介观动力学模拟和结合等温线研究十二烷基氧丙基- β -羟基三甲基溴化铵与黄原胶相互作用

李一鸣 徐桂英* 陈爱民 董姝丽 苑世领

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100. * 联系人, E-mail: xuguiming@sdu.edu.cn)

摘要 将介观动力学模拟方法应用在表面活性剂/黄原胶(XC)体系中, 对阳离子表面活性剂十二烷基氧丙基- β -羟基三甲基溴化铵($C_{12}NBr$)与XC相互作用的微观动力学及形成的聚集体构型进行了理论模拟研究, 并与具有相同亲水基团不同疏水结构的壬基苯氧丙基- β -羟基三甲基溴化铵(C_9phNBr)与XC之间的相互作用进行了比较. 结果表明, 两种表面活性剂和XC形成的聚集体构型均为具有螺旋特征的长棒状结构; C_9phNBr 在XC上的缔合比 $C_{12}NBr$ 更难, 需要更长的扩散时间. 此外, 还对两种表面活性剂在XC上缔合的动力学演变过程进行了详细的探讨, 并通过结合等温线的实验结果对模拟结果进行了验证.

关键词 表面活性剂 黄原胶 缔合 介观动力学模拟 结合等温线

表面活性剂与大分子的复配体系常常表现出单一表面活性剂或大分子所不具有的奇特性质, 因此在日用化工、油田开发、纺织染整和医药行业经常将表面活性剂与大分子复配在一起使用. 长期以来, 科技工作者对表面活性剂与大分子之间相互作用的研究兴趣经久不衰^[1~3], 研究领域不断拓宽, 研究内容不断深化^[4~7]. 天然多糖类高分子具有来源广泛、无毒、可再生性以及使用安全性好等诸多优点. 随着人们环境保护理念的增强以及石油资源的日益短缺, 表面活性剂与天然大分子相互作用的研究愈来愈受到重视^[8~11], 多种实验手段已被用来研究混合体系的性质^[12~14]. 我们曾通过表面张力和流变特性等技术手段研究了表面活性剂与天然多糖类高分子如羧甲基纤维素钠盐^[14]、黄原胶(XC)之间的相互作用^[15,16].

黄原胶(XC)是一种重要的生物大分子, 是由黄孢菌(*xanthomonas campestris*)生成的一种水溶性细菌多糖. XC可以溶于冷水和热水中, 具有良好的增黏、耐酸、耐碱、耐盐及耐热稳定性、悬浮性和触变性等优点, 常被用作增稠剂、乳化剂、悬浮剂和稳定剂, 广泛应用于日用化工、食品、医药、油田开发、纺织、陶瓷及印染等领域^[17]. 在这些应用中, XC常常与表面活性剂同时存在.

在实验条件不易满足的情况下, 为了从分子水平上理解表面活性剂与大分子之间的相互作用, 近20年来, 人们尝试利用计算机模拟技术研究表面活

性剂与大分子的相互作用^[18~22]. Wallin等人^[23,24]用Monte Carlo方法研究了聚合物和球形胶束的作用方式, 从表面活性剂的临界胶束浓度和聚合物存在下的临界聚集浓度的对应比例关系、刚性胶束与柔性聚合物的结合图形等方面讨论了聚合物的回转半径随各种因素的变化规律. Groot等人^[25,26]利用耗散颗粒动力学(dissipative particle dynamics, DPD)模拟方法研究了表面活性剂与大分子的相互作用, 从微观上观察到了二者形成聚集体的珍珠项链模型结构. 我们利用DPD方法研究了中性聚合物与离子型表面活性剂混合体系介于微观和宏观上的一些性质, 直观地用三维图形描绘了表面活性剂在聚合物溶液中的聚集形态, 并通过聚合物末端距的变化表征了聚集过程^[27]. 此外, 还对用介观动力学(MesoDyn)方法研究表面活性剂与大分子复合体系的性质进行了尝试^[28].

介观动力学方法是基于平均场密度泛函理论的计算方法. 平均场密度泛函理论的基本假设是: 系统的分布函数、密度和外加势场之间存在一一对应的关系. 该方法可用来模拟具有较大空间尺度的体系, 能够达到90 nm, 时间跨度也可以从毫秒到秒级^[29]. 这种方法被用来研究二、三嵌段聚合物的相分离过程, 已取得成功.

研究大分子与表面活性剂之间相互作用的最有效的方法是直接测定表面活性剂在大分子链上的结合量^[13]. 其中, 平衡渗析法是应用最早的方法之一,

但由于表面活性剂离子的扩散速度较慢, 渗析达到平衡需要较长的时间(一般为一个星期甚至更长), 目前人们经常采用的是表面活性剂选择性膜电极方法^[30].

本文报道采用介观动力学模拟和表面活性剂选择性膜电极方法, 研究水溶液中阳离子表面活性剂十二烷基氧丙基-β-羟基三甲基溴化铵(C₁₂NBr)与XC的相互作用, 并与壬基苯氧丙基-β-羟基三甲基溴化铵(C₉phNBr)/XC复配体系进行了比较.

1 模型与方法

1.1 MesoDyn 方法的基本理论

MesoDyn方法的基本思想是: 非均相体系的自由能 F 是区域密度函数 ρ 的函数, 而所有热力学函数可以从自由能得出, 从而研究体系的各种性质. MesoDyn中采用的基本模拟单元为不同类型的珠子, 每个珠子代表体系中的原子簇, 如聚合物分子的一个结构单元. 珠子之间的相互作用采用谐振子势能函数表示, 不同分子之间的相互作用采用平均场势能函数表示^[31]. 体系的动力学过程通过Langevin方程进行描述. 在粗粒模拟的尺度上, $\rho^0(r)$ 代表珠子瞬时的密度, 珠子位置分布用 $\Psi(R_1, \dots, R_{\gamma s})$ 表示, 这里 $R_{\gamma s}$ 代表珠子 s 与聚合物链 γ 的相对位置. 因此, 具有不同位置的所有珠子的密度分布可以用公式(1)中的密度算符表示:

$$\rho_1[\Psi](r) = \sum_{\gamma=1}^n \sum_{s=1}^N \delta_{\text{IS}}^K \text{Tr} \Psi \delta(r - R_{\gamma s}), \quad (1)$$

其中 δ_{IS}^K 是Kronecker函数, 并假设在具有慢弛豫过程的液体里, 珠子之间的相互作用与体系的动量无关. 定义 $\rho_1^0(r) = \rho_1[\Psi](r)$, 体系的自由能可用公式(2)表示:

$$F[\Psi] = \text{Tr}(\Psi H^{\text{id}} + \beta^{-1} \Psi \ln \Psi) + F^{\text{nid}}[\rho^0], \quad (2)$$

式中第1项表示高斯链间相互作用的哈密顿算符的平均值, 第2项表示体系的吉布斯熵, 第3项代表非理想体系的平均场势能分布. Ψ 与体系运动的历史信息无关, 只受限于体系的密度分布及最小自由能. 对密度分布的限制可以通过对体系施加一个外部势场 U_1 来实现. 体系的自由能达到最小值便会导致珠子达到最理想的密度分布, 因此, 体系的密度、分布函数和外部势场之间的关系可以用如下公式表示:

$$\beta F[\rho] = n \ln \Phi + \beta^{-1} \ln n! - \sum_I \int U_I(r) \rho_I(r) dr + \beta F^{\text{nid}}[\rho]. \quad (3)$$

在上述公式中引入非理想的自由能函数公式, 则得到公式(4)

$$F^{\text{nid}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \varepsilon_{AA}(|r-r'|) \rho_A(r) \rho_A(r') + \varepsilon_{AB}(|r-r'|) \rho_A(r) \rho_B(r') + \varepsilon_{BA}(|r-r'|) \rho_B(r) \rho_A(r') + \varepsilon_{BB}(|r-r'|) \rho_B(r) \rho_B(r') dr dr', \quad (4)$$

这里 $\varepsilon_{IJ}(|r-r'|)$ 表示两个珠子分别在位置 r 和 r' 时的平均场相互作用能, 平均场化学势可以通过系统的自由能进行求算: $\mu_1(r) = \delta F / \delta \rho_1(r)$, 平衡时 $\mu_1(r)$ 为常数. 一般来说, 方程(4)存在多个解, 这些不同解中只有一个代表体系达到了最低自由能状态, 其余的均表示体系处在亚稳态. 根据上面的各方程, 可以建立时间相关的Langevin方程来研究体系的扩散动力学, 如下面公式所示:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = M v_B \nabla \rho_A \rho_B \nabla [\mu_A - \mu_B] + \eta, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = M v_B \nabla \rho_A \rho_B \nabla [\mu_B - \mu_A] + \eta, \quad (6)$$

$$\langle \eta(r, t) \rangle = 0, \quad (7)$$

$$\langle \eta(r, t) \eta(r', t') \rangle = -\frac{2M v_B}{\beta} \delta(t-t') \nabla_r \times \delta(r-r') \rho_A \rho_B \nabla_{r'}, \quad (8)$$

式中 η 表示噪音, M 是珠子的迁移常数. 这样就可以构建出不可压缩体系的Langevin方程, 如公式(9)所示:

$$(\rho_A(r, t) + \rho_B(r, t)) = \frac{1}{v_B}, \quad (9)$$

此处, v_B 为珠子的平均体积.

1.2 模拟过程及参数

在MesoDyn模拟中, 必须将真实的聚合物或表面活性剂链用高斯链长来表示. 高斯链的结构取决于模拟体系粗粒化的程度. 在本文的研究中, 我们用两个珠子来代替表面活性剂分子: 一个珠子代表亲水的极性头部分, 另一个代表疏水部分; 用一个珠子来代替一个水分子. 根据文献的计算方法^[32], 确定采用100个珠子来表示一个XC链. 所有的模拟都是在Cerius²软件中的MesoDyn模块中计算的. 模拟中所用的盒子尺寸是32 nm×32 nm×32 nm, 所有珠子的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 体系的噪音参数设为100, 温度为298 K, 可压缩参数设为10. 考虑到体系的平衡时间, 我们把模拟步长设为50 ns, 模拟总步数

为 1000 步. MesoDyn 模拟中, 另一个非常重要的参数即为不同珠子之间的相互作用参数. 对 XC 和水分子之间的相互作用参数利用 Flory-Huggins 理论和纯的聚合物水溶液的蒸气压计算得出^[33], 其他珠子之间的相互作用参数采用基团贡献方法获得^[34], 所有的珠子之间的相互作用参数列于表 1 中.

表 1 MesoDyn 模拟中各珠子之间的相互作用参数

	p	h	t1	t2	w
p	—	0.5	4.0	3.5	0.3
h	0.5	—	3.0	2.0	0.4
t1	4.0	3.0	—	—	5.0
t2	3.5	2.0	—	—	4.5
w	0.3	0.4	5.0	4.5	—

a) p, h, t1, t2, w 分别表示 XC, C₉phNBr 和 C₁₂NBr 的极性头、疏水链及水

1.3 结合等温线测定

C₁₂NBr 和 C₉phNBr 均为本实验室合成试样^[15], 用丙酮和乙醇混合溶剂重结晶 3 次. XC 为淄博中轩生化试剂有限公司产品. 它们的分子结构如图 1 所示. 所有的溶液均用三次蒸馏水配制.

电势滴定装置由 ZDJ-4A 自动电势滴定仪(上海雷磁仪器厂)和一个浓度槽组装而成. 表面活性剂敏感膜由聚乙烯(PVC, 质量分数 40%)和分子可塑剂(Elvaloy 742 Du Pont, 质量分数 60%)制成^[28].

选择 1 mL 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阳离子表面活性剂水溶液作为参比溶液. 电磁搅拌条件下不断将浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阳离子表面活性剂溶液滴入 100 mL 样品溶液(水或 XC 溶液)中, 当混合体系达到电势平衡时, 测定其电势值 E , 绘制 E 随表面活性剂浓度变化之曲线. 由于表面活性剂阳离子与

带相反电荷的聚电解质之间强烈的相互作用导致絮状物形成, 会使膜电极对自由表面活性离子的敏感性降低, 故所有的电势滴定实验均控制在形成絮状物之前的表面活性剂的浓度范围内. 通过比较电势曲线(含有 XC)偏离校正曲线(不含有 XC)的程度, 可得到表面活性剂的结合量与游离表面活性剂浓度之间的关系, 即结合等温线.

2 结果与讨论

2.1 聚集体构型

为考察表面活性剂的浓度对聚集体构型的影响, 我们模拟了一组 XC 浓度相同而表面活性剂浓度不同的体系, 在模拟中所用到的浓度均为体积分数. 这些体系中 XC 所占的体积分数都是 20%, 而两种表面活性剂的体积分数分别从 5% 增加到 30%. 图 2 给出了不同浓度的 C₁₂NBr/XC 体系在模拟了 1000 步后 XC 分子的等密度图. 等密度图是由一系列密度相同的点所构成的面, 在 MesoDyn 模拟中, 可以通过等密度图的变化来反映聚集体结构的变化.

从图 2 中可以看出, 当 C₁₂NBr 的体积分数低于 20% 时, XC 的等密度图分布得比较均匀, 可以认为此时没有形成 C₁₂NBr 和 XC 的聚集体. 但当 C₁₂NBr 的体积分数继续升高后, 混合体系形成了明显的聚集体(图 2(c)和(d)所示). 这一模拟结果和实验结果非常吻合, 即表面活性剂和大分子相互作用时, 只有当表面活性剂的浓度超过一定值(临界聚集浓度)后, 才开始在大分子上聚集形成聚集体. 对 C₉phNBr 在 XC 分子上缔合过程的模拟, 我们得到了类似的实验结果, 即只有当 C₉phNBr 的体积分数高于 20% 后, 才能观察到明显的聚集体形成.

图 1 表面活性剂和黄原胶的分子结构式

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2007-52-17-1991>

图2 XC在不同的 $C_{12}NBr$ 浓度下的等密度图
 $C_{12}NBr$ 体积分数分别为(a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%

我们所模拟的格子为周期性格子, 为了更直观和准确地观察聚集体的构型, 将达到平衡后的 $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 与XC形成的聚集体构型模拟格子在三维方向上扩展, 如图3所示。从图3中可以明显看出, 两种表面活性剂和XC形成的聚集体构型都为具有螺旋特征的长棒状结构, 不同之处在于, $C_{9}phNBr$ 和XC形成的长棒状结构螺旋特征更加明显。XC是一种荷负电的聚电解质, 在水溶液中以刚性棒状形态存在, 有两种构型: 单分子态和双螺旋缔合态。根据文献报道[35], XC初级结构是侧链和主链间通过氢键维系形成螺旋和多重螺旋; 其二级结构是侧链绕主链骨架反向缠绕, 通过氢键维系形成棒状双螺旋结构; 三级结构是棒状双螺旋结构间靠微弱的非极性共价键结合形成螺旋复合体。通过介观动力学模拟, 得到了XC的棒状和双螺旋结构, 这说明表面活性剂的缔合并未影响和破坏XC本身的高级结构。

图3 20%XC/20% $C_{12}NBr$ (a)和20%XC/20% $C_{9}phNBr$ (b)的聚集体构型

2.2 聚集体形成的动力学过程

$C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 与XC混合体系模拟过程中的有序参数 P 随模拟时间的变化曲线分别示于图4中。有序参数是指体系中某一组分偏离同种介质的平均偏差, 主要反映体系相分离的过程和效果。不同珠子的有序参数之间的分离表明相互作用的开始, 在我们的研究体系中也意味着大分子和表面活性剂之间聚集的开始。对图4进行分析可知, XC珠子的有序参数随模拟时间的变化可以分为3个阶段, 这意味着聚集体的形成也分为3个阶段。第1阶段: 有序参数随时间变化保持不变, 意味着表面活性剂在XC上的聚集尚未开始, 这一阶段主要为表面活性剂分子的扩散阶段; 第2阶段: 有序参数迅速增加, 表明此时开始形成聚集体, 而且形成速度非常快。这一结果和结合等温线实验中所观察到的XC和表面活性剂形成聚集体的协同缔合效应是一致的, 即一旦有少量的表面活性剂分子聚集在大分子的周围, 其余的表面活性剂分子便通过疏水相互作用也迅速开始在大分子周围聚集。最后一个阶段为平衡阶段, 有序参数随时间的变化不断波动, 这表明形成的聚集体处于动态平衡之下。

图4 不同体系各珠子有序参数随模拟时间的变化曲线
(a) 20%XC/20% $C_{12}NBr$; (b) 20%XC/20% $C_{9}phNBr$

比较 $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 与 XC 形成聚集体的动力学过程, 可以明显发现: $C_{9}phNBr$ 开始在 XC 上缔合所需要的时间明显多于 $C_{12}NBr$. 这表明, 相对于 $C_{12}NBr$ 来说, $C_{9}phNBr$ 分子更难在 XC 上缔合. 究其原因, 可能是由于 $C_{9}phNBr$ 分子比 $C_{12}NBr$ 疏水性强, 且其疏水链中存在具有较大体积的刚性苯环, 导致其更不容易接近水溶性的 XC 分子.

2.3 结合等温线

在研究表面活性剂/大分子相互作用的过程中, 最简单有效的方法是直接测得表面活性剂在大分子链上的结合量. 结合等温线的测定不仅能给出表面活性剂在大分子上结合量的多少, 而且能给出表面活性剂与大分子之间相互作用的动力学过程的信息. 为了证实前面的模拟结果, 我们分别测定了 $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 在 XC 上的结合等温线, 结果示于图 5 中. 由图 5 可知, $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 在 XC 分子链上的结合都具有典型的协同特征, 其结合等温线呈现典型的“S”状; 在较低的表面活性剂浓度并且在很窄的浓度范围内, 结合量突然增大并迅速达到饱和. 此结果和有序参数随时间变化的曲线形状类似, 都表明了协同缔合效应的存在. $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 在 XC 上结合时的临界聚集浓度几乎相同, 都约为 2.0×10^{-4} mol/L. 这证实了我们第一部分的模拟结果, 即两种表面活性剂的浓度均需在体积分数达到 20% 以上时才能形成聚集体. 结合等温线的结果还表明, 当表面活性剂的浓度高于 5.0×10^{-4} mol·L⁻¹ 时, 在相同浓度下, $C_{9}phNBr$ 在 XC 上的结合量显著低于 $C_{12}NBr$, 即 $C_{9}phNBr$ 在 XC 上的缔合要难于 $C_{12}NBr$. 这说明表面活性剂的疏水链结构对其在大分子上的缔合有重要

的影响. 这也进一步从宏观实验方面证实了我们在第二部分中的模拟结果.

3 结论

通过介观动力学模拟, 得到了具有相同亲水基团不同疏水链结构的两种表面活性剂 $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 在 XC 上缔合的微观动力学过程, 以及所形成的聚集体结构. 结果表明, $C_{12}NBr$ 和 $C_{9}phNBr$ 在 XC 上缔合的过程中具有相同的临界聚集浓度, 表面活性剂的加入并未破坏 XC 的高级结构, 形成的聚集体依然保持了螺旋特征的长棒状结构. 两种表面活性剂在 XC 上缔合的微观动力学过程可以分为 3 个阶段: 扩散、缔合和平衡. $C_{9}phNBr$ 分子疏水链中刚性苯环的存在以及比 $C_{12}NBr$ 略强的疏水性导致其更不容易接近水溶性的 XC 分子, 因此其在 XC 上的缔合比 $C_{12}NBr$ 难. 结合等温线的实验结果从宏观角度进一步证实了模拟结果, 这也表明介观动力学模拟方法是研究聚合物和表面活性剂相互作用的一种重要方法, 可以得到令人信服的结果.

参 考 文 献

- Goddard E D, Ananthapadmanaban K P. Interactions of Surfactants with Polymer and Proteins. Boca Ration: CRC Press, 1993. 171—203
- Holmberg K, Jonsson B, Lindman B, et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. 1—120
- Kwak J C T. Polymer-Surfactant Systems. New York: Marcel Dekker, 1998. 239—256
- Antalek B, Kowakzyk J, Chari K. Interaction of vinyl pyrrolidone and vinyl acetate copolymer with surfactants. Langmuir, 2004, 20: 11818—11820[DOI]
- Mata J, Joshi T, Varade D, et al. Aggregation behavior of a PEO-PPO-PEO block copolymer + ionic surfactants mixed systems in water and aqueous salt solutions. Colloids Surf A, 2004, 247(1-3): 1—7[DOI]
- Miyazawa K, Winnik F M. Solution properties of hydrophobically-modified phosphorylcholine-based polymers in water and in the presence of surfactants. J Phys Chem B, 2003, 107: 10677—10682[DOI]
- Ghosh S, Banerjee A A. Multitechnique approach in protein/surfactant interaction study: Physicochemical aspects of sodium dodecyl sulfate in the presence of trypsin in aqueous medium. Bio-macromolecules, 2002, 3(1): 9—16[DOI]
- Sovilj V J, Petrovic L B. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose-sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. Carbohydr Polym, 2006, 64(1): 41—49[DOI]
- Zhao G Q, Chen S B. Clouding and phase behavior of nonionic surfactants in hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose

图 5 $C_{9}phNBr$ (a)和 $C_{12}NBr$ (b)在 200 mg/L XC 溶液中的结合等温线

- solutions. *J Phys Chem B*, 2006, 22: 9129—9134
- 10 Thongngam M, McClements D J. Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 987—991[DOI]
- 11 徐桂英, 栾玉霞, 刘静, 等. 稳态荧光法研究表面活性剂/大分子相互作用. *物理化学学报*, 2005, 21(5): 577—582
- 12 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. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 986—992
- 13 栾玉霞, 徐桂英, 陈爱民. 选择性膜电极研究表面活性剂与大分子的相互作用. *物理化学学报*, 2003, 19(2): 185—192
- 14 Li Y M, Xu G Y, Luan Y X, et al. Studies on the interaction between tetradecyl dimethyl betaine and sodium carboxymethyl cellulose by DPD simulations. *Colloids Surf A*, 2005, 257-258: 385—390[DOI]
- 15 徐桂英, 陈爱民, 刘尚营, 等. $C_{12}NBr$ 对黄原胶/Cr()凝胶体系黏弹性的影响. *物理化学学报*, 2002, 18(11): 1043—1047
- 16 Xu G Y, Zhang L, Yang Y L, et al. Fluorescence property on solutions of zwitterionic surfactant tetradecylbetaine in the presence of macromolecules. *Spectrochim Acta Part A*, 2000, 56: 2431—2437[DOI]
- 17 郭瑞, 丁恩勇. 黄原胶的结构、性能及应用. *日用化学工业*, 2006, 36(1): 42—45
- 18 Hatton T A, Rutledge G C. General reptation and scaling of 2d athermal polymers on close-packed lattices. *J Chem Phys*, 1997, 107(4): 1269—1278[DOI]
- 19 Uneyama T, Doi M. Calculation of the micellar structure of polymer surfactant on the basis of the density functional theory. *Macromolecules*, 2005, 38: 5817—5825[DOI]
- 20 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. *中国科学 B 辑: 化学*, 2005, 35(3): 252—257
- 21 Balazs A C, Hu J Y. Effects of surfactant concentration on polymer-surfactant interactions in dilute solutions: A computer model. *Langmuir*, 1989, 5(5): 1230—1234[DOI]
- 22 Balazs A C, Hu J Y. A computer model for the effect of surfactants on the aggregation of associating polymers. *Langmuir*, 1989, 5(5): 1253—1255[DOI]
- 23 Wallin T, Linse P. Monte Carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 2. Effects of linear charge density. *J Phys Chem*, 1996, 100(45): 17873—17880[DOI]
- 24 Wallin T, Linse P. Monte Carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 1. Effects of chain flexibility. *Langmuir*, 1996, 12(2): 305—314[DOI]
- 25 Groot R D. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7493—7502[DOI]
- 26 Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423—4435[DOI]
- 27 Yuan S L, Xu G Y, Luan Y X, et al. The interaction between polymer and AOT or NaDEHP in aqueous solution: Mesoscopic simulation studies and surface tension measurement. *Colloids Surf A*, 2005, 256: 43—50[DOI]
- 28 Li Y M, Xu G Y, Chen A M, et al. Aggregation between xanthan and nonylphenyloxypopyl β -hydroxytrimethylammonium bromide in aqueous solution: MesoDyn simulation and binding isotherm measurement. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 22290—22295[DOI]
- 29 Li Y Y, Hou T J, Guo S L, et al. The MesoDyn simulation of fluoronic water mixtures using the equivalent chain method. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2749—2753[DOI]
- 30 Liu J, Takisawa N, Shirahama K. Binding of binary surfactants to sodium poly(l-glutamate) as studied by potentiometric titration and circular dichroism. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6696—6701[DOI]
- 31 Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford Science Publications, 1986
- 32 Lam Y M, Goldbeck-Wood G. Mesoscale simulation of block copolymers in aqueous solution: Parameterisation, micelle growth kinetics and the effect of temperature and concentration morphology. *Polymer*, 2003, 44(12): 3593—3605[DOI]
- 33 Maurits N M, Vlimmeren B A C V, Zvelindovsky A V, et al. Simulation of 3D mesoscale structure formation in concentrated aqueous solution of the triblock polymer surfactants (Ethylene Oxide)₁₃-(Propylene Oxide)₃₀(Ethylene Oxide)₁₃ and (Propylene Oxide)₁₉-(Ethylene Oxide)₃₃(Propylene Oxide)₁₉. *Macromolecules*, 1999, 32(3): 646—656[DOI]
- 34 Krevelen D W. *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 1990
- 35 Garcia O, Santos V E, Casas J A. Xanthan gum: Production, recovery, and properties. *Biotech Adv*, 2000, 18: 549—579[DOI]