

中图分类号: TG174

单位代码: 10425

学 号: S08100988



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

阴离子表面活性剂在油水界面吸附行为的实验和理论研究

Theoretical and Experimental Study of Anionic Surfactant

Adsorbed Behavior at Water/Oil Interface

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 于立军

指导教师: 张 军 教授

二〇一一年四月

Theoretical and Experimental Study of Anionic Surfactant Adsorbed Behavior at Water/Oil Interface

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: YU Li-jun

Supervisor: Prof. ZHANG Jun

College of Physics Science & Technology
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈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）送交学位论文，以学术交流为目的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

表面活性剂能够降低油水界面张力，改变原油在地层中的乳化特性，因此能大幅度的提高洗油效率，从而提高原油采收率。由于油藏环境复杂，表面活性剂在地层中与油相和水相的作用机理受多种因素影响，严重制约了表面活性剂驱油机理的基础研究，不利于其在复杂油藏中的推广应用。本文选择油田常用的阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠（SAS），十二烷基苯磺酸钠（SDBS），十二烷基硫酸钠（SDS）以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）为研究对象；采用实验和计算机模拟相结合的方法，对四种表面活性剂在油水界面的吸附行为和微观作用机理开展研究。

实验研究结果表明：在相同的实验条件下，四种表面活性剂在正十二烷/水界面降低界面张力的能力依次为 AES>SDBS>SDS>SAS；在不同油（烷烃）/水处，四种表面活性剂降低油水界面张力的能力有所差异，但同时在正癸烷/水界面处界面张力达到最低；温度对表面活性剂界面活性的影响较为复杂，但总体来说，SDBS 和 AES 两种表面活性剂具有一定的耐高温性能，在较高的温度下仍然能够很好的降低油水界面张力；不同表面活性剂的耐盐性能具有较大差异，SDBS 和 AES 分子在一定浓度的 NaCl 溶液能够将界面张力降到 10^{-1} mN/m，但 AES 分子能够在更宽的浓度范围内保持较低的界面张力，在二价金属离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）溶液环境中，SDBS 分子的耐盐性极差，溶液中会析出大量沉淀，而 AES 分子具有良好的抗无机盐能力。

计算机模拟结果表明：表面活性剂能够在油水界面形成稳定的单层膜，通过计算界面形成能、界面层厚度、径向分布函数、配位数、有序参数、扩散系数以及转动时间相关函数等参数，从理论分别上评价了四种表面活性剂降低油水界面张力的能力依次为：AES>SDBS>SDS>SAS；SDS 分子单层膜在四种油相中降低油水界面张力的能力依次为：癸烷>辛烷>十二烷>十六烷；AES 分子单层膜在不同温度下降低油水界面张力的能力依次为：343K>313 K> 353 K>328 K。理论评价结果与实验结果完全一致。

关键词：表面活性剂，界面张力，分子动力学模拟，驱油机理

Theoretical and Experimental Study of Anionic Surfactant Adsorbed Behavior at Water/Oil Interface

Yu Lijun (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Surfactant can greatly raise the displacement efficiency and the oil recovery factor through reducing the interfacial tension of crude/water interface and changing the emulsify properties of formation crude. The reservoir environment is complex, so the active mechanism of surfactant with water and crude is affected by many factors. This is severely restricted the basic research of surfactant flooding mechanism, and it is detrimental to promote the application in complex reservoirs. In this paper, the surfactants which were usually used in oilfield, sodium dodecyl sulphonate (SAS), Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), Sodium lauryl sulfate (SDS) and Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES) were chosen to investigate the absorbed behavior and microscopic mechanism at oil/water interface by combination of experimental and theoretical method.

Experimental results show that the order of reducing interfacial tension at dodecane/water interface is AES >SDBS>SDS>SAS; and it is different to reduce the interfacial tension at different alkane/water interface for different surfactant, but the interfacial tension is reduced to minimum at decane/water interface for all surfactants. It is also shows that the effect of temperature for the surfactants interfacial activity is very complex; but generally speaking, SDBS and AES have a high temperature resistance, and both still keep in reducing the interfacial tension on higher temperature. Simultaneously, the experimental results show that surfactant has a greater difference in salt tolerance; SDBS and AES molecules can reduce the interfacial tension to 10^{-1} mN/m in a certain concentration of NaCl solution, and AES molecules can maintain a lower interfacial tension under a more width concentration region of NaCl; in the divalent salt (Ca^{2+} , Mg^{2+}) solution, SDBS molecules solution would appear some precipitation and the interfacial activity was reduced, but AES showed a good ability of anti-salt in higher divalent salt concentration.

The theoretical simulation result shows that surfactant could form a stable monolayer at

oil/water interface; thorough calculating the interface information energy, thickness of interface, radial distribution function, coordination number, order parameter, diffusion coefficient and rotational time correction function, the ability of reducing the interfacial tension of surfactant was evaluated, the order of four surfactant adsorbed at dodecane/water interface was AES>SDBS>SDS>SAS, and the order of SDS monolayer adsorbed at different alkanes was decane>octane>dodecane> hexadecane, also the order of AES monolayer adsorbed at different temperature is 343K>313 K>353K>328K, all the theoretical evaluation was consisted with experimental result s.

Key words: Surfactant, Interfacial tension, Molecular dynamics simulation, Oil displacement mechanism

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 表面活性剂简介.....	2
1.2.1 表面活性剂的结构特性.....	2
1.2.2 表面活性剂在三次采油中的应用.....	2
1.3 驱油用表面活性剂分类.....	4
1.3.1 阴离子表面活性剂.....	4
1.3.2 非离子表面活性剂.....	5
1.3.3 两性表面活性剂.....	5
1.3.4 新型表面活性剂.....	6
1.4 表面活性剂驱油机理的研究进展.....	7
1.4.1 描述表面活性剂驱油的几种理论.....	7
1.4.2 表面活性剂分子模拟研究进展.....	10
1.5 研究思路.....	15
第二章 实验与理论方法.....	16
2.1 前言.....	16
2.2 实验研究方法.....	16
2.2.1 旋转滴法.....	17
2.2.2 挂片法.....	17
2.2.3 悬滴法.....	17
2.3 理论研究方法.....	18
2.3.1 分子动力学模拟基本原理.....	18
2.3.2 Materials Studio 简介.....	19
2.3.3 PCFF 力场简介.....	20
第三章 表面活性剂在油水界面吸附行为的实验研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 研究对象.....	23
3.3 实验内容.....	24

3.3.1 方法原理.....	24
3.3.2 实验仪器及试剂.....	24
3.3.3 表面活性剂溶液配制.....	25
3.3.4 界面张力计算.....	25
3.4 实验方案.....	26
3.5 结果与讨论.....	28
3.5.1 不同类型的表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力.....	28
3.5.2 表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力.....	29
3.5.3 不同温度下表面活性剂在油/水界面的界面张力.....	30
3.5.4 NaCl 对表面活性剂降低油水界面张力的影响.....	32
3.5.5 表面活性剂的耐盐性能.....	34
3.6 小结.....	35
第四章 表面活性剂在油水界面吸附行为的 MD 模拟研究.....	37
4.1 引言.....	37
4.2 表面活性剂在十二烷/水界面吸附行为 MD 研究.....	37
4.2.1 模拟方法.....	37
4.2.2 结果与讨论.....	40
4.3 SDS 分子在不同烷烃/水界面吸附行为的 MD 研究.....	46
4.3.1 计算细节.....	46
4.3.2 结果与讨论.....	47
4.4 不同温度下 AES 分子在十二烷/水界面吸附行为的 MD 研究.....	52
4.4.1 计算方法.....	52
4.4.2 结果与讨论.....	53
4.5 小结.....	58
结 论.....	59
参考文献.....	61
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	68
致 谢.....	69

第一章 绪论

1.1 引言

随着人类社会的飞速发展，尤其是 21 世纪以来工业化进程的不断加速，能源问题已成为亟待解决的全球性问题。石油作为当前最主要的化石能源，被称之为工业血液。石油的开采、运输和加工成为各个国家重要的支柱产业，关系着国民经济的命脉，受到全世界的关注^[1]。

随着改革开放的深入，我国国民经济迅速发展，取得了举世瞩目的成就，但随之而来的是能源的消耗越来越多，石油成为我国经济发展最重要的能源。到上世纪末，我国已经从石油出口国转变成石油进口国，到 2010 年进口原油 2.39 亿吨，石油对外依存度超过 55%，对我国的能源安全造成了巨大的安全隐患。据国家发改委预测，到 2020 年中国石油消费量将达 4.5 亿~6.1 亿吨。国内可以供应的量却只有 1.8 亿~2 亿吨，缺口达 2.5 亿~4.3 亿吨，对外依存度超过 70%^[2]。因此，立足于国内，提高国内原油产量，对维护我国的能源安全具有重要的意义。目前，我国的大部分主力油田，比如胜利油田、大庆油田等，经过多年的开采，大多数油田开发已进入中后期，面临着含水量高、采出程度高、采油速度高、储采比低、采收率低等诸多问题^[3]，给油田的稳产增产带来严重的困难。因此，研发可持续发展的提高原油采收率技术，对提高国内原油产量，维护我国能源安全具有重要的意义。

众所周知，油田上常规注水开发，原油平均采收率只有 33%左右，大约有 2/3 的储量仍然残留在地层中^[4]。水驱后的残余油可分为两大部分^[5]：一部分是常规注水波及不到的地方，可以通过注聚合物溶液增加驱替液粘度的方法扩大驱替液的波及体积；另一部分是微观孔隙内以不连续油膜或油滴状态残留在油藏中的原油，可以通过降低油/水界面张力和改变毛管力作用的方法来提高驱油效率。

近年来，化学驱提高原油采收率技术越来越受到人们的重视，为油田的稳产增产做出了重要贡献，取得了较大的经济效益^[6-7]。表面活性剂作为三次采油中的重要驱油剂，不仅能显著降低油/水界面张力，改变原油的乳化特性，形成较稳定的油/水乳状液；同时也可改变地层岩石表面的润湿性，减小原油对地层表面的粘附力；从而提高洗油效率，大幅度的提高原油采收率。因此，研究表面活性剂的微观驱油机理，对提高原油采收率具有重要的理论指导意义。

1.2 表面活性剂简介

1.2.1 表面活性剂的结构特性

表面活性剂是一种能够吸附在气/液表面、液/液界面以及固体表面，并在（表）界面处形成定向排列的两亲分子，较少量的表面活性剂就可显著降低溶液界面的界面张力，从而改变界面的物理化学性质^[8]。当溶液中加入的表面活性剂浓度大于其临界胶束浓度时，表面活性剂的吸附形态如图1-1所示，此时它会在溶液中形成胶束、囊泡、液晶等各种有序分子聚集体，这使表面活性剂具有了润湿、反润湿，乳化、破乳，分散、聚集，起泡、消泡、洗涤、增溶、分散抗静电和润滑等一系列特有的表面活性^[9]。

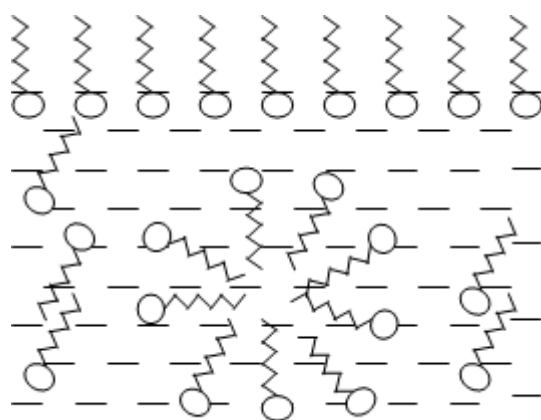


图 1-1 表面活性剂在溶液体相和表面的分布状态示意图

Fig1-1 The sketch image of surfactant distribution in bulk and surface of solution

表面活性剂由两部分组成，一是烷烃链等疏水基团组成的非极性基团，二是具有亲水性的极性基团；因此表面活性剂为两亲分子，其疏水基团具有亲油性，极性基团具有亲水性。表面活性剂在油水界面吸附时具有桥梁连接作用，从而能够降低油相和水相间的排斥作用。从理论上讲，只要具有两亲性质的分子，都能够在油水界面吸附，降低油水之间的界面张力，但实际上只有一定疏水链长度的分子才能够具有较好的降低界面张力，烷烃链太短或太长会使分子的亲油或亲水性太差，在实际应用中，表面活性剂的烷烃链长度一般在8~20碳原子左右^[2]。

1.2.2 表面活性剂在三次采油中的应用

表面活性剂首次在石油开采中使用，始于20世纪20年代末期，De Groot^[10]首次提出的表面活性剂能够提高石油采收率的理论，并被实验所证实：实验研究发现加入浓度

为 25~1000mg/L 的多环磺化物和木质素亚硫酸盐废液能够提高石油的采收率。随后在 20 世纪 40 年代, 相关的实验研究结果表明在油井中注入烷基硫酸盐可以提高石油采收率, 增加年产量。后来 Holbrook^[11]指出脂肪酸皂、聚二醇酯、脂肪酸盐和磺酸盐、聚氧化乙烯类化合物及有机高氟化合物等物质都具有降低界面张力, 提高石油的采收率的性能。但由于当时各大油田都处在开采的初级阶段, 一次采油、二次采油足以满足需求, 生产上无迫切的需求, 另外表面活性剂价格昂贵, 且当时实验条件比较简陋等诸多因素表面活性剂在油田上的应用研究进展非常缓慢。直到 20 世纪 60 年代后表面活性剂驱油技术才开始有了较快速的发展。尤其在 70 年代爆发的石油危机之后, 石油的需求和短缺急剧的加速了表面活性剂驱油技术的相关研究。

在前期研究阶段, 研究和应用最多的表面活性剂是石油磺酸盐, 它的合成原料来源于原油, 生产工艺非常简单, 价格低廉, 并且由于石油磺酸盐来源于原油因此它与原油配伍性非常好, 而且还具有水溶性好, 稳定性强, 降低界面张力能力强等诸多优异的性能^[13]。

20 世纪 80 年代后, 随着开采的加剧, 油藏性质越来越复杂。因此针对高矿化度的油藏, 研究人员设计了两性表面活性剂^[14], 在这类表面活性剂中含有两个极性基团, 如分子结构中同时含乙氧基和丙氧基链接的磺酸盐、硫酸盐等。另外为了解决单独使用表面活性剂驱油存在的问题譬如波及系数低、驱油效率差、吸附损失较严重、用量大和成本高等缺点, Clark S.R. 等人^[15]进行了碱-表面活性剂-聚合物 (ASP) 的共驱研究, 研究发现如果采用碱-表面活性剂-聚合物 (ASP) 共驱方法来进行三次采油, 原油采收率一般会提高 15% 左右, 此研究受到了人们高度的关注^[16]。在 1988 年我国胜利油田也对碱-表面活性剂-聚合物共驱方法进行了研究^[17]。

到 90 年代以后, 在国外驱油用表面活性剂的研究主要集中于重烷基苯磺酸盐。重烷基苯磺酸盐的生产加工原料来源于生产洗涤剂产业所用的十二烷基苯的副产品, 价格低廉, 环保实惠; 并且重烷基苯磺酸盐中包含多种类型的表面活性剂基, 比如直链和支链的烷基苯磺酸盐类表面活性剂; 含有部分二烷基的苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐类表面活性剂。这使得重烷基苯磺酸盐的界面活性要高于单纯的十二烷基苯磺酸盐^[13]。

20 世纪末, 各种新型的表面活性剂相继被研发和应用, 其中新型的 Gemini (孪连) 表面活性剂引起了人们最为广泛关注。1993 年美国的纽约州立大学 Brooklyn 学院的 Rosen^[18]小组首次提出了 Gemini (孪连) 表面活性剂的概念, Gemini (孪连) 表面活性剂在溶液中非常易聚集形成胶束, 并且它的克拉夫特点 (Krafft point) 很低, 具有优异

的钙皂分散性，与非离子表面活性剂复配时协同效应明显，具有相当高降低水溶液表面张力的能力。

进入21世纪以来,随着研究的深入,人们对表面活性剂结构与性能越来越了解,并且随着低界面张力等理论的完善和发展,国内外的研究人员进行了大量的设计合成新型表面活性剂^[19,20] (如支链烷基苯磺酸盐、烷基甲基苯磺酸盐等)的工作,并对各种表面活性剂的性质进行了大量的实验和理论研究。

1.3 驱油用表面活性剂分类

目前驱油用表面活性剂种类很多,具有很多的分类标准如根据表面活性剂的亲水基或亲油基的化学结构与性质以及表面活性剂适用的范围等。其中表面活性剂在水中的行为被广泛用于表面活性剂的分类标准,这是由于表面活性剂最常见的作用体系是水溶液体系。

依据表面活性剂在水中的行为^[21],在水中能够电离的叫做离子型表面活性剂;电离后活性部分是阴离子就叫阴离子表面活性剂;活性部分是阳离子就叫阳离子表面活性剂;如果发生电离后,亲水基不同位置上分别带有正电荷和负电荷,该种表面活性剂叫做两性表面活性剂;在水溶液中不能电离的表面活性剂叫做非离子表面活性剂。根据Gale和Sandvik提出的关于三次采油用表面活性剂需具备的四项基本条件^[22],上述各类表面活性剂中阳离子表面活性剂容易发生沉淀,而且与原油不易形成超低界面张力,因此目前驱油用表面活性剂主要包括阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂以及一些特殊的新型表面活性剂。

1.3.1 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂的界面活性较高,耐温性较好,是三次采油中应用最广泛的一类表面活性剂,主要有羧酸盐类、石油磺酸盐类、烷基磺酸盐类、烷基苯磺酸盐类和木质素磺酸盐等。

羧酸盐类表面活性剂又俗称作皂类,主要可分为石油羧酸盐和合成羧酸盐两类。其中石油羧酸盐的盐度适应范围相对较宽,并且对二价金属阳离子的影响有较好的抵抗作用。目前石油羧酸盐往往被用作辅助表面活性剂,它与烷基苯磺酸盐复配使用时,能够大大增强表面活性剂驱油体系的稳定性、抗稀释性和与碱的配伍性。

磺酸盐类表面活性剂是三次采油中应用较为广泛的一种表面活性剂。主要有石油磺

酸盐、烷基磺酸盐和烷基苯磺酸盐。

石油磺酸盐以富芳烃原油为原料经馏分磺化得到，主要组分有复杂的烷基苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐，另外还包含脂肪烃的磺酸盐及其氧化物，平均分子量一般在400-580之间。由于石油磺酸盐来源于原油价格低廉且容易得到，易达到超低界面张力，并且对微乳液的增容能力强。但其抗盐能力差，易与二价、三价阳离子形成沉淀物，易发生色谱分离效应，吸附损耗量较大，与油水采出液的处理和分离难度较大^[23]。

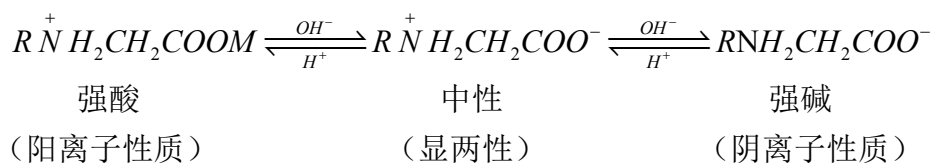
烷基苯磺酸盐是一种非常重要的磺酸盐类表面活性剂，它的结构清楚、性质稳定，并且能够实现大规模工业化生产，是三次采油中应用最广泛的表面活性剂之一。与石油磺酸盐、石油羧酸盐相比，烷基苯磺酸盐原料成分确定，性质稳定，且经调配能够很好的适用于多种不同类型的原油。但是烷基苯磺酸盐的结构比较单一、成本相对较高。

1.3.2 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂在水溶液中不能解离为离子状态，它的亲油基团一般为烃链或者聚氧丙烯链，亲水基团主要有羟基、聚氧乙烯基和醚基、酰胺基等^[24]。非离子表面活性剂在水溶液中是以分子或胶束状态存在这的，与离子型表面活性剂相比它的临界胶束浓度较低，具有较好的乳化作用和增容作用。另外由于非离子表面活性剂中不含羧酸基、磺酸基和硫酸基等酸性基团，其水溶液不会与金属离子形成沉淀，具有很强的耐多价阳离子的性能和抗盐性能；并且其分子整体所带电量为零，对溶液酸碱性的灵敏度较低。但是非离子表面活性剂缺点同样明显，其在高温环境中驱油效果较差，地层稳定性较差，吸附损耗较大。常用非离子表面活性剂主要有脂肪醇系列聚氧乙烯醚、烷基酚系聚氧乙烯醚、烷基酚系聚氧乙烯醚甲醛缩合物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、烷基酰胺型、聚氧乙烯聚氧丙烯醚亚砷、烷基（聚）配糖物、油酸聚氧乙烯醋等。

1.3.3 两性表面活性剂

两性表面活性剂（Amphoteric Surfactants）^[25]是同时带有阴阳两种电荷的表面活性剂，也就是说它的亲水基即包括阳离子部分又具有阴离子部分。在水溶液中两性表面活性剂会电离出即带阳离子又带阴离子的两性离子，它会随着溶液pH值的变化而变化。例如氨基酸类表面活性剂：



根据两性表面活性剂阴离子部分的差异，主要有以下几种：

(1) 咪唑啉型表面活性剂^[26]是20世纪50年代开发的一类表面活性剂，一直被使用到今天，受到人们广泛的关注。它的优点在于具有良好的耐盐性能、润湿性、乳化性能，并且容易乳化降解。

(2) 甜菜碱型两性表面活性剂^[27]是三次采油中常用的两性表面活性剂。它与阴离子表面活性剂具有一定的兼容性，并且抗盐能力较好，有较强的耐多价阳离子的能力，对于非离子型表面活性剂与阴离子型活性剂复配产生的色谱分离效应具有一定的削弱作用。另外它的刺激性较低、生物降解性较好，且与金属离子存在螯合作用。因而甜菜碱型两性表面活性剂适用于高矿化度和高温度的油藏。但是它在地层中的稳定性比较差，而且吸附量也要远比阴离子表面活性剂大得多。

1.3.4 新型表面活性剂

20世纪90年代以来，人们开发了许多具有特殊结构的新型表面活性剂^[28, 29]。它们获取的途径主要有结构修饰、从天然产物中提取，或者人工合成全新的结构。它具有独特的功能，其中比较重要的有生物表面活性剂和孪连表面活性剂两种。

(1) 生物表面活性剂源于生物细胞内以及代谢出的两性物质，与人工合成的表面活性剂相比有着特殊的结构和性能。生物表面活性剂由发酵得到，成本很低，并且容易降解对环境危害较小，是一种非常有潜力的驱油用表面活性剂。按亲水基生物表面活性剂主要有以下5类：糖脂系生物表面活性剂；酰基缩氨酸系生物表面活性剂；磷脂系生物表面活性剂；脂肪酸系生物表面活性剂；结合多糖、蛋白质及脂的高分子生物表面活性剂。

(2) 孪连表面活性剂 (Gemini Surfactant)

孪连表面活性剂的结构主要包括有两个疏水链、两个离子基团和一个桥联基团组成。由于其独特的结构和性能，近年来受到了国内外研究人员的广泛关注。它吸附于界面具有较高的表面活性、较低的 Krafft 特点和较好的水溶性，这些性能是普通表面活性剂不能够同时兼得的。另外它还具有较高的驱油效率和较低的临界胶束浓度。

1.4 表面活性剂驱油机理的研究进展

近年来随着各大油田逐步进入三次采油阶段，表面活性剂由于其优异的驱油有效率，在化学中得到了广泛的应用。目前，人们对表面活性剂的驱油机理进行了广泛的研究，发展了许多驱油机理理论^[3, 8]。

1.4.1 描述表面活性剂驱油的几种理论

经过几十年的发展人们对表面活性剂驱油机理的认知不断加深。从表面活性剂分子在油水界面的行为以及表面活性剂对残余油受力情况的影响等角度入手，人们普遍认为表面活性剂提高原油采收率的机理有如下几方面^[8]：

(1) 低界面张力驱油机理

石油作为自然界中存在的一种复杂混合物，主要组成成分是有有机碳氢化合物，且包含着一定量的氮、硫和氧和少量的金属微量元素。石油是一非极性的且化学性质比较稳定的物质，在油藏中的流动受多方面的影响。

在原油开采过程中，影响原油采收率的因素主要有两个：一是驱替液的洗油效率；二是驱替液的波及系数，原油采收率计算公式如 1-1 所示：

$$E = E_s \times E_d \quad (1-1)$$

E -原油采收率； E_s -洗油效率； E_d -波及系数。

油藏地层中残余油主要受到毛细管力、粘附力和内聚力的作用。因此影响三次采油洗油效率以及波及系数的主要因素是原油在通过细孔道时需要克服的毛细管阻力，其次原油从岩石表面剥落所需要克服粘附力做功，最后大油滴分散成为小油滴需要克服内聚力所做功。相关参数的公式如下所示：

粘附功：

$$W = \sigma(1 + \cos \theta) \quad (1-2)$$

W —粘附功； σ —界面张力； θ —接触角。

毛细管阻力：

$$P_c = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1-3)$$

P_c —毛细管力； σ —界面张力； θ -润湿接触角； r —毛细管半径。

毛细管数：

$$N_c = \mu v / \sigma \quad (1-4)$$

N_c —毛细管数； μ —驱油剂粘度；

v —驱油剂推进速度； σ —界面张力。

分散功：

$$A = 4\pi n r_2^2 \sigma \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right) \quad (1-5)$$

n —油滴数； r_1 —分散前的油滴半径；

r_2 —分散后的油滴半径； σ —界面张力。

当加入表面活性剂浓度较低时，由于表面活性剂分子具有两亲性，分子一部分溶于水，一部分溶于油，在油水界面形成定向排列的单分子层。这使油水界面的界面张力大大的降低。由上述公式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)可以看出当界面张力降低时粘附功、毛细管阻力、分散功都减小，从而大大降低和消除地层的毛细管作用，减少剥离原油所需要的粘附功，提高了洗油效率和波及系数，从而实现了原油采收率的提高。

(2) 改变岩石润表面的润湿性（润湿反转机理）

在裂隙油藏的三次采油过程中，原油的采收率与油藏毛管数密切相关。毛管数的定义式为：

$$N_c = \frac{\mu_w v_w}{\sigma_{ow} \cos \theta} \quad (1-6)$$

N_c —为毛管数； μ_w —为驱替液的粘度； v_w —为驱替液驱替速度；

σ_{ow} —油水界面张力； θ —为水在岩石表面的接触角。

在油气田开采过程中，油藏的润湿性对油水在孔隙介质中的分布、流动状态以及驱油效率存在着重要的影响。在孔隙介质当中，平衡状态时润湿相会与孔壁相接触，而非润湿相则占据孔隙的中央位置。当介质中存在两相或多相的流动时，润湿相流动的方向与毛管力的方向是一致的，然而对于非润湿相毛管力则成为其自发进入基质岩层对润湿相进行驱替的阻力。例如对于油湿性的岩心当油达到饱和时，很难再发生水的自发渗析驱油过程，这也是在油湿性的油藏中传统的水驱采收率较低的主要原因。另外对于不同的采油过程对润湿性的敏感程度及最有利的润湿性类型也是不同的。

在亲水性油藏中，表面活性剂能够使油水界面张力达到超低界面张力，并且增加毛管数，从而能够启动残余油藏，提高原油采收率。但是在亲油性油藏中，单纯降低界面

张力并不能提高原油采收率。大部分地层特别是碳酸盐岩地层与原油接触时间较长后都会逐渐变为亲油性地层。因此，润湿反转作用（如图1-2所示）是表面活性剂提高亲油的油藏地层采收率的主要机理。众多的实验和矿场实验研究发现一定程度的水湿性或中性表面的驱油效果较好。适当的表面活性剂，可以改变油、水以及岩石三相的接触角，从而改变岩石表面的润湿性，使岩石表面向水湿性或中性表面转变，从而降低油滴在岩石表面的粘附功。

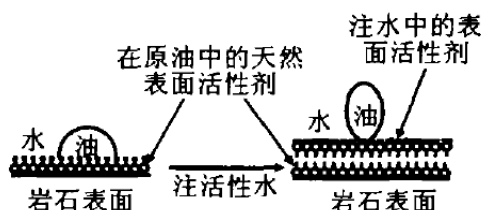


图 1-2 表面活性剂分子相互作用的微观示意图

Fig1-2 The sketch image of microcosmic interaction of surfactant

(3) 胶束及微乳液驱油机理

胶束溶液驱是以胶束溶液作为驱油剂的一种驱油方法，它是一种介于活性水驱和微乳液驱之间的一种驱油方法。胶束溶液还隶属于稀表面活性剂体系，胶束溶液中表面活性剂浓度首先要大于临界胶束浓度，但表面活性剂的质量分数往往小于2%。

溶液中表面活性剂浓度高于其临界胶束浓度，会在溶液中形成胶束。超过临界胶束浓度不多的情况下，胶束一般成球形，当浓度达到10倍的临界胶束浓度时，胶束多呈现非球形的，如棒状、六角状、层状胶束等。

胶束溶液驱的驱油机理除了上述机理，主要作用在于表面活性剂形成的胶束对原油有增溶作用，并且胶束溶液驱使用时添加的醇和盐等助剂能够调整油相和水相的极性，充分平衡表面活性剂的亲油和亲水性（HLB值），从而使表面活性剂在油水界面最大限度地吸附从而产生超低界面张力。

微乳液驱则隶属于高浓度的表面活性剂体系，它包括水、油、表面活性剂、助表面活性剂（如醇）和盐五种组分。它包括两种基本类型和一种过渡类型。两种基本类型是水外相微乳液和油外相微乳液，过渡类型是中项微乳液，它是在外界条件变化时，体系由水外相微乳液转变为油外相微乳液，或相反油外相微乳液转变为水外相微乳液时，历经的过渡阶段。微乳液驱具备胶束溶液驱的所有驱油的机理，此外由于微乳液驱具有更高的表面活性剂浓度所以其增溶原油的机理和提高表面电荷密度机理上要比胶束溶液

驱更加显著。

(4) 改变原油流变机理

有些油田原油中往往含有大量的胶质、沥青质、石蜡类高分子化合物，这些物质具有非牛顿流体的性质，易形成空间网状结构。因此原油流动时除了克服摩擦阻力还需要破坏这种网状结构，而且当原油静止或流速很慢时网状结构会得到恢复，这就增强原油驱替的难度，直接影响到驱油效率和波及系数，使原油的采收率很低。在表面活性剂驱油过程中，部分表面活性剂能够吸附在沥青质分子上，削弱原油中大分子物质形成的网状结构，降低原油极限剪切应力，提高采收率。

(5) 提高表面电荷密度机理

在驱油过程中，阴离子表面活性剂能够在地层或油滴表面吸附，提高表面活性的电荷密度，增加油滴与地层间的库伦排斥作用，使残余油藏易于启动，从而提高洗油效率^[30]。

1.4.2 表面活性剂分子模拟研究进展

随着科学研究的发展，计算机模拟技术越来越受到人们的重视，各种相关理论在不断完善。模拟体系从最初的几个原子逐渐扩展到几千甚至几万个原子，量子力学方法已不能适应当代分子模拟的要求，人们关注的焦点不再仅仅局限于静态的理论模拟。20世纪90年代以来，分子力学与统计力学相结合的分子模拟技术得到国际理论界的青睐，获得快速发展。分子模拟主要包括^[31]Monte Carlo 模拟（MC）和分子动力学（Molecular Dynamics simulation，简称 MD）模拟两类。

Monte Carlo 模拟^[32]与 MD 不同，它以概率论为基础，采用简单取样或权重取样的方法构造一个 Markov 链。经过长期演算，粒子状态逼近 Boltzmann 分布，然后统计平均，获取体系各种平均值，属于不确定性方法。和 MD 相比，MC 方法有两点不足：一是 MC 方法不能进行并行运算，二是 MC 方法不能计算体系的输运性质，对状态演化反应不完整。分子动力学方法^[33]首先是由 Alder 和 Wainwright 提出的，其基本思想是把物质看成由原子和分子组成的粒子系统，并假定粒子的运动遵循经典力学或量子力学描述的规律，若已知粒子的受力，则可求解运动方程而得到系统中全体粒子在相空间中的轨道，从而讨论该体系的微观结构和热力学性质，以及与时间相关的行为，属于确定性方法，对于大体系和动态过程研究具有很大的优势。现已广泛用于固体结构与特性、复杂流体、聚合物和生物分子等研究领域。

一直以来，表面活性剂分子在气/液，液/液，固/液界面所展现出来的结构、性质等一直是科学家研究的重点。因为这对于理解囊泡的形成、表面活性剂的去污性、润湿性、泡沫的稳定性以及分子的自组装都有重要意义。人们发展了很多实验手段^[34-40]，如荧光、共振拉曼散射、中子反射、激光器等。随着计算机硬件水平和相关理论的完善，人们开始利用计算机模拟的方法从分子水平来研究表面活性剂在界面的结构、性质等，取得了一定的研究成果^[41]。

1988年，Meyer M.^[42]等人在研究液/液界面性质时，提出对称性的计算模型，这对计算液/液界面的性质具有重要意义，避免了因周期性边界条件需要对不同相进行“硬墙”隔断的困难，在计算体系中只存在一种界面，方便利用Kirkwood-Buff理论^[43]计算体系的界面张力。1995年，Scott E. Feller^[44, 45]等人根据统计系综理论，在前人绝热系综的研究基础上，通过研究不同系综下辛烷/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。

Schweighofer^[46]等人模拟了十二烷基硫酸钠（SDS）分子在气/液和液/液界面的吸附构型和动力学性质的变化规律，研究发现，SDS分子在两种界面的吸附构型具有较大差异：SDS分子倾向于平行于水气界面吸附，分子构型呈弯曲状排列；而在水/四氯化碳界面，表面活性剂形成整齐有序的单层膜结构，与界面大约呈40°的夹角。这主要是由于分子之间的范德瓦尔斯相互作用引起表面活性剂分子吸附构型的变化决定的。通过计算溶剂在相界面的密度分布，发现计算结果与实验基本一致，分析表面活性剂极性基和疏水链的密度分布发现，在水气界面有部分烷烃链在水界面处发生了溶解现象，而在水/四氯化碳界面则没有类似的现象。

Dominguez^[47-49]等人研究了一系列SDS和非离子型的SDS（只改变极性基的电荷分布，使之保持电中性）的混合物在水/四氯化碳界面上的吸附行为。研究发现，两种类型的SDS单层膜在界面的吸附构型具有较大的差异，非离子型SDS的疏水链的在界面的排列更加整齐有序；若增加单层膜中非离子型SDS的分子数目，则两种分子在界面的吸附构型会发生变化，此时SDS分子的排列更加整齐有序，而非离子型SDS的排列较为混乱无序；同时研究发现，随着非离子型SDS极性头上电荷的分布发生变化，其在界面的吸附位置会有较大的改变，这是因为表面活性剂的吸附位置主要是由分子间的相互作用和电荷分布共同决定的。

Jang S. S.^[50]等人通过计算不同结构的十六烷基苯磺酸钠在癸烷/水界面的吸附特

征，揭示了苯环在碳链不同位置取代时界面性质的变化规律：在特定的油相中，苯环在碳链不同的取代位置时，界面张力会在特定取代位达到最低值；这与Peter H. Doe^[51]等人的实验规律正好相符，从而证明了烷烃碳数理论的可靠性，为表面活性剂的设计提供了理论基础。在同时，通过研究界面形成能、界面层厚度、数密度分布及压力分布等参数，从理论上揭示了十六烷基苯磺酸钠分子降低癸烷/水界面张力的机理；为研究十六烷基苯磺酸钠分子在油水界面性质做出了重要贡献。

Wu R. L.^[52]等人研究了一系列季铵盐季连表面活性剂在庚烷/水界面的吸附特征，重点考察了“桥连”部分对界面吸附性质的影响。通过结算单层膜在油水界面的吸附构型以及界面张力，季连表面活性剂在油水界面吸附时界面层的厚度要大于在水汽界面吸附时的厚度；同时发现随着“桥连”部分碳氢链的增长，界面活性增强，油水界面的界面张力更低；当“桥连”部分碳氢链的长度达到12个碳原子时，碳氢链的柔性增加，向油相弯曲，对表面活性剂在油水界面的吸附构型及性质有较大的影响。本文通过对季连表面活性剂“桥连”部分的研究，揭示了季连表面活性剂与传统表面活性剂在界面吸附构型及吸附性质的区别，为研究季连表面活性剂的吸附机理具有重要意义。

此外，Chanda J.^[53,54]等人研究了烷基聚氧乙烯在水汽界面和油水界面的吸附性质，通过计算表面活性剂及水分子的动力学信息，详细描述了表面活性剂在水界面的吸附构型及吸附特征；Aldert R. van Buuren^[55]等人研究了烷基糖类表面活性剂在油水界面的界面张力变化规律，并从理论上解释了油水表面界面张力降低的原因；Baaden M.^[56]等人研究TBP分子在油水界面的吸附规律，考察不同浓度下TBP分子在界面的吸附构型，同时考察了酸度对表面活性剂吸附构型的影响。总之，国外对表面活性剂在水汽界面和油水界面的吸附性质和规律进行了广泛的研究，取得了许多很有价值的成果。国内对于表面活性剂的吸附性质大多局限于实验研究，理论研究还不是很多。目前，山东大学的苑世领课题组研究了表面活性剂在水汽和油水界面的研究，并取得了一定的成果^[57-61]。

在研究油水界面单分子层吸附的基础上，科研人员研究了表面活性剂在溶液中的聚集行为，并取得了一定成果。

1993年，Karaborni S.^[62]等人通过分子动力学模拟证明了表面活性剂能够在油水混合溶液中形成胶团；并且通过胶束结构研究了表面活性剂的增溶原理，油分子被表面活性剂活性剂包覆起来，而表面活性剂尾链与油分子相互作用，亲水链向外伸展，与水分子相互作用。在模拟过程中发现，表面活性剂分子并未形成氢键，而是自组装形成胶团，而油分子从富油相与表面活性剂相发生移动，与表面活性剂相互作用，共同作用形成胶

束。这表明，表面活性剂的自组装并不需要氢键，而疏水链的相互作用才是关键因素。本文从微观上第一次阐述了表面活性剂在油水溶液中的增溶作用，对研究表面活性剂的去污、提高采收率等具有重要意义。

Bruce C. D.^[63, 64]等人模拟了SDS分子在溶液中的胶束形成过程，通过研究其转动惯量和计算其偏心率证实胶束的结构并非球形，而是具有一定偏心率的椭圆结构；表面活性剂单体并非整齐的排列在胶团中心周围，而是尾链通过一定的扭转运动等使不同方向表面活性剂单体指向胶团中心；测定胶团的半径只有2.2 nm，但其可利用表面积却比光滑的椭球体大的多，这说明胶团的表面很粗糙，尾链与水的接触可以通过可利用表面积的计算来估计；同时发现Na⁺在溶液中并未完全电离，而是与表面活性剂头基形成离子对，与周围的水分子形成一定的水化层包围在胶团的周围，并且通过测定Na⁺的扩散系数，详细研究了水化层的性质。本文从原子水平详细描述了表面活性剂自组装时的胶团的结构，为人们从微观认识胶团结构提供了重要依据。

Fader J.^[65]等研究了2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠（AOT）胶束结构的结构性质，从分子水平考察了AOT极性头在水溶液中的作用规律；计算结果显示，靠近胶束外壳接近AOT极性基处得水分子的基本固定不动，这是因为反离子对水分子有较强的束缚作用，通过密度分布曲线可知，水分子主要分布在反胶束内部的三个区域，越靠近胶束内核，水分子的数目越少。同时，Fader^[66]等考察了溶液中补偿离子的类型对AOT反胶束内部结构和动力学性质的影响，在较高的浓度条件下，补偿离子K⁺处在四个AOT极性头中间，而Na⁺处在三个AOT极性头中间，因此可以推断，K⁺和极性头之间的作用力较强，这是影响反胶束内核水分子结构和动力学性质的重要因素。

Linse^[67]等还模拟了SDS在有盐和无盐存在下，反离子分别为一价、二价和三价时胶束的聚集行为，结果表明，在单价态反离子的溶液中，胶束和胶束之间是排斥的；在二价态反离子的溶液中，其中一些胶束会配对，对于具有三价态的反离子溶液，胶束之间的相互吸引作用会导致相分离，一个相中富含胶束而另一相中没有胶束。

除了研究表面活性剂在油水界面和溶液中的性质外，人们对表面活性剂在固体界面的吸附也很感兴趣。

Zhang X. F.^[68]等人利用计算了油水混合体系以及表面活性剂油水混合体系在岩石界面的竞争吸附，模拟结果显示，在油水混合体系中油分子会优先吸附在岩石表面，形成“油膜”；而在油水表面活性剂分子体系中，表面活性剂会优先吸附在岩石界面，减小油与岩石之间的结合能，从而证实表面活性剂可以改变岩石的润湿性。同时，通过对比

不同种类的表面活性剂分子对油分子岩石之间结合能大小的影响，证实鼠李糖脂的界面活性最高。此文献为传统的润湿性变化研究提供了新的思路，避免了润湿角等传统参数的测量，为研究表面活性剂的驱油机理提供了新思路。但本文研究模型及方法还比较粗糙，有待于进一步完善。

王萍^[69]等人利用Monte Carlo方法模拟了非离子孪连表面活性剂在固液界面的吸附，通过计算吸附层厚度、吸附量和链节密度分布，并与传统表面活性剂在界面的竞争吸附紧系对比，结果表明，随着温度的升高，单一非离子孪连表面活性剂在疏水界面的吸附层厚度减小，吸附量降低，在相同能量参数下，孪连表面活性剂在界面吸附的能力远比传统表面活性剂在界面吸附的能力强，它可将表面上已吸附的传统表面活性剂解吸下来，从而影响界面性质。

宋其圣^[70]等人利用分子动力学研究了十二烷基苯磺酸钠在无定形SiO₂固体表面的吸附。通过模拟发现表面活性剂分子能够在短时间内吸附到SiO₂表面，受碳链和固体表面之间的相互作用影响形成表面活性分子层，并依据吸附量的大小形成不同的聚集结构；在水层足够厚的情况下，会形成带有疏水核心的半胶束结构，计算得到的成对势表明极性头基与钠离子或水分子之间的结合或解离与二者之间的能垒有关，接力能垒远大于结合能垒，引起风大的钠离子在极性头基周围，而只有少数的钠离子存在于溶液中。

Goundia Srinivas^[71]等人利用粗晶粒分子动力学研究了系列烷基聚氧乙烯（C_mE_n）分子在石墨表面的聚集过程和聚集形态，表面活性剂分子从初始的无序状态逐优先向石墨界面吸附，同时部分表面活性剂分子在溶液中形成胶团，然后胶团整体向界面处移动，与优先吸附在界面处的表面活性剂分子相互作用，最后在界面形成半胶束结构；使其疏水尾链向内聚集，亲水链向外伸展，稳定的吸附在石墨界面。

近年来，随着计算机硬件的发展和计算机模拟技术的不断完善，表面活性剂的计算机分子模拟研究取得了丰富的研究成果。但是目前借助计算机分子模拟技术从分子水平揭示表面活性剂的微观驱油机理的相关研究还处于探索阶段，国外的相关文献报道还比较少，国内在这方面的研究基本是空白，因此有必要开展进一步的研究工作。本研究采用实验和计算机模拟相结合的方法系统研究表面活性剂在有水界面的吸附行为和微观机理，丰富和完善表面活性剂的微观驱油机理，对设计研发环保且具有广泛适用性的新型表面活性剂具有重要的理论指导意义。

1.5 研究思路

本论文选择油田常用的表面活性剂（十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠）为研究对象，研究四种表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力变化规律，分析表面活性剂在不同油相烷烃/水界面的吸附规律，探讨温度和无机盐对表面活性剂降低界面张力的影响规律，确定表面活性剂的耐盐耐温性能，从分子水平揭示表面活性剂的微观驱油机理。本研究对完善表面活性剂驱油机理，丰富表面活性剂分子工程学具有重要意义，同时可以为设计新型高效的表面活性剂提供理论指导。根据本论文的研究思路，主要从以下两个方面开展研究：

（1）实验研究

利用旋转滴方法测定不同类型的表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力，确定表面活性剂极性基对其界面活性的影响；以正辛烷、正癸烷、正十二烷以及正十六烷作为油相，研究表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力变化规律，确定表面活性剂与油相的最佳配伍性；考察不同温度条件下，表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力变化规律；揭示不同极性官能团的表面活性剂的耐高温性能；探索表面活性剂在不同矿化度条件下界面张力的变化，确定表面活性剂活性剂的耐盐性能。

（2）计算机分子模拟

利用计算机分子模拟的方法，研究极性基不同的表面活性剂十二烷/水界面的吸附构型和动力学性质，确定表面活性剂极性基对表面活性剂单层膜吸附构型的影响，从分子水平阐述表面活性剂降低油水界面张力的微观机理；分析不同长度的油相烷烃与表面活性剂疏水链的作用机制，揭示表面活性剂与油相最佳配伍性的微观机理；考察温度对表面活性剂界面活性的影响，从表面活性剂单层膜的结构和动力学性质等方面确定温度对表面活性剂作用机理的影响。

本研究通过实验和计算机分子模拟相结合的方法研究阴离子在油水界面作用的微观机理，考察极性官能团和油相性质对表面活性剂界面活性的影响规律；探索在不同温度和矿化度条件下，表面活性剂的耐温和耐盐性能；从分子水平揭示表面活性剂的微观驱油机理，该研究对丰富表面活性剂驱油机理的研究手段具有重要意义。

第二章 实验与理论方法

2.1 前言

表面活性剂作为化学驱中重要的驱油剂,其性能对驱油效率具有重要的影响;因此,评价表面活性剂的性能具有重要意义。经过几十年的发展,表面活性剂性能评价方法和技术有了巨大的进步^[72]。表面活性剂的性能指标有界面张力、黏度、临界胶束浓度、油滴平均直径,乳状液稳定性、阻力因子和采收率等。在驱油过程中,表面活性剂主要是通过降低油水界面张力来提高洗油效率,从而提高采收率;因此,界面张力成为表面活性剂性能指标中最重要的参数。如何准确的测量油水之间的界面张力,关系到表面活性剂性能评价的准确性。目前,人们根据油田开发过程中需要的超低界面张力(10^{-3} mN/N),发展了许多测量方法,形成了成熟的测量标准。

表面活性剂性能的实验方法成熟,测量结果准确;但由于实验方法本身的限制,还不能揭示表面活性剂在油水界面的吸附过程和吸附构型,不能从微观水平对表面活性剂的性能进行评价。

随着计算机技术和相关软硬件的发展,计算机分子模拟技术已经成为研究微观体系的有效方法,它能够揭示复杂体系的微观演化过程,对复杂体系的微观作用机理进行详细的阐述。计算机分子模拟主要包括量子化学层次、统计力学层次以及介观层次的模拟。统计力学层次主要包括分子动力学(MD)和蒙特卡洛(MC)两种方法^[32]。MD方法由于其能够模拟真实的物理过程,因此在应用中最为广泛。本研究用MD方法来评价表面活性剂的界面性能,以期在分子水平对表面活性剂在油水界面的吸附构型和动力学性质进行详细的描述,从微观上揭示表面活性剂的驱油机理。

2.2 实验研究方法

评价表面活性剂降低界面张力能力的方法主要有两种^[3]:一是表面活性剂降低油/水界面张力能够达到的最低值,二是表面活性剂使油水界面张力降低到一定值所需的表面活性剂浓度。不管用哪种方法,如果想得到表面活性剂的降低油水界面张力的效果,都需要准确可靠的测量油水之间的界面张力。中华人民共和国石油天然气行业标准-表面及界面张力测定方法(SY/T 5370-1999),对表(界)面张力的测定及标准做了具体的说明。目前,根据界面张力值可能达到的数量级,需要选择合适的测量方法,测量结果才能够准确可靠;界面张力测定方法主要有三种:旋转滴法,悬滴法以及挂片法^[73]。

2.2.1 旋转滴法

根据SY/T 5370-1999标准规定^[73]，旋转滴法适用于高密度相为透明的液/液之间低界面张力测定，旋转滴法有效测量范围为 $10^1 \sim 10^5$ mN/m。

旋转滴法基本原理是将油珠悬浮在水（或水溶液）中，在高速绕水平轴旋转下将油珠拉成柱形。柱体的直径与界面张力相关。在相同条件（转速、油水相密度差）下，油柱直径越小，界面张力越低。

旋转滴法测量精度高，自动化程度高，测量方便。因此，在本研究中，主要利用旋转滴法测定油水之间的界面张力。界面张力的具体计算方法和计算修正方法将在实验中详细介绍。

2.2.2 挂片法

根据SY/T 5370-1999标准规定^[73]，挂片法适用于测量液体的表面张力或者两相液体密度差不大于 0.4 g/cm^3 的液/液之间的界面张力，挂片法的有效测量范围为 $5 \sim 100 \text{ mN/m}^3$ 。

挂片法测定液体的表面张力比较方便准确，可直接得到测量结果。在测量液体之间的界面张力时操作复杂费时费力，精度不高。挂片法的最终计算结果需要修正，修正公式如下：

表面张力修正公式：

$$\sigma_a = \sigma'_a \times \rho_b \quad (2-1)$$

界面张力修正公式：

$$\sigma_g = \sigma'_g \times \Delta\rho_g \quad (2-2)$$

式中：

σ_a — 表面张力，mN/m；

σ_g — 界面张力，mN/m；

σ'_a — 表面张力测试值，mN/m；

σ'_g — 界面张力测试值，mN/m；

ρ_b — 密度系数修正值（可通过查表得到）；

$\Delta\rho_g$ — 两相液体密度差的补正系数（可通过查表得到）。

2.2.3 悬滴法

根据SY/T 5370-1999标准规定^[73]，悬滴法适用于不互溶的气/液两相间的表面张力或不互溶的液/液两相之间的界面张力测定，悬滴法的有效测量范围为 $10^{-1} \sim 10^2$ mN/m。

悬滴法的基本测量原理是：

如果两相界面是曲面，则界面两边压力不等，曲面压差可由下式求出：

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1(x, y, z)} + \frac{1}{R_2(x, y, z)} \right) \quad (2-3)$$

γ 为界面张力； R_1 、 R_2 为曲率半径。如果曲面是轴对称的，根据解析几何可得：

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d^2 z / dx^2}{[1 + (dz / dx)^2]^{3/2}} \quad \frac{1}{R_2} = \frac{dz / dx}{x[1 + (dz / dx)^2]^{1/2}}$$

2.3 理论研究方法

2.3.1 分子动力学模拟基本原理

分子动力学模拟的基本思想是将物质看成是原子和分子组成的粒子系统 (many-body systems)，设置初始位能模型，通过分析粒子的受力状况，计算粒子的牛顿运动方程，得到粒子的空间运动轨迹，可以求得复杂体系的热力学参数以及结构和动力学性质。分子动力学模拟的理论^[75]是统计力学中的各态历经假说(Ergodic Hypothesis)，即保守力学系统从任意初态开始运动，只要时间足够长，它将经过相空间能量曲面上的一切微观运动状态，系统力学量的系综平均等效力学量的时间平均，因此可以通过计算系综的经典运动方程来得到力学量的性质。比如，由 N 个粒子组成的系综的势能计算函数为：

$$U = U_{VDW} + U_{int} \quad (2-4)$$

U_{VDW} 表示粒子内和粒子之间的Van der Waals相互作用； U_{int} 表示粒子的内部势能(键角弯曲能，键伸缩能、键扭转能等)；根据经典力学方程，系统中第 i 个粒子的受力大小为：

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y_i} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z_i} \vec{k} \right) U \quad (2-5)$$

那么第 i 个粒子的加速度可以通过牛顿第二定律得到：

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (2-6)$$

由于体系有初始位能，每个粒子有初始位置和速度，那么加速度对时间进行积分，速度对时间积分就可以获得各个任意时刻粒子的速度和位置：

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{r}_i = \frac{d}{dt} \bar{v}_i = \bar{a}_i \quad (2-7)$$

$$\bar{v}_i = \bar{v}_i^0 + \bar{a}_i t \quad (2-8)$$

$$\bar{r}_i = \bar{r}_i^0 + \bar{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \bar{a}_i t^2 \quad (2-9)$$

\bar{r}_i 和 \bar{v}_i 分别是系统中粒子 t 时刻的位置和速度， \bar{r}_i^0 和 \bar{v}_i^0 分别是系统中粒子初始时刻的位置和速度。依据各态历经假说，可获得任意物理量 Q 的系综平均，因此得到体系的相关性质：

$$\langle Q \rangle = \bar{Q}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t Q[r(t)] dt \quad (2-10)$$

分子动力学模拟能够计算体系的能量，粒子间的相互作用，角动量，角度以及二面角分布，剪切粘度，结构参数，压力参数，热力学参数，弹性性质，动力学性质等。

2.3.2 Materials Studio 简介

Materials Studio 软件包是美国 Accelrys 公司设计研发的，是一款可以在普通个人电脑上运行的模拟软件^[75]；目前已广泛应用于石油化工、新能源研发、食品、制药等领域。Materials Studio 拥有可视化的用户界面，参数设置简单易学，使科研人员从算法设计和编程等繁重的任务中解脱出来，从而将更多的精力投入到计算结果的分析中；同时，它能够与 windows 系统兼容，具有可移植性和通用性。Materials Studio 采用了模块化的设计方法，各个模块既相互独立又可以相互通用，它总体上包含以下几个功能模块：

Visualizer 模块是软件可视化的核心模块，它本身不能进行模拟计算，但能够提供可视化建模所需要的一切工具，提供软件运行的基本环境和分析工具，让建模和分析等操作简洁方便。

Amorphous Cell 模块能够构建复杂的无定型系统模型，并借助分子动力学中的算法进行模型的计算和性质预测；除此之外，它还提供几种针对复杂模型的处理方法，比如对模型进行模拟退火以及极化等。

除上述两个建模和模型处理功能模块外，模拟计算模块是 Materials Studio 的核心模块，主要包含三类模块：

量子化学计算模块：主要包括 DMol³ 和 CASTEP 两个模块，它们都是基于密度泛函理论（DFT）发展起来的量子化学计算程序，可以计算微小体系的静态性质。DMol³ 通过计算电子轨道分布，态密度分布，能带结构以及过渡态搜索等，模拟分子自身的结构性质、气相化学反应以及表面吸附化学反应等性质。CASTEP 模块通过计算金属、半

导体以及陶瓷等材料的电子结构、能带分布、缺陷等，模拟晶体材料表面及表面重构，光学性质等。

分子动力学模块主要是 Discover 模块，它基于经典的牛顿力学方程来求解复杂体系的动态演化过程，其计算核心是力场的建立和选择，然后通过构建模型系统，来研究复杂体系的结构和动力学性质，它可以解决物质表面吸附、体相聚集以及热力学性质等问题，并且可以直接计算物质的宏观性质。

介观模拟模块：主要包括 DPD 和 Mesocite 模块。DPD 模块通过原子粗粒化，把若干原子简化成小球，通过弹簧链接，小球之间仅考虑保守力、随机力以及耗散力三种相互作用，它可以在更大尺度范围内模拟复杂体系的动力学及流体力学等性质。Mesocite 是一种区别于传统介观模拟技术 (DPD) 的粗晶粒模拟方法，它突出特点是采用了力场的方法来描述珠子之间的相互作用。因为它采用粗粒化的方法，模拟时间和尺度相对于全原子模拟要大得多，所以它可以用来解决胶束、囊泡、大分子扩散等时间和空间尺度比较大的体系。

此外，Materials Studio 软件还包括分子设计 (QSAR)，晶体衍射 (Reflex)、吸附 (Sorption) 等模块。

2.3.3 PCFF 力场简介

力场是分子动力学模拟的基础，主要用来准确计算粒子之间的相互作用。这些相互作用包括分子内的化学键作用和分子间的非键相互作用等。键相互作用主要包括键伸缩能、键角弯曲能、二面角扭曲能以及交叉能量项；非键相互作用主要包括范德瓦尔斯相互作用、静电相互作用等与能量有关的非键相互作用。力场是对分子结构的一种简化模型，它并不计算电子之间的相互作用，一个普通力场通常包括原子类型、势函数以及力场参数三部分。人们根据分子之间的作用和性质，开发了许多力场，每个力场都有特定的适用领域。比如生物模拟常用的 AMBER, CHARMM, OPLS, GROMOS，材料领域常用的 CFF, MMFF, COMPASS 等。不同的力场，其关键差别在于分子力学模型，这会导致力场的函数形式和力场参数有较大的差别。

PCFF^[77]力场是基于第二代半经验力场算法CFF91^[78, 79]构建的，远比经典力场复杂的多，包含更多的力场参数。相对CFF91它对有机聚合物、无机金属和沸石体系具有更广的适用性。主要应用于聚碳酸酯类、三聚氰氨树脂、多糖类、碳水化合物、脂肪类、核酸、有机物，以及大约20种无机物。它能够计算分子间的结合能、力学特性、比热以及

弹性常数等。PCFF力场函数形式如下：

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_b \left[K_2 (b - b_0)^2 + K_3 (b - b_0)^3 + K_4 (b - b_0)^4 \right] \\
 & + \sum_\theta \left[H_2 (\theta - \theta_0)^2 + H_3 (\theta - \theta_0)^3 + H_4 (\theta - \theta_0)^4 \right] \\
 & + \sum_\phi \left[V_1 (1 - \cos(\phi - \phi_1^0)) + V_2 (1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)) + V_3 (1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)) \right] \\
 & + \sum_\pi K_x x^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta_0) \\
 & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_b \sum_\phi (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{b'} \sum_\phi (b' - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]
 \end{aligned}$$

第三章 表面活性剂在油水界面吸附行为的实验研究

3.1 引言

目前我国大部分油田已进入高含水开发阶段，油区地下油/水关系、剩余油分布越来越复杂，非均质性更加严重，目前面临着“三高二低”的开发矛盾，即综合含水率高、采出程度高、采油速度快、储采比低、采收率低，给油田稳产和调整挖潜带来的难度越来越大。对于常规的注水方式开发，平均采收率只有33%左右，大约有2/3的储量仍留在地下，并且对那些低渗透油田、断块油田、稠油油田等来说采收率还要更低些。因此，开发和应用经济有效，可持续发展的提高采收率技术，稳定已开发油田的产量，成为目前我国油田亟待解决的关键问题。

水驱后残余油可分为两大部分：一部分是常规注水波及不到的地方，可以通过注聚合物溶液增加驱替液粘度的方法扩大驱替液的波及体积；另一部分是微观孔隙内以不连续油膜或油滴状态残留在油藏中的原油，可以通过降低油/水界面张力和改变毛管力作用的方法来提高驱油效率。因此，研究水驱后提高原油采收率的技术具有重要意义。

近年来，化学驱提高原油采收率技术越来越受到人们的重视，为油田的稳产增产做出了重要贡献，取得了较大的经济效益。表面活性剂作为三次采油中的重要驱油剂，不仅能显著降低油/水界面张力，改变原油的乳化特性，形成较稳定的油/水乳状液；同时也可改变地层岩石表面的润湿性，减小原油对地层表面的粘附力；从而提高洗油效率，大幅度的提高原油采收率。

表面活性剂的分子结构对驱油效果具有重要的影响，选择合适的表面活性剂活性剂可以取得较好的驱油效果。考察表面活性剂界面活性的标准主要有两点：一是表面活性剂能够达到的最低界面张力；二是降低相同的界面张力所需要的表面活性剂浓度。在驱油过程中，当表面活性剂使油水界面张力达到超低界面张力（ 10^{-3} mN/m 以下）时，才能够启动残余油藏，从而提高原油采收率，因此降低油水界面张力的能力是选择表面活性剂活性剂的首要指标。

鉴于此，本研究选择油田常用的阴离子表面活性剂，研究不同极性基的表面活性剂在油水界面的吸附行为，考察油相、温度及无机盐离子对表面活性剂界面活性的影响规律，探讨不同类型的表面活性剂的适用条件，明确表面活性剂的耐温耐盐性能。

3.2 研究对象

本文选择油田常用的阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠（SAS），十二烷基苯磺酸钠（SDBS），十二烷基硫酸钠（SDS），聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）。

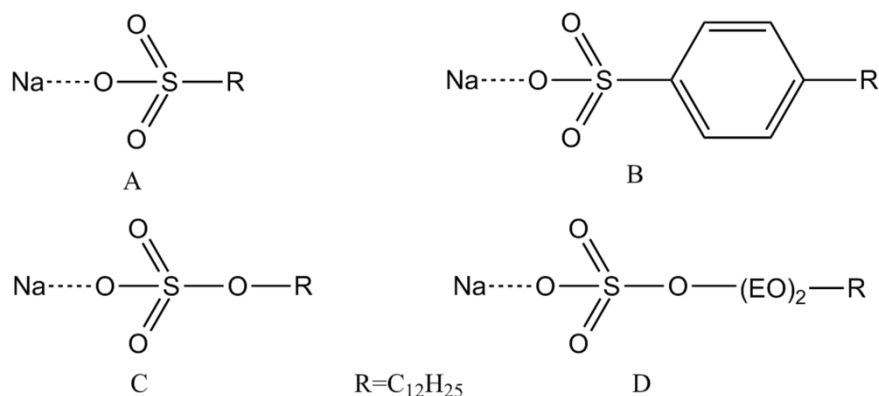


图 3-1 研究对象结构简式

(A): 十二烷基磺酸钠; (B): 十二烷基苯磺酸钠
(C): 十二烷基硫酸钠; (D): 聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠

Fig 3-1 The sketch structure of objects

(A): sodium dodecyl sulphonate (SAS); (B): Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)
(C): Sodium lauryl sulfate (SDS); (D): Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES)

表 3-1 表面活性剂分子结构信息

Table 3-1 The structure information of surfactant

名称	分子式	分子量	CAS 号	分子简称
十二烷基磺酸钠	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	272.39	2386-53-0	SAS
十二烷基硫酸钠	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288.38	151-21-3	SDS
十二烷基苯磺酸钠	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	348.48	25155-30-0	SDBS
聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠	C ₁₂ H ₂₅ (C ₂ H ₄ O) ₂ SO ₄ Na	376.49	32612-48-9	AES

3.3 实验内容

3.3.1 方法原理

本研究选用旋转滴法测定表面活性剂在油水界面的界面张力。旋转滴法是将油珠悬浮在水（或水溶液）中，在高速绕水平轴旋转下将油珠拉成柱形。柱体的直径与界面张力相关。在相同条件（转速、油水相密度差）下，油柱直径越小，界面张力越低；此种方法适用于高密度相为透明的两相液体之间的低界面张力的测定，其有效测量范围为 $1\sim 10^{-5}$ mN/m。

3.3.2 实验仪器及试剂

仪器：CP225D 电子半微量分析天平：感量 0.1mg；量筒：100mL；TX-500A 型全量程界面张力仪；测量软件：TensMonitor Version 1.3；注射器，1mL；微量进样器，10 μ L；

试剂：正辛烷（分子量 114.23），正癸烷（分子量 142.28），正十二烷（分子量 170.34），正十六烷（分子量 222.45），所有烷烃均从阿拉丁试剂网上购买，纯度大于 99%；十二烷基磺酸钠（化学纯，分子量 288.38），十二烷基硫酸钠（化学纯，分子量 272.38），十二烷基苯磺酸钠（分析纯，分子量 348.48），聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（化学纯，分子量 376.48），表面活性剂均有国贸集团化学试剂公司生产；氯化钠（分析纯，分子量 58.34），氯化钙（分析纯，分子量 110.98），六水合氯化镁（分析纯，分子量 303.30），所用无机盐均有国贸集团化学试剂公司生产；蒸馏水，无水乙醇。



图 3-2 TX-500A 型全量程界面张力仪

Fig 3-2 TX-500A Tensiometer

实验过程中，美国 CNG 公司生产的 TX-500A 型全量程界面张力仪是测量的核心仪器，其主要技术指标和特点如下：

仪器主要技术指标：

1. 张力测量范围： $1 \times 10^{-5} \sim 100 \text{mN/m}$ ；
2. 显示范围：0-100℃ ；
3. 控制精度： $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ；
4. 转速控制范围：1000~10000r/min；
5. 转速显示精度：0.01ms/r；
6. 控制精度：0.2%（2000 r/min 以上）；

仪器的主要特点：

1. 测量界面张力的量程范围为 100mN/m 到 $1 \times 10^{-5} \text{mN/m}$ ；
2. 双控温技术，既可本机加热（室温~80℃）还可以外接恒温浴（0~100℃）进行温度控制；
3. 配有数显读数显微镜测量装置及轴向测微装置。旋转轴的空间位置可以改变，使工作人员可以以坐姿平视的方式读取数据；
4. 配有 windows 环境下的张力计算软件。在输入有关参数后可即刻计算出张力值，并即时给出张力随时间的变化曲线。
5. 高速同步电机，增加了转速的控制精度，避免升速电机更换皮带的麻烦；
6. 静音光源，使用寿命优于普通频闪灯，既可频闪又可常亮，方便观测；
7. 样品管经过全新设计，装样时不易产生气泡；
8. 工作电源：220V/50Hz

3.3.3 表面活性剂溶液配制

表面活性剂的摩尔浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，按公式 3-1 计算配制溶液，称取质量按 100mL 称取。

$$m = M \times c \times \omega \times 0.1 \quad (3-1)$$

M——为摩尔质量，g/mol；

c ——为摩尔浓度，mol/L；

ω ——为药品的质量分数，%；

3.3.4 界面张力计算

旋转滴法测定界面张力时，油滴在样品管中高速旋转，呈椭球形，椭球的长轴直径

为 L ，短轴直径为 D ，当 $L/D \geq 4$ 时，界面张力按下式计算：

$$IFT = \frac{\Delta\rho\omega^2 r^3}{4} \quad (3-2)$$

式中 $\Delta\rho$ ——油水密度差， kg/m^3 ；

ω ——样品管转动的角速度， rad/s ；

r ——油滴短轴半径， m

又可写为：

$$IFT = 1.2336\Delta\rho\left(\frac{d}{n}\right)^3 \frac{1}{p^2} \quad (3-3)$$

式中， IFT ——界面张力， N/m ；

$\Delta\rho$ ——油水密度差， kg/m^3 ；

d ——油滴表观直径， 0.1mm ；

p ——转速倒数， ms/rev ；

n ——溶液折光率，用WZS-1型阿贝折光仪测定；

当 $L/D < 4$ 时，需要对式（3-3）进行修正：

$$IFT = 1.2336\Delta\rho\left(\frac{d}{n}\right)^3 \frac{1}{p^2} \cdot f(L/D) \quad (3-4)$$

式中 $f(L/D)$ 为修正系数，与 L/D 有关，可以通过查表获得。

3.4 实验方案

1. 测定不同类型的表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力

在室温条件下（ 25°C ），油相为正十二烷，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，表面活性剂类型分别为十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠；测定四种表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力，确定不同极性头基对表面活性剂界面活性的影响规律；

2. 测定表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力

在室温条件下（ 25°C ），分别以正辛烷、正癸烷、正十二烷以及正十六烷作为油相，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，表面活性剂类型分别为十二烷基硫酸钠、十二

烷基苯磺酸钠以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠；测定三种表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力，确定表面活性剂与烷烃的最佳配伍性；

3. 测定不同温度下表面活性剂在油/水界面的界面张力

油相为十二烷，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，表面活性剂种类为十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠；改变实验温度，测定在不同温度（298K、313K、328K、336K、343K、353K、363K）下，四种表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力，确定四种表面活性剂的耐温性能；

4. 测定不同类型的表面活性剂的最佳含盐度

在室温条件下（25℃），油相为正十二烷，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，表面活性剂种类为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠，NaCl 浓度见表 3-2，分别测定三种表面活性剂在不同 NaCl 浓度下的界面张力。

表 3-2 不同表面活性剂溶液中 NaCl 浓度

Table3-2 The concentration of NaCl of different surfactant solution

编号	$c/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
	SDS	SDBS	AES
1	10.168	3.559	25.419
2	15.252	7.117	50.839
3	20.336	10.676	76.258
4	25.419	14.235	101.678
5	30.503	17.794	127.097
6	35.587	21.352	152.517
7	40.671	24.911	177.936
8	45.755	--	--

5. 考察表面活性剂的耐盐性能

在室温条件下（25℃），以油相为正十二烷，表面活性剂溶液浓度 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表面活性剂种类聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠， MgCl_2 和 CaCl_2 浓度见表 3-3，测定聚氧

乙烯月桂醇醚硫酸酯钠在不同矿化度条件下的界面张力。

表 3-3 AES 表面活性剂溶液中 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 的浓度

Table3-3 The concentration of $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ of AES surfactant solution

编号	1	2	3	4	5	6	7
$MgCl_2$	8.365	16.729	25.094	33.459	41.823	50.188	58.552
$CaCl_2$	2.769	5.538	8.308	11.077	13.846	16.615	--

3.5 结果与讨论

3.5.1 不同类型的表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力

在室温下，配制四份 100ml 摩尔分数为 0.7×10^{-2} mol/L 的表面活性剂溶液，以正十二烷作为油相，将样品装好，放入界面张力仪中。实验参数设置：实验温度 $25^\circ C$ ，油相密度 $0.7487 g/cm^3$ ，表面活性剂溶液密度 $1 g/cm^3$ ，溶液折光率为 1.333，电机转速 15ms/r；实验时间 20min；计算结果如图 3-3 所示：

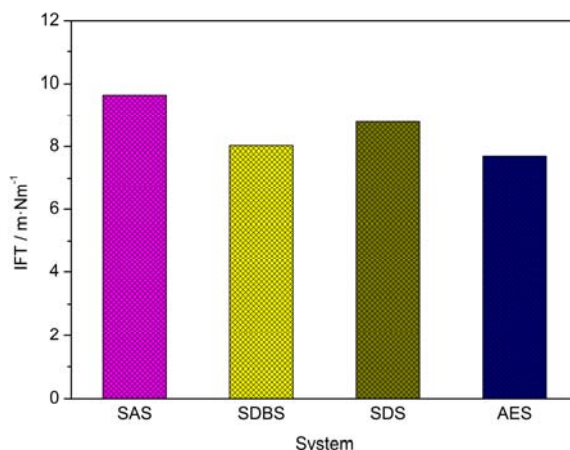


图 3-3 不同类型表面活性剂在油水界面的界面张力

Fig3-3 The interfacial tension(*IFT*) of different surfactants at dodecane/water interface

由图 3-3 可知，在相同浓度条件下，AES 分子在正十二烷/水界面的界面张力最低，SAS 分子降低界面张力的效果最差。这是因为在表面活性剂疏水链和油相环境相同的情况下，表面活性剂降低油水界面张力的能力主要取决于表面活性剂的极性基与水的作用，AES 分子极性基团最大，增大了水相界面的过渡区域，能够更大程度的降低油水界面的能量，因此界面活性最高，而 SAS 分子的极性基最小，与水分子的作用较弱，因

此降低界面张力的效果较差。综合四种表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力，其大小依次为 $IFT_{AES} < IFT_{SDBS} < IFT_{SDS} < IFT_{SAS}$ 。

表 3-4 不同表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力

Table3-4 The interfacial tension(*IFT*) of different surfactants at dodecane/water interface

Surfactant	SAS	SDBS	SDS	AES
$IFT/mN \cdot m^{-1}$	9.648	8.029	8.792	7.510

3.5.2 表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力

在室温下，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的溶液，表面活性剂种类为十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠(AES)；油相为正辛烷、正癸烷、正十二烷以及正十六烷，密度分别为 0.708 g/cm^3 , 0.7301 g/cm^3 , 0.7487 g/cm^3 , 0.7733 g/cm^3 。实验参数设置：实验温度 25°C ，表面活性剂溶液密度 1 g/cm^3 ，溶液折光率为 1.333，电机转速 15ms/r；实验时间 20min；分别测定不同类型的表面活性剂在不同油相中的界面张力，计算结果如图 3-4 所示：

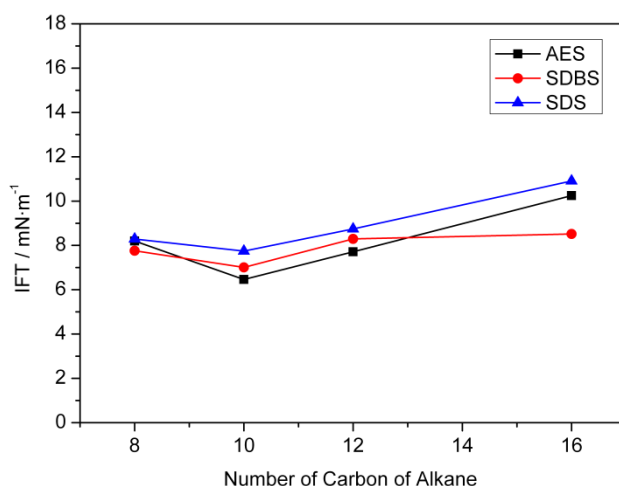


图 3-4 表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力

Fig3-4 The interfacial tension(*IFT*) of surfactants at different alkanes/water interface

由图 3-4 可知，三种表面活性剂在不同油相中界面张力的变化规律基本相同，即随着烷烃链长度的增加，界面张力先减小后增加，并在癸烷/水界面处界面张力达到最低。分别分析三种表面活性剂在不同油相中界面张力的变化规律可知，随着烷烃链长度的增

加, SDBS 分子界面张力变化较小, 尤其是在十六烷/水界面处, 界面张力比在十二烷/水界面处略小, 这与其它两种分子有所不同; 同时可以发现, SDS 分子在四种烷烃中的界面张力较其它两种表面活性剂偏高, 这说明 SDS 降低油水界面张力的能力较差; 在癸烷、十二烷界面处, AES 分子的界面张力比 SDBS 分子小, 但在辛烷、十六烷界面处, SDBS 分子降低油水界面张力的能力较强。综合分析油相烷烃链长度对表面活性剂界面活性的影响可知, 癸烷与疏水碳链长度为 12 的表面活性剂配伍性最好, 能够更好的降低油水界面张力。关于油相对表面活性剂界面活性影响的微观机理, 将会在本文的 4.3 中进行详细的解释。

表 3-5 表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力

Table3-5 The interfacial tension(*IFT*) of surfactants at different alkanes/water interface

Alkane		Octane	Decane	Dodecane	Hexadecane
	SDBS	7.761	7.005	8.293	8.114
IFT/mN·m ⁻¹	SDS	8.287	7.743	8.745	10.910
	AES	8.198	6.461	7.510	10.249

3.5.3 不同温度下表面活性剂在油/水界面的界面张力

在室温下, 表面活性剂溶液浓度为 0.7×10^{-2} mol/L 的溶液, 表面活性剂种类为十二烷基磺酸钠 (SAS), 十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES); 油相为正十二烷。实验参数设置: 实验温度 25℃; 油相密度 0.7487g/cm^3 , 表面活性剂溶液密度 1g/cm^3 , 溶液折光率为 1.333, 电机转速 15ms/r; 实验时间 20min; 由于水和烷烃的密度随温度增加有较大变化, 会使测量精度降低, 因此在计算界面张力时, 本文对水和十二烷的密度进行了修正, 最后测量结果见表 3-6:

表 3-6 不同温度下表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力

Table3-6 The *IFT* of surfactants for different temperature at dodecane/water interface

T / K	IFT/mN·m ⁻¹			
	SAS	SDBS	SDS	AES
298	9.648	8.029	8.792	7.510

表 3-6 不同温度下表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力（续）

Table3-6 The *IFT* of surfactants for different temperature at dodecane/water interface(continue)

T / K	IFT/mN·m ⁻¹			
	SAS	SDBS	SDS	AES
313	7.586	8.676	9.394	9.621
328	4.934	9.092	8.828	10.438
336	5.093	9.700	8.387	10.092
343	6.023	7.743	9.169	6.914
353	6.476	6.450	10.159	10.176
363	9.338	6.913	9.171	10.641

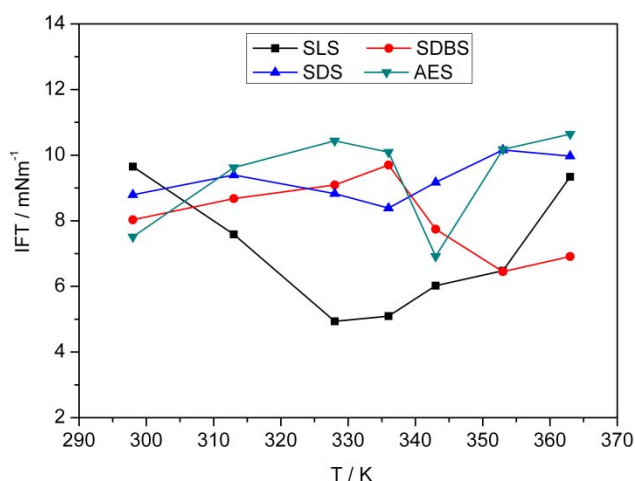


图 3-5 不同温度下表面活性剂界面在十二烷/水界面的界面张力

Fig3-5 The *IFT* of surfactants for different temperature at dodecane/water interface

由图 3-5 可知，随着温度的升高，不同类型的表面活性剂正十二烷/水界面的界面张力变化较为复杂。十二烷基磺酸钠（SAS）在十二烷/水界面的界面张力随温度的增加而快速减小，在 328K 降到最小；然后随温度升高而升高，在 363K 时达到 9.338 mN·m⁻¹。笔者认为，在温度较低时，随着温度的升高，SAS 的溶解度逐渐增大，因此界面张力逐渐降低；随着温度的继续升高，由于表面活性剂已经完全溶解，温度对表面活性剂单层膜性质的影响成为关键因素，当温度高于 353K 时，SAS 分子在十二烷/水界面的界面张

力快速增加；因此，SAS 分子耐高温性能较差。十二烷基硫酸钠（SDS）在十二烷/水界面的界面张力受温度的影响较小，随温度的增加，界面张力先降低再升高，但幅度较小，这说明硫酸盐类表面活性剂的界面活性受温度影响较小，与 SAS 相比，其更适合于高温环境。十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）两类表面活性剂，由于存在两个极性基团，因此其变化规律较为复杂，界面张力的总体变化趋势为先小幅度逐渐增加，然后快速降低，最后逐步升高。对于 SDBS 分子，界面张力在 353K 时达到 $6.450 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，具有很好的耐高温性能，笔者认为，这是因为在分子结构中加入苯环，改变了极性基的耐高温性能，因此，与 SAS 分子相比，SDBS 分子更适合高温环境。AES 分子在十二烷/水界面的界面张力在 343K 时迅速降低到 $6.914 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，然后快速增加，这是因为 AES 属于阴-非离子表面活性剂，既含有硫酸根，同时也含有乙氧基，而乙氧基主要通过氢键与水作用，与水的作用有一个最佳温度；当温度高于 343K 时，乙氧基在油水界面形成的有序结构有可能遭到破坏，因此界面张力值快速增大。综合分析四种表面活性剂在不同温度下界面张力的变化规律可知，在较低的温度下，SAS 分子的界面张力值最小，但其主要是靠增加溶解度实现；在较高的温度下，SDBS 分子的界面活性最强，更适合于高温环境，同时 AES 分子属于阴-非离子表面活性剂，有两个极性基团，在较高的温度下，也具有良好的界面活性。

3.5.4 NaCl 对表面活性剂降低油水界面张力的影响

在实验中，十二烷基磺酸钠（SAS）的克拉夫特点为 38°C ，在常温已下有少量白色固体析出，加盐后会出现大量沉淀。为了保证试验中各种表面活性剂的摩尔浓度相同，因此本节研究选择十二烷基硫酸钠（SDS），十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）作为研究对象，表面活性剂溶液浓度为 $0.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，油相为正十二烷。实验参数设置：实验温度 25°C ；油相密度： 0.7487 g/cm^3 ，表面活性剂溶液密度 1 g/cm^3 ，溶液折光率为 1.333，电机转速 15ms/r；实验时间 20min；加入无机盐后，表面活性剂溶液密度有一定变化，需对测量结果进行修正，最后测量结果见表 3-7：

表 3-7 不同浓度 NaCl 条件下表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力

Table3-7 The interfacial tension(*IFT*) of different concentration of NaCl of surfactant solution at dodecane/water interface

编号		1	2	3	4	5	6	7	8
IFT/ mN·m ⁻¹	SDS	3.800	2.892	2.097	1.459	1.305	1.074	1.561	2.069
	SDBS	0.768	0.609	0.451	0.442	0.387	0.418	0.493	--
	AES	2.145	0.967	0.339	0.271	0.337	0.693	0.644	--

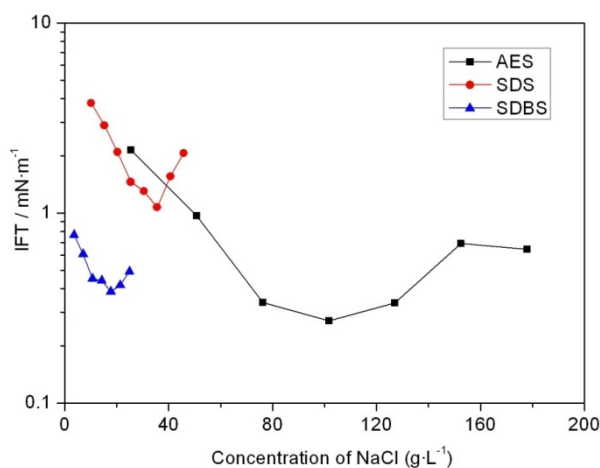


图 3-6 不同浓度 NaCl 条件下表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力

Fig3-6 The interfacial tension(*IFT*) of different concentration of NaCl of surfactant solution at dodecane/water interface

由图 3-6 可知，随着 NaCl 浓度的增加，三种表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力先减小后增大；在特定的 NaCl 浓度下，表面活性剂的界面张力会达到很低的值。这是因为 NaCl 会在油水界面处吸附时，能够与表面活性剂极性基形成双电层，改变表面活性剂在油水界面的吸附性质，从而使界面张力降到较低值。分析三种不同的表面活性剂界面张力值可知，SDS 分子在 NaCl 的作用下，虽然界面张力有所下降，但是最低值为 1.074 mN·m⁻¹，与其它两种表面活性剂相比，界面张力值依然比较大；SDBS 分子界面张力值下降明显，最低值达到 0.387 mN·m⁻¹，但是 SDBS 分子降低界面张力所需 NaCl 的浓度较低，当 NaCl 浓度大于 17.79g·L⁻¹ 时，界面张力值开始增大，浓度达到 24.911g·L⁻¹ 时，实验中有少量沉淀析出；因此，SDBS 分子不适合在高矿化度环境中应

用。在 AES 溶液中加入 NaCl 以后,界面张力不仅能够降低到 $0.271 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,并且与 SDBS 相比,NaCl 的浓度为 $101.678 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,并且能够在较宽的浓度范围内使界面张力保持很低。综合分析三种表面活性剂在不同浓度 NaCl 条件下的界面张力变化规律可知, AES 分子具有较好的耐盐性能,适合于高矿化度环境。

3.5.5 表面活性剂的耐盐性能

在 3.5.4 节中,在特定的 NaCl 浓度下,十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 两种表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力都能够降到 10^{-1} mN/m ,但同时发现, SDBS 分子达到较低界面张力所需的 NaCl 浓度很小。为了更深入的研究表面活性剂的耐盐性能,本研究配制了含不同浓度 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的表面活性剂溶液,但是当 SDBS 溶液的 Ca^{2+} 含量达到 1000 mg/L 时,溶液中出现了大量的沉淀。为了更详细的研究 SDBS 的耐盐性能,将 Ca^{2+} 的浓度降到 100 mg/L 时,溶液中还是有大量的沉淀。这足以说明 SDBS 不适合在含二价矿质离子的环境中使用。AES 表面活性剂在 Ca^{2+} 浓度达到 6000 mg/L 时,溶液依然保持透明状态。因此,本节中只测定了 AES 分子在 25°C 条件下的界面张力。实验参数设置如下:实验温度 25°C ,油相密度 0.7487 g/cm^3 ,溶液折光率为 1.333,电机转速 15 ms/r ;实验时间 20 min ;加入无机盐后,表面活性剂溶液密度有一定变化,需对测量结果进行修正,最后测量结果如图 3-7 所示:

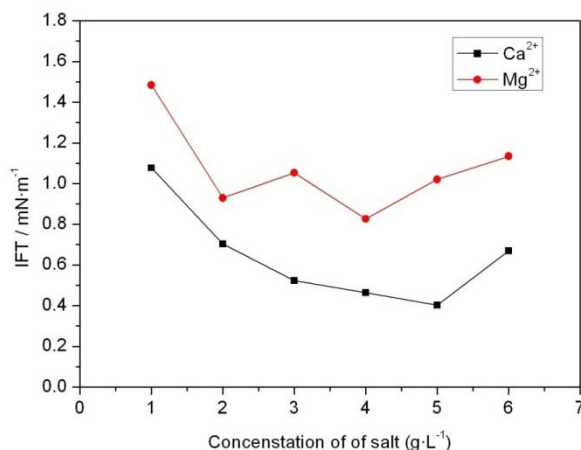


图 3-7 不同浓度 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 条件下 AES 在十二烷/水界面的界面张力

Fig3-7 The interfacial tension (IFT) of AES for different concentration Ca^{2+} and Mg^{2+} at dodecane/water interface

由图 3-7 可知,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度的增加,表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力先减小后增加,与 Na^+ 的作用规律一致。当 Mg^{2+} 在一定条件下同样能够增加表

面活性剂的界面活性，并且 Ca^{2+} 降低界面张力的能力要明显大于 Mg^{2+} 。

表 3-8 不同浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子条件下 AES 表面活性剂在十二烷/水界面的界面张力
Table3-8 The interfacial tension (IFT) of AES for different concentration Ca^{2+} and Mg^{2+} at dodecane/water interface

$c/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	IFT/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$					
	1	2	3	4	5	6
Ca^{2+}	1.077	0.703	0.524	0.463	0.402	0.670
Mg^{2+}	1.484	0.9290	1.0539	0.826	1.020	1.134

3.6 小结

本章以十二烷基磺酸钠(SAS)，十二烷基苯磺酸钠(SDBS)，十二烷基硫酸钠(SDS)以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠(AES)为研究对象，从不同角度考察了四种表面活性剂在烷烃/水界面的界面张力变化规律，得出以下结论：

(1) 室温(25℃)条件下，四种表面活性剂能够降低正十二烷/水界面的界面张力，降低界面张力的能力依次为 $\text{AES} > \text{SDBS} > \text{SDS} > \text{SAS}$ 。

(2) 室温(25℃)条件下，表面活性剂在不同烷烃/水界面的界面张力有所差异，随着油相烷烃链长度的增加，表面活性剂与油水之间的界面张力先减小后增加，并在癸烷/水界面处界面张力达到最小。

(3) 随着温度的增加，不同类型的表面活性剂正十二烷/水界面的界面张力变化较为复杂。SAS 分子随着温度的升高，溶解度逐渐升高，表面活性剂溶液变成透明状液体，界面张力值快速减小，然后逐步升高。SDBS 分子在 353K 时，界面张力达到最低，当温度高于 363K 时，还能够维持较低的界面张力。AES 分子在 343K 时界面张力最低，然后随温度的升高，界面张力迅速增加。SDS 分子对温度的不太敏感，界面张力值较大。

(4) 表面活性剂与 NaCl 具有协同效应，能够提高表面活性剂降低油水界面张力的能力，但界面张力降低的程度具有较大差异，SDS 分子的界面张力能够降到 1mN/m 左右，而 SDBS 和 AES 分子的界面张力降到 10^{-1}mN/m ；当 NaCl 浓度在 $14.235\sim 21.352\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时，SDBS 分子能够较低保持低界面张力，而 AES 分子能够在 $76.258\sim 127.097\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内保持低界面张力，因此 AES 分子适合于 NaCl 浓度较高的环境。

(5) 在室温 (25°C) 条件下, AES 具有良好的耐 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的能力, 适合于二价金属离子浓度较高的环境, SDBS 分子耐二价金属离子的性能较差。

第四章 表面活性剂在油水界面吸附行为的 MD 模拟研究

4.1 引言

表面活性剂是三次采油中重要的驱油剂，不仅能显著降低油/水界面张力，改变原油的乳化特性，形成较稳定的油/水乳状液；同时也可改变地层岩石表面的润湿性，减小原油对地层表面的粘附力；从而提高洗油效率，大幅度的提高原油采收率。

目前，表面活性剂的驱油机理主要采用实验手段，由于实验手段和表征方法的局限性，只能从宏观找对表面活性剂的界面活性进行评价，不能从根本上揭示其驱油机理；极大的限制了表面活性剂的推广应用。同时，由于现有油藏开发环境日益复杂，对表面活性剂的性能要求越来越苛刻，急需研发性能优异的新型表面活性剂，但由于对表面活性剂驱油机理缺乏深入的了解，只能依靠经验和实验筛选来开发新型表面活性剂，研发周期长，成本高，极大的限制了表面活性剂的发展。因此，研究表面活性剂在油水界面的吸附规律，对深入理解表面活性剂的微观驱油机理和开展新型表面活性剂的分子设计具有重要的理论指导意义。

随着计算机技术和相关软硬件的发展，计算机分子模拟技术已经成为研究微观体系的有效方法，它可以从微观水平得到分子的结构信息，揭示微小体系随时间演化的动态过程，描述微小时间和空间尺度内分子的性质，为从理论上研究分子的微观结构和性质创造了条件。近年来，国内外研究人员采用计算机模拟方法研究表面活性剂在水气、油水以及岩石界面的吸附性质，取得了丰富的研究成果^[50-61]。但从驱油机理的角度来揭示表面活性剂的界面性质和吸附规律的研究，文献中还未见报道。

鉴于此，本章采用分子动力学模拟方法研究表面活性剂在油水界面的吸附性质，考察温度和油相性质对表面活性剂吸附性质的影响，从微观上揭示表面活性剂在油水界面的吸附规律，完善表面活性剂的微观驱油机理。

4.2 表面活性剂在十二烷/水界面吸附行为 MD 研究

4.2.1 模拟方法

本节选择十二烷基磺酸钠（SAS），十二烷基苯磺酸钠（SDBS），十二烷基硫酸钠（SDS）以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）四种表面活性剂作为研究对象，其分子结构如图 4-1 所示。所有分子模型的构建和计算工作均采用 Accerlrys 公司的 Materials

Studio (MS) 软件包完成。

首先利用 MS 软件包中 Visualizer 模块构建分子计算模型, 通过 Discover 模块中的 Minimezer 工具对分子进行 5000 步的构型优化, 使分子达到最优构型; 然后利用 MS 软件包中的 Amorphous Cell 模块, 分别构建水相、油相 (正十二烷) 以及表面活性剂单层膜; 最后, 通过 Visualizer 模块下的“build layer”命令构建油/水/表面活性剂体系, 体系模型结构如图 4-2 所示: 水盒子在体系中心, 两个表面活性剂单层膜分别位于水盒子两侧, 极性基靠近水表面, 烷烃链伸向油相方向; 为了消除周期性边界条件的影响, 所有模型均采用三维周期性结构。四种表面活性剂体系的结构参数见表 4-1。

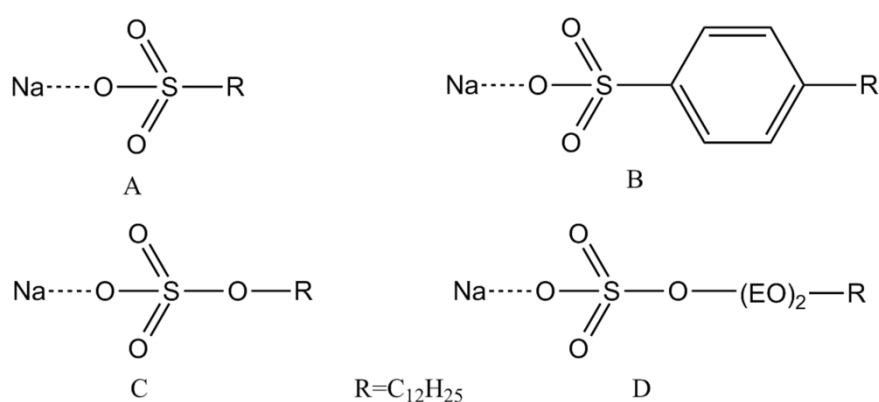


图 4-1 研究对象结构简式

(A): 十二烷基磺酸钠; (B): 十二烷基苯磺酸钠

(C): 十二烷基硫酸钠; (D): 聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠

Fig4-1 The sketch structure of objects

(A): sodium dodecyl sulphonate (SAS); (B): Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS);

(C): Sodium lauryl sulfate (SDS); (D): Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES)

在模拟过程中, 为了让模拟结果更加真实可靠, 首先将水分子、补偿离子以及表面活性剂极性基固定, 进行 20ps 的正则系综^[80] (NVT) 模拟退火过程; 然后解除固定, 利用 discover 模块的 Minimezer 工具对体系进行 5000 步的构型优化; 再进行 200ps 的等温等压 (NPT) 模拟, 最后进行 2ns 的 NVT 模拟。

模拟过程中采用 PCFF^[78]力场, 通过 Smart Minimizer 方法对体系进行优化。模拟温度为 298 K, 采用 Andersen 恒温器^[81]进行温度控制; 采用 Berendsen 恒压器^[82]控制压强; 各分子起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生; 运用 Velocity Verlet 算法^[83]求解

牛顿运动方程。范德瓦尔斯和库仑相互作用采用 Charge Group 方法^[84]计算，截断半径取 1.25 nm。截断距离之外的分子间相互作用能按平均密度近似方法进行校正。模拟中时间步长为 1 fs，每 1 ps 记录一次体系的轨迹信息。以温度和能量的演化曲线作为体系平衡的判据，如图 4-3 所示，温度的波动在(298±5) K 范围内，能量偏差在 3 %左右，表明体系已充分平衡。分析其它体系的能量和温度演化曲线，都得到相同的规律。

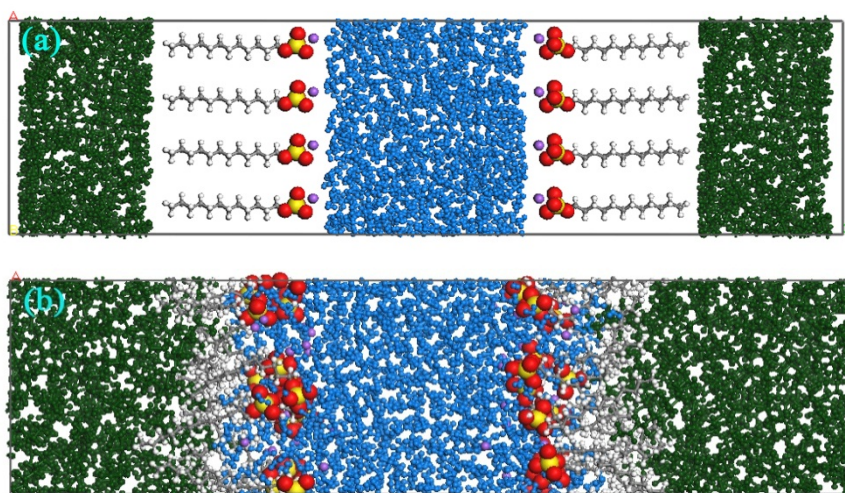


图 4-2 模拟体系构型图

(a): 初始构型; (b): 平衡构型

Fig4-2 The configuration of simulation system

(a): The original configuration; (b): The equilibrated configuration

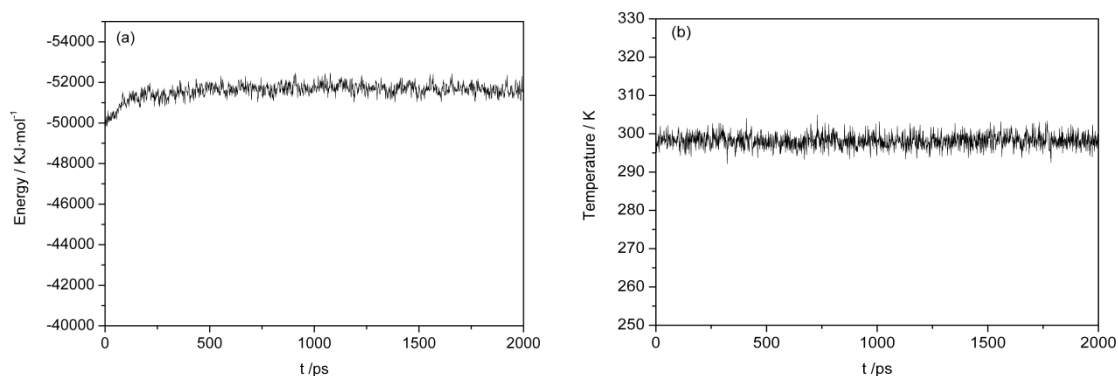


图 4-3 SDS 体系能量和温度随时间的波动曲线

Fig4-3 The total energy and temperature fluctuation curves of SDS system

(a): The total energy fluctuation curve; (b): The temperature fluctuation curve

表 4-1 不同体系的结构参数
Table4-1 The structure of Parameter of different systems

表面活性剂		分子数	初始构型 / Å	平衡构型 / Å
	表面活性剂	16×2		
SAS	油相	50×2	30.20×30.20×111.32	27.45×27.45×101.19
	水相	900		
	表面活性剂	16×2		
SDS	油相	50×2	30.00×30.00×113.17	27.48×27.48×103.64
	水相	950		
	表面活性剂	16×2		
SDBS	油相	56×2	32.00×32.00×119.09	29.04×29.04×109.53
	水相	1050		
	表面活性剂	16×2		
AES	油相	60×2	33.00×33.00×125.80	28.50×28.50×113.45
	水相	1100		

4.2.2 结果与讨论

4.2.2.1 表面活性剂界面形成能

表面活性剂能够降低油水界面能量，从而起到降低油水界面张力的效果。为了定量描述表面活性剂降低油水界面张力的能力，本文计算了不同类型的表面活性剂在油水界面的界面形成能 (*IFE*)，其定义如下^[50]：

$$IFE = \frac{E_{\text{total}} - (n \times E_{\text{single}} + E_{\text{Dodecane-water}})}{n} \quad (4-1)$$

E_{total} 为体系的总能量； E_{single} 为表面活性剂单分子能量，通过提取在真空条件下单分子动力学平衡时的能量获得； n 为表面活性剂的分子数； $E_{\text{Dodecane-water}}$ 为正十二烷/水体系的能量，通过提取相同数目的十二烷/水体系动力学平衡时的能量获得；能量单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此函数的物理意义表示每个表面活性剂分子在正十二烷/水界面吸附时的平均作用，能量的绝对值越大，表面活性剂降低正十二烷/水界面能量的能力越强，即表面活

性剂的界面活性越高，能够使正十二烷/水界面张力达到更低值。相关计算结果如图 4-4 所示：

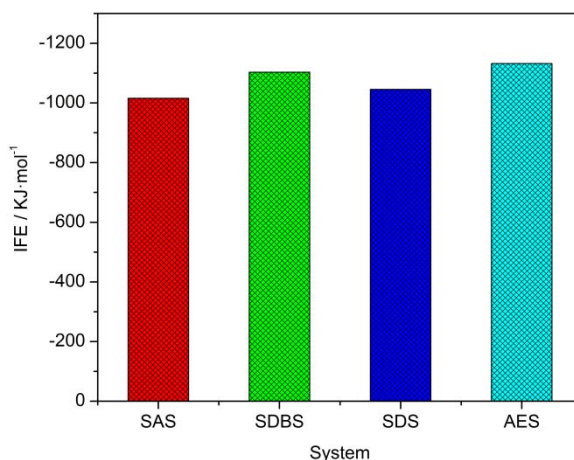


图 4-4 不同类型表面活性剂在正十二烷/水界面的界面形成能

Fig4-4 The interface information energy(IFE) of different systems

由图 4-4 可知，不同类型的表面活性剂界面形成能有所不同，即降低正十二烷/水界面界面张力的能力不同。分析四种不同类型的表面活性剂分子结构可知，这主要是由于表面活性剂极性基与水的作用不同而造成的。四种表面活性剂的界面形成能大小依次为：AES>SDBS>SDS>SAS，与实验结果完全吻合。

表 4-2 不同体系的界面形成能

Table4-2 The interface information energy(IFE) of different systems

Surfactant	Energy / KJ·mol ⁻¹			
	Total	Oil-Water	Surfactant	IFE
SAS	-50624.228	-7671.309	-326.420	-1015.859
SDBS	-42286.905	-10094.970	97.356	-1103.354
SDS	-48898.660	-8328.5700	-222.176	-1045.640
AES	-52936.538	-9438.300	-188.260	-1171.060

4.2.2.2 表面活性剂单层膜界面形态

密度分布曲线可以反映表面活性剂、水相以及油相在界面的分布规律；为此本文计算了水、油、表面活性剂、Na⁺、表面活性剂极性基和烷烃链沿 z 方向的密度分布。计

算结果如图 4-5 所示，四个体系的水分子均分布在模拟盒子的中间，其体相平均密度均为 $1.002(\pm 0.003) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；油相分布在体系的两侧，十二烷体相平均密度为 $0.7435(\pm 0.005) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；所得油水密度与常温下油水的密度基本一致，这说明模拟体系的尺度已能够反映真实油水界面的性质；表面活性剂单层膜相互独立，彼此互不影响。综合油水的密度和表面活性剂单层膜的分布特征，说明本文所选取的计算模型是合理可靠的。

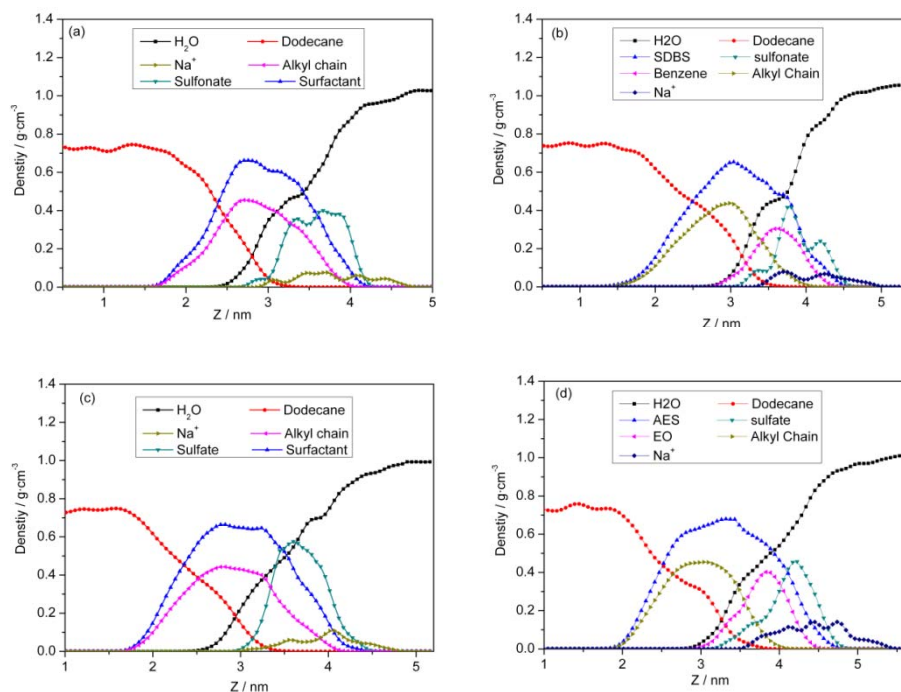


图 4-5 不同体系沿 z 方向的密度分布

Fig4-5 The z -axes density distribution of different systems

(a): SAS; (b): SDBS; (c): SDS; (d): AES

分析图 4-5 可以发现，水相和油相的分布区域存在一定的重合，表面活性剂单层膜分布在油水界面的过渡区域；极性基的分布区域与水相的过渡区域完全重叠；疏水链的分布区域与油相区域基本重合；这说明在表面活性剂的作用下，水分子和油分子存在一定的互溶；这是因为表面活性剂极性基带有较强的负电荷，与水分子之间存在较强的静电相互作用；使得部分水分子吸附在极性基的周围，从而扩大了水分子界面的过渡区域；表面活性剂疏水链向油相中伸展，二者之间存在较强的范德瓦尔斯作用，使得油分子与疏水链发生一定的互溶，从而增大油相的过渡区域；并使油水之间出现一定的互溶现象，使得油水界面的界面张力降低。因此，界面层厚度越宽，水相和油相的过渡区域越大，油水之间的界面排斥作用就会减弱，油水界面张力会越低。

为了详细描述不同表面活性剂对十二烷/水界面层得影响，本文采用“10%~90% 厚

度原则” [85-86]分别定义水相、油相以及总体的界面层厚度，如图 4-6 所示。计算结果见表 4-3:

表 4-3 不同表面活性剂在正十二烷/水界面的界面层厚度

Table4-3 The interface thickness of different surfactants at dodecane/water interface

Surfactant	Thickness of interface / Å		
	t_w	t_o	t
SAS	13.661	13.155	21.766
SDBS	15.334	14.239	24.097
SDS	14.201	13.409	23.079
AES	17.585	13.614	25.527

由表 4-3 可知，不同体系的界面层厚度有所差异，其中 AES 体系的界面层厚度最大，SAS 体系的界面层厚度最小；这说明 AES 分子的界面活性可能较高，能够更有效的降低油水之间的界面张力。分析水和油相的界面层厚度可知，油相的界面层厚度差异不大，这是因为表面活性剂的疏水链长度一样，所处油相环境也完全相同，因此其吸附构型差别较小；但同时疏水链的吸附构型也受界面处水的影响，因此油相的界面层厚度也存在较小差异。四种表面活性剂的极性基差别较大，因此与水的作用也有较大差异，从而导致水相界面层厚度具有较大差异，其中 AES 体系的水相界面层厚度最大，SAS 体系的厚度最小。综合分析，四种表面活性剂体系的界面层厚度依次为 $t_{SAS} < t_{SDS} < t_{SDBS} < t_{AES}$ ，与界面张力实验结果完全相同。

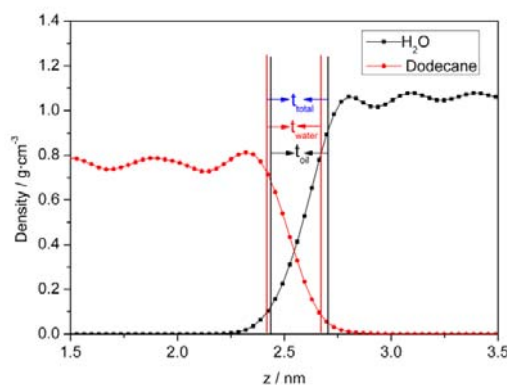


图 4-6 水相、油相以及总的界面层厚度定义示意图

Fig4-6 Definition of interface thickness of water(t_w), oil(t_o) and total(t).

4.2.2.3 表面活性剂单层膜构型

表面活性剂单层膜在正十二烷/水界面的吸附构型对其界面活性具有重要的影响,研究表面活性剂单层膜的结构可以更深入地了解表面活性剂在正十二烷/水界面的吸附规律,对揭示分子结构与表面活性剂界面活性的关系具有重要意义。

有序参数可以反映表面活性剂烷烃链在界面的排列规律。首先需要建立表面活性剂烷烃链的取向向量,选取各个表面活性剂上的硫原子作为向量的起点,烷烃链上的各个碳原子作为向量终点,向量与 z 方向的夹角为 θ_z ; 此时有序参数可定义为^[87]:

$$S_z = 1.5 \times \langle \cos^2 \theta_z \rangle - 0.5 \quad (4-2)$$

其中 θ_z 为表面活性剂烷烃链取向向量与 z 轴的夹角,此函数的物理意义可表示为表面活性剂烷烃链之间的有序排列。若 S_z 为正值表示烷烃链倾向于垂直正十二烷/水界面吸附; 负值表示烷烃链倾向于平行吸附; 若其值趋向于零,则表示烷烃链在界面为无序排列。

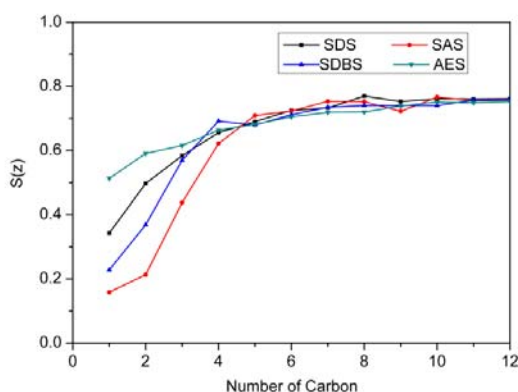


图 4-7 不同表面活性剂烷烃链的有序参数

Fig4-7 The order parameter of alkyl chain of different surfactants

由图 4-7 可以看出,四种表面活性剂的烷烃链在正十二烷/水界面倾向于垂直 z 轴吸附,形成了较为有序的单层膜结构。当烷烃链碳数大于 5 时,四种表面活性剂烷烃链与 z 轴的有序参数基本相同,这是因为烷烃链所处的油相环境相同,极性基对烷烃链的排列规律影响较小,即表面活性剂降低油水界面张力的能力取决于极性基与水的作用。同时可以发现,当烷烃链的碳数小于 5 时,烷烃链的有序参数有较大的差异,这主要是碳原子受到极性基和水分子的影响较大,表现出一定的差异性。因此,研究表面活性剂极性基在正十二烷/水界面的吸附构型显的尤为重要。

径向分布函数 (RDF) 可以反映表面活性剂在界面的吸附构型,为此本文分别测定了 Na^+ 和表面活性剂极性基与水中氧原子的径向分布函数 (RDF), 如图 4-8 所示。图

4-8(a)为Na⁺与水中的氧原子的径向分布函数，四种表面活性剂的补偿离子Na⁺与水中氧原子的径向分布函数基本相同，在2.85Å处出现第一个峰值，这主要是因为Na⁺带有较多的电荷，与水分子的作用较为强烈。通过对径向分布函数积分，Na⁺的配位数基在5.6左右，与实验值完全相符^[88, 89]。图4-8(b)为极性基中离子化的氧与水中氧原子的径向分布函数，四种表面活性剂的径向分布函数也基本相同，第一个峰值出现在2.75Å处，这主要是因为氧原子之间存在较强的相互作用，形成水化层，对水分子起到一定的束缚作用。综合分析图4-8(a)和(b)，四种表面活性剂的吸附构型基本相同，不能体现出表面活性剂单层膜在正十二烷/水界面吸附构型的差异。因此，表面活性剂单层膜吸附构型的差异主要集中在极性基的其它原子上。

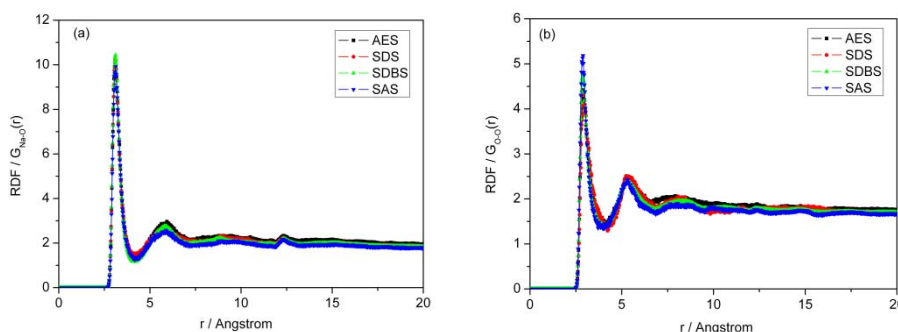


图 4-8 补偿离子和表面活性剂中氧原子与水中氧原子的径向分布函数

Fig4-8 The RDF between the O(water) and counterion Na⁺ and O(surfactant)

(a): The RDF between O(water) and Na⁺; (b): The RDF O(water) O(surfactant)

为此，本文测量了四种表面活性剂极性基上其他极性原子与水分子的配位数，相关数据见表 4-4。

表 4-4 表面活性剂极性基与水分子的配位数

Table4-4 The coordination number between surfactant Hydrophilic and water

Surfactant	SAS	SDBS	SDS	AES
Coordination Number	0	2.668	1.406	4.751

由表 4-4 可知，AES 分极性基与水的配位数最大，这说明 AES 分子极性基周围水分子的数量最多，极性基与界面处水分子的作用最强，单层膜的稳定性最好，降低油水界面张力的效果最好。分析四种表面活性剂的配位数大小，其顺序依次为

$CN_{AES} > CN_{SDBS} > CN_{SDS} > CN_{SAS}$ ，因此表面活性剂降低油水界面张力的能力依次为 AES>SDBS>SDS>SAS，与实验结果完全一致。

4.2.2.4 表面活性剂单层膜的动力学性质

研究表面活性剂在油水界面的动力学性质，可以更深入的了解表面活性剂单层膜在界面的吸附稳定性。扩散系数可以反映分子在界面的运动轨迹，分子的扩散系数可以通过爱因斯坦关系表示为^[90]：

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (4-3)$$

D 表示分子的扩散系数， $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ； $r_i(0)$ 第 i 个粒子初始时刻的位置； $r_i(t)$ 第 i 个粒子 t 时刻的位置。

表 4-5 不同表面活性剂在十二烷/水界面的扩散系数

Table4-5 The Diffusion coefficient of different surfactants at dodecane/water interface

Surfactant	SAS	SDBS	SDS	AES
$D/10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.765	0.583	0.647	0.497

由表 4-5 可知，表面活性剂的扩散系数依次为 $D_{SAS} > D_{SDS} > D_{SDBS} > D_{AES}$ ，因此表面活性剂单层膜的稳定性逐渐增强，降低油水界面张力的能力逐渐增强，与实验结果完全一致。

4.3 SDS 分子在不同烷烃/水界面吸附行为的 MD 研究

4.3.1 计算细节

本节选择十二烷基硫酸钠（SDS）为研究对象，选择正辛烷，正癸烷，正十二烷以及正十六烷作为油相，研究油相性质对表面活性剂界面活性的影响规律。本节所有分子模型和相关的计算工作同样采用 Accelrys 公司的 Materials Studio（MS）软件包完成。

建模过程和计算参数设置等与 4.2 节完全相同，相关模型结构参数见表 4-6：

表 4-6 不同体系的结构参数

Table4-6 The structure of Parameter of different systems

油相		分子数	初始构型 / Å	平衡构型/ Å
	表面活性剂	16×2		
辛烷	油相	72×2	30.00×30.00×113.17	26.76×26.76×100.95
	水相	900		
	表面活性剂	16×2		
癸烷	油相	60×2	30.00×30.00×113.17	26.90×26.90×101.47
	水相	900		
	表面活性剂	16×2		
十二烷	油相	50×2	30.00×30.00×113.17	27.47×27.47×103.64
	水相	900		
	表面活性剂	16×2		
十六烷	油相	40×2	30.00×30.00×113.17	27.77×27.77×104.78
	水相	900		

4.3.2 结果与讨论

4.3.2.1. 表面活性剂单层膜界面形成能

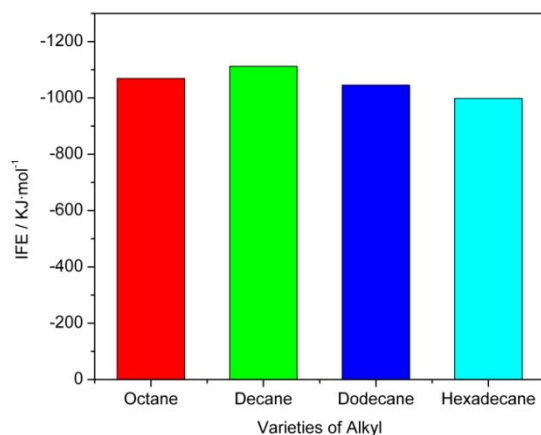


图 4-9 SDS 分子在不同烷烃/水界面的界面形成能

Fig4-9 The interface information energy(IFE) of SDS at different alkanes

由图 4-9 可知,随着油相中烷烃长度的增加,SDS 在烷烃/水界面的界面形成能先增大后减小,在癸烷/水界面达到最大;这说明 SDS 分子与癸烷的作用最强,SDS 分子在癸烷/水界面的界面张力最低。因此,当油相性质不同时,选择疏水链长度合适的表面活性剂可以更好的降低油水之间的界面张力。根据相似相溶原理,由于 SDS 分子的疏水碳链的长度为 12,那么 SDS 分子的界面形成能应当在十二烷/水界面处达到最大,但计算结果却在癸烷/水界面处达到最低。笔者认为,这是因为 SDS 分子极性基中的氧原子与疏水链中的碳原子相连,改变了碳原子疏水的性质,同时极性基吸附的部分水分子也对疏水链上的碳原子有影响;因此烷烃链的实际有效碳数小于 12;所以 SDS 分子在癸烷/水处的界面形成能最大,界面张力最低。分析 SDS 分子在四种烷烃界面的界面形成能的大小依次为 $IFE_{decane} > IFE_{octane} > IFE_{dodecane} > IFE_{hexadecane}$,与实验值完全一致。

表 4-7 SDS 分子在不同烷烃中的界面形成能

Table4-7 The interface information energy(IFE) of SDS at different alkanes

Alkane	Energy / KJ·mol ⁻¹			
	Total	Oil-Water	Surfactant	IFE
Octane	-48633.817	-7309.659	-222.176	-1069.204
Decane	-49842.658	-7147.959	-222.176	-1112.034
Dodecane	-48898.660	-8328.570	-222.176	-1045.639
Hexadecane	-46969.520	-7921.467	-222.176	-998.076

4.3.2.2. 表面活性剂单层膜吸附形态

表面活性剂在油水界面的吸附形态可以用密度分布曲线来表示;为此本文计算了水、油、表面活性剂、Na⁺、表面活性剂极性基和烷烃链沿 z 方向的密度分布。计算结果如图 4-10 所示,四个体系的水分子均分布在模拟盒子的中间,其体相平均密度为 1.002(±0.003) g·cm⁻³;油相分布在体系的两侧,其密度依次为:辛烷 0.703(±0.002) g·cm⁻³,癸烷 0.729(±0.004) g·cm⁻³,十二烷 0.748(±0.003) g·cm⁻³,十六烷 0.770(±0.003) g·cm⁻³;所得油水密度与常温下油水的密度基本一致,这说明模拟体系的尺度已能够反映真实油水界面的性质;两个表面活性剂单层膜相互独立,彼此互不影响。综合油水的密度和表面活性剂单层膜的分布特征,说明本文所选取的计算模型是合理可靠的。

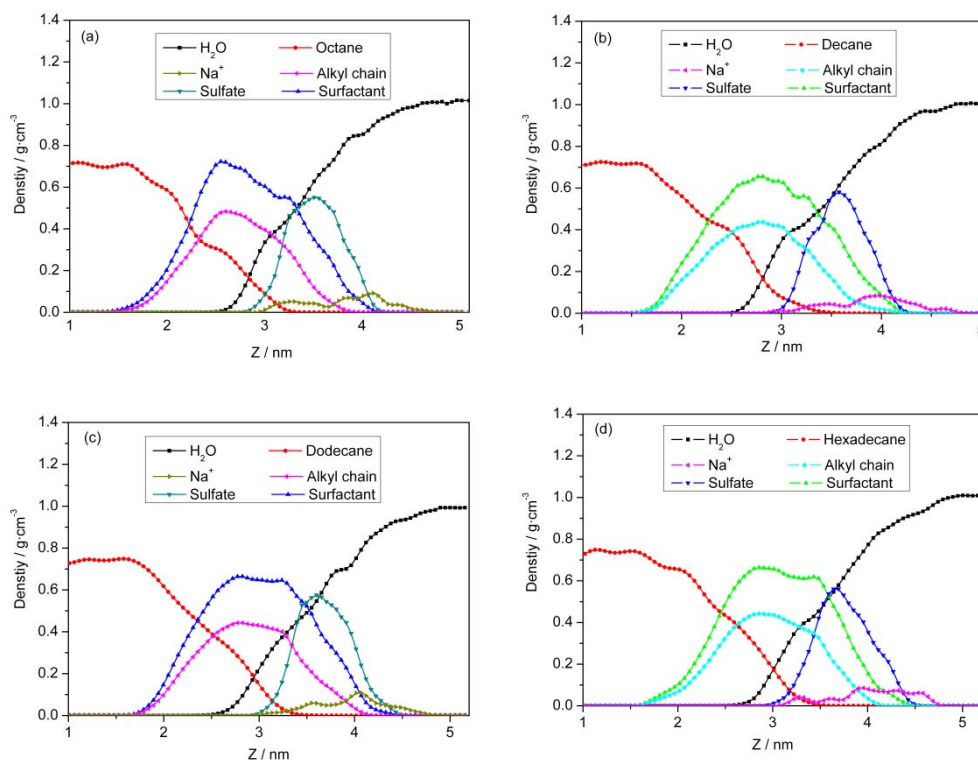


图 4-10 不同油相体系的密度分布图

Fig4-10 The z-axes density distribution of different oil systems

(a): Octane system; (b): Decane system; (c): Dodecane system; (d): Hexadecane system

分析图 4-10 可以发现，水相和油相的分布区域存在一定的重合，表面活性剂单层膜分布在油水界面的过渡区域；极性基的分布区域与水相的过渡区域完全重叠；疏水链的分布区域与油相区域基本重合，这说明在表面活性剂的作用下，水分子和油分子发生了一定的互溶，这是因为表面活性剂极性基带有较强的负电荷，与水分子之间存在较强的静电相互作用，使得部分水分子吸附在极性基的周围，从而扩大了水分子界面的过渡区域；表面活性剂疏水链向油相中伸展，二者之间存在较强的范德瓦尔斯作用，使得油分子与疏水链发生一定的互溶，从而增大油相的过渡区域；因此油水之间出现一定的溶解现象，使得油水界面更加稳定。

为了详细的描述油相性质对界面吸附形态的影响，本文测量了不同体系的界面层厚度，计算结果见表 4-8:

表 4-8 SDS 分子在不同烷烃/水界面的界面层厚度

Table4-8 The interface thickness of SDS at different alkanes/water interface

Alkane	Thickness of interface / Å		
	t_w	t_o	t
Octane	14.193	11.610	23.720
Decane	14.206	12.430	24.846
Dodecane	14.201	11.409	23.079
Hexadecane	14.183	10.478	21.872

由表 4-8 可知，在四种不同的油相体系中，水的界面层厚度基本不变，而油相的界面层厚度具有较大差异；这是因为在四个体系中，表面活性剂的极性基相同，与水的作用也基本相同，因此水的界面层厚度基本一样；而四个体系油相的性质有较大的不同，因此与表面活性剂疏水链与油相的作用存在一定差别，使得油相的界面层厚度有所差异。总体来说，四个体系的界面层厚度依次为 $t_{decane} < t_{octane} < t_{dodecane} < t_{hexadecane}$ ，与实验结果完全一致。

4.3.2.3 表面活性剂单层膜构型

表面活性剂在油水界面的吸附构型对其界面活性具有重要的影响。为了更深入的分析油相性质对表面活性剂单层膜构型的影响规律，本文测定了 Na^+ 和 SDS 分子极性基与水中原子的径向分布函数 (RDF)，如图 4-11 所示：

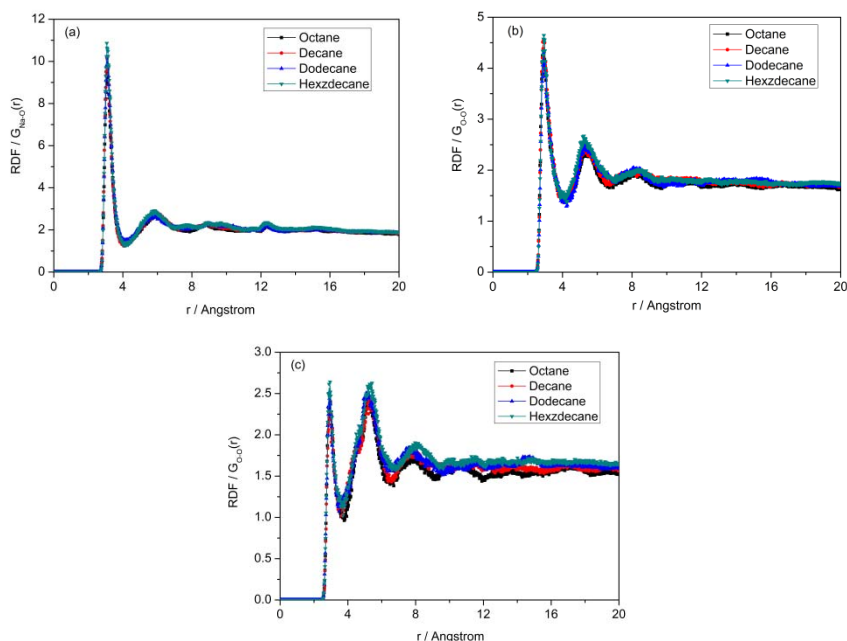


图 4-11 补偿离子 Na^+ 和表面活性剂中氧原子与水中氧原子的径向分布函数

Fig4-11 The RDF between O(water)and Na^+ and O(surfactant)

(a): The RDF of between O(water)and Na^+ ; (b): The RDF of between O(water)and O(ionization);
 (c): The RDF of between O(water) and O(attached with carbon)

由图 4-11 可知，在不同油相体系中， Na^+ 和表面活性剂极性基中氧原子的径向分布函数基本相同，这说明油相性质对 SDS 分子极性基在油水界面吸附构型的影响可以忽略；影响表面活性剂界面活性的主要是烷烃链在油水界面的排列。

为了详细分析 SDS 分子吸附构型的差异，本文测量了表面活性剂疏水链沿 z 轴的有序参数，如图 4-12 所示：

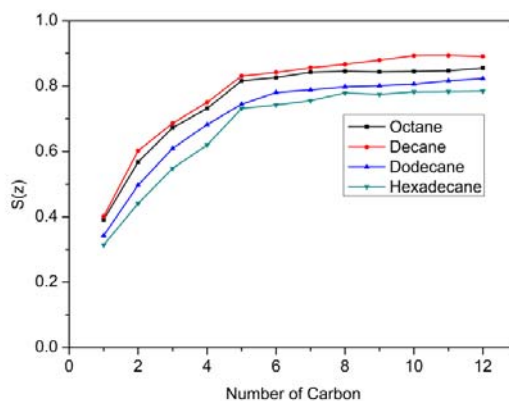


图 4-12 SDS 烷烃链在不同油相中的有序参数

Fig4-12 The order parameter of SDS at different oil systems

由图 4-12 所示, 当表面活性剂疏水链的碳原子数大于 5 时, 其有序参数基本趋于稳定; 这是因为当碳原子数大于 5 时, 表面活性剂疏水链与油分子的作用趋于稳定, 而碳原子数小于 5 时, 碳原子还受到扩散到界面处的水分子的影响, 因此有序参数较小。分析四个体系的有序参数可知, 其顺序依次为 $S_{decane} > S_{octane} > S_{dodecane} > S_{hexadecane}$, 表面活性剂单层膜的有序性依次增强, 稳定性越来越好, 界面张力越来越小, 与实验结果完全一致。

4.3.2.4 表面活性剂动力学性质

研究表面活性剂在油水界面处的运动规律, 有助于我们了解表面活性剂单层膜在界面的微观结构。扩散系数可以反映表面活性剂单层膜在界面的吸附稳定性。因此, 本文测量了不同体系表面活性剂单层膜的扩散系数, 计算结果见表 4-9:

表 4-9 SDS 单层膜在不同烷烃/水界面的扩散系数

Table4-9 The Diffusion coefficient of SDS at different alkanes/water interface

Alkane	Octane	Decane	Dodecane	Hexadecane
$D/10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.532	0.360	0.647	0.747

由表 4-9 可知, 表面活性剂单层膜在十二烷/水界面的扩散系数大小依次为 $D_{Hexadecane} > D_{Dodecane} > D_{Octane} > D_{Decane}$, 即单层膜的稳定性依次增强; 表面活性剂降低油水界面张力的能力逐渐增强, 与实验测量结果完全相符。

4.4 不同温度下 AES 分子在十二烷/水界面吸附行为的 MD 研究

4.4.1 计算方法

本节选择聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 为研究对象, 正十二烷作为油相, 研究温度对表面活性剂界面活性的影响。本节所有分子结构模型和相关的计算工作采用 Accelrys 公司的 Materials Studio (MS) 软件包完成, 按照 4.2 中的方法分别构建包含 1100 个分子的水盒子, 60 个十二烷分子的油相以及包含 16 个分子的表面活性剂单层膜, 建模过程和计算参数设置等与 4.2 节完全相同。不同体系的模型结构参数见表 4-10:

表 4-10 不同体系的结构参数
Table4-10 The structure of Parameter of different systems

T / K	original configuration / Å	equilibrated configuration / Å
313	33.00×33.00×125.80	29.31×29.31×111.72
328	33.00×33.00×126.15	30.03×30.03×114.79
343	33.00×33.00×126.71	29.44×29.44×112.99
353	33.00×33.00×127.04	31.16×31.16×119.95

4.4.2 结果与讨论

4.4.2.1 表面活性剂界面形成能

不同温度条件下，AES 分子在十二烷/水界面的的界面形成能如图 4-13 所示。

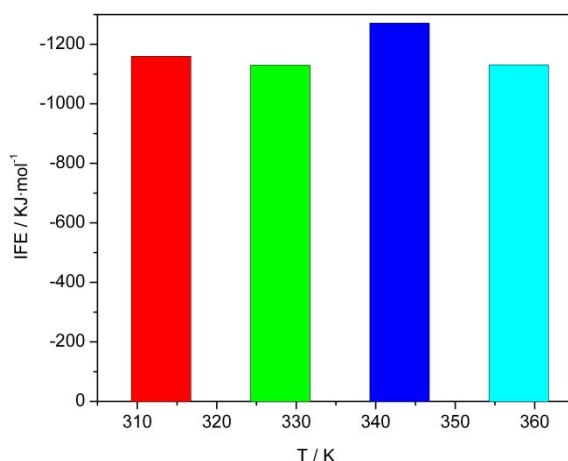


图 4-13 不同温度条件下 AES 分子在十二烷/水界面的界面形成能

Fig4-13 The IFE of AES for different temperature at dodecane/water interface

由图 4-13 可知，AES 表面活性剂在正十二烷/水界面的界面形成能先减小后增大，在 343K 时界面形成能达到最大；这说明 AES 分子在 343K 时的界面活性最强，降低界面张力的效果最好。笔者认为，这是因为 AES 分子中含有两种亲水基，而两种极性基对温度的敏感性不同，所以会造成界面形成能先增大后减小；对比 SDS 分子的实验结果可知，SDS 分子对温度的敏感性较小，界面张力变化较小；因此造成界面形成能变化的原因在于 AES 分子中的极性乙氧基对温度比较敏感，乙氧基与界面处水分子的作用主要是氢键作用，在一定温度下氢键作用会发生变化，所以 AES 表面活性剂会出现上

述的变化规律。分析 AES 分子在四种烷烃界面的界面形成能的大小依次为 $IFE_{343K} > IFE_{313K} > IFE_{353K} > IFE_{328K}$ ，与实验值完全一致。

表 4-11 不同温度条件下 AES 分子在十二烷/水界面的界面形成能

Table4-11 The IFE of AES for different temperature at dodecane/water interface

T / K	Energy / KJ·mol ⁻¹			
	Total	Oil-Water	Surfactant	IFE
313	-49091.334	-5984.335	-165.005	-1159.519
328	-44596.345	-2937.190	-149.288	-1129.63
343	-43975.698	1491.290	-125.632	-1271.346
353	-34219.418	4889.400	-91.246	-1130.905

4.4.2.1 表面活性剂单层膜吸附形态

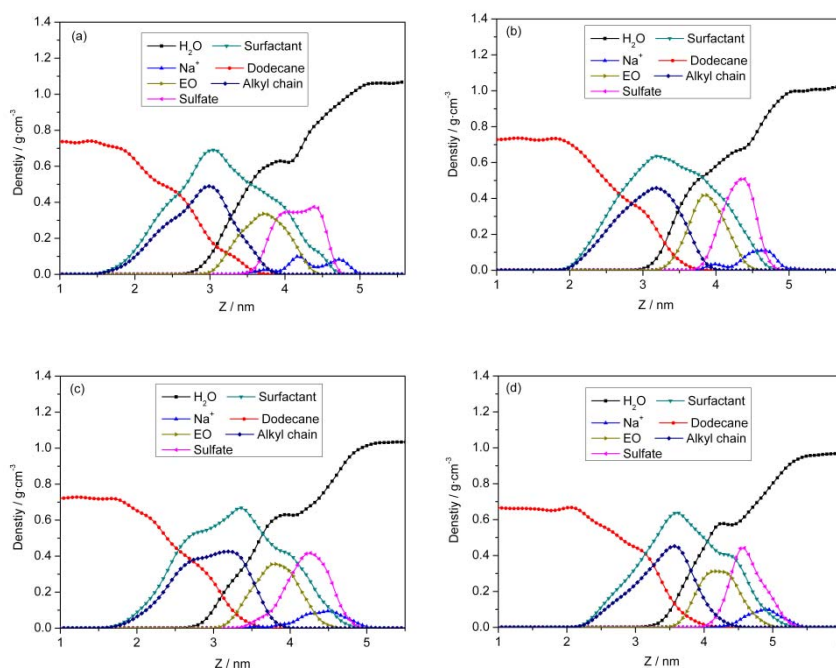


图 4-14 不同油相体系的密度分布图

Fig4-14 The z-axes density distribution of different oil systems

(a): 313K; (b): 328K; (c): 343K; 353K

表面活性剂在油水界面的吸附形态可以用密度分布曲线来表示；为此本文计算了水、油、表面活性剂、Na⁺、表面活性剂极性基和烷烃链沿 z 方向的密度分布。计算结果如图 4-14 所示，四个体系的水分子均分布在模拟盒子的中间，具体相平均密度随温

度升高依次为 $1.001(\pm 0.003) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $0.987(\pm 0.004) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $0.974(\pm 0.003) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $0.956(\pm 0.002) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 油相分布在体系的两侧, 其密度随温度升高依次为: $0.739(\pm 0.002) \cdot\text{cm}^{-3}$, $0.731(\pm 0.004) \cdot\text{cm}^{-3}$, $0.721(\pm 0.003) \cdot\text{cm}^{-3}$, $0.667(\pm 0.003) \cdot\text{cm}^{-3}$ 。

分析图 4-14 可以发现, 水相和油相的分布区域存在一定的重合, 表面活性剂单层膜分布在油水界面的过渡区域; 极性基的分布区域与水相的过渡区域完全重叠; 疏水链的分布区域与油相区域基本重合; 这说明在表面活性剂的作用下, 水分子和油分子发生了一定的互溶; 这是因为表面活性剂极性基带有较强的负电荷, 与水分子之间存在较强的静电相互作用; 使得部分水分子吸附在极性基的周围, 从而扩大了水分子界面的过渡区域; 表面活性剂疏水链向油相中伸展, 二者之间存在较强的范德瓦尔斯作用, 使得油分子与疏水链发生一定的互溶, 从而增大油相的过渡区域; 因此油水之间出现一定的溶解现象, 使得油水界面更加稳定。

对比不同温度条件下, 表面活性剂单层膜在正十二烷/水界面的吸附形态具有较大的差异, 这说明温度对表面活性剂的吸附形态具有较大的影响, 从而影响了表面活性剂界面活性。为了详细研究温度对表面活性剂单层膜吸附规律的影响, 本文将详细研究表面活性剂单层膜在正十二烷/水界面的吸附构型。

4.4.2.3 表面活性剂单层膜构型

表面活性剂在油水界面的吸附构型对其界面活性具有重要的影响。研究表面活性剂在油水界面吸附构型的变化规律, 可以更深入的了解温度对表面活性剂界面活性的影响机理。为此, 文中测量了 AES 分子极性基中氧原子与水中氧原子的配位数, 研究水分子与表面活性剂极性基的作用规律; 相关数据如图 4-15 所示:

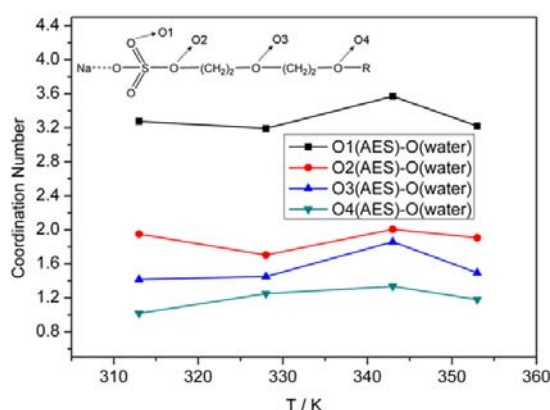


图 4-15 AES 分子中氧原子与水分子的配位数

Fig4-15 The coordination number between O(AES)-O(water)

由图 4-15 可以看出, 随着温度的升高, AES 分子中氧原子的配位数总体趋势是先增大后减小, 并且在 343K 时配位数达到最大; 这说明当温度升高到 343K 时, 极性基中氧原子与水分子作用最强, 表面活性剂在界面的吸附最稳定, 降低界面张力的能力最强。笔者认为, 配位数反映了 AES 分子极性基周围的水分子数的变化规律, 配位数越大, 水分子数越多, 极性基与水分子之间的氢键和静电相互作用更强; 因此表面活性剂单层膜在界面的吸附稳定性更强, 表面活性剂的界面活性更高。综合极性基中氧原子与水分子的配位数可知, 配位数的大小依次为 $CN_{343K} > CN_{313K} > CN_{328K} > CN_{353K}$, 与表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力变化规律完全相同。

分析 AES 分子极性基不同氧原子的配位数可以发现, O1 原子的配位数要远大于其它三个氧原子, 这是因为 O1 原子属于自由氧原子, 带有较多的电荷, 与水分子具有很强的静电和氢键作用, 因此配位数要远大于其它氧原子。O4 原子与表面活性剂疏水链相连, 烷烃链与水分子之间的排斥作用使得水分子很难接近 O4 原子, 因此 O4 与水分子的作用最弱。

表 4-12 AES 分子中氧原子与水分子的配位数

Table4-12 The coordination number between O(AES)-O(water)

T / K	Coordination Number			
	O1(AES)-O(water)	O2(AES)-O(water)	O3(AES)-O(water)	O4(AES)-O(water)
313	3.275	1.949	1.413	1.018
328	3.191	1.702	1.449	1.248
343	3.569	2.004	1.857	1.335
353	3.220	1.906	1.492	1.179

为了深入研究温度对表面活性剂单层膜在油水界面吸附构型的影响, 本文通过计算转动时间相关函数 (Rotational Time Correlation Function, $m(t)$) 分析表面活性剂、表面活性剂乙氧基以及疏水链在正十二烷/水界面吸附构型随时间的变化规律。首先需要定义取向向量, 对于表面活性剂, 选取硫原子作为向量的起点, 疏水链末端的碳原子作为向量的终点; 对于乙氧基, 选择靠近硫酸根的碳原子作为向量的起点, 靠近疏水链的氧原子作为向量的终点; 对于疏水链, 选择靠近乙氧基中氧原子的碳原子作为向量起点,

疏水链末端的碳原子作为向量终点；此时扭转时间相关函数 ($m(t)$) 的定义式如下^[53, 54]：

$$m(t) = \frac{3}{2} \langle [\mu(t_0) \cdot \mu(t_0 + \tau)]^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad 4-5$$

其中 m 为转动时间相关函数； $\mu(t)$ 为 t 时刻特定方向的单位向量。

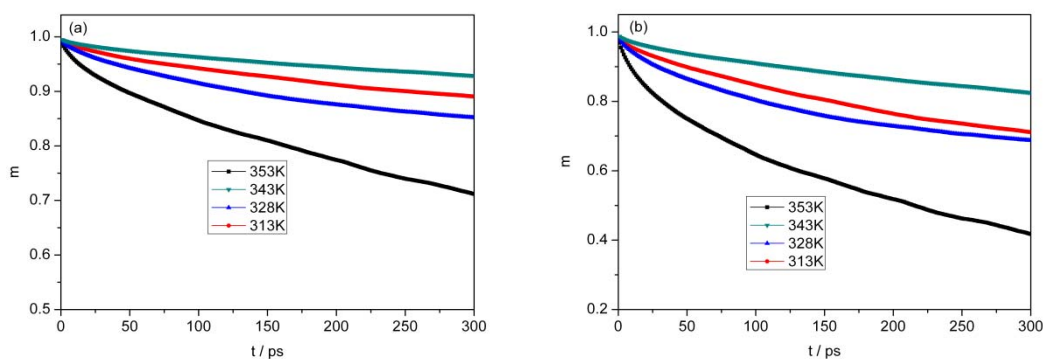


图 4-16 不同温度条件下表面活性剂的转动时间函数

Fig4-16 The Rotational Time Correlation Function of surfactant at different temperature

(a): the surfactant; (b): the tail

由图 4-16(a)可知，表面活性剂的转动时间相关函数随温度的升高先减小后增大，在 343K 时 m 达到最大，这说明当温度升高到 343K 时，表面活性剂收到的束缚作用最强，与初始构型的相关性最高，即单层膜的稳定性最高；同时可以发现当温度达到 353K 时，表面活性剂的转动时间函数快速下降，这说明当温度达到 353K 时，表面活性剂单层膜的有序结构受到了较为严重的破坏，表面活性剂单层膜的稳定性快速下降，从而导致降低油水界面张力的能力减弱。为了更深入导致表面活性剂单层膜稳定性下降的原因，本文分别测量了表面活性剂极性基中乙氧基和疏水链的转动时间相关函数。当温度达到 353K 时，乙氧基的 m 值仍然大于 0.95，说明乙氧基在界面的吸附构型很稳定；这是因为水分子与乙氧基在界面存在较强的静电和氢键作用，这已从配位数的分析中得到证明；因此，乙氧基在界面吸附构型的变化不是造成表面活性剂单层膜稳定性下降的关键因素。由图 4-16(b)可知，疏水链的转动时间相关函数变化规律与表面活性剂单层膜完全一致。当温度高于 353K 时，疏水链的平衡吸附构型与初始构型的相关性较差，即表面活性剂疏水链的吸附稳定性较差，这与表面活性剂单层膜的吸附规律完全相同，因此表面活性剂烷烃链的吸附构型是影响表面活性剂单层膜稳定性的关键因素。综合分析表面活性剂的转动时间相关函数，表面活性剂单层膜的稳定性依次为

$m_{343K} > m_{313K} > m_{353K} > m_{328K}$ ，与实验评价结果完全一致。

4.5 小结

本章采用分子动力学模拟方法系统研究十二烷基磺酸钠 (SAS)，十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)，十二烷基硫酸钠 (SDS) 以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 表面活性剂单层膜在正十二烷/水界面的吸附构型，分析不同油相对 SDS 吸附行为的影响，考察了温度对 AES 表面活性剂单层膜稳定性影响的规律，主要得出以下结论：

(1) 四种表面活性剂能够在正十二烷/水界面形成稳定的单层膜，较好的降低油水界面张力；通过计算表面活性剂的界面形成能、正十二烷/水界面的界面层厚度、表面活性剂与水的径向分布函数、表面活性剂烷烃链有序参数以及表面活性剂单层膜的扩散系数等参数，评价了四种表面活性剂降低油水界面张力的能力，AES>SDBS>SDS>SAS，与实验测定结果完全一致。

(2) SDS 分子能够在不同油相/水界面形成稳定的单层膜结构，表面活性剂界面形成能、油水界面层厚度、表面活性剂与水的径向分布函数、表面活性剂烷烃链有序参数以及表面活性剂单层膜的扩散系数等参数的计算结果表明，表面活性剂在正癸烷/水界面的活性最高，降低油水界面张力的效果最好；SDS 分子在四种不同油相中降低油水界面张力的能力依次为癸烷>辛烷>十二烷>十六烷，理论计算结果与实验结果完全一致。

(3) AES 分子单层膜具有一定的耐高温性能，并且在 343K 时单层膜的稳定性最好；通过计算表面活性剂界面形成能，表面活性剂极性基与水分子的配位数以及转动时间相关函数的变化规律可知，AES 分子单层膜降低油水界面张力的能力依次为 343K>313 K>353 K>328 K，与实验结果完全一致。

结 论

本研究以油田常用表面活性剂十二烷基磺酸钠(SAS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)以及聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠(AES)为研究对象,采用计算机模拟和实验相结合的方法,系统研究四种表面活性剂在正十二烷/水界面的界面张力变化规律及微观作用机理,分析表面活性剂在正辛烷、正癸烷、正十二烷以及正十六烷/水界面的吸附规律,考察温度影响表面活性剂界面活性的微观机制,探讨表面活性剂的耐盐性能;从分子水平揭示表面活性剂在油水界面的吸附规律;主要得出以下结论:

(1) 四种表面活性剂能够降低正十二烷/水界面的界面张力,降低界面张力的能力依次为AES>SDBS>SDS>SAS; SDS、SDBS以及AES三种表面活性剂随着油相烷烃链长度的增加,降低界面张力的能力先增大后减小,最后在癸烷/水界面界面张力达到最低,即癸烷与三种表面活性剂的配伍性最好;在较高温度下,SDBS分子具有良好的耐高温性能,能够在343K~363K范围内保持较低的界面张力,并且在353K时界面张力达到最低,AES分子具有一定的耐高温性能,界面张力在343K时界面张力达到最低;一定浓度的无机盐离子可以大幅度地提高表面活性剂的界面活性,SDBS分子和SDS分子在NaCl的作用下,油水界面张力可以有效的降到 10^{-1} mN/m,但SDBS分子所能够承受的NaCl浓度范围很小,只有 $17.79\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而AES分子能够在 $76.26\sim 127.10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内保持比SDBS分子更低的界面张力;并且AES分子在二价无机盐溶液中(Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),同样能够保持较低的界面张力,而SDBS分子会析出部分沉淀,降低表面活性剂的界面活性;综合分析可知,AES分子是一种具有良好耐盐性能,且具有一定耐高温性能的高效表面活性剂。

(2) 四种表面活性剂能够在正十二烷/水界面形成稳定的单层膜,较好的降低油水界面张力;通过计算表面活性剂的界面形成能、正十二烷/水界面的界面层厚度、表面活性剂与水的径向分布函数、表面活性剂烷烃链有序参数以及表面活性剂单层膜的扩散系数等参数,评价了四种表面活性剂降低油水界面张力的能力,AES>SDBS>SDS>SAS,与实验测定结果完全一致。

(3) SDS分子能够在不同油相/水界面形成稳定的单层膜结构,表面活性剂界面形成能、油水界面层厚度、表面活性剂与水的径向分布函数、表面活性剂烷烃链有序参数以及表面活性剂单层膜的扩散系数等参数的计算结果表明,表面活性剂在正癸烷/水界面的活性最高,降低油水界面张力的效果最好;SDS分子在四种不同油相中降低油水界面

张力的能力依次为癸烷>辛烷>十二烷>十六烷，理论计算结果与实验结果完全一致。

(4) AES 分子单层膜具有一定的耐高温性能，并且在 343K 时单层膜的稳定性最好；通过计算表面活性剂界面形成能，表面活性剂极性基与水分子的配位数以及转动时间相关函数的变化规律可知，AES 分子单层膜降低油水界面张力的能力依次为 343K>313 K>353 K>328 K，与实验结果完全一致。

综上所述，本研究通过系统研究表面活性剂在油水界面的吸附行为，对表面活性剂降低油水界面张力的微观机理进行了深入的探讨，对完善表面活性剂的微观具有机理具有一定的理论指导意义。

参考文献

- [1] 俞稼镛, 宋万超, 李之平等. 化学复合驱基础及进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 25-27.
- [2] 刘孟野. 我国石油安全现状及其路径选择[J]. 石油石化物资采购, 2009, 1(10): 88-89.
- [3] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 35-42.
- [4] 波特曼. 化学驱原理[M]. 北京: 石油工业出版社. 1998: 62-65.
- [5] 李华斌. 三元复合驱新进展及矿场试验[M]. 北京: 科学出版社. 2007: 35-32.
- [6] 杨承志. 化学驱提高石油采收率[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999: 2-5.
- [7] 郭东红, 李森. 表面活性剂驱的驱油机理与应用[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(7): 36~41.
- [8] 康万利, 董喜贵. 表面活性剂在油田中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 130-180.
- [9] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 3-12.
- [10] De Groot M. Flooding process for recovering oil form subterranean oil bearing strata[J]. U. S. Pat. 1823439, 1929: 300-305.
- [12] Holbrook O. C. Surfactant-water secondary recovery process[P]. U. S. Pat.: 165785, 1961.
- [13] 葛际江, 张贵才, 蒋平等. 驱油用表面活性剂的发展[J]. 油田化学, 2007, 24(3): 288-292.
- [14] Gale W. W., Puerto M. C., Ashcraft T. L., et al. Propoxylatedethoxylated surfactants and method of recovering oil therewith[P]. U. S. Pat.: 4293428, 1981.
- [15] Clark S.R., Pitts M.J., Smith S.M. design and application of an alkaline-surfactant-polymer recovery system to the West Kiehl field[J]. SPE Advanced Technology Series, 1993, 1(1): 172-179.
- [16] 沈平平, 俞稼镛. 大幅度提高石油采收率的基础研究. 第一版. 北京: 中国石化出版社, 2001: 56-59.
- [17] 曹绪龙. 碱-助表面活性剂-聚合物体系相性质研究[J]. 油田化学, 1991: 357-361.
- [18] Rosen M. J. A new generation of surfactants[J]. Chemtech, 1993, 23(3): 30-33.

- [19] Yang J., Qiao W. H., Li Z. S. Effects of branching in hexadecylbenzene sulfonate isomers on interfacial tension behavior in oil/alkali systems[J]. *Fuel*, 2005, 84(12/13): 1607-1611.
- [20] Zhao Z. K., Bi C. G., Qiao W. H., et al. Dynamic interfacial tension behavior of the novel surfactant solutions and Daqing crude oil[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 294(1/3): 191-202.
- [21] 赵世民. 表面活性剂: 原理、合成、测定及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 18-19.
- [22] 黄玉萍. 2-羟基-3,5-长链烷基苯磺酸钠的合成及理化性质的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007.
- [23] 方新湘, 陈永立, 朱海霞等. 石油组分磺化与提高原油采收率技术进展[J]. *日用化学品科学*, 2008, 31(11): 100-108.
- [24] 贾贺峰, 申利春. 三次采油技术的研究现状[J]. *化工科技市场*[J], 2006, 29(12): 31-34.
- [25] 王世荣, 李祥高, 刘志东等. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 132-151.
- [26] 马晓梅, 辛寅昌. 咪唑啉型表面活性剂组成微乳液的热力学性质[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(9): 1453-1456.
- [27] 王刚, 王德民, 夏惠芬. 聚合物驱后用甜菜碱型表面活性剂提高驱油效率机理研究[J]. *石油学报*, 2007, 28(4): 86-90.
- [28] 牛金平, 王军. 新型表面活性剂的结构特点与物化性能[J]. *日用化学品科学*, 2000, 23(2): 1-4.
- [29] 梅建凤, 王普. 生物表面活性剂[J]. *精细与专用化学品*, 2002, 10(10): 11-12.
- [30] 郭东红, 李森, 袁建国. 表面活性剂驱的驱油机理与应用[J]. *精细石油化工进展*, 2002, 3(7): 36-41.
- [31] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 科学出版社, 2004: 1-5.
- [32] Leach A. R. *Molecular Modeling principles and applications*[M]. London. Prentice Hall, 2001: 353-454.
- [33] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-48.

- [34] Gomez-Diaz D., Navaza J. M., Sanjurjo B. Mass-transfer enhancement or reduction by surfactant presence at a gas–liquid interface[J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2009, 48(5): 2671-2677.
- [35] Nakahara H., Lee S., Sugihara G., et al. Monolayer of artificial pulmonary surfactant mixtures with an amphiphilic peptide at the air/water interface: comparison of new preparations with surfactant[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3370-3379.
- [36] Atkin R., Craig V. S. J., Wanless E. J., et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 103(3): 219-304..
- [37] Choudhury S., Bagkar N., Dey G. K. Crystallization of prussian blue analogues at the air–water interface using an octadecylamine monolayer as a template[J]. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7409-7414.
- [38] Kawai T., Umemura J., Takenaka T. UV absorption spectra of azobenzene-containing long-chain fatty acids and their barium salts in spread monolayers and Langmuir-Blodgett films[J]. *Langmuir*, 1989, 5(6): 1378-1383..
- [39] Zhang K. W., Xu B., Winnik M. A. Macdonald P.M. Surfactant interactions with HEUR associating polymers[J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(23): 9834-9841
- [40] Cui X. H., Mao S. Z., Liu M. L. Mechanism of surfactant micelle formation[J]. *Langmuir*, 2008, 24(19): 10771-10775.
- [41] 李一鸣,苑世领,徐桂英. 计算机模拟技术在表面活性剂研究中的应用[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 986-992.
- [42] Meyer M., Mareschal M., Hayoun M. Computer Modeling of a Liquid-Liquid Interface [J]. *J. Chem. Phys*, 1998, 89(2): 1067-1073.
- [43] Kirkwood J. G., Buff F. P. The statistical mechanical theory of surface tension[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17(3): 338-343.
- [44] Zhang Y. H., Feller S. E. Computer simulation of liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103(23): 10252-10266.
- [45] Feller S. E., Zhang Y. H., Pastor R. W. Computer simulation of liquid/liquid interfaces. II. Surface tension-area dependence of a bilayer and monolayer[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103(23): 10267-10276.

- [46] Schweighofer K. J., Essmann U., Max B. Simulation of sodium dodecyl sulfate at the water–vapor and water–carbon tetrachloride interfaces at low surface coverage[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(19): 3793-3799.
- [47] Dominguez, H. Smondyrev, A. M. Berkowitz, M. L. Computer simulations of phosphatidylcholine monolayers at air/water and CCl₄/water interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(44): 9582-9588.
- [48] Dominguez H.. Computer simulations of surfactant mixtures at the liquid/liquid interface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(23): 5915-5924.
- [49] Dominguez H., Margarita R. Mixtures of sodium dodecyl sulfate/dodecanol at the air/water interface by computer simulations[J]. *Langmuir*, 2005, 21(16): 7257-7262.
- [50] Jang, S. S., Lin, S. T., Maiti, P. K. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(32): 12130-12140.
- [51] Doe Peter H, Mahmoud El-Emary. Surfactants for producing low interfacial tensions 1: liner alkyl benzene sulfonates[J]. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, 1977, 54(12): 571-577.
- [52] Wu R. L., Deng M. L., Kong B. Molecular dynamics simulations of ammonium surfactant monolayers at the heptane/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(38): 12680-12686.
- [53] Chanda J., Bandyopadhyay S. Molecular dynamics study of a surfactant monolayer adsorbed at the air/water interface[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2005, 1(5): 963-971.
- [54] Chanda J., Bandyopadhyay S. Molecular dynamics study of surfactant monolayers adsorbed at the oil/water and air/water interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(46): 23482-23488.
- [55] Aldert R. van Buuren, Berendsen H. J. C. Molecular dynamics simulations of carbohydrate-based surfactants in surfactant/water/oil systems[J]. *Langmuir*, 1994, 10(6): 1703–1713.
- [56] Baaden M., Burgard M., Wipff G. TBP at the water/oil interface: the effect of TBP concentration and water acidity investigated by molecular dynamics simulations[J]. *The*

- Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(45):11131-11141.
- [57] Yuan S. L., Chen Y. J., Xu, G. Y. Molecular dynamics studies on octadecylammonium chloride at the air/liquid interface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 280(3): 108-115.
- [58] Yuan S. L., Xu, G. Y., Luan Y. X. The interaction between polymer and AOT or NaDEHP in aqueous solution: mesoscopic simulation study and surface tension measurement[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 256(1): 43-50.
- [59] 苑世领, 崔 鹏, 徐桂英. 气液界面上阴离子表面活性剂单层膜的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(16): 1659-1664.
- [60] Yan H., Yuan S. L., Xu G. Y. et al. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation[J]. Langmuir, 2010, 26(13): 10448-10459.
- [61] Zhao T. T., Xu G. Y., Yuan S. L. et al. Molecular dynamics study of alkyl benzene sulfonate at air/water interface: effect of inorganic salts[J]. J. Phys. Chem. B, 2010, 114(15): 5025-5033.
- [62] Karaborni S., van Esselink O. N. M.. Molecular dynamics simulations of oil solubilization in surfactant solutions[J]. Langmuir 1993, 9(5): 1175-1178.
- [63] Bruce C. D., Berkowitz M. L., Perera L. Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl sulfate micelle in water: micellar structural characteristics and counterion distribution[J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(15): 3788-3793.
- [64] Bruce C. D., Senapati S., Berkowitz M. L. Molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelle in water: the behavior of water[J]. J. Phys. Chem. B 2002, 106(42): 10902-10907.
- [65] Faeder J., Ladanyi B. M. Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles[J]. J. Phys. Chem. B. 2000, 104(5): 1033-1046.
- [66] Faeder J., Mark V. Albert. Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles: A comparison between sodium and potassium counterions[J]. Langmuir, 2003, 19(6): 2514-2520.
- [67] Linse P. Structure, phase stability, and thermodynamics in charged colloidal solutions[J].

- J. Chem. Phys., 2000, 113(10): 4359-4373.
- [68] Zhang X. F., Lu G. W., Wen X. M. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil-water-surfactant mixture on quartz[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13-14): 6493-6498.
- [69] 王萍, 史济斌, 王萍. Gemini表面活性剂溶液相关性质的Monte Carlo模拟[J]. 华东理工大学学报, 2007, 33(3): 515-519.
- [70] 宋其圣, 郭新利, 苑世领. 十二烷基苯磺酸钠在SiO₂ 表面聚集的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1053-1058.
- [71] Goundla S., Steven O., Nielsen, Preston B. M. Molecular dynamics simulations of surfactant self-organization at a solid-liquid interface[J]. J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128(3): 848-853.
- [72] 彭朴. 采油用表面活性剂[M]. 北京. 工学工业出版社, 2003, 135-157.
- [73] SY/T 5370-1999, 表面及界面张力测定方法[S]. 北京: 国家石油和化学工业局, 1999.
- [74] 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, 23(1): 65-73.
- [75] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system[J]. J. Chem. Phys., 1957, 27(5): 1208-1209.
- [76] Materials Studio 4.0, Discover/Accelrys, San Diego, CA, U.S.A. 2005.
- [77] Hill J. R., Sauer J. Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica[J]. J. Phys. Chem., 1994, 98(4): 1238-1244.
- [78] Rigby D., Sun H., Eichinger, B. E. Computer simulations of poly(ethylene oxides): forcefield, PVT diagram and cyclization behavior[J]. Polym. Int., 44(3): 311-330.
- [79] Sun H. Ab initio calculations and forcefield development for computer simulation of polysilanes[J]. Macromolecules, 28(3): 701-712.
- [80] Heermann D. W. 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 秦克成译. 北京: 北京大学出版社, 1996: 7-56.
- [81] Andrea T. A., Swope W. C., Andersen H. C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water[J]. J. Chem. Phys., 1983, 79(4):

4576-4584.

- [82] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(4): 3684-3690.
- [83] Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 85-97.
- [84] Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 85-97.
- [85] Rivera J. L., McCabe C., Cummings P. T. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: water–n-alkane and water-methanol–n-alkane systems[J]. *Phys. Rev. E*, 2003, 67(1): 011603.
- [86] Alejandre J., Tildesley D. J., Chapela G. A. Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102(11): 4574-4583.
- [87] Rigby D., Roe R. J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. II. Short range order and orientation correlation[J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89(8): 5280-5290.
- [88] Cieplak P., Kollman P. A new water potential including polarization : application to gas-phase, liquid, and crystal properties of water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92(11): 6755-6760.
- [89] Clementi E., Barsotti R. Study of the structure of molecular complexes: coordination numbers for Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- and Cl^- in water[J]. *Chemical Physics Letters*, 1978, 59(1): 21-25.
- [90] Lin Y. C., Chen X. Investigation of moisture diffusion in epoxy system: Experiments and molecular dynamics simulations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 412(4): 322-326.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] **Lijun Yu**, Jun Zhang, Guimin Qiao, Youguo Yan. Effect of alkyl chain length on inhibition performance of imidazoline derivatives investigated by molecular dynamics simulation [J]. Material and Corrosion, (已接收).
- [2] 胡松青, **于立军**, 燕友果, 张军, 任振甲, 提阳. SDBS 与 HA 缓蚀剂复配的实验与理论研究[J]. 物理化学学报, 2011, 27 (2): 275-280.
- [3] Jun Zhang, Weizhao Yu, **Lijun Yu**, Youguo Yan, Guimin Qiao. Molecular dynamics simulation of corrosive particle diffusion in benzimidazole inhibitor films [J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1331-1336.
- [4] 刘林法, 刘金祥, 张军, 尤龙, **于立军**, 乔贵民. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散的分子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 537-541.
- [5] 刘金祥, 尤龙, 张军, 燕友果, **于立军**, 任振甲. 温度对半胱氨酸缓蚀性能影响的实验评价与机理研究[J]. 化学学报, 2010, 68(18): 1807-1812.
- [6] 尤龙, 刘金祥, 张军, 刘林法, **于立军**, 乔贵民. 咪唑啉缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的MD研究[J]. 化学学报. 2010, 68(8):747-752.

致 谢

时光匆匆，岁月如梭。我在中国石油大学度过了七年的美好时光。如今，即将踏上工作岗位，回忆起本科和研究生走过的路程，我非常庆幸身边有如此多的多良师益友，他们给了我很多的指引和帮助，使我能够顺利地完成学业，在此向他们表示衷心的感谢！

本论文是在导师张军老师的悉心指导下完成的，张老师认真的科研态度和严谨的治学作风令我受益匪浅；在科学研究中，张老师知识渊博、治学严谨、工作作风踏实，让我受益匪浅；在生活上，张老师给予我关怀和教诲，引导我学会为人处事，树立正确的人生观，这将是人生最珍贵的财富，我将永远铭记于心。在论文完成之际，真诚感谢张老师在本科和研究生期间给予我的悉心指导和无私关怀，向张老师致以最诚挚的谢意，真心祝愿他身体健康，阖家幸福。

感谢胡松青老师，燕友果老师，孙霜青老师以及物理学院的所有老师在这七年中在思想、学习和生活上的教导和帮助；感谢任振甲、郭爱玲、乔贵民、提阳、张扬等腐蚀与防护课题组所有的师弟师妹在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议；感谢已毕业的刘金祥、尤龙、刘林法等师兄在科研上的悉心指导和关心帮助；感谢物理研08-1班的全体同学在这三年中在生活和科研上给予我无私的关心和帮助。

最后，感谢我的父母和姐姐，感谢他们这么多年给我的无私奉献和默默关怀，在此表达对他们诚挚的感谢！