

中图分类号: O648

单位代码: 10425

学 号: S14090886



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

基于 pH 响应表面活性剂的乳状液设计与调控

Designing and Tuning the Emulsions by the pH-responsive
Surfactants

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 刘志斌

指导教师: 张 军 教授

二〇一七年五月

Designing and Tuning the Emulsions by the pH-responsive Surfactants

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Liu Zhibin

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘要

乳状液是一种多相不相容的亚稳态体系，在食品加工、材料制备、药物运输等领域有着广泛的应用。人们把乳状液的形成过程称之为“乳化”，将乳状液发生相分离的过程称之为“破乳”。目前常见的破乳方法可以分为化学方法和物理方法，但两者都有着各自的不足。环境响应型表面活性剂当受到外界环境刺激时，能够改变自身的结构与性质，这一特性受到人们的广泛关注。基于此，本论文主要采用粗粒度分子动力学模拟的方法，以十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）为主剂，通过添加邻苯二甲酸氢钾（PPA），构建具有 pH 响应功能的表面活性剂体系，通过探索 pH 响应机制，设计出具有 pH 响应功能的乳状液体系。

CTAB 是一种常见的表面活性剂，当使用 CTAB 作为乳化剂稳定油相时，其自身没有响应功能。

PPA 与 CTAB 的混合体系能够实现 pH 响应的功能，但其机理尚不明确。通过模拟不同的 pH 值和 PPA/CTAB 比例，我们观察到球状、棒状和线状胶束。棒状胶束的长度会随着 PPA/CTAB 比例的增大而浮动。CTAB 和 PPA 的比例为 4:6 时，通过调节 pH，能够实现棒状胶束和线状胶束之间的转变。通过分析 CTAB 胶束周围净电荷数目的变化，以及 CTAB 和 PPA 分子在胶束周围的分布情况，我们认为静电屏蔽作用和 PPA 的空间位阻作用是实现 pH 响应的关键因素。

将具有 pH 响应功能的 CTAB 和 PPA 的复配体系应用到乳状液中可以实现 pH 调控的乳化破乳。我们模拟了正辛烷与 CTAB/PPA 复配体系所形成的乳状液，发现在不同的 pH（高、中、低）条件下，乳状液的稳定性存在着明显的差异。基于这些差异，选择低 pH 时获得乳状液，中、高 pH 时实现破乳的方案。pH 诱导破乳的过程被分成三个阶段：膜破裂、膜融合和稳定。通过分析乳状液的结构和周围分子的数目，将 pH 诱导的乳化和破乳归因于乳状液间的静电排斥作用和自身界面膜引发的空间位阻效应。依据模拟的结果，我们设计实验，得到了可逆的 pH 响应乳状液体系。

本论文从分子层次揭示了由 PPA 和 CTAB 组成的混合体系的 pH 响应机理，并将其成功应用到乳状液的破乳中，设计了具有 pH 响应功能的乳状液，通过模拟和实验研究了乳状液的 pH 响应破乳过程。我们将粗粒度模拟的方法成功应用到 pH 响应行为的研究为后续响应体系的研究提供新的途径。

关键词：pH 响应，表面活性剂，乳状液，分子动力学模拟

Designing and Tuning the Emulsions by the pH-responsive Surfactants

Liu Zhibin (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Emulsions are well-known as metastable dispersion systems, which have been widely used in many fields (eg., food, material preparation, and drug delivery). The forming process of emulsions is called as emulsification, and the phase separation process of emulsions is known as demulsification. Up to now, demulsification has been realized by adding chemical or by physical methods, which both have their defections. Stimuli-responsive surfactants, which has attracted great attention, can adjust their structures and properties in response to small external signals. Based on these, in our work, the pH-induced mechanisms of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and potassium phthalic acid (PPA) mixtures were studied by coarse-grained (CG) molecular dynamics (MD) simulation, and finally we designed the pH-responsive oil-in-water emulsions and their pH-induced demulsification and re-emulsification behaviors was investigated.

CTAB is a common surfactant. When the CTAB was used by emulsifier, itself has no responsive properties.

The CTAB/PPA mixtures have pH-responsibility, but the pH-responsive mechanism is still in its infancy. In our simulation, under different pH value and PPA/CTAB ratio, the spherical, rod-like, and threadlike micelles are observed. Besides, the length of rod-like micelles fluctuated with the increasing of PPA/CTAB ratio, and that the self-assembling morphology transitions between rod-like and threadlike micelles were realized by varying the pH when the PPA/CTAB ratio is fixed at 4:6. Through analyzing the net charge number around the CTAB micelles, the arrangement and distribution of CTAB and PPA molecules in micelles, we found that the electrostatic shielding and space location-obstruct of PPA were key factors on the pH-induced self-assembly.

The pH-responsive CTAB/PPA mixtures were applied to the emulsions as surfactants. We simulated the stability of emulsions of n-octane and aqueous CTAB/PPA mixtures under different pH, and found that the stability of emulsions had obvious differences (the low,

middle, and high pH, successively). Based on these variation, the pH-responsive behavior was designed and the emulsion stable at low pH was selected and it became demulsification at middle and high pH. Furthermore, the whole demulsification processes could be clearly divided into three stages: film rupture, film fusion and stabilization, and the reasons on pH-induced demulsification were the electrostatic repulsion among emulsions and space location-obstruct from the formed film itself by analyzing the structure of the emulsions and the molecule number around the emulsions. Through our experiments, the differences on stability of emulsions had been proofed and the reversible emulsification and demulsification processes by changing pH values had been observed, which agreed well with our simulations.

In this work, we revealed molecular-level information and mechanisms of the pH-responsiveness of CTAB/PPA mixtures, which is used to design pH-responsive emulsions. Their pH-induced demulsification and re-emulsification was investigated by simulation and experiment. The methodological exploration of CG MD approach on the pH-responsive behavior is expected to provide clues for further studies.

Key words: pH-responsive, Surfactant, Emulsion, Molecular Dynamics Simulation

目 录

第一章 引言	1
1.1 表面活性剂的乳化破乳	1
1.1.1 表面活性剂的概念	2
1.1.2 乳状液与乳化破乳	2
1.1.3 乳化破乳的应用	3
1.2 响应型表面活性剂及其调控功能	3
1.2.1 pH 响应型	4
1.2.2 光响应型	4
1.2.3 温度响应型	5
1.2.4 CO ₂ 响应型	5
1.2.5 氧化还原响应型	5
1.2.6 多重响应型	6
1.3 基于 CTAB 的 pH 响应的表面活性剂体系	6
1.3.1 CTAB 的响应化	7
1.3.2 CTAB 的 pH 响应体系	8
1.3.3 研究现状分析	8
1.4 分子模拟在 pH 响应研究中的应用	9
1.5 本文的研究内容和意义	10
第二章 研究方法 with 方案	12
2.1 粗粒度分子动力学模拟	12
2.2 研究方案	14
2.2.1 研究对象及粗粒化模型	14
2.2.2 pH 响应的粗粒化力场	15
2.2.3 模拟参数设置	16
2.2.4 研究思路	16
第三章 乳状液的乳化形态及其稳定性	18
3.1 初始模型	18
3.2 模拟细节	19

3.3 结果与讨论	19
3.3.1 表面活性剂和油相对乳状液乳化形态的影响	19
3.3.2 O/W 乳状液的稳定性	21
3.4 本章小结	22
第四章 pH 响应表面活性剂体系的设计	23
4.1 初始模型	23
4.2 模拟细节	24
4.3 结果与讨论	24
4.3.1 不同 pH 条件下 CTAB/PPA 混合体系的自组装	24
4.3.2 线状胶束的形成	32
4.3.3 pH 调控形貌转变	34
4.4 本章小结	35
第五章 pH 响应型乳状液体系的设计与调控	37
5.1 研究方法	37
5.1.1 模拟部分	37
5.1.2 实验部分	38
5.2 结果与讨论	39
5.2.1 pH 值对辛烷和 PPA/CTAB 溶液的乳状液体系的影响	39
5.2.2 pH 诱导破乳的过程和机制	41
5.2.3 pH 响应乳化破乳体系的实验验证	45
5.3 本章小结	47
结 论	49
参考文献	50
攻读硕士学位期间取得的学术成果	57
致 谢	58

第一章 引言

乳状液是一种多相不相容的亚稳态分散体系，在材料制备、石油开采、药物运输等领域有着重要的应用。乳状液的乳化和破乳是一对相反相对的过程。乳化是指两种互不相容的液体形成乳状液的过程。由于表面活性剂具有降低界面张力的能力，因而常被作为乳化剂来稳定乳状液，常见的乳状液形式有三种，油包水（W/O）型、水包油（O/W）型和多重乳状液（W/O/W、O/W/O）型。破乳是指乳状液由乳化状态变成油水分离的过程，目前常用的破乳方法，可以分为物理方法（如搅拌、电沉降等）和化学方法（添加乳化剂）两种。这种破乳方法由于存在能量浪费、引入杂质等缺陷，限制了乳状液的应用，因而迫切需要新的乳化破乳体系。

随着研究的深入，“智能”、“环境响应”的概念逐渐进入人们的视线。这类材料当遇到外界环境（如光、温度、pH、化学信号等）变化时，其自身的物理化学性质能够发生特异性的转变，呈现智能化^[1]。因此，人们尝试将环境响应引入乳化破乳过程中，使用环境响应型分子作为乳化剂，当受到外界刺激时，表面活性剂性质发生变化，诱导油水界面性质发生变化，从而实现对乳状液性能的调控。这样的做法，既能避免试剂的浪费（需同时使用乳化剂和破乳剂），又能避免引入新杂质，还能够使乳液可自行针对环境变化作出响应，产生智能化的效果。

在各类环境响应型中，由于 pH 响应在实验室条件和工作生产条件下都比较容易实现，因此备受推崇。例如，在癌症的治疗过程中，因为癌细胞比正常细胞 pH 值偏低，所以可通过 pH 变化在癌细胞处实现定点药物释放，达到靶向治疗的目的；在油田开发领域，pH 响应也有着广泛的应用，设计具有 pH 响应功能的智能蠕虫状胶束体系，可以制造清洁压裂液，此外还可以用 pH 响应来实现乳化破乳功能。目前，许多新型的 pH 响应乳状液体系已经被设计出来，但其响应型的乳化剂多为聚合物或纳米颗粒，它们往往需要复杂的化学合成。此时，小分子表面活性剂就展示出它操作简单、不需要复杂化学合成的优势，特别是商业应用的表面活性剂分子，但针对小分子表面活性剂的 pH 响应乳状液体系的报道很少。因此，深入研究如何基于常用的小分子表面活性剂设计开发具有 pH 响应功能的表面活性剂体系，并将其运用到乳状液的 pH 响应乳化破乳具有重大的研究意义和实际使用价值。

1.1 表面活性剂的乳化破乳

1.1.1 表面活性剂的概念

表面活性剂分子是一端亲水基团和一端疏水（亲油）基团的一类两亲性化合物。两亲性的结构是表面活性剂最显著的特点，如图 1-1 所示。常见的表面活性剂，按照其在水溶液中的状态和离子的类型，可以分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂两大类，其中离子型表面活性剂，按头基离子类型又可以细分为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂等。

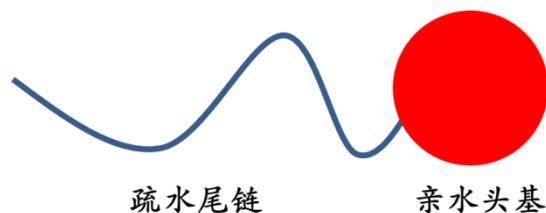


图 1-1 表面活性剂分子结构示意图

Fig1-1 The structural representation of surfactant.

表面活性剂具有两个基本的性质，第一是在体相中，当表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度时，表面活性剂能自发聚集（又称“自组装”）形成有序的结构，如球状、棒状、蠕虫状、层状和囊泡等^[2]；第二是在表界面处，表面活性剂能够有效地降低两种液体或者液体和固体之间的界面张力，使得二者之间的界面性质发生明显变化，因此表面活性剂可以用作乳化剂、破乳剂、洗涤剂、润湿剂、起泡剂和分散剂等等^[3]。

1.1.2 乳状液与乳化破乳

乳状液是一种亚稳态的多相不相容体系，它是液体作为分散质以小液滴的形式分散在另一种与之不相容的液体（分散剂）中形成的，例如水和油。常见的乳状液形式可以分为三类：水包油型（O/W，油在水里）、油包水型（W/O，水在油中）、多重乳状液（W/O/W、O/W/O）^[4]。由于液体在分散形成小液滴的过程中，会导致油相和水相之间的界面张力增加，因此乳状液是热力学不稳定的，会自发地向自由能减小的方向进行，即小液滴聚集成大液滴，最终实现油水分层。人们把油水混合形成乳状液的过程，称为“乳化”；把乳状液聚集成大液滴、最终形成油水分离的过程，称为“破乳”或“反乳化”^[5]，如图 1-2 所示。由于表面活性剂能够有效地降低油水间的界面张力，因此在乳化的过程中，常作为乳化剂加入体系，从而提高乳状液的稳定性。针对破乳，目前常用的方法可以分为两种：一种是物理方法，加速小液滴的聚并，实现破乳，如高电场^[6]、机械外力^[7,8]、加热法^[9]等；二是添加化学试剂，破坏原有乳化剂的性质，实现破乳，如破乳剂^[10,11]、盐^[12]。

13]等。

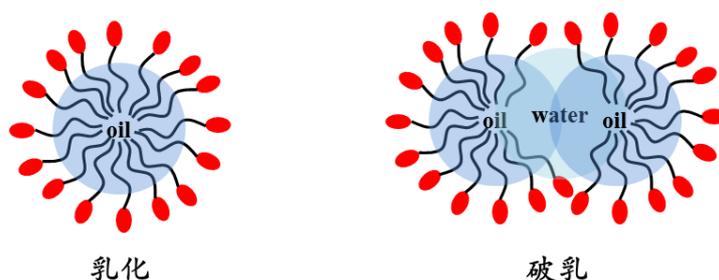


图 1-2 乳化和破乳示意图

Fig1-2 The emulsification and demulsification of emulsions.

1.1.3 乳化破乳的应用

乳状液由于其特殊的结构形式，尤其是 O/W 型，使得其在材料制备、油田开发、药物运输等领域有着广泛的应用。乳状液的乳化可以视为“闭合”乳状液的过程，乳状液的破乳可以视为“打开”乳状液的过程，因此可以通过乳化和破乳来实现乳状液的“开”和“关”。例如：在材料制备领域，乳状液结构一方面可以用作反应的微胶囊，分别包裹两种不同的反应物，在破乳融合的过程中，反应物能够合成纳米颗粒，从而更容易得到尺寸较小的纳米颗粒，另一方面可以作为材料制备的软模板，得到多孔的纳米材料^[14, 15]；在油田开发领域，表面活性剂作为驱油剂，注入油井后，能够与原油发生乳化，形成微乳液，增强原油的流动性，待原油乳状液提取后，再施以破乳，得到原油，从而达到提高原油采收率的目的^[16]；在药物运输领域，由于药物本身多为亲油性的，在人体中的相容性很差，因而可以通过乳化的方法，将药物包裹在乳状液的内核中，运输到靶向部位后，通过破乳实现药物的释放，既可以实现药物的靶向运输和定点释放，又能减小药物对其他正常组织的伤害^[17-19]；此外，在我们日常的生产生活中，乳状液也随处可见，如化妆品^[20]、食品加工^[21]、农药杀虫剂等等。

1.2 响应型表面活性剂及其调控功能

乳状液的乳化和破乳有着非常广泛地应用，表面活性剂具有降低油水界面张力的能力，与乳状液的乳化和破乳行为有着密不可分的联系。但目前的常用的乳化破乳方法（物理法和化学法）很大程度上限制了乳状液的进一步推广和使用。随着研究的深入，人们发现了一类新型的表面活性剂，当他们所处的外界环境（如光照、温度、pH 等）发生改变时，他们的分子结构和化学性质能够发生特异性地转变，进而导致其界面性质发生

变化，这一类表面活性剂被统称为“环境响应型表面活性剂”。按照外界刺激的不同，环境响应可以分为 pH 响应型、光响应型、温度响应型、CO₂ 响应型、氧化还原响应型和多重响应型等。

1.2.1 pH 响应型

pH 信号是一种常见的刺激信号，无论是在实验室条件还是在工业条件下都更容易实现，因而受到人们更多地关注。常见的 pH 响应分子具有可质子化的基团，如-COOH, -NRH²⁺, -NR₂H⁺等基团^[22]。其 pH 响应的本质是可质子化的基团在 pH 条件发生变化时，能够接受或者提供质子，从而导致分子的亲疏水性的变化。李苏宁等^[23]人设计了一种含 pH 响应功能纳米容器的 SNAP 涂层，将缓蚀剂（L-组氨酸）存放在以 pH 响应为开关的纳米容器中，当腐蚀发生时，局部 pH 发生变化，从而引发缓蚀剂的释放，达到抑制缓蚀、修复涂层的目的。Qu 等人^[24]报道了一种具有 pH 响应功能的磁性核壳结构的复合纳米容器用于药物投递，该纳米容器能够用来装阿霉素等抗癌物质，并且仅在癌细胞（弱碱性环境下）处释放药物。Velikov 等人^[25]设计了一种 pH 响应型的乳状液体系，当处于酸性 pH 条件下，乳状液迅速破乳，但当 pH 调整到中性条件时，乳状液重新恢复至稳定状态。

1.2.2 光响应型



图 1-3 光诱导的乳状液破乳

Fig1-3 The photo-induced demulsification of emulsions.

光作为一种清洁无污染的信号，也常被用作环境响应的刺激信号。在不同的光照条件下，光敏基团能够发生光异构化转变，导致基团的构型和偶极矩等发生变化，常见的光敏基团有偶氮苯、螺吡喃等。以偶氮苯基团为例，在紫外光和可见光两种光照条件下，偶氮苯基团会呈现两种不同的顺反构型。利用这种光致异构的性质，Stroeve 等人^[5]制造了一种光响应的双子型表面活性剂（C7-azo-C7），利用顺反构型在结构上的差异，在可见光照下，能够形成致密的膜结构，从而形成 O/W 型乳状液；而紫外光照下，双子表

面活性剂分子呈反式, 导致膜破裂, 油相相互接触, 从而实现破乳。

1.2.3 温度响应型

温度具有易于调控, 适用范围广的特点, 也是一种比较常见的刺激源。以聚合物为例, 温度响应聚合物最主要的特点是具有临界溶解温度, 可以分为最高临界溶解温度(UCST)和最低临界溶解温度(LCST)两种。目前最常见的、应用最广泛的温度响应聚合物是聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM), 它具有典型的 LCST (大约在 303K), 其原因在于聚合物在不同的温度下亲疏水性不同, 在 LCST 上下能够实现可逆的相转变过程, 在温度低于 LCST 时, PNIPAM 链与水分子之间存在氢键, 因而呈现亲水性, 而当温度高于 LCST 时, 氢键被破坏, 从而呈现疏水性。因此, 如果将 PNIPAM 修饰到其他聚合物、氨基酸、蛋白质等等, 就能够有效调节 LCST 的数值, 从而获得更多的具有温度响应功能的材料^[26]。Li 等人^[27]制备的 PNIPAM-*b*-(PLL)₂Y 型杂臂聚合物, 用于实现药物的包裹与释放, 研究表明在高于 38°C 或低于 25°C 时均能实现药物释放。

1.2.4 CO₂ 响应型

CO₂ 作为一种绿色、无污染、可循环利用的刺激源, 正受到人们越来越多的关注。这种响应最大的特点是在整个调控过程中, 只有 CO₂ 和 N₂ 两种惰性气体的加入和排出, 能够有效地避免体系发生污染。常见的 CO₂ 响应体系, 按照响应基团的不同, 可分为伯胺/CO₂ 体系和脒/CO₂ 体系两种。CO₂ 响应从本质上来讲就是 pH 响应, 在液晶转变、表面调控、药物运输等方面有着巨大的发展前景。Jessop 等人^[28]设计了一种由十八烷基酯硫酸钠和二甲基乙醇胺组成的 CO₂/N₂ 响应智能蠕虫状胶束体系。通入 CO₂ 前, 胺基不带电, 体系具有较低的粘弹性, 而当通入 CO₂ 之后, 由于胺基带电, 能够与十八烷基酯硫酸钠之间产生静电吸引, 形成蠕虫状胶束, 体系具有较高的粘弹性, 当停止通入 CO₂ 并通入 N₂ 后, 体系的粘弹性重新恢复到较低水平。Zhao 等人^[29]设计了一种由聚环氧乙烷(O)、聚苯乙烯(S)、2-二乙胺基甲基丙烯酸乙酯(A)三部分聚合而成的三嵌段聚合物(OSA)。由于 S 嵌段长度的不同, 该聚合物能够自组装形成球形、蠕虫状、囊泡三种不同的形貌, 当通入 CO₂ 后, A 嵌段被质子化, 在 S 形成的内核限制 A 的水化作用以及质子化 A 嵌段的电荷排斥作用下, 实现形貌的自动调节, 当重新通入 N₂ 排出 CO₂ 后, 形貌能够恢复。

1.2.5 氧化还原响应型

氧化还原响应利用分子间电子的转移来影响亲疏水性变化从而实现对自组装的调

控。例如，张希等人^[30]将硒修饰到两亲性聚合物分子上，形成具有氧化还原响应的嵌段聚合物 PEO-*b*-PAA-Se，该聚合物在水溶性的溶剂中形成球形胶束，硒为内核结构。但加入 H₂O₂ 后，硒被氧化成氧化硒，使得含硒嵌段变得亲水，从而导致胶束发生解组装。重新添加还原剂后，将恢复到球形胶束的状态。

1.2.6 多重响应型

截止到目前，人们在单一响应领域已经取得了不错的进展。但在日常的生活和应用中，复合式的响应更有应用价值，即针对不同的响应信号，能做出不同的响应，即多重响应。例如，Fujii 等人合成了一种兼具 pH 响应和温度响应的纳米粒子，它们能够通过吸附和脱附，控制其在水气界面的聚集行为，从而控制气泡的稳定性^[31]。Zhao 等人^[32]将偶氮苯基团修饰到聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 的主链上，在亲水性溶剂中自组装形成温度响应为主、光响应为辅的花形胶束。在温度低于 LCST 时，偶氮苯的光致异构转变对胶束内核的变化有一定的影响，但在温度高于 LCST 时，由于 PNIPAM 亲水性下降，导致胶束外壳结构被破坏。周正等人^[33]制备了两种不同的以 CO₂/N₂ 为响应的乳化剂，正向乳化剂 P(DMAEMA-AM)能够在通过 CO₂ 后实现破乳，反向乳化剂 P(DMAEMA-BMA)能够在使用 N₂ 排出 CO₂ 后实现破乳。

除上述几种环境响应外，还有诸如盐响应^[34, 35]、酶响应^[36]、磁响应^[37]、电响应^[38]、应力-应变响应^[39]等其它类型，它们都能够作为响应“开关”来使用。当外界环境发生变化时，表面活性剂等能通过“开关”自动调节界面的性质、诱发特异性变化，从而实现被载物的“收”和“放”。对药物来说，就是药物的包裹和释放，对乳状液来说，就是乳化和破乳。尽管目前已经有如此多的响应开关，但人们在这一领域依然在孜孜不倦地探索着，期待设计更多的环境响应表面活性剂体系。

1.3 基于 CTAB 的 pH 响应的表面活性剂体系

在上文提及的各种环境响应类型中，pH 响应是最常规的一种刺激信号，那么如何添加 pH 响应呢？截止到目前，添加 pH 响应的思路有两种：第一，直接选择具有 pH 响应基团的表面活性剂，可电离的弱酸性或弱碱性基团都具有 pH 响应的功能，如-COOH^[40]、-NH₂^[41]等；第二，将具有 pH 响应功能的小分子作为助剂加入到原表面活性剂溶液中，形成具有 pH 响应功能的复配体系。在我们日常的生产生活中，大多数常用的表面活性剂并不具备响应基团，这限制了它们的应用。因此，人们更多地采用思路二，即在原有

表面活性剂体系中，添加具有 pH 响应功能的小分子的方法，赋予原表面活性剂响应功能，实现 pH 开关调控。

1.3.1 CTAB 的响应化

十六烷基三甲基溴化铵（Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide，简称 CTAB），是一种常见的阳离子型表面活性剂，由亲水头基和疏水尾链两部分组成（如图 1-4 所示），在工业生产和日常生活中有着广泛的应用，具有乳化、柔化、去污、增溶、抗静电、生物降解等作用，因而被广泛应用于乳液起泡剂、分析试剂、皮革加脂剂、助焊剂等领域。CTAB 在水溶液中能够自发聚集形成各种不同的胶束形貌，如球形、棒状等。由于 CTAB 分子本身不具有 -COOH、-NH₂ 等环境响应基团，所以 CTAB 并不具备环境响应功能，这在一定程度上，限制了 CTAB 的应用。但是因为 CTAB 分子本身具有良好的配位性，能够与阴离子、阳离子、两性表面活性剂、醇等进行复配，这样的结构特点为 CTAB 智能化的实现，提供了良好的结构基础。

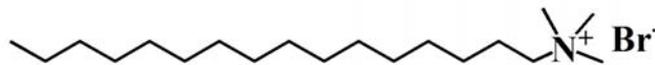


图 1-4 十六烷基三甲基溴化铵的分子结构示意图

Fig1-4 The structural representation of CTAB.

人们以 CTAB 为主剂，通过添加小分子助剂的方法，赋予 CTAB 分子响应的功能，实现开关调控，通过复配所得到的新的表面活性剂体系往往比单一表面活性剂具有更好的性质。小分子助剂的加入，能够对胶束的形貌产生影响。例如，Meng 等人^[42]采用 DPD 模拟的方法，研究了醇的加入对 CTAB 胶束自组装的影响，发现醇具有抑制 CTAB 胶束的生长、增大临界胶束浓度、降低表面活性剂的效率等作用。而加入具有环境响应功能的小分子助剂，能够使自组装过程针对外界环境的变化而作出特异性的响应，实现智能化。Wagner 等人^[43]将 CTAB 胶束置于质子型离子液体 EAN 中发现在加热条件下，胶束拉长成椭球形，呈各向同性，冷却后，胶束恢复到球形，呈各向异性，整个 CTAB/EAN 体系具有温敏特性；Talapatra 等人^[44]报道了一种新型用来装填蛋白质、胰岛素的囊泡结构，该囊泡是在 SDS 与 CTAB 的浓度比例在 35:65 时得到的，在中性 pH 时，胰岛素分子能够进入囊泡中，酸性 pH 时，囊泡破裂，胰岛素分子释放，碱性 pH 时，胰岛素分子失活；Fang 等人^[45]研究了 CTAB 与海藻酸钠组成的自组装体系，发现对不同的 pH 体系有着流变响应的性能，pH 高于 5.0 时，CTAB 与海藻酸根之间的相互作用主要是静电

作用，而当 pH 从 5.0 下降到 3.0 时，它们之间的相互作用为静电作用和疏水作用。

通过加入小分子助剂，赋予了 CTAB 分子新的功能。这样的设计，有利于 CTAB 应用的推广。由于 CTAB 分子的一端是氨基带电基团，因而在这些众多的复合体系中，又以 pH 响应最为常见。接下来重点介绍 CTAB 的 pH 响应功能的实现。

1.3.2 CTAB 的 pH 响应体系

常见的具有 pH 响应功能的助剂，通常包含 -COOH、-OH、-NH₂ 等基团，主导 pH 响应自组装的最常见的作用力是头基间的静电作用和疏水链的疏水作用两种。例如，Sabatino 等人^[46]采用核磁共振技术分析了 CTAB 与苯酚组成的 pH 响应体系，发现在中性 pH (6.70) 时，苯酚分子主要集中在胶束与水的界面处，而当 pH 达到 9.94 时，去质子化的苯酚分子插入栅栏层状的胶束中间；Sreejith 等人^[47]用邻羟基肉桂酸 ortho-coumaric acid (OCA) 调节 CTAB 溶液的自组装过程，通过 pH 调控实现无色凝胶状与绿色溶胶状之间的可逆转变，达到控制流体黏贴性的目的；Bahadur 等人^[48]在 CTAB 胶束体系中加入对甲苯酸，发现随着 pH 值从小到大变化，胶束的流体动力学直径将呈现先减小后增大的抛物线趋势，即胶束形貌由棒先变为球后再变回棒。黄建滨等人^[49]将邻苯二甲酸 PPA 引入 CTAB 溶液中，制备了可逆的蠕虫状胶束体系，通过改变溶液的 pH 值，实现了短筒状与线状胶束的可逆转变；Hassan 等人^[50]在 CTAB 体系中引入了邻氨基苯甲酸作为助水溶剂，实现了 pH 调控流体粘弹性的目的。

这些智能化的响应结构在生物医学、石油工业、电流变流体、材料模板等领域有着独特的作用^[51]。目前，以 CTAB 为主剂所设计的 pH 响应自组装体系，主要是用来调节胶束的形貌，获得具有 pH 响应功能的蠕虫状胶束，可以应用在环境响应清洁压裂液^[49]、药物载体^[44]等领域。随着研究的深入，以 CTAB 为主剂所设计的 pH 响应自组装体系有望被应用在更多的领域，比如乳化破乳、环境响应聚合物刷等等，这些都需要我们进一步地探索和发现。目前，已有一些 CTAB 复配体系研究微乳液相行为的报道^[52, 53]，但将复配体系用于 pH 响应乳化破乳的研究尚未发现。

1.3.3 研究现状分析

随着人们对环境响应研究的持续关注，越来越多的新型智能化响应体系出现。近年来，针对表面活性剂 pH 响应的研究已经吸引了众多材料学家的目光。现将其研究现状分析如下：

(1) 在原有的表面活性剂体系中，加入具有响应功能的小分子助剂，能够使得原

有体系具有响应功能。当受到外界不同信号时，物理化学性质能够发生特异性转变，从而实现对其形貌的调控。

(2) 实验上目前已经设计合成了多种 pH 响应的体系，例如，CTAB 既可以和邻苯二甲酸氢钾复配，又可以与苯酚、苯甲酸等复配，但响应体系的机理并不明确。

(3) 人们一直在尝试将响应体系运用到具体的实际应用中，例如靶向药物投递、乳化破乳、清洁压裂液等领域。但就目前来说，这些方面的应用还很少，针对具体应用的研究还有待进一步发展。

1.4 分子模拟在 pH 响应研究中的应用

分子模拟，又被称为“计算材料学”或“计算机上的实验”，是一种以计算机技术为基础研究材料物理化学性质的方法。它既不是理论，也不是实验，而在实验和理论之间成功搭建的桥梁^[54]。由于分子模拟能够提供微观信息，反映分子运动过程，解释物理化学现象，在研究分子层次的信息、微观过程的变化和机理解释中有着独特的优势，正受到越来越多的重视。目前，随着计算机运算能力的提升，分子模拟技术在有关环境响应的研究中也得到了极快的发展。特别是，分子模拟在 pH 响应自组装研究中的应用。

由于在 pH 响应的过程中，通常发生变化的是头基离子（如-COOH、-NH₂等）的带电性质（质子化、非质子化或部分质子化）发生变化，因而在模拟的过程中，通常是用常量 pH 的方法。所谓常量 pH 分子模拟，顾名思义，所有的模拟都是基于特定的状态，处理方式是在模拟时，头基采用全部质子化（酸性条件下），或全部非质子化（碱性条件下），或按照一定比例调配质子化和非质子化的程度^[55]。该方法的最大的特点是能够定性定量地研究某一特定 pH 值下，两亲分子的自组装过程，最大的缺点就是不能像实验中那样实现 pH 连续的动态变化。目前，常量 pH 模拟的方法已经被许多科研工作者接受和采纳。

Han 等人^[56]采用分子模拟的方法研究不同的摩尔比例下，油酸和油酸盐组成的双分子层的稳定性，发现随着油酸盐比例的增加，双分子层的面积增大，双分子层的稳定性和油酸、油酸盐与水形成的氢键的数目有着密切的关系；此外，Tieleman 等人^[57]用粗粒度分子动力学模拟的方法，研究了油酸在不同 pH 值下的自组装形貌，同样采用调节油酸和油酸盐比例的方法来模拟 pH 值变化，成功模拟出“胶束”、“囊泡”、“油相”的形貌，这些结果与实验很好地保持了一致；Morrow 等人^[58]采用全原子分子动力学模拟的方法，研究 pH 诱导下月桂酸自组装形成球状结构和层状结构的变化过程，发现在高 pH 值下

形成球状胶束，而在低 pH 值下形成层状结构，并且成功测出了相转变点。

Moore 等人^[59]使用中性的粗粒度模型，再现了二嵌段聚合物 PAA-PBD 随 pH 值和 Ca^{2+} 浓度变化的相图，与实验结果能够很好的对照，其组装形貌在球形、棒状、层状之间出现转变，头基间的空间排斥能在这一过程中起到了关键作用；Hall 等^[60]人同样采用粗粒度模拟的方法，研究了混合脂质体的微相分离现象，发现在低 pH 下比中性 pH 条件下更容易实现微相分离；Fazli 等人^[61]研究了 pH 值对三种类型的离子型多肽 EAK16 在疏水表面自组装行为的影响，发现不论在何种 pH 条件下 EAK16- I 和 EAK16- II 都能自组装成带状结构，而 EAK16-IV 型在高 pH 和低 pH 能形成带状结构，在中性 pH 条件下会形成盘状结构。因此，模拟技术在重现 pH 响应的微观过程，揭示其机理方面具有明显的优势。

常量 pH 分子模拟的方法与实验结果保持了很好的一致性，正成为研究 pH 响应的一种常见方法。通过调研，不难发现，利用分子模拟技术开展 pH 响应研究主要有以下几点优势：（1）降低研究成本，提高安全系数。在实验中，我们往往需要大量的药品和器材，而且酸碱 pH 的实验，存在着巨大的安全隐患，但采用分子模拟的方法就不存在这样的问题；（2）解释响应的微观机理，增强对问题的理解。分子模拟在时间上可以从几纳秒跨越到几微秒，空间上可以从单原子到几百纳米甚至微米。因而它能帮助我们从小分子层次上来观察形貌变化、解释微观机理，为我们更好地了解 pH 响应的本质提供了工具；（3）验证实验和指导实验。在进行实验之前，先开展模拟研究，依据模拟的结果来指导实验的合成，方向性更加地明确，此外，通过先前的模拟，也能对实验样品和比例进行初期筛选，大大节约成本。基于以上的优势，分子模拟非常适用于 pH 响应的研究。但同时也存在着两个问题：第一，计算机硬件的限制，受困于硬件条件，模拟还无法实现尺度特别大的体系；第二，力场的适应性，并不存在万能的力场，尤其在开展 pH 研究的时候，更要注重力场的选择。

1.5 本文的研究内容和意义

综上所述，对于 pH 响应型表面活性剂在乳状液领域的应用，可以总结为以下几个方面：（1）表面活性剂具有降低界面张力的能力，能够起到稳定乳状液的作用，乳化破乳在药物运输、材料制备等领域有着广阔的应用前景；（2）与传统表面活性剂相比，响应型表面活性剂能够针对外界特定的响应信号，如光、温度、pH 等，发生特异性响应，能够实现乳状液等载体的开闭；（3）目前，实验上已经设计出许多 pH 响应的体系，但

其响应的机理并不明确，在乳化破乳领域应用的很少，尤其是针对小分子表面活性剂的复配体系；（4）分子模拟技术已经成为 pH 响应研究中的一种有效手段，人们能够通过分子模拟技术，解析 pH 响应的微观机制，并指导实验合成和现实应用，对于我们开展 pH 响应的乳化破乳体系设计意义重大。

在本论文中，我们采用粗粒度分子动力学模拟的方法，以十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）为主剂，向其中添加小分子助剂邻苯二甲酸氢钾（PPA），研究 CTAB 和 PPA 所构建的 pH 响应表面活性剂体系的调控机制，探索其响应微观机理和形貌变化规律；以该 pH 响应表面活性剂体系为开关，设计出新的 pH 响应型乳状液体系，从而实现乳化和破乳。

本研究旨在实现以下两个目标：第一，从微观的角度，探究 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系的 pH 响应机制，为定向调控该体系提供指导意见；第二，以 CTAB 和 PPA 为开关，设计出新的响应型乳状液体系，实现对乳状液的 pH 调控。

第二章 研究方法与方案

通过第一章的调研可知，分子模拟技术在开展 pH 响应的研究中有着独一无二的优势。分子动力学模拟是分子模拟技术中的一种重要手段，按照模拟的尺度不同，可以分为全原子模拟、粗粒度模拟、介观模拟等类型^[62]。其中，全原子模拟最能够细致地刻画分子的细节信息，反映分子间的能量变化规律等，但正因为如此，全原子模拟不适合研究空间尺度较大、时间尺度较长的体系；介观模拟是专门针对大体系开发的，能很好地反映体系的整体变化，但却是以牺牲精度、忽略分子的细节信息实现的。粗粒度模拟^[63]是介于两者之间的一种分子动力学模拟方法，既能有效地提高计算的效率，又能在一定程度上描画分子的细节信息，非常适合研究尺度不大、时间不长的体系。因此，我们采用粗粒度分子动力学模拟的方法，来开展 pH 响应的相关研究。

2.1 粗粒度分子动力学模拟

粗粒度分子动力学模拟中的“粗粒度”，是相对于全原子分子动力学模拟而言的。在全原子分子动力学模拟中，它将体系中所有的原子均视为存在着相互作用的质点，原子是最小的计算单位，每个原子的运动规律遵循经典的牛顿力学定律，其基本原理和计算过程如下：首先由系统中所有原子的位置来确定系统的总势能，假设系统中某一原子为 i ，则依据经典力学，求出该原子 i 所受的力（力等于势能的梯度）；再依据牛顿第二定律，求出加速度；结合初始速度（由计算机按麦克斯韦-玻尔兹曼分布随机赋予）、时间间隔（模拟中设置的时间步长），遵循牛顿运动方程即可求出下一时刻原子的位置和速度；遍历体系中的每个原子，即可得到体系中所有原子经过一个时间间隔后的信息。如此重复计算，就可以得到各个时间下系统中所有原子的微观运动状态（速度和坐标）和运动轨迹^[54]。这就是全原子分子动力学模拟的基本原理，粗粒度分子动力学模拟与全原子分子动力学模拟在基本原理上是完全一致的。唯一不同的是，在粗粒度分子动力学模拟中是“珠子”遵循经典的牛顿力学定律。

粗粒度模拟和全原子模拟最大的区别，就在于使用“珠子”代替了“原子”。所谓“珠子”，其实是一种理想的简化模型，在全原子模拟的基础上，将其中的几个相邻的原子或者基团视为一个整体，即粗粒化为一个珠子。例如，在 Shinoda 力场^[64]中将 3 个水分子粗粒化为 1 个水珠子。通过粗粒化，全原子模型被一连串的珠子模型所取代。由每个原子作为“质点”到几个原子组成的整体作为“质点”，简化了模型，减少了运算量，大大增加了

模拟的空间尺度和时间尺度。

通过分子模拟的基本原理不难发现，整个模拟过程的准确与否，与总势能的确定有着密切关系，即力场选取的合理性对模拟结果有着至关重要的影响。力场的本质，其实就是势能函数的数学表达式。势能函数有多种类型，如非键结势能、键伸缩势能、键角弯曲势能、二面角扭曲势能、离平面振动势能、库仑静电势能等类型。不同类型的势能，可以用不同的势函数来表示，如最常见的非键结合势能的表达式 Lennard-Jones (L-J) 势。力场是各种类型的势能函数的叠加，势函数中的参量即为“力场参数”。在粗粒度模型中，由于“珠子”的引入，省去了二面角扭曲势能、离平面振动势能等形式，因而使用的是简化的力场形式。因此，在开展粗粒度分子动力学模拟之前，我们要首先获取所有珠子间的力场参数。

获得珠子间的力场参数，是以珠子的划分为前提的。由上文可知，基于全原子模型，我们可以选取几个相邻的原子或者基团视为一个珠子，由此可知珠子的划分就具有人为可操作性。例如，我们既可以把三个水分子视为一个珠子，也可以把四个水分子视为一个珠子。不同的划分方式，就对应着不同的力场参数，因此，在开展粗粒度分子动力学模拟之前，必须首先进行珠子划分（粗粒化），明确每个珠子所代表的含义。只有这样，才能选择出正确的力场参数。

目前，在开展粗粒度分子模拟中，最常用的两种力场形式是 Shinoda 力场^[64]和 Martini 力场^[65]。Shinoda 力场^[64]是由 Shinoda 等人开发的，它是一种针对性非常强的力场形式，它所研究的对象主要是脂肪醇聚氧乙烯醚（一种非离子表面活性剂）的水溶液。在 Shinoda 力场中，一共划分出 W、CT、CM、CT2、EOT、EO 和 OA 共 7 种类型的珠子。W 代表 3 个水分子，其余 6 种珠子分别代表脂肪醇聚氧乙烯醚中的某一片段，因此通过这七种珠子，可以粗粒化任意直链的脂肪醇聚氧乙烯醚的水溶液模型。由于这七种珠子所代表的原子基团都是唯一确定的，例如 CT 代表 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、CM 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等，且各珠子间的互相作用力也都是确定的，所以 Shinoda 力场具有较高的精度。但正因为如此，它的普适性比较差。

与 Shinoda 力场相比，Martini 力场有着更高的普适性，它是由 Siewert J. Marrink 等人共同开发出来的。Martini 力场中的珠子，并不代表具体的原子基团，而只代表性质相似的一类基团。在 Martini 力场中，珠子被分为四大类：极性（polar-P）珠子、非极性（apolar-C）珠子、无极性（nonpolar-N）珠子和带电（charged-Q）珠子。而这四大类珠子，又可以按照相互作用的强弱，被更细致地分为 18 种。18 种珠子共同组成了 Martini

力场，这 18 种珠子按照其两两之间的非键相互作用，分属于 10 个不同的层次，每个层次的力场参数不同。由于 Martini 力场中的珠子不代表具体的基团，只是代表相互作用的强弱，因此只要性质相似，就可以用该类型的珠子来表示。故 Martini 力场具有很好的普适性^[66]，但这就意味着它的精度有限，在许多针对特定对象的研究中，往往需要进行修正，甚至是需要自行开发力场。

由此可见，不管是 Shinoda 力场，还是 Martini 力场，都有着自己的优势，也都有着自己的不足。在实际的模拟过程中，就需要针对特定的研究对象进行分析，选择合适的力场，并进行适当的修正和开发。随着粗粒度分子动力学模拟在各个研究领域中的应用，力场的开发注定将是一个漫长的过程。尽管如此，已有的 Martini 力场为本工作的开展，提供了良好的技术基础和指导作用。

2.2 研究方案

2.2.1 研究对象及粗粒化模型

在本研究中，所涉及到的研究对象主要有十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）、邻苯二甲酸氢钾（PPA）和正辛烷（n-octane）三种，使用的力场是标准的 Martini 力场。按照 Martini 力场的珠子划分方式，我们对研究对象进行了相应的粗粒化，建立了粗粒化模型，如图 2-1 所示。

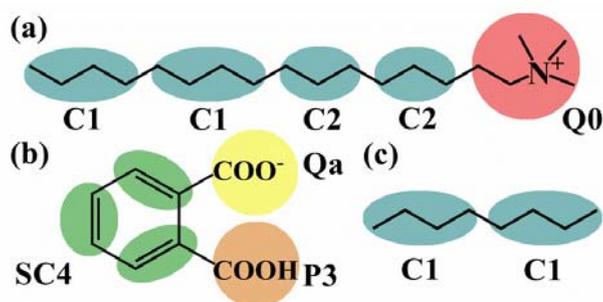


图 2-1 (a) CTAB 的粗粒化模型；(b) PPA 的粗粒化模型；(c) n-octane 的粗粒化模型

Fig2-1 The coarse-grain mapping of (a) CTAB, (b) PPA and (c) n-octane.

CTAB 是一种常见的阳离子型表面活性剂，在图 2-1(a)中，CTAB 分子被粗粒化成 C1-C1-C2-C2-Q0 结构，其中，青色代表 C1 和 C2 珠子，红色代表亲水头基。图 2-1(b)给出了 PPA 的粗粒化模型，由 3 个绿色的 SC4 珠子、1 个黄色的 Qa 和 1 个橙色的 P3 珠子组成，相似的粗粒化方案来自于 Sangwai 等人的工作^[67]。在图 2-1(c)中，正辛烷粗粒化为 C1-C1 结构。此外，粗粒化的水模型代表 4 个水分子，有两种表示形式 P4 和 BP4，

分别占到总体系水的 90%和 10%，其中 BP4 珠子是为降低粗粒度化水的结晶温度、防止其形成有序结构而引入的^[65]。粗粒化的溴离子模型包含 1 个溴离子和 3 个水分子，同理，钾离子模型由 1 个钾离子和 3 个水分子组成。模拟中用到的珠子及其对应的全原子结构被详细地展示在表 2-1 中，各珠子间的相互作用参数遵循 Martini 力场。

表 2-1 粗粒化的 Martini 力场珠子及其对应的全原子结构

Table2-1 The bead type list from Martini.

珠子名称	全原子基团
P4	(H ₂ O) ₄
BP4	(H ₂ O) ₄
C1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -/-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
C2	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
Q0 ⁺ (CTA ⁺)	(CH ₃) ₃ NCH ₂ CH ₂ -
SC4	-CHCH-
Qa ⁻ (COO ⁻)	O=C-O ⁻
P3	O=C-OH
EO	-CH ₂ -O-CH ₂ -
Qa ⁻	Br ⁻ -(H ₂ O) ₃
Qd ⁺	K ⁺ -(H ₂ O) ₃

2.2.2 pH 响应的粗粒化力场

CTAB 本身并不具有 pH 响应地功能，但将 PPA 作为小分子添加剂，加入混合体系后，赋予了整个复配体系 pH 响应的功能。换句话说，当溶液 pH 发生变化时，在 CTAB 和 PPA 混合体系中，发生性质变化的是 PPA 分子，即引起 PPA 分子质子化状态的变化。由于 PPA 有两个羧基组，因而其具有两个 pK_a 值，这使得 PPA 具有三种不同的质子化状态^[49]。在溶液中，当 pH 值小于 2.9 时，两个头基全部质子化的 PPA（又称“PA”）占主要成分；当 pH 值在 2.9 和 5.4 之间时，PPA（“-COOH”，“-COO⁻”）占主导；而当 pH 值大于 5.4 时，头基全部去质子化的 PPA（也叫“DPPA”）成为主要成分^[68]。因此，为了模拟方便，我们采用常量 pH 分子模拟的方法，直接采用不同质子化状态的 PPA 分子来代表溶液的 pH 变化。在 pH 小于 2.9 时，我们使用的是全质子化的 PPA 模型（“-COOH”，“-COOH”），如图 2-2(a)所示，头基全部用橙色的 P3 珠子代替；pH 在 2.9 和 5.4 之间时，

使用一半“-COOH”和一半“-COO⁻”的 PPA 模型，如图 2-2(b)所示；当 pH 大于 5.4 时，使用头基全部去质子化的 PPA 模型(“-COO⁻”，“-COO⁻”)，如图 2-2(c)所示，头基全部用黄色的 Qa 珠子代替。即在我们的模拟过程中，当 pH 条件发生变化时，我们直接通过改变 PPA 头基的性质，来模拟 pH 的变化。类似的处理方式在 Choon-Peng Chng 等人研究温度对磷脂从层状向囊泡转变的影响中被使用^[69]。此外，我们通过调整钾离子的数目，来维持溶液的电中性。各珠子间相互作用的力场参数遵循 Martini 力场的基本要求。

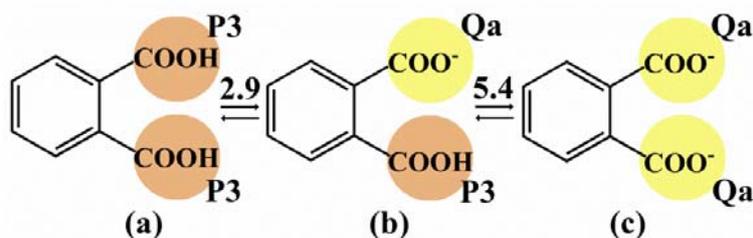


图 2-2 不同 pH 条件下 PPA 的三种状态(a) 低 pH 状态下 PPA 的头基珠子类型；(b) 中 pH 状态下 PPA 的头基珠子类型；(c) 高 pH 状态下 PPA 的头基珠子类型

Fig2-2 Three states of PPA at different pH. The bead type of head group of PPA under low pH state (a), middle pH state (b), and high pH state (c).

2.2.3 模拟参数设置

在本研究中，粗粒度分子动力学模拟和随后的分析都是通过 GROMACS 4.5.5 软件包^[70]实现的。模拟采用的 NPT 系综，使用 Berendsen 控温控压方法^[71]，将温度控制在 298K，将压强控制在 1 个标准大气压。我们使用的是三维周期性的盒子，由于模拟的需要，在研究不同体系时使用的盒子尺寸并不相同，在各章中将详细逐一介绍。模拟中的时间步长设置为 20fs，模拟的总时长 1 μ s，以确保每个模型都能达到平衡状态。非键相互作用的截断半径为 12 Å，并使用标准的 GROMACS 移位函数来进行分段处理，L-J 势在 9 Å 到 12 Å 之间进行移位修正，库仑作用在 0 Å 到 12 Å 的范围内进行移位修正。对模拟过程和模拟结果的观察是通过可视化软件 VMD(Visual Molecular Dynamics)软件^[72]实现的。

2.2.4 研究思路

本文研究的目的是基于 pH 响应表面活性剂设计一种新型的乳状液体系，当 pH 发生变化时，乳状液能够实现乳化和破乳的功能。而这种 pH 响应表面活性剂并非单一的物质，而是通过在 CTAB 中添加响应基团 PPA 复配而形成的。因此，为了显示 PPA 引

入后新体系的优越性，有必要率先研究纯 CTAB 表面活性剂的乳化和破乳能力，这样才能方便与我们后续设计的体系进行比对。此外，PPA 和 CTAB 混合后，在不同 pH 条件下，它们的响应机制是什么？能否通过模拟的方法来研究 PPA 和 CTAB 的响应行为？我们无从可知，因此，需要对这一体系的 pH 响应机理和模拟的适用性进行探索。随后，尝试以该 pH 响应机理为基础，利用 CTAB 和 PPA 来设计出新型的乳状液体系。

经过分析，我们的研究思路可以分为以下三个阶段：

第一，以 CTAB 为乳化剂，研究 CTAB 与油、水进行三相混合时乳状液的形貌，分析乳状液的结构特点和稳定性，为后续研究提供对照；

第二，将 PPA 引入 CTAB 体系，研究 CTAB 和 PPA 在不同 pH 条件下的自组装行为，对比分析不同 pH 条件下的模拟结果的差异，得出 pH 响应的机理，对 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系实现定向的调控，同时验证粗粒度模拟方法在研究 CTAB 和 PPA 响应体系时的适应性；

第三，将 CTAB 和 PPA 这一具有 pH 响应功能的混合体系，应用到乳化破乳领域，与油、水进行混合，研究乳状液的稳定性，分析乳化破乳的原因，并通过实验手段进行验证，从而确保我们设计的新体系的正确性。

整个研究思路的三个阶段，分别对应着论文的第三、四、五章。

第三章 乳状液的乳化形态及其稳定性

众所周知，乳状液是一种多相混合的分散体系，一种液体以小液滴的形式（分散质）分散在与其不相容的另一种液体（分散质）中所形成的亚稳态体系。常见的类型有油包水、水包油和多重型。如果经乳化形成的乳状液能够稳定存在，则称之为“稳定”，如果乳状液在形成后随即迅速破乳，则称之为“不稳定”。影响乳状液稳定性的因素有很多，比如温度、界面电荷、液滴的大小等等。

为了通过 pH 来调节乳状液的稳定性，即设计出 pH 响应型的乳状液体系，实现 pH 调控乳化破乳的功能，我们设想：选用一种常见的表面活性剂 CTAB，通过外加小分子 PPA 的方法来实现。因此，为了与“有 pH 开关”时的乳状液行为进行对比，在本章中，采用粗粒度分子动力学模拟的方法，研究在只有 CTAB 不加 PPA 的情形下，CTAB、油和水三相混合时乳状液的乳化形态，并对乳状液的结构和稳定性进行初步探索。在这里的油相用正辛烷（n-octane）来代表。

3.1 初始模型

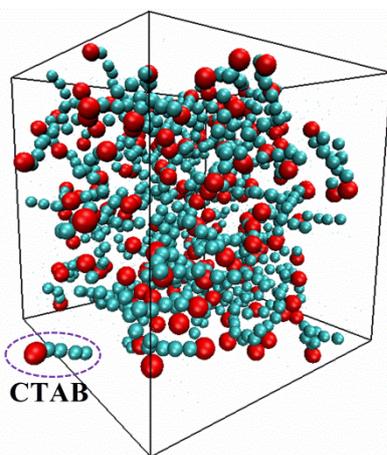


图 3-1 不同表面活性剂和油的比例下乳化形态的初始模型

Fig3-1 The initial model for the emulsions of the different CTAB/oil ratio.

本章中，我们研究 CTAB、正辛烷和水在不同比例下乳状液的乳化形态。在此处，我们模拟使用的三维周期性盒子的大小是 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 。在建模的过程中，固定盒子中的珠子总数（8364 个），分别改变表面活性剂的数目和正辛烷的数目进行模拟。表面活性剂的数目依次选用 180、360、540 和 720，正辛烷的数目分别选择 330、660、990、

1320 和 1650 个，随后计算出平衡离子和水分子的数目，再使用 PACKMOL 软件^[73]将表面活性剂、油、平衡离子和水随机分散在盒子中。初始的模拟构型如图 3-1 所示，CTAB 的主体部分由 5 个珠子构成，包括 4 个青色的疏水珠子和 1 个红色的头基亲水珠子，油滴使用的青色小点表示，水珠子和平衡离子被隐藏。在图中可以看出，表面活性剂、油和水是随机分布的。

3.2 模拟细节

初始模型建好后，按照 2.2 小节中提及的模拟参数设置方法进行设置，模拟 $1\mu\text{s}$ 时间，观察乳状液的不同乳化形态。

3.3 结果与讨论

3.3.1 表面活性剂和油相对乳状液乳化形态的影响

在不同的表面活性剂和油滴数目下开展模拟，得到多种形态的乳状液，如图 3-2 所示。在图中，为了清晰显示，我们隐藏了水和油，但可以通过 CTAB 分子的朝向来确定油水两相，与青色疏水珠子接触的是油相，而与红色亲水珠子接触的则是水相。

从图 3-2 中我们可以看出，在表面活性剂的量比较低时（如 180 和 360），如果加入少量油滴，会形成水包油型的乳状液；随着油分子数目的增多，少量的表面活性剂不再能很好的包裹油相，因而油相开始连续，出现油水双连续相，甚至出现油水分层的现象；倘若继续增加油分子的数目，油的量远大于水的量时，会形成油包水型的乳状液，因为在本文中研究的重点是水包油型，所以在这里未作展示。当表面活性剂的量比较高时（如 540 和 720），加入少量油滴时，会形成多个水包油的乳状液结构；继续增加油分子数目，则开始出现油水双连续的结构。

在图 3-2 中还可以发现，当油分子的量为 330 时，表面活性剂量少时（如 180 和 360），会形成单个的水包油乳状液结构，随着表面活性剂的增多，会出现多个更小的乳状液，持续增大，甚至会出现表面活性剂过量形成小胶束的情况；当油分子为 1650 时，会随着表面活性剂的增多，由油水分层的结构变成油水双连续的结构；在其他油分子量的情况下，乳状液的乳化形态也会随着表面活性剂量的变化而变化。

通过图 3-2 的观察，我们可以得出，乳状液的乳化形态会随着表面活性剂 CTAB 和油分子量的不同而发生变化，表面活性剂的量越多，油分子量越少，越容易形成水包油的乳状液结构。由于 O/W 型乳状液更常见而且应用更广泛，因此我们重点研究 O/W 型

乳状液。我们以图 3-2(b)中所形成的水包油结构为例，做一些详细地说明。

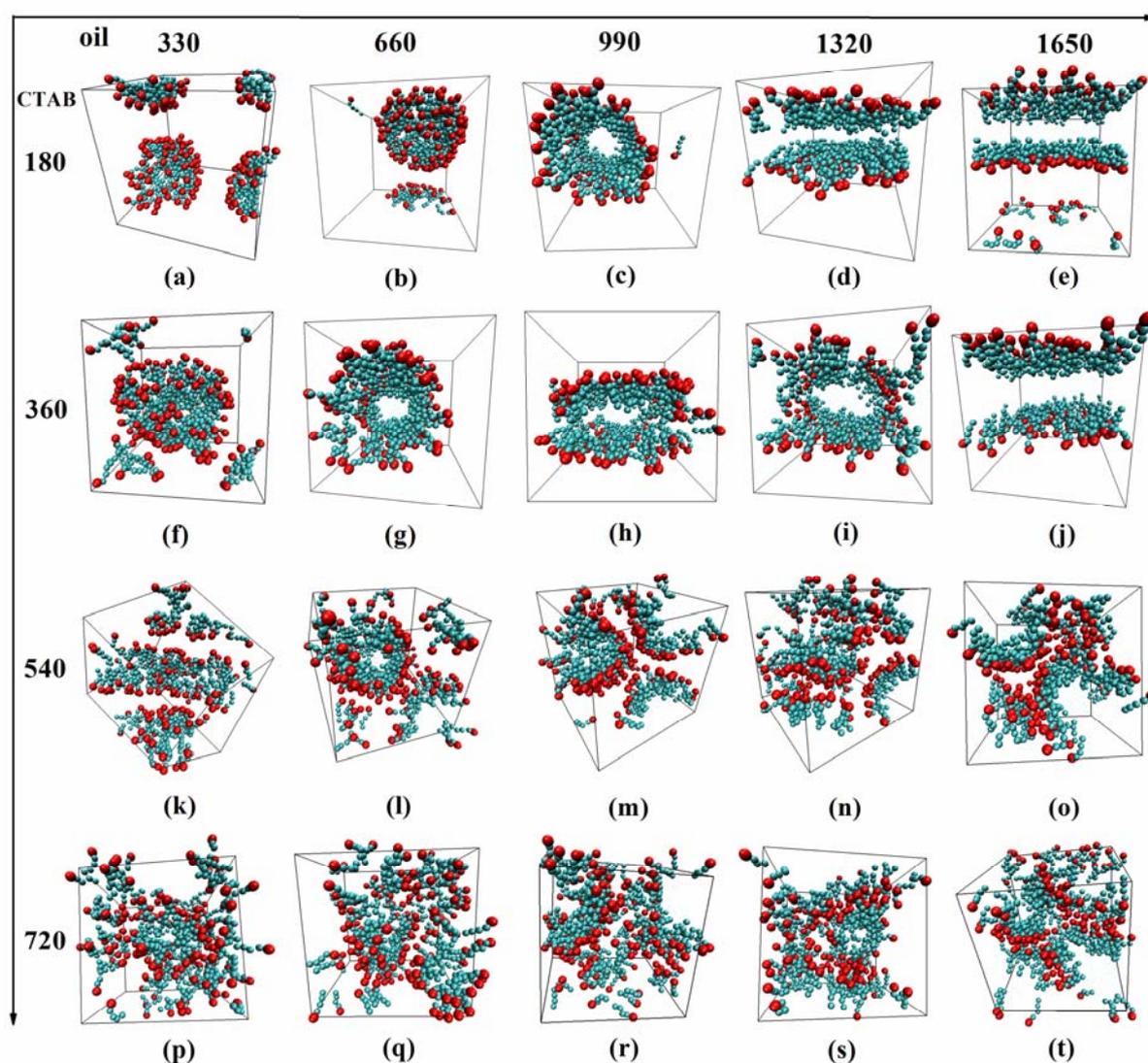


图 3-2 不同表面活性剂和油比例下乳状液的类型

Fig3-2 The varieties of emulsions with varying the ratio of ctab/oil.

以 3-2(b)中的 O/W 乳状液的质心为原点，分别求出油相分子、CTAB 中的 C2 疏水珠子、CTAB 中的 Q0 亲水头基和水的径向分布函数 (RDF)，如图 3-3 所示。在图中我们可以发现，随着与质心距离的增加，油相分子 (青色的线)、C2 珠子 (绿色的线) 和 Q0 (红色的线) 的 RDF 曲线先后出现峰值，这表明正辛烷和表面活性剂 CTAB 在 O/W 乳状液结构中的分布情况：油相在中心，表面活性剂的疏水端 (C2 珠子) 插入到油相中，而亲水端 (Q0 珠子) 则位于整个结构的最外层，直接与水接触。通过对 O/W 乳状液结构的细致分析，将有助于我们使用预组装模型开展乳状液稳定性的研究。这种油相在里、表面活性剂在外的水包油结构，能够提高油性物质在水相中的溶解能力，因而在油田开发、药物运输等领域有着广阔的应用前景^[52]。

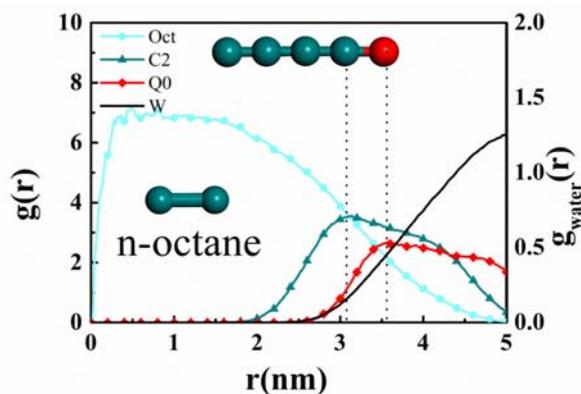


图 3-3 O/W 乳状液的径向分布函数

Fig3-3 The radial distribution functions (RDFs) of O/W emulsions.

3.3.2 O/W 乳状液的稳定性

乳状液能否稳定存在是开展乳状液应用的前提，如果两个乳状液能够彼此间相互保持独立，则视为乳状液体系是稳定存在的；相反，如果两个乳状液发生融合，则视为不稳定，即通常所说的破乳。接下来，探究 CTAB 所形成的 O/W 乳状液的稳定性。通过图 3-2 中所示的乳状液的乳化形态，可以发现：在油相固定为 330 时，当表面活性剂的量大约在 0 到 360 区间时，容易形成单个水包油的乳状液结构。因此，将油相的量固定在 330，取表面活性剂分别为 0,60,120,150,180,210,240,270,360 和 400 时所形成的水包油结构，来研究 O/W 乳状液的稳定性。

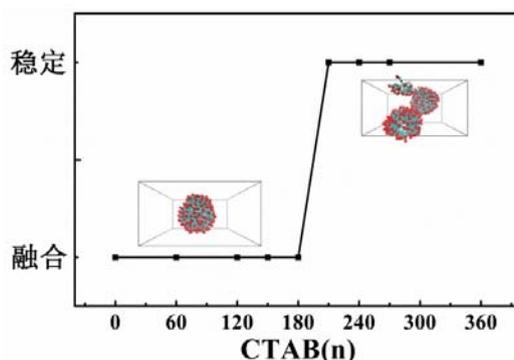


图 3-4 O/W 乳状液稳定性随 CTAB 数目的变化

Fig3-4 The stability of O/W emulsions with increasing CTAB number.

先取在上述不同表面活性剂数目下所形成的 O/W 乳状液的模拟结果，分别使用 GROMACS 软件中的 GENBOX 命令，将 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 的盒子沿 x 轴方向扩展成 $200 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 的体系，再按照第二章中的参数设置，模拟 $1 \mu\text{s}$ ，观察同一盒子中的两个乳状液的稳定性，具体的方法将在第五章中详细说明。如图 3-4 所示，当表面活性剂

的量比较少（小于 180）时，同一盒子中的两个乳状液并不能稳定存在，会最终融合形成一个更大的乳状液；而当表面活性剂的量比较多（大于 210）时，同一盒子中的两个乳状液仍然能够保持相互独立，即乳状液是独立稳定存在的。这表明，随着表面活性剂数目的增多，O/W 乳状液会变得越来越稳定。对于 CTAB 这种离子型的表面活性剂来说，其稳定性增强的原因可能有两点：第一，CTAB 头基是带正电的，随着表面活性剂的增多，单个乳状液表面的正电荷数目增大，相应地，同一盒子中的两个乳状液之间的排斥作用就更强，因而稳定；第二，由于表面活性剂的增多，油水界面处的分子排列会更加紧密，表面活性剂对油滴的保护作用也就越强。这两点也将在第五章中验证。总之，由纯 CTAB 所形成的水包油乳状液，当油相一定时，随着 CTAB 数目的增多，乳状液的稳定性会逐渐增强，由不稳定状态变为稳定状态，即由较多表面活性剂所形成的乳状液结构更稳定。

3.4 本章小结

本章研究的主要目的是为开展 pH 响应型乳状液体系的研究奠定基础，率先开展只有 CTAB 作为乳化剂时，CTAB 与油、水进行三相混合时乳状液的乳化形态及其稳定性，与后续添加 PPA 后所形成的乳状液进行对比，体现我们设计的优越性。

通过本章的模拟可以发现，乳状液的乳化形态与表面活性剂、油和水的量有着密切的联系。在不同的表面活性剂、油水的条件下，会有不同的乳化形态，如 O/W 型、油水双连续相、油水分层等等。随后分析得出了 O/W 型乳状液的结构特点，油相在内，表面活性剂疏水端插入油相，亲水端与水直接接触。这些结构的细节信息为我们在后续的研究中使用预组装模型来开展稳定性研究提供了技术支持。此外，初步探索了纯 CTAB 作乳化剂时 O/W 型乳状液的稳定性，在油相一定的前提下，使用的表面活性剂越多，所形成的乳状液越稳定，这为后续所研究的 pH 响应型的乳化破乳体系提供了对照。

第四章 pH 响应表面活性剂体系的设计

在上一章，我们研究了只有 CTAB 作乳化剂时形成的乳状液。乳状液的稳定性随着表面活性剂的增多而增强，越不利于破乳。众所周知，CTAB 作为一种常见的阳离子型表面活性剂，本身并不具有环境响应的功能。但由于 CTAB 分子具有良好的配位性，能够与阴离子、阳离子、两面表面活性剂、醇等进行复配，因而可以通过在 CTAB 表面活性剂中添加 pH 响应型小分子的方法，使复配后的体系具有 pH 响应的功能。

目前，已经有很多小分子能够赋予 CTAB 体系 pH 响应的功能，如苯酚分子、苯甲酸分子、邻氨基苯甲酸、邻苯二甲酸氢钾等，随着研究的深入，会有越来越多的以 CTAB 为主剂的 pH 响应表面活性剂体系被开发。但目前针对 pH 响应的应用主要集中在形貌调控上，例如 Huang 等人通过向 CTAB 中加邻苯二甲酸氢钾 PPA 的方法，设计了 pH 响应的蠕虫状胶束，当 PPA 和 CTAB 的比例在 4:6 时，如果改变 pH 条件，就能观察到线状胶束（pH 为 3.90）和短棒胶束（pH 为 5.35）之间的可逆转变。但至于为什么能够发生转变？转变的过程中能量是如何变化的？转变的微观过程又是什么样的？并没有提及。这些关键的响应机理，都是我们开展 pH 响应相关应用的理论基石。想要充分地认识 pH 响应的机理，考虑到实验设备和实验条件的限制，我们将通过分子模拟的方法来开展。

在本章中，我们采用的是粗粒度分子动力学模拟的方法，引入的小分子是 PPA，研究在没有油相加入的情况下，CTAB 和 PPA 的混合表面活性剂体系的响应机理，探究该混合体系在不同 pH 条件和不同的 PPA/CTAB 比例下的自组装形貌的差异。通过对比分析，从分子角度来揭示该体系在 pH 诱导下自组装的微观机制，得出响应机理，以实现对该 CTAB 和 PPA 混合体系的定向调控，并为后续将该体系应用到乳化破乳体系中提供理论基础。同时也希望通过本章的研究，摸索粗粒度分子动力学模拟在响应型自组装领域的适应性，为后续设计更复杂体系提供参考。

4.1 初始模型

在本章中，我们研究了 CTAB 和 PPA 混合体系，在三种不同的 pH 条件和不同的 CTAB/PPA 比例下的自组装行为，并探索 pH 诱导该体系发生形貌变化的机理。由于在较大的盒子中更有利于我们对自组装形貌的观察，因此在这里，我们使用的三维周期性盒子是 $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ 的。建模的过程与 3.1 中的方法相似。在此处，将盒子中的珠子总

数固定在 63300 个。与此同时，固定表面活性剂 CTAB 的数目（540 个），向混合体系中分别加入 90,180,270,360 和 450 个 PPA 分子。此外，按照 pH 条件的不同，即 PPA 头基质子化状态的差异，调节所加入的平衡离子 K^+ 的量，随后计算出水珠子的数目（90% 的 P4 珠子和 10% 的 BP4 珠子），最后用 PACKMOL 软件^[73]将各组分均匀地分散到盒子中。本章模拟使用的初始构型如图 4-1 所示。CTAB 主体由 4 个青色疏水珠子和 1 个红色亲水珠子构成，PPA 主体由 3 个绿色珠子和 1 个橙色、1 个黄色珠子构成（指在中 pH 即 2.9 到 5.4 之间的状态）。在图 4-1 中可以看出，体系中的各组分都是随机分布的。

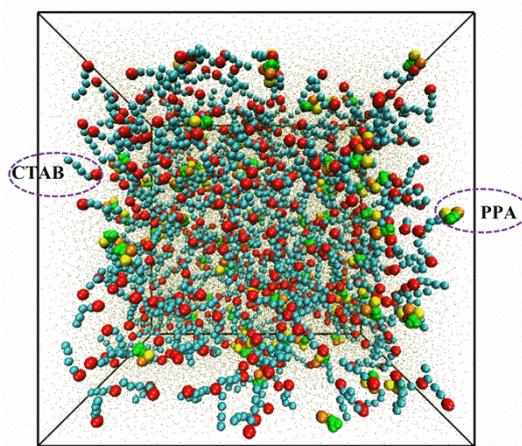


图 4-1 在不同 pH 或 CTAB/PPA 比例下混合表面活性剂体系自组装行为的初始模型

Fig4-1 The initial model for the self-assembly of CTAB/PPA mixtures under different pH or the CTAB/PPA ratio.

4.2 模拟细节

初始模型建好后，使用 2.2.2 中提及的 pH 响应的粗粒化力场和 2.2.3 中的模拟参数设置，每个模型都模拟 $1\mu s$ 的时间，观察混合体系在三种不同的 pH 条件和不同混合比例下的自组装形貌。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同 pH 条件下 CTAB/PPA 混合体系的自组装

为了探索 CTAB 和 PPA 混合体系的 pH 响应行为，使用粗粒度分子动力学模拟的方法，在三个 pH 区间开展模拟：高 pH 区（pH 大于 5.4）、中 pH 区（pH 在 2.9 和 5.4 之间）、低 pH 区（pH 小于 2.9）。所有模拟的初始模型都采用随机分散的模型。CTAB 分

子数目固定在 540 个，调节 PPA 的数目，使得 PPA 与 CTAB 的比例从 1:6 变化到 2:6,3:6,4:6 和 5:6。

4.3.1.1 自组装的形貌分析

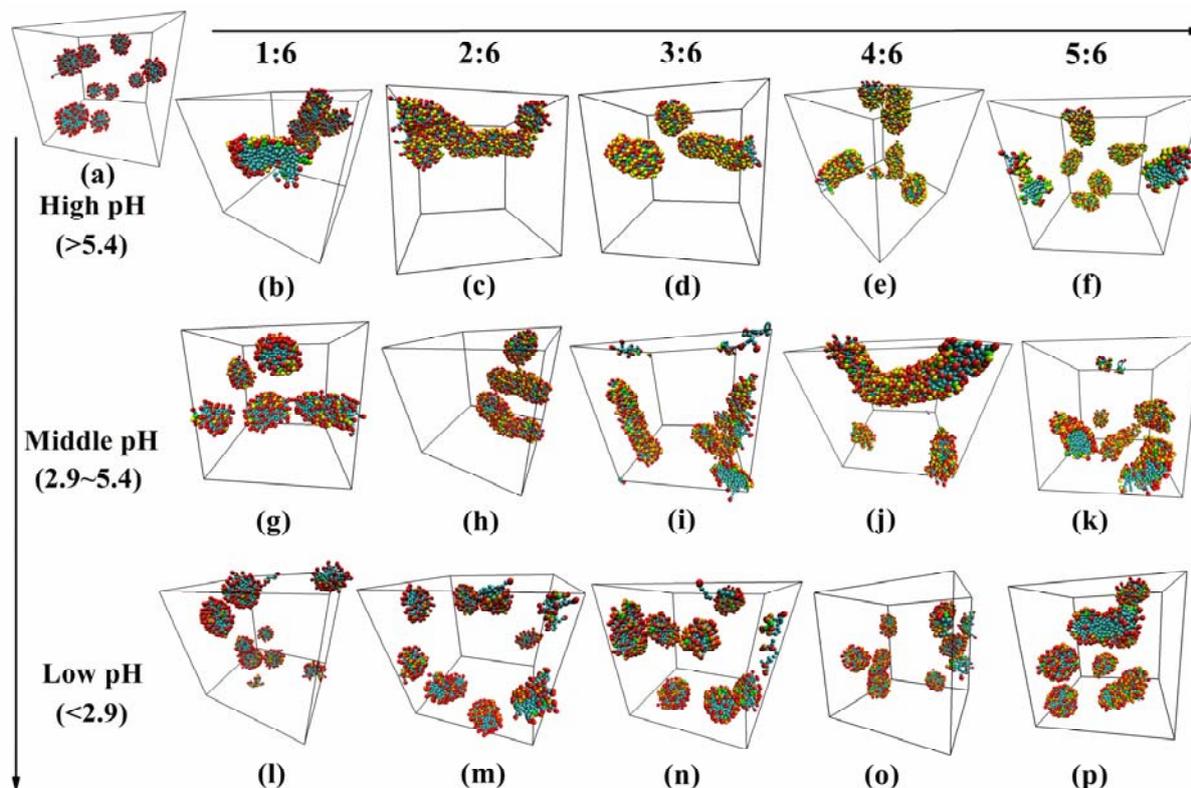


图 4-2 CTAB/PPA 混合体系在不同 pH 下随 PPA 数目变化时的平衡构型

Fig4-2 The equilibrium morphologies of the CTAB/PPA surfactant mixture systems with increasing the number of PPA molecules at different pH. The number of CTAB molecules is fixed at 540 in all simulations. Water, K^+ ion, Cl^- ion and no adsorption of PPA are not shown for clarity.

在自组装的平衡构型中，我们发现：在不同 pH 和 PPA/CTAB 比例下会出现球、棒和线等不同的形貌，所有的模拟结果如图 4-2 所示。为了清晰展示，我们隐藏了钾离子、氯离子、水和未吸附的 PPA 分子。在没有添加 PPA 的时候，不论溶液中的 pH 是什么状态，CTAB 分子自发聚集形成球形胶束^[67]，如图 4-2(a)所示。在图 4-2 的第一行中，从图 4-2(b)到 4-2(f)，展示了在高 pH 区，随着 PPA 数目的增多，CTAB 胶束的形貌变化情况。明显地，PPA 的加入，能够诱发 CTAB 胶束从球形胶束向棒状胶束转变。然而，在不同 PPA 分子量，即在不同的 PPA/CTAB 比例下，棒状胶束的长度会有着明显的不同。当 PPA 和 CTAB 的比例是 2:6 时，即在图 4-2(c)中，此时的棒状胶束是最长的。有趣的是，在 PPA/CTAB 的比例小于 2:6 时，棒状胶束长度是随着 PPA 量的增加而变长，而当

PPA/CTAB 的比例大于 2:6 时, 棒状胶束的长度随着 PPA 量的增加而减小。在中 pH 区域, 即图 4-2 第二行 4-2(g)到 4-2(k)所示, 同样能够观察到球状胶束到棒状胶束的转变。然而, 与高 pH 条件下最长的棒状胶束出现在 2:6 (PPA/CTAB) 不同的是, 此时的最长胶束是出现在 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 时, 如图 4-2(j), 并且经过盒子周期性扩展以后, 可以发现这是一条连续的线状胶束。同样地, 在 PPA 和 CTAB 的比例小于 4:6 时, 棒状胶束的长度是随着 PPA 量的增加而增长的。如果比例超过 4:6, 其长度随即减小。图 4-2 第三行展示的是在低 pH 区域内, 胶束形貌随 PPA/CTAB 比例变化而变化的情况。在低 pH 区域, 在图 4-2(l)、(m)、(n)中, 所形成的胶束都是球形结构, 只有在 PPA/CTAB 比例达到 4:6 (如图 4-2(o)) 和 5:6 (如图 4-2(p)) 时, 会形成许多非常短的棒状结构。

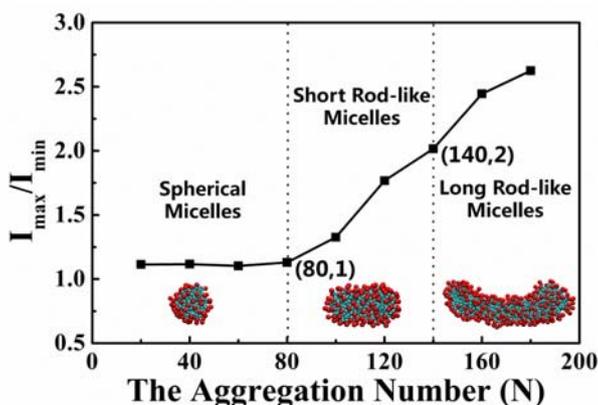


图 4-3 胶束长短轴比随胶束中 CTAB 数目的变化规律

Fig4-3 The ratio of long and short axes against the aggregation number of CTAB micelles.

为了定量地区分图 4-2 中球状胶束和棒状胶束, 更清晰地反映胶束的结构特征, 我们使用胶束的长轴 (I_{\max}) 和短轴 (I_{\min}) 之比来表示。图 4-3 展示了胶束的长轴和短轴之比随胶束中 CTAB 聚集数目 (N) 的变化规律。当聚集数目 $N \leq 80$ 时, 长轴 (I_{\max}) 和短轴 (I_{\min}) 之比在 1.0 左右, 此时形成的是球形胶束; 当 $80 \leq N \leq 140$ 时, 相应地, $1.0 \leq I_{\max}/I_{\min} \leq 2.0$, 此时短的棒状胶束形成; 而当 $N \geq 140$ 时, 长短轴之比大于 2.0, 此时我们把胶束定义为长的棒状胶束。于此同时, 如果已形成的胶束经过周期性扩展之后是连续的, 则被认为是线状胶束。通过长短轴之比, 我们定义了球形胶束、棒状胶束和线状胶束。随后, 我们在图 4-2 的各个平衡构型中, 提取各组构型的最大聚集体所包含的 CTAB 的分子数目, 如表 4-1 所示。因此, 基于胶束形貌的定义和各个胶束结构中 CTAB 聚集数目, 图 4-2 中所有的胶束结构能够被定量地展示出来。在图 4-2(a)、图 4-2(l) 到(n)中, 胶束是球形; 在图 4-2(b)、4-2(f)、4-2(g)、4-2(o)和 4-2(p)中, 胶束是短棒状的;

在图 4-2(c)到(e)、4-2(h)、4-2(i)和 4-2(k)中，胶束是长棒状的。特别指出的是，图 4-2(j)中的胶束是线状结构。

表 4-1 在不同 pH 下，随着 PPA 量增加而变化的胶束中 CTAB 数目

Table4-1 The aggregation number of micelles with increasing the PPA at different pH.

	0:6	1:6	2:6	3:6	4:6	5:6
High pH	60	135	540	270	180	108
Middle pH	60	135	180	180	270	270
Low pH	60	77	77	77	90	90

通过对模拟结果的定性和定量描述，我们能够清晰地能够发现，PPA 的量和 pH 的状态是影响聚集体形貌的两个关键因素。纵向比较，当 PPA 和 CTAB 的比例一定时，高 pH 区域和中 pH 区域是有利于棒状胶束形成的。特别指出的是，当 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 时，在三种 pH 条件下模拟所获得的棒、线、短棒结构，分别如图 4-2(e)、图 4-2(j)和图 4-2(o)所示，与 Huang 等人^[49]实验中观察到的胶束结构是一致的。此外，横向比较，当 pH 一定时，棒状的胶束通常在 PPA 和 CTAB 比例为 2:6 到 4:6 的这个区间内出现，并且其胶束的长度会随着比例的不同而产生波动。基于不同的 PPA/CTAB 比例和 pH 条件，胶束的自组装形貌会发生变化。这一现象是非常有趣的，但是为什么会发生变化呢？针对这些模拟的结果，需要更多细致的分析和讨论。

4.3.1.2 PPA 在球棒转变过程中的角色

在图 4-2 中，正是由于 PPA 的加入，才使得原来的球形胶束变成棒状胶束，因此 PPA 肯定在球棒转变的过程中扮演了重要角色。但是为什么 PPA 能够诱发球棒转变呢？这一方面的研究鲜有报道，至今仍不清晰。由于 PPA 具有特殊的结构，它在不同的 pH 条件下，头基会发生不同程度的质子化，即有着不同数目的“-COO⁻”，可能 0 个（低 pH）、1 个（中 pH）或 2 个（高 pH）。究竟是 PPA 自身的结构引发的球棒转变，还是因为其头基带电性质引发的呢？为了研究 PPA 自身结构的影响，需先排除“-COO⁻”带电性质的影响，由于低 pH 时，无“-COO⁻”，因此先针对低 pH 条件下的自组装构型进行分析，探索形貌转变的机制。

PPA 分子在胶束中的排布情况，应该能为我们理解 PPA 在球棒转变中的角色提供重要信息。因此，我们以每个胶束的质心为原点，求出了胶束中 CTAB 和 PPA 的各个组分的径向分布函数（RDFs）。为了提取和分析的方便，我们以图 4-2(m)中的一个球形胶束为例。图 4-4(a)中展示了 CTAB 的头基(Q0)珠子和尾链(C2)珠子、PPA 的头基(P3)

珠子和疏水 SC4 珠子、水距离胶束质心的径向分布函数曲线。在图中 4-4(a)中, 我们不难发现, 随着与质心距离的增大, C2 珠子、SC4 珠子、Q0 珠子和 P3 珠子的径向分布曲线先后出现峰值。明显地, Q0 珠子和 P3 珠子出现峰值的位置是十分接近的, 这表明 PPA 的亲水基团和 CTAB 的亲水基团几乎处在胶束的同一水平位置。从 C2 珠子和 SC4 珠子的 RDF 曲线可以发现, CTAB 的疏水部分相比 PPA 的疏水苯环结构是更加靠近胶束质心的。通过对分子排布信息的观察, 我们推测 CTAB-PPA 分子对有着一个如图 4-4(b)所示的楔形结构。相似的模拟结构也出现在 Jia 等人^[74]的工作中。此外, 不单单是低 pH 条件下, CTAB-PPA 分子对才具有楔形结构, 图 4-4(c)和 4-4(d)分别展示了在高 pH 条件和低 pH 条件下各自的楔形结构。在其他的模拟结果中, CTAB 和 PPA 也有着相似的排列, 在这里并未展示。

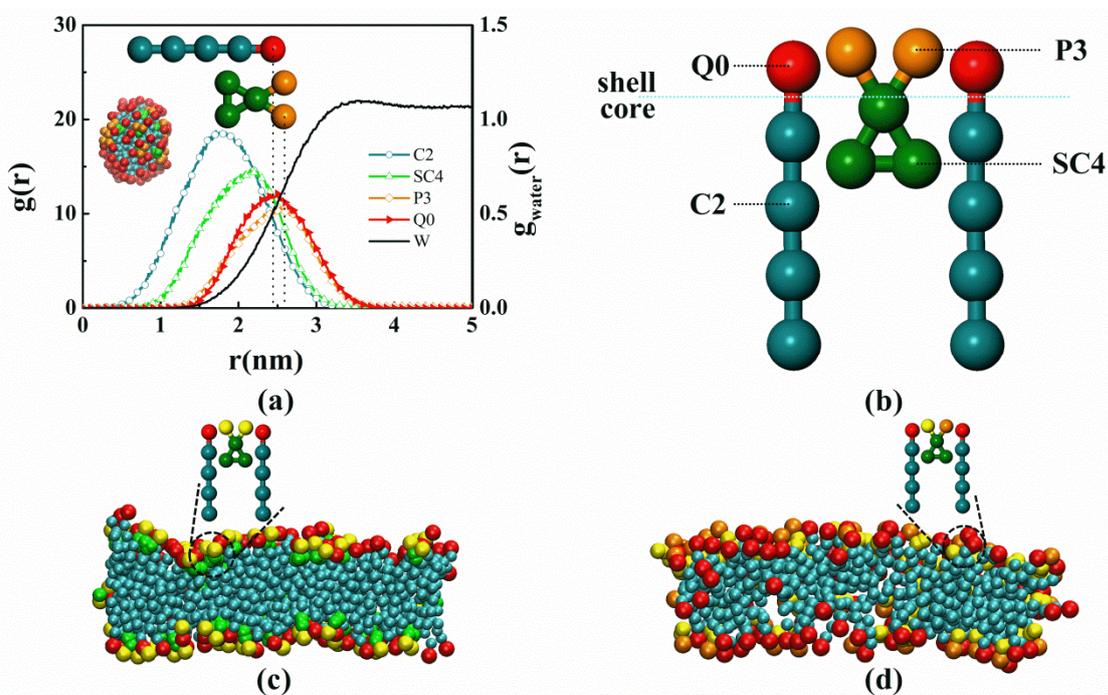


图 4-4 PPA 在球棒转变过程中扮演的角色

Fig4-4 (a) The radial distribution functions $g(r)$ of C2 (cyan line), SC4 (green line), P3 (orange line), Q0 (red line), and water (black line) as a function of distance from micelle center of mass. (b) The structure standing for the extracted three molecules from the rod-like micelle. (c) The partly cross-sectional view in a system of molar ratio PPA/CTAB = 2:6 under high pH. (d) The partly cross-sectional view in a system of molar ratio PPA/CTAB = 3:6 under middle pH.

可以肯定的是, 由 CTAB-PPA 分子对所形成的楔形结构对于棒状胶束的形成是有着密切联系的。一般来讲, 表面活性剂的自组装形貌可以通过临界堆积参数 P 来进行描述

和推测。临界堆积参数 P 的公式是 $P = \frac{V}{a_0 l_c}$ ，其中 V 表示尾链的疏水体积， l_c 表示疏水尾链的最大有效长度， a_0 表示每个表面活性剂在胶束界面处的平均占有面积^[75]。如果临界堆积参数 $P \leq 1/3$ 时，表面活性剂能够自发聚集形成球形胶束；当 $1/3 \leq P \leq 1/2$ 时，会出现棒状或线状胶束；而 $1/2 \leq P \leq 1$ 时，会出现层状胶束或者囊泡。因此，球状胶束和棒状胶束之间的转变可以通过临界堆积参数 P 的变化来进行预测。通过对图 4-4 的分析得出，PPA 与 CTAB 会形成分子对，插入到胶束中。基于这种插入式的结构，聚集体中混合表面活性剂的疏水体积理应是增大的，进而导致临界堆积参数 P 的略微增大，使得 P 值达到 $1/3$ ，从而实现球状胶束和棒状胶束转变。

然而，事实并非如此，同样都是 PPA 插入式的结构，相比于高 pH 区和中 pH 区的胶束（如图 4-2(b)到(k)所示）发生明显的球棒转变，在低 pH 区域（如图 4-2(l)到(p)所示）中，球状胶束到棒状胶束的转变并不明显，只有当 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 和 5:6 时，才会出现非常短的棒状胶束。这样的对比只能说明：这种 PPA 插入 CTAB 的结构，与带电“-COO⁻”结构相比，对堆积参数 P 的影响是非常小的，并不是诱导球棒发生转变的关键因素。因此，准确地讲，PPA 的这种插入式的结构仅仅起到为 PPA 和 CTAB 的头基提供更近距离接触的作用。

4.3.1.3 静电屏蔽在球棒转变过程中的角色

由于 PPA 分子在不同 pH 条件下有着不同的带电状态，且 CTAB 本身头基也是带正电的，因此，PPA 和 CTAB 之间的静电作用可能是引发球棒转变的另一因素。明显地，对比在低 pH 条件下生成的球形或短棒状的胶束（如图 4-2(l)到(p)所示），在高 pH 区域和中 pH 区域（如图 4-2(b)到(k)所示），即当 PPA 的头基全部带电或部分带电时，能够观察到更大的胶束聚集体。所以，我们接下来将通过分析 CTAB 胶束周围净电荷的数目变化，来探究 CTAB 和 PPA 之间的静电作用对球棒转变的影响。

如果某个分子与 CTAB 的头基 Q0 间的距离小于 0.7nm，我们就认为这个分子已经吸附在胶束上，成为胶束的一部分。根据此定义，我们可以统计出能够吸附在胶束周围的各种带电基团的数目，随后求出胶束周围的净电荷数目，并制成图 4-5。图 4-5 清晰地展示了在不同 pH 下，随着 PPA 数目的增加，胶束周围净电荷数目的变化曲线。在低 pH 条件下，净电荷的数目始终保持在相对稳定的状态，大约 400 个单位的正电荷，在图中用蓝色曲线标出。然而，在中 pH 条件（红色的线）和高 pH 条件（黑色的线）下，随着 PPA 数目的增加，胶束周围的净电荷数目逐渐减小。当 PPA 和 CTAB 的比例在 5:6

时，中 pH 时，胶束整体带 140 个单位的正电荷，高 pH 时，胶束整体带 150 个单位负电荷。需要特别指出的是，在 PPA 和 CTAB 的比例为 3:6 时，高 pH 状态下整个胶束近乎中性，整体不带电。

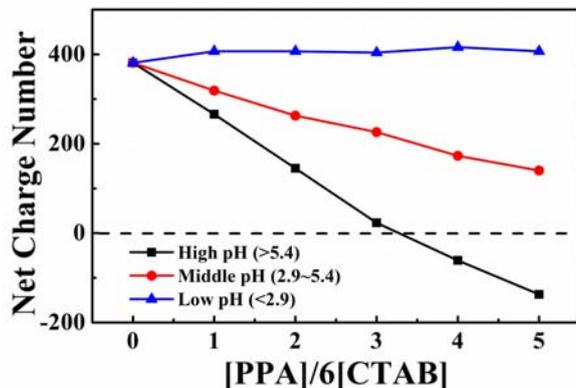


图 4-5 在不同 pH 条件下随着 PPA 的增加胶束周围净电荷的数目

Fig4-5 The net charge number around the micelles with the increasing of PPA under different pH.

We define that one molecule bound to the micelle if the distance between the molecule and head group (Q0) of CTAB is shorter than a cutoff (0.7nm).

在低 pH 条件下，由于所加入的 PPA 分子不带任何电荷，所以 CTAB 带电头基之间的静电排斥作用是始终存在的。这种头基间的静电排斥作用阻碍了球形胶束的进一步融合和长大。因此，在低 pH 区域，如图 4-2(l)到(p)所示，胶束始终是一种球形结构。然而，当带电的 PPA 被引入体系后，由于 PPA 带着相反电荷，能够屏蔽 CTAB 头基之间的静电排斥作用。CTAB 头基间的排斥作用被屏蔽后主要有两方面的作用：一方面，体现在两个胶束之间，由于每个小胶束整体带电量减小，所以小胶束彼此间的相互作用会减弱，因而能够促进小胶束之间的融合；另一方面，体现在单个胶束中，由于头基间的排斥作用减弱，在同一胶束中，CTAB 的头基间距会变小，因而单个表面活性剂在胶束表面的平均占有面积 a_0 减小，根据临界堆积参数 P 的公式， a_0 减小后，将得到一个更大的 P 值，从而获得更长的棒状胶束结构。相比 PPA 不带电的状态（低 pH 区域），在中 pH 和高 pH 时，棒状胶束更容易获得。因此，静电屏蔽作用是非常重要的一个影响因素。

但是，有两个现象不能完全符合静电屏蔽作用在球棒转变中的影响。首先，在中 pH 条件下，在图 4-5 中，净电荷的数目是逐渐减小的，并且最小的净电荷数目是+140，出现在 PPA 和 CTAB 的比例为 5:6 的情况。所以，如果仅仅考虑静电屏蔽作用对球棒转变

的影响,那么最大的胶束理应出现在比例为 5:6 的时候,但是事实上,最大的胶束出现在 PPA 与 CTAB 的比值为 4:6 时,如图 4-2(j)所示。其次,在高 pH 区域,当 PPA 和 CTAB 的比例为 3:6 时,整个胶束几乎都是不带电的,但最长的胶束却出现在了比例为 2:6 的时候,如图 4-2(c)所示。换句话说,因为静电屏蔽作用是有利于大胶束形成的,所以最大的聚集体理应出现在 PPA/CTAB 为 5:6 (中 pH,图 4-2(k)) 和 3:6 (高 pH,图 4-2(d)) 时,此时在相同 pH 条件下,胶束周围所带的净电荷数目最少。不同寻常的是,最大最长的棒状胶束却分别出现在了 4:6 (中 pH) 和 2:6 (高 pH) 时。这表明,除了静电屏蔽作用以后,必定有其它因素同样在球棒转变中扮演了重要角色。

4.3.1.4 空间位阻在球棒转变过程中的角色

在 4.3.1.2 小节中,我们发现了 PPA 分子是插入到 CTAB 疏水尾链中的,如图 4-4(b) 所示。基于这种特殊的插入式结构,随着 PPA 分子量的增加,CTAB 分子在胶束表面的平均占有面积 a_0 也必定会在很大程度上受到影响。在 4.3.1.3 小节中,我们已经发现,当带电的 PPA 分子被引入后,CTAB 头基间的静电排斥作用能够被有效地屏蔽,所以 CTAB 的头基间距会减小,获得一个更小的 a_0 ,从而改变堆积参数 P 的值,实现球棒转变。然而,需要注意的是,在 PPA 的这种插入式结构中,即 PPA 实际上是位于相邻的 CTAB 之间,如果 CTAB 之间存在着大量的 PPA 分子,由于 PPA 自身的空间位阻作用,可能会撑大 CTAB 的头基间距,导致一个更大的 a_0 。为了验证空间位阻作用的存在,接下来,我们以高 pH 条件时的一系列形貌转变形貌为例,分析胶束中 CTAB 的全部亲水头基 Q0 之间的径向分布函数,来验证我们的猜想。

图 4-6 展示了 CTAB 全部亲水头基 Q0 之间的径向分布函数,为了显示的更加清晰,我们将其中的最高峰部位进行了放大,作为插图放在 4-6 中。尽管 PPA 分子量不同,即不同的 PPA 和 CTAB 混合比例,但是所有情况下的 Q0 头基的 RDF 曲线都有着两个明显的峰值,且两个峰出现的位置是完全相同的,分别在 0.54nm 和 0.92nm 处。不同的是,每种情况下 RDF 曲线最高峰的峰值不同,结果表明,峰值的顶点按从大到小的顺序,依次是 III、IV、V、II、VI 和 I。径向分布函数 $g(r_{Q0-Q0})$ 的峰值越高,表明在相同的距离范围内,出现的头基 Q0 的数目也就越多,这就意味着在胶束表面,单个表面活性剂分子平均占有的面积就会越小,即 a_0 越小。依据临界堆积理论,在这种情况下,应该获得更大的胶束。

在图 4-6 中,静电屏蔽作用和空间位阻作用对 a_0 的影响被清晰地证明。明显地,静电屏蔽作用的存在是有利于获得一个更小的 a_0 值的。相反,空间位阻作用是导致 a_0 增

大、阻碍胶束进一步长大的因素。因此，我们认为，当 PPA 的量比较少时，在初期阶段静电屏蔽作用是影响球棒转变的主要因素，在 PPA 和 CTAB 的比例分别达到 2:6(高 pH) 和 4:6(低 pH) 之前，棒状胶束的长度是在逐渐增长的。这两种情况有个共同的特点就是负电荷和正电荷的比值巧合都在 4:6 时。当 PPA 的数目超越这个值，受到过剩的负电荷引发的静电排斥和带电 PPA 自身的影响^[76]，PPA 的空间位阻作用开始展现，这导致胶束的长度又逐渐减小。

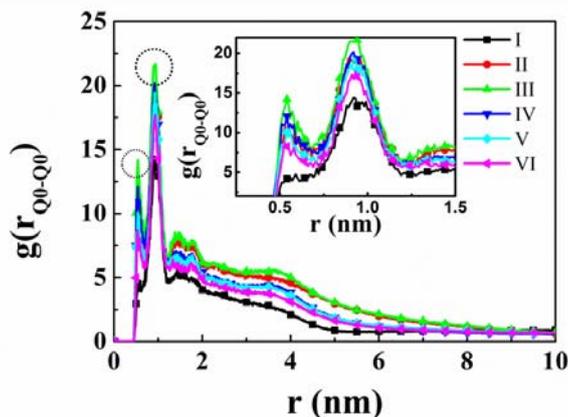


图 4-6 高 pH 条件下 CTAB 的全部 Q0 头基间的 RDF 曲线

Fig4-6 The RDFs between total head group (Q0) of CTAB in high pH solutions. I (black line) represents CTAB system without PPA. II (red line), III (blue line), IV (pink line), V (green line) to VI (purple line) are on behalf of these six mixed system: 1:6, 2:6, 3:6, 4:6, 5:6 at high pH, respectively.

因此，总的来讲，在从球到棒的转变过程中，静电屏蔽作用和空间位阻作用是关键因素。在高 pH 和中 pH 条件下，随着 PPA 的加入，当 PPA 和 CTAB 的比例从 1:6 变化到 2:6、3:6、4:6 和 5:6 时，棒状胶束的长度会先增大再减小。换句话说，PPA 的插入式结构仅仅起到使 CTAB 和 PPA 头基更加接近的作用，静电屏蔽作用和空间位阻作用才是导致球棒转变的真正原因。

4.3.2 线状胶束的形成

从自组装的模拟结果中发现，在中 pH 条件下，当 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 时，会出现一条连续的线状胶束，如图 4-2(j)所示，这是值得我们注意的。众所周知，线状胶束是一种特殊的形貌，已经被广泛地研究^[77]。由于长的线状胶束能够相互交联形成网状结构，这将导致溶液的粘弹性发生变化，并且粘弹性可以随着 pH 的变化而变化，这一特点已经被用在智能胶束体系的设计上^[78, 79]。如 Huang 等人使用使用 40 mM PPA 和 60 mM CTAB 进行混合，设计出了 pH 响应粘弹性蠕虫状胶束体系，在 pH 为 3.90 时获

得粘弹性高的线状胶束,而在 pH 为 5.35 时获得低粘弹性的短棒状胶束。因此,当 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 时,研究线状胶束的形成过程,以及为什么能够通过 pH 调控实现线状胶束和短棒胶束间的转变,是非常值得进一步研究的。

当 PPA 和 CTAB 的比例为 4:6 时,我们提取了在三种不同 pH 下胶束的聚集体数目 (N) 和最大胶束表面活性剂数目 (N_m),分别被展示在图 4-7(a)和 4-7(b)中。图 4-7 中,不难发现,在模拟的开始阶段,CTAB 分子和 PPA 分子是随机无序分散在立方盒子中的,即每一个 CTAB 分子视为 1 个聚集体。随着时间的推移,表面活性剂的胶束化开始发生,反映在图 4-7(a)中就是,胶束聚集体数目 (N) 先出现一个快速的下降过程,随即缓慢下降到平稳阶段。相应地,在图 4-7(b)中,最大胶束中包含的 CTAB 数目 (N_m) 先经历一个快速上升的过程,随后缓慢增长到相对稳定的阶段。通过观察,我们可以按照聚集体数目 (N) 和最大胶束表面活性剂数目 (N_m) 的变化速率和数目关系,将棒状胶束和线状胶束的形成过程划分成三个主要阶段。在初始阶段,最大胶束表面活性剂数目急速增加,与此同时,胶束聚集体数目出现显著的减小,这主要是因为表面活性剂疏水尾链的影响下,单个表面活性剂快速自发聚集成小的团簇结构。在该阶段中,对比不同 pH 条件下所获取的三条曲线可以发现,它们彼此之间在第一阶段的差异性很小,而且这个阶段大约持续 60 ns 的时间。在第二阶段, N_m 呈现阶梯式的增长, N 呈现阶梯式的下降,这是因为此时第一阶段形成的小团簇结构开始发生融合。在高 pH 条件下,这一阶段持续 770 ns,如图 4-7 中黑色线所示;在中 pH 条件下,这一阶段持续 510 ns,如图 4-7 中红色线所示;在低 pH 条件下,这一阶段持续 610 ns,如图 4-7 中蓝色线所示。最后一个阶段是曲线的平直区,没有任何变化,这也标志着体系达到最终的平衡状态。

通过比较在三种 pH 条件下胶束的形成过程,我们可以发现,相比高 pH 时和低 pH 时的棒状结构,在中 pH 时线状胶束的形成更加迅速。这是因为在中 pH 条件下,CTAB 头基间的静电排斥能够被更加有效的屏蔽,小团簇更容易融合和生长成为长的线状胶束。此外,达到平衡所需要的时间也是最短的。相对而言,在高 pH 时,由于带电 PPA 的存在,在胶束的形成初期,它能够部分屏蔽掉 CTAB 头基间的静电排斥作用,然而 PPA 过剩的负电荷将产生更大的空间位阻,从而阻止棒状胶束的进一步长大。因此,在 PPA/CTAB 为 4:6 时,中 pH 溶液是更加有利于胶束的融合和形成的。这是因为,相比高 pH 和低 pH,在中 pH 的混合体系中的 CTAB 头基间的静电屏蔽效果更好,并且此时 PPA 引发的空间位阻更小。

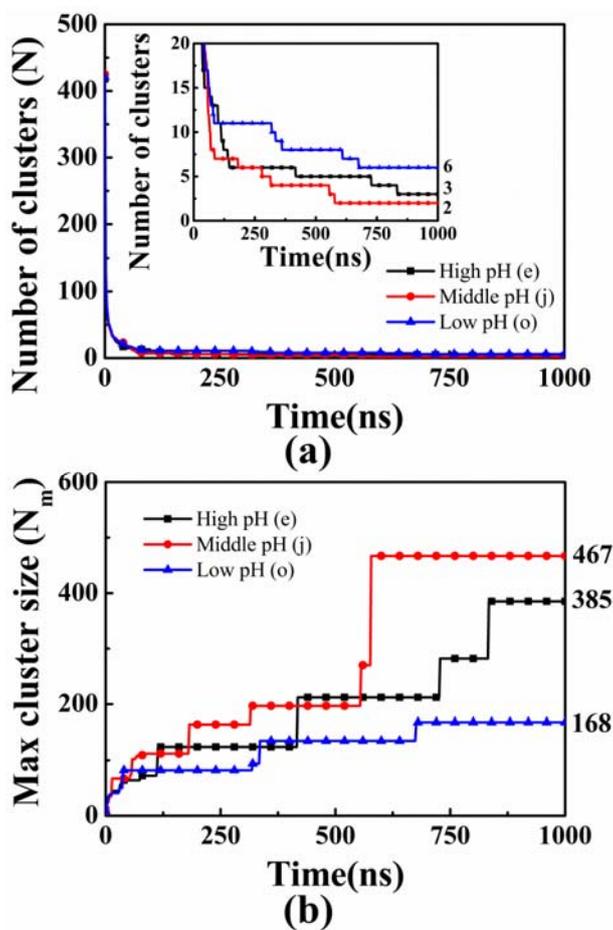


图 4-7 胶束聚集数目 (N) 和最大胶束表面活性剂数目 (N_m) 随时间的变化规律

Fig4-7 (a) The evolution of the number of clusters during the simulations. (b) The evolution of the max cluster size during the simulations.

4.3.3 pH 调控形貌转变

通过以上章节的分析,我们发现,在静电屏蔽作用和 PPA 的空间位阻作用下,CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系能够自发聚集形成球、棒、线状胶束结构。在本部分,我们将重点研究当溶液改变 pH 时,形貌是如何连续变化的。同样是固定 CTAB 和 PPA 的比例为 4:6,选用高 pH 条件下聚集形成的棒状胶束,如图 4-2(e),以它作为初始模型,通过不断改变溶液 pH 条件,来探究其形貌的转变。每个模型也都是模拟 $1\mu\text{s}$ 的时间,当 pH 不断变化时,形貌连续变化的过程如图 4-8 所示。

图 4-8(a)中的结构是将图 4-2(e)经过三维周期扩展得到的,两者展示的是同一个结果。从图 4-8 中,我们可以看出,当溶液从高 pH 调到中 pH 时,图 4-8(a)中的棒状胶束能够发生旋转和融合,形成如图 4-8(b)中所展示的长的线状胶束。这是因为,当溶液从高 pH 调整到中 pH 时,PPA 分子本身所带的负电荷是减少的,起静电屏蔽后的过剩的

负电荷就会减少，这导致 CTAB 头基间的静电排斥作用能被更好地屏蔽，同时 PPA 自身的空间位阻也是减小的。因此能够通过旋转和融合形成线状胶束，这与图 4-2(j)中展示的线状胶束的结果也是完全一致的。以图 4-8(b)中的模拟结果为基础，继续降低 pH，调整到低 pH 区域，由于此时 PPA 分子不再带有任何电荷，因而 CTAB 头基间的静电排斥作用被恢复，线状胶束会发生断裂，并重新恢复成短的棒状结构，如图 4-8(c)所示。图 4-8(c)中的短棒状胶束的模拟结果，与其直接在低 pH 条件下自发聚集形成的短棒结构（如图 4-2(o)所示）是一致的。相反地，如果以 4-8(c)的模拟结果为基础，重新增大 pH 值，当 pH 被调整到中 pH 区域时，线状胶束能够被重新生成，如图 4-8(d)所示。然而，当 pH 继续增大，即从中 pH 调整到高 pH 时，线状胶束并没有断裂并重新组装成棒状结构，即使我们把模拟时长加大到 $2\mu\text{s}$ ，依然没有实现转变，仍然保持着线状胶束的结构。这也可以理解，因为在实验的过程中，在研究形貌转变的过程中，往往会使用许多额外的手段，例如加热、搅拌或静置等，而这些手段都有可能加速形貌转变的过程。然而，在我们开展模拟 pH 响应的过程中，改变的实际上只有 PPA 头基的带电性质，存在着一定的局限性。

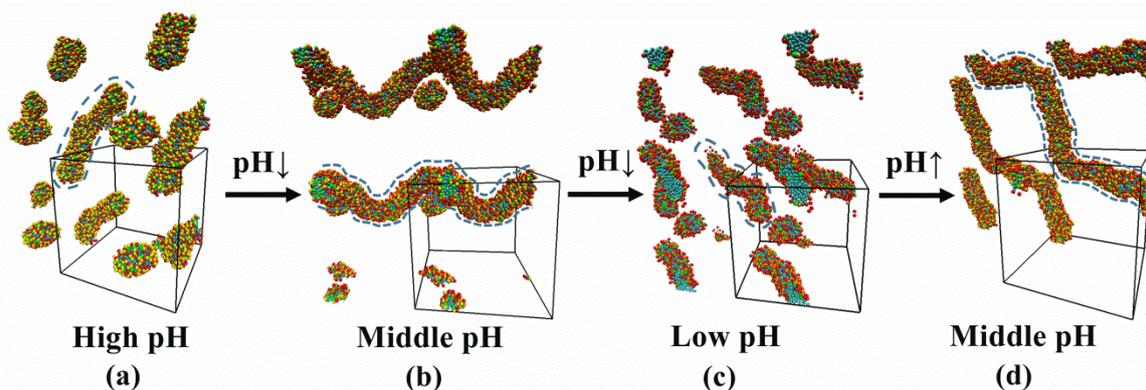


图 4-8 连续改变 pH 实现胶束的形貌转变

Fig4-8 The shape transformation under alternately changing pH.

尽管在我们的模拟中，没有能够完全循环实现胶束的形貌转变，但基于当前的模拟结果，静电排斥和 PPA 的空间位阻已经展示了其在棒状胶束的形貌转变过程中的重要作用，这是毫无疑问的。当然，我们仍然需要进行更深入的研究，优化模拟的方法，从而实现可循环的 pH 响应自组装的模拟。

4.4 本章小结

为了赋予 CTAB 分子 pH 响应的功能，我们向 CTAB 体系中引入 PPA 分子，明确

CTAB 和 PPA 之间发生 pH 响应的机理。因此，在本章中，我们使用粗粒度分子动力学模拟的方法，研究了在不同 pH 条件下，PPA 和 CTAB 的混合体系的自组装行为。在研究中，我们使用 PPA 不同的质子化状态来模拟溶液的 pH 状态。基于不同的 PPA/CTAB 比例和 pH 条件，混合后的表面活性剂能够自组装形成不同的胶束构型，如球状、棒状和线状胶束。

在 PPA 和 CTAB 的混合体系中，随着 PPA 分子数目的增多，他们的自组装构型会呈现许多新颖的特点。在高 pH 和中 pH 区域，棒状胶束的长度会随着 PPA 的增多而浮动，呈现先增大后减小的特点。通过分析，我们从分子层次上揭示了内在机理，PPA 分子插入 CTAB 胶束表面的结构，仅仅起到让 CTAB 头基和 PPA 头基能够靠得更近些的作用，而棒状胶束长度的变化主要是由静电屏蔽作用和 PPA 的空间位阻作用所导致的。与此同时，当 PPA 和 CTAB 的比例被固定在 4:6 时，我们观察了胶束形成的微观过程，并且通过改变 pH 条件，实现了短棒胶束、线状胶束和长棒胶束之间的形貌转变，这样的模拟结果与 Huang 等人^[49]实验结果是一致的。

本章的研究对于我们实现 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系的定向调控有重要意义。同时，我们也验证了采用粗粒度分子动力学模拟可以用来研究 CTAB 和 PPA 的 pH 响应行为，这为 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系在乳化破乳领域中的应用奠定了基础。

第五章 pH 响应型乳状液体系的设计与调控

在本章中，我们将已经证明过的具有 pH 响应功能的 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂体系应用到乳状液的体系中。将其与油水混合后，通过粗粒度分子动力学模拟的方法，研究在三种不同的 pH 条件下，PPA/CTAB 和正辛烷所形成的乳状液稳定性的差异。基于乳状液稳定性的差异，选择出能够使用 pH 实现乳化破乳的区域，并从微观角度来分析 pH 响应破乳的微观过程和微观机制。此外，我们按照模拟结果，设置实验条件，成功制备了具有 pH 响应破乳性质的乳液，验证了模拟结果的正确性和合理性。

在本章的研究中，使用模拟和实验相结合的方法，基于 CTAB 和 PPA 这一 pH 响应体系，找到合适的 CTAB 和 PPA 搭配比例实现 pH 响应，从而设计出 pH 响应的乳状液体系。

5.1 研究方法

5.1.1 模拟部分

5.1.1.1 初始模型

在本章中，我们研究 CTAB/PPA 混合表面活性剂体系与油相、水相混合所形成的 O/W 型乳状液，在不同 pH 条件下的稳定性。出于加快模拟进程和方便分析的角度，我们在构建初始模型时使用了预组装模型的方法。初始模型的构建可以分为两个步骤，如图 5-1 所示。第一步，构建 O/W 乳状液模型。在 3.1.1 节中，我们已经分析了由 CTAB 所形成的 O/W 型乳状液的结构特点：油相在中心，CTAB 的疏水端插入到油相中，而亲水端位于乳状液结构的最外层，直接与水接触。因此，我们在进行预组装的过程中，盒子的大小为 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ ，始终固定正辛烷的量为 330，珠子的总数目为 8364 个，分别改变 CTAB、PPA 的量，水和平衡离子的量通过计算获得，使用 PACKMOL 软件^[73]将由 330 个辛烷珠子构成的油滴放置在立方盒子的正中心，同时将 CTAB 表面活性剂随机插入在油滴表面（疏水端插入油相、亲水端与水接触），其它珠子如 PPA 分子、钾离子、溴离子等随机分散在油滴周围的水相中，如图 5-1(a)所示。随后将该模型按照 2.2 小节中提及的模拟参数设置方法进行设置，模拟 $1 \mu\text{s}$ 时间，得到合理的 O/W 乳状液模型；第二步，获得 O/W 稳定性研究的模型。基于第一步获得的 O/W 乳状液结构，使用 GROMACS 中的 GENBOX 命令，将 O/W 乳状液模型沿着 x 轴扩展成 $200 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 的体系，如图 5-1(b)所示。该方法与 3.3.2 中研究 O/W 乳状液稳定性时的建模方法是一

致的。至此，我们获得了 O/W 稳定性研究的初始模型，它是由两个 O/W 乳状液组成的。在图 5-1 中各珠子的颜色与先前的研究中使用的各珠子颜色完全相同，为了清晰显示，中心油滴用青色的小点表示，水相和平衡离子被隐藏。

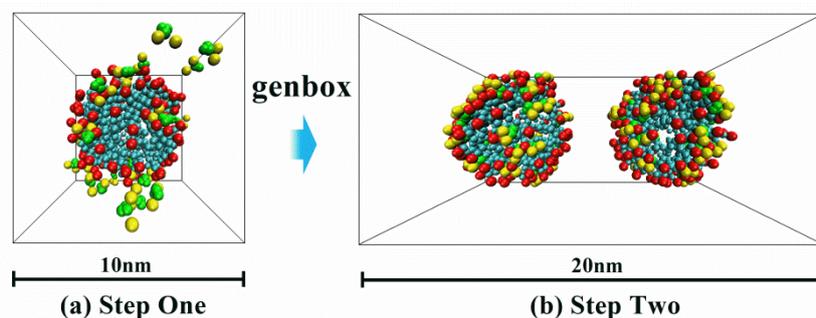


图 5-1 初始模型的构建过程

Fig5-1 The building process of initial models. (a) the pre-assembled oil drop; (b) the initial model of two pre-assembled O/W emulsion.

5.1.1.2 模拟细节

如图 5-1(b)所示的初始模型建好后，使用 2.2 小节中的 pH 响应粗粒化力场和模拟参数的设置方案，每个模型都模拟 $1\mu\text{s}$ 的时间，观察 $200\times 100\times 100\text{ \AA}^3$ 大小的盒子中的两个乳状液的稳定性，并开展相关的分析。

5.1.2 实验部分

为了验证模拟结果，我们按照模拟的试算结果，进行了简单的乳化和破乳实验。实验中使用的药品和仪器已经在表 5-1 中列出。

表 5-1 实验材料

Table5-1 Materials of experiment.

实验药品及仪器	规格	生产厂家
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	99%	上海麦克林生化科技有限公司
邻苯二甲酸氢钾 (PPA)	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 (HCl)	AR	新光化工试剂厂
正辛烷 (n-octane)	98%	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	AR	国药集团化学试剂有限公司
强磁力搅拌器	84-B(1600r/min)	山东鄄城华鲁电热仪器有限公司

实验方法如下：在 25°C 下，按照实验要求，称取表面活性剂（纯 CTAB 或者 CTAB 和 PPA 的混合），将其放置在样品瓶中，加入去离子水溶解（ $70\sim 80^\circ\text{C}$ 热水浴可加快溶解

速度), 制备成表面活性剂的水溶液; 随后加入正辛烷与表面活性剂水溶液混合, 再使用强磁力搅拌器 1600r/min 进行均质化, 搅拌 20min, 制备得到乳状液; 停止搅拌, 将均质化后的乳状液静置 2 小时, 观察乳状液的状态, 记录是否分层。使用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值。

5.2 结果与讨论

5.2.1 pH 值对辛烷和 PPA/CTAB 溶液的乳状液体系的影响

在本章中我们想利用 CTAB 和 PPA 设计出具有 pH 响应功能的乳状液, 所以, 首先在探究在不同的 pH 条件下, 由 PPA/CTAB 和正辛烷、水混合后所形成的 O/W 型乳状液的稳定性。研究的 pH 区域与第四章中的相同, 分别是高 pH (大于 5.4), 中 pH (2.9 和 5.4 之间), 和低 pH (小于 2.9) 状态。所有的模型都是开始于两个预组装的 O/W 乳状液模型, 如图 5-1(b)所示。每个油滴中包含 330 个辛烷分子。在本节中模拟了 pH 状态、总表面活性剂的数目和 PPA/CTAB 比例对乳状液稳定性的影响。我们认为, 如果经过 1 μ s 时间的模拟, 预组装的两个乳状液是不稳定且能够发生融合, 我们称之为“破乳”, 相对地, 如果两个乳状液稳定, 我们称之为“乳化”。模拟的结果被展示在图 5-2 中。

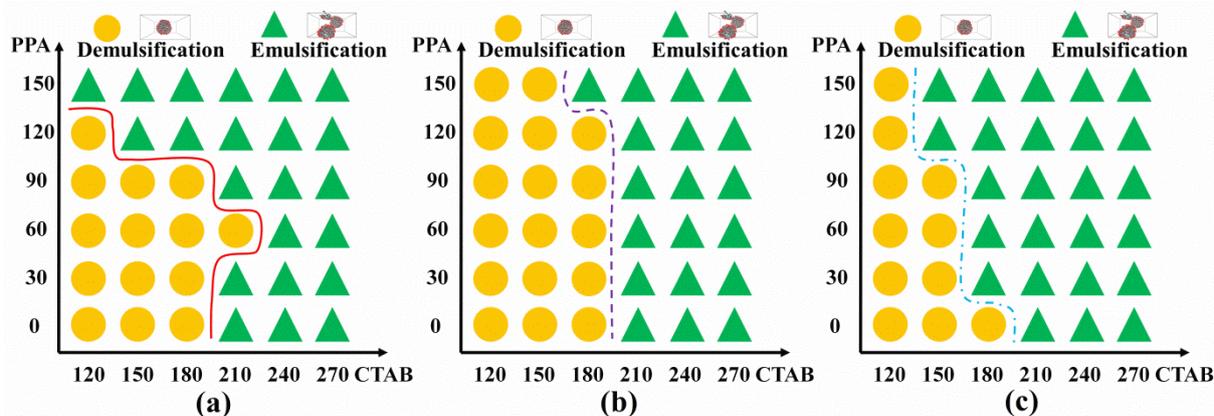


图 5-2 不同 pH 时 O/W 乳状液稳定性的相图

Fig5-2 Phase diagram of mixtures of octane and aqueous PPA/CTAB solution at different pH. (a), (b) and (c) represent high, middle, and low pH states, respectively.

在图 5-2 中, 我们分别改变 CTAB 和 PPA 的数目, 展示了在三种不同的 pH 状态下, O/W 乳状液的稳定性。用黄色的圆圈表示“破乳”, 又绿色的三角表示“乳化”。通过图 5-2 可以发现, 当没有 PPA 加入时, 如果 CTAB 的数目小于 210, 乳状液是不稳定的, 而当乳化剂 CTAB 的数目大于 210 时, 乳状液是稳定存在的。这样的模拟结果与 3.3.2 小节

中研究的 CTAB 乳状液的稳定性是一致的。并且不管此时溶液 pH 如何变化，模拟结果都是相同的。当有 PPA 分子加入，pH 对乳状液稳定性的影响是显而易见的。在图 5-2(a) 中，展示了高 pH 情况下，乳状液的乳化破乳情况，破乳的区域和乳化的区域被红色的线分开，红线左侧是破乳区域，红色右侧是乳化区域。其中，当 CTAB 的数目被固定在 180 时，只有 PPA 的数目超过 90 时，乳状液才是稳定的。相应地，在 5-2(b) 和 5-2(c) 中，乳化破乳区域分别被紫色的线和蓝色的线分开。然而，明显地，稳定区的尺寸大小是不一样的。例如，同样是 CTAB 数目被固定在 180，在中 pH 状态下，如果乳状液要稳定，那么 PPA 的数目至少要达到 150；然而，如果在低 pH 区，想要达到相同的效果，那 PPA 的数目只需要 30 就能稳定乳状液。溶液 pH 对乳化破乳的影响是显而易见的。

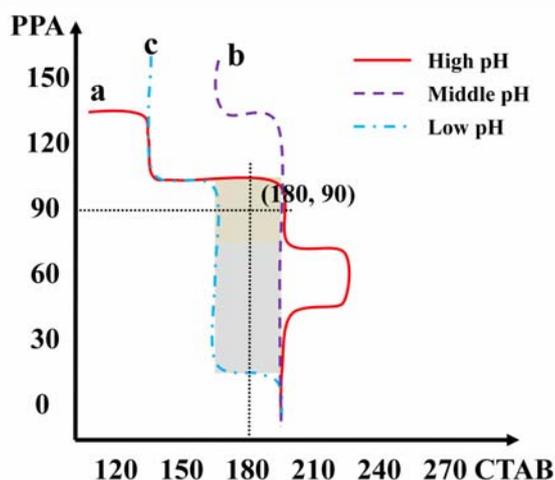


图 5-3 三种 pH 状态下乳状液稳定性相图的差异

Fig5-3 The differences of phase diagram among three pH states. The intersection region of three lines was selected as the pH-responsive designing region.

通过图 5-2 的观察，我们不难发现，当 pH 小于 2.9 时，发生乳化的区域是最大的，而当 pH 大于 5.4 时，能发生乳化的区域是最小的。很明显，为了设计出 pH 响应的乳状液体系，我们必须首先获得稳定的乳状液，那么选择在低 pH 状态下获得 O/W 乳状液结构是最优的选择。如图 5-3 所示，我们选择的设计区域应当是在蓝色线的右侧，因为该区域是乳状液的稳定区域。与此同时，为了能够通过调节 pH 来实现破乳，那么设计区域应该是在红色线或紫色线的左侧。因此实际上，能够在低 pH 下获得稳定的乳状液，并且在高或中 pH 下实现破乳的区域，就是图 5-3 中选中的灰色区域，即在该区域内能够实现 pH 响应破乳的功能。但是至于为什么在该区域内能够实现 pH 响应破乳呢？破乳的微观过程和破乳机制又是什么样的呢？这些都需要进一步的研究。为了研究的便利，

我们选择该区域中的一点（CTAB 为 180，PPA 为 90）作为典型代表，去研究 pH 诱导破乳的过程和机制，这一部分内容将在下一小节中展开。

5.2.2 pH 诱导破乳的过程和机制

5.2.2.1 破乳的微观过程

在图 5-3 的灰色区域中，当溶液 pH 小于 2.9 时，预组装的两个 O/W 乳状液是稳定的。相反地，当 pH 大于 2.9 时，不管是在中 pH 还是在高 pH，两个预组装的乳状液都是不稳定的，他们能够融合破乳。为了探究方便，我们选取了 CTAB180 和 PPA90 这一点作为代表，展开后续的研究。我们以从低 pH 到高 pH 的破乳过程为例，图 5-4 展示了在 $1\mu\text{s}$ 粗粒度模拟的过程中，不同时刻时乳状液的形态。

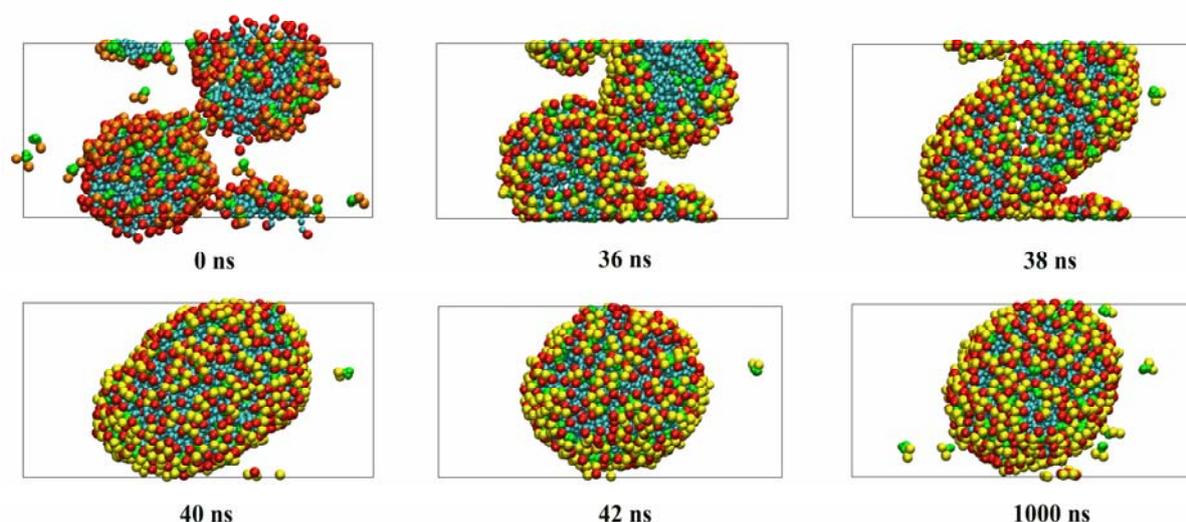


图 5-4 pH 诱导破乳过程中不同时刻的乳状液形态

Fig5-4 The snapshots of pH-induced demulsification processes at different times.

在研究破乳的过程中，选用的初始模型是在低 pH 状态下经过 $1\mu\text{s}$ 模拟后所获得的两个稳定的 O/W 型乳状液，即图 5-2(c)中 CTAB180PPA90 时的最终状态。在图 5-4 中，0 ns 时是模拟的初始状态，随后，我们按照 pH 粗粒度力场的设置方法，将 pH 调整到高 pH 状态，观察两个乳状液的形态变化。在调高 pH 之后，两个原本稳定的乳状液开始相互靠近。当两个乳状液之间的距离达到某一临界值时，即如图 5-4 中 36 ns 的状态，由表面活性剂在乳状液表面形成的膜开始破裂，原先分别被两组表面活性剂包裹的油滴开始接触。随即，两个乳状液开始迅速融合，在 38 ns 时呈现哑铃状，在 40 ns 时呈现椭球状。在 42 ns 时，两个乳状液的融合过程已经完成，最终形成一个更大的球形乳状液。在这之后，球形结构一直都保持在相对稳定的状态，直到模拟的结束。当 pH 从低区域（小于 2.9）调整到中区域（2.9 和 5.4 之间）时，pH 诱导破乳的过程也是如此的，这里

没有再做展示。

通过对破乳全过程的分析，我们可以得出如下结论：首先，pH 诱导破乳的过程是非常迅速的，仅仅需要几纳秒的时间就可以完成破乳；其次，pH 诱导破乳的过程可以被划分为三个阶段：膜破裂、膜融合和稳定。那么，我们就比较好奇，为什么改变 pH 可以影响乳状液的稳定性，进而诱导破乳的发生呢？在接下来的小节中将重点研究这方面的问题。

5.2.2.2 破乳的机制

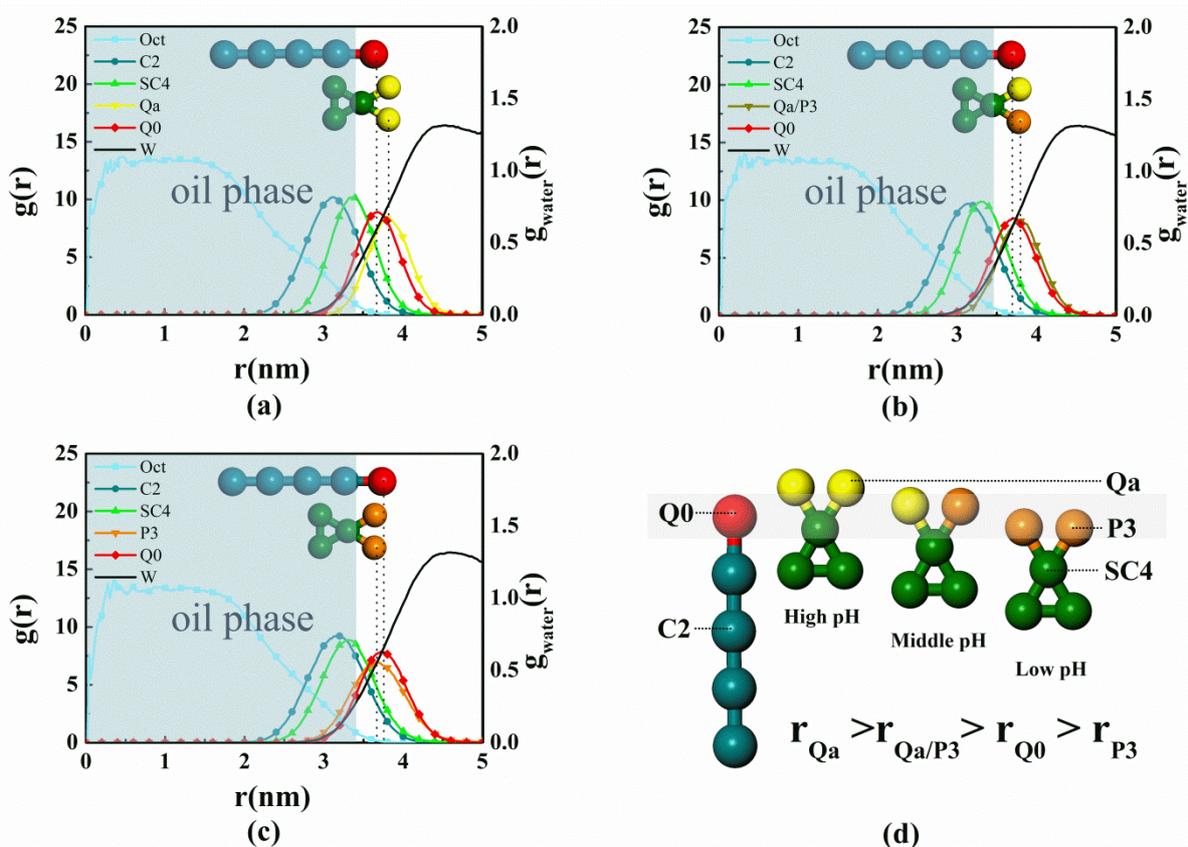


图 5-5 三种不同 pH 下乳状液中不同珠子的径向分布函数

Fig5-5 The radial distribution functions $g(r)$ of different beads of molecules in single emulsion under three pH states as a function of distance from oil drop center of mass: (a) high pH (b) middle pH (c) low pH. (d) The relative location of PPA and CTAB in single emulsion under different pH states, respectively.

结构决定性质，因此，我们首先来研究在三种不同的 pH 条件下，乳状液中每个分子的排布情况，这将有助于我们理解 pH 破乳的机制。我们以 CTAB180PPA90 时所形成的乳状液为例，选取其中的单个乳状液，以该 O/W 乳状液的质心为原点，计算径向分

布函数。在图 5-5(a)中，高 pH 时，正辛烷（n-octane）、CTAB 的头基 Q0 和尾链 C2 珠子、PPA 的 Qa 和 SC4 珠子距离油滴质心的径向分布函数被计算。通过图 5-5(a)可以发现，辛烷、C2、SC4、Q0、Qa 和 W 珠子先后出现峰值。在图 5-5(b)中，当在中 pH 条件下，辛烷、C2、SC4、Q0、Qa/P3 和 W 珠子同样是先后出现峰值，与高 pH 下的峰值出现的先后顺序是一致的。但不同的是，在高 pH 情况下，Q0 和 Qa 峰值之间的距离要略微大于中 pH 时两者间的距离。更明显的是，在低 pH 条件下，如图 5-5(c)，辛烷、C2、SC4、P3、Q0 和 W 珠子先后出现峰值，并且 P3 峰值出现的位置要早于 Q0 出现的位置。这些峰值出现的相对位置，充分反映了 CTAB 和 PPA 在乳状液表面的分布情况。在图 5-5(d)中，我们做了三种 pH 情况下，CTAB 和 PPA 相对位置的对比。以油滴的质心为原点，按照与质心距离的大小进行排序，从大到小依次是，高 pH 条件下的 Qa 珠子 > 中 pH 条件下的 Qa/P3 珠子 > CTAB 的 Q0 珠子 > 低 pH 条件下的 P3 珠子。也就是说，在单个 O/W 乳状液中，在低 pH 条件下，PPA 分子的位置相对于其它两种 pH 条件更靠近油滴。这样的分子排布，必定会对乳状液的稳定性产生影响。接下来，我们进一步分析乳状液周围各类粒子的数目变化规律。

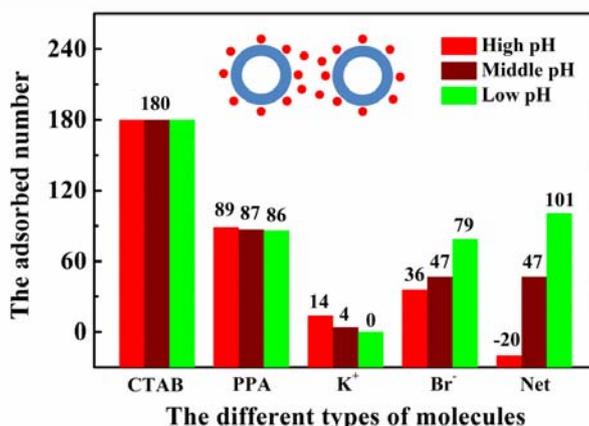


图 5-6 单个乳状液周围的分子数目

Fig5-6 The molecule numbers around the single emulsion under different pH (CTAB=180, PPA=90). Red, dark red and green bar graphs represent the change of number at the high, middle, and low pH, respectively.

图 5-6 展示了在三种不同 pH 条件下，单个 O/W 乳状液周围各种粒子数目的变化情况。在高、中、低三种 pH 下，乳状液表面吸附的 CTAB 分子数目都是 180，乳状液表面的 PPA 分子数目也是十分接近的，分别是 89、87 和 86 个。然而，溴离子和钾离子在不同 pH 条件下，数目上却有着明显的差异。由于 PPA 分子的结构比较特殊，即在低 pH

下，头基都不带电；在中 pH 下，头基带 1 个单位负电荷；在高 pH 下，头基带 2 个单位负电荷。故在图 5-6 的最后一组，我们计算了单个乳状液周围的净电荷数目。图 5-6 中显示，在高 pH 时，单个乳状液带 20 个单位的负电荷；中 pH 时，单个乳状液带 47 个单位的正电荷；低 pH 时，单个乳状液带 101 个单位的正电荷。由此，我们可以得出，同一盒子中，两个乳状液之间的静电相互作用。因为在低 pH 时，两个乳状液都是带有 101 个单位正电荷的，所以在同一盒子中的两个乳状液之间的静电排斥作用是非常强烈的，这将有利于两个乳状液之间的稳定，有效地阻止两个乳状液之间的融合聚并。然而，当 pH 被调高，不管是在中 pH 还是高 pH，乳状液所带的电荷（中 pH 为+47，高 pH 为-20）都远远小于低 pH 时乳状液所带电荷数目。由此导致盒子中两个油滴间的静电排斥作用大幅减小，不足以继续维持两个乳状液的相对稳定的状态，此时两个乳状液发生融合。因此，在低 pH 条件下的乳状液是要比中 pH 和高 pH 时更加稳定的。所以，乳状液间的静电排斥作用在 pH 诱导破乳的过程中，扮演了至关重要的角色。

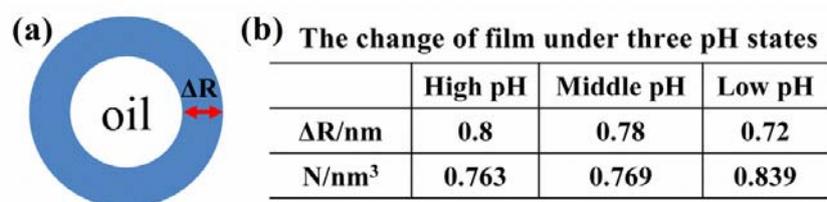


图 5-7 乳状液的结构示意图及膜的变化

Fig5-7 (a) The schematic representation of one emulsion. (b) The change of film under three pH states.

在图 5-5 中对乳状液结构进行分析的时候，我们知道，表面活性剂 CTAB 和 PPA 分子会自发在油滴聚集，从而形成一层薄膜，如图 5-7(a)所示。膜的存在，势必也会对乳状液的稳定性产生一定的影响，那么当溶液 pH 发生变化时，薄膜是如何变化的呢？我们首先计算了薄膜的厚度 (ΔR)，如图 5-7(b)。在高 pH 中，薄膜厚度为 0.80 nm；在中 pH 时，薄膜厚度为 0.78 nm；在低 pH 时，薄膜厚度为 0.72 nm。很明显，在高 pH 时，厚度是最大的。由于薄膜是由表面活性剂构成的，所以也要考虑到图 5-6 中提到的表面活性剂 PPA 分子量的差异，需计算出单位体积内表面活性剂的分子数目。如图 5-7(b)所示，单位体积内的表面活性剂数目，即分子密度，是有着明显差异的。在高、中、低 pH 下，分子密度分别为 0.763、0.769 和 0.839。这可以看出，在高 pH 和中 pH 区，界面膜的密度是大体相当的，而在低 pH 时，分子密度要比前两者都大。由于界面膜的存在，产生空间位阻作用，能够阻碍两个油滴之间发生接触，从而提高乳状液的稳定性。

从三种模拟结果的对比来看, 界面膜越致密, 对油滴的保护效果也就越好。因此, 由致密薄膜的存在而产生的空间位阻作用能够保护油滴并阻碍油滴之间发生接触, 因而在低 pH 下的乳状液会更加稳定。

通过对 pH 诱导乳状液破乳过程和破乳原因进行分析, 我们可以得出以下结论: 在 pH 响应破乳过程中, 乳状液之间的静电排斥作用和由界面膜所引发的空间位阻作用是影响乳状液稳定的两个至关重要的因素。当 pH 小于 2.9 时, 即在低 pH 区, 由于此时引入的 PPA 分子本身不带电, CTAB 自身所带的正电荷并未被中和, 所以两个乳状液之间的静电排斥作用是非常强的, 与此同时, PPA 分子更加靠近油滴的质心且薄膜的密度也更大。这导致在低 pH 状态下, 乳状液是稳定的。在中 pH 和高 pH 时, 显然不是如此。此时的乳状液不稳定, 主要有以下两方面原因: 第一, 由于此时的 PPA 分子是带有与 CTAB 头基相反的负电荷的, 这能够中和乳状液表面 CTAB 的正电荷, 这会导致两个乳状液之间静电排斥作用减弱; 第二, 由于 PPA 头基带电, CTAB 头基 Q0 和 PPA 头基 Qa 之间静电吸引, 使得 CTAB 和 PPA 距离更近, 这将导致界面膜变得更近松散, 分子密度减小, 两个乳状液之间的空间位阻减小, 导致其破乳。基于以上两方面的原因, 当 pH 从低调到中或者高时, pH 诱导的乳化破乳会发生。

5.2.3 pH 响应乳化破乳体系的实验验证

通过上面的两小节, 我们采用模拟的方法设计出了具有 pH 响应功能的乳状液体系。那么我们设计的体系是否正确呢? 众所周知, 模拟和实验是可以相互验证的。因此在本小节中, 我们将使用实验的方法来验证我们先前设计出的破乳体系。参照盒子的尺寸 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 和其中加入的分子数目 (CTAB 180 个, PPA 90 个, 正辛烷 330 个), 换算成实验中所需的实验样品的量, 即 CTAB 0.50 g、PPA 0.10 g 和辛烷 0.40 mL。按照 5.1.2 中介绍的实验方法, 首先研究在不同 pH 条件下, 加入 PPA 分子后乳状液的乳化破乳实验, 为此, 我们设计了四组对照实验。根据实验的相关数据^[68], 我们在 2.2.2 小节粗粒度 pH 力场的过程中, 选用的高、中、低三种 pH 状态, 实际上分别对应着实验上的具有数值, pH=7、4 和 1。因此, 在实验中, 我们选用具体的 pH 数值就行实验。设计的四组实验, 分别加入 CTAB 或者 CTAB 和 PPA 的混合体系, 调节 pH 状态: 在 Group A 中, 加 CTAB; 在 Group B 中, 加 CTAB 和 PPA, 溶液 pH 为 7; 在 Group C 中, 加 CTAB 和 PPA, 溶液 pH 为 4; 在 Group C 中, 加 CTAB 和 PPA, 溶液 pH 为 1。实验结果如图 5-8 展示, 各组中的(a)表示的是均质化之前的状态, (b)表示的是通过搅拌均质化

之后的状态，(c)表示的是静置两小时之后的状态。

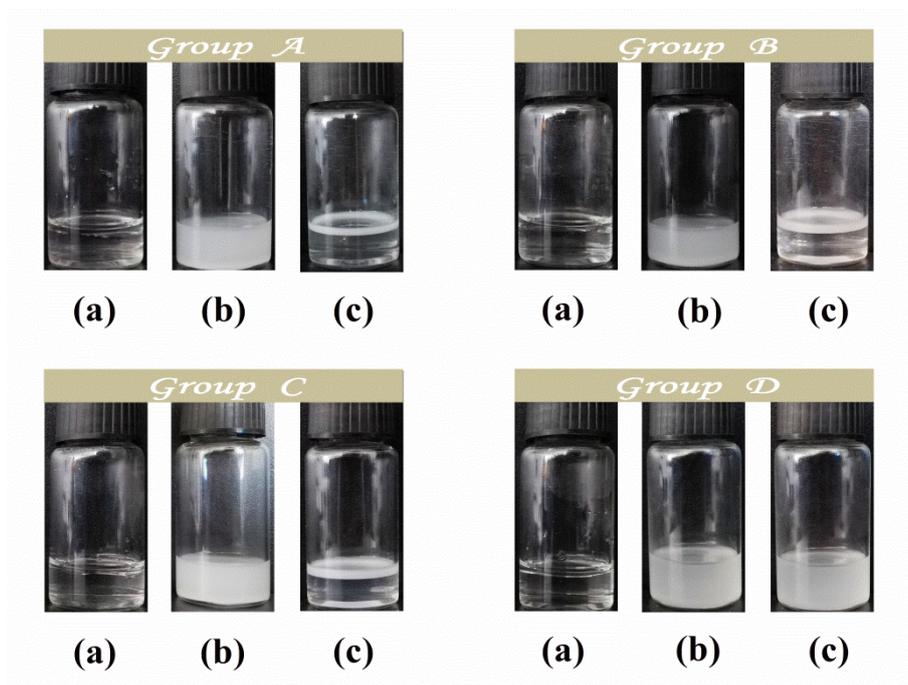


图 5-8 不同 pH 下乳状液的稳定性

Fig5-8 The stability of emulsions under different pH condition. Group A: the emulsions consisting only CTAB solution and octane. The emulsion from Group B, Group C and Group D include CTAB/PPA solution and octane, but the pH values of solution are different: pH = 7 (Group B), pH = 4 (Group C) and pH = 1 (Group D). (a), (b) and (c) represent mixture surfactant solutions before homogenization, after homogenization and after standing two hours.

如图 5-8 所示，当没有 PPA 加入到表面活性剂体系中时，即只有 CTAB 作为乳化剂时，在 Group A 中，将均质化形成的乳状液（Group A(b)）静置，随即开始发生相分离现象，需要 42 分钟的时间即可完全实现油水分层（Group A(c)）。相似地，在 Group B 和 Group C 中，都加入了 0.10 g 的 PPA 进入乳状液体系，但是分别处于 pH=7 和 pH=4 的状态下，这两组也同样发生了相分离的行为。两者之间的差异主要体现在完成油水分层的时间不同，在高 pH 条件下，仅仅需要静置 4 分钟，就可以完全分离，但在中 pH 条件下，完成相分离则需要 50 分钟。然而，在 pH=1 时，即低 pH 状态，将均质化形成的乳状液（Group D(b)）静置 2 小时后，仍然保持乳状液的状态，并没有发生相分离行为。通过这四种对照实验，不难发现，PPA 的加入确实会对乳状液的稳定性产生影响，在较低的 pH 条件下，获得的乳状液更加稳定。这样的实验结果，与我们先前的模拟结果是完全一致的。既然 pH 对乳状液的稳定性有影响，那么通过调节 pH 能否实现乳化

和破乳的过程呢？我们需要进行下一个实验来验证。

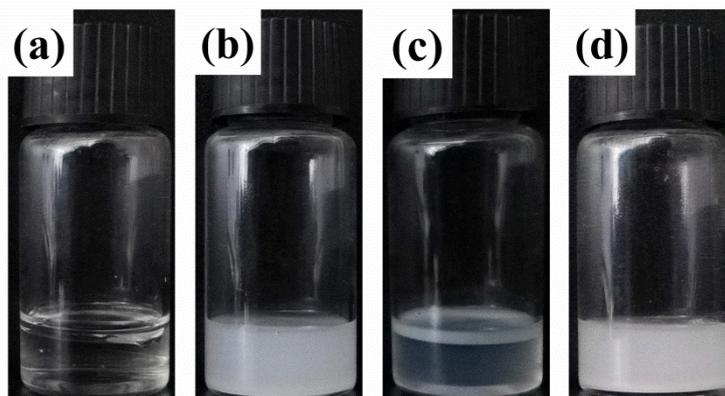


图 5-9 pH 调控的乳化和破乳

Fig5-9 The changes of emulsions consisting of octane/aqueous surfactant solutions (PPA and CTAB) via alternating pH values. (a) Mixture of octane and surfactant solutions at pH =1 before homogenization, (b) stable emulsions after homogenization and standing, and (c) macroscopic demulsification when the pH values of the emulsion shown in (b) was transferred to 7. (d) The restored emulsion through adjusting to pH =1 again.

图 5-9 从实验角度展示了当 pH 改变时，由 PPA 和 CTAB 作为混合乳化剂时乳状液的变化情况。图 5-9(a)是乳状液均质化之前的状态，混合体系被分为明显的两层：上层是辛烷，下层是表面活性剂溶液，此时溶液的 pH 为 1。随后，用强磁力搅拌器进行均质化，静置 2 小时后观察，仍然保持乳状液的结构，并未分层，如图 5-9(b)所示。在 5-9(b)中获得的稳定乳状液的样品瓶中，加入 NaOH，调节 pH 至 7 时，经过均质化后静置，发现乳状液迅速发生油水分离，上层是油相，下层是混合表面活性剂的水溶液，如图 5-9(c)。这一现象非常好地切合了我们在 5.2.2.1 中模拟 pH 诱导下的破乳。此后，我们重新将 pH 调低到 1，经过均质化和静置后，能再次得到稳定的乳状液。如果再次将 pH 调高，乳状液又会迅速分层，如此循环可逆。尽管可逆的乳化破乳结果并没有在模拟中被我们观察到，这可能跟我们使用的预组装模型自身有关，但是这样可逆的结果基于图 5-3 中乳状液稳定性的差异是可以被预测出来的。这也说明，无论是我们的模拟，还是实验都是合理的，乳化和破乳的过程是可以通过改变 pH 条件来实现可逆调控的。至此，我们使用 CTAB 和 PPA 的混合体系完成了 pH 响应乳状液体系的设计工作，在模拟和实验结果上保持了很好的一致性。

5.3 本章小结

本章节，我们使用 CTAB 和 PPA 混合体系，设计出了 pH 诱导的乳状液体系的乳化和破乳体系。在模拟中，预组装了两个乳胶粒模型，探索了在不同 pH 条件下，乳状液的稳定性，并且从微观角度观察和分析了 pH 响应破乳的过程和机制。此外，我们也利用实验对我们的设计结果进行了验证。

在不同的 pH 条件下，乳状液有着不同的稳定性。低 pH 状态，相比与中 pH 和高 pH，更加有利于乳状液的稳定。因此，我们选择了在低 pH 下获得乳状液，在高 pH 和中 pH 下实现破乳的设计途径。观察 pH 响应破乳的微观过程，可以将其细分为三个阶段：膜破裂、膜融合和稳定。通过细致分析 pH 响应破乳的机制可以得出：当 pH 从低状态，调整到中 pH 状态或高 pH 状态时，乳状液之间静电排斥作用的变化和乳状液自身界面膜致密程度的变化，是导致乳状液稳定性出现差异的原因。实验结果与模拟结果保持了一致，即 PPA 的加入会对乳状液稳定性产生影响，低 pH 状态有利于乳状液的稳定，通过连续改变 pH 状态，可以实现可逆的乳化和破乳。实验的加入，验证了我们先前所设计的体系的正确性。

本章是“三步走”的最后一步，使用第四章中组建的具有 pH 响应功能的表面活性剂复配体系，成功将其应用到了乳化破乳领域，通过我们的工作，设计出了一种新型的 pH 响应乳状液体系，达到了我们的预期设想。

结 论

本论文主要采用粗粒度分子动力学模拟的方法，利用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）和小分子邻苯二甲酸氢钾（PPA），设计出具有 pH 响应功能的乳状液。本论文旨在探索 CTAB 和 PPA 混合表面活性剂的 pH 响应微观机理，实现“开”和“关”的定向调控，并以此为基础，设计出具有 pH 响应功能的乳状液体系。通过一系列的研究，我们得出如下结论：

（1）在只有 CTAB 作为乳化剂时，乳状液的乳化形态与表面活性剂、油水的量有着密切关系，会出现 O/W、油水双连续、油水分层等乳化形态。其中 O/W 型乳状液是一种油相在内，表面活性剂亲油端插入油相，亲水端直接与水接触的结构。在固定油量的情况下，O/W 乳状液的稳定性与表面活性剂的量有直接关系，表面活性剂的量越多，乳状液的稳定性越好。

（2）PPA 的加入，能够赋予 CTAB 表面活性剂 pH 响应的功能。基于 PPA/CTAB 比例和 pH 条件的不同，会形成不同形貌的胶束，如球状、棒状、线状等。在高 pH 和中 pH 区域，棒状胶束的长度会随 PPA 量的增多而呈现先增大后减小的趋势，而这主要是由静电屏蔽作用和 PPA 的空间位阻效应导致的。通过改变 pH 值，实现了短棒、线状、长棒胶束之间的转变。

（3）将 PPA 和 CTAB 这种 pH 开关应用到乳化破乳中发现，在不同的 pH 条件下，乳状液的稳定性存在着差异：低 pH 更有利于乳状液的稳定。因此，以低 pH 稳定，高、中 pH 破乳的乳状液为例，观察 pH 响应破乳的过程，可分为膜破裂、膜融合和稳定三个阶段，乳状液之间的静电排斥作用和由自身界面膜密度变化而引发的空间位阻作用的差异是影响乳状液稳定性的关键因素。此外，我们依据模拟设计出了 pH 响应的乳状液，能够通过调节 pH 值实现连续可逆的乳化和破乳过程，验证了我们模拟的正确性。

通过“三步走”的策略，我们不但基于 CTAB 和 PPA 设计出了 pH 响应型的乳状液，而且也成功地将粗粒度模拟的方法引入到 pH 响应体系中来，并在模拟研究的过程中结合了实验，希望能为后续开展 pH 响应体系的工作提供新的解决思路。

参考文献

- [1] Stuart M. A. C., Huck W. T. S., Genzer J. Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 101-113.
- [2] Tian M., Zhu L., Yu D., et al. Aggregate Transitions in Mixtures of Anionic Sulfonate Gemini Surfactant with Cationic Ammonium Single-Chain Surfactant[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(1): 433-440.
- [3] 肖进华, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 137-149.
- [4] Solans C., Izquierdo P., Nolla J., et al. Nano-emulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10(3-4): 102-110.
- [5] Takebayashi Y., Fukuyasu K., Horiuchi T. Photoinduced Demulsification of Emulsions Using a Photoresponsive Gemini Surfactant[J]. *Langmuir*, 2014, 30(1): 41-47.
- [6] Kanazawa S., Takahashi Y., Nomoto Y. Emulsification and Demulsification Processes in Liquid-Liquid System by Electrostatic Atomization Technique[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2008, 44(4): 1084-1089.
- [7] Chan C. C., Chen Y. C. Demulsification of W/O Emulsions by Microwave Radiation. *Separation Science and Technology*[J], 2002, 37(15): 3407-3420.
- [8] Krebs T., Schroën C. G. P. H., Boom R. M. Separation Kinetics of an Oil-in-Water Emulsion under Enhanced Gravity[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 71: 118-125.
- [9] Peng W., Jiao H., Shi H., et al. The Application of Emulsion Liquid Membrane Process and Heat-Induced Demulsification for Removal of Pyridine from Aqueous Solutions[J]. *Desalination*, 2012, 286: 372-378.
- [10] Al-Sabagh A. M., Kandile N. G., Nasser N. M., et al. Demulsification Efficiency of Some New Demulsifiers Based on 1,3,5-Triethanolhexahydro-1,3,5-triazine[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, 35(10): 1361-1368.
- [11] Wu J., Xu Y., Dabros T., et al. Effect of EO and PO Positions in Nonionic Surfactants on Surfactant Properties and Demulsification Performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 252(1): 79-85.
- [12] Binks B. P., Murakami R., Armes S. P., et al. Effects of pH and Salt Concentration on Oil-in-Water Emulsions Stabilized Solely by Nanocomposite Microgel Particles[J]. *Langmuir*,

2006, 22(5): 2050-2057.

[13] Xia L. X., Lu S. W., Cao G. Y. Salt-Assisted Microwave Demulsification[J]. Chemical Engineering Communications, 2004, 191(8): 1053-1063.

[14] Silverstein M. S. PolyHIPEs: Recent Advances in Emulsion-Templated Porous Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(1): 199-234.

[15] Kukizaki M. Preparation of Solid Lipid Microcapsules via Solid-in-Oil-in-Water Dispersions by Premix Membrane Emulsification[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1-3): 387-396.

[16] Liu Q., Dong M., Ma S., et al. Surfactant Enhanced Alkaline Flooding for Western Canadian Heavy Oil Recovery[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 293(1-3): 63-71.

[17] Mora-Huertas C. E., Fessi H., Elaissari A. Polymer-Based Nanocapsules for Drug Delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 385(1-2): 113-142.

[18] Elzoghby A. O., Samy W. M., Elgindy N. A. Albumin-Based Nanoparticles as Potential Controlled Release Drug Delivery Systems[J]. Journal of Controlled Release, 2012, 157(2): 168-182.

[19] Kogan A., Garti N. Microemulsions as Transdermal Drug Delivery Vehicles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 123: 369-385.

[20] Gilbert L., Picard C., Savary G., et al. Rheological and Textural Characterization of Cosmetic Emulsions Containing Natural and Synthetic Polymers: Relationships between Both Data[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 421: 150-163.

[21] Santana R. C., Perrechil F. A., Cunha R. L. High- and Low-Energy Emulsifications for Food Applications: A Focus on Process Parameters[J]. Food Engineering Reviews, 2013, 5(2): 107-122.

[22] Shu X., Meng Y., Wang L., et al. pH-Responsive Aqueous Foams of Oleic Acid/Oleate Solution[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014, 35(2): 293-300.

[23] 李苏宁. 刺激响应型智能防腐涂层的制备及其性能研究[D]. 南京理工大学博士学位论文, 2013.

[24] Yang C., Guo W., Cui L., et al. pH-Responsive Magnetic Core-Shell Nanocomposites for

- Drug Delivery[J]. *Langmuir*, 2014, 30(32): 9819-9827.
- [25] Patel A. R., Drost E., Seijen ten Hoorn J., et al. Fabrication and Characterization of Emulsions with pH Responsive Switchable Behavior[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(29): 6747-6751.
- [26] Ebara M., Yamato M., Aoyagi T., et al. Temperature-Responsive Cell Culture Surfaces Enable “On-Off” Affinity Control between Cell Integrins and RGDS Ligands[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(2): 505-510.
- [27] Li L. Y., He W. D., Li J., et al. Shell-Cross-Linked Micelles from PNIPAM-b-(PLL)₂ Y-Shaped Miktoarm Star Copolymer as Drug Carriers[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(7): 1882-1890.
- [28] Su X., Cunningham M. F., Jessop P. G. Switchable Viscosity Triggered by CO₂ Using Smart Worm-Like Micelles[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(26): 2655-2657.
- [29] Yan Q., Zhao Y. CO₂-Stimulated Diversiform Deformations of Polymer Assemblies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16300-16303.
- [30] Ren H., Wu Y., Ma N., et al. Side-Chain Selenium-Containing Amphiphilic Block Copolymers: Redox-Controlled Self-Assembly and Disassembly[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(5): 1460-1466.
- [31] Fujii S., Akiyama K., Nakayama S., et al. pH- and Temperature-Responsive Aqueous Foams Stabilized by Hairy Latex Particles[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(3): 572-579.
- [32] Boissiere O., Han D., Tremblay L., et al. Flower Micelles of Poly(N-Isopropylacrylamide) with Azobenzene Moieties Regularly Inserted into the Main Chain[J]. *Soft Matter*, 2011, (7): 9410-9415.
- [33] 周正. CO₂/N₂ 开关型稠油乳化剂研究[D]. 西南石油大学硕士学位论文, 2015.
- [34] Shahrokhian S. Lead Phthalocyanine as a Selective Carrier for Preparation of a Cysteine-Selective Electrode[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(24): 5972-5978.
- [35] Lee H. Y., Hashizaki K., Diehn K., et al. Reverse Self-Assembly of Lipid Onions Induced by Gadolinium and Calcium Ions[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(1): 200-207.
- [36] Rao J., Khan A. Enzyme Sensitive Synthetic Polymer Micelles Based on the Azobenzene Motif[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14056-14059.
- [37] Liang J., Du N., Song S., et al. Magnetic Demulsification of Diluted Crude Oil-in-Water Nanoemulsions Using Oleic Acid-Coated Magnetite Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces*

- A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 466(0): 197-202.
- [38] Liu S., Wu B., Yang X. Electrolyte-Induced Reorganization of SDS Self-assembly on Graphene: A Molecular Simulation Study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5789-5797.
- [39] Rosch T. W., Brennan J. K., Izvekov S., et al. Exploring the Ability of a Multiscale Coarse-Grained Potential to Describe the Stress-Strain Response of Glassy Polystyrene[J]. Physical Review E, 2013, 87(4): 042606.
- [40] Lu H., Shi Q., Huang Z. pH-Responsive Anionic Wormlike Micelle Based on Sodium Oleate Induced by NaCl[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(43): 12511-12517.
- [41] Feng Y., Chu Z. pH-Tunable Wormlike Micelles Based on an Ultra-Long-Chain "Pseudo" Gemini Surfactant[J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4614-4620.
- [42] Meng S., Zhang J., Wu C. Dissipative Particle Dynamics Simulations of Surfactant CTAB in Ethanol/Water Mixture[J]. Molecular Simulation, 2014, 40(13): 1052-1058.
- [43] López-Barrón C. R., Wagner N. J. Structural Transitions of CTAB Micelles in a Protic Ionic Liquid[J]. Langmuir, 2012, 28(35): 12722-12730.
- [44] Tah B., Pal P., Talapatra G. B. Interaction of Insulin with SDS/CTAB Catanionic Vesicles[J]. Journal of Luminescence, 2014, 145(0): 81-87.
- [45] Yang J., Chen S., Fang Y. Viscosity Study of Interactions between Sodium Alginate and CTAB in Dilute Solutions at Different pH Values[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 333-337.
- [46] Sabatino P., Szczygiel A., Sinnaeve D., et al. NMR Study of the Influence of pH on Phenol Sorption in Cationic CTAB Micellar Solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 370(1-3): 42-48.
- [47] Linet Rose J., Tata B. V. R., Talmon Y., et al. Micellar Solution with pH Responsive Viscoelasticity and Colour Switching Property[J]. RSC Advances, 2015, 5(15): 11397-11404.
- [48] Patel V., Dharaiya N., Ray D., et al. pH Controlled Size/Shape in CTAB Micelles with Solubilized Polar Additives: A Viscometry, Scattering and Spectral Evaluation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 455(0): 67-75.
- [49] Lin Y., Han X., Huang J., et al. A Facile Route to Design pH-Responsive Viscoelastic

Wormlike Micelles: Smart Use of Hydrotropes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 330(2): 449-455.

[50] Verma G., Aswal V. K., Hassan P. pH-Responsive Self-Assembly in an Aqueous Mixture of Surfactant and Hydrophobic Amino Acid Mimic[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(15): 2919-2927.

[51] Chu Z., Dreiss C. A., Feng Y. Smart Wormlike Micelles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7174-7203.

[52] 李玲. 混合表面活性剂体系中微乳液的形成[D]. 山东师范大学硕士学位论文, 2011.

[53] 侯长军. 十六烷基三甲基溴化铵/正丁醇/正辛烷/水油包水型微乳体系的相行为[J]. *化学工程*, 2008, 36(4): 41-44.

[54] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 化学工业出版社, 2007: 1-4.

[55] Klasczyk B., Panzner S., Lipowsky R., et al. Fusion-Relevant Changes in Lipid Shape of Hydrated Cholesterol Hemisuccinate Induced by pH and Counterion Species[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(46): 14941-14946.

[56] Han S. Molecular Dynamics Simulation of Oleic Acid/Oleate Bilayers: An Atomistic Model for a Ufasome Membrane[J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2013, 175-176(0): 79-83.

[57] Janke J. J., Bennett W. F. D., Tieleman D. P. Oleic Acid Phase Behavior from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2014, 30(35): 10661-10667.

[58] Morrow B. H., Koenig P. H., Shen J. K. Atomistic Simulations of pH-Dependent Self-Assembly of Micelle and Bilayer from Fatty Acids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(19).

[59] Pantano D. A., Klein M. L., Discher D. E., et al. Morphologies of Charged Diblock Copolymers Simulated with a Neutral Coarse-Grained Model[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(16): 4689-4695.

[60] Curtis E. M., Xiao X., Sofou S., et al. Phase Separation Behavior of Mixed Lipid Systems at Neutral and Low pH: Coarse-Grained Simulations with DMD/LIME[J]. *Langmuir*, 2014, 31(3): 1086-1094.

[61] Emamyari S., Fazli H. pH-Dependent Self-assembly of EAK16 Peptides in the Presence of a Hydrophobic Surface: Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(24): 4248-4257.

- [62] Li Y. M., Xu G. Y., Chen Y. J., et al. Computer Simulations of Surfactants and Surfactant/Polymer Assemblies[J]. *Computational Materials Science*, 2006, 36(4): 386-396.
- [63] Steve O. N., Carlos F. L., Goundla S., et al. Coarse Grain Models and the Computer Simulation of Soft Materials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(15): R481.
- [64] W. S., R. D., M. K. Multi-Property Fitting and Parameterization of a Coarse Grained Model for Aqueous Surfactants[J]. *Molecular Simulation*, 2007, (33): 27-36.
- [65] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., et al. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 111(27): 7812-7824.
- [66] Marrink S. J., Tieleman D. P. Perspective on the Martini model[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6801-6822.
- [67] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of the Sphere to Rod Transition in Surfactant Micelles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(11): 6628-6638.
- [68] Yan Z., Dai C., Zhao M., et al. Multi-Responsive Wormlike Micelles Based on N-alkyl-N-Methylpiperidinium Bromide Cationic Surfactant[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2015, 18(5): 739-746.
- [69] Chng C. P. Effect of Simulation Temperature on Phospholipid Bilayer-Vesicle Transition Studied by Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(30): 7294-7301.
- [70] Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., et al. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435-447.
- [71] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [72] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [73] Martínez L., Andrade R., Birgin E. G., et al. PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.

- [74] Jia X., Chen J., Wang B., et al. Molecular Dynamics Simulation of Shape and Structure Evolution of Preassembled Cylindrical Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles Induced by Octanol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 457: 152-159.
- [75] Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1976, 72: 1525-1568.
- [76] Lin Y., Han X., Cheng X., et al. pH-Regulated Molecular Self-Assemblies in a Cationic–Anionic Surfactant System: From a “1–2” Surfactant Pair to a “1–1” Surfactant Pair[J]. *Langmuir*, 2008, 24(24): 13918-13924.
- [77] Rose J. L., Tata B. V. R., Aswal V. K., et al. pH-Switchable Structural Evolution in Aqueous Surfactant-Aromatic Dibasic Acid System[J]. *The European Physical Journal E*, 2015, 38(1): 1-9.
- [78] Dreiss C. A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(8): 956-970.
- [79] Yang J. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*[J], 2002, 7(5–6): 276-281.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

- [1] **Zhibin Liu**, Pan Wang, Shuai Pei, Bing Liu, Xiaoli Sun, Jun Zhang. Molecular Insights into the pH-induced Self-assembly of CTAB/PPA System [J]. *Colloids Surf., A*, 2016, 506: 276-283.
- [2] Pan Wang, Yunyun Ma, **Zhibin Liu**, Youguo Yan, Xiaoli Sun and Jun Zhang. Vesicle Formation of Catanionic Mixtures of CTAC/SDS Induced by Ratio: A Coarse-grained Molecular Dynamic Simulation Study [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(16): 13442-13449.
- [3] Pan Wang, Zhen Li, Yunyun Ma, Xiaoli Sun, **Zhibin Liu** and Jun Zhang. The Coarse-grained Model for a Water/Oil/Solid System: Based on the Correlation of Water/Air and Water/Oil Contact Angles [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(63): 51135-51141.

致 谢

时光荏苒，岁月如梭。转眼间，研究生的学习生活马上就要结束了。在临别之前，有许多心里话想说。在每个人的成长过程中，总会遇到那么几个对自己来说意义非凡的人，张军老师之于我，就是这么一位有着特殊意义的人。第一次接触张老师，是大二那年，记得当时跟张老师聊了许久，谈了关于未来的发展和职业规划的话题，张老师给了我很多的建议和鼓励，那些话也成为我后来努力和奋斗的动力。等到大四保研，我就来到了张老师的课题组。之后的四年里，跟老师接触的越来越多，也慢慢被老师的个人魅力折服。在自己科研上遇到困难的时候，是张老师教给我发现问题、分析问题、解决问题的方法；在自己生活中遇到挫折的时候，是张老师开导我、鼓励我和支持我；在自己有点成绩沾沾自喜的时候，也是张老师告诉我要沉住气，静下心来好好做。在这四年的时间里，学到了很多，成长了很多，这些必将对我以后的工作和生活产生重要的积极影响。马上就毕业了，真心地想对张老师说一句，谢谢您。

课题组的刘冰老师、燕友果老师和孙晓丽老师也都在我的科研和生活上提供了很多的帮助，尤其是孙晓丽老师。不管是科研方向上的指引，还是文章的写作上，孙老师都给予了我巨大的帮助。也要感谢课题组里的师兄和师姐们给我的帮助和鼓励，王攀师兄、钟杰师兄、李振师兄、李文师兄、刘亮师兄、陈海香师姐、王涛师兄、房体明师兄、马云云师姐等等，尤其是李振师兄。李振师兄在科研上严谨的态度、创新的精神和永不言弃的意志品质都给予我很深刻的感触，在我的科研和生活中帮了我太多太多，我衷心地希望他在香港城市大学的读博过程中，一切顺利，早日实现自己的梦想，学成归来。还有我的师弟们，裴帅、董子晗、李顺顺、梁绍祥等，也希望你们在今后的科研和生活中能学有所成，为梦想加油。同时，也要感谢同一级的郑鑫和李传勇，感谢一路走来的相互扶持。也谢谢我的好哥们张琰，认识七年，一直还是这么铁，也希望你的科研顺利。谢谢，谢谢大家。

马上就要离开这个呆了七年的地方，有太多的不舍，因为这里承载了太多美好的回忆。要感谢的人也还有很多，理学院、研究生院、学校机关的几位老师，那些给予过我帮助的每个人，我都会永远铭记于心。还有兄弟们，孙勇、陈昕、高予立……一起干的事，一起犯过的二，这会儿想来都是那么美好。最后，感谢我的父母和家人们，没有你们的鼓励和支持，就没有今天的我。我会在今后的生活和工作中，加倍努力，做一个对家庭负责，对社会有意义的人，我不会让你们失望的。