 Monte Carlo Docking 模拟表明,分散剂分子中单个甲基(亚甲基)对结合能的贡献值的高低,可以反映分散剂分子的分散性能的好坏,可以作为衡量其分散性能的一个重要的参考指标。

参考文献

- [1] Black S N, Bromiey L A, Cottier D, *et al.* [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, 87: 3409.
- [2] Xu Q, Maltesh G, Somasundaran P. [J]. *J Dispersion Sci Technol*, 1992, 13: 195.
- [3] Gabrieli G, Caminati G, Carniani E, *et al.* [J]. *J Dispersion Sci Technol*, 1994, 15: 207.
- [4] Tomlinson A, Danks T N, Heyes D M, *et al.* [J]. *J Langmuir*, 1997, 13: 5881.
- [5] 朱广. [D]. 北京: 石油化工科学研究院, 1998.
- [6] 代振宇. [D]. 北京: 石油化工科学研究院, 1999.
- [7] Tomlinson A, Danks T N, Heyes D M, *et al.* [J]. *J Langmuir*, 1997, 13: 5881. ■