

中图分类号: O647

单位代码: 10425

学 号: S09101089



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

表面活性剂改变亲油岩石润湿性的分子模拟研究

Molecular Simulation of Wettability Alteration
of Oil-wet Rock Using Surfactants

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: 乔贵民

指导教师: 张 军 教授

二〇一二年五月

Molecular Simulation of Wettability Alteration of Oil-wet Rock Using Surfactants

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: Qiao Gui-min

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

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

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，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

油藏润湿性控制着地层流体的分布和流动，进而影响原油采收率。通过添加表面活性剂可改变油藏润湿性，然而这一改变过程涉及表面活性剂与岩石、原油、水之间的复杂相互作用，导致对其微观层次的作用过程及机理认识薄弱，制约了表面活性剂驱的深入应用。本文选择十二烷基二聚氧乙烯醚（ $C_{12}E_2$ ）和十二烷基四聚氧乙烯醚（ $C_{12}E_4$ ）为研究对象，采用分子模拟方法，研究了表面活性剂改变亲油岩石润湿性的微观机理，探讨了润湿性对油水分布及运移的影响。

模拟结果表明，硅烷化二氧化硅表面具有强疏水性质，因此可用该表面模拟亲油性岩石。随着 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 浓度增加，两种非离子表面活性剂在亲油岩石表面的吸附结构由无规则状先转变为半胶团，最后形成自组装单层膜；单层膜中分子的疏水链垂直吸附于表面上，亲水基则远离表面。与 $C_{12}E_2$ 相比， $C_{12}E_4$ 在较低浓度下就形成单层膜结构，且有序性更强。

在吸附表面活性剂单层膜的亲油岩石表面上，水的接触角远小于 90° ，表明岩石表面由亲油性转变为亲水性；润湿反转的微观过程是表面活性剂分子通过疏水作用与亲油岩石表面发生吸附，使亲水基暴露于上方，形成新的表面。新表面具有亲水性的原因在于水分子与表面活性剂亲水基之间存在强烈的库仑相互作用和氢键作用，能够克服水滴自身的内聚力而破坏其原有结构。 $C_{12}E_4$ 单层膜表面与水分子的相互作用比 $C_{12}E_2$ 的强，故 $C_{12}E_4$ 具有更强的润湿性改变能力。

亲油性岩石孔道中，油相可稳定的吸附在表面上，油膜转变为更薄的油层，油带具有从中间位置撕裂而向岩石表面吸附形成油膜的趋势。表面活性剂吸附后，岩石孔道表面转变为亲水性，水分子在库仑力和氢键的综合作用下，逐渐吸附占据岩石表面，并将油相驱替走，油膜及油带最终形成椭圆柱状结构，有从表面剥离的趋势。因此，亲水性岩石表面有利于原油的剥离和驱替。

关键词：非离子表面活性剂，分子模拟，吸附结构，润湿反转，微观机理

Molecular Simulation of Wettability Alteration of Oil-wet

Rock Using Surfactants

Qiao Gui-min (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Wettability affects the oil recovery through controlling the distribution and flow of the stratum fluid, and it can be altered by adding surfactants. However, the wettability alteration process is so complex which refers to the interaction between rock, oil, water and surfactant that the microscopic mechanism is not clear, and it hinders the application of surfactant flooding. In this paper, the nonionic surfactants, diethylene glycol monododecyl ether($C_{12}E_2$) and tetraethylene glycol monododecyl ether($C_{12}E_4$), were chosen to study the microscopic mechanism of wettability alteration of oil-wet rock, and discuss the effect of oil distribution and migration by different types of wettability.

Simulation results show that silanization silica surface is strong hydrophobic, and it can be used to simulate the oil-wet sandstone. With the nonionic surfactants concentration increasing, the adsorption structure changes from the random film to the hemi-micelle, and forms self-assembled monolayer finally which the hydrophobic chains adsorb on the surface vertically, and the hydrophilic groups are away from the surface. Compared to $C_{12}E_2$, the $C_{12}E_4$ forms self-assembled monolayer in the lower concentration and more orderly.

The contact angle of water is far lower than 90° when the surfactants adsorb on the oil-wet rock. It indicates that the wettability has been altered from oil-wet to water-wet, and the microscopic process could be described that the surfactants interact with rock through the hydrophobic interaction, while the hydrophilic group is away from the rock to form the new surface. The hydrophilic property of new surface is the cause of water and surfactant exist strong coulomb interaction and hydrogen bonding interaction, which could overcome the cohesive force of the droplet to destroy the original structure. Compared to $C_{12}E_2$, the interaction between $C_{12}E_4$ and water is higher, so $C_{12}E_4$ has stronger ability to alter wettability of oil-wet rock.

In the microchannel of oil-wet rock, oil can adsorb on the surface stably. The oil film

converts to thinner layer, and the oil belt has the trend to form the film through breaking from the middle to adsorb on the rock. After the surfactant adsorbed on the oil-wet rock channel, the wettability changes to water-wet. Water molecule would adsorb and occupy the rock surface by means of coulomb interaction and hydrogen bonding interaction, and displace the oil from the surface to form the cylindroid structure. Therefore, the water-wet reservoir contributes to enhance oil recovery.

Key words: nonionic surfactant, molecular simulation, adsorption structure, wettability alteration, microscopic mechanism

目 录

第一章 引言.....	1
1.1 润湿性概述.....	2
1.1.1 润湿性定义、类型及衡量标准.....	2
1.1.2 润湿性在相关领域的作用.....	3
1.2 油藏岩石的润湿性.....	3
1.2.1 油藏润湿性的类型.....	4
1.2.2 油藏润湿性的影响因素.....	4
1.2.3 油藏润湿性的评价方法.....	5
1.2.4 油藏润湿性与采收率的关系.....	6
1.2.5 油藏润湿性调控方法.....	6
1.3 表面活性剂改变油藏润湿性的研究现状.....	7
1.3.1 驱油用表面活性剂.....	7
1.3.2 表面活性剂改变岩石润湿性的实验研究.....	7
1.3.3 表面活性剂改变岩石润湿性的分子模拟研究.....	9
1.4 本文的研究思路.....	10
第二章 理论方法与模拟软件简介.....	11
2.1 分子模拟概述.....	11
2.2 力场.....	12
2.3 分子力学方法.....	12
2.4 分子动力学模拟.....	13
2.4.1 MD方法的基本原理.....	13
2.4.2 MD模拟的系综.....	14
2.4.3 周期性边界条件.....	15
2.5 Materials Studio软件简介.....	16
第三章 亲油性砂岩表面构建及微观润湿机理研究.....	17
3.1 引言.....	17
3.2 模型与计算方法.....	17
3.2.1 模型构建.....	17

3.2.2 模拟细节.....	18
3.3 结果与讨论.....	19
3.3.1 水滴在羟基化及硅烷化二氧化硅表面润湿行为的分子模拟.....	19
3.3.2 亲水性和亲油性模拟砂岩表面的微观润湿机理.....	23
3.4 本章小结.....	26
第四章 表面活性剂在亲油岩石表面的吸附及润湿反转机理研究.....	27
4.1 非离子表面活性剂在亲油岩石表面吸附行为研究.....	27
4.1.1 引言.....	27
4.1.2 模型与计算方法.....	28
4.1.3 结果与讨论.....	29
4.2 非离子表面活性剂改变亲油岩石润湿性的微观机理研究.....	35
4.2.1 引言.....	35
4.2.2 模型与计算方法.....	35
4.2.3 结果与讨论.....	36
4.3 本章小结.....	42
第五章 油藏岩石孔道中油水分布形态的分子模拟研究.....	43
5.1 引言.....	43
5.2 模型与计算方法.....	43
5.2.1 模型构建.....	43
5.2.2 模拟细节.....	44
5.3 结果与讨论.....	44
5.3.1 油膜在亲水性和亲油性岩石孔道中的分布形态.....	44
5.3.2 油带在亲水性和亲油性岩石孔道中的分布形态.....	50
5.4 本章小结.....	52
结论.....	53
参考文献.....	55
攻读硕士期间取得的学术成果.....	63
致谢.....	64

第一章 引言

石油作为主要的化石能源之一，直接关系着国民经济的发展和社会的安全稳定。当今我国经济和社会生活处于高速发展时期，原油产量和消耗量之间的矛盾日益突出，对外依存度不断提高，能源问题已成为制约我国经济发展的重要因素；加之各国竞相控制石油资源导致国际环境恶化，对我国的能源安全产生重大隐患^[1]。因此，如何大幅度提高石油的采收率是石油工业亟需解决的重大问题，从一次采油到二次采油，再到目前不断发展的三次强化采油技术，都是致力于最大限度提高原油的采出程度^[2]。油藏润湿性是描述地层固/液界面相互作用的重要参量，它直接控制油水流动及分布等，是影响原油采收率的重要因素^[3]。

早期的观点认为，驱油效率最高的是强水湿性油藏，这是基于强水湿条件下，毛管压力是采油过程的驱动力，能够增强注入水的渗吸能力，从而提高驱油效率来考虑的；随着研究深入，诸多实验结果^[4-6]表明弱水湿或中间润湿油藏对提高采收率更为有利。针对特定油藏，在不同的开采阶段，采用一定的驱油方法存在最佳的润湿性类型。因此，若可根据润湿性对原油采收率的影响规律，有的放矢地采取相关措施调控油藏润湿性，有望进一步提高原油的采出程度。目前最为常用的调控油藏润湿性措施是添加表面活性剂。

表面活性剂作为三次强化采油化学驱中的一种驱油剂被广泛地应用，它可有效改变地层界面性质，通过形成胶束增溶原油等，从而使滞留和吸附在岩石空隙中的原油被洗出，提高驱油效率^[7-9]。前期对表面活性剂驱油的研究中^[10]，焦点主要集中在表面活性剂在油/水界面所表现出来的作用，这一点非常重要，但并不完善。随着表面活性剂在油田中研究和应用的不断深入，人们逐渐认识到表面活性剂在岩石表面的吸附行为与其驱油性能之间存在密切的联系，表面活性剂通过吸附在岩石表面改变润湿情况，降低原油在多孔介质表面的附着力，进而将油膜剥落，使其投入流动状态。目前，针对表面活性剂改变油藏岩石润湿性的研究还存在很多问题，如表面活性剂的微观吸附过程及组装结构，润湿性的变化规律及润湿反过程的详细信息，现有实验方法和实验条件对润湿反转微观机理研究的限制等。因此，弄清表面活性剂改变油藏润湿性的微观机理有助于深入理解表面活性剂改变油藏润湿性过程中所涉及到的科学问题，并可为有目的地选择特定结构的表面活性剂进行油藏润湿性调控提供指导，具有重要的理论指导意义和现实应用价值。

1.1 润湿性概述

1.1.1 润湿性定义、类型及衡量标准

润湿是指一种液体（一般指水）取代固体表面上原有与之不相混溶的气体或液体的过程，即原有气/固或液/固界面消失，形成新的固/液界面的现象。它是材料本身的固有属性，反映了液体在固体表面吸附铺展的趋势。

润湿现象根据润湿历程的不同可分为沾湿润湿、浸湿润湿和铺展润湿。沾湿润湿又称为黏附，其本质可认为是在液体和固体相互发生接触，气/固界面和气/液界面被液/固界面所取代。浸湿润湿指的是一种固体浸入到液体中而改变润湿情况。铺展润湿是指液体铺展在固体表面上，气/固界面消失并产生液/固界面的过程。

衡量固体表面上某液体润湿性好坏最直接的量度就是接触角。接触角定义为在气、液、固三相接触并达到平衡条件下，从液/固界面开始，经过液体内部到达气/液之间的夹角，通常情况下用符号 θ 表示，如图1-1所示。当接触角 $\theta=0^\circ$ 时，表示该液体能够完全润湿该固体表面，即液体与固体间具有极好的亲和性；当 $0^\circ<\theta<90^\circ$ 时，这种亲和性相对弱一些，但仍具有很好的润湿能力；当 $90^\circ<\theta<180^\circ$ 时，这种条件下表示该液体已经不能润湿此固体表面，即液体与固体间亲和性很差；最后，当 $\theta=180^\circ$ 时，表明该液体完全不能润湿固体表面。

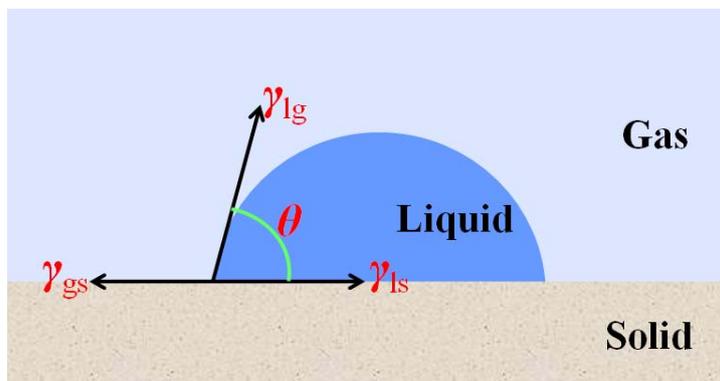


图1-1 接触角示意图

Fig1-1 The schematic illustration of the contact angle

在理想固体表面上，气、液、固三相界面张力达到平衡的条件下，接触角与三相之间界面张力满足如下关系式：

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1-1)$$

其中， γ_{gs} 、 γ_{ls} 和 γ_{lg} 分别表示气/固、液/固和气/液界面的界面张力。该方程最早是由

Thomas Young在1805年提出，称为杨氏方程^[11]。而对于现实条件下的各种固体表面，其润湿性还受到温度、液体的性质、固体表面化学组成及表面粗糙度等因素的影响。

1.1.2 润湿性在相关领域的作用

润湿性不仅与自然界中动植物的各种生命活动息息相关，而且在工农业、交通、微电子、医药、新材料、石油开采等诸多领域也发挥着重要的作用。

在仿生学研究领域，许多植物的叶子、动物的羽毛表面水滴上后极易滚落下去，说明表面具有非常强的疏水性，称之为超疏水效应。人们受这一效应的启发设计构造超疏水表面（接触角大于 150° 的表面），研制出了各种超疏水材料^[12]。超疏水材料具有优异的疏水性能和低表面粘滞性能，使得液体在表面的接触面范围很小、而接触角数值很大，液体在材料表面滚动滑落时能使表面的颗粒和杂质等吸附物脱落，从而实现自清洁功能。一般情况下，超疏水表面在疏水的同时，还具备超亲油的能力，因此可以实现油水分离。此外，超疏水材料已经被广泛用于汽车玻璃、天线等设施以防止冰雪堆积；应用于船舶、潜艇等航行体的外壳以减小阻力；应用于金属设备的表面，起到防腐蚀效果等。在此基础上，人们还进一步研制出了超双疏材料，水和油在该材料表面的接触角均大于 150° ，该类材料性能独特，应用前景广阔^[13]。

地层包含岩石、油、水等，岩石表面的润湿性对石油采出程度影响很大，在提高采收率方面发挥着重要作用。不同的油藏润湿性，不同的采油方法，最终的采收率可能相差很大，而且随着开采过程的进行，岩石润湿性处在不断变化之中，也会对最终的采收率产生重要的影响^[3,4]。如果针对特定油藏，能够给出润湿性与采收率关系，将对提高原油采出程度大有帮助。

1.2 油藏岩石的润湿性

油藏润湿性形成及演变涉及岩石、原油和地层水之间的综合相互作用，并受地层温度、压力等因素的影响，是一个极其复杂的过程^[14,15]。润湿性反映了油水与岩石表面的亲和能力。由于储层岩石本身具有强亲水性质，故早期人们认为油藏都是水湿的，水作为连续相占据岩石表面，原油被水包围形成液滴分布于孔道中。随着人们对油田开发过程中相关问题理解的不断深入，逐渐认识到原油中的活性物能够与岩石表面发生相互作用，破坏表面水膜，改变岩石润湿性。因此，油藏润湿性根据地层条件的不同可从强亲水到强亲油范围内连续变化。

1.2.1 油藏润湿性的类型

对于均质性油藏，依据水对岩石表面接触角的测定结果，可将其润湿性分为三类^[4]：当接触角小于 75° 时，为水湿型油藏；当接触角介于 75° 和 105° 之间时，为中性润湿型油藏；当接触角大于 105° 时，为油湿型油藏。对于非均质性油藏，不同岩石表面区域的润湿能力不同，可分为部分润湿型油藏和混合润湿型油藏^[16, 17]。

中性润湿、部分润湿与混合润湿的区别主要是中性润湿油藏岩石表面区域均没有强烈的亲水或亲油性倾向，且表现出的弱水湿或弱油湿倾向具有均匀性和相同的吸附优先程度；而部分润湿油藏，一部分区域具有强亲水性，同时其它区域表现出强亲油性，即不同区域具有不同的润湿选择性，且在岩层中随机分布；在混合润湿条件下，油相沿大孔道以连续状态分布，而较小的空隙在毛管力作用下吸附水分子，保持水湿状态。水湿、油湿和混合润湿型油藏的示意如图 1-2 所示。

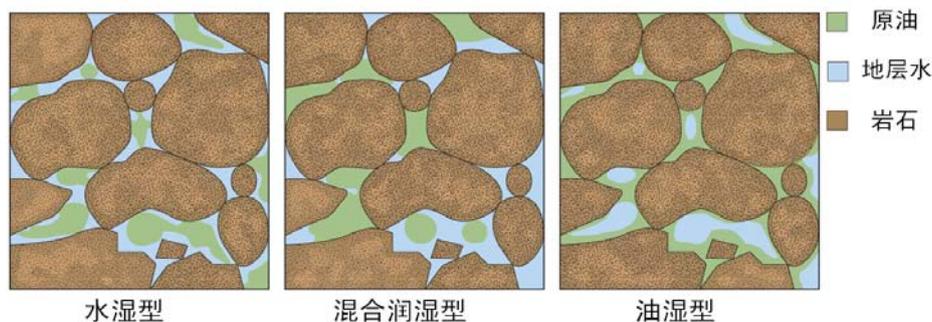


图1-2 水湿、混合润湿和油湿型油藏示意图

Fig1-2 The schematic illustration of water-wet, mix-wet and oil wet of oil reservoir

1.2.2 油藏润湿性的影响因素

地层流体与岩石相互作用复杂，岩石成分及结构、原油组分、地层水中无机盐种类及含量、地层温度等都对润湿性都具有重要影响，且随着开采程度不断加深、开采方法的不同，润湿性一直处于动态变化中。

(1) 原油组分的影响

原油是一种非常复杂的混合物，包含烷烃、芳香烃、胶质及沥青质等多种组分，原油中的极性组分能够吸附在岩石表面，破坏水膜，并促使烷烃等其它组分吸附，从而使油藏润湿性向亲油方向转化^[18]。原油中极性物质与岩石表面相互作用的机理主要包括酸碱相互作用、极性基团之间相互作用、形成离子键化合物、在岩石表面沉积等^[19]。

(2) 岩石组成的影响

构成含油储层的岩石复杂多样，石英、云母、长石、石灰石、白云岩等都是亲水性

矿物；但同时储层岩石颗粒之间需通过粘土矿物进行胶结，粘土矿物对岩石的润湿性影响很大，如绿泥石可使岩石向亲油方向转变，而蒙脱石、泥质胶结物等能够增强岩石的水湿性。此外，随着矿物表面化学组成、不饱和度及粗糙度的不同，岩石表面发生重构，表面电荷密度、极性、酸碱性等发生变化，进而导致润湿性的不同；表面电荷的改变还会引起表面吸附无机离子及有机分子能力的差异，影响优先吸附的流体类型^[20]。

（3）地层水的影响

地层水的性质如离子类型、浓度及 pH 值等，对原油中极性物质在岩石表面的吸附能力具有重要影响^[21]。岩石表面均带电，砂岩表面可吸附正离子，碳酸岩则能够吸附负离子，这些无机盐离子可在岩石表面形成扩散双电层，随着离子价数升高，扩散双电层压缩，极性物质的吸附量会增加，导致其油湿性增强。pH 值对润湿性的影响主要是它可改变岩石表面离子化程度和有机酸、碱的解离程度，随着 pH 值升高，岩石的水湿性程度增强。不同 pH 值条件下，无机盐离子对润湿性的影响也不同，在含有 Mg_2SO_4 的水体系中，在 pH 值大于 7 条件下， SO_4^{2-} 可增强固体表面的亲油性；pH 值小于 7 时，作用则恰恰相反^[22]。

（4）外界条件的影响

温度能够影响固体表面的润湿性。石英表面的亲水性随着温度升高而降低，并最终会转变为亲油性；而方解石表面的亲水性随温度的升高而增强^[23]。此外，开采过程也会影响油藏润湿性，随注入水不断增加，含水饱和度升高，注入水通过冲刷作用破坏油膜，使润湿性向弱水湿方向转化。

1.2.3 油藏润湿性的评价方法

油藏润湿性的评价方法主要包括定性方法、定量方法和现场测定方法^[24]。

定性方法主要包括：①低温扫描电镜法，原理是通过观测油水在岩石不同空隙结构中的分布形态判断润湿性。②Wilhelmy 动力板法，原理是通过计算粘附力，与油层其它力相比较来判定润湿性。③微孔膜测定法，该方法具有准确、可靠的优点，通过完整的毛管压力曲线实现润湿性的评判。此外，还有玻璃片法、显微镜检验法、浮选法、相对渗透率曲线方法等。

定量主要方法包括：①接触角法，原理是根据水滴或油滴在固体表面的铺展角度来衡量润湿性，常用的有板法、液滴法及固滴法等。②Amott 法，原理是润湿相流体自动渗吸入岩心驱替其它不润湿的流体，定义相对驱替指数评定润湿性程度。③USBM 法，

原理是通过做功使特定流体驱替另一种流体,根据所做功的比值定义润湿指数评定润湿性程度,能够实现快速测量。④自动渗吸法,原理是按照自吸速度和自吸量的变化曲线拟合得到自吸毛管压力曲线,以曲线下面积为基础定义润湿指数来衡量润湿性。⑤NMR张弛法,其原理是根据不同表面对液体分子的引力不同,通过测定液体分子的动态行为来衡量润湿性。

现场测定方法主要包括在位润湿性的测定,它以毛细管渗吸为基础实现润湿性测定。②常规井中润湿性的测定,其原理是通过制备特定岩心,将测井所得数据与自吸指数和电阻率指数相对比来衡量润湿性。

1.2.4 油藏润湿性与采收率的关系

在石油开采中,油藏润湿性直接影响油水在储层岩石中的分布状态和流动情况,控制相对渗透率、毛管力等的变化,进而影响原油采出程度。

水驱油过程中,一般认为强水湿条件下采收率最高,而亲油性油藏的采收率则相对最低。而近年来许多实验结果则认为^[4-6],中性偏弱水湿油藏的采收率更高。化学驱过程中,驱油剂不同、驱油方法及机理不同,润湿性对采收率的影响规律也不一致,至今并未有统一认识。聚合物驱中,某些条件下油湿性油层的驱油效率反而更高^[25];表面活性剂驱中,表面活性剂浓度达到临界胶束浓度时,采收率达到最大值^[26];而对于三元复合驱,润湿性对采收率影响尚不明确,部分研究结果表明,水湿和油湿条件下原油的采出程度相对最高^[27]。因此,分析总结油藏润湿性对原油采收率的影响规律,进而采取措施有目的地实施调控,有望进一步提高原油采出程度。

1.2.5 油藏润湿性调控方法

目前,调控油藏润湿性的方法主要有物理法和化学法。物理法主要是通过注蒸汽、加热、声波振动等破坏岩石表面的油膜,使其向亲水方向转化。化学法主要是向驱替液中添加化学试剂,通过化学试剂与地层之间的物理及化学作用而改变表面的润湿性质。这些化学试剂有酸、碱、分子膜、沥青质和表面活性剂等。

其中,研究最多的就是向驱替液中添加表面活性剂,并在现场得到了较为广泛的应用。但对表面活性剂改变岩石润湿性的作用机理,尚未形成统一认识,有的观点认为表面活性剂的吸附起主要作用,另一种观点则认为表面活性剂与极性组分结合形成离子对而改变润湿性。此外,对这一过程中微观层次的详细信息也了解的很少,有待于进一步深入研究。

1.3 表面活性剂改变油藏润湿性的研究现状

1.3.1 驱油用表面活性剂

表面活性剂是指加入少量即可改变体系的界面性质，产生润湿反转、乳化、增溶等作用的一类物质，是精细化工领域中非常重要的产品之一。按照油田通用标准，驱油用表面活性剂可分为阴离子型、非离子型、两性离子型和新型表面活性剂等^[28]。

阴离子型表面活性剂在三次采油过程中最为常用，主要有磺酸盐类和羧酸盐类表面活性剂。磺酸盐类表面活性剂按亲油基团的不同可分为：①烷基芳基磺酸盐②烷基和烯烴磺酸盐③聚氧乙烯醚磺酸盐④石油磺酸盐⑤木质素磺酸盐等。羧酸盐表面活性剂主要包括①天然油脂羧酸盐②石油羧酸盐③酰胺基羧酸盐④聚氧乙烯醚羧酸盐⑤木质素羧酸盐等。总体上，羧酸盐型表面活性剂的驱油性能比磺酸盐型要差，但两者配合使用可达到更好的效果^[29]。

驱油用非离子表面活性剂主要有聚氧乙烯醚型和多元醇型等类型。非离子表面活性剂的优点是具有良好的化学稳定性，临界胶束浓度低，抗盐能力强等特点；但同时存在耐温性差，浊点问题，吸附量高，价格昂贵等不足之处。

两性表面活性剂同时包含两种不同的亲水基团，可兼顾单一离子表面活性剂的优点，最具潜力的就是阴离子-非离子型表面活性剂，能够适应高温、高矿化度油藏开采的需求。

近年来，出现了新型表面活性剂，其功能奇特，引起了人们极大的兴趣^[30, 31]。目前研究热点主要集中在生物表面活性剂、Gemini 表面活性剂、氟表面活性剂、硅表面活性剂等方面。生物表面活性剂通过生物代谢获得，具有特殊的结构及性能，且成本低，污染小，是未来极具潜力的驱油体系。Gemini 表面活性剂的分子结构是两个普通的表面活性剂通过一个联接基结合在一起，具有多头多尾特点，从而产生优异的性能，具有高的界面活性，可扩大波及体积，兼有聚合物和传统表面活性剂的双重性能，主要有季铵盐型、硫酸盐型、非离子型等。碳氟表面活性剂具有憎水憎油，热稳定性好、低表面张力等优点。这些新型表面活性剂的优异性能使其在三次采油中的表现出广泛的应用前景。

1.3.2 表面活性剂改变岩石润湿性的实验研究

表面活性剂改变润湿性与表面活性剂在岩石表面的吸附行为密切相关，表面活性剂与岩石表面之间通过库仑相互作用、离子交换作用、氢键相互作用及疏水相互作用等发生吸附，产生不同的组装结构，进而影响润湿性质。大量的实验研究工作主要围绕两个

方面展开。一是研究表面活性剂在各种矿物表面的吸附过程，以及各种因素如温度、无机盐等对吸附行为的影响，通过计算接触角，分析表面活性剂吸附导致的润湿性改变。二是通过静态洗油实验及岩心驱替实验等，考察注入表面活性剂后采收率的变化，进而分析表面活性剂导致的润湿性改变。

杨光等^[32]研究了阳离子双子表面活性剂改变固体表面润湿性的能力，结果表明，在很低浓度下阳离子双子表面活性剂就可将亲油固体表面转变为亲水性表面，而对亲水性表面的润湿性基本无影响；随着疏水链长度增加，改变润湿性能力减弱。张瑞等^[33]也得到了类似的研究结果。曲岩涛等^[34]研究了 CTAB 阳离子表面活性剂改变砂岩表面润湿性的机理，认为 CTAB 可在砂岩表面形成双层吸附使表面转变为亲水性。而姚同玉等的研究表明，阳离子表面活性剂还可以与酸性物质形成离子对而将亲油性碳酸岩表面转变为亲水性^[35]。

Somasundaran P.等^[36]研究了表面活性剂在不同润湿性矿物表面上的吸附行为，结果表明十二烷基苯磺酸盐在亲水性矿物表面吸附等温线呈“S”型，吸附共分为四个过程，主要依靠分子与表面的库仑作用、分子尾链间的疏水相互作用等依次在表面形成无序结构、单层膜和双成膜结构；相应地矿物表面的润湿性由亲水转变为亲油，最后又转变为弱亲水状态。而阳离子表面活性剂十二烷基铵盐吸附在石英表面形成单层膜结构，使表面变为疏水性。

Ayirala S. C.等^[37]研究了烷基聚氧乙烯醚和烷基聚氧乙醚硫酸钠改变白云岩润湿性的能力，通过双滴双晶法测定动态接触角发现，两种表面活性剂均可使强油湿性白云岩表面转变为中性润湿状态，且后者具有更好的改变润湿性能力。Zhang D. L.等^[38]研究了阴离子表面活性剂改变方解石表面润湿性的能力，考察了表面活性剂浓度、无机盐浓度等对润湿性改变的影响，结果表明阴离子表面活性剂可将亲油性方解石改变为亲水性，随着无机盐浓度增加，接触角减小。Seethepalli A 等人^[39]研究了多种阴非离子表面活性剂改变大理石、方解石、白云岩及石印灰岩表面润湿性的能力，结果表明表面活性剂能将原油剥离表面，使表面转变为中性润湿。

Seiedi O.等^[40]用原油将云母表面处理为弱亲油状态，再分别用非离子表面活性剂 Triton X-100 和阳离子表面活性剂 CTAB 处理，采用原子力显微镜方法结合接触角测定研究其润湿性变化，结果表明 Triton X-100 能够将表面转化为亲水状态，而 CTAB 则使表面亲油性增强，原因是非离子表面活性剂能够通过疏水作用形成单层膜，而阳离子表面活性剂亲水基之间存在强烈的静电排斥作用，阻碍了单层膜的形成。Yeung A.等人^[41]

研究了甲基萘磺酸钠、十二烷基硫酸钠及十六烷基三甲基溴化铵改变亲油性玻璃润湿性的能力，结果表明两种阴离子具有更强的润湿性改变能力，原因是阴离子表面活性剂可与表面上阳离子极性物质结合而从表面剥离，使表面由亲油变为亲水。

毕之初等^[42-44]对十二烷基苯磺酸钠和十二烷基三甲基溴化铵改变硅胶和高岭石表面润湿性进行了研究，发现表面活性剂溶液在一定浓度范围内可将表面改变为强亲水性，明显提高洗油能力，而界面张力却远远达不到超低状态，从而说明通过改变润湿性能够达到提高采收率的效果。Yongfu Wu 等人^[45]通过自吸实验，以环烷酸/癸烷体系作为模拟油，考察了阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂的渗吸驱油能力，结果表明烷基苯基溴化磷的能力最强，同时界面张力较高，从而证明这是由岩石表面润湿性改变导致的。

Austad 等人^[46, 47]针对碳酸盐油藏润湿性改变做了大量的研究工作，结果发现阳离子表面活性剂比阴离子表面活性剂具有更强的使油湿性岩石变为水湿的能力，推断其原因是碳酸盐油藏表面带正电，主要吸附酸性物质，阳离子表面活性剂可与这些酸性化合物形成离子对而剥离，从而露出岩石原有的亲水表面；而阴离子表面活性剂则是通过疏水作用与吸附的原油结合形成单层膜而改变润湿性；由于前者的作用强度高于后者，因而阳离子表面活性剂具有更强的改变润湿性能力。Salehi 等人^[48]通过砂岩岩心驱替实验进一步证明阴离子表面活性剂改变亲油砂岩表面润湿性的能力比阳离子表面活性剂强，从另一角度验证了 Austad 提出的润湿性改变机制。

1.3.3 表面活性剂改变岩石润湿性的分子模拟研究

随着计算机技术的迅速发展，如今分子模拟方法已成为从微观角度开展研究的重要手段^[49, 50]，它能够模拟实验无法得到的现象，解释验证已有的机理，开展新材料的设计等，已被广泛应用于生物、医药、材料、石油化工等领域，发挥着越来越重要的作用。

目前针对表面活性剂改变岩石润湿性的分子模拟还很少，研究非常薄弱。李小波^[51]采用耗散动力学方法研究了表面活性剂的润湿反转过程，在无表面活性剂作用下，油珠能吸附亲油岩石表面上，加入表面活性剂后，发生润湿反转，油珠逐渐被剥离；并进一步考察了水流作用对原油运移形态的影响，无表面活性剂时，油珠最终完全脱离亲水岩石表面，而加入表面活性剂后，油珠变为油膜吸附在岩石表面上，得到了与实验研究一致的结论。卢贵武等^[52, 53]采用分子模拟方法研究了十六烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠及鼠李糖酯与油水混合物在石英和方解石表面的吸附行为，结果表明三种表面活性剂均

能降低原油与岩石表面的结合能，从而起到驱油的作用；十二烷基苯磺酸钠和鼠李糖酯能将岩石表面从亲油转变亲水，起到润湿反转的效果。苑世领等^[54]采用分子动力学模拟方法考察了 CTAB 改变砂岩表面润湿性的机理，研究发现 CTAB 通过疏水尾链与原油发生相互作用，将吸附在砂岩表面的油膜剥离，使原始砂岩表面露出，从而将岩石润湿性变为亲水。总体上看，采用分子模拟方法可详细考察表面活性剂作用过程的详细信息，有望从分子水平揭示润湿反转的微观机理，具有实验方法无可比拟的优势，但目前研究非常不充分，大量的问题有待于解决。

此外，科研人员采用分子模拟对表面活性剂在各中固体表面的吸附行为进行了大量研究，通过分析密度分布、相互作用强度及扩散系数等微观参量，揭示了微观吸附过程及组装结构；并考察了温度、无机盐及表面活性剂复配等因素对其吸附的影响，这些工作可为我们的研究提供一定的借鉴作用^[55-57]。

1.4 本文的研究思路

本文采用分子模拟方法，以十二烷基二聚氧乙烯醚和十二烷基四聚氧乙烯醚两种非离子表面活性剂为研究对象，构建硅烷化二氧化硅表面模拟亲油砂岩，研究表面活性剂吸附导致润湿反转的微观机理，探讨润湿性对油水分布及运移的影响，该研究对深入理解、完善表面活性剂改变油藏润湿性的作用理论具有重要作用。

首先，构建羟基化及硅烷化二氧化硅表面，研究纳米水滴在各表面上的吸附铺展形态，考察不同表面的润湿性，分析润湿性不同的微观机理，并选择疏水二氧化硅表面模拟亲油砂岩。接着采用分子动力学模拟方法研究非离子表面活性剂在亲油岩石表面的吸附组装结构，考察浓度、溶剂等因素对其吸附行为的影响，得出非离子表面活性剂的吸附模型。在此基础上，在亲油岩石表面搭建表面活性剂自组装膜结构，研究水滴在其上的吸附铺展形态，考察润湿性变化，揭示表面活性剂导致润湿反转的微观机理。最后，研究不同润湿性岩石孔道中油水相的微观分布形态，探讨润湿性对驱油过程的影响。

通过本文的研究工作，可从分子水平理解表面活性剂吸附导致润湿反过程的详细信息，明确表面活性剂改变油藏润湿性的微观机理，丰富完善表面活性剂驱油的作用理论和研究手段，具有重要的理论意义。

第二章 理论方法与模拟软件简介

2.1 分子模拟概述

自上世纪以来，随着计算机技术的蓬勃发展，以计算机为研究工具，利用计算数学并结合物理、化学及材料等领域理论来解决复杂问题的方法称为计算机模拟，也称作“计算机实验”方法。它不仅能够定性描述相应的研究体系，还可以给出研究对象结构和性能的定量结果，目前已被广泛应用于生命现象、航空航天、气象预报、工程技术、生物医药等方面，并成为理论物理学家、实验物理学家、实验化学家及材料专家等开展科学研究重要的“武器”之一，发挥着越来越重要的作用。

计算机模拟的实施，前提需要计算机和模拟软件，可统一将其看作为一种“实验仪器”，通过相应操作可获取有用的“实验”结果。一方面它可以用来模拟现代实验方法尚难以研究的现象和过程，对比验证近似理论的正确性，从而发展新的理论；另一方面，还能够开展新材料的设计，首先在计算机上设计出系列新分子，通过模拟预测新分子的结构和性质，设计出开发新材料的方案，从而可大幅度降低新材料研发成本、缩短研制周期^[58, 59]。目前计算机模拟方法已成为除实验和理论方法之外，第三种开展科学研究、解决实际工程问题的重要手段，它是联系理论与实验的桥梁，三者相互联系、相辅相成。

按照时间尺度和空间尺度划分，计算机模拟方法从宏观到微观可分为宏观层次模拟、介观层次模拟、统计力学层次模拟和量子力学层次模拟。宏观层次的模拟方法，着重致力于解决各种复杂的工程实际问题，通过对工程物理模型实施精确的网格划分（有限元和有限差分等）来计算相应的宏观性质。介观层次模拟方法（平均密度场密度泛函法和和软粒子动力学法）主要研究介于微观和宏观之间的介观尺度模型（高分子体系、复杂流体等），可解决高分子领域和化学工程等领域的许多复杂问题，如聚合物共混体系的形态及流变行为、多孔介质中流体等。目前介观层次的相关理论还不完善，有待于进一步研究。统计力学层次模拟方法忽略了原子中电子间的相互作用，将原子视为具有一定性质的粒子，考察粒子之间的作用力，最终给出相应的微观运动状态，主要有分子动力学、蒙特卡洛方法和分子力学方法。量子力学层次模拟方法涉及电子间的相互运动，计算量很大，目前仅能研究很小的体系，考察分子结构、电子性质、化学反应路径及反应机理等，主要有从头算方法、半经验方法和密度泛函理论方法等。在上述四个层次中，将针对微观体系开展研究的量子力学和统计力学层次的模拟技术称为分子模拟^[60]。

分子模拟以原子作为研究的基本粒子单位，可以考察体系中物质的静态构象，还能够研究体系随时间变化的行为，进而给出体系的各种物理化学性质，并最终将这些分子的运动轨迹以动态画面的形式呈现出来。本论文我们主要用到分子力学和分子动力学模拟方法，采用分子力学对构建的体系进行优化，采用分子动力学方法对体系进行模拟计算，分析构型的变化和相互作用的差异，进而揭示微观机理。

2.2 力场

分子力学及分子动力学模拟中，各原子之间的相互作用通过力场进行描述，其结果准确与否关键在于所使用的力场形式。用经验势函数的数学表达式描述分子间的相互作用势称为力场，力场是运用经典力学进行模拟的基石。在实际应用中，一般把力场分为若干不同的组成成分，并通过实验方法和理论计算相结合得到参数，分子内或分子间的相互作用能主要包括键的伸缩(E_{str})、键的弯曲(E_{bend})、二面角的扭转(E_{tors})、非键相互作用(E_{vdw} 和 E_{elec})，以及耦合作用能(E_{cross})等，所以一般力场的表达形式如下：

$$E_{total} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{elec} + E_{vdw} + E_{cross} \dots\dots \quad (2-1)$$

其中， E_{total} 为分子的总能量，对于更复杂的力场会包含其它更多的势函数。

一般来说，建立的分子力场应该具有较强的通用性。到目前为止，人们已经发展了多种分子力场，主要包括 AMBER、CFF、MM2、DREIDING、Universal、CVFF、PCFF、COMPASS 等，不同的力场具有不同的特点及使用范围。其中，COMPASS 力场作为第一个基于量子力学从头算的力场，能在相对很大的温度和压力范围内对大部分金属及其氧化物、无机小分子、高分子的体相性质、界面性质及共混体系等进行模拟研究，具有很好的普适性。此外，可移植性是分子力场的一个重要属性，这使得仅依据测试的一组或者几组参数，就可以解决更大范围的众多问题，如从测试小分子得到的数据可用来研究具有类似结构的大分子，目前力场的可移植性研究还不很成熟。总之，为保证模拟结果的精确性，应根据具体的研究对象，选择合适的力场形式^[61]。

2.3 分子力学方法

分子力学方法又称为能量最小化方法，它基于 Born-Oppenheimer 近似，以能量作为原子核位置的函数，忽略了原子中电子之间的运动及相互作用，通过简化作用模型给定

原子间相互作用势（即力场），寻求能量最低的几何构型；在此基础上计算体系的物化性质。分子力学方法的本质以寻求能量最低的几何构象为最终标准^[60]。

能量最小化的方法主要有最速下降法、共轭梯度法、牛顿-拉森法、Smarter 法等。最速下降法为一级导数求值法，它根据当前位置的导数，通过搜索，得到势能面的极小值点。共轭梯度法用的也是一级导数求值法，与最速下降法的区别是该方法进行搜索时用的是前一步优化好的结构，所以收敛性相对更好，但同时对分子的初始结构也具有更高的要求。牛顿-拉森法为二级导数求值法，需要计算 Hessian 矩阵，故计算量很大。Smarter 方法则是在应用牛顿-拉森法之前，先采用最速下降法和共轭梯度法进行初步优化，这样既可提高收敛精度，又能节省计算时间，是目前最为常用的一种优化方法。

与量子力学层次模拟方法相比，分子力学模拟具有方法简单，计算所需时间短，可研究大分子复杂体系等特点。分子力学方法被广泛应用于药物大分子、生物大分子及 DNA 等多原子复杂体系的静态研究和计算。其缺点在于无法考察与电子有关的性质。

2.4 分子动力学模拟

随着计算机硬件水平的不断提高，结合趋于完善的经典力学理论，分子模拟的研究逐渐由静态向动态、由小尺度向大尺度方向扩展，分子动力学模拟(MD)方法逐渐发展起来，目前已成为改进已有模型、预测体系性质及验证理论的有效工具^[62]。其基本思想是以原子或分子作为基本粒子组成系统，通过力场描述粒子的势能函数，根据粒子的受力求解牛顿运动方程，得到粒子的位置和速度随时间变化的轨迹，进而求解宏观性质。

2.4.1 MD 方法的基本原理

MD方法的出发点是认为所有粒子的运动可以用经典力学进行处理^[63]。在经典力学理论中，原子*i*所受到力的大小可用势能的梯度进行表示：

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

给定原子*i*的初速度 \vec{v}_i^0 和位置 \vec{r}_i^0 ，求解牛顿运动方程，就可得到系统中任意*t*时刻原子的加速度 \vec{a}_i 、速度 \vec{v}_i 及位置坐标 \vec{r}_i 。最终获得系统中各粒子随时间变化的轨迹信息，进而求解体系的相关性质。

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (2-3)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{r}_i = \frac{d}{dt} \bar{v}_i = \bar{a}_i \quad (2-4)$$

$$\bar{v}_i = \bar{v}_i^0 + \bar{a}_i t \quad (2-5)$$

$$\bar{r}_i = \bar{r}_i^0 + \bar{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \bar{a}_i t^2 \quad (2-6)$$

分子动力学模拟程序中最重要的一步就是求解牛顿运动方程，而这一求解过程与所使用的积分算法密切相关，选择一种好的算法，既能缩短程序运行时间，还同时能保证结果的准确性。其中应用最广就是Verlet算法^[64]。考虑粒子坐标 $r(t)$ ，其Taylor级数展开式为：

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{d^2 t} \delta t^2 + \dots \quad (2-7)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{dr}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{d^2 t} \delta t^2 + \dots \quad (2-8)$$

将上述两式相加可计算出任意时刻的位置，即为Verlet算法公式：

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{d^2 r}{d^2 t} \delta t^2 \quad (2-9)$$

将两式相减可得到任意时刻的速度计算公式：

$$v(t) = \frac{dr}{dt} = \frac{1}{2\delta t} [r(t + \delta t) - r(t - \delta t)] \quad (2-10)$$

Verlet算法具有易程序化、时间可逆、每步只需计算一次力等优点。但其对速度的计算存在一定的缺陷，根据公式(2-10)计算出的速度是当前位置的速度而不是新位置的速度。为此人们对Verlet算法进行了改进，发展了蛙跳Verlet算法、速度Verlet算法及Beeman算法等以提高其计算的准确性。

MD模拟的过程基本可分为四个步骤：首先构建相应的微观模型，读入指定运算条件的参数；其次需要给定模拟的初始条件，即给定体系中所有的粒子一个初始的位置坐标和速度，当模拟的时间足够长时，最终的平衡状态相同，与给定的初始化条件无关；然后选定系综、周期性边界条件等参数就可以运行分子动力学模拟程序，求解牛顿运动方程，给出各粒子的位置和速度随时间演化的轨迹；最后根据得到的轨迹信息，获取体系的物理化学性质。

2.4.2 MD 模拟的系综

根据统计力学原理，任何一个系统的宏观性质代表着所有量子态的统计平均，因此

需要通过定义一个系综来计算出体系的宏观性质。系综指的是由宏观性质相同而微观性质各不相同的体系组成的集合,它包含了一个体系中的全部微观状态,是一个概念工具。系综的类型主要包括以下四类^[65]。

(1) 微正则系综(microcanonical ensemble, NVE)

在微正则系综中,能量 E 、粒子数 N 和体积 V 保持恒定,它是一个孤立的、保守的统计系综。在模拟的过程中,粒子数和体积在初始时刻给予一定的初始值后就不会再发生变化,而能量需要通过一定手段进行控制才能保持不变,一般是通过调整动能的贡献,即进行速度标度来实现的。

(2) 正则系综(canonical ensemble, NVT)

为使分子模拟更接近实际应用,我们往往需要保持温度不变,而体系的能量是不断变化的,NVT系综模拟关键是控制温度所使用的方法,可直接对粒子的速度进行调正,通过改变体系的动能来实现温度的调节,或者可以使系统的温度与外界的某一热浴保持相同。目前常用的控温方法有速度标定法、Andersen热浴法、Berendsen热浴法、Nosé热浴法及Nosé-Hoover方法等。

(3) 等温等压系综(constant temperature and pressure ensemble, NPT)

此系综中体系的粒子数、温度和压力都不变,即 N 、 P 、 T 恒定。关于温度的控制方法和NVT系综中一样,对压力的控制需要通过调节系统的体积来得到,可以通过调节体系元胞中各方向尺寸的大小来控制体积的变化,进而保持压力的恒定。常用的控压方法有标度变化恒压法、Andersen方法、Berendsen方法和Parrinello-Rahman方法等。

(4) 等压等焓系综(constant pressure and enthalpy ensemble, NPH)

等压等焓系综是粒子数 N 和压力 P 不变的同时,还要保持焓值 H 的恒定。这一系综引入了压力恒定项,与许多化学反应中的恒压条件相类似,引起了人们较大的兴趣,但同时控制压力和焓值不变难度很大,不易实现。

2.4.3 周期性边界条件

一般来讲,分子模拟的体系中粒子数目在几百个到几千个不等,用如此微小的体系来模拟宏观物质的性质显然是不合理的,存在不可忽略的边界效应,为此需要引入周期性边界条件。周期性边界条件是通过有一个中心盒子在空间内复制模拟盒子,例如对于一个三维模拟盒子,其周围有26个相邻的镜像盒子,其作用是在粒子的运动过程中,当任意粒子运动到系统外时,则必有相应的粒子从相反界面回到系统内,从而保证该模

拟体系的粒子数目不变；且在计算粒子相互作用力的时采取最近镜像方法，能够比较全面的处理边界处的原子受力情况，消除边界效应，从而更好的模拟真实体系的性质。

需要强调的是，并不是所有的模拟都需要在各个方向上施加周期性边界条件，例如在研究小分子在表面吸附时，就只需在平行于表面方向施加周期性边界条件。此外，还有些问题需要非周期性边界条件进行处理。

2.5 Materials Studio 软件简介

Accelrys 公司作为全世界领先的计算科学公司，能够提供物理、化学、材料等领域的分子模拟方案及相关硬件服务。其中主要产品之一就是 Materials Studio 分子模拟软件，它采用先进的计算方法，可模拟包含催化与化学反应、固体及表面化学、高分子材料与聚合物、纳米材料、晶体与衍射、配方设计等研究领域的重要前沿课题。Materials Studio 软件具有友好的用户界面，操作简单，高度模块化，可以运行在各类台式机、服务器和计算集群等硬件平台上等特点，使科研人员能方便的建立三维结构模型，并进行模拟和分析。

目前 Materials Studio 软件中主要包含以下模块：Visualizer 模块、DMol³ 模块、CASTEP 模块、Amorphous Cell 模块、Discover 模块、Forcite 模块、DPD 模块、MesoDyn 模块、Reflex（晶体衍射）、Sorption 模块、QSAR 模块等，可开展从量子力学层次、统计力学层次、介观层次到宏观层次的多尺度模拟研究。本硕士论文的研究工作主要依赖 Visualizer 模块、Amorphous Cell 模块及 Discover 模块来展开。

Visualizer 模块是 Materials Studio 软件的核心，它提供了软件的基本环境及建模和操作所需的各种工具，使建模和结果分析具有灵活、操作简单等优点，但本身并不能实施计算任务。

Amorphous Cell 模块同时具备了建模和计算的功能，可以构建各种小分子、聚合物及任意共混体系的无定形结构，考察结构和性质的关系，明确内部的微观作用机理，为新体系的设计提供指导。

Discover 模块以经典力学理论为基础，计算出体系中所有粒子每一时刻的位置和速度，然后根据统计力学原理求平均可计算出各类结构参数、力学量及动力参数等。可研究界面吸附、分子聚集、晶体及溶剂化体系等诸多问题。

第三章 亲油性砂岩表面构建及微观润湿机理研究

3.1 引言

表面润湿性对材料的性质具有重要影响，目前已能通过实验方法精确地测量特定液体在固体表面的接触角，从而定量地评价该固体表面的润湿性质^[66]。然而，实验研究无法细致刻画液体分子与表面间的微观相互作用，制约了对微观润湿机理的深入研究。分子模拟方法恰好能弥补这一不足，利用分子模拟技术，可以模拟液体分子润湿固体表面的完整过程，获取实验无法得到的结构特性信息及动力学性质。众多研究人员借助分子模拟研究了微观水团簇在石墨^[67]、二氧化钛^[68]、二氧化硅^[69]、聚丙烯^[70]等表面上的润湿行为，通过密度分布、扩散系数等参量分析了润湿性不同的微观机理，计算得到的接触角与实验值基本吻合。近年来，固体材料表面自组装单层膜的润湿性成为材料界面研究领域又一个热点问题，通过两亲分子在基体上的化学键合可获得亲水性不同的表面，并进一步采用分子模拟方法对不同自组装膜表面润湿性差异的机理进行深入探讨^[71]。这些研究为深入理解润湿的微观过程提供了有力帮助。

油藏岩石润湿性影响因素多，表现形式更为复杂。随着油气运移，原油中活性物质能与岩石表面发生吸附，起到“锚”的作用，导致原油中其它组分的进一步吸附，从而使岩石润湿性向亲油方向转化。目前，采用分子模拟方法，针对岩石表面微观润湿行为的研究还鲜有报道，开展这些工作有利于深入理解油藏岩石润湿性改变的微观机理，并可为有目的地进行油藏润湿性调控提供一定理论指导。

本章中，我们以二氧化硅模拟砂岩，分别对其表面进行羟基化和硅烷化处理以获取不同润湿性的表面；采用分子动力学模拟方法，研究水滴在各表面上的吸附铺展过程，揭示羟基化及硅烷化二氧化硅表面的微观润湿机理。

3.2 模型与计算方法

3.2.1 模型构建

建模和计算的基础是Materials Studio软件平台。首先利用已有软件的数据库导入 α -石英晶体，其晶格参数为 $a=b=0.4910\text{nm}$ ， $c=0.5402\text{nm}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ；切取(001)面作为研究表面，尺寸大小为 $6.87\text{nm}\times 6.80\text{nm}\times 1.26\text{nm}$ ，通过表面O原子加H实现表面羟基化(-OH)；将表面连接上 $-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 实现表面硅烷化处

理^[72]。然后运用Build Nanostructure工具构建一个包含479个水分子的纳米水滴，将其置于各表面上；便得到模拟所需的初始构型，如图3-1所示，其中红色的代表O原子，白色的代表H原子，灰色的代表C原子，黄色的代表Si原子。建模及模拟过程中力场选择COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)^[73]，它是第一个能够准确模拟预测单个分子或凝聚态物质的结构、构象、振动频率、热力学性质的从头算力场，其总势能表达式如下：

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

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

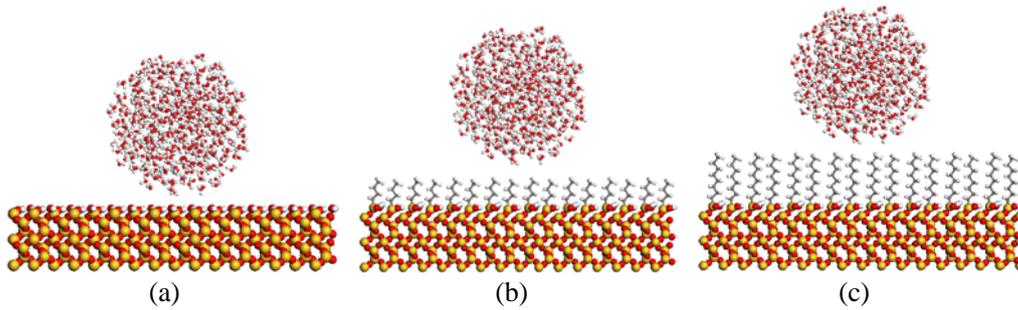


图 3-1 水滴在羟基化和硅烷化二氧化硅表面上的初始构型

Fig3-1 The initial configuration of water droplets on the hydroxylation/silanization silica surface

(a): -OH; (b): -(CH₂)₃CH₃; (c): -(CH₂)₇CH₃

3.2.2 模拟细节

模拟中，固定二氧化硅基体中的所有原子的坐标，首先通过 Discover 模块^[74]下的Minimizer 工具运用 COMPASS 力场选择 Smart 方法对体系进行 20000 步的结构优化，然后在温度为 298K 下进行 1000ps 的分子动力学(MD)模拟，选择正则系综(NVT)^[75]，控制温度措施为 Andersen 恒温器^[76]，体系中粒子的初始速度和位置依据麦克斯韦-波尔兹曼分布随机得到。考虑周期性边界条件的影响，假设时间平均可转化为系综平均，牛顿方程通过 Velocity Verlet 算法^[64]进行求解。采用 Atom Based 方法计算范德华作用，库仑

相互作用则通过 Group Based 方法进行计算^[77, 78]，截断半径为 1.25nm(spline width: 0.30nm, buffer width: 0.10 nm)，大于截断半径的分子间作用则通过平均密度近似进行计算。模拟步长为 1.0fs，以 1000fs 为间隔记录体系演化信息，共输出 1000 帧。模拟过程中发现，500ps 后各体系开始达到平衡状态，最后 250ps 体系充分平衡，所以各参量的统计平均值通过最后 250ps 轨迹信息进行取样平均计算得出。

3.3 结果与讨论

3.3.1 水滴在羟基化及硅烷化二氧化硅表面润湿行为的分子模拟

3.3.1.1 平衡构型

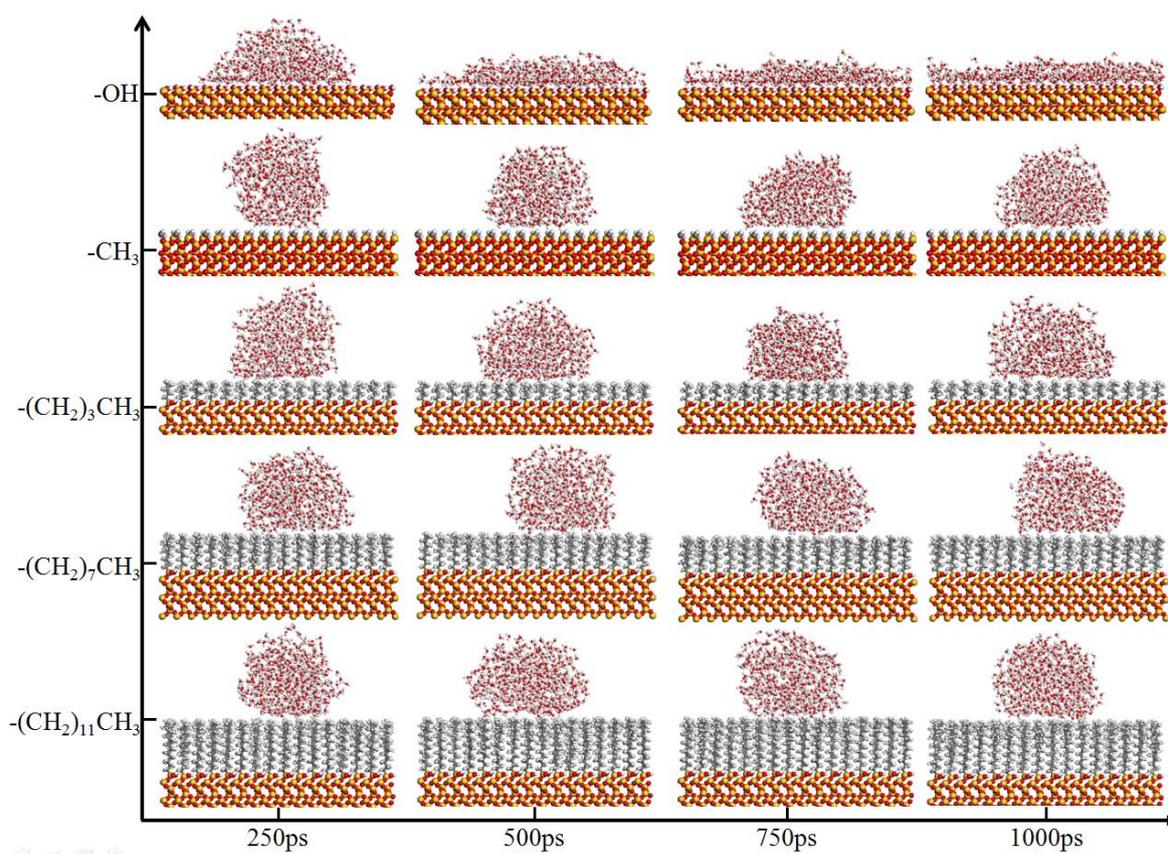


图 3-2 不同修饰二氧化硅表面上水滴随模拟时间变化的构型图

Fig3-2 Snapshots of water droplets on the modified silica surface with simulation time increased

从微观角度来说，水分子在固体表面的分布形态能够直观反映水对该固体表面的润湿能力。图 3-2 给出了随着模拟时间的增加，水滴在 -OH、-CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-(CH₂)₁₁CH₃ 修饰的二氧化硅表面上分布形态的变化。可以看出，羟基化二氧化硅表面上，在 250ps 时纳米水滴中靠近表面的水分子已铺展在表面上，水滴变为半球形；750ps 后，水滴完全破裂，水分子完全铺展在羟基化二氧化硅表面上形成一层水膜，表明该表面对

水具有很好的润湿性。而对于硅烷化二氧化硅表面，随着模拟时间增加，纳米水滴始终保持一种团簇结构，而形状变为各种不规则结构，并未与固体表面发生强烈的相互作用；这表明水在硅烷化二氧化硅表面润湿性很差；且随着烷基链增长，疏水性具有增强的趋势。根据纳米水滴质量重心与表面之间距离随时间的演化曲线也可得出与上述构型变化相同的结论，如图 3-3 所示。上述模拟结果与实验现象相吻合，因此，采用分子模拟方法选择 COMPASS 力场是可靠的。考虑到油藏岩石表面的复杂性，在下面的研究中我们分别选择羟基化和硅烷化二氧化硅表面近似模拟亲水性和亲油性岩石。

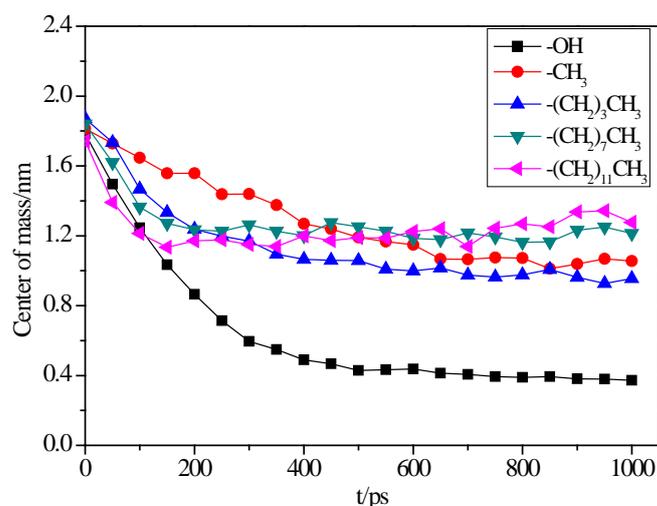


图 3-3 质量重心与表面之间距离随模拟时间变化图

Fig3-3 The time dependence of the height of center of mass of water droplet relative to the surface

3.3.1.2 密度分布

平衡态时，各表面上水滴的微观分布形态可通过水分子沿垂直表面方向（Z 方向）的密度分布进行定量描述，如图 3-4 所示。羟基化二氧化硅表面上水的密度在 $Z=1.66\text{nm}$ 处出现一个明显的峰，随后急剧减小，这表明水分子形成一层水膜铺展在表面上。在硅烷化二氧化硅表面水的密度分布均为一条较为平滑的曲线，随着逐渐远离表面，密度缓慢减小最终变为零，这反映了水分子仍旧以水滴的形式存在，并未铺展在表面上；而在靠近表面处出现一个小的峰值，这是水分子与表面之间的范德华相互作用造成的；进一步对比四种表面发现， $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 修饰的二氧化硅表面的疏水性比 $-\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 要强一些。此外，图 3-4 中还给出了 $-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 表面上 C 原子的密度分布，从图中可明显看出分别形成了一个、四个、八个和十二个强度基本相同的峰值，说明各碳链均形成有序的自组装膜结构，表面具有良好的平整性。

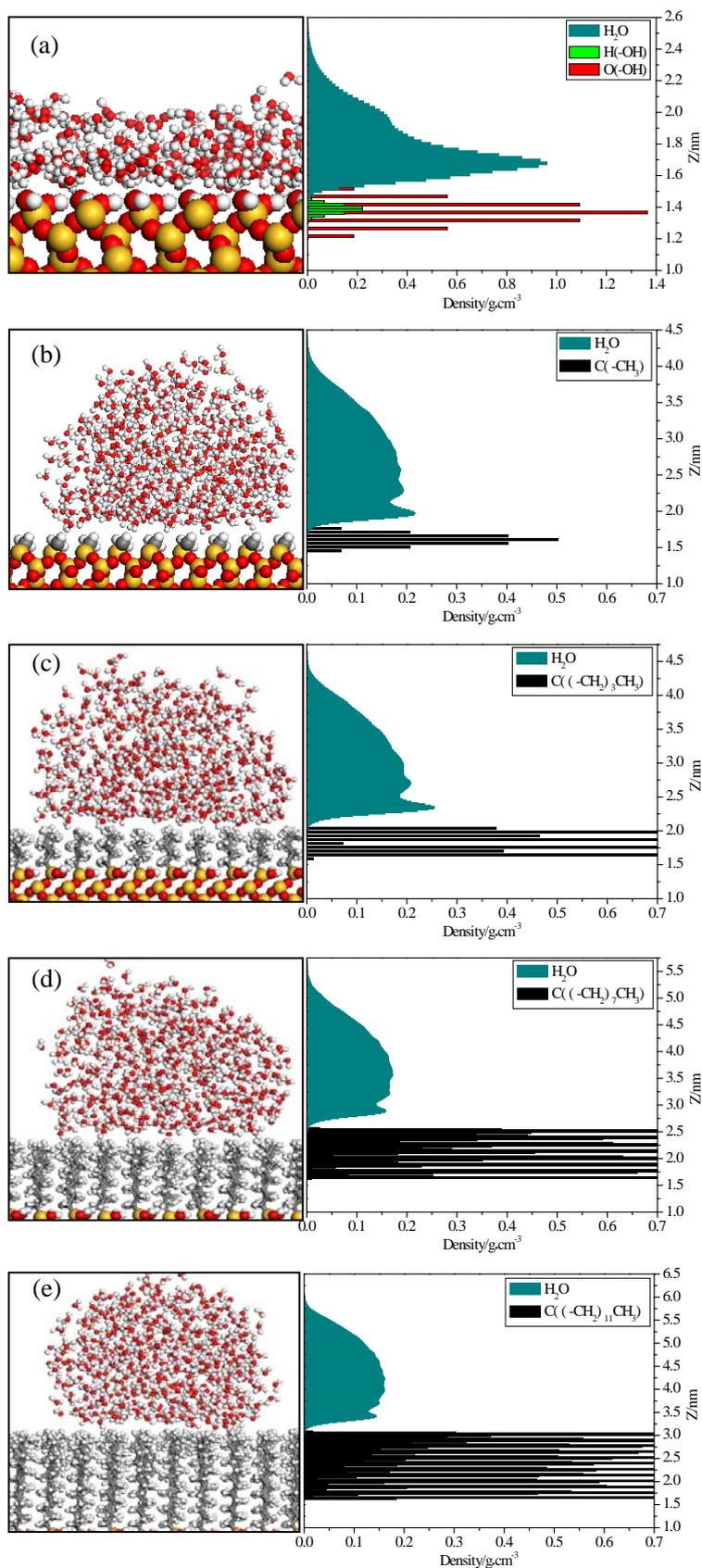


图 3-4 不同体系中水分子和碳原子沿 Z 方向的密度分布图

Fig3-4 The z-axes density distribution of water and carbon in different systems

(a): -OH; (b): -CH₃; (c): -(CH₂)₃CH₃; (d): -(CH₂)₇CH₃; (e): -(CH₂)₁₁CH₃;

3.3.1.3 接触角计算

接触角是定量评价固体表面润湿好坏程度的直接量度。根据 Fan^[79]提出的方法,将平衡态时的水滴仍近似看作理想球体的一部分,如图 3-5 所示,其中 h 为水滴的高度, r 为水滴与表面接触圆面的半径, R 为水球的半径,接触角(θ)可通过以下公式计算得出:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R} \quad (3-1)$$

$$(R-h)^2 + r^2 = R^2 \quad (3-2)$$

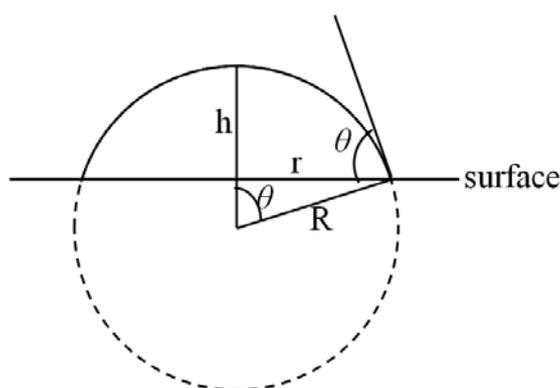


图 3-5 接触角计算示意图

Fig3-5 The schematic illustration of calculating contact angle

平衡态时水滴的接触角如表 3-1 所示。可以看出,模拟计算值和实验值基本一致,表明运用该模型计算接触角是合理的。值得注意的是,对于-OH 表面,水滴最终形成水膜铺展在表面上,已完全不具有类似球状结构,故计算误差可能很大,且表面羟基密度对水的接触角大小有重要影响,羟基密度越大,其亲水性越强。对于四种硅烷化二氧化硅表面均表现出疏水性,随着烷基碳链增长,疏水性呈现增强趋势。

表 3-1 水滴在各表面上接触角的计算值和实验值

Table3-1 The calculated and experimental value of water droplet on the modified silica surface

Surface	Contact angle/°			
	Simulation	Experiment ^a	Experiment ^b	Experiment ^c
-OH	28.5	26.8	\	\
-CH ₃	92.3	\	90.8	\
-(CH ₂) ₃ CH ₃	103.0	\	\	102.0
-(CH ₂) ₇ CH ₃	109.5	\	110.0	109.0
-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	113.1	\	112.0	110.0

^a taken from the reference^[80]; ^b taken from the reference^[81]; ^c taken from the reference^[82].

3.3.2 亲水性和亲油性模拟砂岩表面的微观润湿机理

对于上述各表面，羟基化处理的二氧化硅表面具有优异的亲水性，而硅烷化处理的则具有较强的疏水性。从微观角度来讲，这主要是由水分子与各表面的作用过程、作用类型及作用强度等因素不同而造成的。接下来我们将从相互作用能、径向分布函数及扩散性质等方面对不同模拟砂岩表面的微观润湿性机理进行研究。

3.3.2.1 水分子与岩石表面的相互作用

液体与固体表面之间的相互作用能是衡量两者作用强弱最直接的参量，该值越大，说明相互作用越强。水分子与模拟砂岩表面的相互作用能定义为^[83]：

$$E_{total} = E_{system} - (E_{mol} + E_{surf}) \quad (3-3)$$

其中， E_{total} 为相互作用能， E_{mol} 为孤立水滴的能量； E_{surf} 为孤立表面的能量； E_{system} 为水滴与模拟砂岩表面体系的总能量。

水滴与各表面相互作用能的计算结果列于表 3-2。从表中可以明显看出，羟基化表面与水滴的相互作用能要远大于硅烷化表面的，正是由于强烈的相互吸引作用使得靠近表面水分子能够迅速吸附在表面上，同时水滴内氢键网络被破坏，促使上层水分子继续吸附，最终导致纳米水滴结构破裂，形成水膜，这一微观过程反映到宏观上表现为羟基化表面具有强烈的亲水性。而对于硅烷化二氧化硅表面，其与水滴之间的相互作用能很弱，不足以克服水滴内部氢键缔合作用，因此水滴始终保持团簇结构，宏观上表现为硅烷化表面呈现出疏水性。此外，从表 3-2 还可以看出， $-CH_3$ 和 $-(CH_2)_3CH_3$ 表面与水分子的相互作用能大于 $-(CH_2)_7CH_3$ 和 $-(CH_2)_{11}CH_3$ 表面的，这表明随着烷基链增长，两者相互作用强度逐渐减弱，表面疏水性呈增强趋势，这与上述接触角的计算结果相一致。

表 3-2 水滴与岩石表面的相互作用能及库仑相互作用能、范德华作用能数值

Table 3-2 The total interaction energies (E_{total}) and coulomb interaction (E_{coul}) and van der Waals interaction (E_{vdw}) between water droplet and different modified surface

Surface	$E_{total}/KJ \cdot mol^{-1}$	$E_{coul}/KJ \cdot mol^{-1}$	$E_{vdw}/KJ \cdot mol^{-1}$
-OH	-5156.35	-4796.01	-360.34
-CH ₃	-203.63	0	-203.63
-(CH ₂) ₃ CH ₃	-202.28	0	-202.28
-(CH ₂) ₇ CH ₃	-147.19	-5.25	-141.94
-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	-146.52	-4.73	-141.79

从分子动力学模拟层次来讲,水分子与固体表面之间的非键相互作用包括库仑相互作用和范德华相互作用。从表 3-2 的计算数据可以看出,对于亲水岩石表面,库仑作用占主导地位,其能量值占总能量的 90% 以上;亲油性岩石表面上,范德华作用能是主要贡献者,能量值占到总能量的 95% 以上;而范德华作用的能量要远小于库仑作用的能量,最终导致润湿行为的差异。进一步分析认为,这种差异是由表面性质不同造成的,羟基化表面上存在大量羟基,水分子为极性分子,故两者具有强烈的相互作用;相反,硅烷化表面为非极性表面,整体不带电,其与水分子之间的相互作用以范德华作用为主,相互作用相对很弱。

因此,岩石表面与水分子的相互作用形式及强度与润湿性密切相关,相互作用越强,水对表面的润湿能力就越好。此外,水分子与亲水岩石表面之间可能存在氢键,这也是导致相互作用能很大的重要因素,下面我们将通过径向分布函数(RDF)进行分析讨论。

3.3.2.2 径向分布函数

首先我们测定了亲水岩石表面与水分子间 O 和 H 原子的径向分布函数,如图 3-6 所示。表面 H 与水中 O 间的 RDF 的第一个峰值位于 0.283nm 处,超出了形成氢键的距离;而表面 O 与水中 H 原子间 RDF 的第一峰值出现在 0.169nm,说明形成了氢键^[69];第二个峰值在 0.375nm 处,体现了水分子另一个 H 原子的位置分布。因此,表面与水分子间存在氢键相互作用,这进一步增强了两者的相互作用强度,有利于水滴在表面的吸附铺展。氢键作用主要靠岩石表面 O 原子与水中 H 原子产生,原因在于羟基化表面整体带负电,对水中 H 原子具有更强的吸引能力,而对 O 原子具有一定的排斥作用。

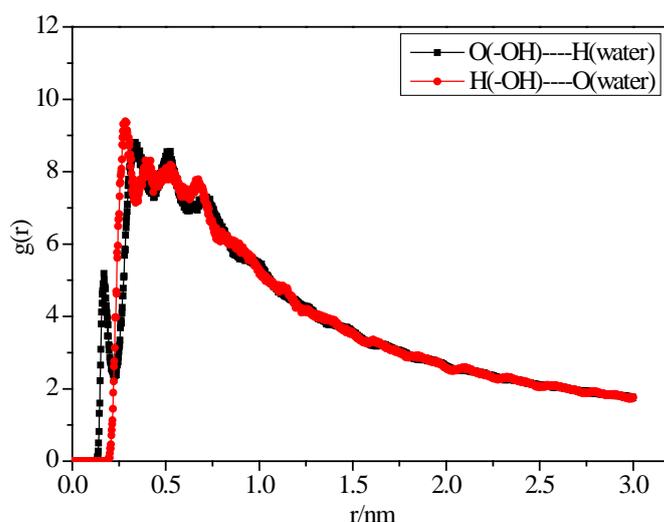


图 3-6 岩石表面与水分子中氧原子和氢原子的径向分布函数

Fig3-6 Radial distribution function between H and O atom of the water and surface

图 3-7 给出了 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 表面甲基中 C 原子与水中 O 原子的径向分布函数。可以看出，对于 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 表面，在 0.4nm 附近出现一个小的峰值，而在 $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 表面这一峰值基本消失， $-\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 表面分别与两者具有类似的分布规律。表明水分子与亲油岩石表面之间无氢键形成，主要为较弱的范德华相互作用。因此氢键作用是造成各表面润湿性不同的另一重要原因。

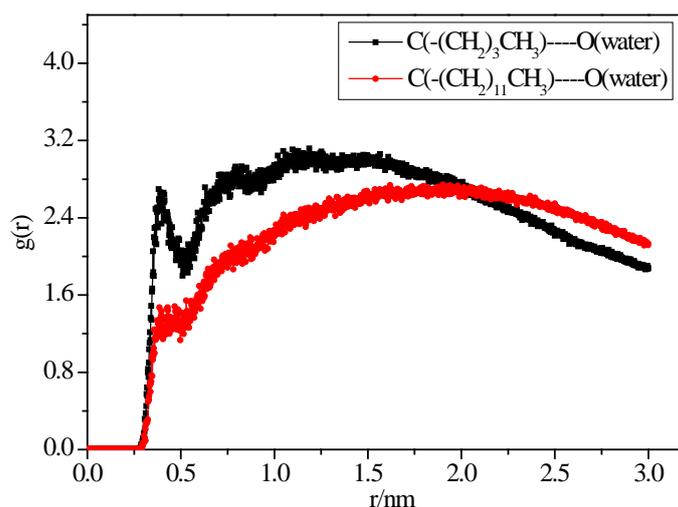


图 3-7 表面甲基中碳原子与水中氧原子之间的径向分布函数

Fig3-7 Radial distribution function between C of the methyl and O of the water

3.3.2.3 水分子的扩散性能

水滴在岩石表面润湿的微观过程与水分子的扩散行为密切相关。水分子迁移扩散的强弱可通过均方位移曲线(MSD)和扩散系数(D)进行衡量，其定义如下^[84]：

$$MSD = \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (3-4)$$

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (3-5)$$

其中， $R_i(0)$ 表示初始时刻第*i*个粒子的位置， $R_i(t)$ 表示*t*时刻时第*i*个粒子的位置坐标。

图 3-8(a)为水分子沿垂直于表面方向（Z 方向）的 MSD 曲线。可以看出，在亲水岩石表面水分子的扩散能力明显要强的多，这是由于水分子与表面间强的库仑作用及氢键作用促使水滴向表面扩散铺展成水膜；亲油性岩石表面上，水分子的扩散相对很弱，说明水分子向表面迁移能力很弱，水滴仍保持团簇结构。水分子在上述五种表面上沿 Z 方向的扩散系数分别为 $0.5773 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.1735 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.1265 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.1260 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.06683 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 也可进一步证明上述分析，且随着亲油表面烷基链增长，水

分子的扩散能力逐渐减弱。图 3-8(b)为水分子沿平行于表面方向（XY 平面）的 MSD 曲线，可以看出，亲水岩石表面水分子的扩散远大于其它表面的，亲油岩石表面上水分子的 MSD 曲线差别不大，扩散能力均很弱。这是因为水分子在亲水表面铺展成水膜，必须经过强烈的扩散过程，而在亲油表面则保持团簇结构，沿表面方向基本不扩散。

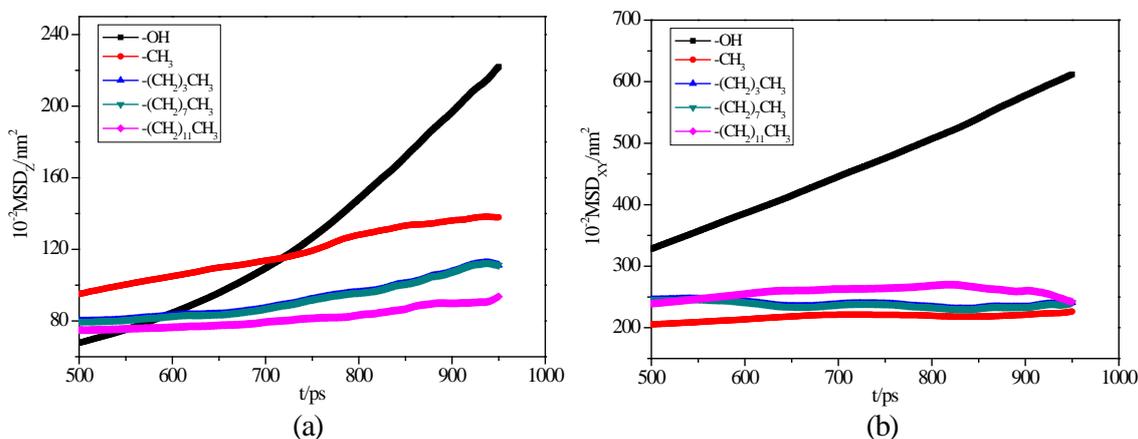


图 3-8 水分子在各表面上沿 Z 方向及 XY 平面的 MSD 曲线

Fig3-8 The MSD curves of water molecule on the different modified silica surface
(a) along Z direction; (b) along XY plane

3.4 本章小结

本章中，我们构建了亲水和亲油性砂岩表面，采用分子动力学模拟，研究水滴在其上的润湿行为，并进一步通过相互作用能、径向分布函数及扩散系数等参量对其微观润湿机理进行了分析。主要得到结论如下：

(1) 羟基化二氧化硅表面表现为强亲水性；硅烷化二氧化硅表面则呈现疏水性，且随着烷基链增长，疏水性呈现增强趋势。因此，可选择羟基化和硅烷化二氧化硅表面近似模拟亲水性和亲油性岩石。

(2) 亲水岩石表面与水分子在库仑力和氢键的综合作用下，使得靠近表面的水分子能够克服水滴自身内聚力而被吸附在表面上，破坏原有的团簇结构，并导致上层水分子进一步吸附，最终水滴坍塌，形成水膜，表现为强亲水性。水分子与亲油岩石表面之间主要为范德华作用能，相对很弱，不足以克服水滴内部氢键缔合作用而破坏水滴结构，表现为强疏水性。

(3) 润湿性对水分子的扩散迁移具有重要影响。亲水岩石表面的水分子具有很强的扩散能力；而在亲油岩石表面，水滴保持团簇结构，向表面扩散的程度很弱。

第四章 表面活性剂在亲油岩石表面的吸附及润湿反转机理研究

上一章中，我们通过构建亲水性和亲油性砂岩表面模拟了水滴在其上的润湿行为，并对其润湿性差异的微观机理进行了解释。本章我们将以甲基化二氧化硅表面模拟亲油岩石开展进一步研究工作，主要包括以下两部分内容：第一，研究真空和液相条件下，两种非离子表面活性剂在亲油砂岩表面的吸附行为，考察表面活性剂浓度、溶剂水等对其吸附结构及稳定性的影响规律；第二，将吸附表面活性剂的亲油性砂岩体系作为新的研究表面，考察水滴在该表面上的吸附铺展行为，分析水滴与表面活性剂分子的微观相互作用，揭示表面活性剂吸附导致的亲油砂岩表面润湿反转的微观机理。

4.1 非离子表面活性剂在亲油岩石表面吸附行为研究

4.1.1 引言

表面活性剂可与固体表面或邻近表面的分子发生相互作用而吸附于表面上，其吸附聚集形态与分子类型及表面性质密切相关。表面活性剂的这种吸附作用可间接改变固体表面的性质，在浮选、洗涤、缓蚀、医药及石油开采等方面都具有重要的应用。关于表面活性剂在固体表面上吸附，科研工作者开展了大量的实验工作^[36, 85]，对表面活性剂的吸附过程、吸附结构、吸附量、吸附模型、吸附机理，以及环境因素如 PH 值、无机盐、温度等对吸附的影响规律进行了详细的考察，涉及各种离子型和非离子型表面活性剂如硫酸盐、磺酸盐、聚氧乙烯醚、季铵盐等，以及亲水性及疏水性的固体表面如二氧化硅、石墨、氧化铝等。近年来，分子模拟技术的广泛应用促使人们从分子水平更深入研究表面活性剂与固体表面的微观相互作用，探讨表面活性剂在固/液界面吸附的微观机理，并与实验研究形成相互补充、相互验证。Domínguez H.^[86, 87]采用 MD 模拟方法研究了十二烷基硫酸钠在石墨表面的吸附行为，考察了 NaCl 对其吸附结构的影响。研究表明，低浓度下十二烷基硫酸钠在石墨表面形成半圆柱形胶团，高浓度下形成完整的圆柱形胶团结构，超高浓度下则形成了一种复杂的聚集结构；随着 NaCl 浓度的增加，形成半圆柱形胶团所需的时间减少，分子平行于表面方向排列。Shah K.等^[55]研究了十二烷基三甲基溴化铵在二氧化硅和石墨表面的吸附行为，结果表明，无论初始构型是单层膜还是双层膜，最终表面活性剂分子在二氧化硅表面聚集成球形胶团，而在石墨表面则形成半柱状结构，这与固体表面的润湿性质密切相关。这些工作为从微观层次理解表面活性剂的吸附行为提供有利帮助。

本节中，我们以两种非离子表面活性剂为研究对象（十二烷基二聚氧乙烯醚和十二烷基四聚氧乙烯醚），分子结构分别为 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$ 和 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ ，研究真空和液相条件下其在亲油岩石表面的吸附行为，分析表面活性剂浓度升高对其吸附组装结构的影响规律。在后面的描述中，十二烷基二聚氧乙烯醚和十二烷基四聚氧乙烯醚分别简写为 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 。

4.1.2 模型与计算方法

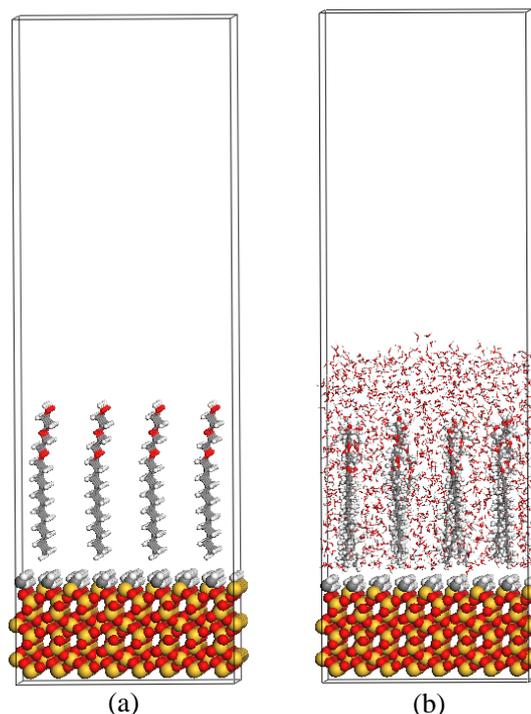


图 4-1 十二烷基二聚氧乙烯醚在亲油岩石表面吸附的初始构型

Fig4-1 The initial configuration of $C_{12}E_2$ surfactant adsorbed on oil-wet rock surface
(a): in vacuum; (b): in water

首先，利用 Materials Studio 软件包中 Visualizer 模块构建 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子结构，并采用 COMPASS 力场对其进行优化；然后通过 Amorphous Cell 模块构建包含 9、16、25、30、36 个 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子的单层膜结构；固体表面仍选择 $SiO_2(001)$ ，并对其进行甲基化处理，尺寸大小为 $3.44nm \times 3.40nm \times 1.26nm$ ；最后通过 Build Layer 命令将表面活性剂单层膜与固体表面组合便得到模拟的初始构型。模拟体系初始构型分为两类：一是真空中表面活性剂单层膜在亲油岩石表面的吸附模型；二是液相条件下表面活性剂单层膜在亲油岩石表面的吸附模型，如图 4-1 所示。

模拟过程中，固定固体表面所有原子的坐标，利用 COMPASS 力场^[73]对体系进行优化，通过 Discover 模块完成分子动力学(MD)模拟，系综选择正则系综(NVT)^[75]，温度为

298K, 控温措施选择 Andersen 恒温器^[76], 采用 Atom Based 方法计算范德华相互作用, 库仑相互作用则通过 Group Based 方法进行计算^[77, 78], 截断半径设为 1.20nm(spline width: 0.30nm, buffer width: 0.10 nm), 大于截断半径的分子之间相互作用通过平均密度近似进行计算。真空条件下模拟时间为 1000ps, 液相中模拟时间为 2000ps, 模拟步长为 1.0fs, 以 1000fs 为间隔记录体系演化信息。

4.1.3 结果与讨论

4.1.3.1 真空条件下表面活性剂的平衡吸附构型

两种非离子表面活性剂在亲油岩石表面的平衡吸附构型如图 4-2 所示。可以看出, 在低浓度下, 表面活性剂分子主要以平行方式吸附在表面上, 两者发生较为强烈的相互作用, 形成无序薄膜; 随着浓度升高, 当 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子数分别为 25 和 16 时, 形成半胶团结构, 表面活性剂的吸附主要靠分子疏水链与表面之间的疏水相互作用, 亲水基则远离表面; 当浓度继续升高时, 较强的空间位阻效应促使分子垂直吸附在亲油岩石表面上, 疏水链与表面相接触, 亲水基伸向真空, 分子亲水基与亲水基之间、疏水链与疏水链之间、疏水链与固体表面之间复杂的相互作用最终导致表面活性剂形成稳定的自组装单层膜结构。

进一步对比 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 的平衡构型发现, $C_{12}E_4$ 分子在较低浓度下就能形成自组装单层膜, 有序性也更强。分析认为, 一方面 $C_{12}E_4$ 分子量较大, 其空间位阻效应较强, 当有 25 个 $C_{12}E_4$ 分子吸附与表面时, 就开始形成单层膜结构, 而 $C_{12}E_2$ 分子达到 30 个时才逐渐形成自组装单层膜; 另一方面, $C_{12}E_4$ 分子中乙氧基数目多, 它们之间的库仑相互作用更强, 有利于单层膜结构的形成和稳定。此外, 上述模拟未考虑溶剂水的作用, 忽略了表面活性剂分子的溶剂化效应。实际上, 表面活性剂分子存在最大吸附量, 不可能无限制向表面吸附, 溶剂水的影响将在下面进行讨论。

不同浓度 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 在亲油岩石表面的吸附形态可通过分子沿垂直于表面方向的密度分布 (Z 方向) 进行定量分析。表面活性剂分子烷基链、乙氧基及羟基的密度分布如图 4-3 所示。可以看出, 当 $C_{12}E_2$ 分子数为 9 和 16 时, 烷基链、乙氧基及羟基的峰值均出现在相同的位置, 表明分子平行吸附在表面上; 当分子数为 25 时, 乙氧基出现三个峰值, 分别在 0.25nm、0.8nm 和 1.2nm 处, 其中前两个与烷基链峰值位置相同, 说明形成半胶团结构; 随着浓度继续升高, 烷基链、乙氧基和羟基密度的峰值逐渐分离, 分布在不同的区域, 表明已形成单层膜结构。 $C_{12}E_4$ 分子的吸附具有类似规律, 不同之

处是当分子数为 16 时，形成半胶团结构；25 个 $C_{12}E_4$ 分子就开始形成单层膜结构。

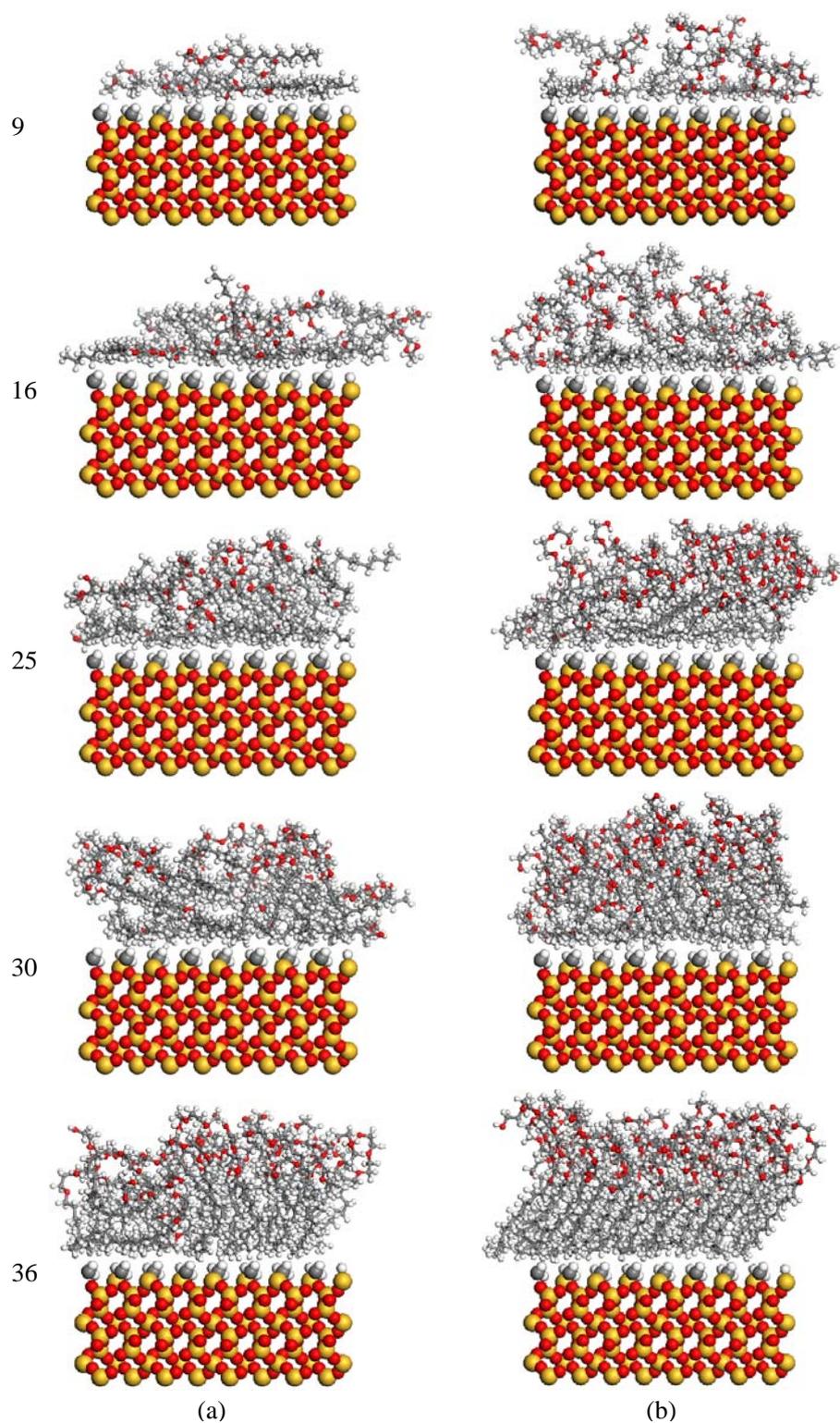


图 4-2 真空中不同浓度表面活性剂在亲油岩石表面吸附的平衡构型

Fig4-2 The equilibrium configuration of nonionic surfactants with different concentrations adsorbed on oil-wet rock surface in vacuum

(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

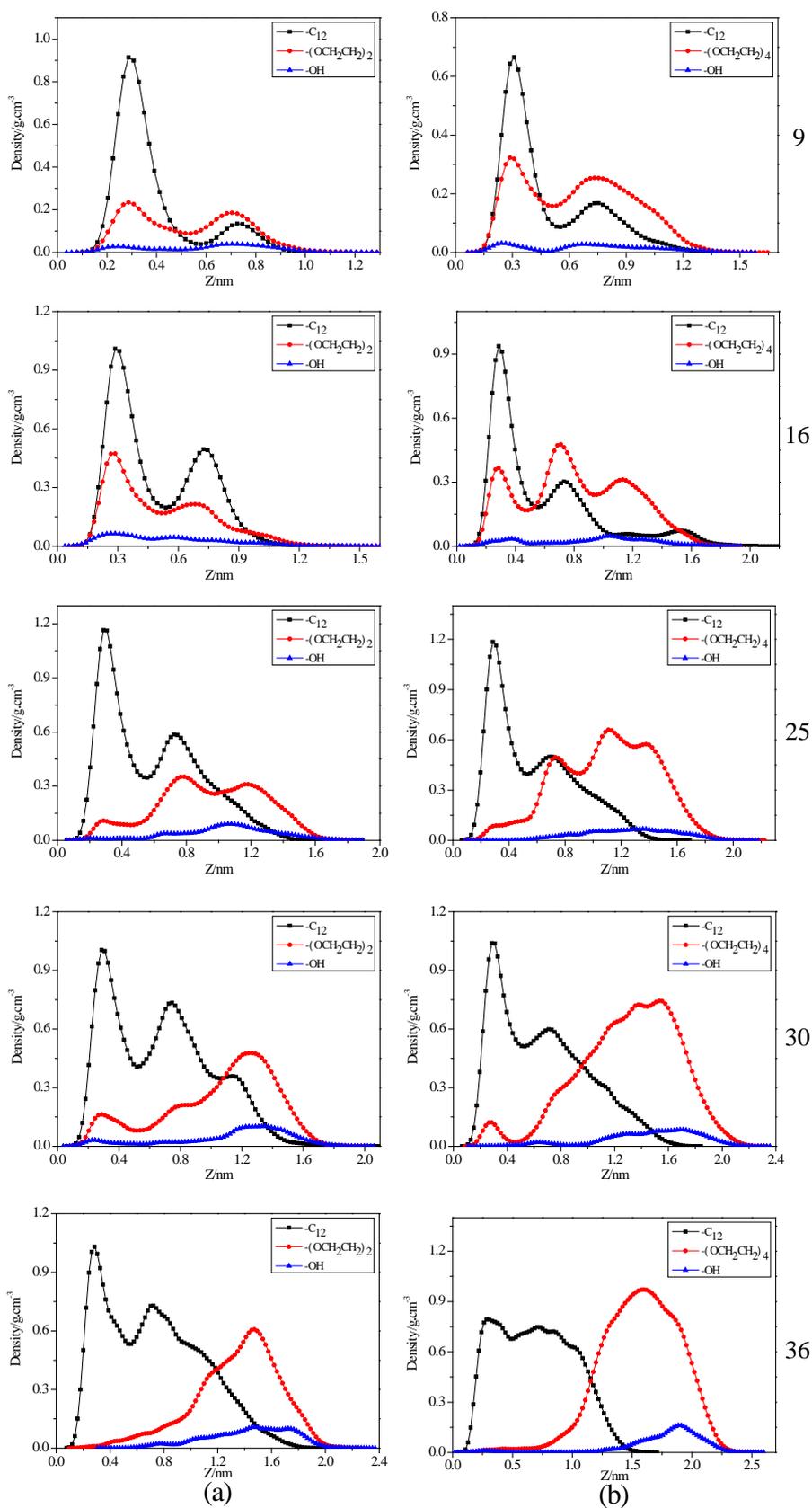


图 4-3 真空中不同浓度表面活性剂沿 Z 方向密度分布

Fig-4-3 The z-axes density distribution of nonionic surfactants with different concentrations
(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

4.1.3.2 表面活性剂单层膜的稳定性

表面活性剂单层膜的稳定性可通过分子的扩散行为进行衡量。我们计算了不同浓度下 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子的 MSD 曲线和扩散系数,如图 4-4 所示。可以看出,随浓度增加,表面活性剂分子在亲油岩石表面的迁移能力逐渐减弱,扩散系数依次减小,表明表面活性剂自组装单层膜的稳定性逐渐升高,这主要是由于分子与表面间的相互作用、分子之间的内聚作用随浓度增加而逐渐增强造成的。从 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子扩散系数的结果可以看出,当表面活性剂分子数目大于 16 时,其扩散系数大幅度减小,说明开始形成单层膜结构,分子间较强的相互作用限制了其迁移扩散能力。对比 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 发现,低浓度下 $C_{12}E_4$ 分子表现出较强的扩散能力,随着浓度升高,最终两者的扩散能力基本相同,表明均形成了稳定的单层膜。

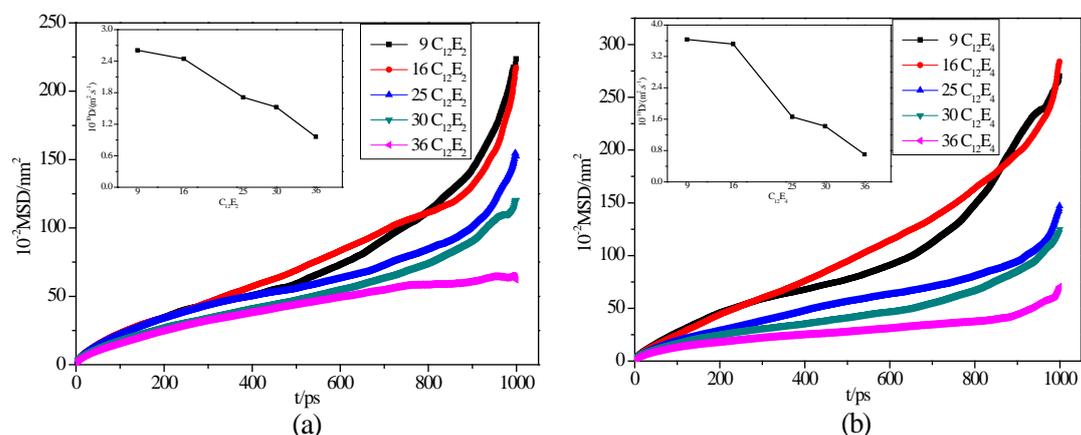


图 4-4 不同浓度下表面活性剂分子的 MSD 曲线和扩散系数

Fig4-4 The MSD curves and diffusion coefficients of surfactants with different concentrations

(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

4.1.3.3 溶剂对非离子表面活性剂吸附的影响

表面活性剂向固体表面的吸附往往是在液相下进行的,水作为地层中的主要流体对其吸附具有重要影响。因此,我们选择 $C_{12}E_2$ 分子考察其在水溶液中向亲油岩石表面的吸附,图 4-5 为不同浓度 $C_{12}E_2$ 的平衡吸附构型和沿 Z 方向密度分布。分析发现,在低浓度下,分子平行吸附在表面上,形成一层无序薄膜,亲水基有的吸附在表面,有的与水接触;当表面活性剂分子为 16 时,表面活性剂的无序结构变为两层,有更多的亲水基与水溶液接触;随着浓度进一步增加,亲水基的分布出现三个峰值,说明表面活性剂开始由无序结构向半胶团结构转变;最后当表面活性剂分子数达到 30 时,烷基链、乙氧基和羟基密度的峰值逐渐分离,分布在不同的区域,表明形成单层膜结构。因此,不同浓度表面活性剂在水中向亲油表面吸附的过程及组装结构与在真空下的是类似的。

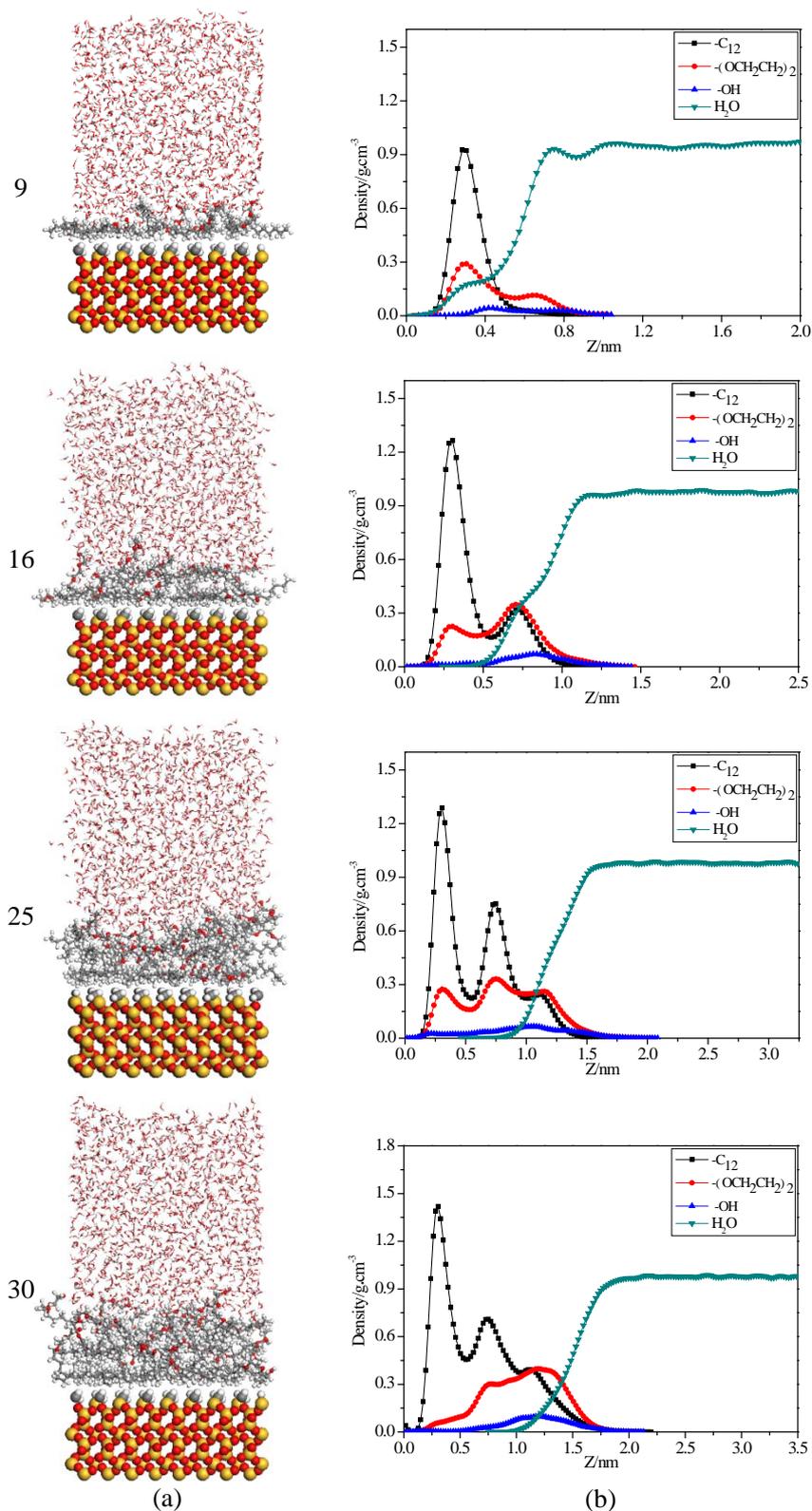


图 4-5 水溶液中不同浓度 $C_{12}E_2$ 在亲油岩石表面的平衡吸附构型和密度分布
 Fig4-5 The equilibrium configuration and z-axes density distribution of $C_{12}E_2$ with different concentrations adsorbed on oil-wet rock surface in water
 (a): equilibrium configuration; (b): z-axes density distribution

对比真空和水溶液条件下 $C_{12}E_2$ 分子的密度分布发现，形成单层膜时，水溶液条件下 $C_{12}E_2$ 分子中乙氧基的密度分布范围宽，峰值较真空下要弱，烷基链的峰值反而增强，说明在水溶液作用下表面活性剂单层膜的有序性下降；另外，真空中不同浓度 $C_{12}E_2$ 分子的吸附结构分布在距表面 1.0nm、1.2nm、1.6nm 和 1.7nm 范围内，而水溶液条件下，这一距离分别变为 0.8nm、1.0nm、1.5nm 和 1.6nm，说明表面活性剂分布的区域被压缩，不利于表面活性剂形成有序的单层膜。分析认为，真空中，在高浓度表面活性剂条件下，受空间位阻效应影响，表面活性剂垂直吸附于表面，分子通过烷基链与表面相接触，亲水基位于真空中，分子间较强的相互作用促使形成有序的单层膜结构；而当表面活性剂处于水溶液中时，分子烷基链通过疏水作用吸附在表面，而亲水基与水相接触，产生强烈的库仑相互作用，位于上方的水层压缩表面活性剂聚集结构，使其有序性降低；此外，表面活性剂分子能溶于水中，当其浓度过于高时，部分分子将溶于水中而不吸附在表面，也会对其吸附结构产生影响。

4.1.3.4 非离子表面活性剂在亲油砂岩表面的吸附模型

通过上述对 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子在亲油岩石表面吸附行为的分析，我们认为聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂在亲油砂岩表面的吸附过程可分为三个步骤：当表面活性剂浓度很低时，分子平行吸附在固体表面上，形成无规则结构；随着浓度逐渐升高，表面活性剂分子在固体表面的吸附量增加，出现空间位阻效应，分子以平行、倾斜及垂直于表面等多种形式发生吸附；当浓度进一步升高时，分子烷基链之间的疏水作用、亲水基之间的库仑作用，分子与表面之间的相互作用、分子与溶剂之间的相互作用等的综合结果促使表面活性剂分子在表面自组装成规则的半胶团或单层膜结构，变化过程示意图如图 4-6 所示。

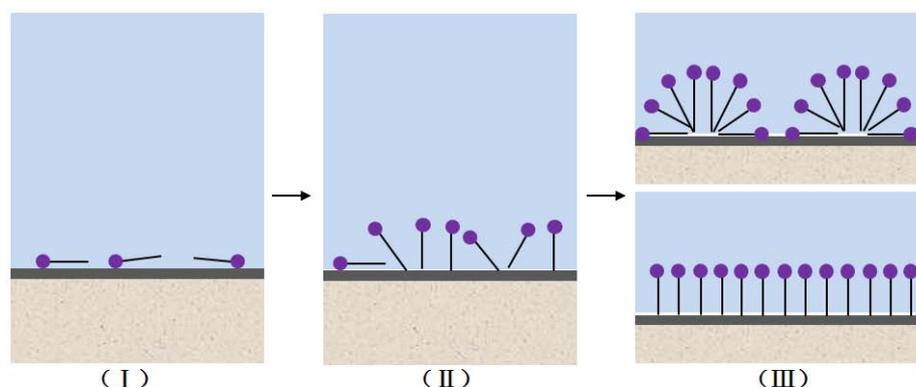


图 4-6 非离子表面活性剂在亲油岩石表面吸附模型示意图

Fig4-6 The schematic illustration of nonionic surfactant adsorbed on the oil-wet rock surface

4.2 非离子表面活性剂改变亲油岩石润湿性的微观机理研究

4.2.1 引言

通过上一节研究可知，两种非离子表面活性剂吸附在亲油岩石表面形成单层膜结构，其特点是分子的烷基链通过疏水相互作用吸附在表面，而亲水基则远离固体形成新的表面。衡量自组装单层膜表面润湿性好坏最直接的方法是实验测定接触角的变化，而对润湿性微观机制的解释则更多依赖于理论模拟研究。到目前为止，科研人员重点研究了以金、硅等为基体，包含不同烷基链长、不同亲水基（如 COOH 、 NH_2 、 OH 、 CN 、 OCH_3 、 $\text{C}=\text{C}$ 等）的自组装单层膜的润湿能力。Szöri M 等^[88]采用 MD 模拟方法研究了金基体上包含不同含量羧基的自组装单层膜表面的润湿性，结果表明，羧基含量低的单层膜表面呈现疏水性，水分子在表面上形成团簇结构；随着羧基含量升高，表面逐渐转变为亲水性，水分子最终在表面形成均匀层水膜。苑世领等^[89]采用 MD 模拟研究了硅基体上六种不同亲水基自组装单层膜表面的润湿性，分析了水分子吸附前后单层膜结构的变化，考察了不同单层膜的润湿能力，并进一步采用量子化学计算研究了亲水基与水分子的结合方式和强度，揭示了不同自组装膜表面润湿性差异的微观机理。但目前针对吸附非离子表面活性剂单层膜的亲油岩石表面润湿性的基础研究还鲜有报道。

本节中我们将采用 MD 模拟方法研究非离子表面活性剂 C_{12}E_2 和 C_{12}E_4 在亲油砂岩表面基体上形成的自组装单层膜表面的润湿行为及微观过程，分析表面活性剂吸附所导致的润湿性变化，通过计算相互作用能、径向分布函数等微观参量，揭示非离子表面活性剂吸附后亲油岩石表面的润湿反转机理。

4.2.2 模型与计算方法

同上一节建模相类似，我们首先构建甲基化二氧化硅表面模拟亲油砂岩，表面大小为 $6.87\text{nm}\times 6.80\text{nm}$ ；然后在该表面上搭建完整致密的 C_{12}E_2 和 C_{12}E_4 分子自组装单层膜结构，接着运用 Build Nanostructure 工具构建一个包含 479 个水分子的纳米水滴结构，并将该水滴分别置于两种单层膜表面上，通过结构优化便得到模拟所需的初始构型，如图 4-7 所示。

分子动力学模拟过程中，仍选择 COMPASS 力场^[73]，温度为 298K 下，NVT 系综^[75]，范德华和库仑相互作用分别采用 Atom Based 和 Group Based 方法^[77, 78]进行计算，截断半径为 1.25nm，模拟 2000ps，步长选择 1.0fs。模拟中发现，1000ps 后体系已充分平衡，所以各计算参量均取最后 500ps 做取样平均。

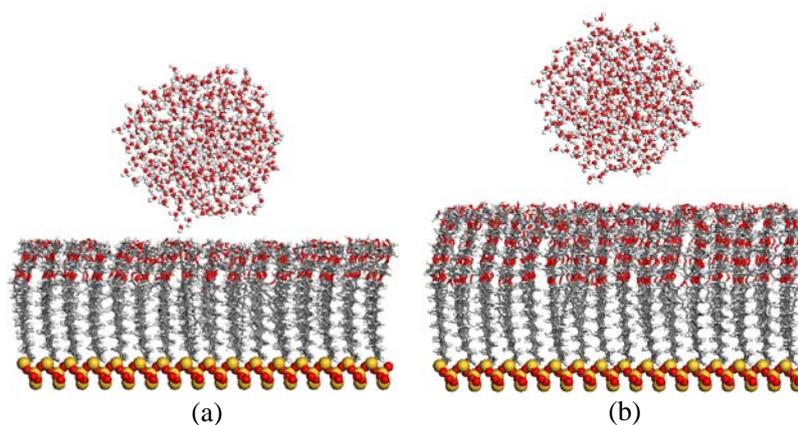


图 4-7 水滴在表面活性剂单层膜表面上吸附的初始构型

Fig4-7 The initial configuration of water droplets on the surfactant self-assembled monolayers
(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

4.2.3 结果与讨论

4.2.3.1 平衡吸附构型

水滴在吸附 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜的亲油岩石表面上的平衡吸附构型如图 4-8 所示。可以明显看出，纳米水滴结构坍塌，在两种自组装膜表面上均能够吸附铺展，表明 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子自组装膜表面具有良好的润湿性；根据公式 3-1 及 3-2 我们计算的水滴在两种自组装膜表面上的接触角分别 34.4° 和 32.9° ，这进一步表明了 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子自组装膜表面呈现出良好的亲水性。因此，当表面活性剂吸附后，在亲油岩石表面产生新的表面，新表面呈现水湿性，亲油岩石表面发生润湿反转。

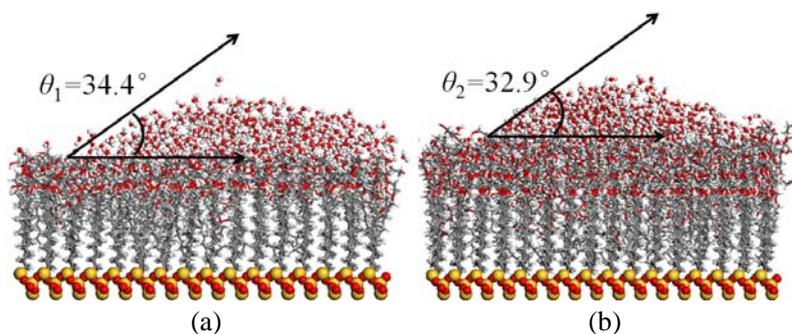


图 4-8 水滴在表面活性剂单层膜表面上的平衡吸附构型

Fig4-8 The equilibrium configuration of water droplets on surfactant self-assembled monolayers
(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

与理想羟基化二氧化硅表面相比，水分子并没有完全覆盖在表面活性剂自组装膜表面上形成一层水膜，而呈一定倾角润湿铺展，部分区域并没有被水分子占据，说明自组

装单层膜对水的润湿能力比理想羟基化二氧化硅表面要弱。分析认为，一方面是由于水分子与表面之间的相互作用强度不同造成的，羟基化二氧化硅表面存在一层高密度的羟基，它与水分子之间具有很强的相互作用；另一方面，羟基化二氧化硅表面处于理想平整状态，而模拟平衡时自组装膜表面具有一定的粗糙度，对水分子吸附铺展会产生不利影响。

我们进一步通过水分子密度分布对水滴在吸附自组装膜的亲油岩石表面上的微观分布形态进行了细致描述，图 4-9 给出了水分子在 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上沿 X、Y、Z 方向的密度分布。分析水分子在 XY 平面内的分布发现，水分子在表面中间区域分布多，四周区域分布少，说明水分子还没扩散到表面的边缘，并未完全润湿铺展在表面上；而水分子沿 Z 方向的分布则显示出水分子密度出现单一峰值，表明水滴结构消失，形成水层结构。因此，水滴最终以不均匀水膜形式分布在表面上，这一结论与平衡构型相一致。此外，从表面活性剂分子中羟基的密度分布可以看出，随着分子亲水基的增长，羟基的分布变得复杂，并不仅仅存在与表面上，这主要是由于自组装膜中分子间复杂的相互作用造成的。

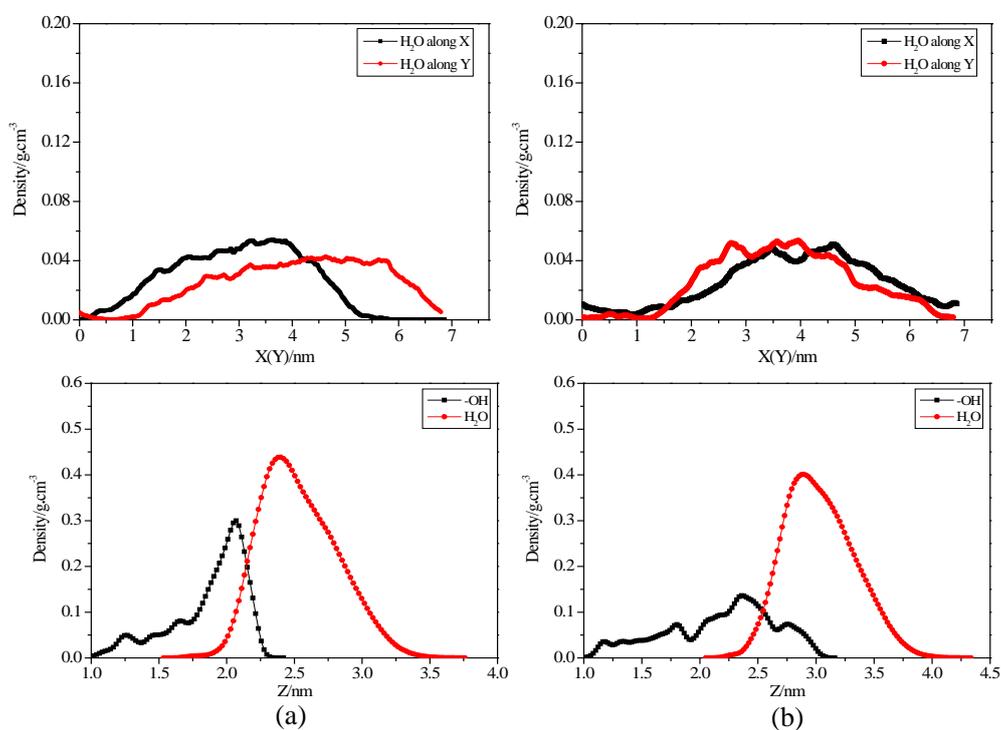


图 4-9 表面活性剂单层膜表面上水分子沿各方向的密度分布

Fig-4-9 The density distribution of water on surfactant self-assembled monolayers
(a): $C_{12}E_2$; (b): $C_{12}E_4$

4.2.3.2 水分子与吸附自组装膜亲油岩石表面的相互作用

水分子在亲油岩石表面润湿的驱动力与两者之间的相互作用密切相关。根据公式 3-3 计算了两者之间的相互作用能, 结果列于表 4-1。对比上一章中水分子与-OH 和-(CH₂)₁₁CH₃ 表面的相互作用能可以看出, 水分子与 C₁₂E₂ 和 C₁₂E₄ 自组装膜表面的相互作用能远大于-(CH₂)₁₁CH₃ 表面的, 正是由于这强烈的吸引作用使得靠近表面水分子能够迅速与表面活性剂分子发生吸附, 导致水滴内氢键网络被破坏, 进而促使上层水分子继续吸附, 最终导致纳米水滴结构破裂, 形成水膜而表现出亲水性。同时, 水分子与自组装膜间的相互作用又小于-OH 表面的, 说明水分子与自组装膜表面的亲和力比-OH 表面的要弱, 这也是水分子没有在表面活性剂自组装膜表面上完全铺展的重要原因之一。与 C₁₂E₂ 相比, C₁₂E₄ 与水滴的相互作用相对要强, 所以 C₁₂E₄ 改变亲油岩石润湿性的能力更强, 与接触角的计算结果相吻合。

水分子与表面之间的非键相互作用包括库仑作用和范德华作用。从表 4-1 的计算数据可以看出, 库仑作用能是非键相互作用的主要贡献者, 占主导地位, 其能量值占总能量的 90% 以上; 而库仑作用形式的能量要远远大于范德华作用形式的能量, 最终导致水分子与表面间产生强烈的相互作用。因此库仑作用能的大小对水滴的润湿铺展起着关键的作用。

此外, 表面活性剂自组装膜中存在大量的 O 原子, 其与水分子之间可能存在氢键相互作用, 也可能导致水分子与表面相互作用的增强, 接下来我们将通过径向分布函数 (RDF) 进行进一步的分析讨论。

表 4-1 水滴与自组装膜表面的相互作用能及库仑相互作用能、范德华作用能数值
Table 4-1 The interaction energies (E_{total}) and coulomb interaction (E_{coul}) and van der Waals interaction (E_{vdw}) between water and self-assembled monolayer

Monolayer	$E_{total}/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{coul}/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{vdw}/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C ₁₂ E ₂	-3706.82	-3443.42	-263.40
C ₁₂ E ₄	-4433.01	-4203.28	-229.73

4.2.3.3 径向分布函数

径向分布函数(RDF)可以反映两种不同粒子在彼此空间中的分布规律。我们首先测定了表面活性剂头基 OH 中的 O 原子与水中 O 原子之间的径向分布函数, 如图 4-10 所示。两曲线的第一峰值均出现在 0.275nm 处, 距离在形成氢键的范围之内, 表明水分子与表面活性剂间存在氢键相互作用; 水分子在库仑力和氢键的综合作用下, 在表面聚集

形成第一水化层；第二个峰值出现在距离为 0.515nm 处，它距第一峰值的距离为 0.24nm，在水分子间形成氢键的范围之内，说明上层水分子通过分子间氢键在第一水化层之外形成第二水化层；这种相互作用还可继续向远处延伸，从图中可以看出在 0.76nm 处还存在第三水化层，只是这一峰值已经变的很弱。在第三章我们已经分析得出水分子与亲油岩石表面之间不能形成氢键，因此，水分子与表面活性剂间能够形成氢键是其导致亲油岩石表面润湿反转的另一重要原因。

通过图 4-10 还可看出， $C_{12}E_4$ 分子中 O 原子与水中 O 原子径向分布函数的第一峰值强度要大于 $C_{12}E_2$ 的，说明 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面周围第一水化层中分子数目更多，氢键作用更强。结合相互作用能的计算结果，可以得出以下结论： $C_{12}E_4$ 吸附在亲油岩石表面形成的自组装膜比 $C_{12}E_2$ 的具有更好的润湿性改变能力，即 $C_{12}E_4$ 分子改变润湿性的效果更好。

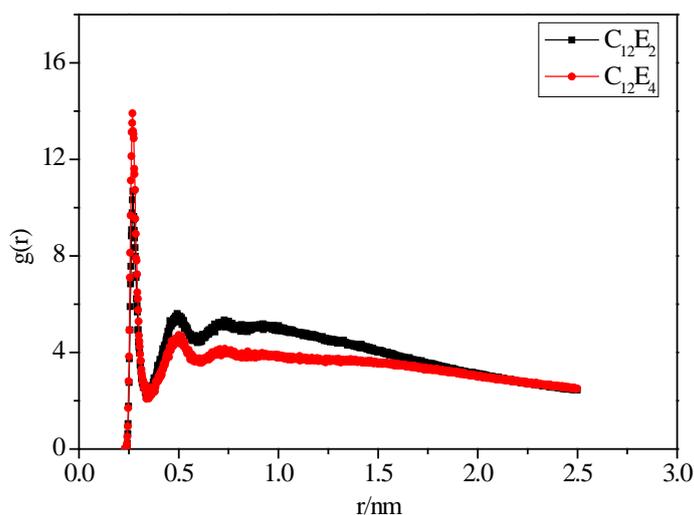


图 4-10 水中氧原子与表面活性剂头基中氧原子之间的径向分布函数

Fig4-10 Radial distribution function between O of the surfactant and O of the water

同时我们还测定了水分子中 O 原子之间的径向分布函数，如图 4-11 所示。从图中可以看出，在 0.275nm 处存在一个很强的峰，说明虽然水滴结构已经坍塌，但水分子间的氢键仍然存在，水分子形成许多小的团簇，而不是一个个孤立的吸附在表面上。实际上不难想象，在水滴结构坍塌吸附在表面的整个过程中，水分子之间的氢键一直存在，并发挥着重要作用；靠近表面优先吸附的水分子通过水分子之间的氢键作用，结合表面对水分子的吸引力从而驱动远离表面的水分子向表面吸附，最终使得水滴中所有水分子都吸附在表面上。

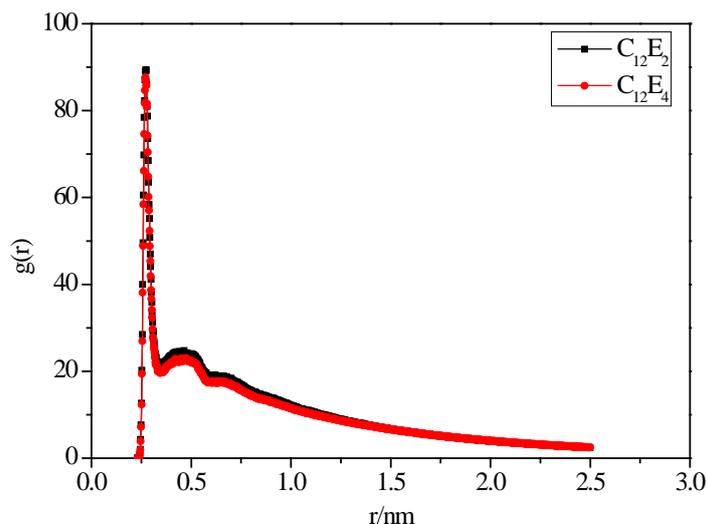


图 4-11 水分子中氧原子之间的径向分布函数

Fig4-11 Radial distribution function between O atom of the water

4.2.3.4 水分子的扩散性能

纳米水滴向自组装膜表面的迁移扩散与微观润湿过程相对应，水分子向表面的扩散程度越大，说明水分子与表面间的相互作用越强，水滴更容易润湿固体表面。纳米水滴的扩散能力通过 MSD 曲线和扩散系数进行衡量。为形成对比，除测定 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上水分子的扩散能力外，我们还计算了由十二烷(C_{12})构成的自组装膜表面上纳米水滴的扩散行为，其 MSD 曲线如图 4-12 所示。可以看出，在吸附 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜的亲油岩石表面水分子的扩散能力要远大于吸附 C_{12} 的，其原因水分子与表面活性剂中的 O 原子间存在强的库仑作用及氢键作用，足以克服水滴内分子间的氢键缔合作用而破坏水滴团簇结构，水分子强的吸附扩散促使水滴最终吸附铺展在表面上。 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上水分子的扩散能力略强于 $C_{12}E_2$ 的，表明水滴与 $C_{12}E_4$ 自组装膜的相互作用更强，这与上述相互作用能的计算数据及径向分布函数的分析结果相一致。

根据 MSD 曲线利用公式 3-5，我们进一步计算了水分子在各表面上总的扩散系数和沿 X、Y、Z 方向的扩散系数，列于表 4-2。显然水分子在 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上沿各方向的扩散系数均大于 C_{12} 的，与上述 MSD 曲线相一致。对于 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ ，水滴在 XY 平面内扩散系数相近，说明扩散能力差异不大，最终水分子都铺展在表面上形成不均的水膜；而沿 Z 方向 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上水分子扩散系数比 $C_{12}E_2$ 的大，扩散能力更强，最终润湿铺展的效果也更好，这主要是由于水滴与 $C_{12}E_4$ 自组装膜的相互作用强度大于 $C_{12}E_2$ 的。

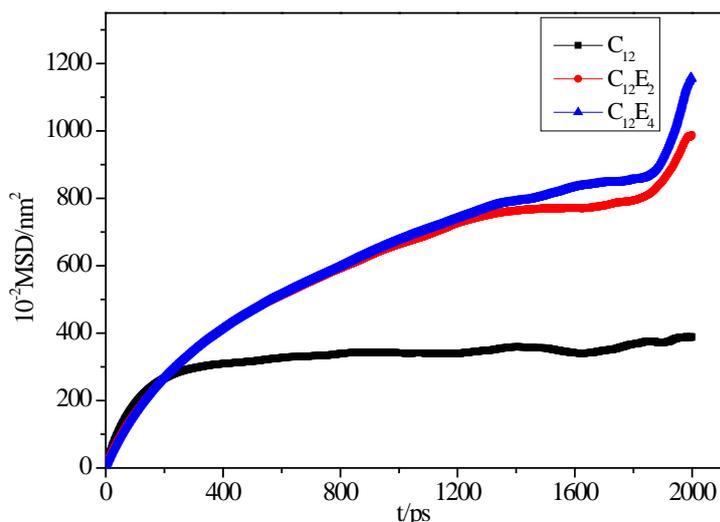


图 4-12 水滴在不同自组装膜表面上扩散的 MSD 曲线

Fig4-12 The MSD curves of water droplet on the different self-assembled monolayers

表 4-2 水滴在不同自组装膜表面上沿各方向的扩散系数

Table4-2 The diffusion coefficients of water droplet on the different self-assembled monolayers

Monolayer	$D(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
	Total	X	Y	Z
C_{12}	0.1265	0.0500	0.0530	0.0233
$C_{12}E_2$	0.5907	0.2807	0.2260	0.0860
$C_{12}E_4$	0.6648	0.2787	0.2455	0.1387

水滴中水分子距离自组装膜表面的初始位置不同，靠近表面的水分子将会优先与表面发生相互作用，而远离表面的水分子首先要经过一个较长的扩散过程，迁移到表面而发生吸附。为此，我们将水滴分为两个部分：靠近表面的一半称为下半部分水滴(the lower half of water droplet)，远离表面的一半称为上半部分水滴(the upper half of water droplet)，分别计算了它们在 $C_{12}E_2$ 自组装膜表面上沿各方向的扩散系数，如表 4-3 所示。

表 4-3 上半部和下半部水滴在 $C_{12}E_2$ 自组装膜表面上沿各方向的扩散系数

Table4-3 The diffusion coefficients of the upper half and lower half of water droplet on the self-assembled monolayer of $C_{12}E_2$

Water droplet	$D(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
	Total	X	Y	Z
The upper half of water droplet	0.6097	0.2668	0.2125	0.1303
The lower half of water droplet	0.5743	0.3015	0.2528	0.0200

从表中可以看出,上半部分水滴沿 Z 方向的扩散系数远远大于下半部分水滴的,这一点不难想象,因为水滴最终都铺展在表面上,故远离表面的水分子必定存在向表面扩散的过程,沿该方向的扩散系数相应较大。而上半部分水滴沿 XY 平面内的扩散系数小于下半部分水滴的,这说明靠近表面的水分子优先吸附之后,还会继续沿 XY 平面向表面边缘没有水分子存在区域迁移扩散,为更多的水分子向表面吸附提供空间。水分子沿各方向扩散能力的不同最终导致上半部分水滴与下半部分水滴总的扩散系数差别不大。 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上,水分子的扩散行为具有相类似的规律。

4.3 本章小结

本章中,我们采用分子动力学模拟方法研究了非离子表面活性剂在亲油岩石表面的吸附行为,建立了非离子表面活性剂在亲油岩石表面的吸附模型。在此基础上,研究了水滴在吸附表面活性剂单层膜的亲油岩石表面的润湿行为,揭示了表面活性剂吸附导致亲油砂岩表面润湿反转的微观机理。主要得到如下结论:

(1) 随浓度增加,烷基聚氧乙烯醚非离子表面活性剂在亲油砂岩表面的吸附结构由无规则状先转变为半胶团,最终形成自组装单层膜。表面活性剂的扩散能力随浓度增加而逐渐减小,吸附稳定性逐渐提高。与 $C_{12}E_2$ 相比, $C_{12}E_4$ 在较低浓度下就形成单层膜结构,且有序性更强。水分子与表面活性剂间较强的非键相互作用促使水层压缩表面活性剂的单层膜结构,使其有序性降低。

(2) 水滴结构在吸附 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 单层膜的亲油岩石表面上均发生坍塌,两种单层膜表面均表现出良好的亲水性。非离子表面活性剂导致亲油砂岩润湿反转的原因是分子通过疏水链与表面之间发生吸附,形成单层膜结构,亲水基远离岩石形成新的表面,实现润湿性反转。相互作用能和径向分布函数的计算结果表明,水分子中氧原子与单层膜表面之间有强烈的库仑相互作用,且能够形成氢键,使得靠近表面的水分子发生强烈吸附,足以克服水滴内部氢键缔合作用而破坏原有团簇结构,进而导致上层水分子的继续吸附。 $C_{12}E_4$ 比 $C_{12}E_2$ 具有更强的润湿性改变能力。

(3) 水分子在 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上均具有很强的扩散能力,且在 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面上相对更大。水滴吸附的微观过程为:靠近表面的水分子优先与表面接触并吸附,破坏水滴结构,这些水分子继续沿表面向边缘无水分子的区域迁移,促使上层的水分子吸附在空出的位置上,此过程不断进行,直到达到动态平衡,水分子完全吸附于表面上。

第五章 油藏岩石孔道中油水分布形态的分子模拟研究

5.1 引言

油藏岩石/流体界面的润湿性控制着地层中的流体分布和流动，对毛细力大小、残余油分布形态、油水相对渗透率变化等具有重要影响，进而影响原油的采出程度。因此，了解不同润湿性情况下油藏岩石空隙中油水的分布形态及影响因素，对有目的进行油藏润湿性调控，实现油田深度开发具有重要作用。

一般认为，在水湿性油藏中，水为润湿相，占据岩石表面及连通孔道中，而油则被水相包围形成油滴和油带分布于孔道的中间位置；对于亲油性油藏，原油吸附在孔道表面形成连续油膜，水则占据连通性好的孔隙；对于混合润湿性油藏，油水分布则更为复杂。通过微观驱油实验，可观察不同润湿性岩石、不同驱油方法及不同驱替阶段残余油及水的分布形态和流动机制，对理解驱油机理具有重要的指导作用^[90]。同时，分子模拟技术的日趋成熟则为我们从一个全新的角度研究油藏多孔介质中流体的分布提供了有利条件^[91]。但目前基于分子模拟从微观层次对岩石孔道中油水相微观分布形态的研究还鲜有报道。

本章中，我们采用分子动力学模拟方法，研究表面活性剂吸附在亲油砂岩表面形成单层膜前后，岩石孔道中油水相的微观分布形态，从分子水平探讨岩石润湿性对油水分布及运移的影响。

5.2 模型与计算方法

5.2.1 模型构建

首先利用 Visualizer 模块在亲油岩石表面搭建完整致密的 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子的自组装单层膜结构，同时为形成对比，我们还搭建了由十二烷分子（简称为 C_{12} ）构成的单层膜结构，表面尺寸均为 $3.20\text{nm}\times 6.40\text{nm}$ ；然后以十二烷模拟油相，通过 Amorphous Cell 模块构建尺寸大小分别为 $3.20\text{nm}\times 2.00\text{nm}\times 1.50\text{nm}$ 和 $3.20\text{nm}\times 2.00\text{nm}\times 3.00\text{nm}$ 的油相体系（分别称之为油膜和油带），同时还要构建相应尺寸的水层结构；接着将两个吸附 $C_{12}E_2$ 、 $C_{12}E_4$ 或 C_{12} 单层膜的亲油表面以相对的方向通过 Build Layer 命令组合在一起，形成孔道结构，其直径大小为 3.00nm ，最后把油膜、油带和相应的水层手动加入搭建好的孔道中，即得到初始构型。以 $C_{12}E_2$ 分子为例，如图 5-1 所示。

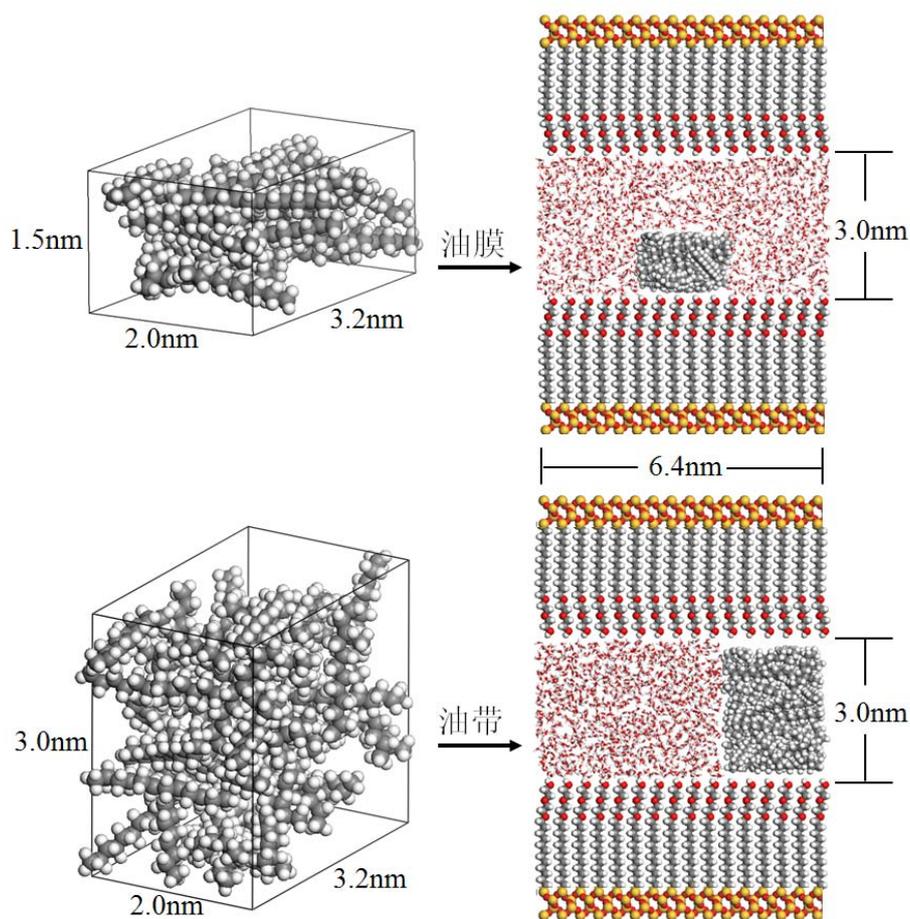


图 5-1 油水相在吸附 $C_{12}E_2$ 的岩石孔道中分布的初始构型

Fig5-1 The initial configuration of water and oil in confined space of the rock adsorbed by $C_{12}E_2$

5.2.2 模拟细节

模拟过程中，固定亲油岩石基体中的所有原子坐标，首先采用 Discover 模块选择 COMPASS 力场^[73]对体系进行结构优化，然后进行分子动力学(MD)模拟，时间为 3000ps，温度仍为 298K，控温措施为 Andersen 恒温器^[76]，采用 Atom Based 方法计算范德华作用，库仑相互作用则通过 Group Based 方法进行计算^[77, 78]，截断半径为 1.25nm(spline width: 0.30nm, buffer width: 0.10 nm)，模拟步长为 1.0fs，以 1000fs 为间隔记录体系演化信息，共输出 3000 帧。

5.3 结果与讨论

5.3.1 油膜在亲水性和亲油性岩石孔道中的分布形态

5.3.1.1 平衡构型

图 5-2 为油膜和水相在吸附有 $C_{12}E_4$ 、 $C_{12}E_2$ 及 C_{12} 单层膜的岩石孔道中的平衡构型。

可以看出，在吸附了 $C_{12}E_4$ 、 $C_{12}E_2$ 自组装单层膜的岩石孔道中，油膜最终以近似圆柱状结构稳定存在，油滴对表面的接触角 θ_{oil} 明显大于 90° ，这是由于 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 分子自组装膜表面都表现出较强的亲水性，水分子通过与表面之间库仑力和氢键的综合作用，逐渐迁移吸附在表面上，同时逐渐将油膜驱替至孔道中间，形成油包水结构。进一步分析水相平衡分布形态发现，在吸附 $C_{12}E_4$ 单层膜的岩石孔道中，即使在油膜与表面接触的区域也有少量水分子存在，即在相同的时间内水分子占据了表面更多的区域，表明该表面亲水性更强。不难推断，在更长的模拟时间下，水分子将可能完全占据表面，同时油膜完全脱离孔道表面分散在水相中，有利于注入水将油驱出。相反，在吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道中，由于表面表现出强亲油性，水层与界面之间存在明显的间隙，两者之间相互作用相对很弱，不利于水分子在表面的吸附；油滴对表面的接触角 θ_{oil} 明显小于 90° ，最终油膜转化为一个更薄的油层非常稳定地吸附在亲油岩石表面上，不利于原油的剥离和运移。

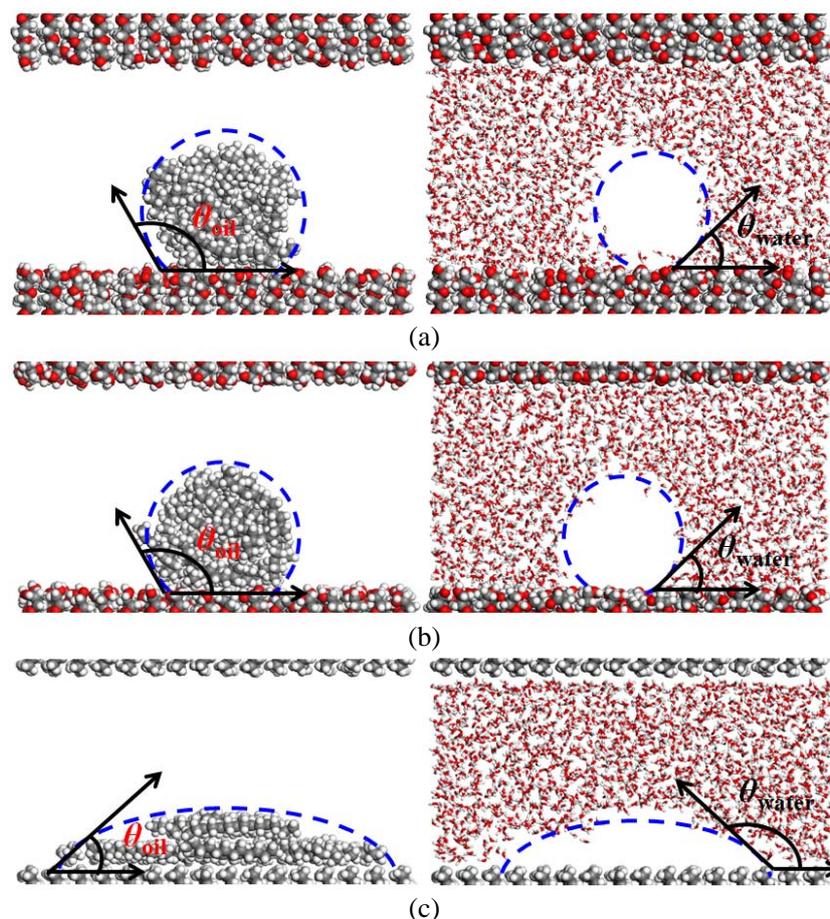


图 5-2 油膜和水相在不同润湿性岩石孔道中平衡分布形态的侧视图

Fig5-2 The side view of oil film and water in the channel of the rock with different wettability
(a): $C_{12}E_4$; (b): $C_{12}E_2$; (c): C_{12}

此外，油膜在吸附 $C_{12}E_4$ 、 $C_{12}E_2$ 及 C_{12} 单层膜的岩石孔道平衡分布形态的立体构型如图 5-3 所示。从图中可以更明显的看出，油膜在亲水性岩石孔道中形成近似圆柱状结构，有逐渐从表面剥离的趋势；在亲油性岩石表面上则更加铺展，形成一层更薄的油膜而稳定吸附。

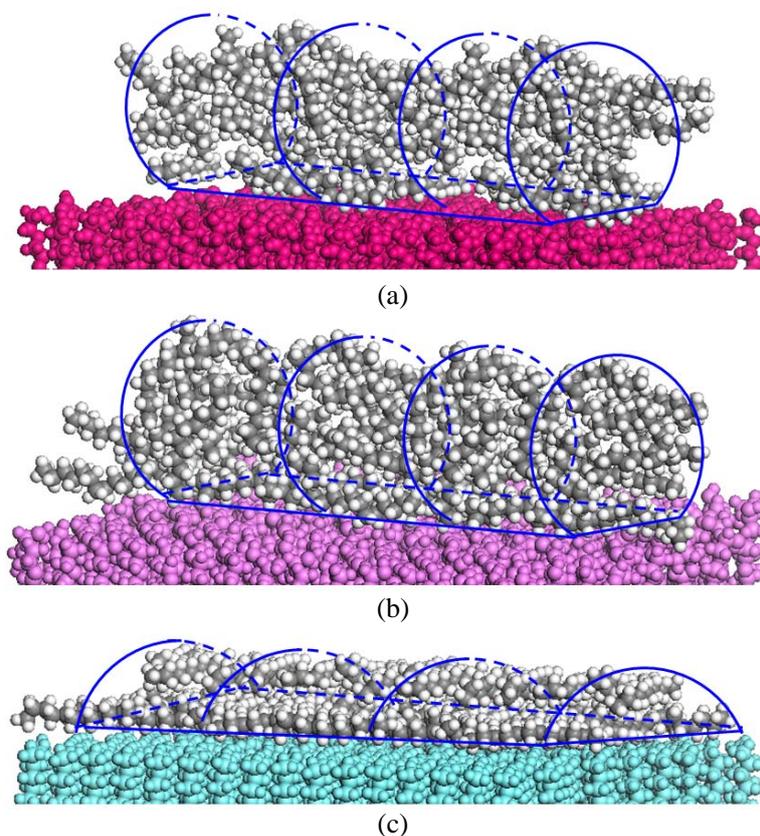


图 5-3 油膜在不同润湿性岩石孔道中平衡分布形态的立体图

Fig5-3 Three-dimensional view of oil film in the channel of the rock with different wettability
(a): $C_{12}E_4$; (b): $C_{12}E_2$; (c): C_{12}

我们以岩石孔道中心为原点，计算了各体系中油水相沿垂直于孔道方向（Z 方向）的密度分布，以对油水分布形态进行进一步定量描述。从图 5-4 中可以看出，在吸附 $C_{12}E_4$ 和 $C_{12}E_2$ 单层膜的岩石孔道中，油相均在较宽的范围内分布，且靠近表面的峰值很小，说明油膜与表面相互作用较弱，具有逐渐远离表面进入水相趋势；而油相在吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道中则分布在很窄的范围内，形成明显的双层结构，表面油膜与表面发生了强烈的相互作用，逐渐铺展在表面上，与上述平衡构型相一致。分析水相密度分布发现，水分子在界面处均出现明显的峰值，密度大于水溶液的，水分子在界面处呈层状分布；对于 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜表面，由于表面 O 原子与水分子间的相互作用以库仑作用为主，形成的水化层结构相对更强。

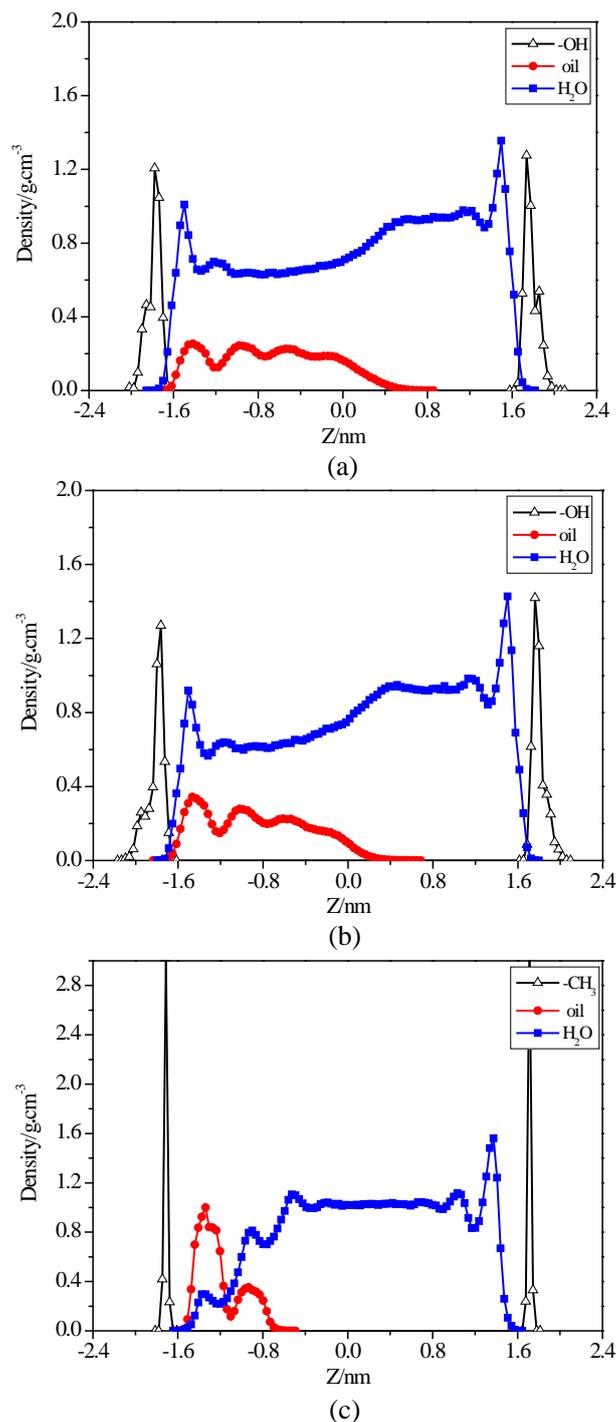


图 5-4 油膜和水相沿 Z 方向的密度分布图

Fig5-4 The z-axes density distribution of water and oil film in different systems

(a): C₁₂E₄; (b): C₁₂E₂; (c): C₁₂

5.3.1.2 油膜中分子的展布形态

油相的微观分布形态不同能够导致分子发生不同程度的扭曲变形，若油相以油滴形式被水所包围，油相中的所用分子能够通过自身弯曲、形变并聚集在一起而最大限度脱

离水相；若油相以油膜形式吸附亲油岩石表面上，则每个分子尽可能以伸展状态与表面接触。为此，我们计算了平衡时，油相中十二烷分子两端 C 原子的平均长度分布，以考察分子在不同润湿性孔道中的弯曲形变程度，如图 5-5 所示。可以看出，在吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道中，油相中分子的平均长度主要分布在 1.25nm-1.42nm 之间，与完全伸展状态下十二烷分子两端 C 原子之间的距离相近；同时在 1.33nm 和 1.40 处存在两个尖锐的峰值，可以说明油相中大部分的分子以伸展状态吸附在表面上；在吸附 $C_{12}E_4$ 和 $C_{12}E_2$ 单层膜的岩石孔道中，油相中分子平均长度分布范围很宽，在 1.05nm-1.35nm 之间，在 1.25nm 处出现峰值，但相对很弱，整体上分子以多种扭曲变形状态纠缠聚集在一起，而能够以伸展状态吸附在表面上的分子相对很少。图 5-6 给出的俯视图表示模拟平衡后吸附在不同润湿性岩石孔道表面上的十二烷分子数目，可以明显看出，在亲油性岩石孔道表面上十二烷分子的数目远大于亲水性岩石孔道表面的。

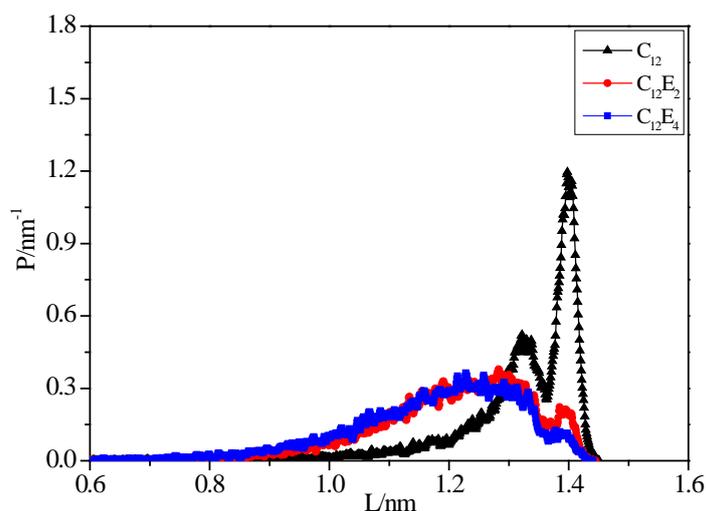


图 5-5 不同岩石孔道内油膜中分子的长度分布

Fig5-5 The length distribution of oil film in different channels

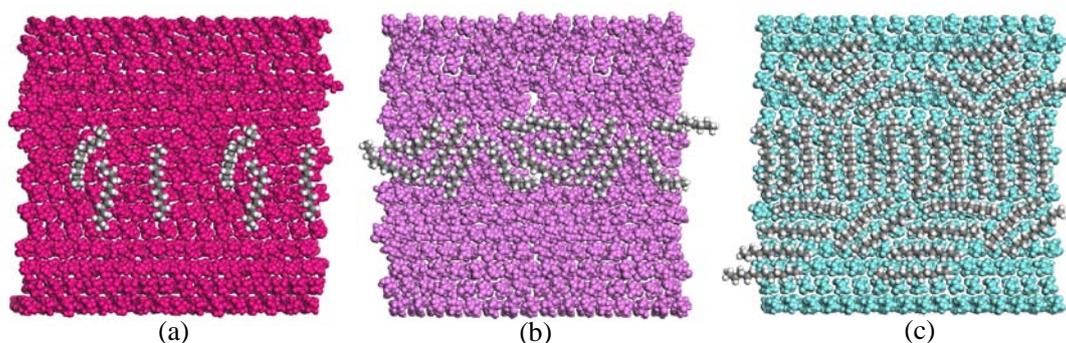


图 5-6 平衡时不同润湿性岩石孔道表面上十二烷分布的俯视图

Fig5-6 The top view of dodecane adsorbed on the rock surface with different wettability

(a): $C_{12}E_4$; (b): $C_{12}E_2$; (c): C_{12}

5.3.1.3 径向分布函数

油、水在吸附不同表面活性剂单层膜的岩石孔道中分布形态的差异与两者之间的相互作用形式和强度密切相关。我们计算了油相中 C 原子和水相中 O 原子与自组装膜表面中 O 或 C 原子之间的径向分布函数，如图 5-7 所示。

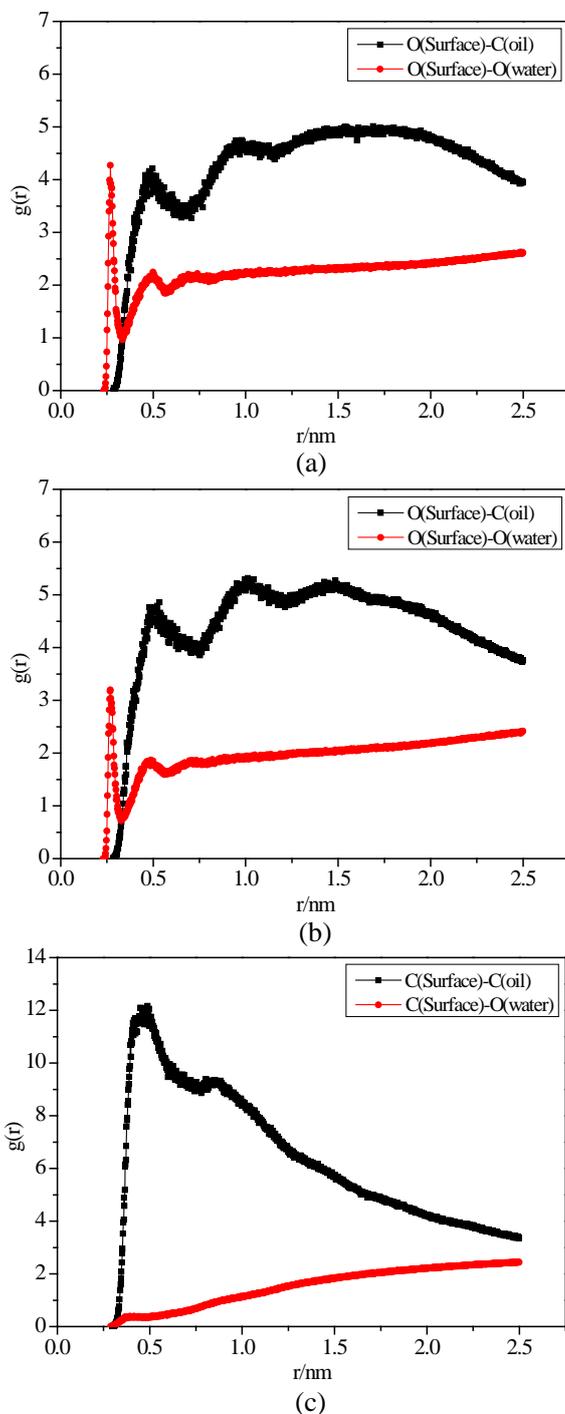


图 5-7 岩石表面及油水相中氧原子和碳原子之间的径向分布函数

Fig5-7 Radial distribution function between C and O atom of the oil and water and surface

(a): $C_{12}E_4$; (b): $C_{12}E_2$; (c): C_{12}

从图 5-7 可以看出, 在吸附 $C_{12}E_4$ 和 $C_{12}E_2$ 单层膜的岩石孔道中, 表面 O 原子与水中 O 原子的 RDF 在 0.275nm 处出现第一个峰值, 距离在形成氢键的范围之内, 说明水分子与表面活性剂之间均存在氢键相互作用, 水分子在库仑力和氢键的综合作用下, 在表面聚集形成第一水化层, 并通过水分子间氢键继续向外延伸在 0.515nm 处形成较弱的第二水化层。而表面 O 原子与油相中 C 原子的 RDF 分别在 0.52nm 和 1.03nm 处出现峰值, 且峰值很弱, 说明两者之间主要存在很弱的范德华相互作用。

而对于吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道, 表面 C 原子与水中 O 原子的 RDF 并无峰值出现, 表明两者之间相互作用很弱, 而与油相中 C 原子在 0.45nm 处存在一个极强的峰值, 尽管无氢键存在, 但油相与表面之间疏水相互作用强度要大于水相与表面的。相互作用形式及强度的区别导致不同岩石孔道与水分子亲和性的差异, 在亲水岩石孔道上水分子不断吸附并占据表面位置, 并将油相驱替至孔道中间, 而在亲油岩石孔道中恰好相反。

5.3.2 油带在亲水性和亲油性岩石孔道中的分布形态

5.3.2.1 平衡构型

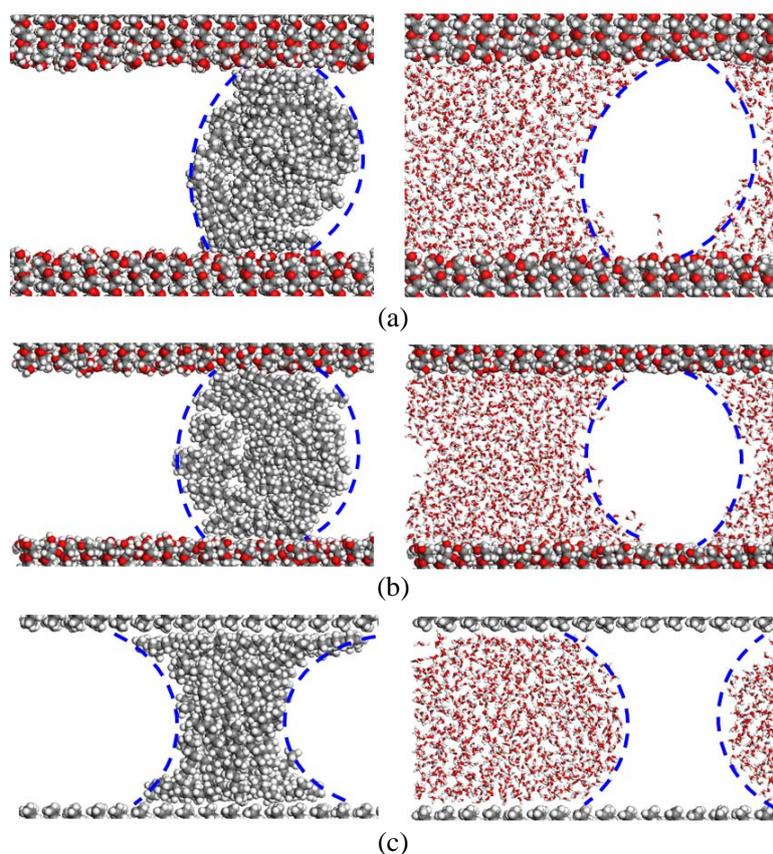


图 5-8 油带和水相在不同润湿性岩石孔道中平衡分布形态的侧视图

Fig5-8 The side view of water and oil in the channel of the rock with different wettability

(a): $C_{12}E_4$; (b): $C_{12}E_2$; (c): C_{12}

图 5-8 给出了油带和水相在吸附有 $C_{12}E_4$ 、 $C_{12}E_2$ 及 C_{12} 单层膜的岩石孔道中的平衡分布形态，可以看出，在吸附 $C_{12}E_4$ 和 $C_{12}E_2$ 单层膜的岩石孔道中，油相与表面接触区域减小，最终形成椭圆柱状结构，有从表面逐渐剥离的趋势；同时水分子在库仑力和氢键的综合作用下逐渐吸附占据表面区域；若在更长的模拟时间下，油相有可能完全脱离表面，并被水相包围形成油滴。而在吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道中，岩石孔道表面具有强亲油性，在疏水相互作用下油带从中间位置慢慢被撕裂，油分子逐渐吸附在表面上，有形成油膜的趋势；在足够长的模拟时间下，油带将可能从中间完全断裂，并以油膜形式吸附在岩石孔道表面。

5.3.2.2 油带中分子的展布形态

为衡量油带中分子扭转聚集程度，我们同样计算了平衡时油带中分子的平均长度分布，以反映分子的扭曲聚集程度，如图 5-9 所示。可以看出，在三种自组装膜岩石孔道中，油带中分子的平均长度分布比较接近，主要分布在 0.9nm-1.4nm 范围内，其中在吸附 C_{12} 单层膜的岩石孔道中的平均长度略大于其它两种表面的。原因在于油带中未与表面接触分子在疏水相互作用下，发生扭转变形以尽量脱离水相，表面的性质对其聚集影响较小；长度分布的差异主要是吸附在表面上的油分子数目不同导致的，而和表面接触的油分子数与总的分子数相比只占一小部分，故三种不同岩石孔道中油分子的长度分布差异不大。

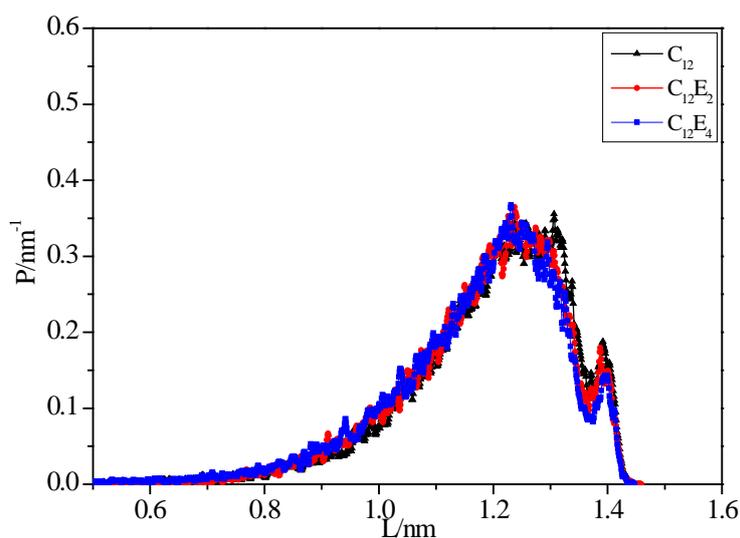


图 5-9 不同岩石孔道内油带中分子的长度分布

Fig5-9 The length distribution of oil belt in different channels

5.4 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法，研究亲水性和亲油性岩石孔道中，油膜、油带及水相的微观分布形态，通过计算平衡构型、密度分布、长度分布及径向分布函数等参量，探讨了润湿性对油水分布及运移的影响。主要得到以下结论：

(1) 在亲水性岩石孔道中，水分子与表面之间通过强烈的非键相互作用吸附并逐渐占据岩石表面，同时将吸附在表面上的油分子驱替走，油膜及油带最终以椭圆柱状构型分布于岩石孔道中，有逐渐被剥离的趋势。在足够长的模拟时间下，油膜和油带最终都可能完全从岩石表面完全剥离，而以油滴形式被水相所包围。因此亲水性岩石表面有利于原油的剥离和驱替。

(2) 在亲油性岩石孔道中，水分子与表面间相互作用很弱，油膜和油带中的分子通过强疏水相互作用非常稳定地吸附于孔道表面，油膜最终转变为更薄的油层，油带中间部分逐渐变窄，两端区域则有更多分子吸附在孔道表面上，有从中间位置被撕裂的趋势。在足够长的模拟时间下，油带可从中间断裂，最终同样以油膜形式吸附在岩石孔道表面上。因此，亲油性岩石表面不利于原油的剥离和驱替。

结 论

本文采用分子模拟方法，研究了十二烷基二聚氧乙烯醚和十二烷基四聚氧乙烯醚两种非离子表面活性剂在亲油砂岩表面的吸附组装结构，揭示了表面活性剂吸附导致润湿反转的微观过程及作用机理，探讨了亲水性和亲油性砂岩孔道中油水相的分布形态。这对深入理解表面活性剂驱油机理，有目的地选择特定表面活性剂进行润湿性调控具有重要作用。通过研究，本文取得的主要结论如下：

(1) 羟基化二氧化硅表面为强亲水性，硅烷化二氧化硅表面呈现出疏水性质，且随着表面上碳链的增长，疏水性呈现增强趋势，因此，可选择羟基化和硅烷化二氧化硅表面近似模拟亲水性和亲油性砂岩。羟基化二氧化硅表面与水分子间强烈的库仑力和氢键的综合作用是其表现出强亲水性的主要原因；而水分子与硅烷化表面之间主要为范德华作用，不足以克服水滴内部氢键缔合作用而将水分子吸附在表面上，故表现出疏水性。

(2) 随着浓度增加，烷基聚氧乙烯醚非离子表面活性剂在亲油岩石表面的吸附结构由无规则状逐渐转变为半胶团结构，最终形成自组装单层膜。表面活性剂分子的扩散系数随浓度增加逐渐减小，吸附稳定性逐渐提高，与 $C_{12}E_2$ 相比， $C_{12}E_4$ 在较低浓度下就形成单层膜结构，且有序性更强。液相条件下，水分子与表面活性剂间较强的非键相互作用促使水层压缩表面活性剂的单层膜结构，使其有序性降低。

(3) 水滴结构在吸附 $C_{12}E_2$ 和 $C_{12}E_4$ 自组装膜的亲油岩石表面上均发生坍塌，两种自组装膜表面表现出良好的亲水性，且 $C_{12}E_4$ 比 $C_{12}E_2$ 具有更强的润湿性改变能力。因此，亲油砂岩表面润湿性改变的原因是非离子表面活性剂通过疏水链与表面之间的相互作用而发生吸附，形成单层膜结构，亲水基远离岩石形成新的表面，实现润湿反转。新表面的亲水性是水分子与表面活性剂分子之间强烈的库仑力和氢键的综合作用结果。水滴吸附的微观过程为：靠近表面的水分子优先与表面接触并吸附，之后这些水分子继续沿表面向边缘无水分子存在的区域迁移扩散，促使上层的水分子吸附在空出的位置上，此过程不断进行，直到达到动态平衡，水分子完全吸附于表面上。

(4) 在亲水性岩石孔道中，水分子逐渐吸附并占据岩石表面，同时将吸附在表面上的油分子驱替走，油膜及油带最终以椭圆柱状构型分布于岩石孔道中，有逐渐被剥离的趋势。在亲油性岩石孔道中，水分子与表面间相互作用很弱，油膜和油带中的分子通过强疏水相互作用能够非常稳定地吸附于孔道表面，油膜最终转变为更薄的油层，油带中间部分逐渐变窄，两端区域则有更多分子吸附在孔道表面上，有从中间位置被撕裂的

趋势。在足够长的模拟时间下，油膜和油带最终可能完全从亲水岩石表面完全剥离，并以油滴形式被水相所包围。因此，亲水性岩石表面有利于原油的剥离和驱替。

(5) 分子模拟方法可从微观层次详细考察表面活性剂驱油作用过程的详细信息，深入理解微观驱油机理，并可与实验研究形成相互补充，为我们从一个全新角度理解油田开发过程中的诸多问题指明了方向，在油田化学研究领域呈现出巨大的优势。在本文的研究过程中，由于受软硬件条件、模拟方法等的限制，对油藏岩石、原油组分等均作了一定的近似处理，运用简化模型开展研究，和实际情况存在一定的差距，有待于进一步完善和深入探索。

参考文献

- [1] 何鸿, 汤昌福. 中国石油安全形势与对策[J]. 改革与战略, 2012, 28(2): 47-50
- [2] 张冬玉, 姜婷, 王秋语, 等. 提高采收率技术的应用及其发展趋势[J]. 国外油田工程, 2010, 26(10): 13-16
- [3] 刘怀珠, 李良川, 孙桂玲, 等. 油藏润湿性对提高原油采收率的影响[J]. 化学工程与装备, 2009, 10(10): 74-76
- [4] 彭珏, 康毅力. 润湿性及其演变对油藏采收率的影响[J]. 油气地质与采收率, 2008, 15 (1): 72-76
- [5] 鄢捷年. 油藏岩石润湿性对注水过程中驱油效率的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1998, 22(3): 43-46
- [6] 苏欢, 吴新民, 李文彬. 储层润湿性改变对采收率的影响[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(6): 92-94
- [7] 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
- [8] 韩明, 康晓东, 张健, 等. 表面活性剂提高采收率技术的进展[J]. 中国海上油气, 2006, 18(6): 409-412
- [9] 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, 2005: 132-156
- [10] 仇莉, 吴芳, 张弛, 等. 驱油用表面活性剂的发展及界面张力研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2010, 25(6): 59-65
- [11] Yong T. an essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87
- [12] 姚同杰. 超疏水材料的制备与应用[D]. 吉林: 吉林大学, 2009
- [13] 王建明. 超疏水/双疏界面的制备和性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2010
- [14] Buckley J. S., Liu Y. Some mechanisms of crude oil/brine/solid interactions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 20(3-4): 155-160
- [15] 蒋平, 张贵才, 葛际江, 等. 润湿反转机理的研究进展[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22(6): 78-84
- [16] Brown R., Fatt I. Measurements Of Fractional Wettability Of Oil Fields' Rocks By The Nuclear Magnetic Relaxation Method[A]. 31st Annual Fall Meeting of the Petroleum

- Branch of AIME[C]. Los Angeles, 1956
- [17] Salathiel, R. Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks[J]. Journal of Petroleum Technology, 1973, 25(10): 1216-1224
- [18] Tweheyo M.T., Holt T., Torsæter O. An experimental study of the relationship between wettability and oil production characteristics[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999, 24(2-4): 179-188
- [19] Buckley J. S., Liu Y., Monsterleet S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils[J]. SPE Journal, 1998, 3(1): 54-61
- [20] Zhuravlev L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173(1-3): 1-38
- [21] Tabrizy V. A., Hamouda A. A., Denoyel R. Influence of Magnesium and Sulfate Ions on Wettability Alteration of Calcite, Quartz, and Kaolinite-Surface Energy Analysis[J]. Energy Fuels, 2011, 25(4): 1667-1680
- [22] Rezaei Gomari K. A., Hamouda A. A. Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 50(2): 140-150
- [23] Rao D. N. Wettability effects in the thermal recovery operations[J]. SPE Reservoir Eval & Eng, 1999, 2(5): 420-430
- [24] Anderson W. Wettability Literature Survey-Part 2: Wettability Measurement[J]. SPE Journal of Petroleum Technology, 1986, 38(11): 1246-1262
- [25] 王新海, 韩大匡, 郭尚平. 聚合物驱油机理和应用[J]. 石油学报, 1994, 15(1): 83-91
- [26] 毕只初, 俞稼镛. 改变固/液界面润湿性提高原油采收率的实验室研究[J]. 科学通报, 2000, 45(16): 1721-1726
- [27] Dong H., Hong, Y., Weng R., et al. The effect of wettability on oil recovery by alkaline/surfactant/polymer flooding[A]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition[C]. San Antonio, Texas, USA, 2006
- [28] 马涛, 张晓凤, 邵红云, 等. 驱油用表面活性剂的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2008, 25(4): 78-82
- [29] 伍晓林, 张国印, 刘庆梅, 等. 石油羧酸盐的研制及其在三次采油中的应用[J]. 油气地质与采收率, 2001, 8(1): 62-63

- [30] Andreozzi P., Pons R., Pérez L., et al. Gemini Surfactant Binding onto Hydrophobically Modified Silica Nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(32): 12142-12148
- [31] Ao M. Q., Xu G. Y., Pang J. Y., et al. Comparison of Aggregation Behaviors between Ionic Liquid-Type Imidazolium Gemini Surfactant [C₁₂-4-C₁₂im]Br₂ and Its Monomer [C₁₂mim]Br on Silicon Wafer[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 9721-9727
- [32] 杨光, 叶仲斌, 张凤英, 等. 阳离子 Gemini 对固体表面润湿性的影响[J]. *精细石油化工进展*, 2006, 7(1): 8-11
- [33] 张瑞, 胡冰艳, 樊开赞, 等. 阳离子型 Gemini 表面活性剂对固体表面润湿反转行为的研究[J]. *油田化学*, 2011, 28(2): 152-157
- [34] 曲岩涛, 李继山, 王宗礼. CTAB 改变固体表面润湿性的机理探讨[J]. *大庆石油地质与开发*, 2006, 25(2): 52-53
- [35] 姚同玉, 李继山. CTAB 与原油酸性物质的作用及润湿性反转[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2009, 40(1): 83-87
- [36] Somasundaran P., Zhang L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 52(1-4): 198-212
- [37] Ayirala, S. C., Vijapurapu, C. S., Rao, D. N. Beneficial effects of wettability altering surfactants in oil-wet fractured reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 52(1-4): 261-274
- [38] Zhang D. L., Liu S., Puerto M., et al. Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 52(1-4): 213-226
- [39] Seethepalli A., Adibhatla B., Mohanty K. Physicochemical interactions during surfactant flooding of fractured carbonate reservoirs[J]. *SPE Journal*, 2004, 9(4): 411-418
- [40] Seiedi O., Rahbar M., Nabipour M., et al. Atomic Force Microscopy (AFM) Investigation on the Surfactant Wettability Alteration Mechanism of Aged Mica Mineral Surfaces[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 183-188
- [41] Jin Y., Liu W., Tan X., et al. Altering the wettability of bitumen-treated glass surfaces with ionic surfactants[J]. *Fuel*, 2011, 9(9): 2858-2862

- [42] Bi Z. C., Liao W. S., Qi L. Y. Wettability alteration by CTAB adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery[J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1-4): 25-31
- [43] 毕只初, 廖文胜. CTAB 在硅胶表面吸附引起的润湿性变化和模拟驱油[J]. 物理化学学报, 2002, 18(11): 962-966
- [44] Bi Z. C., Zhang Z. S., Xu F., et al. Wettability, oil recovery, and interfacial tension with an SDBS-Cdodecane-Ckaolin system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 214(2): 368-372
- [45] Wu Y. F., Shuler P. J., Blanco M., et al. An experimental study of wetting behavior and surfactant EOR in carbonates with model compounds[J]. SPE Journal, 2008, 13(1): 26-34
- [46] Standnes D. C., Austad T. Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 28(3): 123-143
- [47] Standnes D.C., Nogaret L. A. D., Chen H. L., et al. An Evaluation of Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores Using a Nonionic and a Cationic Surfactant[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(6): 1557-1564
- [48] Salehi M., Johnson S. J., Liang J. T. Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs[J]. Langmuir, 2008, 24(24): 14099-14107
- [49] Rojas E. N., Domínguez H. Computational studies on the behavior of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at TiO₂(rutile)/water interfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 364(2): 417-427
- [50] Minakova M., Savelyev A., Papoian G. A. Nonequilibrium Water Transport in a Nonionic Microemulsion System[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(20): 6503-6508
- [51] 李小波, 刘曰武, 李树皎, 等. 乳化和润湿反转现象的耗散粒子动力学研究[J]. 石油学报, 2009, 30(2): 259-262
- [52] Lu G. W, Zhang X. F, Shao C. J., et al. Molecular dynamics simulation of adsorption of an oil-water-surfactant mixture on calcite surface[J]. Petroleum Science, 2009, 6(1):

76-81

- [53] Zhang X. F, Lu G. W, Wang X. M., et al. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil-water-surfactant mixture on quartz[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13-14): 6493-6498
- [54] Liu Q., Yuan S. L., Yan H., et al. Mechanism of Oil Detachment from a Silica Surface in Aqueous Surfactant Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(9): 2867-2875
- [55] Shah, K., Chiu P., Jain M., et al. Morphology and Mechanical Properties of Surfactant Aggregates at Water-Silica Interfaces: Molecular Dynamics Simulations [J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5337-5342
- [56] Hu X. Y, Li Y., Sun H. Q., et al. Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(27): 8910-8916
- [57] Tummala N. R., Shi L., Striolo A. Molecular dynamics simulations of surfactants at the silica-water interface: Anionic vs nonionic headgroups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 362(1): 135-143
- [58] 郝小明, 代振宇, 周涵, 等. 分子模拟技术在茂金属催化剂研究中的应用[J]. 化工学报, 2005, 56(10): 2033-2035
- [59] 莫尊理, 韩玮玮, 郭瑞斌, 等. 石墨烯分子模拟研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 122-125
- [60] 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
- [61] 吉青, 杨小震. 分子力场发展的新趋势[J]. 化学通报, 2005, 2: 111-116
- [62] Frenkel, Smit. 分子模拟—从算法到应用[M]. 汪文川. 北京: 化学工业出版社, 2002: 40-66
- [63] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System[J]. Journal of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209
- [64] Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules[J]. Physical Review, 1967, 159(1): 98-103
- [65] 申海兰, 赵靖松. 分子动力学模拟方法概述[J]. 装备制造技术, 2007, 10: 29-30

- [66] Lin Z. X., Ward M. D. Determination of Contact Angles and Surface Tensions with the Quartz Crystal Microbalance[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(8): 1285-1291
- [67] Werder T., Walther J. H., Jaffe R. L., et al. On the Water–Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(6): 1345-1352
- [68] Ohler B., Langel W. Molecular Dynamics Simulations on the Interface between Titanium Dioxide and Water Droplets: A New Model for the Contact Angle[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(23): 10189-10197
- [69] Chai J. C., Liu S. Y, Yang X. N. Molecular dynamics simulation of wetting on modified amorphous silica surface[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 9078-9084
- [70] Dai Z. W., Ling J., Huang X. J., et al. Molecular Simulation on the Interactions of Water with Polypropylene Surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(21): 10702-10708
- [71] Moussa S. G., McIntire T. M., Szöri M., et al. Experimental and Theoretical Characterization of Adsorbed Water on Self-Assembled Monolayers: Understanding the Interaction of Water with Atmospherically Relevant Surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(10): 2060-2069
- [72] Kapila V., Deymier P. A., Raghavan S. Molecular dynamics simulations of friction between alkylsilane monolayers[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2006, 14(2): 283-297
- [73] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications- Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 1998, 102(38): 7338-7364
- [74] Materials Studio 4.0, Discover/Accelrys, San Diego, CA, U.S.A. 2005
- [75] 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
- [76] 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]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(4): 4576-4584
- [77] 乔贵民, 任振甲, 张军, 等. 腐蚀介质在缓蚀剂膜中扩散行为的分子动力学模拟[J].

- 物理化学学报, 2010, 26(11): 3041-3046
- [78] 于维钊, 于立军, 张军, 等. 十二烷基- β -D-葡萄糖苷单层膜界面性质的分子动力学模拟[J]. 化工学报, 2011, 62(11): 3215-3221
- [79] Fan C. F., Cagin T. Wetting of crystalline polymer surfaces: A molecular dynamics simulation[J]. Journal of Chemical Physics, 1995, 103(20): 9053-9061
- [80] Janczuk B., Zdziennicka A. A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(13): 3559-3564
- [81] Wasserman S. R., Tao Y. T., Whitesides G. M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates[J]. Langmuir, 1989, 5(4): 1074-1087
- [82] Booth B. D., Vilt S. G., Lewis J. B., et al. Tribological Durability of Silane Monolayers on Silicon[J]. Langmuir, 2011, 27(10): 5909-5917
- [83] 张军, 李中谱, 赵卫民, 等. 咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论研究[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24(5): 598-604
- [84] 尤龙, 刘金祥, 张军, 等. 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
- [85] Zhang R., Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 123-126(16): 213-229
- [86] Domínguez H. Structure of the Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant on a Solid Surface in Different NaCl Solutions[J]. Langmuir, 2009, 25(16): 9006-9011
- [87] Domínguez H. Structural Transition of the Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Surfactant Induced by Changes in Surfactant Concentrations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(43): 12422-12428
- [88] Szöri M. N., Tobias D. J., Roeselová M. Microscopic Wetting of Mixed Self-assembled Monolayers: A Molecular Dynamics Study[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(13): 4161-4169
- [89] Xu Z., Song K., Yuan S. L., et al. Microscopic Wetting of Self-Assembled Monolayers with Different Surfaces: A Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics

- Study[J]. Langmuir, 2011, 27(14): 8611-8620
- [90] Pei H. H., Zhang G. C., Ge J. J., et al. Analysis of Microscopic Displacement Mechanisms of Alkaline Flooding for Enhanced Heavy-Oil Recovery[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(10): 4423-4429
- [91] Jamadagni S., Godawat R., Garde S. How surface wettability affects the binding, folding, and dynamics of hydrophobic polymers at interfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(22): 13092-13099

攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] **乔贵民**, 任振甲, 张军, 胡松青, 燕友果, 提阳. 腐蚀介质在缓蚀剂膜中扩散行为的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 3041-3046.
- [2] Jun Zhang, **Guimin Qiao**, Songqing Hu, Youguo Yan, Zhenjia Ren, Lijun Yu. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 147-152.
- [3] 于维钊, **乔贵民**, 张军, 胡松青. 沥青质在石英表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 76-82.
- [4] Lijun Yu, Jun Zhang, **Guimin Qiao**, Youguo Yan, Yang Ti, Yang Zhang. Effect of alkyl chain length on inhibition performance of imidazoline derivatives investigated by molecular dynamics simulation [J]. Material and Corrosion, 2011, 62, No. 9999.
- [5] Jun Zhang, Weizhao Yu, Lijun. Yu, Youguo Yan, **Guimin Qiao**, Songqing. Hu, Yang. Ti. Molecular dynamics simulation of corrosive particle diffusion in benzimidazole inhibitor films[J]. Corrosion. Science, 2011, 53(4): 1331-1336.
- [6] Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Jun Zhang, Songqing Hu, Long You, **Guimin Qiao**. Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO₂ corrosion[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(14): 4729-4733.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 张军, 燕友果, 任振甲, 胡松青, **乔贵民**. 氨基酸缓蚀剂缓蚀性能的实验评价与缓蚀机制分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2010,34(3): 152-156.
- [10] 张军, 姜娟娟, 任振甲, 于维钊, 于立军, **乔贵民**. 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂在铁表面吸附的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2010, 34(5): 159-163.
- [11] 张军, 任振甲, 燕友果, 于立军, **乔贵民**. 2-巯基苯并咪唑缓蚀剂对Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2010, 25(1): 76-80.

致谢

首先真诚的感谢恩师张军教授三年多来的悉心指导，论文中的点点滴滴都凝聚着他的心血和汗水。科研上，张老师治学严谨、知识渊博、科研思维敏锐，并把这种研究的思维和方法通过每一个细节传授给我们，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。工作中，他做事认真负责，充满激情，又淡泊名利。生活上，他是一位严慈的父亲，教会我与人处事，树立正确的人生观，给予我无微不至的关怀，面对错误也决不姑息；同时他又一位年长的朋友，善良，待人随和，尽最大努力帮助每一位同学。这一切我都会铭记于心，并将终生受用。再次向张老师致以诚挚的谢意，祝福他身体健康，工作顺利，阖家幸福！

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，我要感谢课题组胡松青老师、燕友果老师及孙霜青老师对我的指导和帮助；感谢已经毕业的师兄刘金祥、尤龙、刘林法、于立军和任振甲在科研和生活上给予的帮助；感谢课题组同年级的贾晓林、提阳、耿玉凤，以及张扬、王攀、钟杰、王磊等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。

在中国石油大学七年的时光，我见证了这里的变迁和崛起，感谢在这里经历的一切，感谢每一位老师和同学。感谢理学院研 09-2 班的所有同学三年来对我的帮助。感谢女朋友梁敏对我无微不至的关心，我会一如既往地用心去经营我们的爱情。

最后，我要深深感谢我的父母对我学业的支持，这份情无需用言语表达，我会尽自己最大的努力让他们开开心心过好今后的生活。感谢我的姐姐们一直以来对我学业上的支持和生活上的关怀。