

中图分类号： O647

单位代码： 10425

学 号： S12090968



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

两亲 SiO₂ 纳米颗粒油/水界面性质的分子模拟研究

Molecular Insight into the Oil/Water Interfacial Property

of Amphiphilic SiO₂ Nanoparticles

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： 陈海香

指导教师： 燕友果 副教授

二〇一五年五月

Molecular Insight into the Oil/Water Interfacial Property of Amphiphilic SiO₂ Nanoparticles

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Chen Haixiang

Supervisor: A. Prof. Yan Youguo

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过的研究成果，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。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

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

随着石油开采量的加剧，低渗油藏已经成为人们新的开采对象。低渗油层开发的特殊性和复杂性，使原有的三次采油技术不能很好地发挥作用。随着纳米技术的快速发展，纳米材料在石油工业的应用引起了人们的广泛兴趣。 SiO_2 纳米颗粒因其价格低廉、表面易修饰等特点倍受青睐。

采收率是由波及系数和洗油效率共同决定的，纳米 SiO_2 颗粒可以增加驱替液粘度，提高波及系数，但由于其表面结构单一，表面只含有羟基，使其界面活性不高，在油水界面不能发挥联系油水两相的纽带作用，故其降低界面张力的能力有限。因此研究纳米颗粒表面修饰对其油水界面活性的影响具有重要意义。由于实验仪器以及实验手段的限制，对于纳米颗粒表面修饰的定量研究还存在一定的盲区，所以亟需找到新的分析手段为纳米颗粒的定量修饰研究提供依据。鉴于此，本文采用分子模拟方法，研究了表面修饰对纳米颗粒界面性质的影响，揭示了纳米颗粒降低油水界面张力的微观作用机理。

纳米颗粒想要起到降低油水界面张力的作用，就必须要在界面稳定存在，而纯的纳米颗粒不能从水相移动到油水界面，烷烃修饰之后的纳米颗粒能在界面稳定存在，并且烷烃修饰之后的纳米颗粒在界面聚集之后，由于烷烃尾链的作用，使得纳米颗粒对水相和油相的携带能力增强，增加了油水界面层厚度，降低了油水界面张力。

固定纳米颗粒表面的修饰基团为十二烷基和羟基，改变十二烷基的修饰比例，研究发现：在我们研究的浓度范围内，纳米粒子与油相相互作用达到峰值之前，如果纳米粒子与油相相互作用能和纳米颗粒与水相相互作用能的差值最小，那么纳米粒子降低油水界面张力的能力是最强的；而当纳米粒子与油相相互作用能超过峰值下降时，这个结论不成立。

固定纳米颗粒表面修饰的亲水性基团和亲油性基团的修饰比例为1:1，改变表面修饰基团的种类，同样发现，纳米颗粒与水相和油相相互作用能的差值越小，并且纳米颗粒与油相的相互作用能越大，纳米颗粒对油水界面层厚度的影响越大，纳米颗粒降低油水界面张力的能力越强。

关键词： SiO_2 纳米颗粒；分子模拟；修饰；界面性质

Molecular Insight into the Oil/Water Interfacial Property of Amphiphilic SiO₂ Nanoparticles

Chen Haixiang (Materials Science and Engineering)

Directed by A. Prof. Yan Youguo

Abstract

Recently, the development of low-permeability reservoirs has attracted great attention because of the dramatically growing energy consumption. However, it is still challenging to develop low-permeability reservoir because that traditional tertiary oil recovery techniques cannot work well due to the complexity of reservoir situation. Developing oil recovery techniques is urgently required, for example, the use of nano-materials. Silica nanoparticle has attracted great interests because of its promising application in oil recovery and economical cost.

The recovery efficiency depends on the sweep efficiency and the displacement efficiency of oil recovery agent. Silica nanoparticles can greatly improve the sweep efficiency by increasing the viscosity of oil recovery agent. However, pure silica nanoparticle is poor in the displacement efficiency, which needs to be improved. Fortunately, modifying silica nanoparticles with alkyl chains may be a promising solution for this problem. In this work, with molecular dynamics simulation, we gave molecular insight into the oil/water interfacial activity of silica nanoparticles modified with alkyl chains. With studying the effect of modification, we aimed to uncover the mechanism of modified silica nanoparticles in decreasing the oil/water interfacial tension.

To decrease oil/water interfacial tension, silica nanoparticles should stay at the interface. However, we found that pure silica nanoparticles could not migrate from water to oil/water interface, which is the reason for the poor interfacial activity. With modification, we found that silica nanoparticles can easily migrate to the interface owe to the drag of alkyl chains. Moreover, the modified silica nanoparticles can increase the thickness of the oil/water interface, which also benefit the decrease of interfacial tension.

We also studied the effect of the ratio of modified hydrophilic/hydrophobic groups on the interfacial activity. The dodecane and hydroxyl were adopted in modification. We found that the interfacial activity reaches the highest point when the difference between nanoparticle/oil interaction energy and nanoparticle/water interaction energy is minimum. However, only when the particle/oil interaction energy does not reach a single peak can we get this result.

With setting the ratio of modified hydrophilic/hydrophobic groups as 1:1, and altering the type of the modified groups, we also obtained the result that “the interfacial activity reaches the highest point when the difference between nanoparticle/oil interaction energy and nanoparticle/water interaction energy is minimum”. Furthermore, the effect of nanoparticles on the thickness of oil/water interface could be higher with bigger particle/oil interaction energy, which generates stronger ability in decreasing the oil/water interfacial tension.

Keywords: SiO₂ Nanoparticle, Molecular Dynamic Simulation, Modification, Interfacial

目 录

第一章 引言	1
1.1 纳米材料在石油开采方面的应用现状	2
1.1.1 在降压增注上的应用	2
1.1.2 在调剖堵水上的应用	3
1.1.3 在驱油上的应用	4
1.2 纳米粒子界面活性的研究现状	5
1.2.1 Pickering 乳液	5
1.2.2 Janus 粒子的表面活性理论	6
1.3 Janus 粒子的制备	8
1.3.1 微流体合成	8
1.3.2 选择表面改性	9
1.3.3 嵌段聚合物自组装	9
1.3.4 晶种直接生长	10
1.4 MD 模拟在界面行为研究中的应用	10
1.4.1 分子动力学模拟简介	11
1.4.2 分子模拟在液液界面性质研究中的应用	11
1.4.3 本节小结	12
1.5 本文研究内容及意义	13
第二章 烷烃修饰与否对 SiO ₂ 纳米颗粒界面活性的影响	14
2.1 引言	14
2.2 模型构建与模拟细节	15
2.2.1 模型构建	15
2.2.2 模拟细节	17
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 SiO ₂ 纳米颗粒的扩散运移过程	18
2.3.2 SiO ₂ 纳米颗粒的组装行为	21
2.4 小结	24
第三章 亲水/亲油基团的修饰比例对 SiO ₂ 颗粒界面活性的影响	25

3.1 引言	25
3.2 模型构建与模拟细节	25
3.2.1 模型构建	26
3.2.2 模拟细节	26
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 界面张力	27
3.3.2 修饰浓度对纳米颗粒界面性质影响的微观作用机理	28
3.4 小结	34
第四章 修饰基团的亲水/亲油能力对 SiO₂ 颗粒界面活性的影响	35
4.1 引言	35
4.2 模型构建与模拟细节	35
4.2.1 模型构建	35
4.2.2 模拟细节	37
4.3 结果与讨论	37
4.3.1 界面张力	37
4.3.2 修饰基团对纳米颗粒界面性质影响的微观作用机理	38
4.4 小结	45
结 论	47
参考文献	49
攻读硕士期间取得的学术成果	56
致 谢	57

第一章 引言

石油作为国家的重要战略物资，对国家经济发展起着至关重要的作用。我国目前已经发展到了三次采油阶段，开发了气驱、化学驱及微生物驱等提高采收率的技术，但是整体上原油的开采率仅占石油储量的1/3左右，大部分原油仍滞留在地下，并且由于地层中剩余的油分布复杂，地层非均质性严重，加大了石油的开采难度；尤其是对于各类油田中的低渗透及特低渗透区域，存在渗流阻力大、注水压力高、波及效率低等诸多问题，严重制约了油田的持续高效开发。因此，研发经济高效的采油技术，尤其是针对油藏中的低渗透区域进行有效开发，实现原油的稳产和增产，已成为当前我国各大油田开采中亟待解决的关键问题。

考虑到低渗透油层开发中的特殊性和复杂性，中、高渗透层已成功推广应用并且能够大幅度提高采收率的化学采油技术，如表面活性剂驱、碱驱以及聚合物驱等三次采油技术，在低渗透油层中的应用都不同程度地受到限制甚至已不再适用^[1]，新的采油技术亟待开发以解决这些问题。近年来，随着纳米技术的快速发展，纳米材料在石油工业的应用引起了人们的广泛兴趣。 SiO_2 纳米颗粒因其价格低廉、表面易修饰等特点倍受青睐。利用纳米材料的表面效应，目前已开发出能够有效提高低渗透油层注水井吸水能力的纳米聚硅材料^[2]，它可以平衡注水井之间的压力差异，并取得了良好的降压增注效果^[1]；人们利用纳米 SiO_2 与岩石表面强烈的吸附作用，将其注入油藏，通过在岩石表面吸附取代岩石表面的水膜，在岩石表面形成一层疏水表面，成功实现了油藏的润湿翻转。纳米技术在油田开采中正展现出良好的应用前景。

采收率是由波及系数和洗油效率共同决定的，即采收率=波及系数×洗油效率。纳米 SiO_2 颗粒可以增加驱替液粘度从而增加驱替液的波及系数，但由于其表面结构单一，只含有亲水性基团羟基，因此其表面活性不高，降低界面张力的能力有限。因此研究纳米颗粒表面修饰对其油水界面活性的影响具有重要意义。由于实验仪器以及实验手段的限制，对于表面修饰的定量描述存在一定的盲区，所以亟需找到新的分析手段为纳米颗粒的修饰研究提供依据。

近年来，随着计算机技术的飞速发展和相关理论的不完善，分子模拟方法已经发展成为一种可从分子水平对复杂体系进行研究的有效手段，能够对纳米颗粒表面修饰基团的种类、修饰浓度等进行定量调控，为纳米颗粒的修饰提供理论指导。

鉴于此，本文采用分子模拟方法，研究了二氧化硅纳米颗粒表面修饰对其油水界面

活性影响的微观作用机理。首先，考察纳米颗粒表面烷烃修饰与否对其向油水界面扩散运移能力的影响，以及在界面聚集后降低界面张力的能力；其次，探讨了纳米颗粒表面烷烃修饰浓度对其降低油水界面张力能力的影响以及其中的微观作用机理；最后，分析修饰链段种类对纳米颗粒界面活性影响的规律以及其中的微观作用机理，为纳米颗粒的修饰提供一定的理论指导。

1.1 纳米材料在石油开采方面的应用现状

纳米科学技术是最近二十年出现并具有强劲发展前景的新技术，是指在纳米尺度范围内，进行一系列的研究并制造新材料的技术。目前应用广泛的纳米材料，涉及的粒度尺寸范围为 1~100 nm。因为纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等独特的性能，使它可以应用于很多领域，并具有广阔的发展前景和应用价值^[3-6]。目前，纳米技术已成功应用到许多领域，如新材料、化学、能源等^[7-11]。

目前，世界范围内对石油需求的快速增长，使得原油生产面临着严峻的挑战。解决这种困境，缓解能源紧张的局面主要有两种方法：一种是发现新的碳氢资源或替代能源；另一种则是在现有油田的基础上提高原油采收率。然而，发现新的可开采油田的速度正在逐年下降，通过发现新的可开采油田来增加原油产量的方法困难重重，也不利于能源的可持续发展。因此，通过提高现有油田原油采收率来增加石油产量的方案已经被广泛认可，目标就是将已开发油田中仍然埋藏在地下、无法通过目前的采油技术采出的原油采出来。

纳米材料在油气田开发中应用广泛，并得到了人们越来越多的关注。在三次采油中，提高采收率技术包括增加波及系数和提高洗油效率。其中增加波及系数的方法有改变水油流度比、降压增注、改变液流方向等；提高洗油效率的方法有改变毛细管数、改变岩石润湿性（自发渗吸）等^[12]。纳米材料在提高采收率方面的应用，主要体现在增注、调剖堵水以及驱油上，而方法主要为直接将纳米聚硅材料、纳米有机金属活性复合物、纳米乳液等加入到油田工作液中^[7]，针对不同的工作环境，加入的纳米材料也会有所不同。下面分别阐述纳米材料在这三个方向上的应用现状。

1.1.1 在降压增注上的应用

当前形势下，我国大部分油田已进入注水开发后期，普遍存在注水压力不断提高、注水越来越困难等问题，低渗透油田注水开采尤其严重，为解决这种困境，石油工程师

研发了一种新型的降压增注剂——纳米聚硅材料。纳米聚硅材料主要成分是 SiO_2 ，外形如球形，呈团簇状分布，颗粒尺寸在 10~500 nm 之间，颗粒直径在 10~20 nm 之间，分布较均匀，俗称纳米 SiO_2 微粒。用于油田增注的纳米聚硅具有强憎水性，纳米聚硅降压增注的机理主要可以从以下三个方面解释^[13]：

(1) 纳米聚硅进入孔喉后，会与岩石表面的水膜发生竞争吸附，将岩石表面的水膜驱替掉，自己吸附在孔喉内表面，扩大了孔道的有效半径。

(2) 纳米聚硅具有很强的憎水性，其注入地层后可以减小注入水在孔隙中的流动阻力，提高了水相渗透率，促进水在孔隙中的流动。

(3) 由于其吸附在孔喉表面，可以避免岩石与水直接接触，这样就避免粘土颗粒与水接触而引起的水化膨胀，进一步扩大了孔道的有效半径，因而可以降低注水压力，起到增加注水的作用。

俄罗斯在二十世纪九十年代将纳米聚硅材料用于油田开发，在注入水中加入一定量的纳米聚硅材料，与纯粹水驱作对比，发现聚硅材料降压增注效果良好。

苏咸涛等^[14]做了纳米聚硅材料的岩心驱替实验，其结果表明纳米聚硅材料可以改变岩石表面的润湿性；并且纳米聚硅材料强的憎水特性可以驱替吸附在孔隙内表面的水膜，从而扩大孔道的有效半径。

程亚敏等^[15]将复配的表面活性剂以及纳米聚硅乳液溶于水中，得到了水基纳米聚硅乳液，并用此材料处理岩心，模拟岩心驱替实验。岩心经水基纳米聚硅乳液处理后，岩心中水的流速增加了 90%，增注效果非常理想。

1.1.2 在调剖堵水上的应用

当从注水井进行高渗透层封堵时，可调整注水层段的吸水剖面，称为调剖。从采油井进行高渗透层封堵时，可以减少油井产水，称为堵水。油田常用的聚合物类调剖堵水剂通常是有机物作交联剂的水溶性聚合物凝胶体系，如聚丙烯酰胺类聚合物。这类聚合物类调剖剂只适用于高渗透层与中渗透层间有致密层的地层或垂直渗透率远小于水平渗透率的地层。并且这类调剖剂尺寸较大，难以实现较大的作用深度。这就使得纳米技术有了用武之地。

纳米 SiO_2 颗粒表面活性高，表面多悬空键，且具有不饱和性，而且由于纳米 SiO_2 的尺寸小，易进入毛细孔和微裂缝，充填和补强普通聚合物达不到的区域，改善堵剂的物理力学性能，且其体积不收缩，不会产生收缩缝，具有更高的封堵强度，更宽的耐温

和耐压范围。

吕鑫等^[16]利用烯丙基单体、黏土以及扩链剂等，制成了纳米复合材料 CAG，研究了其调剖堵水的性能。结果发现，CAG 材料在有裂缝存在时，封堵率 90%以上，显示出较好的封堵性能。

中原油田地层复杂，高温高矿化度，加上多年开采导致的地层非均质化非常严重，使得调剖堵水困难。为解决这一难题，他们研制开发了活性微—纳米颗粒膨延深度调剖技术^[17]。他们利用活性 CDG 和 ZHY803 等颗粒在地层流体中比表面积大以及易形成聚体等特点^[18]，将颗粒随注入水延深到地层深部，到达注入水未波及到的储集空间，从而起到驱替原油的作用，解决指进或舌进层内矛盾。

由于微裂缝深部尺寸非常小，故体积较大的材料封堵效果甚微，若要在这种微裂缝中进行有效封堵，只能采用纳米悬浮液和流固体系。而纳米乳液中颗粒由于尺寸小以及可以在岩石表面吸附，使其能在数量级为纳米的孔喉中形成架桥封堵，可以有效地实现选择性堵水。另外，PLS 复合材料、纳米有机金属活性复合物、类水滑石纳米材料等纳米材料在调剖堵水方面均表现出了优异性能，大大丰富了现有调剖堵水材料的范围。总之，纳米材料在特定地层的调剖堵水方面起到了很好的效果，促进了调剖堵水材料的发展，推动了调剖堵水技术的进步。

1.1.3 在驱油上的应用

传统的驱油技术存在种种弊端，而纳米材料在油田开发中获得了一定的成功，使得驱油技术有了突飞猛进的发展。近年来，纳米技术有了长足的发展，在此基础上，科研人员研制出一种纳米乳液或纳米微乳。纳米乳液是一种复配体系，由油、水、表面活性剂组成，可以通过分散法或凝聚法制备。由于纳米粒子的小尺寸效应和比表面积效应，使纳米乳液具有很高的表面活化能，在注入地层后，能在油水界面吸附，降低原油的界面张力，使残留在岩石孔隙中的原油的表面张力急剧降低，从而使油脉可以慢慢聚集形成油带，在注入水的驱动下，从岩石的孔隙中流出^[19]。同时，宫军等^[20]认为纳米乳液可以将原油乳化，还可以改变岩石表面的润湿性，使储层孔道表面由亲油性变为亲水性，同时还可以驱替孔隙中的胶质、沥青质等沉淀以及颗粒表面的石油，改善储层的微观环境，降低地层压力，从而使注入水可以顺利流通，提高微观驱油效率。

将纳米颗粒直接加入到油田工作液中达到驱油的效果是另一种驱油手段。朱红等^[21]采用溶胶—凝胶法制备了纳米二氧化硅，利用 TX-500 界面张力仪测定了其降低油水界

面张力的能力，发现纳米二氧化硅能使油水界面张力低至 0.01 mN/m 左右（低于纯油水界面张力）。并且纳米二氧化硅注入地层后，可以实现剪切增稠，增加驱替液的波及系数，对提高采收率有一定的利用价值。

从上述研究中我们可以看出，纳米材料在油田上的应用越来越广泛。纳米颗粒作为纳米材料的主力军，当然也受到了人们的大量重视。研究表明纳米颗粒具有剪切增稠的特性，想要将其用于提高采收率，则需要从剪切增稠提高波及系数和降低油水界面张力提高洗油效率来进行研究^[22, 23]，因此，还要研究纳米颗粒降低油水界面张力的能力，为纳米颗粒更好的提高采收率提供理论指导。

1.2 纳米粒子界面活性的研究现状

纳米颗粒在界面吸附之后可以起到降低界面张力的作用，纳米颗粒是怎样起到降低界面张力作用？怎样的操作能使纳米颗粒降低界面张力的能力达到最大的效果？是人们所关注的问题。

1.2.1 Pickering 乳液

Pickering 乳液（固体稳定乳液，solid-stabilized emulsions）是由吸附到两相界面的固体纳米粒子稳定的乳浊液，因 1907 年 Pickering 的提出而得名。传统的乳液由表面活性剂稳定，与之相比 Pickering 乳液有独特的优势：（1）可大大降低乳化剂的用量；（2）对人体的害处比表面活性剂小很多；（3）不污染环境；（4）乳液稳定性强，不受 pH 值、温度等外界条件影响。

人们一直为该乳液稳定的机理所困扰，直至 20 世纪 90 年代末，Binks 等^[24]人从 Yang 方程推导出球形固体粒子稳定乳液在界面上的吸附能公式（1-1）：

$$E = \pi^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (1-1)$$

方程中 E 为能量，r 为固体粒子半径， γ 为界面张力， θ 为接触角。至此，人们普遍认为固体粒子的润湿性是影响乳液稳定性的主要原因。后来人们又发现 Pickering 乳液受多方面因素的影响，如界面吸附纳米粒子后界面能发生变化（界面能与粒子的接触角、粒子半径有关），有效界面张力，界面上纳米粒子的相互作用等与界面性质相关的因素。

在 Pickering 乳液中纳米粒子由界面向体相移动的能量用方程（1-1）表示，这个能量非常巨大。当纳米粒子半径 $r=10$ nm 时，两液相表面张力 $\gamma=36$ mN/m，接触角 $\theta=90^\circ$ 时，其界面能 $E=2750$ kT。所以纳米粒子吸附到界面上以后，就很难再脱附下来。想要

减小这个能量可以使纳米粒子与体相接触角 θ 接近 0° 或者 180° ，又或者使纳米粒子的直径 r 变得非常小。一般情况下，当接触角 $\theta < 90^\circ$ 时，倾向于形成 o/w 乳液；当 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时，倾向于形成 w/o 乳液。

但是也存在特殊的情况，Janus 纳米粒子亲水面和疏水面同时共存，这种表面经过修饰的纳米粒子比起表面均匀的纳米粒子具有更好的界面性质，即它的一个面与体相（水或油）的接触角接近 0° 或者 180° 时，仍可吸附在油水界面，从而稳定乳液^[24]。对此，有必要进一步对 Janus 纳米粒子做详细的研究，以便于开发新型“表面活性剂”。

1.2.2 Janus 粒子的表面活性理论

Janus 是古罗马神话中的双面神，即长有前后两张脸的神。Janus 粒子在 1991 年由诺贝尔奖获得者 De Gennes 首次提出，以表示同时具有两种不同性质的粒子。构成 Janus 粒子的原料有很多种，它们可以是无机物、有机物或者无机-有机杂合的材料。Janus 粒子的形貌也有很多种，比如棒状、球状、饼状等（如图 1-1 所示），从而使它具有多种不同的性质，例如亲/疏水性、极性/非极性、正/负电荷以及光或磁特性^[25]。

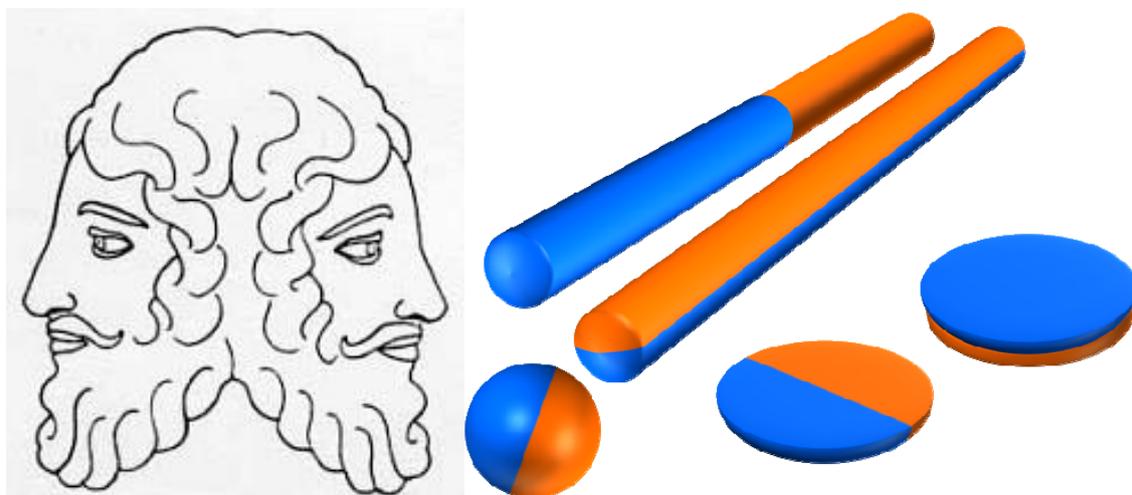


图 1-1 各种不同形貌 Janus 粒子示意图

Fig1-1 Schematic representation of various morphologies of Janus particles

Janus 纳米粒子因其独特的形貌而具有不同于传统表面活性剂表面活性理论。与传统表面活性剂的 HLB 值不同，诸多文献采用接触角表征球形粒子的表面活性。而 Janus 纳米粒子的接触角可以通过改变表面的性质或改变两亲区域的面积控制。

如图 1-2 所示， α 表示纳米粒子表面极性和非极性区域的相对大小， β 表示纳米粒子浸入油-水界面深度。接触角 α 等于 0° 或 180° 时，粒子两亲性为零；接触角 α 等于 90° 时，粒子的两亲性达到最强。

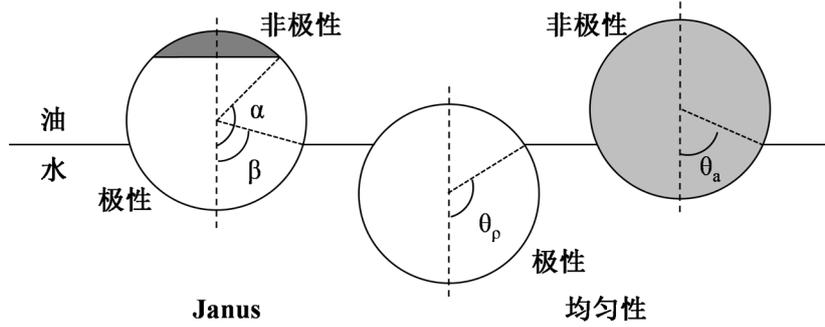


图 1-2 Janus 纳米粒子和普通均匀纳米粒子在油-水界面的接触角示意图

Fig1-2 The contact angle of Janus and homogeneous particles at the oil-water interface

根据 Ondarcuhu 等人^[26]的研究，粒子浸入深度的角度 β 的函数可以代表 Janus 纳米粒子在油-水界面的表面自由能 E ^[27]：

当 $\beta \leq \alpha$ 时，

$$E(\beta) = 2\pi R^2 \left[\begin{aligned} &\gamma(AO)(1 + \cos \alpha) + \gamma(PO)(\cos \beta - \cos \alpha) \\ &+ \gamma(PW)(1 - \cos \beta) - \frac{1}{2} \gamma(OW)(\sin^2 \beta) \end{aligned} \right] \quad (1-2)$$

当 $\beta \geq \alpha$ 时，

$$E(\beta) = 2\pi R^2 \left[\begin{aligned} &\gamma(AO)(1 + \cos \beta) + \gamma(AW)(\cos \alpha - \cos \beta) \\ &+ \gamma(PW)(1 - \cos \alpha) - \frac{1}{2} \gamma(OW)(\sin^2 \beta) \end{aligned} \right] \quad (1-3)$$

式中， R 为粒子直径， $\gamma(AO)$ 、 $\gamma(PO)$ 、 $\gamma(PW)$ 、 $\gamma(AW)$ 和 $\gamma(OW)$ 分别代表非极性-油相、极性-油相、极性-水相、非极性-水相和油-水界面的界面能。 θ_a 和 θ_p 为 Young 方程给出的平衡角：

$$\cos \theta_a = \frac{\gamma(AW) - \gamma(AO)}{\gamma(OW)} \quad (1-4)$$

$$\cos \theta_p = \frac{\gamma(PW) - \gamma(PO)}{\gamma(OW)} \quad (1-5)$$

对应表面能的浸入角 β 和 θ_a 、 θ_p 有如下关系：当 $\alpha < \theta_a < \theta_p$ 时， $\beta = \theta_a$ ；当 $\theta_a < \alpha < \theta_p$ 时， $\beta = \alpha$ ；当 $\theta_a < \theta_p < \alpha$ 时， $\beta = \theta_p$ 。平均接触角 θ_{average} 和纳米粒子表面极性和非极性区域的相对大小有关，用方程 (1-6) 表示：

$$\theta_{\text{average}} = \frac{\theta_a(1 + \cos \alpha) + \theta_p(1 - \cos \alpha)}{2} \quad (1-6)$$

Binks 等^[27]人用方程 (1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 和 (1-6) 计算被吸附粒子的最

低表面能 E_{surface} ，即纳米粒子从界面进入油或水相时所需的能量（脱附能）。计算表明在油-水界面处 Janus 纳米粒子的表面活性比修饰量相同的均匀修饰的 Pickering 粒子的表面活性高 3 倍。这一结果充分的说明了 Janus 纳米粒子在作为表面活性剂上的优势。

Janus 纳米颗粒具有良好的界面活性，那么它的制备方法也就受到了人们的关注。

1.3 Janus 粒子的制备

随着实验手段的不断进步，Janus 纳米颗粒的制备方法变的多样化^[28]，目前主要的生产方法是表面修饰，以下简单介绍一下 Janus 纳米颗粒的制备方法。

1.3.1 微流体合成

微流体合成就是在微流体装置通道中，同时充入两种低雷诺系数 (Reynolds number) 的不同液体，且两溶液不互相混合，例如将油相 1 和油相 2 从两个分开的通道同时充入水相中，形成 Janus 乳滴，然后在微通道的下部用紫外光照射或加热使其聚合（如图 1-3 所示）。用此方法可以合成各种形状的 Janus 粒子，如椭圆形、棒状，甚至可以合成具有多种性质的粒子（多面神）^[29, 30]。

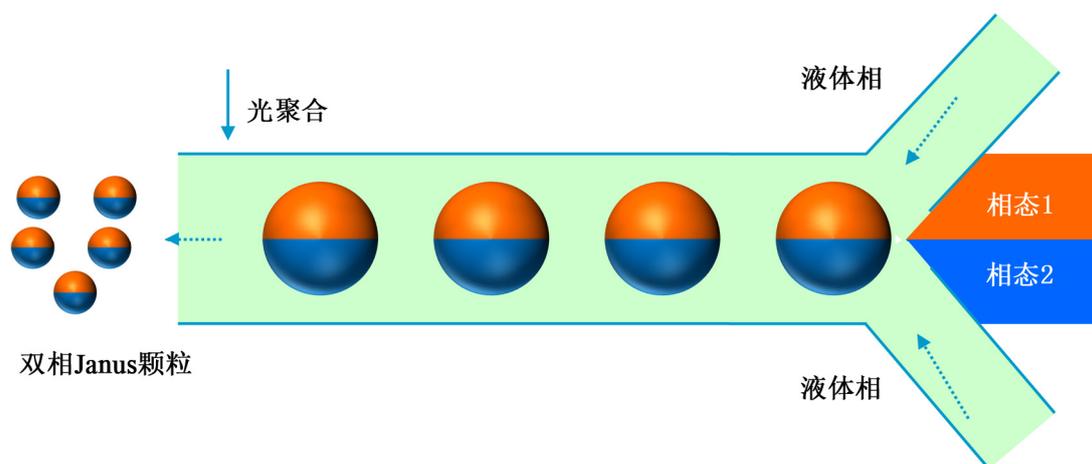


图 1-3 微流体合成 Janus 纳米粒子示意图

Fig1-3 Schematic representation of amphiphilic JPs preparation by microfluidic devices combining with photopolymerization

Kumacheva 等^[31]人用此方法制备出了以亲水的季戊四醇三丙烯酸酯、聚乙烯醇二丙烯酸酯和丙烯酸混合物（油相 1）与疏水的甲基丙烯酸羟丙酯二甲基硅氧烷（油相 2）合成的 Janus 粒子。Nisisako 等^[32]人用平板微流体法合成出的 Janus 粒子具有颜色及电荷各向异性，且在平板显示器应用上具有潜在价值。

微流体合成法可一次成型，操作简单，可一次性得到较多的 Janus 粒子，是唯一可以一步直接制备 Janus 粒子的方法。但它的尺寸只能达到 10-100 μm ，不能满足纳米粒子的要求。

1.3.2 选择表面改性

选择表面改性是对均匀的原始粒子在表面改性过程中进行选择性的保护和解保护，简单来说就是先将原始的粒子半个球面遮住，然后对暴露的一半通过物理化学反应来改性（如图 1-4）。



图 1-4 选择表面改性制备 Janus 粒子示意图

Fig1-4 Schematic representation of strategies of surface modification for preparation of JPs

Casagrande 等^[27]人于 1989 年首次通过选择性表面改性的方法研究亲水性硅粒子的改性过程以及其在油-水界面的活性。他们的做法是将硅球的半球以改性后的纤维素膜保护起来，然后用未受保护的半球和十八烷基三氯硅烷发生反应得到疏水的半球，这样就得到了一半具有亲水一半具有疏水特性的 Janus 硅球。但这种方法不适合用来制备纳米粒子。后来，有人发明了一种利用金属蒸发法和凝胶捕获技术制备不同粒径 Janus 粒子的方法，该方法可以制备粒径最小为 100 nm 的 Janus 粒子^[33]。但该方法的缺陷是不能量产。

近年来，基于 Pickering 乳液来制备 Janus 纳米粒子的方法受到广泛的关注。此方法是用纳米粒子作为乳化剂，使其吸附在油-水界面，整个纳米颗粒一部分处于油相中，一部分处于水相中，两部分可分别被化学改性而得到 Janus 纳米粒子。为了避免纳米粒子在油水界面转动对改性造成的影响，Granick 等^[34]人以熔融石蜡代替油相，当石蜡凝固时纳米粒子的运动就被限制，他们用这种方法制备了粒径为 800 nm 的 Janus 纳米粒子。

以上制备方法由于受原始粒子尺寸的制约，不能制备出粒径小于 10 nm 的 Janus 纳米粒子。Wang 等^[35]人用“grafting-from”和“grafting-to”方法制备出了一端为亲水的 PEO，另一端为疏水的 PMMA 的 Janus 金纳米粒子，其粒径小于 10 nm。

1.3.3 嵌段聚合物自组装

嵌段聚合物自组装制备 Janus 聚集体利用的是同一聚合物中的不同嵌段在同一溶剂

中相的分离原理，嵌段聚合物的不同链段在同一溶剂中具有不同的溶解能力，并通过相互聚集来降低系统的自由能。此方法所用的原料组成和结构可以调节，得到的聚合物多种多样^[36]，例如含对 pH 敏感基团的特殊嵌段物的加入，使聚合物的结构随环境的 pH 值变化而改变。

2001 年，Müller 等^[37]人用聚苯乙烯 (PS)、聚丁二烯 (PB)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的嵌段物制备了 Janus 球状胶束，该胶束以 PB 为核，以 PS 和 PMMA 组成两个半球形成 Janus 结构。PS-PB-PMMA 嵌段共聚物每一部分在溶剂中的溶解能力不同是该球状胶束形成的关键，同时链之间的交联使其具有一定取向，因而形成 Janus 粒子。这是第一种用嵌段聚合物制备的纳米级不对称粒子，然后他们用 SBM 自组装进一步合成了棒状 Janus 型胶束^[38]和盘状 Janus 型胶束^[39]。PMMA 嵌段经酸解后转化为聚甲基丙烯酸，因而形成了具有双亲结构的 Janus 纳米粒子。比较不同直径的双亲 Janus 盘状胶束，发现直径较小时胶束可以稳定存在，而直径较大时盘会弯曲以保护疏水的 PS 嵌段物^[40]。

1.3.4 晶种直接生长

这种方法采用一种无机纳米材料在另一种无机粒子晶种的表面成核生长^[41]。这种由两种不同无机纳米材料组成的纳米粒子具有 Janus 粒子的特性，合成方法比进行表面修饰简单。Sun 等^[42, 43]人通过在 Au-Fe₃O₄ 上生长另一种 Au，得到了哑铃型的纳米粒子。Janus 型 Ag-Fe₃O₄ 纳米粒子可在溶液中制备得到：温度升高时，以乙酸银分解得到的 Ag 纳米粒子作为晶种，随温度升高，三乙酰丙酮铁分解后在 Ag 表面成核生长，最后得到一种左右不相称的 Ag-Fe₃O₄ 纳米粒子。研究表明，溶剂的极性、原料的比例和反应温度都对这种纳米粒子的形成有影响，增大 Fe/Ag 的比例或增强溶液的极性都有利于 Janus 型 Ag-Fe₃O₄ 纳米粒子的形成。

目前的实验研究停留在 Janus 纳米颗粒的有效制备以及大量生产阶段，由于实验条件的限制，对于纳米颗粒的定量修饰还存在困难，也就无法研究定量修饰对纳米颗粒界面活性的影响，更无法知道纳米颗粒与油相和水相之间是怎样发生作用的。

1.4 MD 模拟在界面行为研究中的应用

近年来，随着计算机技术的迅猛发展以及相关理论不断完善，分子模拟技术已经发展成为一种可以从微观水平研究复杂问题的有效手段，能够提供纳米颗粒与水相和油

相之间相互作用的详细信息，为深入理解纳米颗粒降低油水界面张力的机理创造了有利条件。

1.4.1 分子动力学模拟简介

分子动力学（Molecular Dynamic, MD）模拟是指对原子核和电子构成的多体系统，用计算机模拟原子核的运动过程，从而计算系统的结构和性质，其中的每个原子被视为在全部其他原子核和电子作用下运动^[44]。MD 被称为“计算机实验”手段，是除理论分析和实验观察之外的第三种科研手段。目前，MD 被广泛应用于计算化学、计算生物学和计算材料科学。

分子动力学模拟可以划为四个步骤：构建模型、初始条件设定、计算趋于平衡、计算宏观物理参量。通过 MD 模拟的方法我们可以得出分子的性质随着时间变化的特征以及其中的规律，大体包括体系的能量、分子间的相互作用能、均方根位移、转动时间相关函数、径向分布函数、各物质的密度分布曲线等。通过对上述参量的处理，我们还可以得到诸如扩散系数和时间相关函数等重要的与时间相关的参量。当采用实验方法不能满足研究的需要时，MD 却可以提供实验方法无法得到的结果。虽然 MD 不能完全代替实验，但是它却能在实验条件有限的情况下，为研究人员提供一些参考、指导和假设。

1.4.2 分子模拟在液液界面性质研究中的应用

1988 年，Meyer 等^[45]人在研究液/液界面的界面性质时，提出了构建对称模型的方法，这对于计算液/液界面的界面性质具有重要意义，这种方法一方面避免了因周期性边界条件需要对不同相进行“硬墙”隔断的模型设置，另一方面在体系的计算过程中只存在一种界面，方便利用 Kirkwood-Buff 理论计算体系的界面张力。1995 年，Scott E. Feller 等^[46, 47]人根据人们研究的统计系综的理论，在前人研究绝热系综的基础上，通过研究不同系综条件下辛烷-水体系的界面性质，从理论上证实系综对计算机模拟结果的影响，进一步完善了液体界面模拟的相关理论，为计算机模拟界面性质作出了重要的贡献。

Cheung 等^[48]人利用分子动力学模拟研究了纳米颗粒的输运性质，研究发现纳米团簇的半径对纳米颗粒在界面和体相中的扩散系数影响很大，纳米团簇粒径越大，在界面和体相中的扩散系数差别越大，小粒径的纳米团簇差别不明显。

Dai 等^[49]人利用分子动力学模拟方法研究了碳氢纳米颗粒从水相到水/三氯乙烯界面的运动过程，并研究了 SDS 对其运动过程的影响，以及纳米颗粒的带电情况对其运移、组装过程的影响。研究发现，纯碳氢纳米颗粒可以运移到界面，但是不能在界面稳

定存在，而是在三氯乙烯相中聚集成团簇，加入 SDS 可以协助碳氢纳米颗粒快速运移到水/三氯乙烯界面，但是纳米颗粒也不能在界面稳定存在，而是脱离 SDS 的束缚，在三氯乙烯相中形成团簇；当给纳米颗粒加入电荷之后，随着纳米颗粒带电量的增大，纳米颗粒在水/三氯乙烯界面越来越稳定。

Song 等^[50]人通过分析研究碳氢纳米颗粒的带电性对其在油/水界面稳定性的影响发现，随着带电量的增加，纳米颗粒在油水界面越来越稳定，当电荷量达到一定值时，由于水分子也具有电性，纳米颗粒全部浸入水中。

Frost 等^[51]人采用 MD 模拟考察了碳氢纳米颗粒在离子液体/水、离子液体/己烷体系中向其界面扩散运移的微观过程，研究发现在界面平衡时碳氢纳米颗粒更倾向于在疏水性介质（如己烷）中聚集。

Fan 等^[52]人利用全原子分子动力学方法研究了单个 SiO₂ 纳米颗粒的修饰方式（半边修饰和均匀修饰）、修饰浓度，对于其在癸烷/水界面的吸附形态的影响，研究发现半边修饰的纳米颗粒降低界面张力的能力高于均匀修饰，并且当修饰浓度为百分之五十时，降低界面张力能力最好。这是因为纳米颗粒表面的修饰方式不同，导致了纳米颗粒在油水界面的接触角不同，因此其在界面的解吸能不同，降低界面张力的能力也就存在差异。

Udayana Ranatung 等^[53]人利用耗散粒子动力学（DPD）方法模拟研究了，纳米颗粒与表面活性剂协同作用对油水界面性质的影响。研究发现，没有纳米颗粒时表面活性剂降低油水界面张力的能力一定，当加入少量纳米颗粒后，体系降低界面张力的能力增加，随着纳米颗粒个数的增加，油水界面张力持续降低，当纳米颗粒个数超过一定值后，因为表面活性剂与纳米颗粒存在竞争吸附，反而使油水界面张力升高。

Alberto Striolo 等^[54]人利用耗散粒子动力学（DPD）模拟方法研究了纳米颗粒不同修饰方式（半边修饰和均匀修饰）、不同修饰浓度对纳米颗粒在癸烷/水界面的自组装形貌的影响，通过对纳米颗粒在界面的覆盖程度、纳米颗粒在界面的自扩散系数等参量的分析研究了纳米颗粒在界面的组装形貌，研究发现组装形貌的形成与纳米颗粒在界面的三相接触角有关，纳米颗粒的修饰方式影响其在界面的组装形式。Alberto Striolo 等^[55]人接着研究了椭球形纳米颗粒的长径比、纳米颗粒的亲水亲油比例等对其在油水界面自组装行为的影响。

1.4.3 本节小结

分子动力学模拟的方法是一种从分子层次解释物质间相互作用的工具，可以用于

Janus纳米粒子界面活性调控的研究。目前的模拟研究利用的主要是DPD方法，这种研究方法计算效率高，它将纳米粒子抽象为理想的球形，通过调整纳米粒子中粒子参数实现亲水/亲油强度的改变。这些模拟研究的侧重点主要在于纳米颗粒在界面的组装构型，虽然为了解亲水/亲油强度与界面活性关系提供一定指导，但这种将纳米粒子抽象成理想的球形，并且人为调控参数的方法忽略了纳米粒子的形状、表面修饰基团的位阻效应等因素的影响，很难与真实的纳米粒子相对应。而全原子分子动力学模拟方法，因为计算剪度高，微观信息刻画细致，更适合用于研究修饰对纳米颗粒界面活性的影响，从微观上对纳米颗粒降低界面张力的机理进行解释。

1.5 本文研究内容及意义

本文采用分子动力学模拟的方法，首先研究烷烃修饰前后纳米颗粒从水相向油水界面的扩散运移行为，分析纳米颗粒的扩散运移性质，并且研究了纳米颗粒在界面聚集之后，降低油水界面张力的机理；其次改变十二烷基链的修饰浓度，研究纳米颗粒的界面活性，揭示十二烷基链修饰浓度对纳米颗粒界面活性影响的微观机理；最后分析纳米颗粒表面修饰链段的种类对其界面活性的影响，明确修饰基团调控纳米颗粒界面活性的微观作用机理。

首先，将 SiO_2 纳米颗粒表面四个羟基上面的氢用十二烷基取代，然后构建纳米颗粒从水相向油水界面运移的扩散模型，分析十二烷基修饰前后纳米颗粒在水相中的扩散运移能力；构建纳米颗粒在油水界面的组装模型，分析修饰后的纳米颗粒降低油水界面张力的能力；结合两种模型，分析烷烃修饰对纳米颗粒界面活性影响的微观作用机理。

其次，改变 SiO_2 纳米颗粒表面十二烷基链的条数（即改变纳米颗粒表面十二烷基链的修饰浓度），分析不同的十二烷基修饰浓度对纳米颗粒界面活性的影响，以及不同修饰浓度导致不同纳米颗粒界面活性的微观作用机理。

最后，控制纳米颗粒表面亲水基团和亲油基团的数目一定，改变修饰基团的种类，研究修饰基团种类对纳米颗粒界面活性的影响机理。

通过本文的研究工作，可以从分子水平理解纳米颗粒降低油水界面张力的微观作用机理，以及不同修饰浓度和不同修饰基团对纳米颗粒界面活性影响的微观作用机制。本文可以对实验上纳米颗粒的表面修饰提供一定的指导，同时对纳米颗粒提高原油采收率的现场应用具有一定的理论指导意义。

第二章 烷烃修饰与否对 SiO₂ 纳米颗粒界面活性的影响

2.1 引言

从纳米颗粒发现以来，人们对纳米颗粒乳化性质的研究已经超过一个世纪。纳米颗粒可以吸附在油水界面稳定乳状液，形成 Pickering 乳液。在一般情况下，与传统的分子水平的表面活性剂相比，由纳米颗粒形成的乳状液具有机械强度高、可重复利用和低毒性的特征。Pickering 乳液具有很多潜在的应用：提高原油采收率、生物燃料加工、化妆品、药物运输的胶囊以及食物的贮藏^[56-59]。上面提到的纳米颗粒的应用中用到的纳米颗粒，无一例外都要具有良好的界面活性。而实际中，纯的纳米颗粒因为仅仅具有亲水性或者亲油性中的一种，而不具有良好的界面活性，不能起到稳定乳状液的作用^[60]。为了使纳米颗粒具有良好的界面活性，一些诸如用聚合物对其进行改性的方法就会用到。通俗的讲就是对纳米颗粒进行表面修饰，使其具有良好的界面性能。

将亲水性或者亲油性的链段修饰在纳米颗粒表面，可以改变它的表面性质。目前纳米颗粒获得较高界面活性的方式主要是对其进行修饰：均匀修饰、单边修饰（即将亲水性基团和亲油性基团分别修饰在纳米颗粒两侧，使其形成 Janus 型）。Binks 和 Fletcher 等^[27]从理论计算方面预测得出，用相同的并且数量同样多的疏水链段对纳米颗粒进行修饰，Janus 型修饰的纳米颗粒降低界面张力的能力是均匀修饰纳米颗粒的 3 倍。Ikeda 和他的合作者^[61]报道称，不对称的 Janus SiO₂ 纳米颗粒可以通过吸附在油水界面来稳定水包甲苯乳状液。Weitz 和他的合作者^[62]证实，双亲的雪人状 Janus 纳米颗粒可以有效的稳定水包油乳状液。Fujii 等^[60]证实了，Janus 纳米颗粒形成组装膜吸附在油水界面，并且它可以使近似球形或者是非球形的油滴在超过一年的时间内不聚并，而用纯纳米颗粒稳定的乳状液，会在 2 个小时之内完全破乳。与具有均匀润湿性的纳米颗粒相比，Janus 纳米颗粒表面被划分成具有不同润湿性的两部分。因此，Janus 纳米颗粒既具有 Pickering 效应又具有经典的分子级表面活性剂的两亲性。所以，可以想象到，Janus 纳米颗粒可以具有优异界面活性。

尽管实验方法已经有很多有价值的结果，但该方法依然存在不少局限性。例如，纳米颗粒是怎样起到降低油水界面张力作用的？表面修饰基团是怎样影响纳米颗粒降低油水界面张力能力的？这都是人们关心的问题。对于这种微观问题的研究，计算机模拟方法可以提供有效的技术支持。其可以提供分子层面的动力学、能量和结构性质等方面

的信息。例如，Udayana Ranatunga 等人^[53]利用分子模拟的方法讨论了纳米颗粒和表面活性剂的存在对油水界面的影响，以及纳米颗粒和表面活性剂的协同作用机理。Fan 和 Striolo 利用耗散动力学（DPD）的方法研究了纳米颗粒存在时的液滴聚并机理^[63]以及液滴的界面张力^[23]。Luu 等人^[54]也用 DPD 的方法研究了纳米颗粒在油水界面聚集的结构和动力学性质。上面这些研究都是通过忽略原子信息来研究大体系^[50, 64, 65]。Dai 和她的合作者^[49, 66, 67]则利用全原子模拟的方法研究了纳米颗粒和表面活性剂在油水界面的竞争吸附现象。Fan 和 Striolo^[68]也利用全原子动力学模拟的方法从原子水平揭示双亲性的二氧化硅纳米颗粒在水和癸烷界面的内在的行为。在 Fan 的研究中，他用甲基对二氧化硅纳米颗粒进行修饰，因为甲基链段太短，修饰后的纳米颗粒不能很好的起到降低油水界面张力的作用。也就是说，现在对于纳米颗粒修饰后，有效降低油水界面张力微观机理的研究鲜有报道，其中的作用机制尚未明确。SiO₂ 纳米颗粒由于价格低廉、易于修饰等特点，目前得到了广泛关注。SiO₂ 表面存在大量的羟基结构，具有较强的亲水性。用常用的疏水链段十二烷基作为疏水基团，对 SiO₂ 纳米颗粒进行修饰，这样纳米颗粒表面链段的亲疏水性就确定了。将用十二烷基链修饰的纳米颗粒的界面性质与未修饰的纯的纳米颗粒的界面性质做对比，就可以得出烷烃修饰后的纳米颗粒降低油水界面性质的微观作用机理。

本章中我们利用全原子分子动力学的方法，研究十二烷基修饰的二氧化硅纳米颗粒降低油水界面张力的机理。其中选取癸烷作为油相。如果纳米颗粒能起到降低界面张力的作用，首先它要能吸附在油水界面。因此，首先构建扩散模型，研究修饰前后纳米颗粒从水相向油水界面的扩散运移能力。其次，研究纳米颗粒运移至油水界面，在界面组装成膜后，是怎样降低油水界面张力的。从整个研究中揭示纳米颗粒降低油水界面张力的微观机理。

2.2 模型构建与模拟细节

2.2.1 模型构建

在模拟过程中所用到的无定型球状二氧化硅纳米颗粒是按照如下步骤进行建立的。从与实际相符的角度考虑，我们应该建立微米大小的纳米颗粒，但是为了计算资源的有效利用，是可以直径为1 nm的二氧化硅球进行代替的。折中考虑，本文中用到的纳米颗粒的直径为1.4 nm。将球形二氧化硅纳米颗粒表面不饱和的Si原子从颗粒表面删除，并且将颗粒表面不饱和的氧原子用一个氢原子（形成羟基），或者是一个十二烷基进行

饱和。这样我们就可以通过调节纳米颗粒表面十二烷基的个数来调节纳米颗粒的疏水性。我们将十二烷基链都修饰在纳米颗粒的同一面上，使纳米颗粒形成Janus纳米颗粒。另外，十二烷基是取代了羟基上面的氢，使C与O相连，才连接在纳米颗粒表面的，因此纳米颗粒和十二烷基是由Si-O-CH₂-键进行连接的。

本部分中模拟均采用Materials Studio (MS)软件完成，建模及模拟过程中力场选择COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)^[69]，其总势能表达式如下：

$$E_{pot} = \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \\ + \sum_\phi [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)] + \sum_\chi k_2\chi^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\ + \sum_{b,\phi} (b-b_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] + \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] \\ + \sum_{b,\theta} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{\theta,\theta,\phi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\phi + E_{ele} + E_{vdw}$$

其中对于非键相互作用形式，库仑相互作用表示为： $E_{ele} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ ，范德华相互作用表

示为： $E_{vdw} = \sum E_{LJ} [2(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}})^9 - 3(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}})^6]$ 。

利用MS软件中SiO₂晶体结构模型，采用“Build Nanostructure”命令构建纳米SiO₂。从纳米粒子表面除去不饱和硅原子，不饱和氧原子连接任意一个氢原子（产生羟基基团），或任意一个十二烷基基团。模拟中用到的是表面完全羟基化的SiO₂纳米颗粒（命名为Nano-Pure，以下简称NP粒子）和在NP粒子单侧均匀修饰4条十二烷基链的SiO₂纳米颗粒（命名为Nano-Modified，以下简称为NM₄粒子），得到修饰烷烃的浓度为7.69%（整个纳米颗粒表面有52个羟基）。修饰前后的分子结构如图2-1所示。

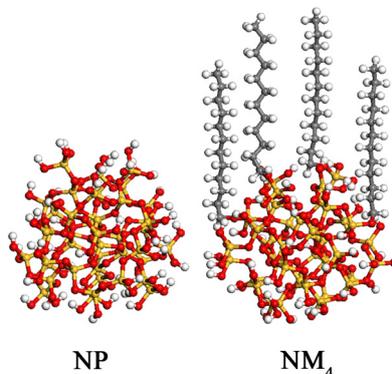


图 2-1 十二烷基链修饰前后 SiO₂ 的分子结构

Fig2-1 Structure of SiO₂ nanoparticle before and after modified by dodecyl

为考察纳米粒子在水相中向油-水界面的迁移行为，我们构建了纳米颗粒的运移模型（模型 I）：首先构建一个 $4.50\text{ nm} \times 4.50\text{ nm} \times 2.50\text{ nm}$ 大小的油相体系，油相由癸烷组成；然后构建一个含纳米颗粒（NP、 NM_4 ）的水溶液体系，体系尺寸为 $4.50\text{ nm} \times 4.50\text{ nm} \times 4.50\text{ nm}$ ，其中为了便于比较纳米粒子的运移能力，将所有纳米粒子（不含未修饰尾链）的质心距离体系底面的距离设为 3.2 nm ，修饰后的纳米粒子与z轴垂直放置在水中；最后通过“Build Layers”命令将油、水相组合，在油相上添加厚度为 9.00 nm 的真空层，用于消除z轴方向周期性边界条件的影响，构建模型如图2-2(a)所示。

为考察纳米颗粒组装结果对油水界面性质的影响，构建了纳米颗粒的油水界面自组装模型（模型 II），如图2-2(b)所示。由于未修饰的纳米颗粒完全在水相中，难以在界面形成自组装结构，因此只构建修饰后纳米颗粒在界面的组装结构。自组装模型采用界面研究中常用的对称模型。中间为含1605个水分子的水相，尺寸为 $4.00\text{ nm} \times 4.00\text{ nm} \times 3.00\text{ nm}$ ；油/水界面处分别对称放置着由4个 NM_4 颗粒构成的自组装层， NM_4 颗粒垂直于水相表面，修饰的烷烃链指向油相。

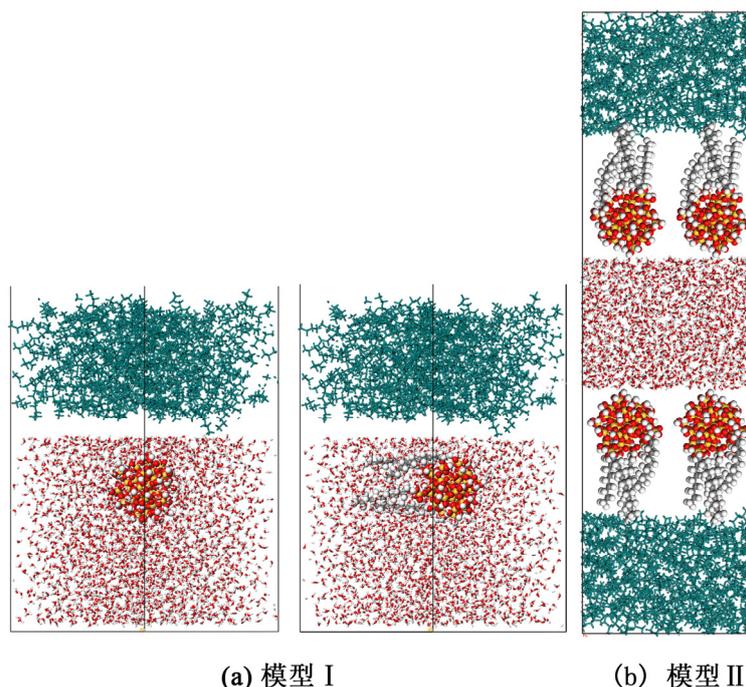


图 2-2 初始模型示意图

Fig2-2 Initial configuration of model I and II

2.2.2 模拟细节

对模型 I：进行1000 ps的正则系综(NVT) MD模拟，模拟温度为298 K，使系统总能量和总体积达到稳定。

对模型 II：进行 500 ps 等温等压(NPT) MD 模拟，模拟温度为 298 K，压力为 0.1 Mpa，然后再进行 1000 ps 的正则系综(NVT) MD 模拟，用于界面张力的计算以及其他分析参量的提取。

模拟过程中温度控制采用 Andersen^[70] 方法，压强控制采用 Berendsen^[71] 方法，库仑相互作用采用 Ewald^[72] 方法计算，模拟中采用 Velocity Verlet 算法，截断半径选取 0.95 nm，时间步长选择 1.0 fs，每 1000 fs 记录一次体系的轨迹信息。

2.3 结果与讨论

众所周知，如果纳米颗粒具有界面活性，那么纳米颗粒就可以自发从水相或者油相运动到油水界面，在界面聚集后，对界面处油相和水相的分布产生影响。

2.3.1 SiO₂ 纳米颗粒的扩散运移过程

图 2-3 为考察周期内 NP、NM₄ 颗粒向油/水界面运移的最终构型。模拟发现，相同时间内 NP 颗粒仍处在水相中（这与 Ohtani 等人的研究结果一致^[73]）；而 NM₄ 颗粒则从水相运移到油/水界面处，其表面修饰的烷烃链已全部插入到油相中。由 z 轴方向纳米颗粒质心距离盒子底面距离随时间变化曲线发现，未修饰的纳米颗粒在水相中，不向油/水界面运移，而修饰后的纳米颗粒迅速向油/水界面运移，并在界面稳定存在（如图 2-4 所示）。为了揭示两个纳米颗粒运动形态差别的原因，我们计算了 NP、NM₄ 颗粒与水分子的相互作用能，计算结果如表 2-1 所示。

$$\Delta E = \frac{(E_{Nano} + E_{Water}) - E_{Total}}{V_{Nano}} \quad (2-1)$$

ΔE 为单位体积相互作用能； E_{Total} 为纳米颗粒与水相体系的总能量； E_{Nano} 为纳米颗粒的能量； E_{Water} 为水相的能量； V_{Nano} 为纳米颗粒的占有体积。

相互作用能的大小表示相互作用的强弱。由表 2-1 可知，单位体积上 NM₄ 颗粒与水相的相互作用能小于 NP 颗粒与水相的相互作用能，表明 NM₄ 颗粒在水中运动阻力小于 NP 颗粒的运动阻力，更容易向油/水界面扩散运移。此外，详细的能量分析表明纳米颗粒与水的相互作用主要源于它们之间的静电相互作用，NP 颗粒与水的静电相互作用远大于 NM₄ 颗粒与水的静电相互作用，而 NM₄ 与水的范德华作用略大于 NP 颗粒与水的范德华作用。由此可以看出，表面修饰的疏水烷烃链取代了 SiO₂ 表面亲水的羟基，大幅度削弱了纳米颗粒与水的静电相互作用，从而导致水与 NM₄ 颗粒的相互作用能小于与 NP 颗粒的相互作用能，NM₄ 颗粒更容易向油水界面扩散运移。

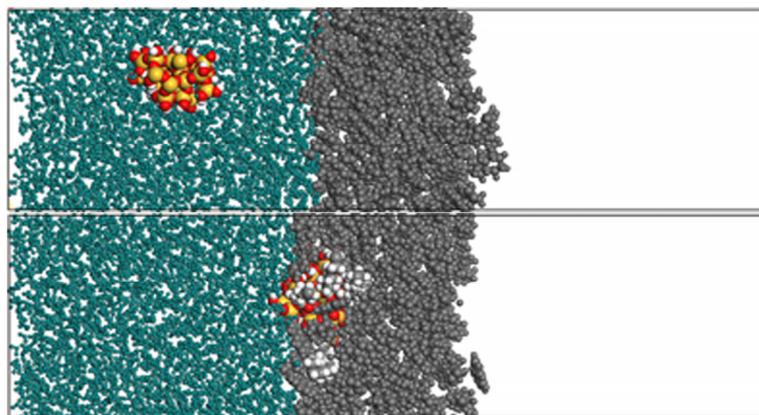


图 2-3 纳米颗粒向油/水界面运移模型的最后构型图

Fig2-3 The final snapshot for the model studying the migration of nanoparticles toward the oil/water interface

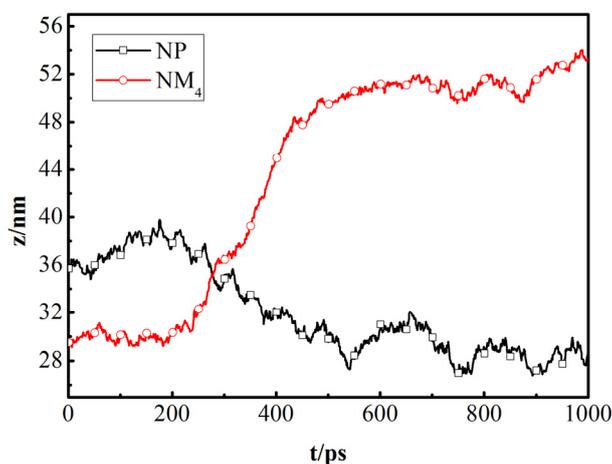


图 2-4 z 轴方向纳米颗粒质心距离盒子底面距离随时间变化曲线图

Fig2-4 The z coordinate evolution of the center-of-mass of nanoparticles

表 2-1 单位体积纳米颗粒与水的相互作用能

Table2-1 Unit volume interaction energy between nanoparticles and water molecules

$\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-3}$	ΔE_{Total}	$\Delta E_{\text{Electrostatic}}$	ΔE_{vdW}
NP	136.059	122.020	14.040
NM ₄	86.253	63.409	22.844

进一步，我们分析了 NP 和 NM₄ 颗粒的均方位移曲线(MSD)考察了其动态扩散过程(如图 2-5 所示)，并通过公式(2-2)计算了纳米颗粒的扩散系数 D。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2-2)$$

其中 D 表示分子的扩散系数；N 为体系中扩散分子的数目； $r_i(t)$ 为 t 时刻分子 i 的位

置。计算结果表明未修饰的纳米颗粒总的扩散系数及在 x 、 y 、 z 方向的扩散系数分别为 0.565 、 0.129 、 0.165 、 $0.271 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；修饰烷烃后的 NM₄ 颗粒总的扩散系数及在 x 、 y 、 z 方向的扩散系数分别为 1.152 、 0.120 、 0.043 、 $0.988 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

从图 2-5 和计算的扩散系数可以看出，修饰烷烃的 NM₄ 颗粒整体的扩散性能优于 NP 颗粒， x 、 y 、 z 方向的 MSD 曲线和扩散系数 D 表明：NM₄ 颗粒在 x 、 y 方向的扩散运移速度远小于 z 方向的扩散速度，而 NP 颗粒在 x 、 y 方向的扩散运移与 z 方向的扩散运移速度差别不是很大。对比发现，在 x 、 y 方向上 NM₄ 颗粒扩散能力小于 NP 颗粒的扩散能力，而在 z 方向上 NM₄ 颗粒的扩散能力远大于 NP 颗粒的扩散能力。出现这些结果主要归因于纳米颗粒与油相的作用，对于表面羟基化的 NP 颗粒，其与水相的作用强于与油相的作用，因此，NP 颗粒沿着 x 、 y 方向在水相中的运移能力大于沿着 z 轴向油相的运移能力；对于烷烃修饰的 NM₄ 颗粒，其修饰烷烃与油相存在较强的吸引作用，因此，NM₄ 颗粒沿着 z 轴向油相的运移能力大于沿着 x 、 y 方向在水相中的运移能力。上述研究表明，修饰疏水烷烃的纳米颗粒更容易向油水界面聚集。

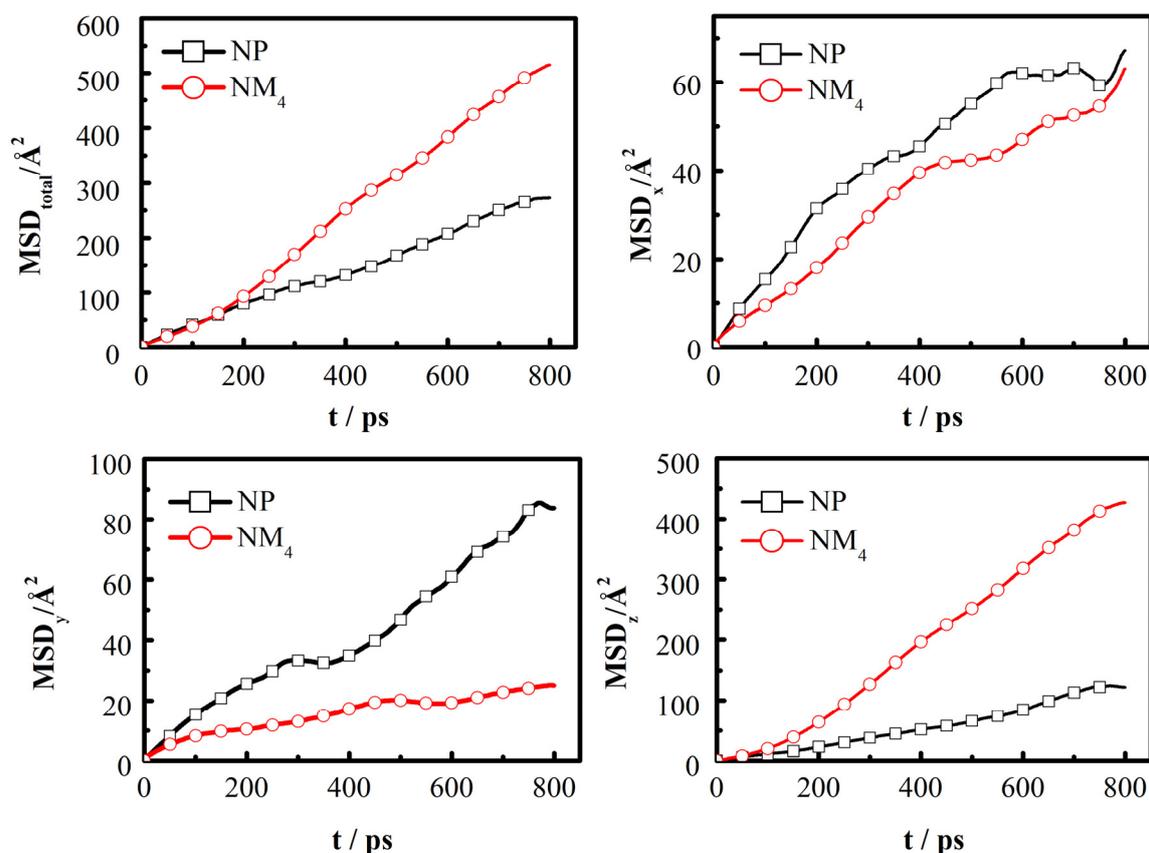


图 2-5 各体系中纳米颗粒在各个方向的均方位移曲线

Fig2-5 Mean square displacements of NP and NM₄ nanoparticles in different directions

2.3.2 SiO₂ 纳米颗粒的组装行为

纳米颗粒从水相迁移到油/水界面后将组装成单层膜结构,这里我们从组装膜的界面构型及其对油/水界面张力的影响两个方面考察了纳米颗粒的界面行为。

2.3.2.1 界面张力

界面张力是油/水界面的重要性质,模拟中体系的界面张力通过以下公式进行计算^[74]:

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left[P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \right] \quad (2-3)$$

L_z 表示体系 z 轴方向的长度, P_{zz} 表示体系在 z 轴方向的压力张量, P_{xx} 、 P_{yy} 分别表示体系在 x 轴和 y 轴的切向压力张量。

由式(2-3)计算得到油/水和 NM₄ 颗粒/油/水体系的界面张力分别为 51.07 和 32.03 mN·m⁻¹。为了证明模拟结果的合理性,首先我们要验证用来计算界面张力的力场是否合理。将纯油/水界面界面张力的模拟值与实验值比较,我们发现模拟值与 Zeppieri 等^[75]人得到的实验值 (51.98 mN·m⁻¹) 吻合很好,这就证明了我们采用的力场是合理的。因为未修饰的纳米粒子不能移动至油-水界面,因此我们通过比较纯油-水界面和 NM₄ 粒子的油-水界面的界面张力数值来分析修饰对纳米粒子界面性质的影响。通过比较纯油/水体系和 NM₄ 粒子/油/水体系的界面张力,发现烷烃修饰后的纳米粒子的加入可以大幅降低油-水界面张力。

2.3.2.2 界面构型

分子模拟可以分析原子的形态,从微观层次上分析产生某些结果的原因。为了对比纳米颗粒对油/水界面结构的影响,我们分析了油/水和 NM₄ 颗粒/油/水体系的平衡构型图,如图 2-6 所示。由图可见,对于油/水体系,油和水分子由于极性不同,互不相溶,油/水体系界面平整;而对于 NM₄ 颗粒/油/水体系, NM₄ 颗粒表面羟基化的部分浸入水相,修饰的烷烃插入油相,在界面形成单层膜,油/水界面通过 NM₄ 颗粒相互“螯合”在一起而变得凹凸不平。这种界面结构将有利于增强油、水两相之间的运动相关性,即水相对油相的携带能力将增强。为了更清晰的观察 NM₄ 组装膜的结构以及油、水分子的界面分布,我们计算了沿界面法向 (z 方向) 两种体系中各物质的密度分布曲线,结果如图 2-7 所示。由图 2-7 可见:图 2-7(a)中,油相和水相的浓度分布曲线在界面处比较光滑,而且界面比较窄,这与图 2-6 中看到的纯油水体系中油水界面比较平整相对应。而在图 2-7(b)中我们可以看出,油相和水相被 NM₄ 颗粒体系分隔; NM₄ 颗粒上的烷烃几

乎全部进入油相（图 2-7(b)中的浓度分布曲线和体系平衡构型图都说明了这一点）。纳米颗粒的加入，对体系界面处油相和水相的分布具有较大影响，使得界面处油相和水相的下降速度都变缓，界面区域变宽。

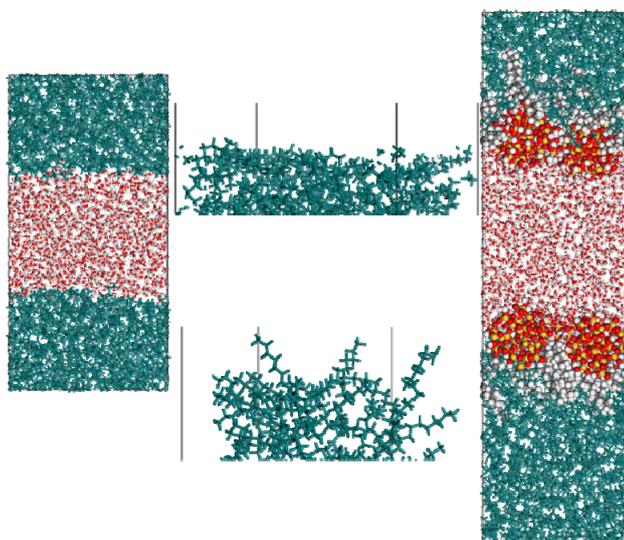


图 2-6 体系的平衡构型

Fig2-6 Snapshots of the configuration of oil/water and NM₄/oil/water systems at the end of the simulation

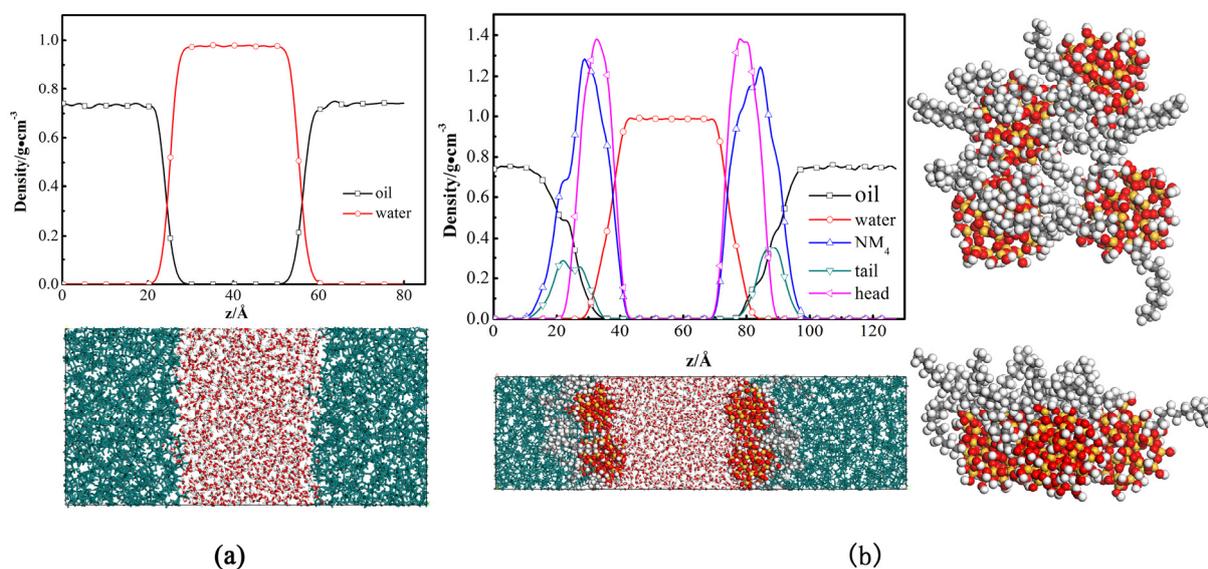


图 2-7 各体系中各组分的密度剖面图 (a) 油/水; (b) NM₄ 纳米颗粒/油/水

Fig2-7 Density profiles of (a) oil/water and (b) NM₄/oil/water systems

2.3.2.3 纳米颗粒降低油水界面张力机理

界面层厚度这一概念原用于液体-真空界面，指的是液体浓度相对于完整体相从 10 %变化到 90 %这两个位置之间的距离。此处我们将其移植到液体-液体体系中，则指的是两相相对于各自完整体相浓度均为 90 %的两个位置之间的距离。图 2-8 给出了界面

层厚度的具体信息。界面层厚度可以表征油-水两相的混溶程度，界面层厚度越大，表示混溶程度越大。

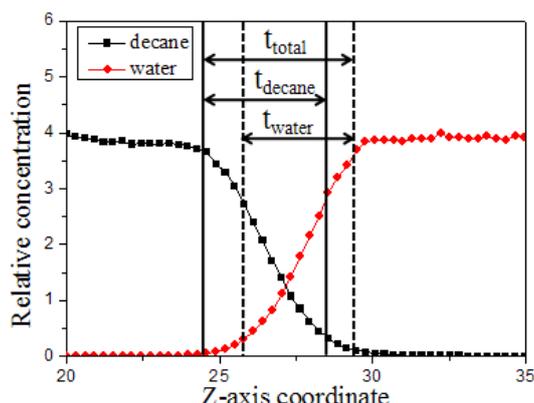


图 2-8 界面层厚度的定义， t_{total} 、 t_{decane} 、 t_{water} 分别表示癸烷/水、癸烷、水的界面层厚度

Fig2-8 Definition of interfacial thickness, t_{total} , t_{decane} , t_{water} represented the interfacial thickness of decane/water, decane and water respectively.

根据“10 %-90 %表面厚度原则”和“90 %-90 %界面厚度原则”^[76]，通过密度曲线分布获得油相表面层厚度(t_{oil})、水相表面层厚度(t_{water})和油/水界面层厚度(t_{total})，结果列于表 2-2。由表 2-2 可知 NM_4 颗粒在界面自组装后体系的 t_{oil} 、 t_{water} 及 t_{total} 大幅度增加，表明 NM_4 颗粒加入后，界面区域内的油、水分子数增加，油/水界面区域扩展，平整的油/水界面变的凹凸不平。这主要是由于 NM_4 颗粒在油/水界面成膜后，亲水性的 SiO_2 浸入水相，疏水性的烷烃链插入油相，油水相的作用面积增加，相互作用增强，导致体系的界面张力降低。

表2-2 不同体系的界面层厚度

Table2-2 Interfacial thickness of different systems

体系	界面层厚度/nm		
	t_{water}	t_{oil}	t_{total}
油/水	0.420	0.515	0.555
NM_4 颗粒/油/水	0.769	1.390	2.250

根据界面张力的产生机制（如图 2-9 所示），界面张力是单位面积上的界面自由能，即 $(A_{aa}-A_{ba})+(A_{bb}-A_{ab})$ 。对于油/水和 NM_4 颗粒/油/水体系，它们的 A_{aa} 和 A_{bb} 相同，而它们的 A_{ba} 、 A_{ab} 不同。计算得到油/水体系的 A_{ba} 、 A_{ab} 都等于 $-0.23882 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ ，而 NM_4 颗粒/油/水体系中 A_{ba} 、 A_{ab} 分别为 -0.68069 、 $-0.49473 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ 。由此可见， NM_4 颗粒在油水界面组装成膜后， A_{ba} 、 A_{ab} 数值均明显增大，界面自由能大大降低，导致体

系的界面张力显著下降。

综上所述，NM₄ 颗粒在油/水界面组装成膜，羟基化的 SiO₂ 部分浸入水相，烷烃链插入油相，界面层厚度增大，界面处的油、水分子数目增加，相互作用增强，界面自由能降低，从而导致界面张力下降。

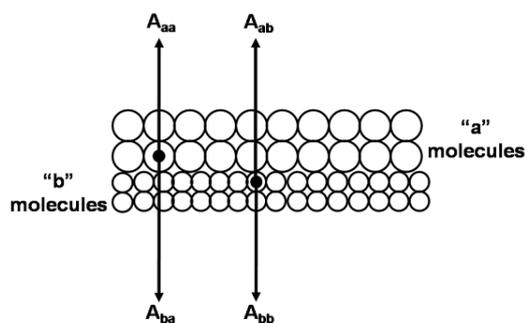


图 2-9 油(a)、水(b)两相界面简图

Fig2-9 Simplified diagram of the interface between oil (a) and water (b) phases

2.4 小结

本章中，我们考察了利用烷烃修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒降低油水界面张力的微观机理。采用分子动力学模拟方法，构建了纳米颗粒从水相向油水界面运移的扩散模型以及纳米颗粒在界面聚集的对称组装模型，研究了烷烃修饰前后 SiO₂ 纳米颗粒向油/水界面扩散运移的动态过程、界面组装结构及其对油/水界面张力的影响，得到的主要结论如下：

(1) 通过对扩散系数的分析发现：表面完全羟基化的 SiO₂ 纳米颗粒由于羟基的强亲水性，向油/水界面扩散运移能力较弱，难以运移到油/水界面进行吸附组装；对于烷烃修饰的纳米颗粒，由于修饰的烷烃链的疏水性，受到油相的吸引，能自发地向油/水界面运移。

(2) 油/水界面处的 NM₄ 纳米颗粒形成稳定的组装单层膜结构，羟基化的 SiO₂ 部分浸入水相，烷烃链插入油相，油水界面变的凹凸不平，提高了水相对油相的携带能力。同时，因为纳米颗粒的加入，使界面处油水分子数目增多，界面层厚度增大，油相和水相分子的相互作用增强，界面自由能降低，从而导致界面张力下降。这种烷烃修饰的纳米颗粒可以有效地降低油/水界面张力，提高水相对油相的携带能力，在油田提高采收率方面具有潜在的应用价值。

第三章 亲水/亲油基团的修饰比例对 SiO₂ 颗粒界面活性的影响

3.1 引言

上一章中，我们研究了 SiO₂ 纳米颗粒被十二烷基修饰前后从水相向油水界面的扩散运移能力，以及修饰后的纳米颗粒在界面组装后降低油水界面张力的机理，本章我们将就烷烃修饰方式是怎样影响纳米颗粒的油水界面的进行研究。

在对纳米颗粒修饰的研究中，参照表面活性剂的两亲结构可以降低油水界面张力的性质，将纳米颗粒进行半边修饰，一端用烷烃尾链修饰成亲油尾链，另一端用羟基修饰成亲水尾链，将纳米颗粒设计成大型“表面活性剂”分子，即 Janus 纳米颗粒。对于这类双亲性的活性物质，其亲水/亲油强度是影响界面活性的关键因素。HLB 值即表面活性剂的亲水亲油平衡值，它是表面活性剂的一种实用性量度，它与表面活性剂的分子结构有关，可以用于表示表面活性剂的亲水性。所以讨论表面活性剂的亲水性（HLB）实际上是讨论表面活性剂化学结构与性质的关系。一般来说，HLB 值低，表示亲水性差，亲油性强，可溶于油中；反之，HLB 值高说明亲水性强，可溶于水中。Janus 纳米颗粒表面亲水亲油基团之间的比例也存在像 HLB 值类似的参量来进行衡量，这个值就是 Janus 平衡值，简称 J 值。J 值指的是将存在于界面的 Janus 纳米颗粒从界面移动至油相与移动至水相的无量纲比值^[77]。J 值的大小可以通过纳米颗粒与油相和水相的三相接触角以及纳米颗粒的几何形状得到，而不需要知道界面能^[48, 78, 79]。Jiang 等^[77]认为 J 值的大小不仅与纳米颗粒表面修饰基团的亲水/亲油能力有关，还与亲水/亲油基团所占的面积有关。Binks^[27]也通过理论计算方法得出了同样的结论。所以，想要使纳米颗粒获得良好的界面活性，可以通过调节纳米颗粒表面修饰基团的亲疏水性以及修饰基团在纳米颗粒表面所占的比例来实现。

Alberto 和他的合作者^[54, 55]利用耗散粒子动力学的方法，研究了亲疏水基团的修饰比例对纳米颗粒在油水界面聚集形态的影响。

虽然对于提高纳米颗粒界面性质的理论研究不少，但是针对具体的修饰方式是怎样影响纳米颗粒界面性质的研究鲜有报道。

本章中，我们主要考察了在修饰基团确定的情况下，纳米颗粒表面烷烃修饰浓度对纳米颗粒油水界面活性的影响。

3.2 模型构建与模拟细节

3.2.1 模型构建

纳米粒子的构建过程与第 2 章 2.2.1 相同，构建结果如图 3-1 所示。

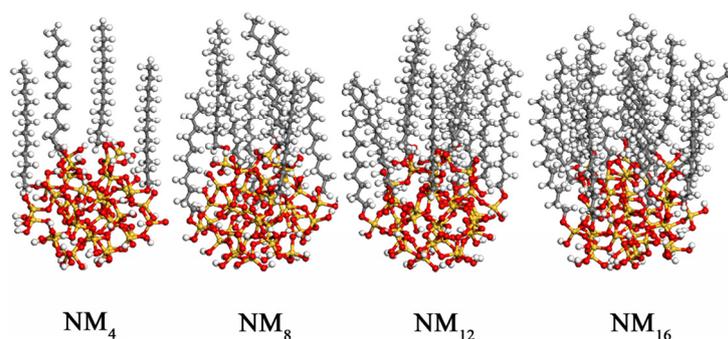


图 3-1 不同修饰浓度的纳米 SiO₂ 的分子结构

Fig3-1 The structure of SiO₂ nanoparticles modified with different dodecyl chains

模拟同样采用Materials Studio (MS)软件完成，模拟中同样选择COMPASS力场。在 NP粒子单侧均匀修饰4条、8条、12条、16条十二烷基链（命名为Nano-Modified，以下分别简称为NM₄、NM₈、NM₁₂、NM₁₆粒子），得到修饰烷烃的浓度为7.69 %、15.38 %、23.08 %、30.77 %（整个纳米颗粒表面有52个羟基）的纳米二氧化硅粒子。上一章中我们已经证明了烷烃修饰后的纳米颗粒具有从水相向油水界面运移的能力，因此本章我们只考察不同烷烃修饰浓度的纳米颗粒在油水界面聚集后，降低油水界面张力的能力，只需构建界面研究中的对称模型即可。模型构建如下：体系中间为4.00 nm×4.00 nm×3.00 nm大小的水盒子，里面含1605个水分子；油相为癸烷。油/水界面处对称放置着由4个NM_i（i=4、8、12、16）粒子形成的自组装层，NM_i粒子垂直于油/水界面，修饰有烷烃链的一端朝向油相。构建模型如图3-2所示。

3.2.2 模拟细节

对模型进行500 ps等温等压(NPT) MD模拟，模拟温度为298 K，压力为0.1 Mpa，然后再进行1000 ps的正则系综(NVT) MD模拟，用于界面张力的计算以及其他分析参量的提取。模拟过程控温方法为Andersen，控压方法为Berendsen，库仑相互作用采用Ewald方法计算，截断半径选取0.95 nm，时间步长选择1.0 fs，每1000 fs记录一次体系的轨迹信息。

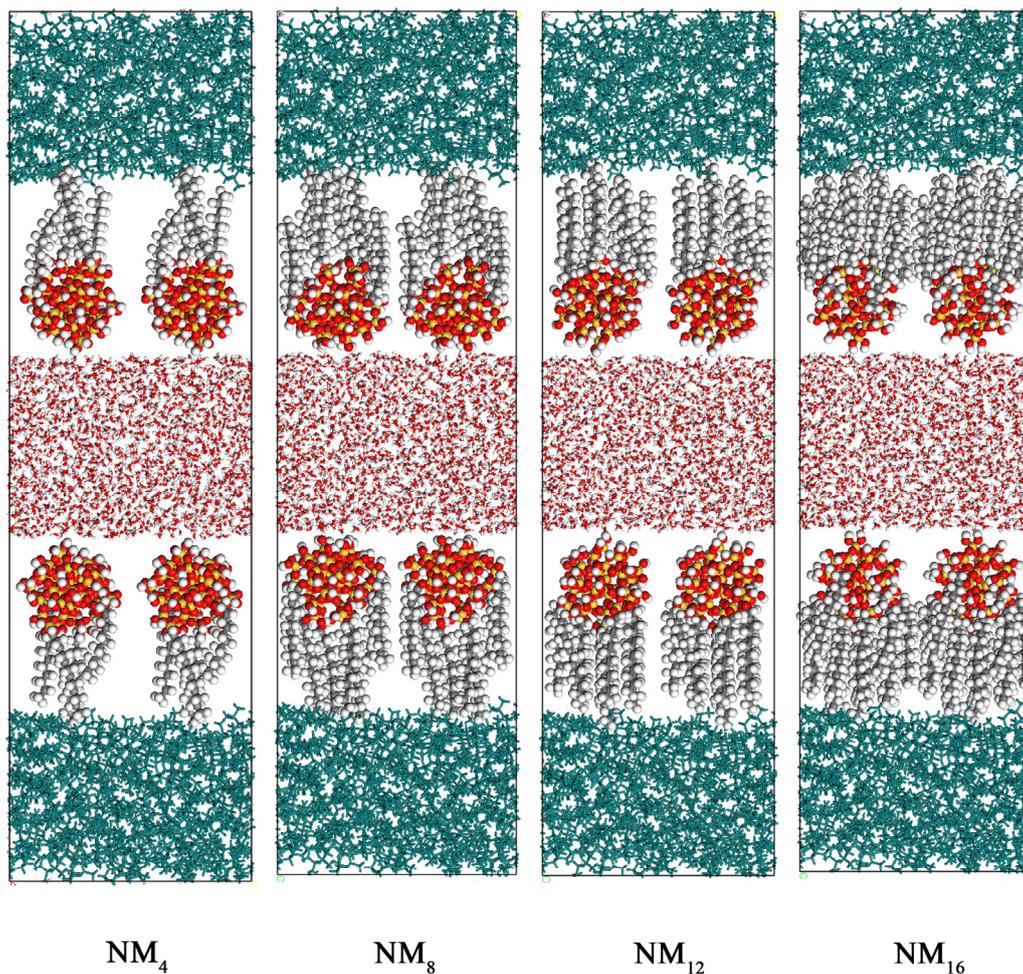


图 3-2 初始模型示意图

Fig3-2 Initial configuration of NM_i /oil/water systems

3.3 结果与讨论

3.3.1 界面张力

上一章中我们已经证明了模拟体系的合理性。利用公式（2-3）计算得出含有不同浓度十二烷基修饰的纳米颗粒的体系的界面张力，并将数据列于表 3-1 中。从表中数据我们可以看出，加入十二烷基修饰的纳米颗粒的体系的油水界面张力数值小于纯油水界面张力（ $51.09 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ），也就是说在我们研究的浓度范围内，十二烷基修饰后的纳米颗粒都具有降低油水界面张力的能力。并且随着十二烷基修饰浓度的增大，纳米颗粒降低油水界面张力的能力先增大后减小。在我们所研究的浓度范围内，当修饰的十二烷基条数为 8 时，体系的界面张力最低，纳米颗粒降低油水界面张力的能力最强。

表 3-1 不同烷烃修饰浓度体系的界面张力

Table3-1 Simulation results for different interfacial tension

体系	NM ₄	NM ₈	NM ₁₂	NM ₁₆
界面张力 /mN·m ⁻¹	32.03	17.92	32.36	36.86

3.3.2 修饰浓度对纳米颗粒界面性质影响的微观作用机理

通过对上述体系界面张力数据分析可知，随着表面修饰烷烃链浓度的增大，纳米颗粒降低油水界面张力的能力先增加后降低。那么，出现这种结果的原因是什么？我们有必要对修饰浓度的作用机理进行深入的分析，这对纳米颗粒在实验上的修饰具有重要的指导价值。

为了研究不同十二烷基修饰浓度的 NM_i 粒子组装膜对油-水界面结构的影响，即纳米颗粒表面十二烷基修饰浓度对纳米颗粒油水界面性质影响的原因，我们分析了，不同十二烷基修饰浓度下，体系各组分的浓度分布曲线以及纳米粒子单层膜的俯视和侧视图（如图 3-3、3-4、3-5 和 3-6 所示）。从图 3-3、3-4、3-5 和 3-6 中纳米颗粒组装膜的俯视图和侧视图中我们可以看出，随着十二烷基修饰浓度的增加，烷烃尾链形成的单层膜越来越致密。当修饰链段个数为 4 时，单层膜密度很小，尾链全部插入油相中（从图 3-3 中体系的密度分布曲线以及体系的平衡构型图中可以看出），影响了界面处油相分子和水相分子的分布，使油相和水相的密度分布曲线在界面处的坡度变缓，油水两相界面层厚度增加；当修饰链段个数为 8 时，单层膜变致密，有更多的尾链插入油相中与油相接触（从图 3-4 中体系的密度分布曲线以及体系的平衡构型图中可以看出），它们对油水界面处油相分子和水相分子的分布影响更大，油水界面层厚度增加更明显；而当修饰链段个数为 12 和 16 时，单层膜已经相当致密以至于烷烃尾链无法插入油相中与油相融合，纳米颗粒实际上对油相和水相分子的接触起到了屏蔽作用，这样纳米粒子就不能很好的起到降低油/水界面张力的作用（从图 3-5、3-6 中体系的密度分布曲线以及体系的平衡构型图中可以看出）。

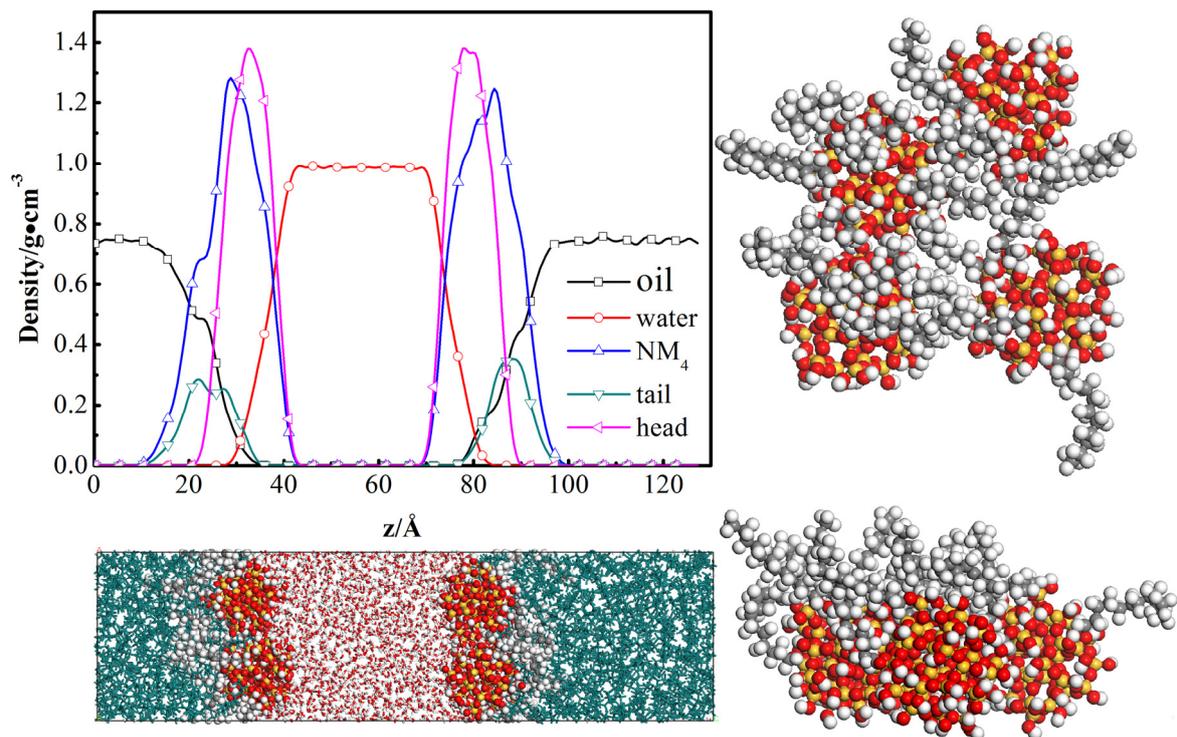


图 3-3 NM_4 纳米颗粒/油/水体系的浓度分布曲线剖面图、模拟最终构型图以及纳米粒子自组装膜的俯视图和侧面图

Fig3-3 Density profiles of NM_4 /oil/water

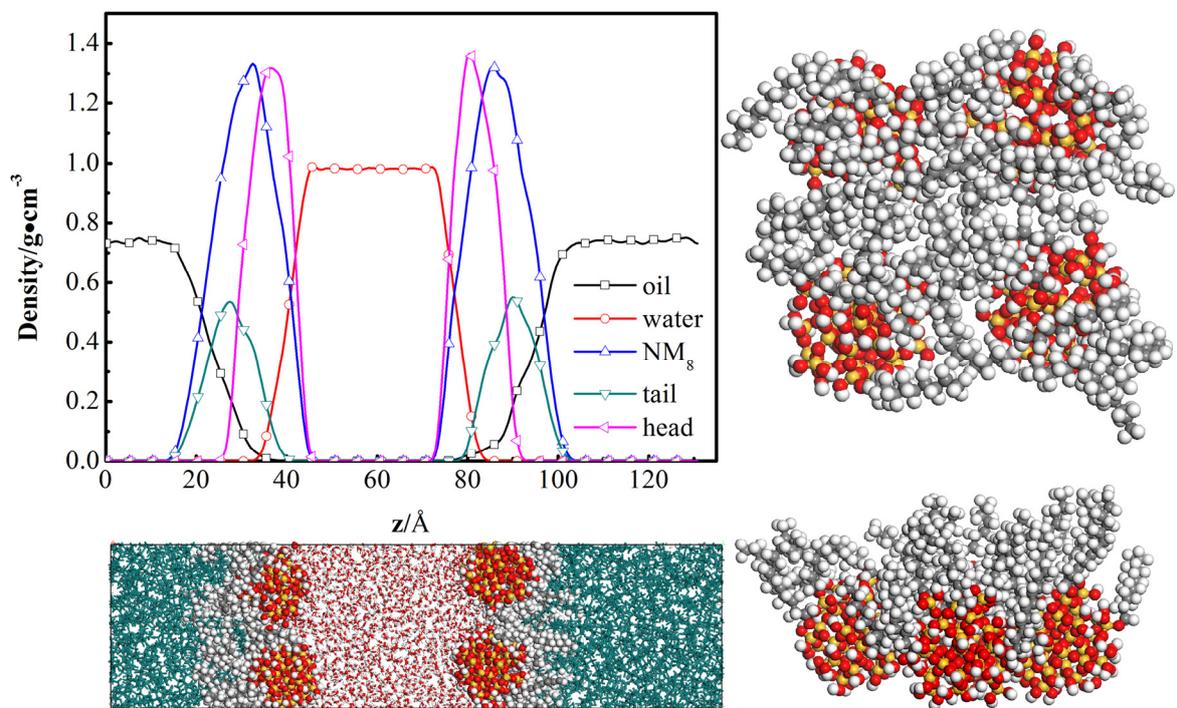


图 3-4 NM_8 纳米颗粒/油/水体系的浓度分布曲线剖面图、模拟最终构型图以及纳米粒子自组装膜的俯视图和侧面图

Fig3-4 Density profiles of NM_8 /oil/water

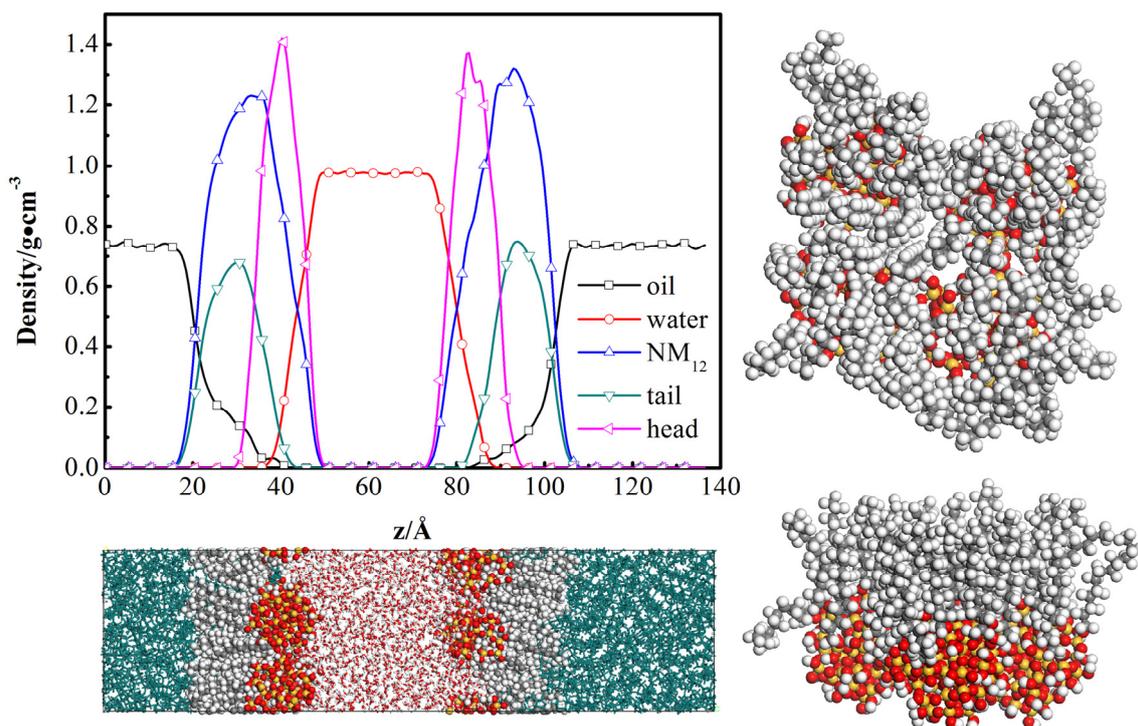


图 3-5 NM₁₂ 纳米颗粒/油/水体系的浓度分布曲线剖面图、模拟最终构型图以及纳米粒子自组装膜的俯视图和侧面图

Fig3-5 Density profiles of NM₁₂/oil/water

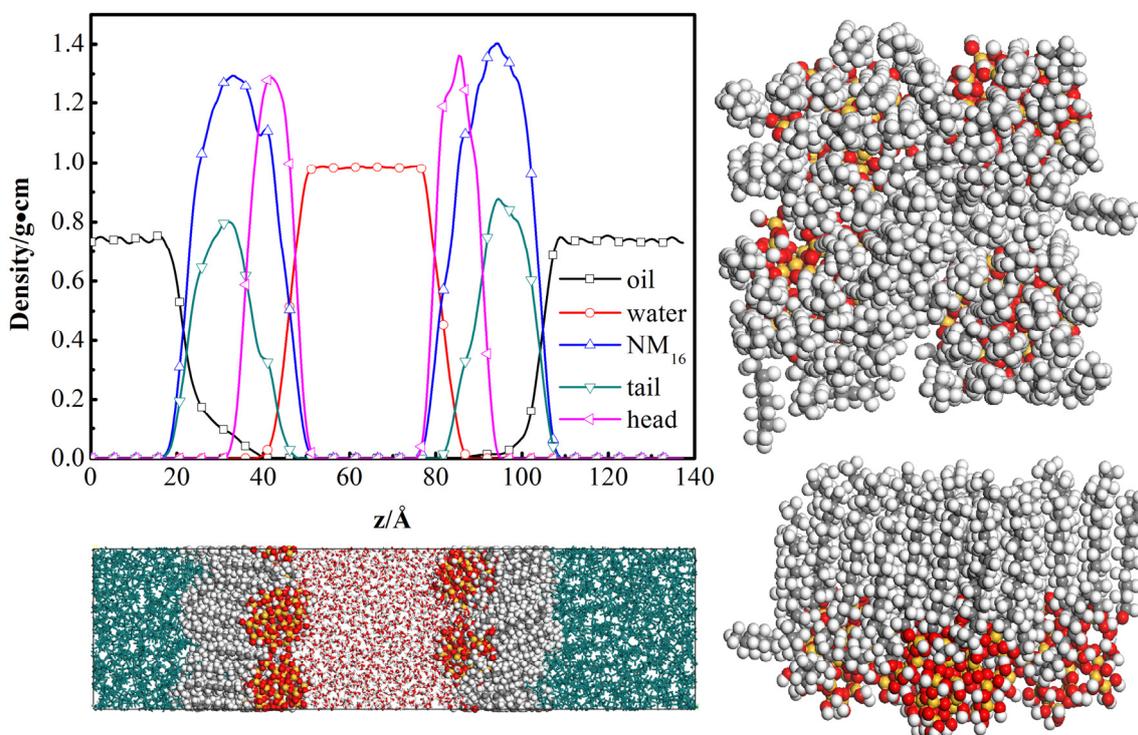


图 3-6 NM₁₆ 纳米颗粒/油/水体系的浓度分布曲线剖面图、模拟最终构型图以及纳米粒子自组装膜的俯视图和侧面图

Fig3-6 Density profiles of NM₁₆/oil/water

为了便于比较各体系中修饰的纳米颗粒对油水界面的影响，我们将各体系中油相的浓度分布曲线放入同一张图中（如图 3-7 所示），同样可以看出，随着修饰浓度的增加，两油相之间的距离越来越大，这是因为随着修饰浓度的增加，尾链的数目越来越多，纳米粒子所占的体积越来越大，并且纳米粒子表面十二烷基链的组装结构越来越致密（如图 3-3、3-4、3-5 和 3-6 中的侧视及俯视图所示），十二烷基链很难再插入油相中（或者说油相很难再进入十二烷基尾链组装膜内部），油相分子的分布受纳米颗粒表面烷烃尾链的影响由小变大再变小。另外，还可以看出当修饰烷烃链条数为 8 时，油相的界面层厚度是最大的，这也是它界面张力最小的原因之一。

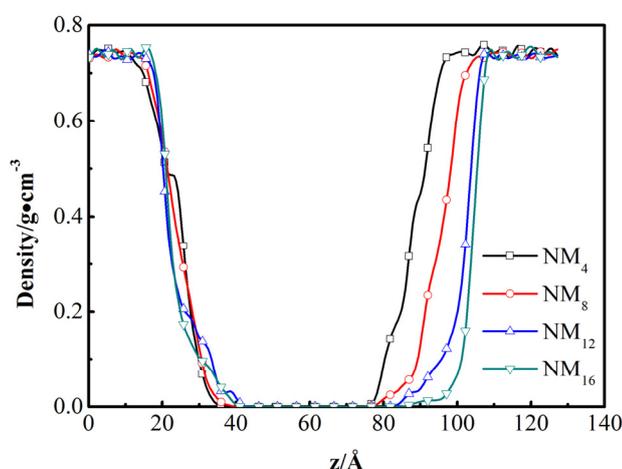


图 3-7 不同修饰浓度下体系中油相的相对浓度分布曲线

Fig3-7 Density profiles of the oil phase in different systems

上面关于十二烷基单层膜的致密性等研究都是通过尾链组装膜的最终构型图直观看到的，为了使结果更具说服力，我们还通过分析模拟后十二烷基链的长度以及烷烃链的取向时间相关函数（Rotational time correlation function (RTCF)，反应物质的构型随着时间的变化与最初构型的差别情况）定量地分析了十二烷基链单层膜的形态。随着十二烷基修饰浓度的增加，体系中十二烷基链的平均长度记录于表 3-2 中，烷烃链的 RTCF 曲线如图 3-8 所示。

表 3-2 不同修饰浓度下的烷烃链长

Table3-2 The length of the dodecyl chain in different systems

体系	NM ₄	NM ₈	NM ₁₂	NM ₁₆
烷烃长度/Å	11.869	11.634	12.410	13.027

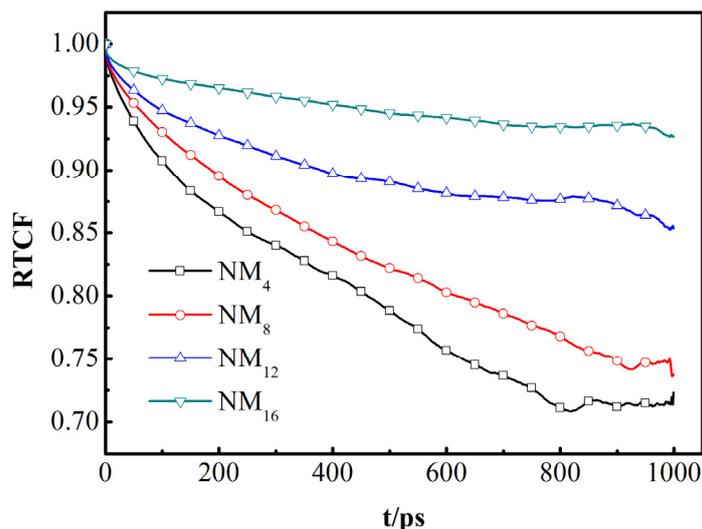


图 3-8 不同修饰浓度下烷烃尾链的 RTCF 曲线

Fig3-8 Rotational time correlation function calculated for the dodecyl chains

由表 3-2 中数据我们可以看出，当十二烷基链的条数为 12 和 16 时，链段长度比修饰烷烃链条数为 4 和 8 时的明显长很多，这就表示其链段几乎不发生弯曲，与图 3-5、3-6 中的侧视图中链段直立结果一致。从图 3-8 中，我们也可以得出相同的结论。当十二烷基条数为 12 和 16 时，十二烷基尾链形成良好的致密单层膜，与初始状态相比，尾链构型基本不发生变化。

从表 3-1 中界面张力的数据我们可以看出，随着十二烷基修饰浓度的增加，体系的界面张力先降低后增加，这与上文分析的随着修饰浓度的增加，烷烃尾链单层膜越来越致密，当修饰烷烃链条数为 12 和 16 时，单层膜太致密无法插入到油相中，以至于无法起到降低界面张力的结果相一致。另外我们从能量角度对不同修饰官能团影响纳米颗粒界面活性的原因进行了研究，各体系的能量值列于表 3-3 中。分析十二烷基修饰浓度对纳米粒子界面性质的影响发现，随着十二烷基修饰浓度的增加，纳米粒子与油相的相互作用能先增大后减小，当十二烷基链段条数为 8 时，纳米粒子与油相的相互作用能最大，如图 3-9(a)所示。而且计算纳米粒子与油相和水相相互作用能的差值发现，当修饰烷烃链条数为 8 时，这个差值最小，如图 3-9(b)所示。通过上述分析我们认为：在我们研究的十二烷基修饰浓度范围内，纳米粒子与油相相互作用达到峰值之前，如果纳米粒子与油相相互作用能和纳米颗粒与水相相互作用能的差值最小，那么这时候纳米粒子降低油水界面张力的能力是最强的；而当纳米粒子与油相相互作用能超过峰值下降时，这个结论不成立。

表 3-3 纳米颗粒分别与水相和油相的相互作用能/kcal·mol⁻¹

Table3-3 The interaction energy between nanoparticles and water or oil/kcal·mol⁻¹

体系	种类	相互 作用能	水相与油 相差值	体系	种类	相互 作用能	水相与油 相差值
NM ₄	Nano/ water	T	-878.2183	NM ₈	Nano/ water	T	-836.9447
		V	-77.0428			V	-108.6736
		E	-801.1754			E	-728.2711
	Nano/ oil	T	-588.7627	Nano/ oil	T	-621.4554	
		V	-587.2770		V	-619.9231	
		E	-1.4858		E	-1.5323	
NM ₁₂	Nano/ water	T	-947.4275	NM ₁₆	Nano/ water	T	-836.4324
		V	-107.6925			V	-121.6117
		E	-839.7350			E	-714.8207
	Nano/ oil	T	-585.2143	Nano/ oil	T	-526.1828	
		V	-584.3151		V	-525.5019	
		E	-0.8992		E	-0.6809	

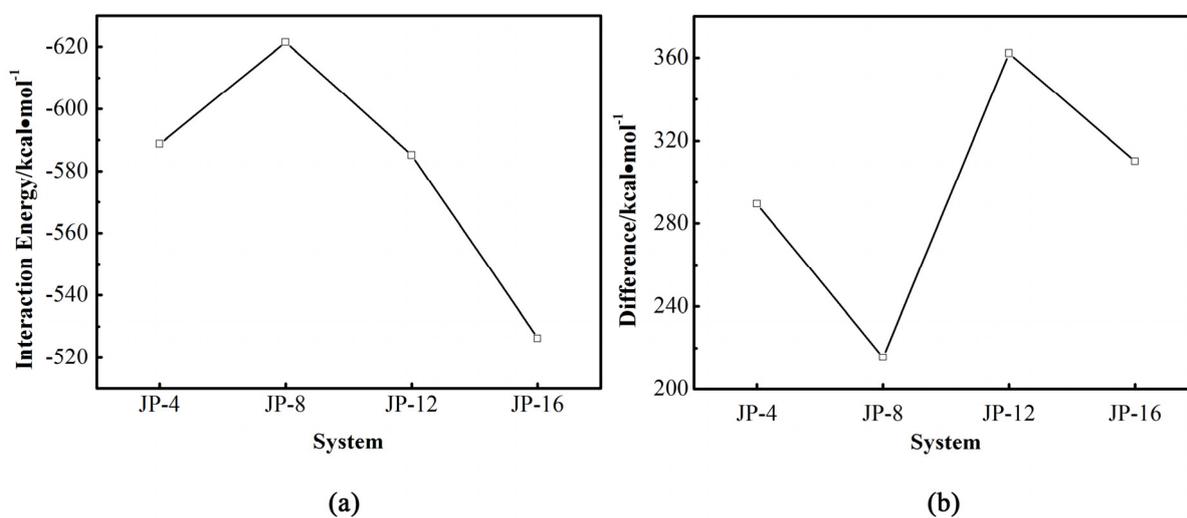


图 3-9 相互作用能曲线

(a) 纳米粒子分别与油相和水相的相互作用能的差值 (b) 纳米粒子和油相的相互作用能

Fig3-9 Interaction energy

(a) interaction energy between JNPs and oil

(b) numerical difference of interaction energy between JNPs-decane and JNPs-water

3.4 小结

本章中，我们采用分子动力学模拟方法构建了单侧分别修饰 4、8、12 和 16 条十二烷基链的二氧化硅纳米颗粒，研究了十二烷基修饰浓度对纳米颗粒油水界面性质的影响，从微观角度分析了产生这些影响的原因，我们从中得到的结论如下：

(1) 在我们研究的浓度范围内，随着十二烷基修饰浓度的增加，纳米颗粒降低油水界面张力的能力先增加后降低，当修饰链段条数为 8 时，纳米颗粒降低油水界面张力的能力最大。

(2) 十二烷基修饰后的纳米颗粒，因为烷烃尾链的亲油性，使得纳米颗粒与油相的相互作用增强，纳米颗粒改变油水界面处油相分子和水相分子的分布的能力增强，增加了体系的界面层厚度，起到了降低油水界面张力的作用。

(3) 修饰在纳米颗粒表面的烷烃尾链先是全部插入油相中，随着修饰浓度的增加，逐渐形成致密的单层膜，使尾链无法插入油相中，将油相和水相隔离。当修饰链段个数为 8 时，因为尾链数量较多可以很好地与油相接触，又不至于因为形成致密的单层膜而与油相分隔开，因此它对体系油水界面处油相分子和水相分子的分布影响最大，这时候体系的界面层厚度最大，纳米颗粒降低界面张力的能力最强。

(4) 在我们研究的浓度范围内，纳米粒子与油相相互作用达到峰值之前，如果纳米粒子与油相相互作用能和纳米颗粒与水相相互作用能的差值最小，那么这时候纳米粒子降低油水界面张力的能力是最强的；而当纳米粒子与油相相互作用能超过峰值下降时，这个结论不成立。

第四章 修饰基团的亲水/亲油能力对 SiO₂ 颗粒界面活性的影响

4.1 引言

纳米颗粒界面性质的研究中，人们引入了 Janus 平衡值（J 值）来衡量纳米颗粒的界面活性，我们知道 J 值的大小与纳米颗粒表面修饰基团的性质有关：当修饰基团确定后，J 值的大小与不同修饰基团在纳米颗粒表面所占的比例有关；当各修饰基团所占的比例确定之后，J 值的大小与修饰基团的亲疏水性差异有关。这些是除了纳米颗粒本身的形状、大小等性质之外，对纳米颗粒界面活性具有较大影响的因素。

上一章中我们研究了修饰基团确定之后，修饰基团在纳米颗粒表面的修饰浓度对纳米颗粒界面活性的影响，以及造成这种影响的微观作用机理。

本章中我们继续研究影响纳米颗粒界面活性的另一个因素，修饰基团在纳米颗粒表面所占的比例确定之后，改变纳米颗粒表面修饰基团的亲水亲油性，研究修饰链段种类不同对纳米颗粒界面活性影响的微观作用机理。

本章我们同样采用分子动力学模拟的方法，构建了表面修饰不同亲疏水性基团的纳米颗粒的界面组装模型，研究纳米颗粒在界面降低油水界面张力的能力，以及不同修饰基团对纳米颗粒界面活性影响的微观作用机理。

4.2 模型构建与模拟细节

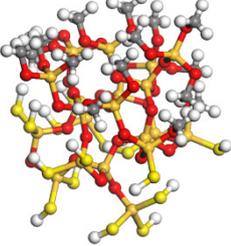
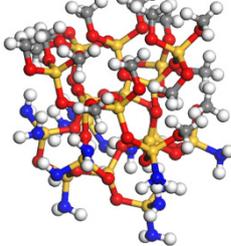
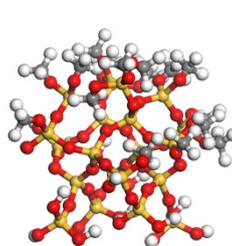
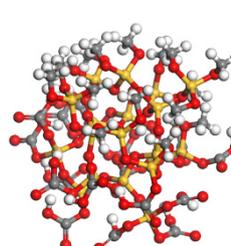
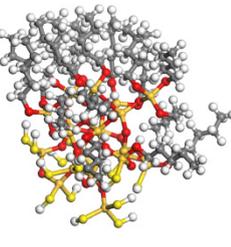
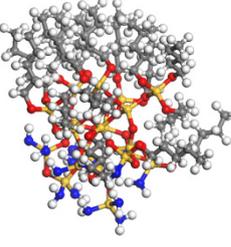
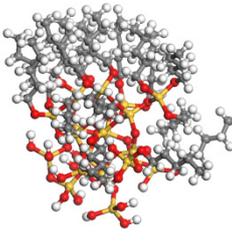
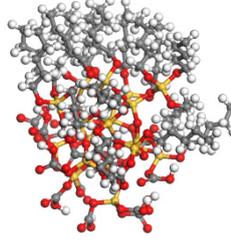
4.2.1 模型构建

纳米粒子的构建过程与第 2 章 2.2.1 相同，固定纳米颗粒表面亲水性与疏水性基团的修饰比例为 1:1，改变表面修饰基团的种类，其中亲水性基团选用巯基、氨基、羟基和羧基，而亲油性基团选用甲基和戊基，使得颗粒表面原来的羟基一半变成亲水性基团，一半变成亲油性基团，构建结果如表 4-1 所示。

模拟同样采用 Materials Studio (MS) 软件完成，模拟中选择 COMPASS 力场。本章同样考察不同的纳米颗粒在油水界面聚集后，降低油水界面张力的能力，因此只需构建界面研究中的对称模型即可。模型构建如下：模型中间为 4.00 nm × 4.00 nm × 3.00 nm 大小的水盒子，里面含有 1605 个水分子；油相为癸烷。油/水界面处对称放置着由 4 个修饰的纳米粒子形成的组装层，修饰的纳米粒子垂直于油/水界面，修饰有烷烃链的一端朝向油相。构建模型如图 4-1 和图 4-2 所示。

表 4-1 不同修饰基团纳米颗粒示意图

Table4-1 The structure of SiO₂ nanoparticles modified with different groups

亲水 亲油	巯基	氨基	羟基	羧基
甲基				
	C1-SH	C1-NH ₂	C1-OH	C1-COOH
戊基				
	C5-SH	C5-NH ₂	C5-OH	C5-COOH

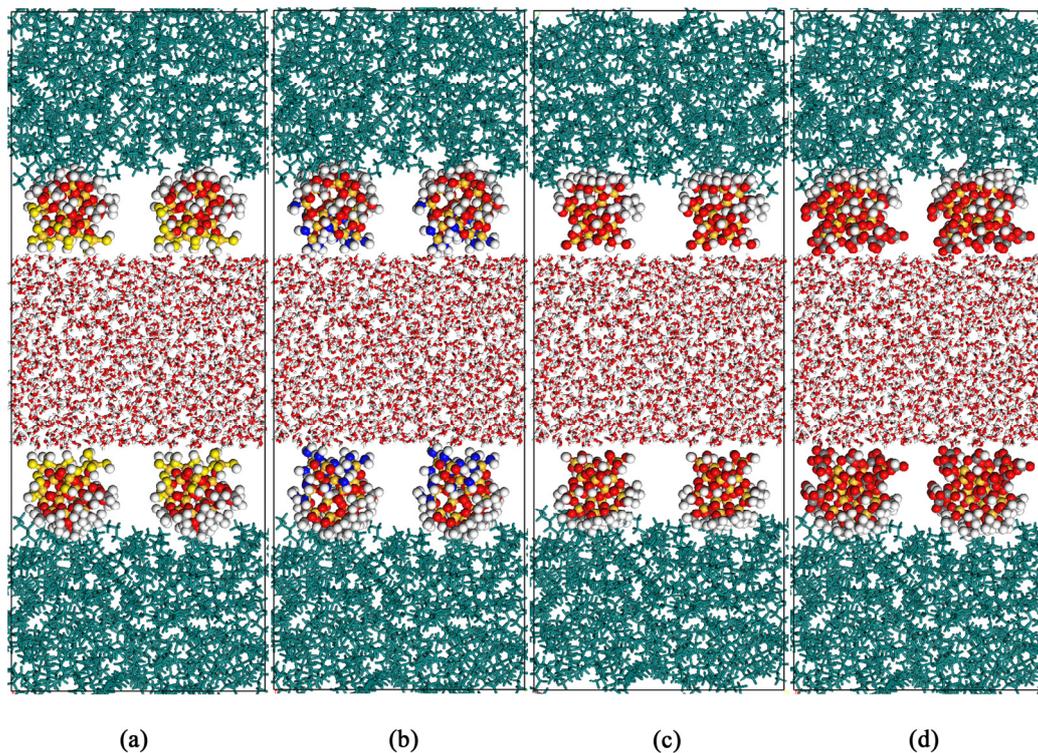


图 4-1 亲油性基团为甲基的各体系的初始模型示意图

(a) C1-SH; (b) C1-NH₂; (c) C1-OH; (d) C1-COOH

Fig4-1 Initial configuration of (a) C1-SH, (b) C1-NH₂, (c) C1-OH and (d) C1-COOH

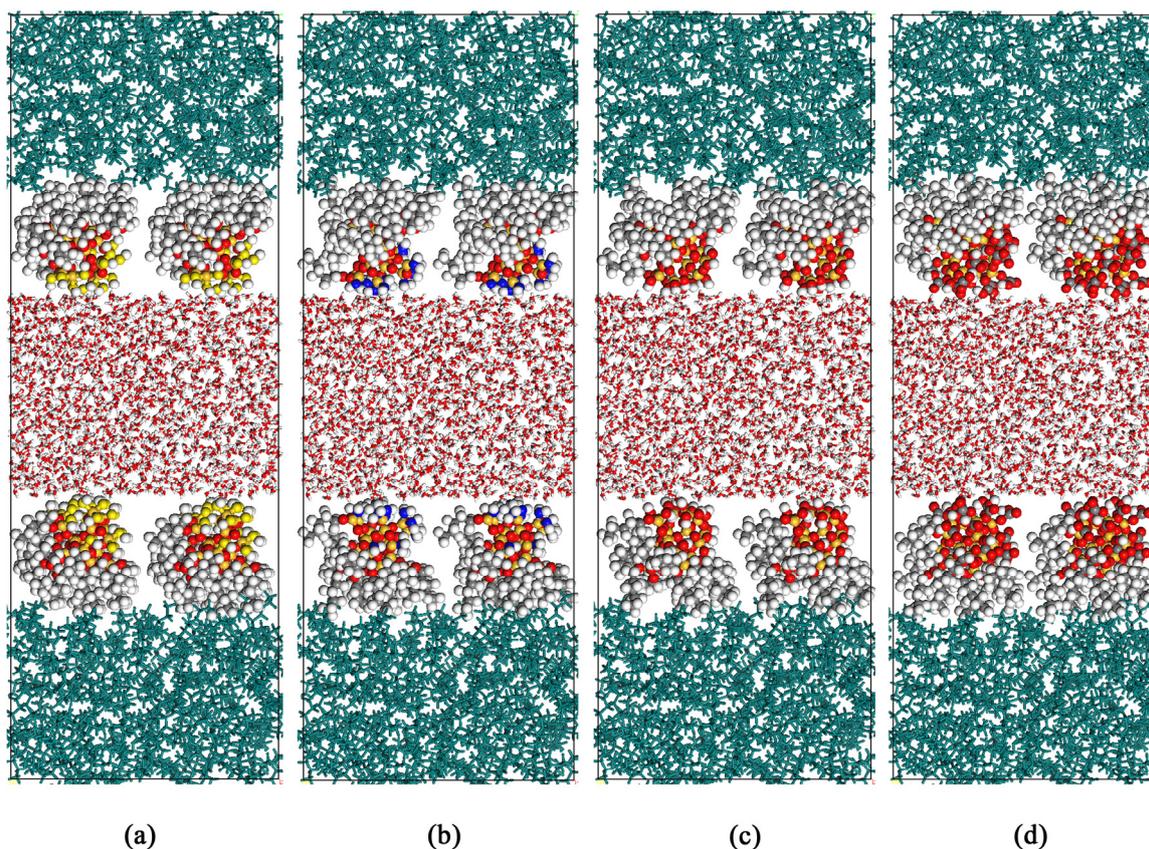


图 4-2 亲油性基团为戊基的各体系的初始模型示意图

(a) C5-SH; (b) C5-NH₂; (c) C5-OH; (d) C5-COOH

Fig4-2 Initial configuration of (a) C5-SH, (b) C5-NH₂, (c) C5-OH and (d) C5-COOH

4.2.2 模拟细节

对模型进行500 ps等温等压(NPT) MD模拟，模拟温度为298 K，压力为0.1 Mpa，然后再进行1000 ps的正则系综(NVT) MD模拟，用于界面张力的计算以及其他分析参量的提取。模拟过程控温方法为Andersen，控压方法为Berendsen，库仑相互作用采用Ewald方法计算，截断半径选取0.95 nm，时间步长选择1.0 fs，每1000 fs记录一次体系的轨迹信息。

4.3 结果与讨论

4.3.1 界面张力

同样的在第二章我们已经证明了模拟体系的合理性。利用公式（2-3）计算得出了含有不同官能团修饰下的纳米颗粒的油水体系的界面张力，数据列于表 4-2 中。从表中数据我们可以看出，固定纳米颗粒表面亲油性基团为甲基，亲水性基团的亲水性由强到

弱分别为羧基>羟基>氨基>巯基，而纳米颗粒降低油水界面张力的能力由强到弱分别为 C1-SH > C1-OH > C1-COOH > C1-NH₂，并不是随着亲水性修饰基团的亲水性变化而变化的；同样的当亲油性基团定为戊基时，纳米颗粒降低界面张力的能力由强到弱分别为 C5-OH > C5-SH > C5-COOH > C5-NH₂，也不与纳米颗粒表面修饰亲水性基团的亲水性变化规律相似。当亲水性链段固定之后，表面修饰亲油性基团为戊基的纳米颗粒降低油水界面张力的能力要高于表面修饰亲油性基团为甲基的纳米颗粒。这样的结果是怎样产生的，符合什么样的条件才能使修饰后的纳米颗粒降低界面张力的能力最强？我们将在下面的研究中给出答案。

表 4-2 含有不同修饰基团纳米颗粒的体系的界面张力

Table4-2 Simulation results for different interfacial tension

体系	C1-SH	C1-NH ₂	C1-OH	C1-COOH	C5-SH	C5-NH ₂	C5-OH	C5-COOH
界面张力 /mN·m ⁻¹	44.14	51.07	45.55	47.79	43.18	47.95	39.50	45.92

4.3.2 修饰基团对纳米颗粒界面性质影响的微观作用机理

分子模拟技术可以从微观层次分析宏观现象产生的原因，因此为了更直观地了解为什么不同的纳米颗粒降低油水界面张力的能力不同，我们分析了各体系中各物质的浓度分布曲线，如图 4-3 和 4-4 所示，另外为了更好地观察各物质在体系中的分布情况，我们做了各体系的平衡构型图，如图 4-5 所示。

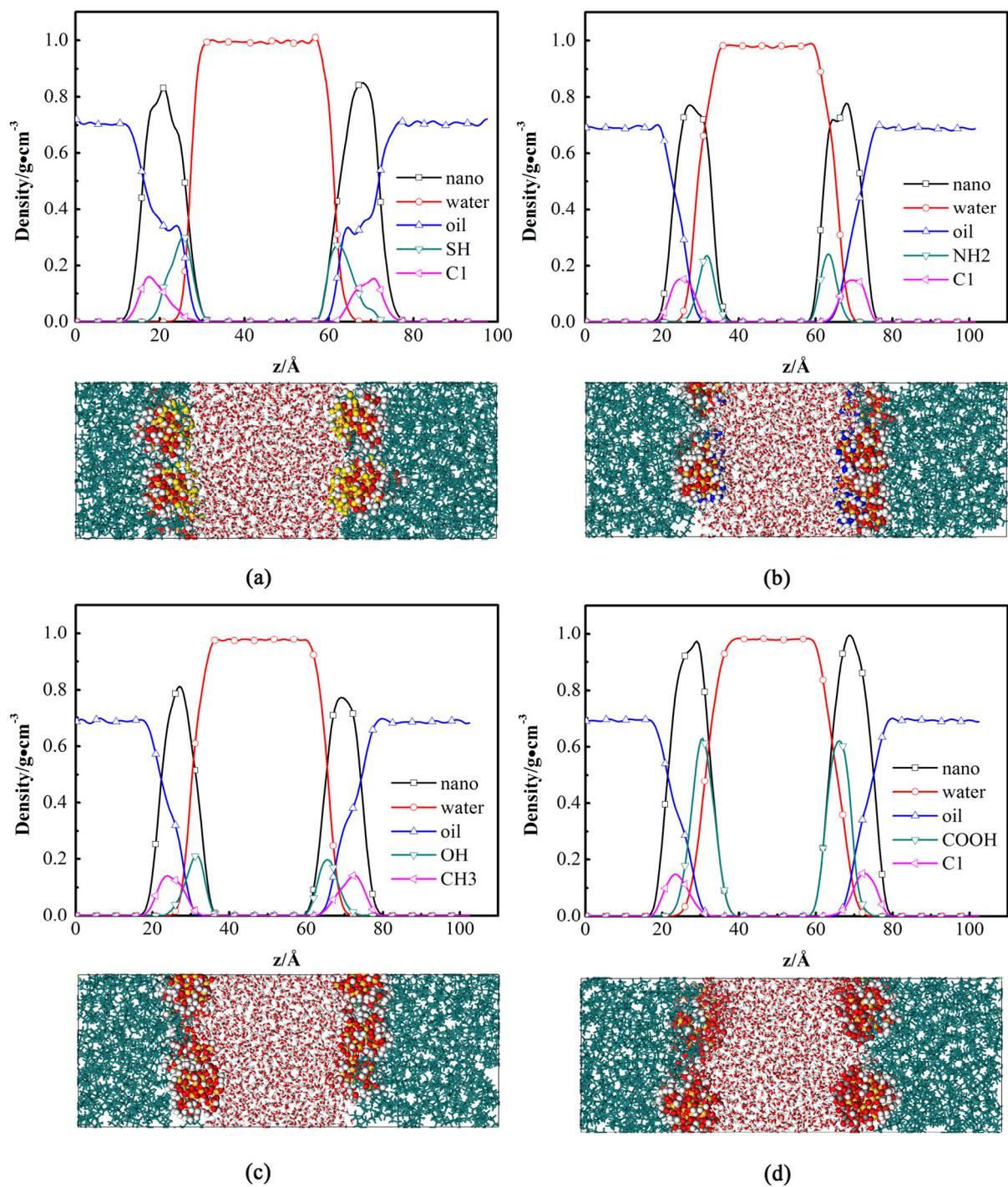


图 4-3 亲油性基团为甲基的各体系的浓度分布曲线

(a) C1-SH; (b) C1-NH₂; (c) C1-OH; (d) C1-COOH

Fig4-3 Density profiles of (a) C1-SH, (b) C1-NH₂, (c) C1-OH and (d) C1-COOH

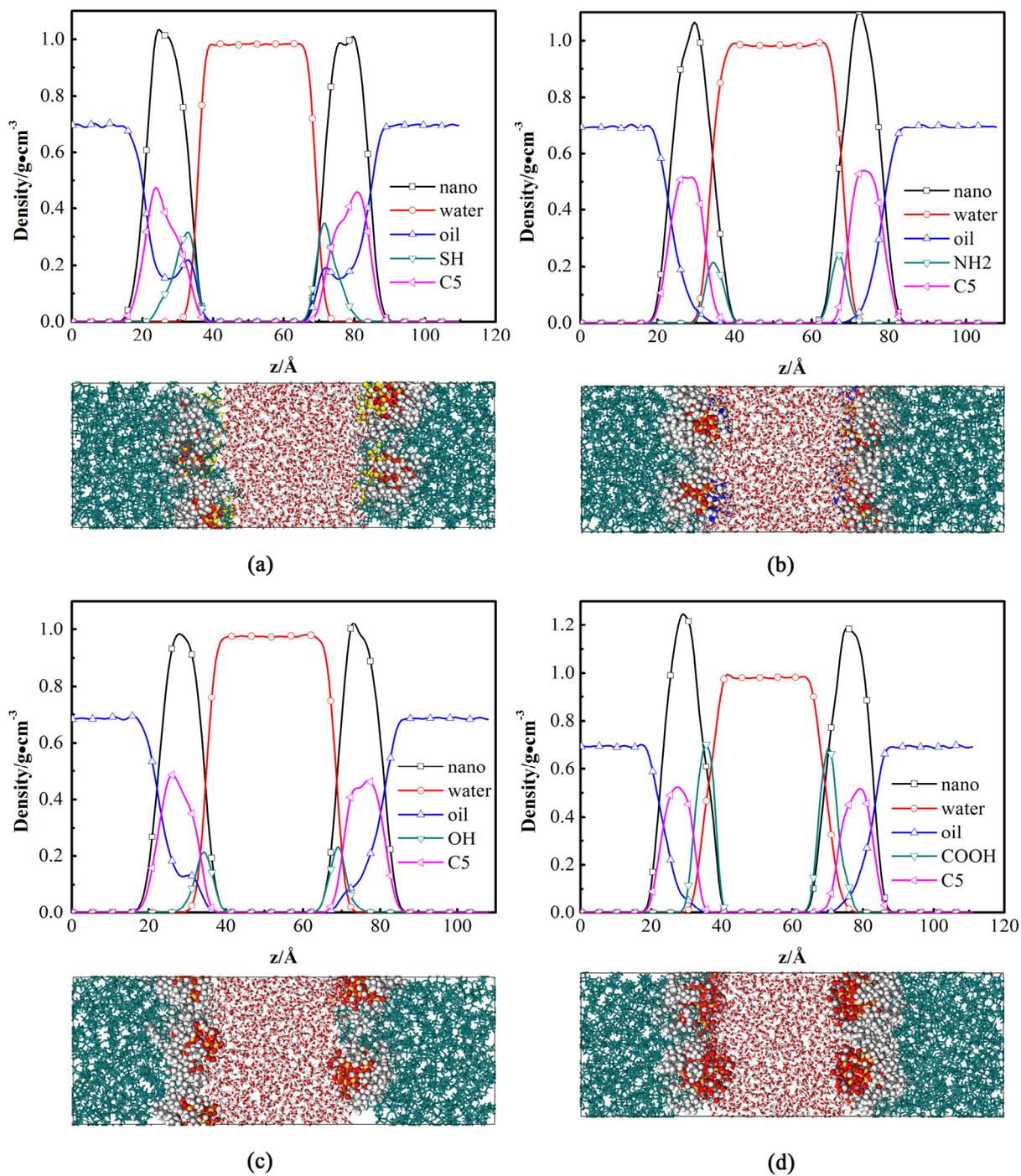


图 4-4 亲油性基团为戊基的各体系的浓度分布曲线

(a) C5-SH; (b) C5-NH₂; (c) C5-OH; (d) C5-COOH

Fig4-4 Density profiles of (a) C5-SH, (b) C5-NH₂, (c) C5-OH and (d) C5-COOH

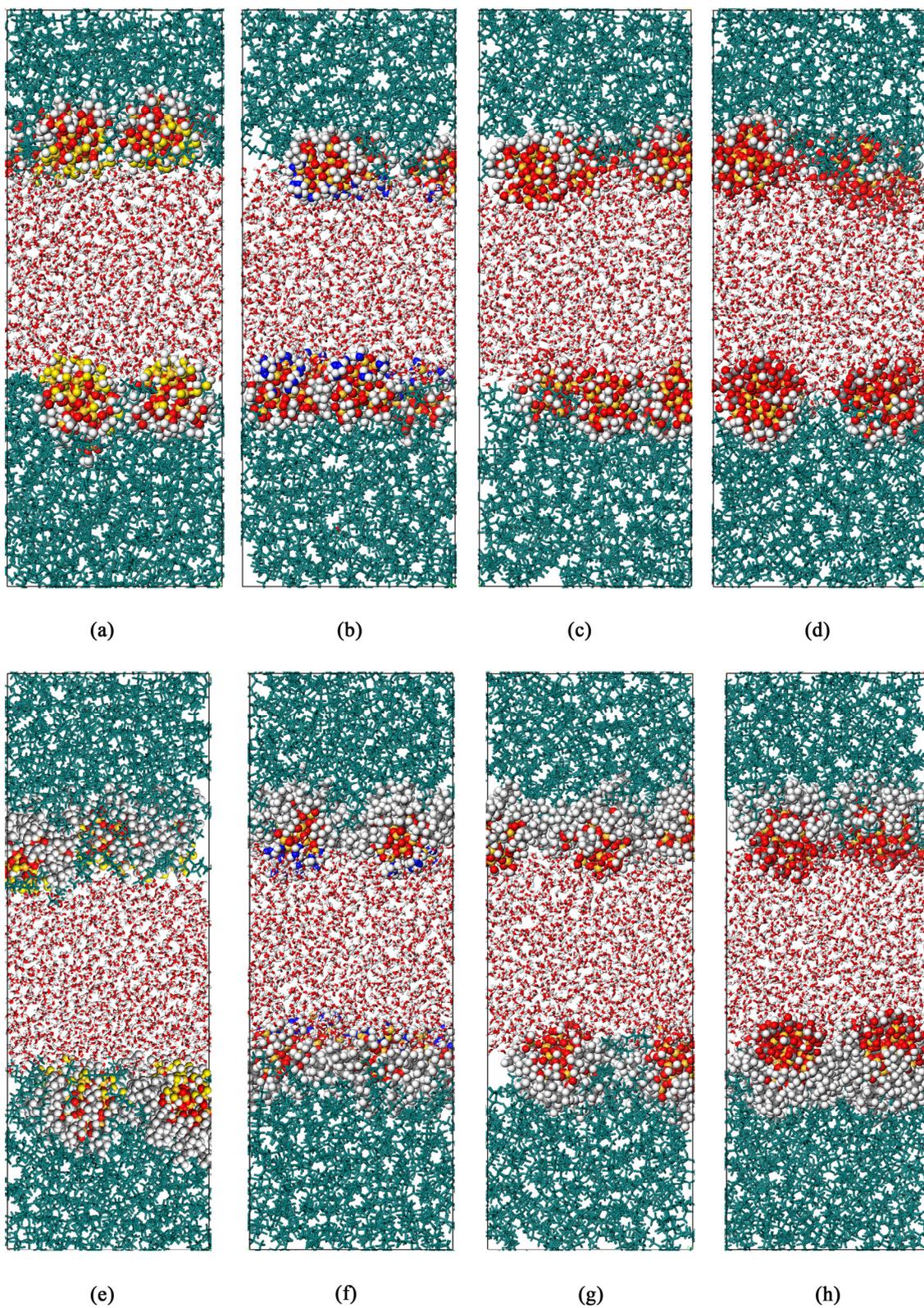


图 4-5 各体系平衡构型图

Fig4-5 Snapshots of the configuration of (a) C1-SH, (b) C1-NH₂, (c) C1-OH, (d) C1-COOH, (e) C5-SH, (f) C5-NH₂, (g) C5-OH and (h) C5-COOH systems at the end of the simulation

从图 4-3(a)中的浓度分布曲线我们可以看出, 该体系中油相的密度分布曲线在界面处出现台阶, 油相的界面层厚度较大; 表面修饰甲基和巯基的纳米颗粒大部分存在于界面处的油相中, 只有一小部分存在于水相中; 纳米颗粒表面的甲基基本上都存在于界面处的油相中, 而纳米颗粒表面的巯基也大部分存在于油相中, 与水相接触的较少。从图 4-5(a)中我们可以更直观地得到这样的结论。对于表面修饰甲基和氨基的纳米颗粒来说, 则纳米颗粒存在于水相的部分大于存在于油相中的部分; 纳米颗粒表面的氨基几乎全存在于水相中, 而表面的甲基也大部分存在于水相中, 纳米颗粒与油相的接触较少; 体系中油相的密度分布曲线在界面处坡度较大(如图 4-3(b)所示)。含有表面修饰基团为甲基和羟基的纳米颗粒的体系中, 油相的浓度分布曲线不像含有表面修饰基团为甲基和巯基的纳米颗粒的体系中的油相浓度分布曲线那样存在台阶, 也不像含有表面修饰基团为甲基和氨基的纳米颗粒的体系中的油相浓度分布曲线那样在界面处坡度比较大(如图 4-3(c)所示)。含有表面修饰基团为甲基和羧基的纳米颗粒的体系中的油相浓度分布曲线也存在这样的分布趋势。在图 4-3(a)、(b)、(c)、(d)这四个体系中, 按照 $C1-SH > C1-OH > C1-COOH > C1-NH_2$ 的顺序, 纳米颗粒在油相中的部分越来越少, 亲水性基团存在于水相中的比例越来越大。

对比图 4-3(a)、(b)、(c)、(d) 中油相和水相的浓度分布曲线我们发现, 4-3(a)中因为纳米颗粒的存在, 油相的密度分布曲线在界面处出现台阶, 增大了油相与水相的接触面积, 增大了油相与水相之间的界面层厚度, 而 4-3(b)、(c)、(d)中油相和水相的密度分布曲线都比较平滑, 油水界面层厚度都小于 4-3(a)中的油水界面层厚度, 因此 4-3(a)中纳米颗粒降低油水界面张力的能力在这四种纳米颗粒中是最强的。

从图 4-4(a)中的浓度分布曲线我们可以看出, 该体系中油相的密度分布曲线在界面处出现小的突起, 油相的界面层厚度增加; 纳米颗粒大部分存在于界面处的油相中, 几乎全部被油相包围, 只有一小部分存在于水相中; 纳米颗粒表面的戊基基本上都存在于界面处的油相中, 而纳米颗粒表面的巯基也大部分存在于油相中, 与水相接触的较少。从图 4-5(e)中我们可以更直观地得到这样的结论。对于表面修饰戊基和氨基的纳米颗粒来说, 虽然戊基的数量很多、尾链长度很长, 但是纳米颗粒存在于水相的部分仍大于存在于油相中的部分; 纳米颗粒表面的氨基几乎全部存在于水相中, 而表面的戊基也有很大一部分存在于水相中, 纳米颗粒与油相的接触较少; 体系中油相的密度分布曲线在界面处坡度较大(如图 4-4(b)所示)。含有表面修饰基团为戊基和羟基的纳米颗粒的体系中, 油相的浓度分布曲线在界面处存在台阶, 说明油相和水相的接触面积变大(如图

4-4(c)、4-5(g)所示)；纳米颗粒表面的羟基几乎全部在水相中，而戊基则部分位于水相中，部分位于油相中。含有表面修饰基团为戊基和羧基的纳米颗粒的体系中的油相浓度分布曲线与含有表面修饰基团为戊基和氨基的纳米颗粒的体系类似，并且纳米颗粒的分布也与其类似。在 4-4(a)、(b)、(c)、(d)这四个体系中，按照 $C5-SH > C5-OH > C5-COOH > C5-NH_2$ 的顺序纳米颗粒在油相中的部分越来越少，亲水性基团存在于水相中的比例越来越大。

对比图 4-4(a)、(b)、(c)、(d)中油相和水相的浓度分布曲线也存在图 4-3(a)、(b)、(c)、(d)中的现象，4-4(c)中因为纳米颗粒的存在，油相密度分布曲线出现台阶，增大了油相与水相的接触面积，增大了油相与水相间的界面层厚度。虽然 4-4(a)中油相的浓度分布曲线也存在台阶，但是因为该体系中纳米颗粒浸入水相中的面积较小，使得水相的表面层厚度较小，导致该体系的界面层厚度较小，纳米颗粒降低油水界面张力的能力较低，但是该体系中纳米颗粒降低油水界面张力的能力还是要大于 4-4(b)、(c)体系中纳米颗粒降低油水界面张力的能力。

纳米颗粒之所以会使体系中油相和水相的密度分布曲线发生变化，主要是因为纳米颗粒的加入改变了油相和水相之间的相互作用。我们分别提取了纳米颗粒与水相和油相的相互作用列于表 4-2 中。

比较 C1-SH、C1-NH₂、C1-OH、C1-COOH 与油相和水相的相互作用发现，虽然固定了纳米颗粒表面修饰基团的数量以及表面修饰的亲油性基团，但是改变亲水性基团，可以改变纳米颗粒与水相的相互作用，从而改变纳米颗粒在油水界面的位置，以至于影响了纳米颗粒与油相的接触面积，而使其与油相的相互作用发生变化。

表面修饰甲基和巯基的纳米颗粒因为巯基的亲水性不是很强，纳米颗粒在油相中的面积较大（如图 4-5(a)所示），因此纳米颗粒与油相的相互作用比较大，改变了体系中油相的分布，并且因为甲基的亲油性不是很强，所以使得纳米颗粒与油相和水相相互作用的差值与其他体系相比较小，纳米颗粒对油水界面的影响较大（如图 4-3(a)所示），纳米颗粒降低油水界面张力的能力较大。从表中数据我们可以看出，表面修饰甲基和羟基的纳米颗粒与油相和水相之间相互作用能的差值比表面修饰甲基和巯基的更小，但是其降低油水界面张力的能力小于表面修饰甲基和巯基的纳米颗粒。这是因为表面修饰甲基和羟基的纳米颗粒其表面修饰的羟基与水相相互作用能比较大，使得纳米颗粒在水相中的较多（如图 4-5(c)所示），其与油相的相互作用能较小，纳米颗粒改变油水分布的能力较差（如图 4-3(c)所示），纳米颗粒降低油水界面张力的能力也就不如表面修饰甲

基和巯基的纳米颗粒。

表 4-2 纳米颗粒分别与水相和油相的相互作用能/kcal·mol⁻¹

Table4-2 The interaction energy between nanoparticles and water or oil/kcal·mol⁻¹

体系	种类	相互 作用能	水相与油 相差值	体系	种类	相互 作用能	水相与油 相差值		
C1-SH	Nano/ water	T	-296.862	242.315	C5-SH	Nano/ water	T	-202.631	440.456
		V	-165.248	371.522			V	-144.281	497.653
		E	-131.613	129.206			E	-58.350	57.197
	Nano/ oil	T	-539.177			Nano/ oil	T	-643.087	
		V	-536.770				V	-641.934	
		E	-2.407				E	-1.153	
C1-NH ₂	Nano/ water	T	-2381.908	2111.859	C5-NH ₂	Nano/ water	T	-2521.378	2103.490
		V	399.750	668.464			V	398.555	815.648
		E	-2781.658	2780.323			E	-2919.933	2919.137
	Nano/ oil	T	-270.049			Nano/ oil	T	-417.888	
		V	-268.715				V	-417.093	
		E	-1.335				E	-0.796	
C1-OH	Nano/ water	T	-504.526	223.804	C5-OH	Nano/ water	T	-483.347	37.084
		V	-60.338	219.310			V	-110.556	334.667
		E	-444.187	443.114			E	-372.791	371.752
	Nano/ oil	T	-280.722			Nano/ oil	T	-446.263	
		V	-279.649				V	-445.224	
		E	-1.073				E	-1.039	
C1-COOH	Nano/ water	T	-1544.186	1194.466	C5-COOH	Nano/ water	T	-1738.520	-1307.413
		V	70.353	417.983			V	73.396	503.603
		E	-1614.529	1612.449			E	-1811.916	-1811.017
	Nano/ oil	T	-349.710			Nano/ oil	T	-431.107	
		V	-347.630				V	-430.208	
		E	-2.080				E	-0.899	

表面修饰甲基和氨基的纳米颗粒，因为氨基与水相有较强的静电相互作用，使得纳

米颗粒与水相的相互作用能是这四个体系中最大的,因此纳米颗粒大部分存在于水相中,纳米颗粒与油相的接触较少(如图 4-5(b)所示),纳米颗粒与油相的相互作用能较小,导致的结果是纳米颗粒与水相和油相之间相互作用能的差值较大,纳米颗粒对油水界面的影响较小(如图 4-3(b)所示),纳米颗粒降低油水界面张力的能力较差。同样的表面修饰甲基和羧基的纳米颗粒与表面修饰甲基和氨基的纳米颗粒存在同样的问题,就是表面修饰的羧基亲水性太强,以至于纳米颗粒大部分存在于水相中(如图 4-5(d)所示),使得纳米颗粒改变油水界面分布的能力较低(如图 4-3(d)所示),纳米颗粒降低油水界面张力的能力较差。

比较 C5-SH、C5-OH、C5-NH₂、C5-COOH 我们同样发现与表面修饰亲油性基团为甲基的纳米颗粒相同的结论。表面修饰基团为戊基和巯基的纳米颗粒,因为戊基的亲油性较强,而巯基的亲水性较弱,所以纳米颗粒大部分位于油相中(如图 4-5(e)所示),纳米颗粒与油相的相互作用能较大而与水相的相互作用能较小,纳米颗粒分别与油相和水相的相互作用能的差值比较大,纳米颗粒起到的改变界面处油水分布的能力较弱(如图 4-4(a)所示),纳米颗粒降低油水界面张力的能力相对较小。而表面修饰戊基和羟基的纳米颗粒,因为戊基的亲油性和羟基的亲水性都不是很弱,因此纳米颗粒在水相和油相存在的部分都较多(如图 4-5(g)所示),纳米颗粒与水相和油相的相互作用能数值都不小,并且纳米颗粒与水相和油相相互作用能接近,差值很小,纳米颗粒对界面处油水分布的影响较大(如图 4-4(c)所示),纳米颗粒降低油水界面张力的能力较强。

表面修饰亲水基团为氨基和羧基的纳米颗粒,虽然戊基的亲油性比甲基强,但是因为氨基和羧基与水相的相互作用太强,使得纳米颗粒与水相和油相的相互作用能差值较大,纳米颗粒影响界面处油水分布的能力较差,纳米颗粒降低油水界面张力的能力较弱。

综上所述,当纳米颗粒与油相的相互作用能越大,并且纳米颗粒与水相和油相相互作用能的差值尽量小时,纳米颗粒在油水界面改变油水界面分布的能力越强,其降低油水界面张力的能力越大。这与我们在第三章中得出的结论一致。

4.4 小结

本章中我们用分子模拟的方法研究了二氧化硅纳米颗粒表面修饰的亲水/亲油性基团修饰比例确定之后,纳米颗粒表面修饰基团的种类(亲水性基团分别为巯基、氨基、羟基和羧基,亲油性基团为甲基和戊基)对纳米颗粒油水界面性质的影响。通过上述研究,得出的结论如下:

(1) 虽然固定了纳米颗粒表面修饰基团的数量以及表面修饰的亲油性基团，但是改变亲水性基团，可以改变纳米颗粒与水相的相互作用，从而改变纳米颗粒在油水界面的位置，以至于影响了纳米颗粒与油相的接触面积，而使其与油相的相互作用发生变化。

(2) 亲油性基团固定为甲基之后，在我们所研究的四种亲水性基团中，表面修饰甲基和巯基的纳米颗粒对油水界面上油相和水相的分布影响最大，并且在纳米颗粒与油相相互作用能较大的前提下，纳米颗粒与水相和油相之间相互作用能的差值相对较小，它降低油水界面张力的能力最强。

(3) 亲油性基团固定为戊基之后，在我们研究的四种亲水性基团中，表面修饰羟基和羟基的纳米颗粒对油水界面上油相和水相的分布影响最大，并且纳米颗粒与水相和油相之间的相互作用能差值最小，它降低油水界面张力的能力最强。

(4) 在我们研究的对象中，纳米颗粒与水相和油相相互作用能的差值越小，并且纳米颗粒与油相的相互作用能越大，纳米颗粒对油水界面层厚度的影响越大，纳米颗粒降低油水界面张力的能力越强。

结 论

本文采用分子动力学模拟的方法，研究了纳米颗粒表面修饰对其油水界面活性的影响。首先，考察烷烃修饰前后纳米颗粒从水相向油水界面的扩散运移能力，以及纳米颗粒在界面聚集之后起到降低油水界面张力作用的微观作用机理；其次，固定纳米颗粒表面修饰基团为十二烷基和羟基，改变表面修饰十二烷基的浓度，研究修饰浓度对纳米颗粒界面活性的影响，以及其中的微观作用机制；最后，固定纳米颗粒表面修饰的亲水基团和亲油基团的数量比为 1:1，改变亲水性和亲油性修饰基团的种类，研究修饰基团对纳米颗粒界面活性的影响。通过研究，本文取得的主要结论如下：

(1) 烷烃修饰后的纳米颗粒降低界面张力能力高于未修饰纳米颗粒。由于羟基的强亲水性，表面完全羟基化的 SiO_2 纳米颗粒，向油/水界面扩散运移能力较弱，难以运移到油/水界面进行吸附组装。而对于烷烃修饰的纳米颗粒，由于烷烃链的疏水性，受到油相的吸引，能自发地向油/水界面运移。油/水界面处的 NM_4 纳米颗粒形成稳定的组装单层膜结构，羟基化的 SiO_2 部分浸入水相，烷烃链插入油相，油水界面变的凹凸不平，提高了水相对油相的携带能力。同时，因为纳米颗粒的加入，使界面处油水分子数目增多，界面层厚度增大，油相和水相分子的相互作用增强，界面自由能降低，从而导致界面张力下降。这种烷烃修饰的纳米颗粒可以有效地降低油/水界面张力，提高水相对油相的携带能力。

(2) 固定纳米颗粒表面修饰基团为十二烷基和羟基，通过改变十二烷基的修饰浓度，可以改变纳米颗粒的油水界面活性。因为烷烃尾链的亲油性，十二烷基修饰后的纳米颗粒与油相的相互作用增强，纳米颗粒改变油水界面处油相分子和水相分子的分布的能力增强，增加了体系的界面层厚度，起到了降低油水界面张力的作用。修饰在纳米颗粒表面的烷烃尾链首先全部插入油相中，随着修饰浓度的增加，逐渐形成致密的单层膜，使尾链无法插入油相中，将油相和水相隔离。当修饰链段个数为 8 时，因为尾链数量较多可以很好地与油相接触，又不至于因为形成致密的单层膜而与油相分隔开，因此它对体系油水界面处油相分子和水相分子的分布影响最大，这时候体系的界面层厚度最大，纳米颗粒降低界面张力的能力最强。另外纳米粒子与油相相互作用达到峰值之前，如果纳米粒子与油相相互作用能和纳米颗粒与水相相互作用能的差值最小，那么这时候纳米粒子降低油水界面张力的能力是最强的；而当纳米粒子与油相相互作用能超过峰值下降时，这个结论不成立。

(3) 固定纳米颗粒表面修饰亲水亲油基团的修饰比例为 1:1, 改变纳米颗粒表面修饰基团的种类, 同样可以影响纳米颗粒的界面张力。亲油性基团固定为甲基之后, 在我们所研究的四种亲水性基团中, 表面修饰甲基和巯基的纳米颗粒对油水界面上油相和水相的分布影响最大, 并且在纳米颗粒与油相相互作用能较大的前提下, 纳米颗粒与水相和油相之间相互作用能的差值相对较小, 它降低油水界面张力的能力最强。亲油性基团固定为戊基之后, 在我们研究的四种亲水性基团中, 表面修饰戊基和羟基的纳米颗粒对油水界面上油相和水相的分布影响最大, 并且纳米颗粒与水相和油相之间的相互作用能差值最小, 它降低油水界面张力的能力最强。因此, 纳米颗粒与水相和油相相互作用能的差值越小, 并且纳米颗粒与油相的相互作用能越大, 纳米颗粒对油水界面层厚度的影响越大, 纳米颗粒降低油水界面张力的能力越强。

参考文献

- [1] 周庆平. 化学采油技术在低渗透油藏的应用[J]. 中国化工贸易, 2013: 041
- [2] 李延军, 彭珏, 赵连玉, 等. 低渗透油层物理化学采油技术综述[J]. 特种油气藏, 2008, 15(4): 7-12
- [3] 李俊华, 王佳, 周会强. 纳米硅材料在石油工业中的应用进展[J]. 应用化工, 2012, 41(1): 167-168
- [4] Farrell H. M., Malin E. L., Brown E. M., et al. Casein Micelle Structure: What Can be Learned from Milk Synthesis and Structural Biology?[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2006, 11(2-3): 135-147
- [5] Sahoo S. K., Labhasetwar V. Nanotech Approaches to Drug Delivery and Imaging[J]. Drug Discovery Today, 2003, 8(24): 1112-1120
- [6] Kim K. H., Sanedrin R. G., Ho A. M., et al. Direct Delivery and Submicrometer Patterning of DNA by a Nanofountain Probe[J]. Advanced Materials, 2008, 20(2): 330-334
- [7] 陈馥, 熊俊杰, 匡绪兵, 等. 纳米技术在油田应用中的最新研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(8): 1227-1229
- [8] George M. C., Mohraz A., Piech M., et al. Direct Laser Writing of Photoresponsive Colloids for Microscale Patterning of 3D Porous Structures[J]. Advanced Materials, 2009, 21(1): 66-70
- [9] Ravikumar C., Singh S. K., Bandyopadhyaya R. Formation of Nanoparticles of Water-Soluble Molecules: Experiments and Mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(19): 8806-8813
- [10] Karimi A., Fakhroueian Z., Bahramian A., et al. Wettability Alteration in Carbonates using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 1028-1036
- [11] Hamilton D. J. C. Janus Catalysts Direct Nanoparticle Reactivity[J]. Science, 2010, 327(5961): 41-42
- [12] Ke Y. C., Wei G. Y., Wang Y. Preparation, Morphology and Properties of Nanocomposites of Polyacrylamide Copolymers with Monodisperse Silica[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8): 2448-2457

- [13] 易华, 孙洪海, 李飞雪, 等. 聚硅纳米材料在油藏注水井中降压增注机理研究[J]. 哈尔滨师范大学(自然科学版), 2005, 21(6): 61-69
- [14] 苏咸涛, 闫军, 吕广忠, 等. 纳米聚硅材料在油田开发中的应用[J]. 石油钻采工艺, 2002, 24(3): 48-51
- [15] 程亚敏, 李小红, 李庆华, 等. 油田用水基纳米聚硅增注剂的制备及其性能研究[J]. 化学研究, 2006, 17(4): 56-59
- [16] 吕鑫, 侯吉瑞, 岳湘安, 等. 一种插层聚合纳米复合材料的调堵特性研究[J]. 西南石油大学学报, 2010, 32(4): 143-148
- [17] 毛彦一, 杨志明, 曹敏. 一种插层聚合纳米复合材料的调堵特性研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(3): 146-148
- [18] 郭东红. 纳米技术在提高原油采收率方面的应用[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(7): 1-5
- [19] 崔迎春, 李家芬, 苏长明. 纳米技术在石油工业上游领域应用初探[J]. 钻井液与完井液, 2003, 20(6): 11-12
- [20] 宫军, 徐文波, 陶洪辉. 纳米液驱油技术研究现状[J]. 天然气工业, 2006, 26(5): 105-106
- [21] 朱红, 夏建华, 孙正贵, 等. 纳米二氧化硅在三次采油中的应用研究[J]. 2006, 27(6): 96-98
- [22] Vignati E., Piazza R., Lockhart T. P. Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion[J]. Langmuir, 2003, 19(17): 6650-6656
- [23] Fan H., Striolo A. Nanoparticle Effects on the Water-Oil Interfacial Tension[J]. Physical Review E, 2012, 86(5): 051610
- [24] Binks B. P., Lumsdon S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size[J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540-4547
- [25] 王芹, 杨祥良, 杨亚江, 等. Janus 颗粒表面活性剂的研究进展[J]. 应用化学, 2010, 27(7): 745-753
- [26] Ondarçuhu T. F. P., Veyssié E. Raphaël M. et al. Specific Properties of Amphiphilic Particles at Fluid Interfaces[J]. Journal de Physique (Paris), 1990, 51(14): 1527-1536
- [27] Binks B. P., Fletcher P. D. I. Particles Adsorbed at the Oil-Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and “Janus” Particles[J]. Langmuir,

- 2001, 17(16): 4708-4710
- [28] Loget G., Kuhn A. Bulk Synthesis of Janus Objects and Asymmetric Patchy Particles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(31): 15457-15474
- [29] Dendukuri D., Tsoi K., Hatton T. A., et al. Controlled Synthesis of Nonspherical Microparticles Using Microfluidics[J]. *Langmuir*, 2005, 21(6): 2113-2116
- [30] Nie Z., Seo M., Xu S., et al. Emulsification in a Microfluidic Flow-Focusing Device: Effect of the Viscosities of the Liquids[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2008, 5(5): 585-594
- [31] Nie Z., Li W., Seo M., et al. Janus and Ternary Particles Generated by Microfluidic Synthesis: Design, Synthesis, and Self-Assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(29): 9408-9412
- [32] Nisisako T., Torii T., Takahashi T., et al. Synthesis of Monodisperse Bicolored Janus Particles with Electrical Anisotropy Using a Microfluidic Co-Flow System[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1152-1156
- [33] Paunov V. N., Cayre O. J. Supraparticles and “Janus” Particles Fabricated by Replication of Particle Monolayers at Liquid Surfaces Using a Gel Trapping Technique[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(9-10): 788-791
- [34] Hong L., Jiang S., Granick S. Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity[J]. *Langmuir*, 2006, 22(23): 9495-9499
- [35] Wang B., Li B., Zhao B., et al. Amphiphilic Janus Gold Nanoparticles via Combining “Solid-State Grafting-to” and “Grafting-from” Methods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(35): 11594-11595
- [36] Lee R. S., Wu K. P. Synthesis and Characterization of Temperature-Sensitive Block-Graft PNiPAAm-b-(PαN₃CL-g-Alkyne) Copolymers by Ring-Opening Polymerization and Click Reaction[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(14): 3163-3173
- [37] Erhardt R., Böker A., Zettl H., et al. Janus Micelles[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 1069-1075
- [38] Liu Y., Abetz V., Müller A. H. E. Janus Cylinders[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(21): 7894-7898

- [39] Walther A., André X., Drechsler M., et al. Janus Discs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(19): 6187-6198
- [40] Walther A., Drechsler M., Müller A. H. E. Structures of Amphiphilic Janus Discs in Aqueous Media[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(2): 385-390
- [41] 杨轶, 叶伟, 陈晓. 非对称性 Janus 粒子的制备与可控组装[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11): 2525-2535
- [42] Yu H., Chen M., Rice P. M., et al. Dumbbell-like Bifunctional Au-Fe₃O₄ Nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(2): 379-382
- [43] Wang C., Wei Y., Jiang H., et al. Tug-of-War in Nanoparticles: Competitive Growth of Au on Au-Fe₃O₄ Nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4544-4547
- [44] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65-73
- [45] Meyer M., Mareschal M., Hayoun M. Computer Modeling of a Liquid-Liquid Interface[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(2): 1067-1073
- [46] Zhang Y., Feller S. E., Brooks B. R., et al. Computer Simulation of Liquid/Liquid Interfaces I. Theory and Application to Octane/Water[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(23): 10252-10266
- [47] Feller S. E., Zhang Y., Pastor R. W. Computer Simulation of Liquid/Liquid Interfaces II. Surface Tension-Area Dependence of a Bilayer and Monolayer[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(23): 10267-10276
- [48] Cheung D. L. Molecular Simulation of Nanoparticle Diffusion at Fluid Interfaces[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 495(1-3): 55-59
- [49] Luo M., Song Y., Dai L. L. Heterogeneous or Competitive Self-Assembly of Surfactants and Nanoparticles at Liquid-Liquid Interfaces[J]. *Molecular Simulation*, 2009, 35(10-11): 773-784
- [50] Song Y., Luo M., Dai L. L. Understanding Nanoparticle Diffusion and Exploring Interfacial Nanorheology using Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 5-9
- [51] Frost D. S., Dai L. L. Molecular Dynamics Simulations of Nanoparticle Self-Assembly at Ionic Liquid-Water and Ionic Liquid-Oil Interfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(18):

11339-11346

- [52] Fan H., Resasco D. E., Striolo A. Amphiphilic Silica Nanoparticles at the Decane-Water Interface: Insights from Atomistic Simulations[J]. *Langmuir*, 2011, 27(9): 5264-5274
- [53] Ranatunga R. J. K. U., Nguyen C. T., Wilson B. A., et al. Molecular Dynamics Study of Nanoparticles and Non-Ionic Surfactant at an Oil-Water Interface[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(15): 6942-6952
- [54] Luu X. C., Yu J., Striolo A. Nanoparticles Adsorbed at the Water/Oil Interface: Coverage and Composition Effects on Structure and Diffusion[J]. *Langmuir*, 2013, 29(24): 7221-7228
- [55] Luu X. C., Yu J., Striolo A. Ellipsoidal Janus Nanoparticles Adsorbed at the Water-Oil Interface: Some Evidence of Emergent Behavior[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(44): 13922-13929
- [56] Gu G., Zhou Z., Xu Z., et al. Role of Fine Kaolinite Clay in Toluene-Diluted Bitumen/Water Emulsion[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 215(1-3): 141-153
- [57] Drexler S., Faria J., Ruiz M. P., et al. Amphiphilic Nanohybrid Catalysts for Reactions at the Water/Oil Interface in Subsurface Reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2231-2241
- [58] Angelova A., Angelov B., Mutafchieva R., et al. Self-Assembled Multicompartment Liquid Crystalline Lipid Carriers for Protein, Peptide, and Nucleic Acid Drug Delivery[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 44(2): 147-156
- [59] Shchukina E. M., Shchukin D. G. Layer-by-Layer Coated Emulsion Microparticles as Storage and Delivery Tool[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012, 17(5): 281-289
- [60] Fujii S., Yokoyama Y., Miyanari Y., et al. Micrometer-Sized Gold-Silica Janus Particles as Particulate Emulsifiers[J]. *Langmuir*, 2013, 29(18): 5457-5465
- [61] Takahara Y. K., Ikeda S., Ishino S., et al. Asymmetrically Modified Silica Particles: A Simple Particulate Surfactant for Stabilization of Oil Droplets in Water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(17): 6271-6275
- [62] Kim J. W., Lee D., Shum H. C., et al. Colloid Surfactants for Emulsion Stabilization[J].

- Advanced Materials, 2008, 20(17): 3239-3243
- [63] Fan H., Striolo A. Mechanistic Study of Droplets Coalescence in Pickering Emulsions[J]. Soft Matter, 2012, 8(37): 9533-9538
- [64] Izvekov S., Violi A., Voth G. A. Systematic Coarse-Graining of Nanoparticle Interactions in Molecular Dynamics Simulation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(36): 17019-17024
- [65] Nodoro T. V. M., Voyiatzis E., Ghanbari A., et al. Interface of Grafted and Ungrafted Silica Nanoparticles with a Polystyrene Matrix: Atomistic Molecular Dynamics Simulations[J]. Macromolecules, 2011, 44(7): 2316-2327
- [66] Ma H., Luo M., Dai L. L. Influences of Surfactant and Nanoparticle Assembly on Effective Interfacial Tensions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(16): 2207-2213
- [67] Luo M., Dai L. L. Molecular Dynamics Simulations of Surfactant and Nanoparticle Self-Assembly at Liquid-Liquid Interfaces[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(37): 375109
- [68] Fan H., Resasco D. E., Striolo A. Amphiphilic Silica Nanoparticles at the Decane-Water Interface: Insights from Atomistic Simulations[J]. Langmuir, 2011, 27(9): 5264-5274
- [69] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364
- [70] Andersen H. C. Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature[J]. Journal of Chemical Physics, 1980, 72(4): 2384-2393
- [71] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath[J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690
- [72] Ewald P. P. Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale[J]. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253-287
- [73] Ikeda S., Takahara Y. K., Ishino S., et al. Direct Observation of Amphiphilic Silica Particles Assembled at an Oil-Water Interface[J]. Chemistry Letters, 2005, 34(10): 1386-1387

- [74] Luo M., Mazyar O. A., Zhu Q., et al. Molecular Dynamics Simulation of Nanoparticle Self-Assembly at a Liquid-Liquid Interface[J]. *Langmuir*, 2006, 22(14): 6385-6390
- [75] Zeppieri S., Rodríguez J., López de Ramos A. L. Interfacial Tension of Alkane + Water Systems[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, 46(5): 1086-1088
- [76] Jang S. S., Lin S. T., Maiti P. K., et al. Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane-Water Interface:Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(32): 12130-12140
- [77] Jiang S., Granick S. Janus Balance of Amphiphilic Colloidal Particles[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(16): 161102
- [78] Kumar A., Park B. J., Tu F., et al. Amphiphilic Janus Particles at Fluid Interfaces[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(29): 6604-6617
- [79] Cheung D. L., Bon S. A. F. Stability of Janus Nanoparticles at Fluid Interfaces[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(20): 3969-3976

攻读硕士期间取得的学术成果

- [1] Youguo Yan, Xiao Wang, **Haixiang Chen**, Lixia Zhou, Xuhui Cao, and Jun Zhang. Synthesis of ZnO nanotowers controlled by a reagent's vapour pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46: 155304 (7pp).
- [2] Jiafang Xu, Yang Zhang, **Haixiang Chen**, Pan Wang, Zhenhua Xie, Yongji Yao, Youguo Yan, Jun Zhang. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1052: 50–56.
- [3] Jun Zhang, Wen Li, Youguo Yan, Yefei Wang, Bing Liu, Yue Shen, **Haixiang Chen**, Liang Liu. Molecular Insight into Nanoscale Water Films Dewetting on Modified Silica Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 451-458.
- [4] 罗健辉, 丁彬, 燕友果, 王平美, **陈海香**, 张军, 胡松青. 烷烃修饰 SiO₂ 纳米颗粒油/水界面吸附特性的分子动力学模拟. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 已录用.

主持及参与项目:

- [1] 基于分子模拟技术的纳米驱油剂设计(2013D-5006-0206) 学生参与人 1;
- [2] 基于饱和度调控生长规律的氧化物纳米结构构筑及发光特性研究(51302321) 学生参与人 2;
- [3] 表面活性剂驱油机理基础研究(2010D-5006-0204) 学生参与人;
- [4] 智能纳米驱油剂合成及驱油机理研究(RIPED.CN-2012-JS-67/N1210026) 学生参与人;

致 谢

首先真诚地感谢燕友果副教授将近四年来的悉心指导，论文中的点点滴滴都凝聚着他的心血和汗水。从大四进入课题组以来：在科研上，他的治学严谨、知识渊博、科研思维敏捷，培养了我发现问题、解决问题的能力 and 创新意识，令我受益匪浅；生活中，他教导我们树立正确的人生观，确立自己的人生目标与规划，给予我们无微不至的关怀，这一切我都会铭记于心，并将终生受用。再次向老师致以诚挚的谢意，祝福他工作顺利，阖家幸福！

感谢张军教授在进入课题组四年来对我的帮助，老师认真严谨的工作态度，以及沉着冷静的作风不但教会我做科研的方法，还教给我很多做人的道理，这都会是我人生巨大的财富。祝老师身体健康，一切顺利！

课题组优良的平台和浓厚的学术氛围使我的研究生生活充实而又开心。在这里，我还要感谢刘冰老师、孙晓丽老师以及已经毕业的师兄张扬、钟杰等在科研和生活上给予的帮助；感谢课题组大师兄王攀以及所有师弟师妹给予的帮助和建议。作为其中的一员，我倍感荣幸。

机缘巧合之下来到了现在的课题组，有过担心、有过彷徨，但是最不后悔的就是认识了一帮看似不靠谱实际很暖心的大男生。李振、李文和刘亮，伤心了四个人搓一顿，高兴了四个人搓一顿，虽然我们四个性格迥异，却从不会对吃说“不”。感谢你们让我的研究生生活变得丰富多彩，毕业在即，但是过往的点滴会永远记在心里。

在中国石油大学七年的时光，我经历了最灿烂的青春，留下了最宝贵的记忆，这里的一草一木我都倍感留恋，谢谢母校——这个曾经被我骂七八遍却不许别人骂的地方。感谢理学院每一位老师和同学。

最后，我要深深感谢父母以及哥哥嫂子对我生活、学业的支持，这份感情无以言表。我定会尽自己最大的努力让他们开开心心过好今后的生活。愿我的父母身体健康，哥哥嫂子工作顺利，小侄子快乐成长。