

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：B13090166



中國石油大學

博士学位论文

China University of Petroleum Doctoral Dissertation

季铵盐双子表面活性剂自组装增粘机制研究

Investigation on the Self-assembly and Enhancing Viscosity

Mechanism of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants

学科专业： 材料科学与工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 王 攀

指导教师： 张 军 教授

二〇一七年十一月

**Investigation on the Self-assembly and Enhancing Viscosity
Mechanism of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Wang Pan

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的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

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

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

在低渗透油气藏压裂改造中，表面活性剂自组装形成的清洁压裂液具有易返排、低污染等优点，已成为当前压裂液领域的研究热点。为适应我国油藏开采实际需求，设计研发耐温耐剪切、使用浓度低、经济价值高的清洁压裂液是该领域今后发展的主题。然而目前清洁压裂液的设计和研发是建立在大量实验探索基础上，存在周期长、成本高的问题，因此设计和研发新型高效清洁压裂液迫切需要理论指导。本论文采用分子模拟和实验相结合的方法，以季铵盐双子表面活性剂为研究对象，研究双子表面活性剂联接基团长度与自组装形貌的构效关系、有机盐对蠕虫状胶束结构的调控机理，揭示双子表面活性剂自组装增粘机理，并基于上述研究初步探索表面活性剂自组装体系粘弹性能的理论评价方法。本研究工作将对新型清洁压裂液增粘剂的设计和研发提供重要的理论指导，具体研究成果如下：

表面活性剂的分子结构在很大程度上决定了其组装形貌，进而影响体系的粘弹性能，本文采用粗粒化分子动力学模拟的方法研究了季铵盐双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌的影响。通过详细刻画不同自组装形貌的形成过程，分析不同自组装形貌的形成驱动力，明确了联接基团长度对双子表面活性剂聚集形貌的影响机理，并提出了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法。

有机盐对表面活性剂自组装体系的粘弹性具有很重要的影响，本文采用实验和模拟相结合的方法，研究了有机盐对双子表面活性剂体系流变性能的影响，并以单链表面活性剂体系作为对比。研究发现随着有机盐浓度的增加，体系中胶束的融合自由能及支化胶束形成自由能均逐步降低，表面活性剂组装形貌发生了球-蠕虫-支化-网的转变，体系的零剪切粘度呈现先增加后降低再增加的变化规律。与单链表面活性剂相比，双子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束在非轴向拉伸过程中分离能更高，更难断裂，因此形成的蠕虫状胶束平均长度更长，体系零剪切粘度更大。基于上述机理的研究，提出了一种理论预测蠕虫状胶束长度和支化蠕虫胶束形成的方法。

蠕虫状胶束体系形成支化结构后将会大大降低体系的粘度，本文利用粗粒化分子动力学模拟的方法研究了支化胶束的形成过程和形成机理。通过构建表面活性剂、有机盐在不同浓度下的自组装相图，发现支化胶束的形成需要更低的表面 Zeta 电位。支化胶束的形成经历四个阶段：蠕虫状胶束的相互靠近、“盐桥”结构的形成、茎结构的形成、

支化胶束的形成。分析发现“盐桥”的产生是支化胶束形成的一个关键。由此，提出了一种降低支化胶束形成概率的方法：通过增加有机盐在胶束表面的吸附强度抑制“盐桥”的形成，从而降低支化胶束的形成概率。

利用上述提出的预测表面活性剂自组装形貌、蠕虫状胶束长度及支化蠕虫状胶束形成的方法，预测了阳离子表面活性剂辛烷三甲基溴化铵与阴离子表面活性剂 2-(N-芥酰-N-甲基氨基)乙酸盐在不同复配比例下零剪切粘度的变化规律，通过实验研究验证了理论预测结果。进一步通过模拟揭示了体系零剪切粘度随复配比例变化的原因，发现了阳离子表面活性剂在自组装过程中的双重作用。

关键词：粗粒化分子动力学模拟，双子表面活性剂，自组装，蠕虫状胶束，粘弹性

Investigation on the Self-assembly and Enhancing Viscosity Mechanism of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants

Wang Pan (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

In the fracture stimulation of low permeability reservoirs, a clean fracturing fluid system formed by surfactant self-assembly has become a focusing topic due to its unique advantages of easy-back, no residue and low harmness to reservoirs, etc. In order to adapt the local demanding of reservoir mining in China, developing of new surfactant used in fracturing fluid with specialized features of shear-tolerate, low concentration for forming viscous micelle and high economic value will be the main issue. However, the prevalent route to develop such surfactant is based on abundant ‘trial-and-error’, a long period and giant cost is demanded. Thereby, a theory is urgently needed to develop for researching and designing the new clean fracturing fluid with high efficiency. In this thesis, adopting molecular simulation combined with experimental method, the behavior of self-assembly and viscoelasticity of Gemini surfactants solution were investigated. The self-assembly and enhancing viscosity mechanism of Gemini surfactants were uncovered via investigating the structure-activity relationship between molecular structure and self-assembled morphology, and the regulatory mechanisms of wormlike micelles by organic salts. Based on above research, the theoretical evaluation method for the viscoelasticity of surfactant solutions was proposed. These studies have provided an important theoretical guidance for researching and designing the thickening agent which used as fracturing fluid. The main research results in our studies were list as following.

The assembly morphologies and viscoelasticity of surfactant solution are largely determined by the self-assembly structure of the surfactants. The coarse-grained molecular dynamics (CG MD) simulations approach was implemented to investigate the self-assembly of Gemini surfactants with different spacer group lengths. Both the microscopic dynamics processes and the driving force for the formation of different morphologies were systematically studied, and the influence mechanism of the spacer group lengths on Gemini

surfactant aggregate morphologies was revealed. In addition, based on the microscopic analysis, an effective and practical strategy was proposed to predict the self-assembled morphology of surfactant-systems based on simulations.

Organic salt has an important effect on viscoelasticity of surfactant solution. Both the experimental and simulated analysis were made to investigate the effect of the organic salt on the viscoelasticity of Gemini surfactants solution and its effect mechanism, meanwhile the conventional single chain surfactants was also employed for comparison. As the increase of organic salt concentration, the binding energy of micelles fusion and the binding energy of branch formation were decreased gradually. It caused the self-aggregates varies from spherical micelle to worm-like micelle, to branch micelle and then to net structure. Eventually, this led to the viscosity of surfactant solution increased at first, decreased later, and then increased. Compared with single chain surfactant, wormlike micelles formed by Gemini surfactant were more difficult to break in the uniaxial tension process owing to the higher scission energy of single wormlike micelles, so the average length of wormlike micelle and zero shear viscosity of Gemini systems were bigger. Based on above research, the theoretical evaluation method for evaluating the branched micelles forming ability and the wormlike micelles length were proposed.

The formation of branched structures will greatly reduce the viscosity of surfactant solution. Adopting CG MD method, the formation micro-process, the formation mechanism of branched micelles were studied. A gross conformation diagram of micelle at different surfactant concentrations and molar ratios of surfactant/NaSal indicated that the branched structure was formed at low zeta potential. The dynamic process in branched micelles formation displayed four sequential stages, approaching, forming salt bridge, yielding stalk, and coalescing together. Our analysis found that the forming salt bridge is a key to the formation of branched micelles. From this, a strategy was proposed to reduce the formation probability of branched micelles, viz. by increasing the adsorption intensity of the organic salt on the micelle surface, the formation probability of branch micelles was reduced.

By adopting the above prediction methods, viz. the prediction method of self-assembly morphology, the prediction method of the wormlike micelle length and evaluation method of the branched micelles forming ability, the influence of mixing ratio on viscosity of mixed

cationic trioctylmethylammonium bromide (OTAB) and anionic 2-(N-erucacyl-N-methyl amido acetate (EMAA) surfactants was predicted. The prediction results were validated by experiments. Furthermore, the changing mechanism of viscosity with different mole ratios of OTAB/EMAA was uncovered by CG MD simulations, and it was found that dual effects of cationic surfactant on the self-assembly of catanionic surfactants mixtures.

Key words: Coarse-grained molecular dynamics simulation, Gemini surfactant, Self-assembly, Wormlike micelle, Viscoelasticity

论文创新点摘要

1. 揭示了双子表面活性剂自组装增粘机制，探索了表面活性剂自组装体系粘弹性能的理论评价方法。明确了双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌的影响机理，揭示了有机盐对蠕虫状胶束结构的调控机制，探索了表面活性剂自组装体系粘弹性能的理论评价方法。研究工作丰富了清洁压裂液增粘剂的研究手段，为新型清洁压裂液增粘剂的设计和研发提供一定的理论指导。

2. 明确了支化蠕虫状胶束的形成过程及形成机理，提出了降低支化蠕虫状胶束形成概率的方法。深入分析了支化蠕虫状胶束的形成过程，明确了支化蠕虫状胶束形成过程中有机盐的诱导机理，提出了降低支化蠕虫状胶束形成概率的方法。研究工作加深了对支化蠕虫状胶束的认识，提出的方法对实验上防止支化胶束的产生提供了一定的理论指导。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 水力压裂技术	1
1.2.1 水力压裂原理	1
1.2.2 压裂液组成及性能要求	2
1.2.3 压裂液分类	2
1.3 粘弹性表面活性剂压裂液	3
1.3.1 粘弹性表面活性剂压裂液分类	3
1.3.2 粘弹性表面活性剂压裂液研究现状	4
1.3.3 双子表面活性剂作为压裂液的前期探索	5
1.4 表面活性剂自组装的理论基础	7
1.4.1 自组装结构形成热力学	8
1.4.2 自组装结构形成动力学	10
1.4.3 分子堆积理论	11
1.5 蠕虫状胶束	12
1.5.1 蠕虫状胶束的结构	13
1.5.2 蠕虫状胶束的构筑方法	14
1.5.3 双子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系	16
1.5.4 蠕虫状胶束的流变行为	19
1.6 分子动力学模拟在研究表面活性剂自组装中的应用	21
1.6.1 分子模拟简介	21
1.6.2 自组装微观过程研究	22
1.6.3 组装体结构研究	25
1.6.4 组装体性能研究	30
1.7 本论文的研究思路、研究内容及意义	32
第二章 联接基团长度对双子表面活性剂自组装形貌的影响	35
2.1 引言	35
2.2 模拟方法	35

2.2.1 初始构型.....	35
2.2.2 模拟设置.....	36
2.2.3 力场参数.....	36
2.2.4 自由能计算方法.....	37
2.3 力场开发及验证.....	38
2.3.1 力场的开发.....	38
2.3.2 力场的验证.....	42
2.4 结果与讨论.....	43
2.4.1 CTAB 和 16-s-16 (s=8, 4, 2) 的自组装过程研究.....	43
2.4.2 胶束融合机理.....	46
2.3.3 棒-盘转变机理.....	48
2.4.4 形貌预测方法.....	49
2.5 本章小结.....	51
第三章 有机盐对双子表面活性剂溶液流变性能的影响.....	52
3.1 引言.....	52
3.2 实验与模拟方法.....	53
3.2.1 实验方法.....	53
3.2.2 模拟方法.....	54
3.3 结果与讨论.....	58
3.3.1 产物结构表征.....	58
3.3.2 溶液流变行为的实验研究.....	59
3.3.3 分子动力学模拟.....	63
3.4 本章小结.....	68
第四章 有机盐诱导表面活性剂自组装形成支化胶束行为研究.....	69
4.1 引言.....	69
4.2 模型及计算方法.....	69
4.2.1 初始构型.....	69
4.2.2 模拟设置.....	70
4.2.3 力场参数.....	70
4.2.4 胶束表面 Zeta 电位的理论计算.....	70

4.2.5 解离自由能计算方法	71
4.3 结果与讨论	72
4.3.1 自组装构型相图	72
4.3.2 支化胶束自组装形成过程	74
4.3.3 支化胶束形成机理	76
4.3.4 支化胶束动力学	81
4.3.5 降低支化胶束形成概率的方法	82
4.4 本章小结	84
第五章 阴阳离子表面活性剂复配体系粘度的预测及实验验证.....	86
5.1 引言	86
5.2 模拟与实验方法.....	86
5.2.1 模拟方法	86
5.2.2 实验方法	88
5.3 结果与讨论.....	89
5.3.1 复配体系粘度规律的模拟预测	89
5.3.2 复配体系流变性能的实验测定	92
5.3.3 复配体系自组装机理的模拟研究	96
5.4 本章小结	99
结论与展望	101
1. 结论	101
2. 展望	102
参考文献	104
攻读博士学位期间取得的研究成果.....	125
致谢	129
作者简介	130

第一章 绪论

1.1 引言

能源安全与国民经济的发展和社会的稳定密切相关，因此能源已成为世界各国极为关注的重点。石油作为重要的能源之一，在国民经济中具有举足轻重的地位，发挥着不可替代的作用。但因多年的勘探和开发，常规油气资源逐年减少，为了保障能源安全和保持能源的正常供给，非常规油气的勘探和开发成为目前人们关注的热点。非常规油气藏中最常见的是低渗透油气藏，油气储量巨大^[1]。目前我国低渗透油藏储量占的比例为40%左右，新探明的低渗透油气田占的比例高达70%^[1]，而且比例逐年上升。由此可见，对于我国今后石油的增产增储，低渗透油藏的勘探和开发占据着非常重要的地位。作为我国可持续发展的重要能源物质，如何加速开采低渗油藏，是目前亟待解决的问题。

低渗透油气储层最基本的特点是流体的渗流能力差、产能低^[2]。绝大多数油气井必须实施压裂增产措施后方见产能，并且压裂改造还是提高油气采收率的一个重要措施。水力压裂作为低渗透油气藏重要的增产措施之一^[3]，被广泛应用于油田的勘探和开发中。在压裂改造过程中根据情况的不同会使用不同的压裂液，压裂液在压裂改造过程中起到传递压力、造缝携砂、净化裂缝等作用。因此，压裂液的性能是影响压裂施工成败的关键因素^[4]。压裂施工后，破胶后的压裂液必须返排回地面，不然会影响地层渗透率，对储层造成伤害。作为一种新型无污染的压裂液，表面活性剂压裂液依靠体系自身组装结构的粘弹性能能够有效携带支撑剂，并且在压裂后可以自动解组装高效返排，避免了传统聚合物压裂液返排不彻底对地层造成二次污染的问题，引起了广泛的关注。表面活性剂压裂液性能的好坏与表面活性剂在体相自组装形成胶束的内部微观结构密切相关，当溶液中形成网状蠕虫状胶束时，溶液粘弹性会明显增加，蠕虫状胶束的长度、结构类型等对表面活性剂压裂液的粘弹性也有着重要的影响。因此，研究表面活性剂自组装行为，揭示表面活性剂自组装增粘机理，并从理论上探索表面活性剂溶液体系粘弹性评价方法，对新型表面活性剂压裂液的设计研发具有重要的指导作用。

1.2 水力压裂技术

1.2.1 水力压裂原理

水力压裂是利用地面高压泵机组以及辅助设备，以高于地层吸收能力的注入速度将

压裂工作液注入油层，从而在油层部分产生局部的高压，当该压力大于地层的破裂压力时，岩石就会沿压力方向破裂，形成高的油气通道。水力压裂后，为保持裂缝后续处于张开状态以获得高的油气导通能力，在注入压裂液时，需要携带支撑剂，起到支撑裂缝的作用，形成以裂缝为主的高导通通道，降低流体的流动阻力，实现油气井增产和注水井增注。水力压裂的原理主要体现在：解除近井地带的各种污染，沟通非均质构造的油气层，扩大可动用油的量，疏通渗流通道，改善近井地带的渗流方式，将原来的径向流改为线性流，大大降低渗流阻力，提高采收率^[5]。

1.2.2 压裂液组成及性能要求

压裂液是压裂施工过程中工作液的总称，具有传递压力、造缝携砂、净化裂缝等作用，按照现场施工中不同的注入时间和用途，可将压裂液的组成分成三类^[6]：（1）前置液，前置液中不含有支撑剂，用于形成和延伸裂缝，建立支撑剂进入储层所必要的通道，此外，前置液还有降低储层温度的作用，有利于保证后续压裂液的粘度；（2）携砂液，粘度相对较高，并携带着一定量的支撑剂注入地层裂缝中，其中支撑剂起到支撑裂缝，增加流体导流能力的作用，此外，携砂液也有一定降低储层温度的作用；（3）顶替液，顶替液的作用是将井筒内全部的携砂液顶替到裂缝中，避免井底出现沉砂现象。在影响压裂施工成败的诸多因素中，压裂液的性能极为重要，一般要求压裂液需满足以下性能：滤失少、悬砂性能好、摩阻小、稳定性好、抗剪切、地层配伍性好以及破胶快速彻底等^[7]。

1.2.3 压裂液分类

目前国内外使用的压裂液按照配液材料的不同，主要分为以下几种：油基压裂液、水基压裂液、乳化压裂液和泡沫压裂液^[3]。其中水基压裂液因具有成本低、配液方便等优点得到广泛应用，据报道，目前全世界有 70% 以上的油田在压裂过程中采用的工作液为水基压裂液。常用的水基压裂液增粘剂主要有天然及合成植物胶、纤维素以及聚合物。尽管这些大分子聚合物压裂液成胶质量好，但其分散性差，水中不溶物多，后期破胶不彻底，压裂施工后残留多，引起地层二次伤害，大大降低压裂效果^[4]。鉴于传统水基压裂液的缺点，1997 年，Eni-Agip 的流体专家和 Schlumberger 的工程师联合开发了一种新型水基压裂液体系，即粘弹性表面活性剂（VES）压裂液。VES 中不含高分子聚合物，配制简单，对地层无伤害，因此 VES 压裂液又称清洁压裂液^[8,9]。VES 压裂液破胶后无

残渣，返排率高，在实际应用中取得了良好的压裂效果，并在全世界范围内掀起了研究热潮。

1.3 粘弹性表面活性剂压裂液

VES压裂液主要成分是表面活性剂和一定浓度的盐水，无聚合物，依靠形成蠕虫状胶束之间相互缠绕来达到增粘的目的，因此不需要添加交联剂、破胶剂。

1.3.1 粘弹性表面活性剂压裂液分类

根据VES中增稠剂所用表面活性剂类型的不同，VES压裂液可分为阳离子型、阴离子型、两性离子型、非离子型表面活性剂压裂液体系。

(1) 阳离子型粘弹性表面活性剂压裂液。这类压裂液应用最早，主要由长链的季铵盐类阳离子表面活性剂和适当的助剂组成。其中，以含16~22个碳原子季铵盐类阳离子表面活性剂与水杨酸钠或氯化钾配制的表面活性剂压裂液研究最为广泛^[10]。阳离子季铵盐类表面活性剂合成简单，且具有良好的成胶性，价格便宜，被广泛应用于大规模油田中。但也存在一定的缺点，如降解性能差，易吸附在地层造成伤害，高温地层用量大等。

(2) 阴离子型粘弹性表面活性剂压裂液。体系由长链阴离子表面活性剂及无机或有机盐和其它添加剂组成，其中磺酸盐型阴离子表面活性剂压裂液体系研究最多^[11]。但是一般阴离子表面活性剂只能在较高的外加盐离子浓度下才能形成有效的空间网状结构，且阴离子表面活性剂压裂液的耐温性能略低于阳离子表面活性剂压裂液的耐温性能。如果能够进一步提高阴离子表面活性剂的成胶性能及耐温性能，其应用前景优于阳离子表面活性剂压裂液体系。

(3) 两性离子型粘弹性表面活性剂压裂液。体系一般有甜菜碱类型表面活性剂组成，环境友好，地层吸附量少于阳离子表面活性剂。此外，两性离子表面活性剂与阴/阳离子表面活性剂在溶液中均能具有较好的协同增稠作用，其复配体系可形成粘弹性胶束溶液^[12]。但是两性离子一般存在合成复杂、产率低、价格高等问题，因此开展两性离子表面活性剂的优化合成及降低合成成本是该类型压裂液需要解决的主要问题。

(4) 非离子型粘弹性表面活性剂压裂液。表面活性剂的亲水部分主要由含氧基团构成，如醚基、羟基及乙氧基。由于非离子表面活性剂在溶液中不发生电离，溶液的酸碱性对体系几乎没有影响，因此该体系稳定性高；另外，非离子表面活性剂头基不含带

电基团，地层吸附作用弱。但是非离子表面活性剂一般在较高浓度下才能形成粘弹性溶液体系，成本问题限制了其在实际过程中的应用。

1.3.2 粘弹性表面活性剂压裂液研究现状

自从 1997 年 Schlumberger 公司研制 VES 压裂液成功用于现场以来^[8]，VES 压裂液的研究和应用引起国内外广泛的关注。

除 Schlumberger 外，Baker Hughes、BJ Services 分别研制的 SurFRAQ 压裂液^[13]，AquaClear 清洁压裂液^[14]，这些压裂液的总体特点是地层伤害小、容易返排、现场应用简单、耐温性能好。Schlumberger 的 Cristian Fontana 研制的一种新型的耐高温粘弹性压裂液^[15]，耐温性能可达 138℃。国外 VES 的应用非常广泛，已成功用于超过 2400 次的现场压裂作业，取得了很好的经济效益^[9]。例如，埃尼-阿吉普石油公司分别采用含聚合物的压裂液和 VES 压裂液在亚得里亚海的 Giovanna 油田的 EMMAA6、EMMAA8、Giovanna6 等油井进行了对比试验，发现采用 VES 压裂液能够大大减少对地层的伤害，应用效果优于聚合物压裂液，并且 VES 压裂液对致密受污染的 Giovanna 6 油井进行了端部脱砂压裂，效果良好^[16]。Kreh 公司采用酸基 VES 压裂液对 Niagaran reef 油藏进行了压裂作业，压裂液配方主要是 15%~20%HCl 与 VES 复合，应用效果表明采油率是单采用酸化处理的 4 倍^[17]。Rawat 等采用酸化 VES 压裂液对印度孟买高油田进行压裂作业，压裂方式为多级压裂，压裂液配方主要是 15%HCl 和 3%VES，压裂作业后，油井产量由 550 桶/天增加到 800 桶/天^[18]。

国内也有大量关于粘弹性表面活性剂压裂液的研究报道，任晓娟等^[19]等研制了 FRC-1 清洁压裂液体系，并采用该压裂液在长庆油田进行压裂作业，应用结果表明，FRC-1 清洁压裂液现场操作简单，破胶容易，返排彻底，地层伤害低，耐温 60℃。丁里等^[20]考察了羟丙基甜菜碱作为增稠剂的压裂液的耐温抗剪切性能、携砂能力及破胶性能，该压裂液体系具有良好的耐温耐剪切性能，在温度 70℃、剪切速率 170 s⁻¹ 下的体系黏度仍高于 50 mPa·s，使用模拟地层水对该压裂液体系进行破胶，破胶时间在 1 h 内，破胶性能好。李爱山等^[21]研制了 VES-SL 压裂液并应用于胜利油田 543-斜 3 井，已累计增产原油 5600t。刘观军等^[22]以阴离子表面活性剂为主剂，制备了一种 CHJ 清洁压裂液，当 CHJ 质量分数约为 2.7% 时，体系黏度达 360 mPa·s，该清洁压裂液耐温性能达 100℃，且耐剪切性能良好。丁昊明等^[23]利用一种新型的两性离子表面活性剂作为压裂液体系，研发出了 FRK-VES 清洁压裂液体系。该清洁压裂液体系耐温耐剪切性良好、携砂性能良

头基处带电头基的排斥作用,因此双子表面活性剂的溶液性质、表界面性质与传统的表面活性剂相比有巨大的差别,使双子表面活性剂具备了一系列优异的物理化学性质,例如:高的表界面活性、低的临界胶束浓度、低的Krafft点、良好的水溶性、良好的润湿能力以及优良的起泡能力和泡沫稳定性^[30]等。某些双子表面活性剂在水溶液中更容易发生聚集,在低浓度下即可形成曲率较低的蠕虫状胶束结构,赋予了溶液良好的粘弹性能^[31],在降低清洁压裂液的使用成本方面具有巨大的潜力。

韩利娟等^[32]研究了长链季铵盐类双子表面活性剂的联接基团长度及烷烃尾链的对称性对溶液体系黏度行为的影响,研究发现:(1)联接基团的长度对体系的表观粘度有很大影响,联接基团含碳数目为2、3和4时,体系表现出显著的增粘性,而联接基团含碳数为6时,体系没有明显的粘度行为;(2)联接基团长度相同时,表面活性剂的尾链越长,增粘效果越明显;(3)烷基链对称性对粘度也有影响,对称性越好,增粘效果越好;此外一定含量的有机盐的加入能够大幅度提高双子表面活性剂的粘度,但是有机盐量过多时,体系粘度又出现下降。朱红军等^[33]合成了一种新型的阳离子双子表面活性剂,并以该表面活性剂作为酸液稠化剂配制了一种酸性清洁压裂液,该压裂液的基本组成是:2.5%阳离子双子表面活性剂+15%盐酸(或复合酸),室内研究结果表明该清洁压裂液具有良好的耐温和耐剪切性能,在温度为80℃和剪切频率为170 s⁻¹下剪切120 min,黏度始终维持在110 mPa·s左右。娄平均等^[34]采用了一种季铵盐双子表面活性剂 NGA—乙烯撑基双(十八烷基二甲基溴化铵)作为增稠剂,与氯化钠混合配制了一种清洁压裂液体系,配方为:NGA2.0%(w),NaCl 4.0%(w),对该体系进行性能研究,结果表明,该清洁压裂液体系具有良好的粘弹性及耐温性能,最高抗温可达95℃,解决了传统季铵盐类压裂液体系使用浓度高、耐温性能有限的缺点。李谦定等^[35]合成了一种双子表面活性剂 C18-4-C18.2Br,并用该表面活性剂与水杨酸钠和氯化钾配制了一种清洁压裂液体系,对该体系进行性能研究,结果表明:该体系具有良好的耐温耐剪切性能,在110℃,170 s⁻¹下连续剪切60 min,体系黏度维持在60 mPa·s左右;该体系具有良好的破胶性能,遇到煤油或盐水后可快速破胶,无残渣,地层伤害小。钟静等^[36]合成了一种双子表面活性剂并研制了一种抗高温的清洁压裂液配方,通过对该配方进行室内试验评价,结果表明,该清洁压裂液耐温耐剪切性能好,在120℃下剪切80 min粘度可维持在50 mPa·s以上;该压裂液低层伤害小,遇油、水自动破胶,岩心伤害率为12.5%。杨珍等^[37]合成了一种C22季铵盐型双子表面活性剂,并研究了该表面活性剂作为增稠剂组成的压裂液(GY_VES)的流变及破胶性能。流变性能研究表明,该压裂液具有良好的剪切稳定性,并且在120℃

下体系的粘度仍可维持在30 mPa·s；破胶性能研究表明，该压裂液遇到混合烃或地层水能迅速破胶，低层伤害小；现场试验结果表明，该压裂液比瓜胶类压裂液压裂作业后的日产量提高近一倍，应用前景广阔。

总的来说，双子表面活性剂构筑的压裂液体系有望克服传统单链单头基表面活性剂使用浓度高、耐温性能差等缺点，具有巨大的潜在应用价值。

1.4 表面活性剂自组装的理论基础

表面活性剂压裂液性能的好坏与表面活性剂在体相自组装形成胶束的内部微观结构密切相关，当溶液中形成网状蠕虫状胶束时，溶液粘弹会明显增加，蠕虫状胶束的长度、结构类型对表面活性剂压裂液的粘弹性也有着重要的影响。本节对表面活性剂自组装的理论基础做简要介绍。

自组装是组装基元在非共价键的弱相互作用下自发形成特定有序结构的过程，是创造新物质和产生新功能的重要手段。分子间的弱相互作用包含静电相互作用、VDW相互作用、氢键和 π - π 相互作用^[38]等，在这些弱相互作用的驱动下，搭建起了丰富多彩、千奇百变的宇宙万物。可以说分子及分子层次上的所有物质都与自组装紧密相关，通过揭示组装基元间的弱相互作用的本质和协同规律，在此基础上实现自组装过程的调控，进而实现具有特定功能材料的制备。2005年，Science期刊创刊125周年，在一期专刊中提出了未来25年亟待解决的25个重大科学问题，“我们能推动自组装走多远”赫然在列^[39]。中国国家自然科学基金委，分别在2010、2011、2012、2014和2015把“可控自组装体系及其功能化”作为我国的重大研究计划。由此可见，自组装已经成为全世界科学家关注的热点，具有重大的科学研究价值。

表面活性剂作为一种基本的组装基元，由于其特殊的两亲分子结构，使其具有逃离水相的趋势。因此，在水气或油水界面处，表面活性剂很容易在界面吸附；而在体相溶液中，表面活性剂可自发的组装形成各种各样的有序结构，例如，球形、蠕虫状、囊泡、片层等^[40]，如图1-2所示。表面活性剂自组装的过程又称为胶束化作用，胶束化过程是一种自发的过程，当表面活性剂在界面吸附达到饱和时，胶束化作用最强。

胶束术语最早是由英国物理学家McBain于20世纪20年代提出的^[41]，而借助于电镜，直接观测到胶束是在80年代，含有胶束的溶液有称之为胶束溶液，胶束溶液是一种热力学稳定的体系^[42]。胶束化作用可以通过疏水效应解释，由于溶解于水中的表面活性剂的疏水尾链没有极性，与溶液中的水只有色散力相互作用，两者之间不能形成氢键。为了

使体系达到稳定状态，疏水尾链周围的水分子形成某种疏水的水化结构，这种结构与冰山结构非常类似，因此又称为冰山结构^[43]。这种结构的产生，导致疏水尾链周围的水形成非常有序的结构，进而引起体系能量的增加。随着添加表面活性剂量的增加，水分子的有序程度逐渐增加，溶液体系的熵减小、自由能升高。体系自由能升高不是自发过程，为了减少水分子的有序结构，疏水尾链具有了逃离水相的趋势，这种现象称为疏水效应。由于疏水尾链逃离水的过程的目的是为减少溶液中水的有序程度，整个过程熵作用占主导，是一种熵驱动的过程。

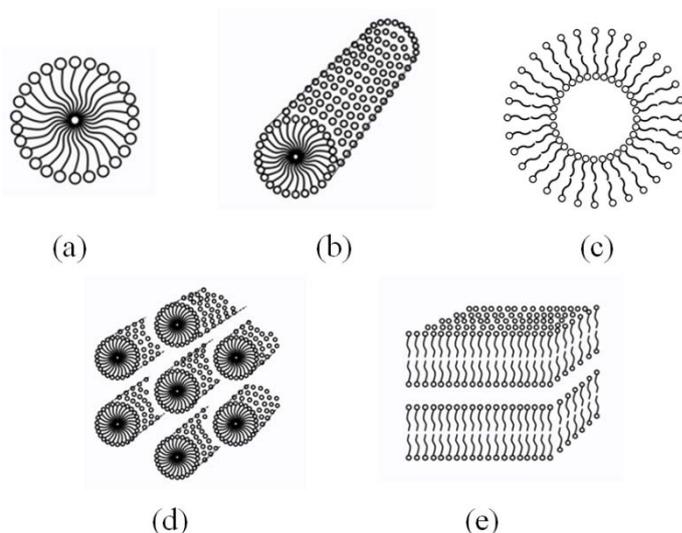


图1-2 常见的表面活性剂自组装胶束构型

Fig1-2 Self-assembly structures of surfactants

1.4.1 自组装结构形成热力学

胶束溶液是热力学平衡的体系，对胶束形成提出的热力学模型有两种^[44]：(1)相分离模型，基本原理是把胶束和溶液中分子或离子的平衡看作相平衡；(2)质量作用模型，基本原理是把体系看作化学平衡。

相分离模型是把表面活性剂缔合形成胶束的过程作为一种新相从溶液里分离出来的过程，并且相分离只有当表面活性剂浓度大于一定浓度时才发生，这一浓度又称为临界胶束浓度（CMC）。当表面活性剂浓度低于CMC时，溶液体系中的各种物理化学性质可以认为保持不变；当表面活性剂浓度大于CMC时，溶液体系中的物理化学性质会发生突变，可以把CMC看作胶束的溶解度，用于解释各种突变发生的原因。在胶束溶液中处于分散状态的单体与胶束处于平衡状态，根据相分离模型，当溶液中表面活性剂浓度等于CMC时，可推导出体系自由能变化 ΔG_{ps}^0 ：

$$\Delta G_{ps}^0 = 2RT \ln CMC \quad (\text{非离子型表面活性剂}) \quad (1-1)$$

$$\Delta G_{ps}^0 = 2RT \ln CMC \quad (\text{离子型表面活性剂}) \quad (1-2)$$

胶束形成的相分离模型过于简化，胶束形成过程中一些实际现象无法真实的反映，例如，离子表面活性剂形成过程中的反离子结合度无法体现。

质量守恒模型则把胶束形成过程看为一种广义的化学相平衡过程。对于离子型表面活性剂，胶束聚集过程中的平衡方程为：

$$nD^- + mC^+ = M^{(n-m)-} \quad (1-3)$$

其中平衡常数为：

$$K_M = \frac{[M^{(n-m)-}]}{[D^-]^n [C^+]^m} \quad (1-4)$$

其中M表示胶束的聚集数目，D⁻和C⁺分别表示表面活性剂离子和结合反离子，

由方程(1-4)计算热力学函数，单个两亲分子从溶剂中分散状态转移到胶束中需要的自由能：

$$\Delta G_{ma}^0 = -\frac{RT}{n} \ln K_M \quad (1-5)$$

在水相体系中：

$$\Delta G_{ma}^0 = \frac{RT}{n} \{n \ln[D^-] + m \ln[C^+] - \ln[M^{(n-m)-}]\} \quad (1-6)$$

一般情况下胶束的聚集数目较大，即n值很大，所以式(1-6)中右边最后一项可忽略不计，则方程简化为：

$$\Delta G_{ma}^0 = RT \ln[D^-] + \frac{m}{n} \ln[C^+] \quad (1-7)$$

其中 C⁺表示反离子的有效浓度，即反离子的活度， $\frac{m}{n}$ 为反离子结合度。

在 CMC 处， $[D^-] \cong [C^+] \cong CMC$ ，则方程进一步简化为

$$\Delta G_{ma}^0 \cong RT(1+m/n) \ln CMC \quad (1-8)$$

如果离子型表面活性剂的反离子全部结合在胶束表面，则式(1-8)中得到的 Gibbs 自由能与相分离模型相同。此外，尽管非离子型表面活性剂不存在反离子结合现象，但也服从上述规律。

上述只是介绍了两种胶束形成的基本热力学模型，实际情况下，胶束形成是一个非常复杂的过程，胶束形成热力学模型只是用于分析胶束形成的一种研究分析手段。

1.4.2 自组装结构形成动力学

Tanford^[45] 提出了一种自由能模型用于表示双亲分子聚集过程中的自由能变化，当水中一个单分散的双亲分子迁移到一个聚集体数目为 g 的聚集体中，体系标准自由能的变化有三部分组成，如式 1-9。

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Transfer} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Interface} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Head} \quad (1-9)$$

式中右边第一项代表的是迁移过程自由能变化，是双亲分子从自由能很高的与水接触的界面，迁移到自由能低的非极性环境的聚集体内核，这一项为负值，其大小与聚集体的形状和大小均无关，只与非极性链的结构有关。第二项代表迁移后非极性链与水的自由能变化，表示在充分考虑水分子的扩散作用下，双亲分子中靠近头基的非极性链会与扩散的水分子有接触，对该体系的界面自由能有一个正贡献，其大小是单位面积自由能 σ 与双亲分子的平均面积 a 的乘积。第三项代表亲水头基之间的自由能变化，表示的是亲水端极性基团在相互靠近形成聚集体时，头基之间的相互排斥作用对标准自由能的贡献值。常见的这些排斥作用包括立体位阻、离子间的斥力，偶极-偶极之间的斥力。同时，亲水端离子基团的实际形状、大小、及所处环境的介电常数等都难以准确的测量，使得准确计算出本项数值变得难度很大。因此，Tanford 直接假设第三项数值与极性基团所占界面面积 a 成反比。

基于上述分析和部分假设，Tanford 推导出整个过程标准自由能的变化与 a 的关系式 (1-10)：

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Transfer} + \left(\frac{\sigma}{kT}\right)a + \left(\frac{\chi}{kT}\right)\frac{1}{a} \quad (1-10)$$

χ 为亲水极性基团之间的排斥力作用参数， k 为玻尔兹曼常数， T 为温度。

随着双亲分子不断的聚集，其分子排列会越来越紧密，双亲分子在水相和胶束内核界面处的平均占有面积越来越小。依据经典的热力学理论，在标准自由能变化达到最小值时，分子聚集过程将停止，对上式微分可以得到：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) &= 0 \rightarrow \left(\frac{\sigma}{kT}\right) - \left(\frac{\chi}{kT}\right)\frac{1}{a^2} = 0 \\ a &= a_e \rightarrow a_e = \left(\frac{\chi}{\sigma}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1-11)$$

微分结果表明，当双亲分子在聚集体内的平均占据的界面面积减小为 a_e 时，聚集体

停止生长。对于聚集体的自发形成、生长以及终止生长，Tanford 提出的自由能模型都能给出合理的解释，但是自由能模型中没有提及聚集体生长后的形态，而 Israelachvili 提出的分子堆积理论对此问题进行了合理回答。

1.4.3 分子堆积理论

Israelachvili 认为^[46]所有类型的表面活性剂聚集形成的聚集体能够稳定存在，需满足两个前提条件，其一是聚集体内核没有多余的空间，全部被双亲分子的疏水链填充；其二是双亲分子疏水尾链的最大伸展长度大于或等于聚集体外表面到其轴心的距离。

对于所有形式的聚集体，可以用如图 1-3 的曲面所围的区域来表示每个双亲分子在聚集体中占据的空间。依据这样的模型，可从数学的角度推导出表征两亲分子结构特性参数（表面活性剂疏水尾链的最大长度 l_0 、表面活性剂尾链体积 v_0 、表面活性剂头基占有面积 a_0 ）和表征聚集体形态特征的参数（ R_1 、 R_2 ）之间的关系：

$$p = \frac{v_0}{a_0 l_0} = l \left[1 - \frac{l}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3R_1 R_2} \right] \quad (1-12)$$

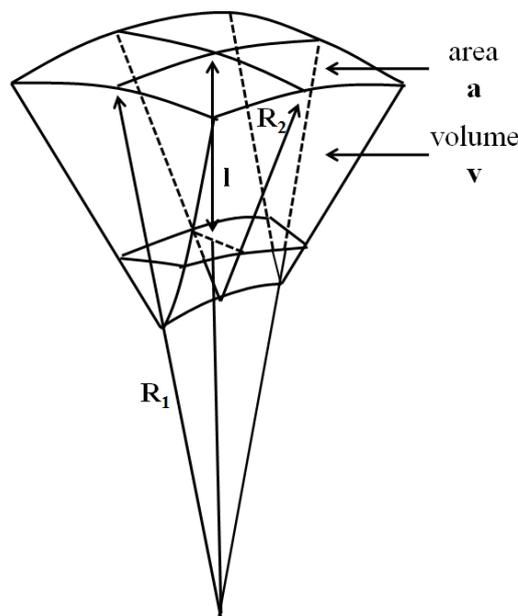


图 1-3 体积为 v ，面积为 a 的聚集体的微小区域，其表面可由曲率半径 R_1 ， R_2 决定^[46]

Fig1-3 A small area of a aggregate with the volume of v and area of a , the surface of which can be determined by the radius of curvature R_1 , R_2

在不考虑热力学因素影响的情况下，通过分析聚集体增大过程中各种可能出现的形态，结果表明双子分子的结构特性参数 P 与聚集体的形态存在如图 1-4 的对应关系。即， $0 < P < 1/3$ ，球形胶束； $1/3 < P < 1/2$ ，圆柱状胶束； $1/2 < P < 1$ ，双分子层或者囊泡。

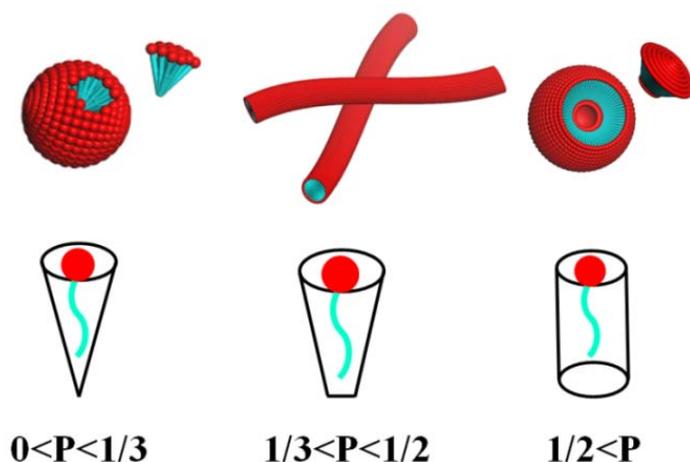


图 1-4 双亲分子的聚集形态与聚集参数 P 在理想情况下的对应关系

Fig1-4 The relationship between the assembly structure and packing parameter in the ideal situation

当改变表面活性剂结构或溶剂环境时，堆积参数理论可以用于预测表面活性剂的最终自组装形貌。对于含有较大头基的表面活性剂，更容易形成球形胶束，而对于头基较小的表面活性剂容易形成层状胶束。例如，对于聚氧乙烯类非离子表面活性剂，当单体聚氧乙烯的数目较小时，体系容易形成层状胶束，当聚氧乙烯数目多时，容易形成柱状或蠕虫状胶束^[47]。当向离子表面活性剂体系添加盐时，堆积参数理论同样也可以预测形貌的变化规律，盐离子与头基在强烈的静电相互作用下可以降低表面活性剂头基之间的静电排斥作用，即可以降低头基的占有面积，从而使离子型表面活性剂由高曲率的球形胶束转变为较低曲率的蠕虫状胶束。例如，向阳离子表面活性 CTAB 体系中加入无机盐或有机盐可以促使表面活性剂在一维方向生长，形成蠕虫状胶束^[48]。值得说明的是，理想情况下基于堆积参数理论可以对表面活性剂的聚集形貌进行一定程度的预测或解释，但是现实情况下表面活性剂的聚集形貌受诸多因素的影响，例如表面活性剂结构、表面活性剂浓度、盐离子浓度和外界环境等，因此单一从表面活性剂的几何结构预测表面活性剂的聚集形貌是不可能的，所以堆积参数理论更多是应用于解释聚集形貌变化规律，而不是预测聚集形貌。

1.5 蠕虫状胶束

表面活性剂的浓度在水溶液达到一定程度，并且在适当的条件下，胶束可以沿着一维方向生长，长度达纳米甚至微米级别，形成具有柔性的蠕虫状胶束结构，依据分子堆积理论，此时，堆积参数应处于 $1/3 < P < 1/2$ 范围内。当蠕虫状胶束的浓度超过一定浓度，蠕虫状胶束将会相互缠绕，形成网状结构，赋予体系优良的粘弹性能。不同于聚合

物溶液，蠕虫状胶束是一种处于破坏-恢复的动态平衡的结构，因此又称蠕虫状胶束为“活的聚合物”^[49, 50]。蠕虫状胶束具有良好的粘弹性能，因此被广泛应用于表面活性剂压裂液中^[9, 51]。

1.5.1 蠕虫状胶束的结构

蠕虫状胶束可以通过几个蠕虫状胶束的结构参量进行描述，主要包含蠕虫状胶束的轮廓长度 (L_c)、蠕虫状胶束的回转半径 (R_g)、蠕虫状胶束的持久长度 (l_p) 以及蠕虫状胶束的横截面直径长度 (R_{cs})，如图 1-5 所示。

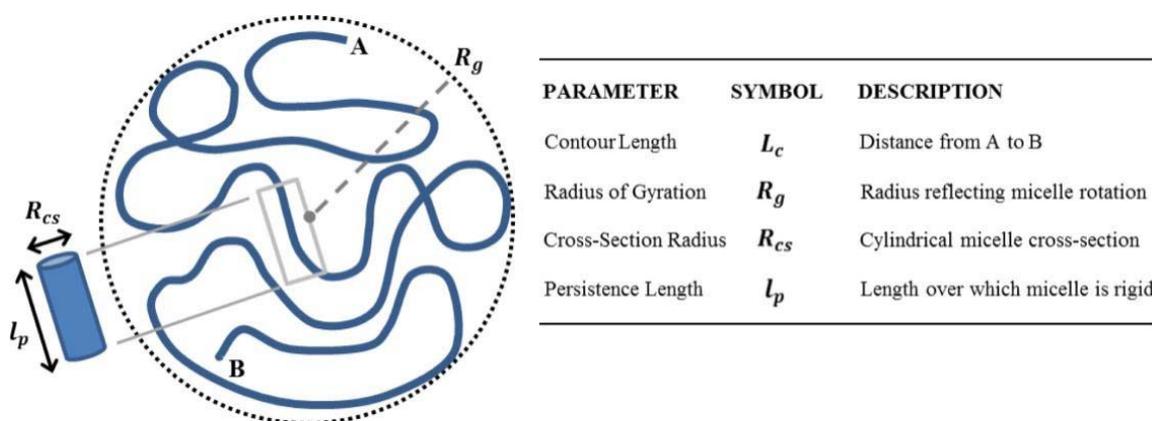


图 1-5 蠕虫状胶束的结构参数，蠕虫状胶束的回转半径 R_g ，蠕虫状胶束的长度 L ，蠕虫状胶束的持久长度 l_p ，蠕虫状胶束横截直径长度 R_{cs} ，引自文献^[52]

Fig1-5 Schematic representation of a wormlike micelle showing characteristic length-scales: the overall radius of gyration R_g , the contour length L , the persistence length l_p and the cross-section radius R_{cs}

不同蠕虫状胶束溶液体系蠕虫状胶束的长度 L 不同，其变化范围从几个纳米到几个微米。实验上，Cryo-TEM 可对蠕虫状胶束的形貌进行直接的观测，并能够大体估算出蠕虫状胶束的长度^[53]；而光散射或者中子散射^[54-57]可更加精确的计算蠕虫状胶束的长度，并且能够阐明蠕虫状形成的动力学过程^[58]。理论上，根据平均场理论^[59]，对于电中性蠕虫状胶束体系，蠕虫状胶束的长度可表示为：

$$\bar{L} \sim \varphi^{1/2} \exp[E_C / k_B T] \quad (1-13)$$

其中， \bar{L} 为蠕虫状胶束的平均长度， φ 为表面活性剂体积分数， T 为温度， k_B 为玻尔兹曼常数， E_C 为两个球形胶束端部的势能。蠕虫状胶束的长度分布较广，长度为 L 的数密度可以表述为：

$$N(L) \sim \exp[-L/\bar{L}] \quad (1-14)$$

对于非电中性蠕虫状胶束体系，胶束表面所带静电荷会阻止双亲分子紧密的排列，不利于胶束的增长，端部的势能要加入额外电荷排斥的贡献 E_e ，

$$E_e \sim k_B T l_B R_{cs} v^2 \phi^{1/2} \quad (1-15)$$

平均胶束长度为：

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp[(E_C - E_e)/k_B T] \quad (1-16)$$

另一个蠕虫状的结构参量是持久长度 (l_B)，当一个蠕虫状胶束片段的长度小于持久长度时，这个片段可以看作为刚性片段，此外，持久长度与蠕虫状胶束的 Kuhn 长度相关， $b=2l_p$ ，通过测量持久长度可以计算蠕虫状胶束的柔韧性。对于电中性的蠕虫状胶束体系，持久长度的范围是 100~400Å^[56]，对于非电中性蠕虫状胶束体系，持久长度受表面活性剂结构、离子强度、盐离子浓度等影响，变化范围较大。实验上，蠕虫状胶束的持久长度同样可以通过光散射和小角度中子散射^[54-57]的方法计算得到；模拟方面，也有相关文献报道持久长度的计算^[60, 61]。蠕虫状胶束的回转半径受蠕虫状胶束的长度和持久长度的影响，回转半径的大小可以反映蠕虫状胶束的伸展情况。蠕虫状胶束横截直径长度 R_{cs} ，主要受表面活性剂长度的影响，而横截面积影响蠕虫状胶束的持久长度。探索表面活性剂结构与蠕虫状胶束结构之间的关系，以及蠕虫状胶束结构与蠕虫状胶束体系性能之间的关系，是目前蠕虫状胶束体系研究中仍需解决的问题。

1.5.2 蠕虫状胶束的构筑方法

基于堆积参数理论，只要控制适当的表面活性剂的结构参数就可构筑蠕虫状胶束，但由于实际情况下双亲分子的多样性、外界因素影响的复杂性，蠕虫状胶束构筑的方法也多种多样。在诸多蠕虫状胶束的构筑方法中，基于阳离子表面活性剂(如 CTAB、CPBr)构筑的蠕虫状胶束研究最为广泛，另外也有一些研究报道了非离子表面活性剂、两性表面活性剂及表面活性剂复配体系构筑的蠕虫状胶束体系。近年来，一些学者逐渐开始关注应用前景更广阔的具有环境响应功能的蠕虫状胶束体系。新一代表面活性剂-双子表面活性剂在构筑蠕虫状胶束方面也有相关报道，为了体现双子表面活性剂构筑蠕虫状胶束的独特性能，双子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系在下一节中将单独介绍。

1、单链离子型表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系

一些离子型表面活性剂可在没有外加添加剂的条件下自发形成蠕虫状胶束。这些表

面活性剂大部分具有不少于 16 个碳的烷烃链段，常见的有阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）^[62]、十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）^[63]、十六烷基对甲苯磺酸铵（CTAT）^[64]以及溴化十六烷基吡啶（CPBr）^[65]。阴离子表面活性剂油酸钠（NaOL）^[63]在一定浓度下可自组装形成蠕虫状胶束。

2、单链非离子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系

尽管大部分报道的蠕虫状胶束都是由离子型表面活性剂形成的，非离子型表面活性剂当头基占有面积适中时也可以形成蠕虫状胶束体系，典型的是聚氧乙烯醚 C₁₀E₅^[66]、C₁₂E₅^[67]。在非离子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系中，烷基糖苷^[68]、聚氧乙烯醚胆固醇醚^[69]、蔗糖脂^[70]等体系由于无毒、易降解的优点日益受到重视，这类绿色表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系对油脂又有增溶作用，在化妆品、医药等行业具有潜在应用价值。

3、单链两性表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系

两性离子表面活性剂也可构筑蠕虫状胶束，例如羧基甜菜碱（DDCB）^[71]，脒基磺基甜菜碱（EDAS）^[72]，萘基磺基甜菜碱（C16IPS-Nsa）^[73]，Raghavan 等^[74]发现一种含 22 个碳链的酰胺丙基甜菜碱（EDAB）在 60℃可以形成蠕虫状胶束，在 20℃则形成凝胶。

4、通过盐诱导形成蠕虫状胶束的体系

在离子表面活性剂体系中添加一些无机盐，如氯化钾（KCl）、溴化钾（KBr），可促使表面活性剂胶束生长，形成蠕虫状胶束。其基本原理是：无机盐通过屏蔽带电头基间的静电斥力，使表面活性剂头基靠得更紧密，从而增加体系端部能量，促使蠕虫状胶束生长。这种体系研究最为广泛的是阳离子表面活性剂与一些无机盐体系，例如 CTAC 和 KBr^[75]。阴离子表面活性剂与无机盐也能形成蠕虫状胶束，例如，十二烷基磺酸钠（SDS）和 NaCl^[54]，十二烷基醚硫酸钠（SDES）和 AlCl₃，MgCl₂，CaCl₂，NaCl^[11]。张涛课题组首次报道了单一盐硝酸胍能够分别诱导 CTAB 和 SDS 形成蠕虫状胶束^[76]。

相比无机盐诱导蠕虫胶束形成，有机盐可通过疏水尾链插入胶束内核与表面活性剂尾链形成的协同作用，在诱导表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束的能力更强。例如，CTAB、CPCl、CPBr 与 NaSal^[48, 77]，十二烷基硫酸钠（SDS）与对甲苯氯化铵^[78]，NaOA 与苄基三甲基溴化铵（BTAB）^[79]。魏西莲课题组近年来合成了含羟基的阳离子表面活性剂 R₁₄HTAB，R₁₆HTAB，并研究了这类表面活性剂和 NaSal 体系的流变行为，并与 CTAB 和 NaSal 体系流变行为对比，发现在两者最优的复配比例下羟基的引入能够大幅

度增加体系零剪切粘度^[80,81]。

5、基于复配体系构筑的蠕虫状胶束体系

由于头基之间强烈静电相互作用,两种表面活性剂复配有可能产生协同作用,促进蠕虫状胶束在一维方向上生长。最常见的复配体系是阴、阳离子表面活性剂复配体系。例如 CTAT 与 SDBS^[70], CTAB 与 NaOA^[82]。两性离子表面活性剂与阴离子离子型表面活性剂混合也可以产生协同作用^[83],一般认为是这类体系中的静电斥力和空间位阻相互影响促使胶束形成和生长。2006 年, Acharya 对表面活性剂复配体系形成蠕虫状胶束进行了综述总结^[84]。近年来,环境友好的氨基酸类阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配体系也因此受到人们的关注,例如酰胺谷氨酸类表面活性剂(LAD)与 CTAB、CPB 等复配^[85],十六烷基酰胺谷氨酸(HGA)与十六烷基苄基二甲基氯化铵^[86]。

6、环境响应性分子构筑的蠕虫状胶束体系

一些响应性蠕虫状胶束由于在药物控缓释、化妆品、石油工程等领域具有广阔的应用前景,引起了人们的广泛关注,通过在助剂或表面活性剂上添加一些响应基团,例如温度、光、pH 响应基团,可诱导蠕虫状胶束与其它类型胶束结构相互转化,四川大学的冯玉军教授^[87],北京大学的黄建滨教授^[88]对近年来智能蠕虫状胶束的研究成果进行了综述报道。

7、纳米颗粒参与构筑的蠕虫状胶束体系

纳米颗粒加入到蠕虫状胶束体系中,在纳米颗粒与蠕虫状胶束之间强烈的相互作用下,蠕虫状胶束体系的流变性能可以得到巨大的改善。Nettesheim 等^[89]首次开展了阳离子表面活性剂 CTAB 与 30 nm 的 SiO₂ 纳米颗粒协同增粘作用研究,发现加入 1%体积分数的纳米颗粒可使体系粘度增加 25 倍。Luo 等人^[90]发现一种阴离子表面活性剂溶液中加入 0.9wt%的纳米颗粒,体系粘度可以实现三个数量级的增加。一般认为,纳米颗粒与蠕虫状胶束可以形成不可滑动的多分支的结构,促使体系粘度的升高^[91]。纳米颗粒与粘弹性表面活性剂研究大约 10 年的时间,相关文献报道较少。

1.5.3 双子表面活性剂构筑的蠕虫状胶束体系

双子表面活性剂具有的特殊结构,使表面活性剂疏水效应更强、头基之间的静电排斥作用发生巨大变化,因此双子表面活性剂的自组装能力以及聚集形貌与其相对应的单链表面活性剂有很大的区别。例如, Zana 组^[29]合成的系列季铵盐双子表面活性剂,研究发现当联接基团较短时,形成的聚集体的曲率比其对应的单链表面活性剂更低。例如,

12-2-12·2Br在 1%质量分数时形成巨大的蠕虫状胶束，而其对应的单体 CTAB 在 10%的质量分数下还是球形胶束；16-3-16·2Br可聚集形成囊泡、双分子层和线状胶束，而相应的单体 CTAB 在相对应的浓度下仅可形成球形胶束或短棒状胶束。

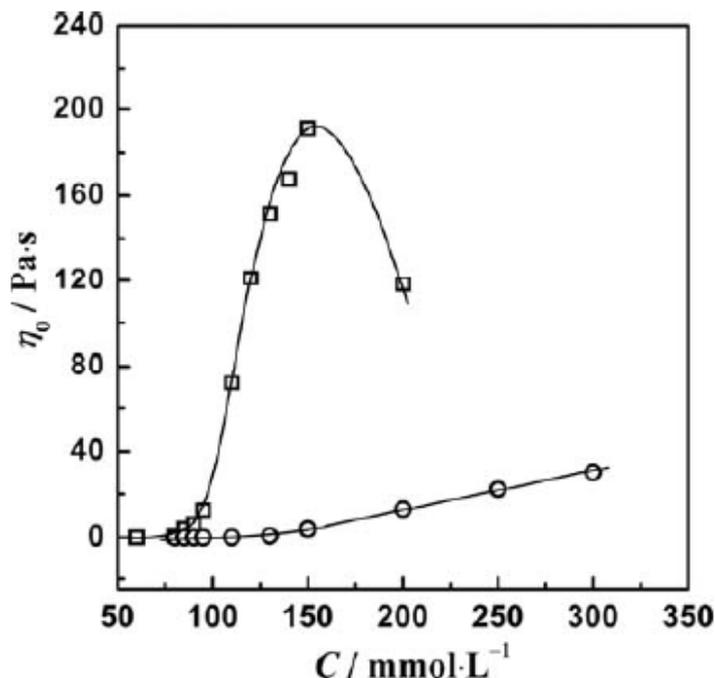


图 1-6 不同浓度下表面活性剂的零剪切粘度， \square 代表 12-3(OH)-12； \circ 代表 12-3-12^[92]

Fig1-6 The zero-shear viscosity of 12-3(OH)-12 (\square) and 12-3-12 (\circ) as a function of surfactant concentration.

近年来，在双子表面活性剂联接基团或头基附近修饰一些特殊官能团或特殊结构引起了人们的关注，例如当联接基团为刚性时双子表面活性剂溶液体系表现出比较独特的性能，如稀溶液的网状结构、似柱状几何分子构型等^[93, 94]，这些因素都在一定程度上促进了双子表面活性剂蠕虫状胶束的生成。目前，在表面活性头基附近修饰羟基的相关合成及性能测试研究工作有大量报道^[95-97]，实验推测通过引入羟基可以增加表面活性剂分子之间的氢键数目，促进蠕虫状胶束的生长，增加体系粘度。例如，Wettig 等^[98]合成了柔性聚亚甲基联接链上修饰羟基的季铵盐双子表面活性剂 12-4(OH)_n-12(n=0,1,2)，实验数据表明联接基团上修饰羟基后聚集能力明显提高。赵剑曦课题组合成了 12-3(OH)-12，与不含羟基的 12-3-12 对比，发现前者的 CMC (0.41mmol/L) 仅为后者 (0.92mmol/L) 的一半，并且由于氢键的存在，12-3(OH)-12 体系表现出更加显著的粘度性质^[92]，如图 1-6 所示。联接基团中羟基的数目也会影响体系的零剪切粘度^[95]，羟基数目越多，增粘效果越明显，如图 1-7 所示。双子表面活性剂中羟基的存在增强胶束聚集能力并促进了

胶束在一维方向增长的原因可以归结为：分子间氢键的存在。此外，双子表面活性剂引入一些其他的功能基团，如光敏基团^[99]、pH 响应基团^[93]、动态共价官能团^[100]、氨基酸基团^[101]、酰胺基团^[102]、联接链的部分氟代^[103]等能够赋予双子表面活性剂特殊的流变性质。

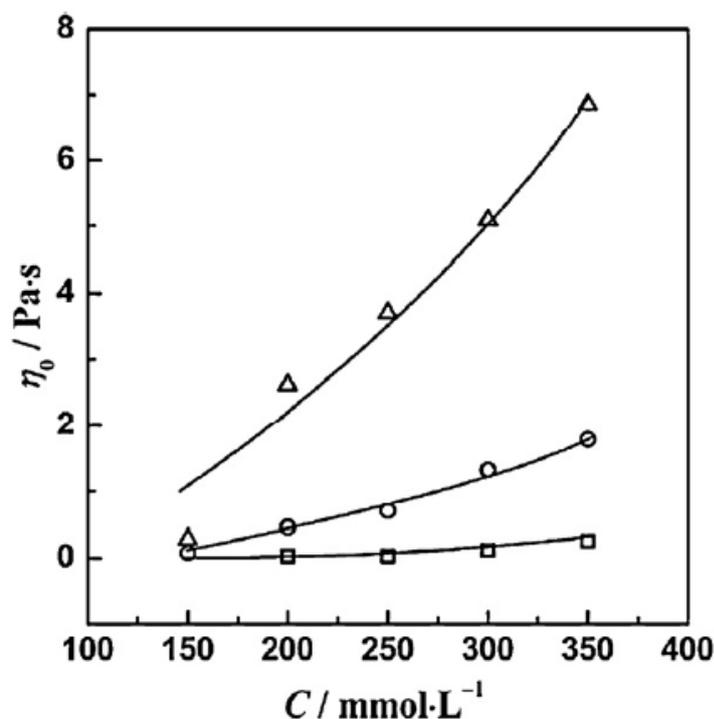


图 1-7 不同浓度下表面活性剂的零剪切粘度， \square 代表 12-4-12， \circ 代表 12-4(OH)-12， Δ 代表 12-4(OH)₂-12^[95]

Fig1-7 Variation of zero-shear viscosity with concentration of 12-4-12 (\square), 12-4(OH)-12 (\circ) and 12-4(OH)₂-12 (Δ)

与离子型单链表面活性剂相类似，在离子型双子表面活性剂中加入一些无机盐或有机盐同样可以促进双子表面活性剂蠕虫状胶束的生长，进而影响体系的粘弹性，例如在季铵盐双子表面活性剂 18-4-18·2Br 加入有机盐水杨酸钠，体系的粘度最大值约为不加盐体系的 13 倍^[32]；双子表面活性剂 16-6-16·2Br 体系中加入一定浓度的水杨酸钠后，体系粘度也得到大幅度提高^[104]；杨春鹏等^[102]研究了无机盐 NH_4Cl 对联接基团为氨基酸类双子表面活性剂粘弹性能的影响，同样发现 NH_4Cl 的加入能够大幅度提高双子表面活性剂体系的粘弹性能。无论是有机盐影响还是无机盐影响，在表面活性剂浓度固定的情况下，存在一个最优的盐离子浓度，使表面活性剂-盐复合体系的粘度达到最大值。一般认为盐离子浓度较低时，盐离子的加入促进蠕虫状胶束的生长，体系粘度增加；继续增加盐离子的浓度时，蠕虫状胶束开始转变为带有分支的胶束结构，体系粘度下降。

总体来说，双子表面活性剂在构筑蠕虫状胶束方面展现出巨大的优势，但是由于双子表面活性剂聚集行为复杂，影响聚集的原因多种多样，聚集机理尚需要深入研究。

1.5.4 蠕虫状胶束的流变行为

表面活性剂体系的粘弹性能与表面活性剂自组装形成胶束的内部微观结构密切相关，只有当表面活性剂在一定浓度和一定的外界条件下自组装形成蠕虫状胶束以后，溶液增粘效果才明显，而球形胶束和囊泡对体系粘度的贡献相对较小^[30]。此外，不同蠕虫状胶束的结构对溶液粘弹性的贡献也不同，实验研究发现表面活性剂自组装形成的蠕虫状胶束越长，体系的粘弹性能越好；蠕虫状胶束形成支化胶束不利于体系粘度的增加^[48, 75-77, 79-81, 105-108]。总体上，表面活性剂的自组装形貌、蠕虫状胶束的长度、蠕虫胶束的支化状态对体系的粘弹性能有着重要的影响。因此对表面活性剂自组装有影响的一切因素，例如表面活性剂结构、外加盐的类型及浓度等，都会对表面活性剂溶液的流变性能产生影响。

理论上可以根据 Cates 提出的理论^[109]对蠕虫状胶束的流变性能做近似的描述。由于蠕虫状胶束是一个动态平衡的聚集体，虽然和聚合物都有增加体系粘度的性能，但是其流变行为比聚合物溶液的流变行为复杂的多。

在稀溶液区，蠕虫状胶束呈现出牛顿流体体系行为，即溶液的粘度不随剪切速率的变化而变化。然而一些稀溶液蠕虫状胶束体系中出现剪切增稠现象^[84]，这是由于在这些体系中形成了剪切诱导结构（SIS）。一般来讲，稀溶液体系的零剪切粘度与表面活性剂的浓度呈线性变化关系，服从 Einstein's 粘度方程，

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (1-17)$$

式中， η_0 代表体系初始零剪切粘度， ϕ 代表表面活性剂的体积分数。

在浓溶液区，溶液的零剪切粘度随着表面活性剂浓度的增加而大幅度增加，体系粘度增加的程度与表面活性剂类型、温度、盐离子浓度等密切相关。对于浓溶液区中的表面活性剂体系，当剪切频率超过一定值后，随着剪切频率的增加，体系剪切粘度下降，即出现剪切稀化现象，这是因为体系中蠕虫状胶束的排列在高剪切频率下更加定向。溶液的流变性能可以用两个过程进行描述：一种是蛇形运动，一种是可逆断裂。这两种过程分别对应着两个时间，蛇形运动时间 τ_{rep} 和断裂时间 τ_b 。 τ_{rep} 为蠕虫状胶束爬出蠕虫状胶束原来占据的假想的蛇形管道所用的时间， τ_b 是平均长度为 L 的蠕虫状胶束分裂成两个蠕虫状胶束所用的时间。当 $\tau_b \gg \tau_{rep}$ 时，蠕虫状分裂是一个很慢的过程，剪切应力由

蛇形运动时间决定，即：

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\text{const} (t/\tau_{\text{rep}})^{1/4}] \quad (1-18)$$

在快速分裂过程中， $\tau_b \ll \tau_{\text{rep}}$ 时，此时粘弹性符合 Maxwell 模型，具有一个简单的应力松弛时间 τ_R ， $\tau_R = (\tau_b \tau_{\text{rep}})^{1/2}$ 。

根据上述应力松弛方程，可以推导出一系列胶束溶液的宏观物理量，例如：剪切模量 G 、零剪切粘度 η 和弛豫时间 τ_R 等，通过这些物理参量可以对胶束溶液中蠕虫状胶束的微观结构进行一定程度的反映。剪切模量，剪切应力之间的关系：

$$G(t) = G_0 \mu(t) \quad (1-19)$$

G_0 是剪切平台模量。当 $\tau_b \ll \tau_{\text{rep}}$ 时，对上式进行傅里叶变换，可以得到弹性模量 $G'(\omega)$ 、剪切模量 $G''(\omega)$ 与剪切频率之间的关系：

$$G'(\omega) = \frac{G_0 (\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1-20)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1-21)$$

根据上述方程可以预测，在低频区，即 $\omega\tau \ll 1$ 时， G' 与 ω^2 成正比， G'' 与 ω 成正比，体系表现出粘性；而当 $\omega\tau \gg 1$ 时， G' 趋向一个平台区，这个平台区又称为平台模量，此时， $G' > G''$ ，体系表现出弹性。

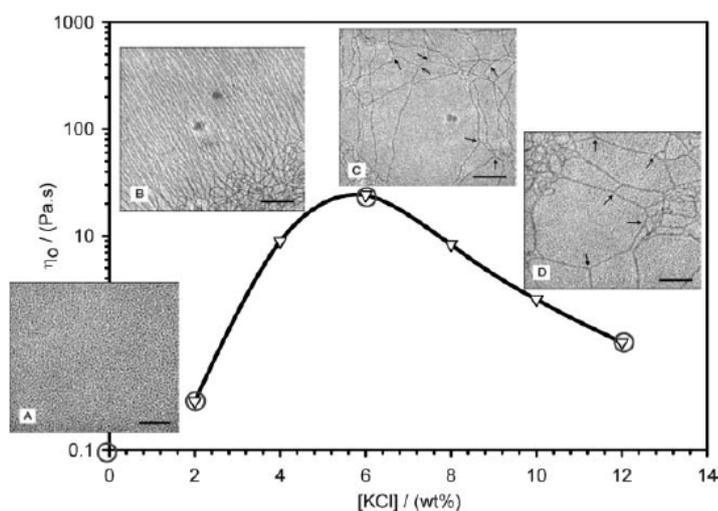


图 1-8 外加 KCl 浓度不同对表面活性剂零剪切粘度的影响^[49]

Fig1-8 Variation of zero-shear viscosity with concentration KCl

上述方程是基于理论推导出来的，有时一些粘弹性体系的宏观性质会偏离这些理论预测，例如一些阳离子表面活性剂随着表面活性剂浓度增加或随着外加盐的增加体系的

零剪切粘度会出现最大值^[49]，如图 1-8。实验上给出这样的解释：随着表面活性剂或外加盐浓度增加，胶束形态由球形变为蠕虫状胶束，体系粘度增加；浓度继续增加，蠕虫状胶束之间相互缠绕，形成三维网状结构，体系粘度达到最大值；随着浓度进一步增加，一维线性的蠕虫状胶束转变为支化的聚集体，体系粘度开始下降。实验推测由于这种支化结构的存在，体系在应力的作用下，支化点会沿着胶束的轮廓线滑移，从而使外加的应力逐渐消失，因此体系粘度开始下降。从冷冻刻蚀电镜（Cryo-TEM）直接获得的胶束形态观测结果证实这一推断的正确性。

1.6 分子动力学模拟在研究表面活性剂自组装中的应用

近年来，分子动力学模拟方法可用来构建原子分子间的相互作用模型，揭示分子间的微观相互作用，能够很好地弥补实验研究中无法观察微观过程的不足，已成为与理论与实验同等重要的研究手段，在化学化工、生物医药、材料、物理等学科领域中发挥着越来越重要的作用。目前很多专家学者致力于利用分子动力学模拟方法研究表面活性剂体相自组装行为及组装体结构、性能等。

1.6.1 分子模拟简介

自上世纪以来，物理、数学、化学等基础学科的研究层层深入，在各个方面取得巨大突破。与此同时，计算机技术迅猛发展，人们逐渐尝试着用计算机去处理、研究实际问题。随着科学研究的拓展和深入，多个学科领域相互浸透、交叉和融合，分子模拟技术应运而生。所谓分子模拟，就是以计算机为工具，用计算数学的方法，解决复杂问题的一种技术，被广泛应用于物理、材料、化学等领域。与传统的研究方法相比，分子模拟具有成本低、安全、控制条件精确等特点，大大提高了科学研究的效率。近年来，分子模拟得到了大量关注，技术手段不断丰富完善，已逐渐发展成为除理论和实验之外，又一种重要的研究手段。

分子动力学模拟是分子模拟众多方法中的一种，与量子化学计算方法相比，分子动力学模拟把原子核和核外电子看为一个整体，不考虑原子内的相互作用。虽然分子动力学模拟不能得到原子内部的电子作用信息，但是这种简化和近似使计算机模拟能够研究更大体系在更长时间的动力学性质。自二十世纪五十年代末发展至今，已有六十多年历史。在分子动力学模拟中，一般情况下，将原子视为最小作用单位，原子的运动遵循牛顿运动定律。原子之间的相互作用力场来描述，并遵循叠加原理。按照波尔兹曼分布规

律，计算机为体系中所有原子随机赋予初始速度，用数值方法求解运动方程，得到任意时刻的速度和坐标信息，进而通过数学统计得到宏观性质，原理如图 1-9 所示。

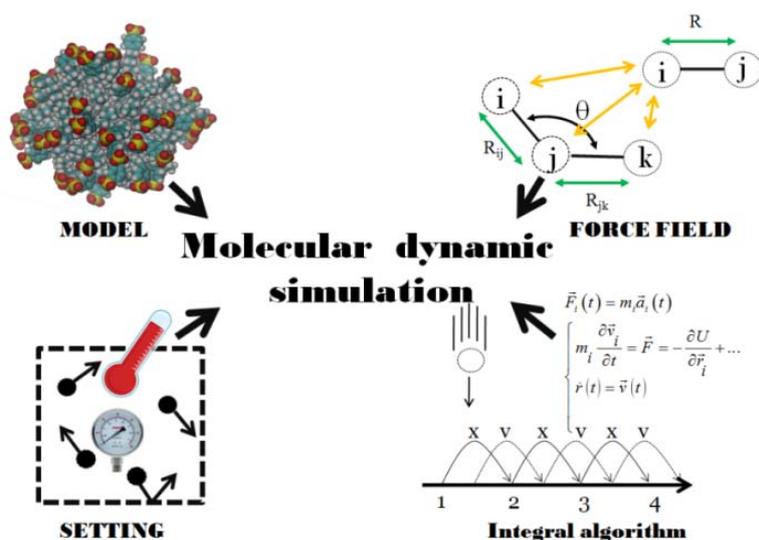


图 1-9 分子模拟原理图

Fig1-9 The priciple of molecular dyanmics simulation

传统的分子动力学模拟，又称全原子分子动力学（AA MD），是以原子作为相互作用的基本单元，虽然相对于量子化学计算能够模拟的体系更大、模拟的时间更长，但是在研究表面活性剂自组装方面仍有一定的局限性。粗粒度分子动力学模拟（CG MD）是在传统的全原子分子动力学基础上，做进一步的近似，即几个原子看为一个最小单元（珠子），这样大大减少了体系的自由度，提高了模拟的时间和空间尺度，粗粒度分子动力学模拟广泛应用于表面活性剂自组装过程及组装体性能的研究中。此外，一些其它的模拟技术，例如耗散分子动力学（DPD）、布朗动力学（BD）等，由于模拟的时间和空间尺度更大，也被用于表面活性剂自组装的研究中。

随着计算机硬件水平及计算算法的快速提升，分子动力学模拟目前可跨越的时间尺度由纳秒到微秒，可跨越的空间尺度由几个原子量级到微米量级，此外，力场的发展，例如 Compass 力场^[110]、Martini 力场^[111]等，大大促进了分子动力学模拟的应用范围，也促进了分子动力学模拟在表面活性剂体相自组装研究中的应用。

1.6.2 自组装微观过程研究

通过分子模拟可以观察实验上无法观察的微观细节，对自组装的微观过程进行细致刻画，有助于深入理解自组装的真实过程。表面活性剂自组装是一个慢速的动力学过程，时间尺度和空间尺度都需要足够的大才能研究表面活性剂自组装过程。计算机硬件水平

的提升以及一些模拟技术的进步，研究表面活性剂自组装行为已成为现实。尤其是CGMD^[112]、DPD^[113]等介观模拟技术的出现，大大扩大了分子动力学研究的领域。按照表面活性剂自组装的形态不同，我们分别就不同形态的形成过程进行了总结。

（1）球形胶束的形成过程

表面活性剂分子有序组合体中最常见、最简单的形貌是胶束。在水溶液中胶束是疏水链向内彼此靠在一起，亲水基朝向水溶液的一种结构；在疏水溶剂中则是亲水基团向内，疏水基团向外的一种结构，这种结构也称之为反胶束。

1993年，Smit^[114]首次利用分子模拟技术研究了一种最简化的表面活性剂模型自组装形成胶束的形成过程，观察到表面活性剂单体与胶束的融合、分离，胶束之间的融合、断裂等现象。随后更多种类的表面活性剂自组装过程被研究，例如非离子表面活性剂^[115]、阳离子表面活性剂^[116]、阴离子表面活性剂^[117]、两性表面活性剂^[118]等的自组装过程。从不同表面活性剂的自组装过程可发现：无论什么类型的表面活性剂，自组装过程大体经过三个阶段形成球形胶束，即：表面活性剂成核阶段、表面活性剂聚集形成小团簇阶段、小团簇相互融合形成球形胶束阶段。目前，关于反离子^[119]、温度^[120]、表面活性剂浓度^[120]及复配比例^[121]等对胶束形成过程的影响已有报道。此外，随着一些新技术的出现，例如隐式水模型^[122]、GPU加速^[123]等，开展全原子模拟研究胶束的形成过程以及更大体系的模拟也有少量报道。

表面活性剂在非水溶剂（例如， ScCO_2 ）中能够自组装形成反胶束，这种结构能够应用于纳米材料制备、酶反应器、金属离子萃取等，因此反胶束聚集过程的研究也引起了人们的广泛关注^[124, 125]。表面活性剂在非水溶剂中的聚集过程与在水溶液中的聚集过程相似，经过成核、团簇形成和胶束形成三个阶段。我们课题组开展了一些特殊表面活性剂反胶束聚集过程的相关研究工作^[126, 127]，发现反胶束形成同样经历成核、团簇形成和胶束形成阶段的三个阶段。

（2）蠕虫状胶束的形成过程

在一定条件下，表面活性剂在水溶液形成的胶束能够沿着一维方向生长，长度达纳米甚至微米，形成具有柔性的蠕虫状胶束结构。当蠕虫状胶束的浓度超过临界缠绕浓度，蠕虫状胶束将会相互缠绕形成网状结构，赋予体系优良的粘弹性能。基于蠕虫状胶束的粘弹性能，其被广泛应用于化妆品、降阻剂和清洁压裂液中^[50]。

模拟上首次发现蠕虫状胶束结构需要追溯到1994年，Karaborni等人^[128]模拟一种特殊结构的表面活性剂—双子表面活性剂，观察到了蠕虫状胶束的形成。随后，蠕虫状

胶束的形成过程被充分研究, Noriyoshi 等人^[129]采用耗散分子模拟动力学 (DPD) 的方法研究了表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束的过程, 把蠕虫状胶束的自组装的过程分为成核、球形胶束形成及长大、椭球型胶束形成及蠕虫状胶束形成与长大四个过程; Wu 等人^[130]研究了双子表面活性剂及其对应的单链表面活性剂的自组装过程, 类似于 Noriyoshi 的工作, 详细刻画了双子表面活性剂自组装形成球形胶束以及蠕虫状胶束的微观过程。目前人们的关注点主要是研究外界因素对蠕虫状胶束形成的影响, 例如蠕虫胶束形成过程中有机盐的影响^[131-133], 表面活性剂浓度的影响^[134], 纳米颗粒的影响^[135]。

(3) 囊泡的形成过程

囊泡是一种具有封闭双层结构的有序聚集体, 由于囊泡的结构与细胞相似, 囊泡的重要的应用之一是模拟生物膜, 此外囊泡基于其独特的中空的双分子层结构, 可应用于药物载体、微反应器和制备纳米材料^[136], 因此研究囊泡的形成过程具有重要的意义。

根据堆积参数理论, 囊泡的形成需要特殊结构的两亲分子, 而磷脂 (DPPC) 作为一种重要的细胞膜成分, 满足囊泡形成的结构要求, 并且囊泡的重要的应用之一是模拟生物膜, 因此大量模拟工作^[137, 138]是模拟磷脂类两亲分子形成囊泡的过程。Marrink 等人^[137]研究 DPPC 自组装形成囊泡的过程, 研究发现囊泡形成过程分为以下几个阶段: 小团簇的形成, 团簇融合形成球形胶束, 球形胶束融合形成蠕虫状胶束, 蠕虫状胶束侧面融合形成片层状胶束, 片层状胶束卷曲形成囊泡。Markvoort 等人^[138]也研究了 DPPC 自组装形成囊泡的过程, 同样发现囊泡形成经过成核、胶束融合、形成双分子层结构、层状结构弯曲形成最终的囊泡, 并且通过能量曲线分析出层状弯曲形成囊泡的过程是熵驱动的结果。除磷脂类两亲分子, 研究表面活性剂自组装形成囊泡的模拟工作相对较少, Wu 等人^[130]和 Janke 等人^[139]分别研究了双子表面活性剂和油酸分子自组装形成囊泡的过程, 形成过程与磷脂分子自组装形成囊泡的过程基本一致。此外, 囊泡的融合过程^[140]和分裂过程^[141]也有相关研究。我们课题组开展了 CTAC/SDS 自组装形成囊泡形成过程研究^[142], 同样发现复配体系囊泡的形成过程与上述五个阶段相似, 通过进一步分析片层胶束转变为囊泡过程中体系能量的变化、分子排布的变化以及溶剂可接触面积的变化, 认为 CTAC/SDS 体系中片层胶束转变为囊泡过程同样是熵驱动的结果。

(4) 双分子层的形成过程

研究与囊泡壁和生物细胞膜极其相似的一种类膜结构—双分子层结构, 有助于我们更加深入认识有关生物膜的结构、功能, 如具有特殊功能的嵌入不同活性分子的双层类脂膜可用做生物膜、生物免疫、生物传感器和分子电子器件研究。Shinoda 等人^[143]等运

用粗粒度分子动力学模拟的方法，在开发粗粒度力场的基础上，研究了聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂在水溶液中聚集形成层状胶束的过程。模拟研究发现，表面活性剂聚集成层状胶束经过四个过程：表面活性剂的重新排列过程、部分聚集体的出现、层状结构出现但是之间还有表面活性剂相连，最后相连部分逐渐消失；分析最后得到的结构的层间距以及表面活性剂头基占有面积，与实验结果相吻合。此外 Shinoda 等人^[144]还对不同浓度下表面活性剂的聚集过程进行了研究。总体来说，双分子层聚集过程的研究较少，大多数工作集中在双分子层性能的研究上，我们将在自组体性能研究一节中做详细的综述。

(5) 其它特殊形貌形成过程

表面活性剂组装体的形貌直接决定了其应用价值，因此研究特殊形貌的形成具有潜在的应用价值。Srinivas 等人^[145]运用粗粒化分子动力学研究了六苯并蔻盘状分子自组装形成螺旋带状胶束的形成过程；Mondal 等人^[146]运用全原子分子动力学研究了双子表面活性剂自组装形成六角束、螺旋二十四面体等胶束结构的形成过程。我们前期也开展了表面活性剂自组装形成特殊形貌的研究工作^[147, 148]，如聚宝盆状片层结构形成过程，图 1-10 所示。

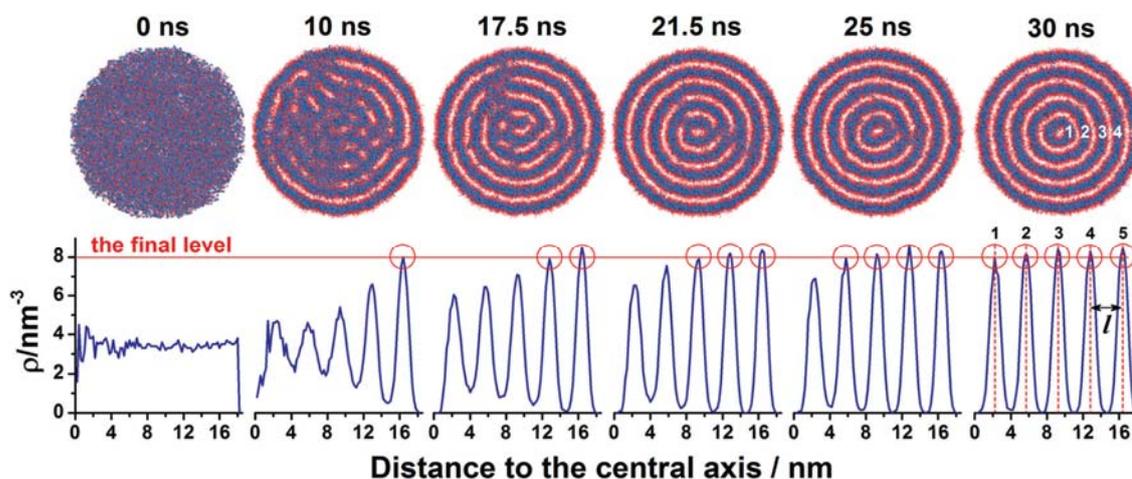


图 1-10 聚宝盆状片层结构形成过程^[148]

Fig1-10 The evolution of the self-assembling morphology (top panel) and the radial number density profile for the hydrophobic groups of surfactants (bottom panel)

1.6.3 组装体结构研究

表面活性剂组装体的结构主要包含三部分：（1）宏观形貌，不同表面活性剂的自组装形貌应用的领域不同，如果从模拟的角度对表面活性剂自组装结构预测，将会大大减

小实验的工作量、减少不必要的实验程序；(2) 微观结构，分子模拟可以直观的观测分子层次上的信息，并且分子模拟可借助一些软件对大量微观信息进行统计分析，非常有利于自组装微观结构的研究；(3) 不同诱导因素诱导胶束结构转变，通过不同条件下宏观形貌的对比，结合一些微观结构参量的变化分析，能够解释外界因素诱导胶束转变的机理，为自组装形貌的定向调控和设计提供理论依据。

(1) 胶束形貌预测

虽然根据堆积参数理论对不同表面活性剂体系的聚集形貌进行一定程度的预测，但是由于表面活性剂聚集形貌具有复杂性、多分散性、对外界响应的敏感性等特点，单纯的从简单的数学几何模型推导聚集形貌几乎是不可能的。给定合理的分子力场参数、参数条件，通过模拟能够预测表面活性剂自组装的宏观形貌。例如，支化蠕虫状胶束结构的首次发现归功于分子模拟，Karaborn 等人^[128]研究双子表面活性剂及其对应的单链表面活性剂的自组装，研究双子表面活性剂体系自组装形貌并与实验作对比，通过自组装形貌解释了实验上双子表面活性剂增粘的原因，并进一步预测了双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌影响，发现了支化现象的存在。随后 Zana 等人^[29]合成了不同联接基团长度的双子表面活性剂，验证了预测的正确性。Bruce 等人^[149]研究了表面活性剂链长及表面活性剂浓度对自组装形貌的影响，发现表面活性剂尾链增加或表面活性剂浓度增加有利于柱状胶束的形成。Prabal 等人^[150]研究了低聚表面活性剂的自组装行为，首先，研究了聚合度为 2 和 3 的低聚表面活性剂的自组装行为，与实验进行了对比，对比结果一致；然后，预测了聚合度为 4 的低聚表面活性剂自组装形貌。Suman 等人^[151]研究多头基表面活性剂的聚集形貌，首先研究含有 1、2、3 个头基的表面活性剂的聚集形貌，计算 CMC 及胶束聚集数目与实验对比，对比结果吻合，并在此基础上预测了 4 头基表面活性剂的聚集形貌，发现多头基不利于胶束生长，为分子设计提供理论指导。He 等人^[152]同样采用模拟的方法预测了烷基苯磺酸盐表面活性剂的支化位置对胶束聚集形貌的影响。我们课题组也开展了形貌预测方面的相关研究^[147, 148]，首先研究了表面活性剂在体相中的自组装行为，并与实验结果对比，之后系统的研究了在碳纳米管受限空间内表面活性剂自组装，提出了“相变不变规则”和“逐层自组装规则”，并预测了大量新颖的自组装形貌，有望在纳米材料制备中应用。

总的来说，这些研究的总体思路是首先重现实验研究结果，验证模拟的正确性，然后在此基础上预测实验没有的或实验目前难以实现的形貌，预测结果有望对表面活性剂的定向分子设计提供理论依据。

(2) 胶束微观结构研究

胶束的诸多应用，例如表面催化、药物释放，与胶束的界面微观结构密切相关，因此大部分胶束微观结构的研究集中在胶束界面处，目前不同类型表面活性剂的微观结构已有大量报道。Bandyopadhyay 等人^[153]研究了非离子表面活性剂 C₁₂E₂ 胶束的微观结构，发现亲水基团更容易呈现高能态的顺式结构，通过观察胶束表面水分子和表面活性剂结构，发现 C₁₂E₂ 的氧原子很容易与水的氢原子形成氢键结构，解释了顺式结构产生的原因。Palazzesi 等人^[154]对比研究了阴离子表面活性剂 SDBS 和 SDS 胶束的微观结构，通过计算溶剂可接触面积、表面活性剂尾链取向、末端距以及尾链二面角分布等参量，发现 SDBS 的胶束内核比 SDS 的胶束内核更加紧密。Jorge 等人^[155]研究阳离子表面活性剂 DTAB 胶束微观结构，主要关注了胶束表面水分子的偶极取向问题，由于表面活性剂头基与反离子形成的静电双电子层，水分子的偶极取向更易指向胶束内核。

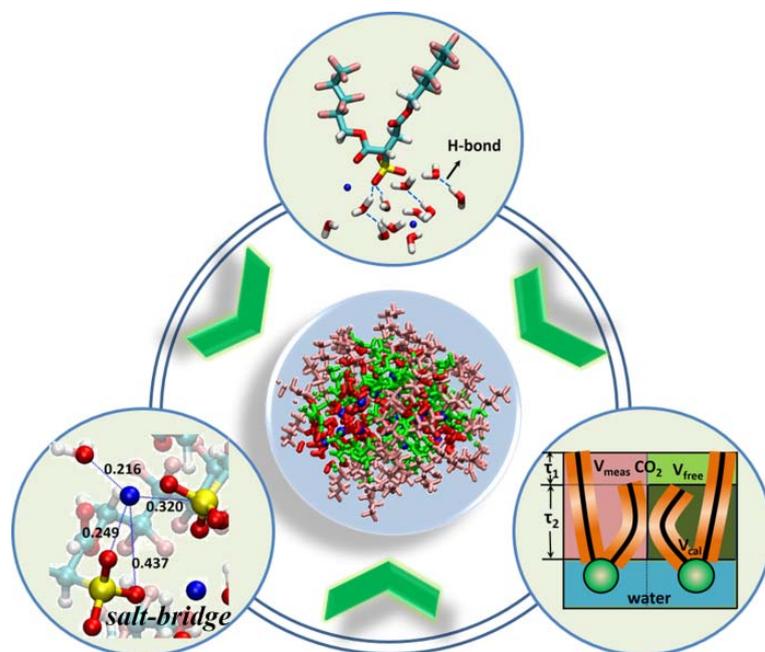


图 1-11 ScCO₂ 中表面活性剂反胶束形成过程中的驱动力^[126]

Fig1-11 The driving force for the fomation of reverse micelles in ScCO₂

在疏水溶剂中表面活性剂构筑的反胶束的微观结构也被大量研究^[124-127, 156, 157]，Abel 等人^[124]研究异辛烷中 AOT-水反胶束结构，主要研究了胶束内核水和反离子的动力学性质，发现反胶束越小，水的运动能力越受限，反离子结合水的数目越少。Chowdhary 等人^[157]细致的研究了异辛烷中 AOT-水反胶束胶束内核不同位置水的运动能力和水分子取向问题，受界面表面活性剂头基的影响，界面处的水分子运动更弱并具有明显的偶极取向角；Yang 等人^[156]研究了 ScCO₂ 中 AOT-水反胶束结构，通过计算径

向密度分布、径向分布函数以及尾链取向，分析了反胶束的界面结构性质。我们课题组研究反胶束自组装的同时，对反胶束的微观结构也进行了分析^[126]，在 di-CF₄-水反胶束体系中分析了表面活性剂头基-水之间的氢键、反离子在界面处的盐桥结构以及表面活性剂尾链的覆盖度等，如图 1-11，揭示了反胶束保持稳定性的机制；在 F₇H_n 表面活性剂体系中^[127]，发现了碳氟链通过产生顺式结构增加表面覆盖度，进一步促进反胶束的稳定，我们通过分析尾链与水产生的氢键结构，解释了顺式结构产生的原因；在 TC14 和助剂 C8Benz 混合体系中^[158]，从分子排布角度分析了助剂的桥接作用，发现增加助剂的排列有序性可促使胶束在一维方向上生长。

(3) 胶束结构转变研究

研究外界因素对胶束结构转变的影响并解释其内在机理，是实现自组装结构有效调控的前期基础。因此，人们更加关注各种因素对自组装形貌产生的影响，在已有研究中，关于浓度、表面活性剂拓扑结构、盐离子、复配体系复配比例、温度、光等对胶束形貌影响的研究有大量的报道^[85, 119-121, 132, 159-162]。

表面活性剂浓度是影响自组装形貌的最基本因素之一，通过改变表面活性剂的浓度，可以得到一系列不同的自组装构型，如随着浓度的增加，形貌依次发生球形胶束、棒状胶束、六角束、层状相等结构的转变。Shinoda 等人^[144]、Kuo 等人^[121]、Velinova 等人^[134]研究了不同浓度对非离子表面活性剂自组装形貌的影响，模拟结果与上述规律一致；Kuo 等人^[121]、Mondal 等人^[146]研究了浓度对离子型表面活性剂自组装结构的影响，同样发现类似的趋势。为了降低体系碳氢链段与水的接触面积，得到热力学更加稳定的胶束体系，对于不同浓度的表面活性剂体系，将自组装形成不同形貌的胶束结构。

表面活性剂的拓扑结构是影响自组装形貌的另一个基本因素，由于拓扑结构多种多样，拓扑结构的相关研究报道相对较多。例如，Li 等人^[163]研究表面活性剂尾链长度及数目对胶束形貌的影响，尾链越短越多，胶束的聚集数目越小；He 等人^[152]研究了 LAS 同分异构体的形貌，发现异构结构对表面活性剂浓度范围在 30%到 60%的聚集形貌影响较大；Samanta 等人^[151]研究表面活性剂头基数目对胶束聚集体大小的影响，发现头基数目越多，胶束的聚集数目越小；Maiti 等人^[150]研究了低聚表面活性剂的聚合度和联接基团长度对自组装结构的影响，发现随着聚合度的增加，表面活性剂自组装形貌由球形转变为蠕虫状结构；Wu 等人^[130]研究了两种不同联接基团双子表面活性剂，分别自组装形成了蠕虫状胶束和囊泡。前期我们也研究了双子表面活性剂长度对自组装形貌的影响，分别得到了球形胶束、蠕虫状胶束和囊泡。表面活性剂的拓扑结构对表面活性

剂聚集形貌的影响，基本可从堆积参数理论角度定性解释，不同表面活性剂结构对应不同的结构堆积参数，因此形成不同的聚集形貌。

在表面活性剂溶液中添加一些无机盐或有机盐也能促使形貌发生较大的转变。Sangwai 等人^[131, 132]等研究水杨酸钠 (NaSal) 对 CTAC 胶束形貌转变的影响，发现水杨酸钠诱导球形胶束转变为棒状胶束的两种方式，一是水杨酸根插入到胶束内部改变胶束形貌，二是水杨酸根的插入改变胶束表面的 Zeta 电位，促使胶束融合，进而导致形貌转变；Sammalkorpi 等人^[159]研究降低盐浓度诱导胶束分裂，通过详细刻画分析分裂过程中表面活性剂分布情况，结合瑞利不稳定理论，解释了盐浓度诱导胶束分裂的原因。Branka 等人^[160]对分子模拟研究盐对表面活性剂结构影响的相关成果做了详细的综述报道。

通过表面活性剂适当的复配，可以提高表面活性剂的稳定性及活性，一方面获得单一表面活性剂没有的独特性质，另一方面获得多种多样的聚集形貌。例如，Chen 等人^[161]研究 CTAB 与 SOS 的复配体系，通过分析胶束表面活性剂分布情况，揭示了不同复配比例下表面活性剂自组装形成球形胶束、盘状胶束或棒状胶束的机理；Yakovlev 等人^[162]研究 NaOA 和 C₈TAC 复配的预组装蠕虫状胶束体系，发现 1:1 复配时，预组装的柱状蠕虫状胶束更容易转变为扁平状蠕虫状胶束，说明 1:1 的复配体系容易使胶束结构发生相转变；我们课题组^[142]探索了 CTAB/SDS 复配体系复配比例对胶束结构的影响，随着 CTAB/SDS 的比例逐渐降低，复配体系的自组装结构依次是球形、蠕虫、片层、囊泡、片层、蠕虫、球形，随后我们的模拟结果也被实验所证实^[164]。

相对于上述影响因素的研究，分子模拟在研究 pH、光、温度等因素对聚集影响方面较少，这些体系的研究一般需要表面活性剂或体系中的助剂含有响应基团，例如光响应的研究中^[165]，体系包含对可见光和紫外光响应的偶氮苯基团，不同的光照条件，导致分子结构的不同，进而引起形貌的转变；再比如 pH 通过改变某些基团的质子化状态^[139]，温度通过改变亲水基团的氢键强度^[166]，这些都会引起亲水基团的亲水性能的变化，进而导致自组装形貌的转变。我们前期分别开展了光^[167]和 pH^[168]诱导胶束形貌转变的研究，在光响应研究中发现一种特殊结构的胶束(如图 1-12)，称之为“chaotic micelle”，通过对比分析，我们认为这种结构产生起源于偶氮苯基团的弱选择性。

此外，在外加电场、剪切等作用下，自组装结构也会发生一些转变，形成一些特殊的自组装形貌。例如，Nakamura 等人^[169]研究无序的片层胶束在剪切流中的形貌转变，发现片层胶束由无剪切时的无序状态转变为有剪切时沿剪切方向的定向排布状态；

Castillo-Tejas 等人^[169]研究蠕虫状胶束在剪切流中的形貌转变行为，剪切速率超过一点值，发现了剪切带的形成。

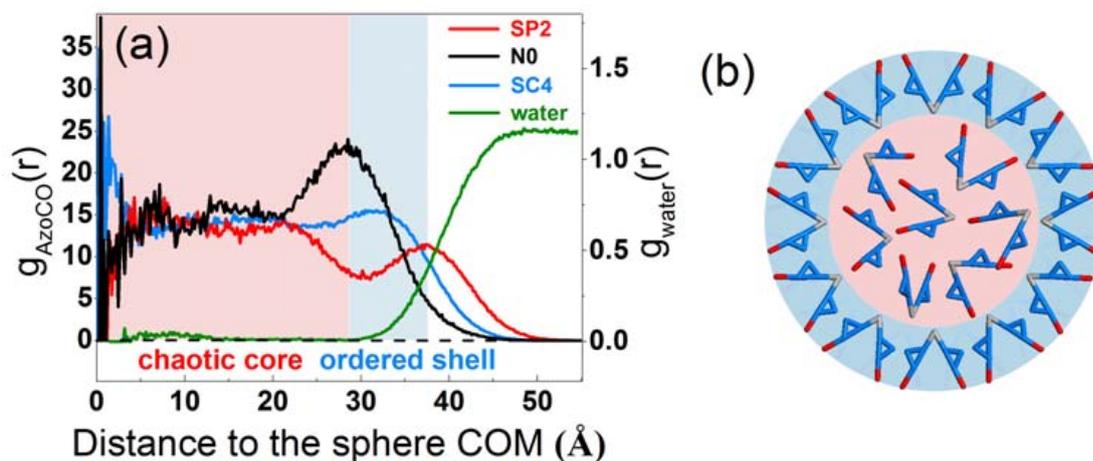


图 1-12 “chaotic micelle” 结构图^[167]

Fig1-12 The structure of "chaotic micelle"

1.6.4 组装体性能研究

表面活性剂胶束的性能与胶束的应用密切相关，例如囊泡的渗透性与囊泡内腔中药物的释放能力有关，脂质双分子层膜的弯曲模量与细胞的可变形能力有关，蠕虫状胶束的抗弯刚度、弹性模量与体系的热力学（相转变）和动力学（流变）等有关。通过模拟研究各种性能产生的机理，并对不同表面活性剂体系的性能进行预测，能够丰富表面活性剂组装体的研究手段，对实验制备高性能表面活性剂体系有重要的指导作用。此外，临界胶束浓度（CMC）是表面活性剂产生胶束的最低浓度，本文也对模拟上计算 CMC 的方法进行了总结。

(1) 临界胶束浓度 CMC

表面活性剂分子在溶剂中缔合形成胶束的最低浓度即为临界胶束浓度（CMC），它是表面活性剂基本性能之一，是溶液性质发生突变的分水岭，利用 CMC 原理，我们可以设计超疏水表面、增加溶液中不溶物质的溶解度。如果能通过模拟实现对表面活性剂 CMC 的精确计算，对新型表面活性剂的研发具有重要的指导意义。目前，模拟上测定 CMC 主要是依据以下几个原理：（1）依据 CMC 的定义，Vishnyakov 等人^[170]利用了 DPD 模拟中的一种特殊的软排斥力参数，并根据体系中未聚集表面活性剂的个数测量了三种非离子表面活性剂的 CMC，测量结果与实验匹配；（2）依据胶束形成的相分离模型理论，Yuan 等人^[171]通过计算单个表面活性剂逃离胶束表面的平均力势，再利用相分离理论，计算出阴离子表面活性剂 SDS 和非离子表面活性剂 C12E5 的 CMC，计算结果与实

验基本吻合；（3）依据 CMC 附近引起溶液界面性质的突变（界面张力的转折点），利用这一原理 Liu 等人^[172]测量的一种双子表面活性剂和两种不同的化学染料混合体系的 CMC，这种方法测量的 CMC 受模拟模型的影响，一般用于对比不同类表面活性剂 CMC 差别，不能给出精确的 CMC 值；（4）依据热力学理论，Jusufi 等人^[173]利用分子动力学结合疏水理论和 Debye-Hückel 理论，得到了阳离子表面活性剂 DTAC 和阴离子表面活性剂 SDS 在不同 NaCl 浓度下的 CMC 并与实验对比，对比结果表明这种方法能够更加精确的测量表面活性剂的 CMC。

（2）胶束力学性能

由于双分子层和蠕虫状胶束应用广泛并且结构相对简单，人们主要是对这两种胶束组装体结构的力学性能做了相关的模拟研究工作。例如，den Otter 等人^[174]通过无张力双分子膜附近的应力应变曲线计算出了双分子层的弹性模量，通过无张力双分子膜的弯曲程度，推导出了双分子层膜的弯曲模量，但是这种方法计算出的力学性能与所建体系的大小有关。Levine 等人^[175]从膜的热力学波动角度出发，提供了一种更加准确计算双分子层膜弯曲模量的方法；den Otter 等人^[60]在研究双分子层膜力学性能的基础上，把所用的研究方法扩展到了研究蠕虫状胶束体系上，虽然这种方法计算出来的蠕虫状胶束力学性能仍然受体系大小的影响，但这种方法目前仍被广泛应用^[61, 176-182]。

（3）流变性能

表面活性剂自组装形成的蠕虫状胶束具有独特的粘弹性能，是模拟流变性研究中主要关注的对象，随着各种各样计算粘度方法的提出，通过模拟计算表面活性剂体系的粘度已经成为现实。例如 Castrejón-González 等人^[182]应用非平衡分子动力学模拟的方法计算了蠕虫状胶束在油水混合体系和水乙醇混合体系的粘度，需要指出的是由于模拟体系尺寸的限制以及外加应力过大，直接通过分子动力学模拟的方法计算蠕虫状胶束体系的粘度并不准确。Boek 等人^[176-181]在蠕虫状胶束流变性能计算方面做了大量研究工作，通过建立多尺度对接的技术，能够较为准确的计算蠕虫状胶束体系的粘度。这种方法的原理如图 1-13 所示，首先通过全原子或者粗粒化分子动力学模拟得到蠕虫状胶束的一些结构性能参数，如持久长度、弯曲模量、弹性模量等，然后把这些参数作为一种更加宏观的布朗动力学模拟的输入，最后利用非平衡态粘度计算方法计算出体系的粘度。尽管这种多尺度对接的方法计算的粘度与实验结果比较接近，但是布朗动力学模拟的输入参量中有部分参量需要人为更改，降低了这种方法计算粘度的可靠性。

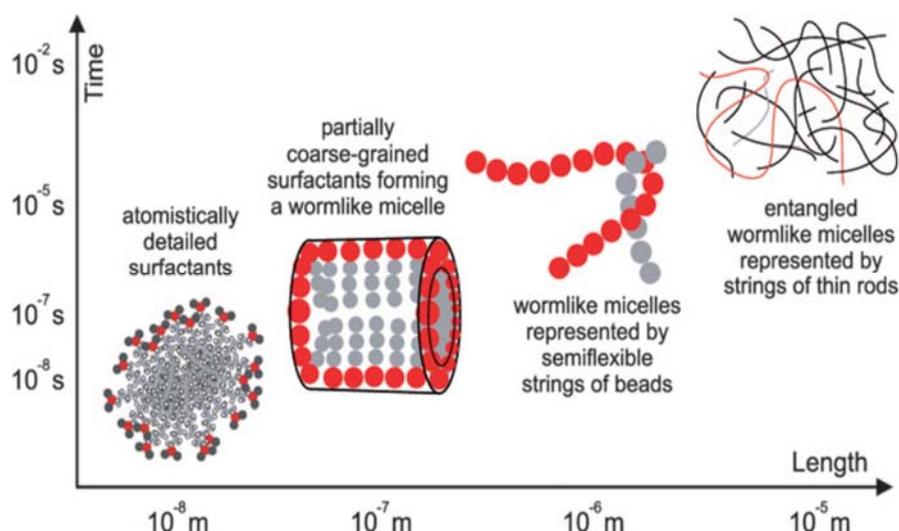


图 1-13 蠕虫状胶束研究中的多尺度对接技术^[181]

Fig1-13 Particle based simulations of wormlike micelles may be performed on many different length and time scales.

(4) 其它性能

上述相关的研究只是表面活性剂胶束性能研究的一部分，除此之外一些其它性能也被广泛研究，例如双分子层的穿透性能^[183]、界面粘度、扩散、层间摩擦性能^[184]等，以及蠕虫状胶束的非轴向拉伸性能^[185]、在剪切流中的运动性能^[186]等。

通过上述文献相关报道，对目前的研究进展做以下总结：

(1) 分子动力学已经成为一种研究表面活性剂体相自组装必不可少的研究手段，与实验研究互补，分子动力学可以揭示表面活性剂自组装过程、自组装机理，研究表面活性剂组装体的结构与性能之间的关系。

(2) 表面活性剂基本结构（球形、蠕虫、囊泡、片层）的自组装过程研究已经比较充分，但是其转变的驱动力方面仍需研究，此外一些特殊形貌的形成过程或胶束形貌的转变过程还需要进一步研究，例如支化胶束、复合囊泡、管状胶束、环形胶束等结构的形成过程。

(3) 表面活性剂自组装结构的性能研究方面已取得一定的成果，但是仍然有很多问题未得到解决，例如如何精确计算蠕虫状胶束体系的粘度弹性、蠕虫状胶束微观结构参量、力学性能与体系宏观性能的关系是什么等。

1.7 本论文的研究思路、研究内容及意义

作为一种新型无污染的压裂液，表面活性剂压裂液依靠体系自身的粘弹性能够有效

携带支撑剂并且在压裂后可以达到自动解组装和高效返排，避免了传统压裂液返排不彻底对地层造成二次污染的问题，已成为当前压裂液发展的重要方向。目前表面活性剂压裂液的研究重点还是放在增粘剂体系的设计上，而增粘体系的增粘能力与表面活性剂自组装结构密切相关，涉及化学、材料、物理等多学科交叉。由于实验上很难观测表面活性剂自组装的微观过程和微观结构，无法准确洞悉表面活性剂性能与结构之间的关系，一定程度上限制了高性能增粘剂体系的设计与研发，考虑到分子模拟技术可以弥补实验上观察微观过程的不足，采用分子模拟对于清洁压裂液增粘剂的研究，需要开展以下几个方面的工作。

(1) 深入认识表面活性剂自组装增粘机理。目前的实验技术主要是从宏观的角度进行表面活性剂自组装研究，研究工作主要集中在描述清洁压裂液的静动态流变学性质、胶束形貌的转变条件以及形貌与体系宏观性能之间的关系等方面，但是不能够刻画自组装的微观过程、微观机理，表面活性剂压裂液微观自组装增粘机理不明确，对于一些实际工程现象很难深入理解，极大限制了高性能清洁压裂液增粘剂的设计，需要加大这方面的研究。

(2) 探索表面活性剂体系粘弹性能的理论评价方法。目前实验技术需要经过大量的配比及条件选择实验，实验周期长成本高，因此需要建立理论评价体系，实验合成之前对表面活性剂压裂液增粘剂进行理论评价，避免实验上人力、财力和物力的浪费。

分子模拟可以微观的细致的观测自组装过程及其它添加剂对自组装的影响机理，在研究表面活性剂自组装过程中应用潜力巨大。由于双子表面活性剂具有独特的性能，例如，聚集形貌丰富、高的表界面活性、低临界胶束浓度、优异的耐盐性、与其它驱油剂更好配伍性等，在各个领域引起了人们的广泛关注。此外，前期国内外也对双子表面活性剂作为清洁压裂液进行了探索性尝试，总体上相比传统的表面活性剂，双子表面活性剂在粘弹性能方面展现出明显的优势。以双子表面活性剂为切入点，采用分子模拟方法对双子表面活性剂体系的自组装行为和增粘性能进行研究，揭示其自组装增粘机理，为表面活性剂压裂液增粘剂的设计提供理论指导；探索清洁压裂液增粘剂的理论评价方法，丰富清洁压裂液增粘剂的研究手段，对新型清洁压裂液增粘剂的研发具有重要的理论指导作用。

基于此，我们拟开展以下研究工作：

(1) 双子表面活性剂自组装机理研究

以季铵盐双子表面活性剂为研究对象，采用分子模拟的方法研究不同胶束结构（球

形、蠕虫和囊泡)的形成的微观过程及驱动力(第二章),采用分子模拟和实验相结合的方法研究有机盐对双子表面活性剂体系粘弹性影响的规律及机理(第三、四章)。

(2) 探索表面活性剂自组装体系增粘性能的理论评价方法

从影响表面活性剂体系粘弹性的三个重要因素(自组装形貌、蠕虫状胶束长度、蠕虫状胶束支化状态)出发,探索表面活性剂自组装体系增粘性能的理论评价方法,即:通过不同胶束结构形成过程的研究,探索预测表面活性剂自组装形貌的方法(第二章);通过有机盐对双子表面活性剂粘弹性影响的研究,探索预测表面活性剂长度和体系是否形成支化胶束的方法(第三章)。采用本方法对一种复配体系的粘度变化规律进行预测,并通过实验对预测结果进行验证(第五章)。

第二章 联接基团长度对双子表面活性剂自组装形貌的影响

2.1 引言

在过去的几十年中,大量实验报道了有关双子表面活性剂自组装性质的研究。研究表明,不仅双子表面活性剂疏水尾链和亲水头基的结构对双子表面活性剂的自组装及溶液性质产生影响,双子表面活性剂的联接基团长度也对自组装和溶液性质有很大的影响^[29, 92, 187-190],例如,一种由聚亚甲基为联接基团的季铵盐双子表面活性剂(m-s-m, m代表疏水烷烃链中碳原子的数目, s代表联接基团中碳原子的数目),随着s的变化,可以分别自组装形成球形胶束,蠕虫状胶束和囊泡,进而导致体系性能的变化。理论上可以根据堆积参数理论^[46]对自组装形貌的变化规律给出定性的解释,但是基于实验或理论研究自组装的微观过程、微观信息是非常具有挑战性的。分子动力学模拟可以观察自组装的微观过程,揭示分子间的微观相互作用,可以很好的弥补实验和理论的不足,已被广泛应用于表面活性剂自组装过程研究中^[191-193],详见第一章综述。尽管已有大量文献报道表面活性剂自组装过程的研究,但是缺乏联接基团对双子表面活性剂自组装的影响及其机理研究。

在本章中,我们采用粗粒化分子动力学模拟(CGMD)的方法研究联接基团长度(s=8, 4, 2)对季铵盐双子表面活性剂自组装的影响,分析了球形胶束,蠕虫状胶束和囊泡的形成动力学过程和形成机理;根据形成过程的研究,提供了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法。

2.2 模拟方法

2.2.1 初始构型

本章采用粗粒化分子动力学模拟的方法研究三种双子表面活性剂(s=8, 4, 2)在体相中的自组装行为,为了简化,三种表面活性剂分别命名为16-8-16, 16-4-16, 16-2-16。首先采用Packmol软件^[194]把300个双子表面活性剂随机填入模拟体系中(如图2-1),模拟体系的尺寸是 $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$,为了对比分析,双子表面活性剂对应的单链表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)也进行了模拟,CTAB模拟体系中表面活性剂的个数为600个。因此三种双子表面活性剂的浓度大约是 60 mmol^{-1} ,CTAB的浓度大约为 120 mmol^{-1} 。

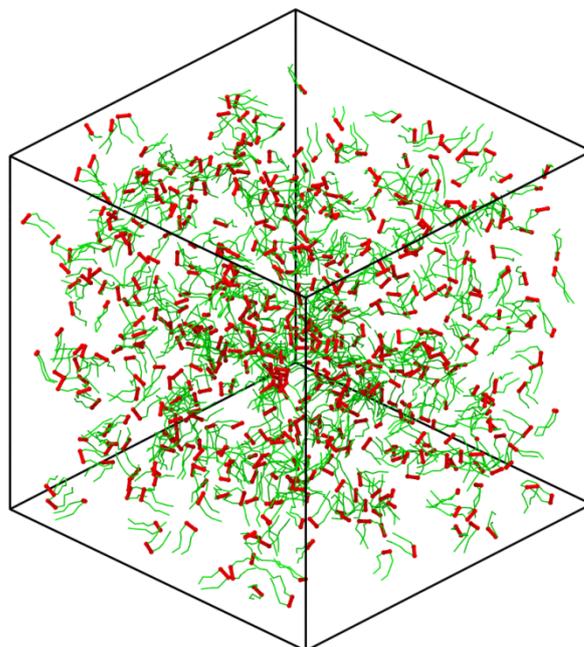


图 2-1 表面活性剂自组装初始模型

Fig2-1 The initial model for the self-assemble of surfactant

2.2.2 模拟设置

本论文的模拟工作是采用 Gromacs 软件^[195]实现的，模拟过程中参数设置如下：积分算法采用跳蛙算法，时间步长为 0.02 ps，模拟系综采用 NPT 系综，温度设置为 298 K，压力设置为 1 atm，并采用 Berendsen 方法^[196]进行温度和压力的控制，模拟三个方向均采用周期边界条件。非键作用的截断半径设为 1.2 nm，采用 Gromacs 标准位移函数处理截断附近能量的不连续变化，范德华作用的位移函数变化为 0.9 -1.2 nm，静电作用的位移函数变化为 0-1.2 nm。所用体系模拟的时间为 1us。构型的可视化采用 VMD 软件^[197]实现。

2.2.3 力场参数

本论文中，我们采用的力场是 Martini 力场^[111]，在 Martini 力场中有四种基本的珠子力场类型，分别是极性珠子 (P)，非极性珠子 (N)，介于极性与非极性之间的珠子 (N) 以及带电荷的珠子 (Q)。为了更加精确的描述分子的化学结构变化，每种珠子类型下又分若干子珠子类型。表面活性剂 CTAB 和双子表面活性剂的粗粒化结构如图 2-2 所示，其中 C₁ 珠子代表四个疏水碳及其周围的氢，C₂ 珠子由三个疏水碳及其周围的氢组成，Q₀ 珠子代表表面活性剂的带电头基。CTAB 由 2 个 C₁、2 个 C₂ 和一个 Q₀ 组成，粗粒化方法与其它文献报道一致^[131, 132]。16-8-16 是由两个 CTAB 分子链组成，中间通过一个 C₁ 珠子作为联接基团，16-4-16 和 16-2-16 是由两个 CTAB 分子组成，如图 2-2

所示，16-4-16 和 16-2-16 的结构是相似的，我们通过改变头基之间的联接距离反映两者的本质区别。另外，溴离子和周围三个水分子粗粒化为 Qa 珠子，钠离子和周围的三个水分子粗粒化为 Qd 珠子，四个水分子粗粒化为一个珠子，力场类型为 P4。由于粗粒化的原因，粗粒化的水往往冰点过高，为了防止这种现象的产生，体系中大约 10%的水珠子被替换成另一种体积更大、作用更强的珠子类型，力场类型为 BP4。不同珠子之间非键相互作用、键相互作用的势能函数及参数与 Martini 力场中规定的一致。但是对于以下键或键角相互作用，Martini 力场没有明确给出：16-8-16 中 Q₀-Spacer 之间的键长相互作用参数和 C₂-Q₀-Spacer 间的键角相互作用，16-4-16 和 16-2-16 中 Q₀-Q₀ 间的键长相互作用参数，C₂-Q₀-Q₀ 间的键角相互作用参数，这些缺失的参数通过拟合全原子模拟的结果得到，力场的开发过程详见 2.3 节力场的开发及验证。

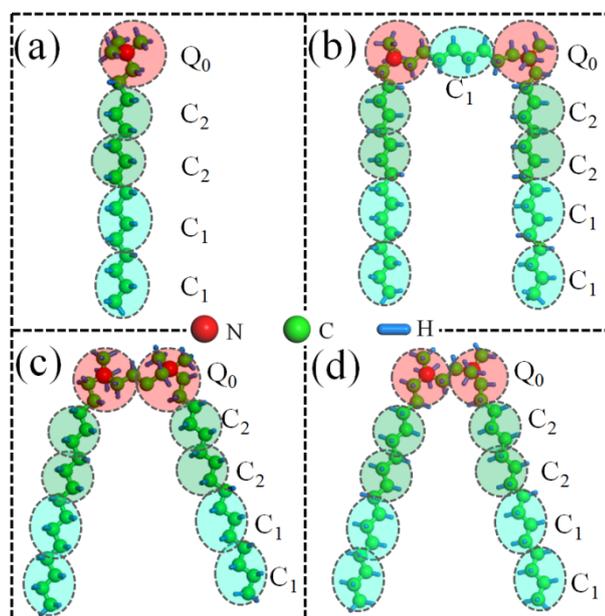


图 2-2 表面活性剂 CTAB(a)，16-8-16 (b)，16-4-16 (c) 和 16-2-16 (d)的粗粒化结构

Fig2-2 Coarse-grain mapping for CTAB (a), 16-8-16 (b), 16-4-16 (c) and 16-2-16 (d). Four hydrophobic alkyl groups were set as a single type C1 CG bead (Bright green), and three hydrophobic alkyl groups are treated as C2 CG bead (Dark green). Trimethylammonium head group is represented by a Q0 CG bead (Red) with a positive charge

2.2.4 自由能计算方法

计算两胶束之间融合自由能的模型如图 2-3 所示，计算方法采用伞形抽样的方法^[198]，首先在一个尺寸为 12 nm×12 nm×20 nm 的模拟体系中预组装两个球形胶束，两个胶束质心之间的距离为 8 nm，对于双子表面活性剂体系每个胶束包含的表面活性剂个数为 40，对于 CTAB 胶束包含的表面活性剂个数为 80，体系空余部分按照水的真实密度填

入水珠子，水珠子的个数大约为 23000，模拟的力场参数见 2.2.3 节，模拟的参数设置见 2.2.2 节。为了计算自由能，两个胶束质心之间加入一种谐振子函数势能，势能的力场参数设为 $400 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ 。伞形抽样模拟的 Windows 点个数为 41，取样范围在 4-8 nm 之间，每个 Window 模拟的时间为 42 ns，最后的 40 ns 用于数据分析。自由能的分析方法采用加权柱状分析^[199]的方法，由 Gromacs 软件包中的 g_wham 命令计算完成。

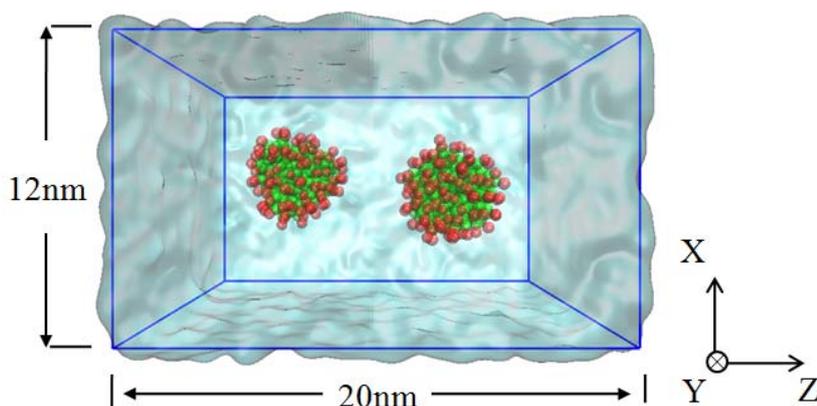


图 2-3 自由能计算的初始构型

Fig2-3 The initial configuration for free energy calculation

2.3 力场开发及验证

2.3.1 力场的开发

如 2.2.3 节所述，在我们的模型中，双子表面活性剂分子内部间的部分力场作用在 Martini 力场中未被给定，未给力场作用的力场形式采用在粗粒化力场开发中应用较广泛的谐振子函数形式（公式 1），

$$U_{\text{Bonded}} = U_{\text{stretch}} + U_{\text{bend}} = \frac{1}{2} K_{\text{stretch}} (R - R_0)^2 + \frac{1}{2} K_{\text{bend}} (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (2-1)$$

式中， U_{stretch} 和 U_{bend} 分别代表键伸展势能和键角弯曲势能。 K_{stretch} 和 K_{bend} 代表势能力常数， R_0 和 θ_0 分别代表键长伸展平衡位置和键角弯曲平衡角度。

相互作用参数通过拟合全原子模拟所得的键长和键角分布曲线得到。具体实施步骤如下，首先，采用 Packmol^[194]软件在一个立方的模拟体系中间预组装一个双子表面活性剂胶束的全原子模型，胶束含有的表面活性剂个数为 40（如图 2-4（a）），胶束周围填满 SPC 水，模拟力场采用 GROMOS96 45a3 力场，该力场已被证明能够精确的描述 CTAC 或 CTAB 胶束的结构信息^[200-202]。其次，采用 Gromacs 软件对预组装的胶束进行动力学模拟，模拟采用周期边界条件，模拟系综为 NPT 系综，模拟温度和压力分别设

为 298 K 和 1 atm，控温、控压方法采用 Berendsen 方法，模拟步长设为 0.002 ps，每个体系的模拟时间为 10 ns，最后 5 ns 用于数据分析。第三，通过数据分析得到不同分子片段（粗粒化成相应的珠子）的键长、键角分布情况，如图 2-5。最后，采用相似的建模方法和模拟方法模拟粗粒化的双子表面活性剂的预装胶束结构，同样得到键长和键角分布，通过连续调整粗粒化力场参数，直到粗粒化模拟得到的键长、键角分布曲线与全原子模拟的结果一致，从而得到粗粒化的力场参数。在本章中，所有的力场参数见表 2-1 和表 2-2。

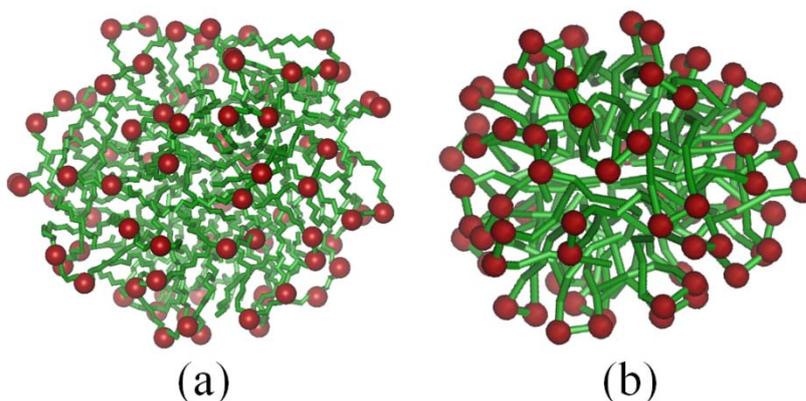


图2-4 双子表面活性剂球形胶束 (a) 全原子模型， (b) 粗粒化模型

Fig2-4 Representative snapshots of micelles for Gemini surfactant. (a) AA model and (b) CG model with the number of surfactants equal to 40. For clarity, water is not shown

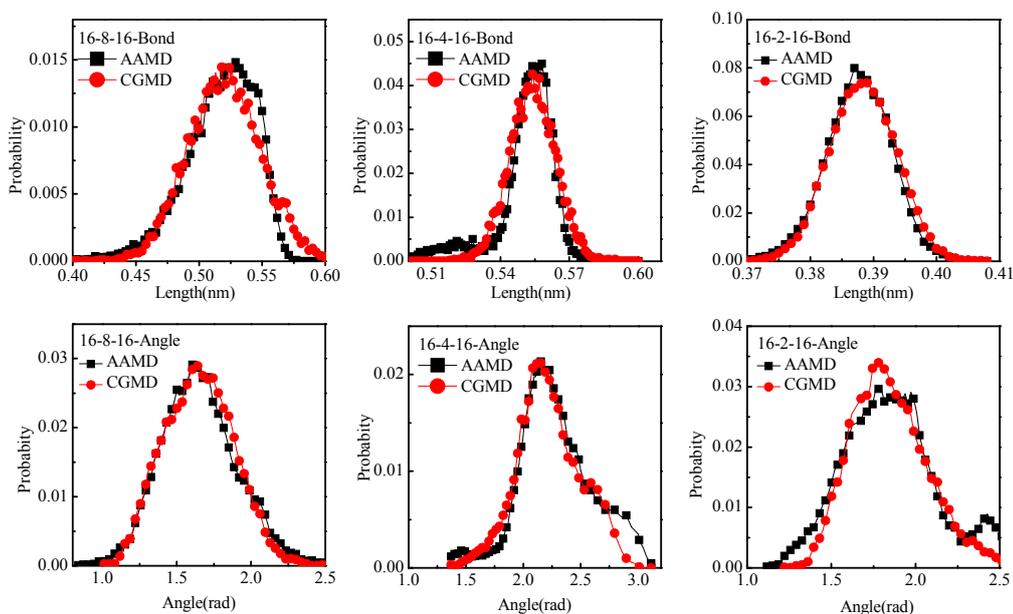


图2-5 粗粒化模拟和全原子模拟得到的表面活性剂分子片段之间的键长和键角分布

Fig2-5 The length distribution and angle distribution for 16-8-16, 16-4-16 and 16-2-16, respectively. Compared between AAMD (black) and CGMD (Red)

表2-1 表面活性剂16-s-16, CTAB, SDS 和NaSal的键长、键角力场参数

Table 2-1 The final bonded parameters for 16-s-16, CTAB, SDS and NaSal

		Bond parameters		Angle parameters	
		Q ₀ -Spacer		C ₂ -Q ₀ -Spacer	
16-8-16		K _{stretch}	R ₀	K _{bend}	θ ₀
		(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)	(Å)	kJ mol ⁻¹	(°)
		10000	5.3	80	92
		Q ₀ -Spacer		C ₂ -Q ₀ - Q ₀	
16-4-16		K _{stretch}	R ₀	K _{bend}	θ ₀
		(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)	(Å)	kJ mol ⁻¹	(°)
		100000	3.88	40	120
		Q ₀ -Spacer		C ₂ -Q ₀ - Q ₀	
16-2-16		K _{stretch}	R ₀	K _{bend}	θ ₀
		(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)	(Å)	kJ mol ⁻¹	(°)
		22000	5.55	80	125
		SC ₄ -SC ₄		SC ₄ -SC ₄ -SC ₄	
NaSal		K _{stretch}	R ₀	K _{bend}	θ ₀
		(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)	(Å)	kJ mol ⁻¹	(°)
		constraint	2.7	0	0
		The others		The others	
CTAB, 16-s-16, SDS, NaSal		K _{stretch}	R ₀	K _{bend}	θ ₀
		(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻²)	(Å)	kJ mol ⁻¹	(°)
		1250	4.7	45	180

表2-2 表面活性剂16-s-16, CTAB, SDS 和NaSal的非键力场参数

Table 2-2 The final non-bonded parameters for 16-s-16, CTAB, SDS and NaSal

Bead-1		Bead-2		Function	ε	σ
name	charge	name				
C ₁	0.0	C ₁	LJ12-6	3.5	4.7	(Å)

表 2-2 (续)

Bead-1		Bead-2	Function	ϵ	σ
name	charge	name		kJ mol^{-1}	(Å)
C ₁	0.0	C ₂	LJ12-6	3.5	4.7
C ₁	0.0	Q ₀	LJ12-6	2.0	6.2
C ₁	0.0	Q _a	LJ12-6	2.0	6.2
C ₁	0.0	P ₄	LJ12-6	2.0	4.7
C ₁	0.0	BP ₄	LJ12-6	2.0	4.7
C ₂	0.0	C ₂	LJ12-6	3.5	4.7
C ₂	0.0	Q ₀	LJ12-6	2.0	6.2
C ₂	0.0	Q _a	LJ12-6	2.0	6.2
C ₂	0.0	P ₄	LJ12-6	2.3	4.7
C ₂	0.0	BP ₄	LJ12-6	2.3	4.7
Q ₀	1.0	Q ₀	LJ12-6	3.5	4.7
Q ₀	1.0	Q _a	LJ12-6	4.5	4.7
Q ₀	1.0	P ₄	LJ12-6	5.6	4.7
Q ₀	1.0	BP ₄	LJ12-6	5.6	4.7
Q _a	-1.0	Q _a	LJ12-6	5.0	4.7
Q _a	-1.0	P ₄	LJ12-6	5.6	4.7
Q _a	-1.0	BP ₄	LJ12-6	5.6	4.7
P ₄	0.0	P ₄	LJ12-6	5.0	4.7
P ₄	0.0	BP ₄	LJ12-6	5.0	5.7
BP ₄	0.0	BP ₄	LJ12-6	5.0	4.7
SC ₄	0.0	C ₁	LJ12-6	3.1	4.7
SC ₄	0.0	C ₂	LJ12-6	3.1	4.7
SC ₄	0.0	Q ₀	LJ12-6	2.7	4.7
SC ₄	0.0	P ₄	LJ12-6	2.7	4.7
SC ₄	0.0	BP ₄	LJ12-6	2.7	4.7
SC ₄	0.0	SC ₄	LJ12-6	2.6	4.3

2.3.2 力场的验证

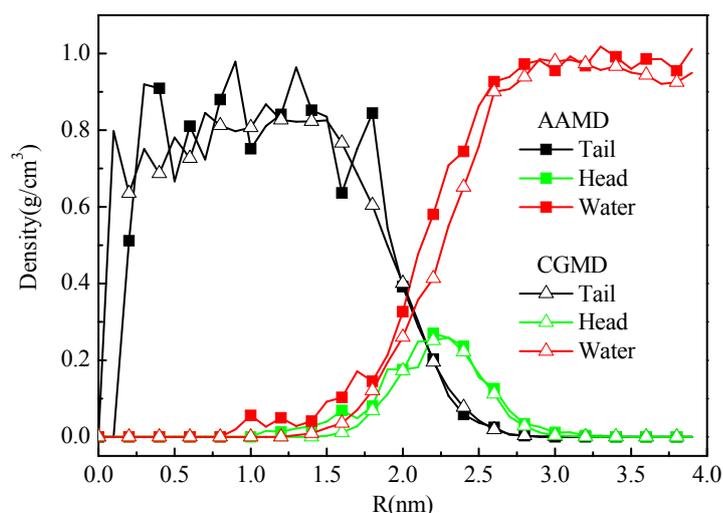


图2-6 表面活性剂各组分的径向密度分布图，实线代表全原子模拟结果，虚线代表粗粒化模拟结果

Fig2-6 Density profiles of micelles with respect to COMs for AAMD (Solid-square) and CGMD (Hollow-triangle)

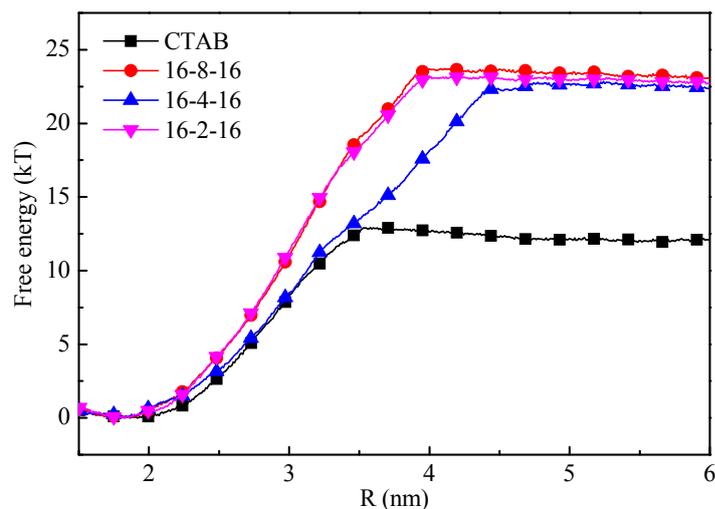


图2-7 单个表面活性剂CTAB和16-s-16脱离胶束表面的自由能曲线

Fig2-7 Free energy along the reaction coordinate for an CTAB and 16-s-16 surfactants pulled from the COM of the rest of the micelle

为了验证力场的正确性，我们对比了粗粒化动力学模拟和全原子动力学模拟得到的胶束微观结构信息，对比了模拟得到 CMC 和实验得到的 CMC。粗粒化动力学模拟和全原子动力学模拟得到胶束相对于质心的径向密度分布如图 2-6 所示，两种模拟方法得到的曲线基本吻合，其中胶束内核密度与实验上正-十六烷密度($0.777\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[203]一致，体相水的密度与实验上水的密度($0.997\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[204]吻合。我们计算 16-s-16 和 CTAB 的解吸附自由能，如图 2-7 所示，计算方法参见 G. Larson 等人^[171]报道，通过解吸附自由能

的势垒高度可以估算出解离能 ΔG ，16-8-16、16-4-16、16-2-16 和 CTAB 的解离能分别为 26.0 kT、25.7 kT、25.9 kT 和 12.2 kT，表面活性剂的 CMC 可根据相分离模型^[205]进行估算， $-2kT\ln\text{CMC}=\Delta G$ ，四种表面活性剂 CMC 估算的结果分别是 $1.08\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $1.88\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $1.5\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.7\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，结果与实验结果数量级上吻合^[190, 206]。此外，四种表面活性剂的最终自组装形貌与先前全原子动力学模拟^[200]和 Cryo-TEM^[187]观测的结果基本一致。这些结果表明我们使用的粗粒化力场是准确的。

2.4 结果与讨论

2.4.1 CTAB 和 16-s-16 (s=8, 4, 2) 的自组装过程研究

本节中我们将详细刻画四种表面活性剂的自组装过程，如图 2-8。对于 CTAB 体系，表面活性剂由最初的随机分布状态（图 2-8 a），逐步聚集形成小的聚集体或团簇（图 2-8 b），之后这些小的团簇相互融合形成更大的团簇（图 2-8 c），最终，团簇与团簇之间相互靠近、融合形成球形胶束（图 2-8 d），球形胶束在随后的模拟中形貌保持不变。对于 16-8-16，首先聚集形成团簇（图 2-8 f），团簇相互融合形成球形或椭球型胶束（图 2-8 h），虽然 16-8-16 的自组装过程与 CTAB 类似，但是其聚集速度比 CTAB 更快，表明 16-8-16 比 CTAB 有更强的聚集能力。

对于 16-4-16 体系，首先表面活性剂快速形成球形胶束（图 2-8 j），随后球形胶束相互融合生长，形成棒状胶束（图 2-8 k），最终，棒状胶束之间端部相互融合形成蠕虫状胶束（图 2-8 l）。为了详细刻画球形胶束相互融合形成棒状胶束的过程，我们通过不同角度观察了融合过程，如图 2-9 a-d。首先，两个胶束通过自由运动的方式相互靠近（图 2-9 a）；运动到一定程度，相互接触，形成“茎”结构（图 2-9 b），值得注意的是“茎”结构处于胶束的边缘处，与囊泡融合过程中形成的“茎”结构类似^[207]；随着“茎”的逐渐变粗，形成棒状胶束（图 2-9 d）。

对于 16-2-16 体系，首先表面活性剂聚集形成棒状胶束（图 2-8 n），这些棒状胶束很迅速（大约 1 ns）的转变圆盘状胶束，之后圆盘胶束相互融合形成大的片层胶束（图 2-8 o），最终片层胶束卷曲形成封闭的囊泡结构（图 2-8 p），片层胶束卷曲形成囊泡的过程在一些其它表面活性剂溶液体系中也观察到，在随后的模拟时间里，囊泡形貌保持不变。在整个囊泡形成过程中，棒状胶束到片层胶束的转变是 16-2-16 体系独有的一种转变，因此我们详细观察了这一转变过程，如图 2-9 e-h，两个胶束融合形成处于亚稳态状态的棒状胶束（图 2-9 e），棒状胶束通过一端收缩先形成圆锥形胶束（图 2-9 f），圆锥形

胶束再进一步收缩形成片层胶束，整个转变过程类似于棒状胶束被“压缩”的过程。

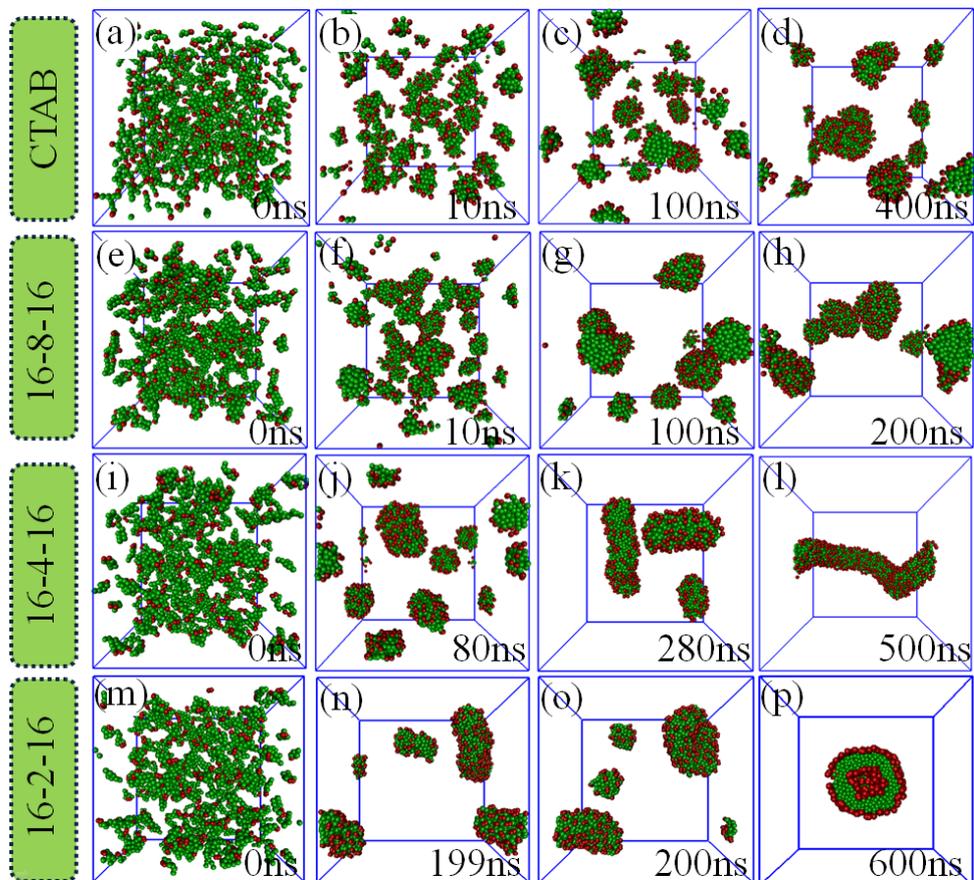


图2-8 表面活性剂CTAB和16-s-16自组装过程中在不同阶段的典型代表图

Fig2-8 Representative snapshots of the formation processes of micelle at different time stages for CTAB and 16-s-16. For clarity, water is not shown

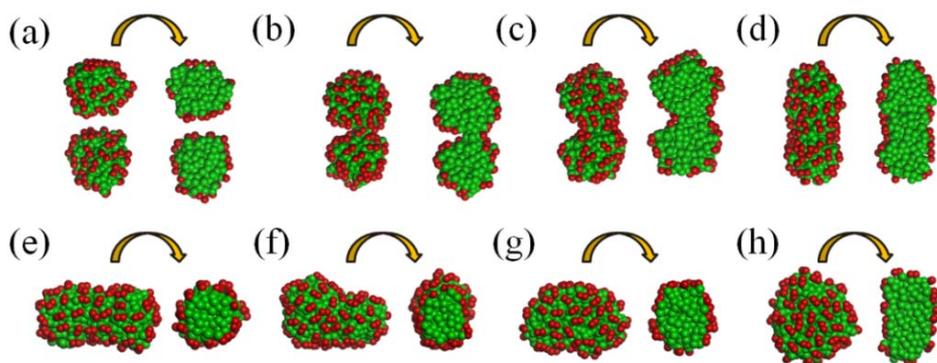


图2-9 球形胶束融合形成棒状的过程 (a-d)；棒状胶束转变为盘状胶束的过程 (e-h)

图左侧为横截面显示

Fig2-9 The fusion process of two spherical micelles into one rodlike micelle (a-d). And the transformation process of the rod-like to disk-like micelles (e-h)

The cross-sectional view is shown in right

为了更加定量的分析自组装过程，我们计算了平均胶束尾链聚集数随时间的变化曲线，如图2-10，所有表面活性剂的平均胶束尾链聚集数最终都到一个稳定值，说明模拟基本达到平衡。从曲线可以看出，在初始聚集数目呈线性增加，这是分散的表面活性剂相互聚集成核的结果；之后曲线呈现阶梯状上升的趋势，这种现象归结于团簇的相互融合；对于16-4-16，16-2-16呈更大阶梯状上升，这是因为对于这两种表面活性剂体系中存在棒状或片层状胶束的融合。此外，与CTAB体系相比，双子表面活性剂体系的聚集数目变化的幅度更大，说明双子表面活性剂具有更强的自组装能力。

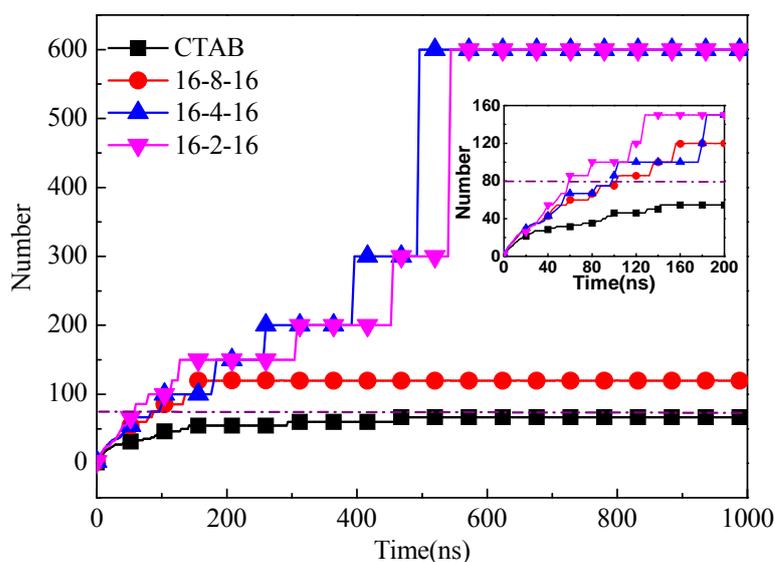


图2-10 表面活性剂CTAB和16-s-16平均胶束尾链聚集数目随时间的变化曲线

Fig2-10 Evolutions of average chain numbers of aggregates for CTAB and 16-s-16

双子表面活性剂联接基团逐渐变短时，双子表面活性剂的自组装形貌分别形成了球形胶束、蠕虫状胶束和囊泡结构，模拟结果与实验观测^[187]结果基本一致。依据模拟结果，对上述四种表面活性剂自组装形貌的自组装过程总结如图2-11：球形胶束的形成经历两个阶段，成核、团簇融合；蠕虫状胶束的形成经历四个阶段，成核、团簇融合、胶束融合和棒状胶束融合；囊泡的形成经历六个阶段，成核、团簇融合、胶束融合、棒-盘转变、盘状胶束融合和片层胶束卷曲。当表面活性剂浓度大于CMC时，在疏水相互作用影响下，为了降低表面活性剂疏水尾链和水的接触面积，表面活性剂能够快速成核生长形成团簇结构，体系总势能也急剧的下降（如图2-12）。由上述不同形貌的形成过程分析，发现球形胶束的融合和棒-盘状胶束的转变是蠕虫状胶束和囊泡形成过程中的重要环节，因此分析胶束融合机理和棒-盘胶束转变机理对于理解蠕虫状胶束的形成和囊泡的形成是非常重要的。

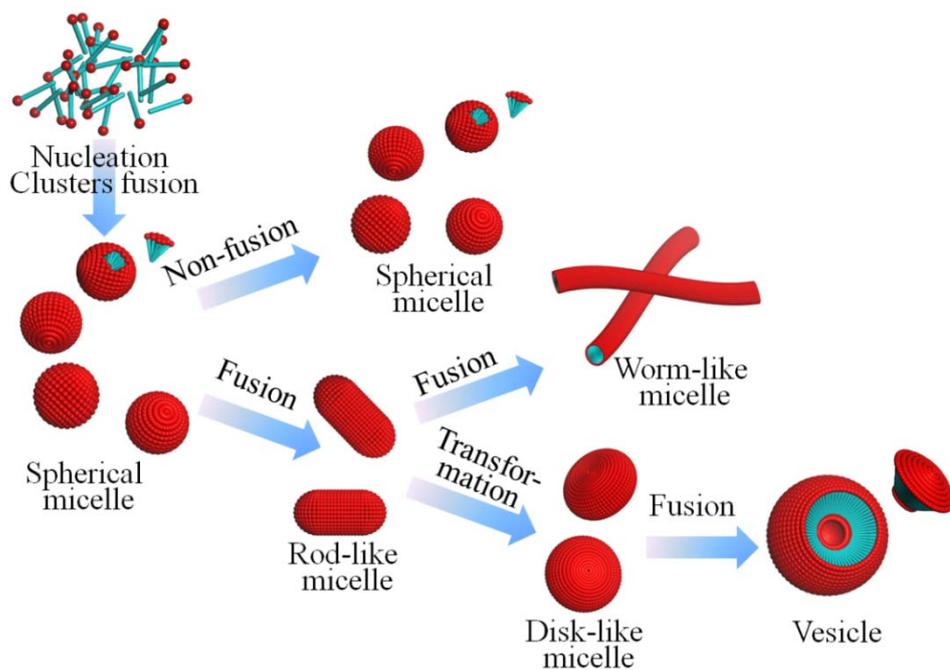


图2-11表面活性剂16-s-16自组装过程中的示意图

Fig2-11 Schematic illustration of the self-assembly process for 16-s-16, summarized according to the simulation results

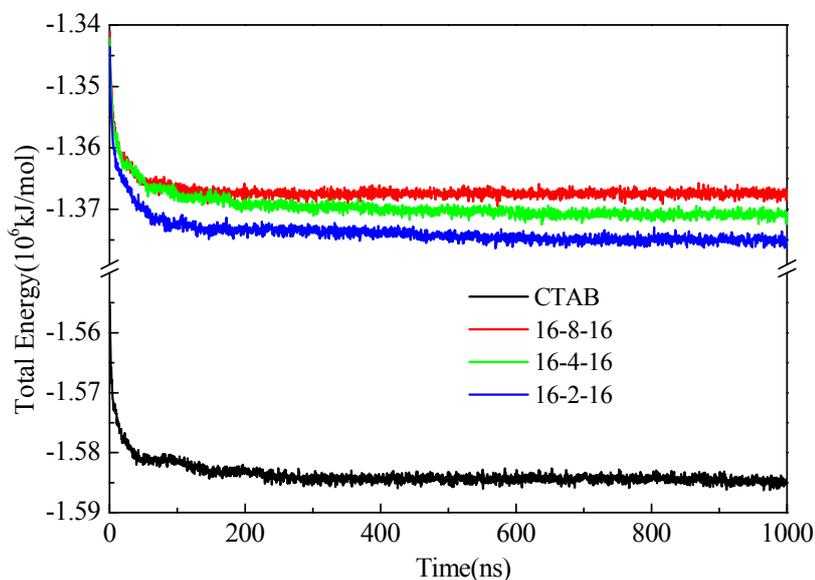


图2-12 表面活性剂CTAB (黑线), 16-8-16 (红线), 16-4-16 (绿线), 和16-2-16 (蓝线) 自组过程中体系总能量变化曲线

Fig2-12 Evolutions of total energy for CTAB (Black line), 16-8-16 (Red line), 16-4-16 (Green line) and 16-2-16 (Blue line) aqueous solution, respectively

2.4.2 胶束融合机理

为了阐明胶束的融合机理, 我们首先通过伞形抽样的方法^[208]计算了四种表面活性

剂组成胶束的融合自由能，计算结果如图 2-13（实线）。对于 CTAB 和 16-8-16，胶束融合过程中，自由能曲线逐渐变大，且 CTAB 的势垒更高，说明 CTAB 和 16-8-16 组成的胶束较难融合，且 CTAB 胶束的融合更难；而对于 16-4-16 和 16-2-16，自由能曲线逐渐下降，且 16-2-16 的融合自由能下降更显著，表明这两种表面活性剂融合能力较强，且 16-2-16 胶束最容易融合。依据自由能曲线分析，这四种表面活性剂胶束融合能力的顺序依次是：16-2-16>16-4-16>16-8-16>CTAB。以下，我们将从两个方面的作用解释胶束融合能力差异的原因。

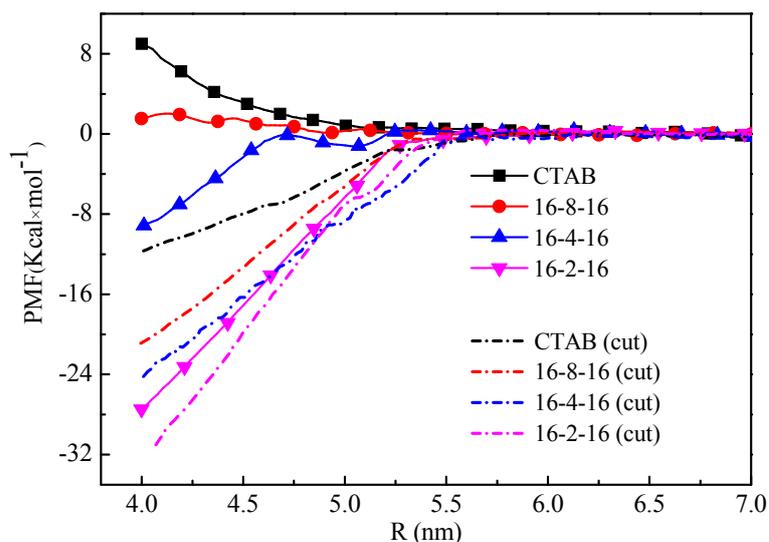


图2-13 胶束融合中的自由能变化曲线，实线为考虑静电相互作用计算的结果，虚线为不考虑静电相互作用计算的结果

Fig2-13 Potential of mean force (PMF) are plotted as a function of separation between the centers of mass of the two micelles for CTAB and 16-s-16 (solid line) and the PMF without consideration of electrostatic interaction during simulation (dot line)

依据DLVO理论^[209, 210]，离子型表面活性剂胶束的融合取决于两方面的作用，胶束之间的静电排斥作用以及胶束之间的相互吸引作用。首先，我们考虑静电排斥作用差异，四种表面活性剂组成的胶束由于头基数目相同，如果不考虑胶束对反离子（氯离子）的吸附作用，胶束本身带电荷量是相同的，因此静电排斥作用也相同。但是由于双子表面活性剂头基通过联接基团联接，当双子表面活性剂头基之间的距离小于CTAB胶束头基之间平均长度时，头基附近处的静电吸引作用增强，此时表面活性剂吸引反离子能力增强。根据实验报道，CTAB胶束头基之间平均距离大约0.9nm^[187]，16-4-16和16-2-16的联接键长分别为0.555nm和0.388nm（表2-1），因此16-4-16和16-2-16吸引反离子的能力更强，不同表面活性剂的头基对反离子的径向分布函数验证了上述分析，如图2-14。16-4-16

和16-2-16头基和反离子的RDF峰值最高,且第一个峰值面积最大,因此16-4-16和16-2-16两种双子表面活性剂吸引反离子的能力较强,并且16-2-16的吸引能力更强。值得注意的是,16-8-16的峰值要低于CTAB的峰值,从静电角度讲,16-8-16的胶束融合能力应该低于CTAB。

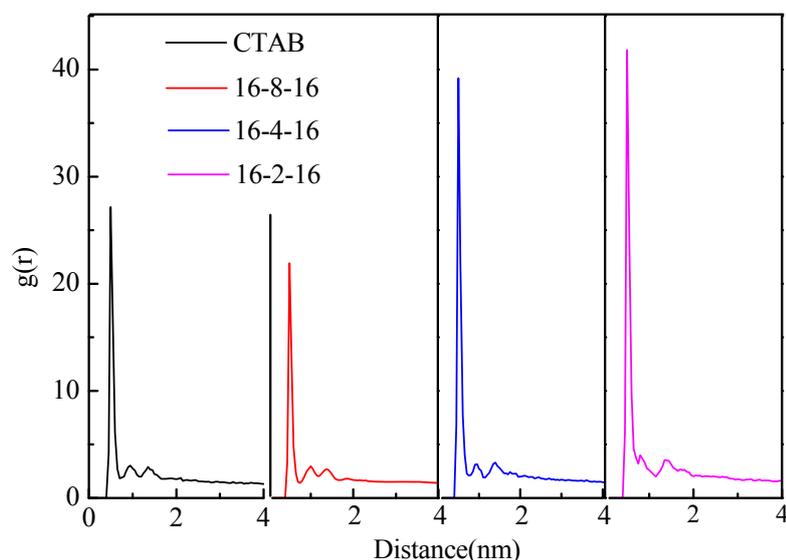


图2-14 表面活性剂头基 (Q0珠子) 与氯离子 (Qa珠子) 的径向分布函数曲线.

Fig2-14 RDF of headgroups (Q0 bead) to chloride ions (Qa bead) in CTAB (black line), 16-8-16 (red line), 16-4-16 (blue line) and 16-2-16 (pink line) solutions

为了分析胶束之间的吸引作用的差异,我们计算了在胶束融合过程中不考虑静电相互作用的融合自由能。四种表面活性剂不考虑静电作用的“虚拟”融合自由能曲线如图2-13(虚线)所示,由图可得四种胶束的吸引作用排序:16-2-16>16-4-16>16-8-16>CTAB。由图2-14可以看出,16-8-16的RDF的峰值虽然低于CTAB,但是差别相对16-4-16或16-2-16与CTAB的差别要小,而图2-14显示,16-8-16的胶束吸引作用比CTAB更强,因此16-8-16与CTAB对比过程中应该更多的考虑胶束之间的吸引作用。综合吸引作用和排斥作用两个方面的影响,16-8-16胶束融合能力大于CTAB。总之,四种表面活性剂的胶束融合能力的变化趋势是:16-2-16>16-4-16>16-8-16>CTAB。

2.3.3 棒-盘转变机理

我们将从疏水相互作用和体系总势能变化两个角度来理解16-2-16自组装过程中棒-盘胶束的转变。首先,考虑疏水相互作用,疏水相互作用的结果是表面活性剂疏水尾链与水的接触面积减小^[211],因此疏水相互作用的变化可以通过表面活性剂疏水尾链与

水的溶剂可接触面积（SASA）变化反映。形貌转变过程中 SASA 的变化计算结果如图 2-15（黑线），SASA 转变前是 56.69nm^2 ，转变后是 54.17nm^2 ，因此转变过程是疏水尾链逃离水的过程，也是一种疏水相互作用的结果。此外，由图可以看出，棒状胶束稳定的时间为 0.8ns ，棒-盘胶束转变时间为 0.5ns ，表明 16-2-16 组成的棒状胶束是一种亚稳定状态，很容易发生转变。其次，我们计算了棒-盘转变过程中体系总势能 Ω 的变化，转变前体系处于高能量状态，转变之后体系的能量降低，因此转变过程有利于体系总势能的降低，此外转变前后能量差值为 $\Delta\Omega \sim 150\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\sim 60\text{kBT}$)，由于 $\Delta\Omega/\text{kBT} \gg 1$ ，因此热力学上棒-盘转变的逆过程是难以发生的^[135]。

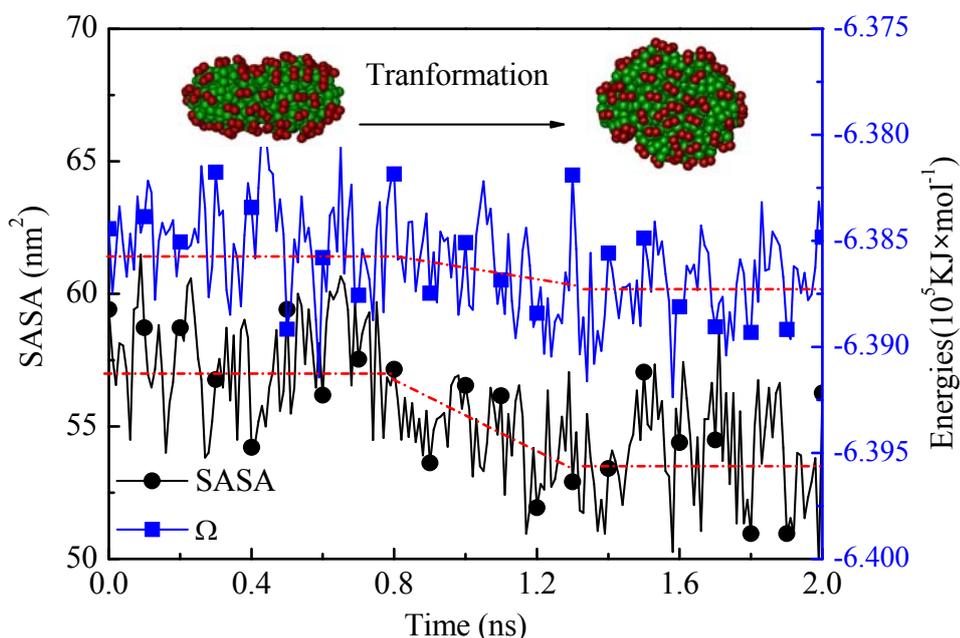


图2-15 表面活性剂16-2-16形成的棒状胶束转为盘状胶束时溶剂可接触面积和体系势能的变化曲线

Fig2-15 The evolution of SASA (black line) between hydrophobic part of 16-2-16 and solvent and pair potential energies (Ω , blue line) during rodlike to disk-like micelle transformation (inset)

2.4.4 形貌预测方法

理论上，基于 Israelachvili 提出的堆积参数理论^[46]，理想情况下可以对表面活性剂的聚集形貌进行一定程度的预测或解释。但是，实际情况下表面活性剂的聚集形貌受诸多因素的影响，例如表面活性剂结构、表面活性剂浓度、盐离子浓度、外界环境等，因此单一从表面活性剂的几何结构预测表面活性剂的聚集形貌是不可能的，因此堆积参数理论更多是应用于解释聚集形貌的变化规律^[161]，而不是预测聚集形貌。由上述不同胶束结构的形成过程分析可知，球形胶束融合形成的棒状胶束和棒状胶束转变形成的盘状胶束是蠕虫状胶束和囊泡形成的重要阶段。因此，基于分子模拟，在体系中放入两个球形

胶束，观察球形胶束动力学之后的最终结构，可以对不同表面活性剂体系的聚集形貌进行预测。具体方法如下：两个球形胶束放入一个体系中，体系的大小由表面活性剂的浓度决定，观察两个胶束动力学之后最终的聚集形貌。如果两个胶束最终聚集，则所考察表面活性剂宏观体系形成的最终形貌更大概率是蠕虫或者囊泡结构，反之，所考察表面活性剂宏观体系的最终形貌更大概率是球形胶束；表面活性剂融合之后，如果形成稳定的棒状胶束，所考察的表面活性剂宏观体系的最终形貌更大概率是蠕虫，如果棒状胶束随后转变形成盘状胶束，所考察表面活性剂宏观体系的最终形貌更大概率是片层胶束或囊泡结构。值得指出的是，为了能够通过分子模拟进行准确的预测，有以下两个方面的要求：一是模拟的力场一定要准确，二是表面活性剂浓度不宜太高，以避免胶束受周期边界影响。

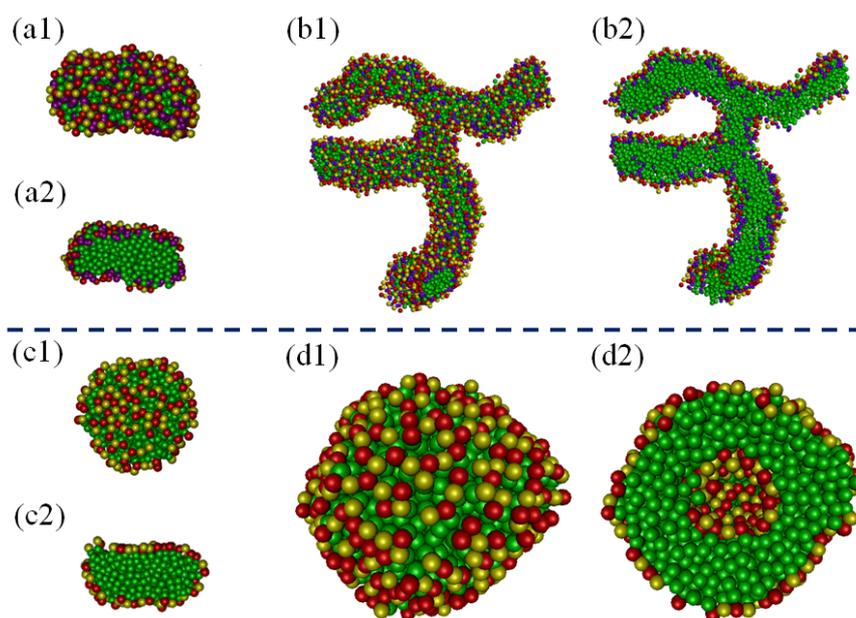


图2-16 CTAB/NaSal体系球形胶束融合后的形貌 (a1, a2); CTAB/SDS体系球形胶束融合后的形貌 (c1, c2); CTAB/NaSal体系自组装形貌 (b1, b2); CTAB/SDS体系自组装形貌 (d1, d2)

Fig2-16 The final structure of two spherical micelle systems for CTAB/Nasal (a1 and a2), CTAB/SDS (c1 and c2) and the final equilibrium morphology of the whole system for CTAB/Nasal (b1 and b2), CTAB/SDS (d1 and d2), respectively. (a1, b1, c1 and d1) show the whole view, and (a2, b2, c2 and d2) show the cross-sections view

利用上述预测方法，我们预测了两种体系的聚集形貌，一种是 CTAB 和水杨酸钠 (NaSal) 的等比例复配体系，另一个是 CTAB 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 的等比例复配体系，两种体系所用力场参数如表 2-1、表 2-2。模拟发现，两种体系的胶束最终都能够融合，融合结果如图 2-16 a1 a2 以及 c1 c2，对于 CTAB/NaSal 体系最终形成稳定

的棒状胶束，而对于 CTAB/SDS 体系最终形成盘状胶束，因此 CTAB/NaSal 对应的更大体系最终形成的聚集形貌更大概率是蠕虫状胶束，CTAB/SDS 体系最终形成的形貌更大概率是片层或囊泡结构。之后我们模拟了两种表面活性剂在更大体系中的自组装形貌，最终模拟结果和预测结果一致，验证了预测方法的可靠性。

2.5 本章小结

本章通过研究不同联接基团双子表面活性剂的自组装行为，揭示了联接基团对表面活性剂自组装形貌的影响机理，明确了不同自组装形貌胶束的形成过程，进一步提出了预测表面活性剂自组装形貌的方法。本章主要结论如下：

(1) 随着双子表面活性剂联接基团由长 ($s=8$) 变短 ($s=2$)，表面活性剂自组装形貌依次为球形、蠕虫、囊泡，结果与全原子模拟和实验观察结果一致。对比不同自组装形貌过程研究发现，胶束融合和棒-盘胶束转变分别是蠕虫状胶束和囊泡形成的关键环节。

(2) 通过胶束融合和棒-盘状胶束转变过程的深入分析，发现随着双子表面活性剂联接基团由长变短，胶束吸引电荷能力以及胶束吸引作用增加，导致胶束的聚集能力由弱变强；棒-盘胶束转变是疏水作用的结果，并且形貌的转变有利于体系总势能的降低。

(3) 通过对不同形貌自组装过程分析，提出了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法。

第三章 有机盐对双子表面活性剂溶液流变性能的影响

3.1 引言

上一章中，我们研究了三种双子表面活性剂的自组装行为，并提出了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法。表面活性剂自组装形貌中，蠕虫状胶束在溶液中由于其独特的流变性能，具有广泛的应用，除第一章介绍的在清洁压裂液中应用外，还可以应用到家庭护肤用品、降阻剂等相关领域^[50]。因此，越来越多研究工作者都在关注如何调控蠕虫状胶束的形成。蠕虫状胶束的构筑方法多种多样，具体的构筑方法在第一章中已给出详细的介绍。在这些构筑方法中利用离子型表面活性剂和有机盐混合是一种最简单、研究最广泛的方法。添加的有机盐离子通过与胶束表面的紧密结合来屏蔽胶束之间的静电排斥作用，促使蠕虫状胶束的形成^[132]。单链表面活性剂和有机盐复配体系中，随着有机盐的加入，体系的零剪切粘度出现三种区间^[48]（如图 3-1），首先随着添加有机盐的量增加，体系零剪切粘度上升；再增加有机盐的量，体系粘度下降；继续增加有机盐的含量，体系粘度又进一步上升。可见，在这种离子型单链表面活性剂和有机盐组成的较简单的体系中，有机盐影响具有复杂性，而单纯从静电屏蔽作用角度解释是不足的。因此，近年来有大量关于有机盐对离子型表面活性剂流变性能的报道^[48, 77, 79-81, 105, 106]。在蠕虫状胶束的调控过程中，我们更加期望蠕虫状胶束在较低浓度下就具有良好的流变性能。在上一章中研究发现，16-4-16 在单独存在下就能形成棒状或蠕虫状胶束结构，如果体系加入有机盐，有望实现体系粘弹性的进一步升高。

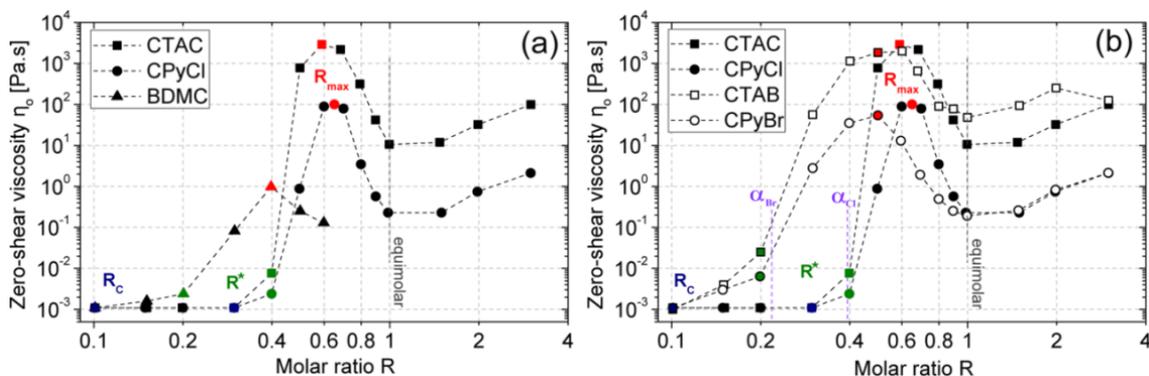


图 3-1 表面活性剂与有机盐复配体系零剪切粘度变化，数据来源参考文献^[48]

Fig3-1 Variation of Zero shear viscosity with shear rate

对于表面活性剂体系流变性能的研究中，最直接的方法是采用流变仪对体系的静态流变性能或动态流变性能进行测试，通过其变化规律对体系中表面活性剂的自组装形貌

进行推测，并可以通过相关理论计算出蠕虫状胶束的一些结构参量，例如，缠绕长度、胶束尺寸等^[49]；通过 Cryo-TEM 可以对蠕虫状胶束形貌直接观测，对胶束长度直接估算^[212]；通过分子模拟可以揭示不同流变性能产生的机理^[160, 193]。本章中，我们对比研究了双子表面活性剂（16-4-16）/有机盐体系及单链表面活性剂（CTAB）/有机盐体系的流变性能，研究有机盐对两种体系流变性能影响的机理。本章的目的是通过双子表面活性剂有机盐混合体系的研究，获得一种高粘弹性蠕虫状胶束体系，并分析有机盐的影响规律及机理；通过双子表面活性剂体系与单链表面活性剂的对比分析，明确两种体系粘度差异的机理，并探索评价蠕虫状胶束体系粘度的理论评价方法。

3.2 实验与模拟方法

3.2.1 实验方法

3.2.1.1 实验药品

本次试验中所使用的药品如表 3-1 所示：

表 3-1 实验药品

Table3-1 Laboratory Chemicals & Reagents

实验试剂名称	试剂规格	试剂生产商家
十六烷基二甲基叔氨	分析纯	四川光亚科技股份有限公司
1,4-二溴丁烷	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	安徽安特生物化学有限公司
丙酮	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
水杨酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

3.2.1.2 合成方法

双子表面活性剂 16-4-16 的合成采用季铵化反应的方法，具体步骤如下：将 7.5 g（过量 10%）十六烷基二甲基叔胺和 2.5 g 的 1,4-二溴丁烷加入到含 200 ml 无水乙醇的三口烧瓶中，磁力搅拌至分散均匀。升温到 80 °C 至乙醇回流，反应 48 h。待产物冷却后，旋转蒸发除去乙醇，得到白色粗产物。在丙酮/乙酸乙酯中重结晶 3 次、抽滤、真

空干燥后得到白色粉末状产品。采用红外光谱和核磁共振氢谱对产物的化学结构进行表征。

3.2.1.3 流变性能测试

称取一定质量的样品，配制摩尔分数为 50 mM/L 的 16-4-16 溶液，为了对比分析，CTAB 的摩尔分数为 100 mM/L，这样保证两种表面活性剂所含有的烷烃尾链数目相同。两种体系中 NaSal 的摩尔分数分别为：0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 和 200 mM/L。所有样品在高温下混合并搅拌均匀，然后在 30℃左右的环境中保存三天。所有样品测试前未见浑浊。

溶液流变性能的测试采用 Anton paar MCR 302 高级流变仪，测试系统为 CP50-1-SN29998 系统。测试前样品在 30 °C 水域中稳定 30 min。静态剪切测试中剪切速率变化范围为 0.01~1000 s⁻¹。动态剪切中根据线性粘弹区固定应变为 1%，扫描范围为 0.01~100 rad·s⁻¹。

3.2.1.4 Cryo-TEM

取 4 μL 样品溶液滴加到铜网上，然后用两片滤纸处理，使铜网上形成一层薄膜溶液，然后迅速将铜网放入液态乙烷中（-165 °C，液氮制冷），随后将制好的样品铜网放入液氮中储存或者直接转移到冷冻样品固定台（Gatan626），使用日本电子株式会社的 JEM-1400 Plus 投射电镜进行观察拍照。

3.2.2 模拟方法

3.2.2.1 初始构型

本章采用粗粒化分子动力学研究 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 在体相中的自组装机行为，选取 CTAB 分子的个数为 600 个，16-4-16 分子的个数为 300 个，有机盐与表面活性剂尾链个数的比例 $R_C = N_{NaSal}/N_{Tail}$ 分别为 0.00, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0。与 2.2.1 节相同，利用 Packmol 软件^[194]分别把不同浓度、不同复配比例对应的表面活性剂和有机盐随机填入模拟体系中，模拟体系的尺寸是 20×20×20 nm³。因此，CTAB 体浓度大约为 120 mM·L⁻¹，16-4-16 的浓度大约为 60 mM·L⁻¹，基本与实验测试浓度一致。

3.2.2.2 模拟设置

本章自组装过程采用粗粒化分子动力学模拟的方法，该模拟方法的具体参数设置同 2.2.2 节。

3.2.2.3 力场参数

本章中表面活性剂和有机盐的粗粒化方法如图 3-2 所示，其中 C1 珠子代表四个疏水碳及其周围的氢，C2 珠子代表三个疏水碳及其周围的氢，Q₀ 珠子代表表面活性剂的带电头基。CTAB 由 2 个 C1、2 个 C2 和 1 个 Q₀ 组成，16-4-16 是由两个 CTAB 分子组成。NaSal 由三个 SC₄ 珠子和一个 Q_a 珠子构成。粗粒化方法与第二章一致，采用的力场参数参见 2.3.1 节。

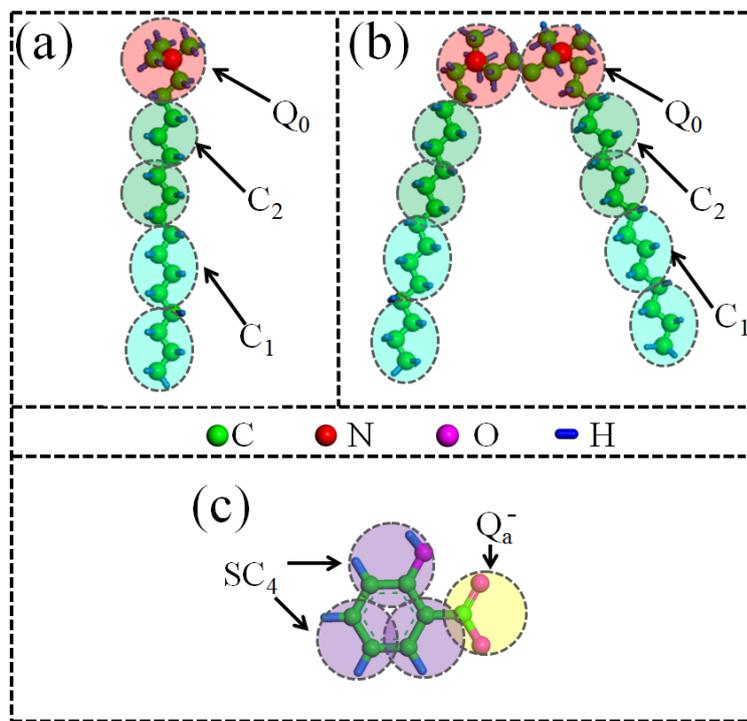


图 3-2 表面活性剂 CTAB (a)，16-4-16 (b)，NaSal (c)的粗粒化结构

Fig3-2 Coarse-grain mapping for CTAB (a), 16-4-16 (b) and NaSal (c). Four hydrophobic alkyl groups were set as a single type C1 CG bead (Bright green), and three hydrophobic alkyl groups were treated as C2 CG bead (Dark green). Trimethylammonium head group was represented by a Q0 CG bead (Red) with a positive charge. This color scheme has been adopted in all the following figures, except for not distinguish between C1bead and C2 bead

3.2.2.4 自由能计算方法

自由能的计算采用 Lammmps 软件^[213]完成。基本参数设置如下：用最陡下降法^[214]对体系进行几何能量优化，动力学过程的积分算法采用跳蛙算法^[215]，时间步长为 0.02 ps，模拟系综采用 NPT 系综，温度设置为 298 K，压力设置为 1 atm，并采用 Berendsen 方法^[196]进行温度和压力的控制，模拟三个方向采用周期边界条件，非键作用的截断半径设为 1.2 nm。

计算两胶束之间融合自由能的模型同 2.2.4 节，计算方法如下：首先在一个尺寸为

12 nm×12 nm×20 nm 的模拟体系中预组装两个球形胶束，两个胶束质心之间的距离为 8 nm，对于 16-4-16 体系每个胶束包含的表面活性剂个数为 40，对于 CTAB 胶束包含的表面活性剂个数为 80，并且按照有机盐与表面活性剂的比例分别在两个体系中加入 NaSal，加入的个数分别为 0，32，64，96，128 和 160，体系空余部分按照水的真实密度填入水珠子，水珠子的个数大约为 23000，模拟的力场参数见 3.2.2.3 节，采用自适应偏置力(ABF)方法^[216, 217]计算胶束的融合自由能，沿着两个质心连线方向采用 ABF 方法使两个胶束逐步靠近，靠近的最近距离设置为 4 nm，力常数设置为 10 Kcal·mol⁻¹·nm⁻²，模拟总时间为 500 ns。

计算胶束支化形成自由能的模型如图 3-3 所示，计算方法如下：首先在一个尺寸为 12 nm×12 nm×20 nm 的模拟体系中预组装一个球形胶束和一个横跨 X 方向的蠕虫状胶束，两个胶束质心之间的距离为 8 nm。对于 16-4-16 体系，球形胶束包含的表面活性剂个数为 40，蠕虫状胶束包含的表面活性剂个数为 90；对于 CTAB 体系，球形胶束包含的表面活性剂个数为 80，蠕虫状胶束包含的表面活性剂个数为 160。并且按照有机盐与表面活性剂的比例分别在两个体系中加入 NaSal，加入的个数分别为 0，52，104，156，208 和 260，体系空余部分按照水的真实密度填入水珠子，水珠子的个数大约为 20000。模拟的力场参数见 3.2.2.3 节，采用自适应偏置力(ABF)方法^[216, 217]计算胶束的融合自由能，沿着两个胶束质心在 YZ 平面投影的方向采用 ABF 方法使两个胶束逐步靠近，靠近的最近距离设置为 4 nm，力常数设置为 10 Kcal·mol⁻¹·nm⁻²，模拟总时间为 500 ns。

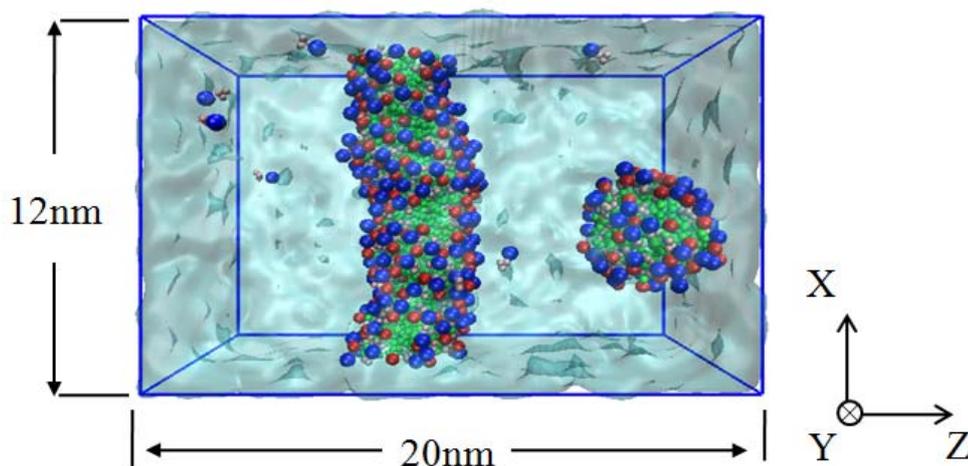


图 3-3 支化胶束形成自由能计算的初始构型

Fig3-3 The initial configuration for free energy calculation in the process of branch micelle formation

3.2.2.5 胶束分离能计算方法

胶束分离能计算采用 Lammmps 软件^[213]完成，计算模型如图 3-4 所示，首先在一个尺寸为 20 nm × 20 nm × 20 nm 的模拟体系中预组装一个横跨 Z 方向的蠕虫状胶束，对于 CTAB 体系，蠕虫状胶束包含的表面活性剂个数为 180，对于 16-4-16 体系，蠕虫状胶束包含的表面活性剂个数为 90，按照有机盐与表面活性剂的比例分别在两个体系中加入 NaSal，加入的个数分别为 0，52，104，156，208 和 260，体系空余部分按照水的真实密度填入水珠子，水珠子的个数大约为 70000，模拟的力场参数见 3.2.2.3 节。基本模拟参数设置如下：用最陡下降法^[50]对体系进行几何能量优化，动力学过程的积分算法采用跳蛙算法^[48]，时间步长为 0.02 ps，模拟系综采用 NPT 系综，温度设置为 298 K，压力设置为 1 atm，并采用 Berendsen 方法^[132]进行温度和压力的控制，在 Z 方向和 XY 方向单独控压，模拟的三个方向采用周期边界条件，非键作用的截断半径设为 1.2 nm。体系首先预平衡 100 ns，保证所建蠕虫状胶束处于无应力状态。然后采用 deform 命令^[106]使体系在 Z 方向上逐渐拉伸，拉伸的最远距离大约为 25 nm，统计拉伸过程中体系三个方向的应力变化，并通过以下公式计算拉伸过程中的受力，

$$F = -\Delta P \frac{V}{L_z} \quad (3-1)$$

$$\Delta P = P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \quad (3-2)$$

其中，V 为体系的大小，Lz 为体系在 Z 方向上的长度，Pxx，Pyy，Pzz 分别为体系应力在 X，Y，Z 三个方向上的分量。

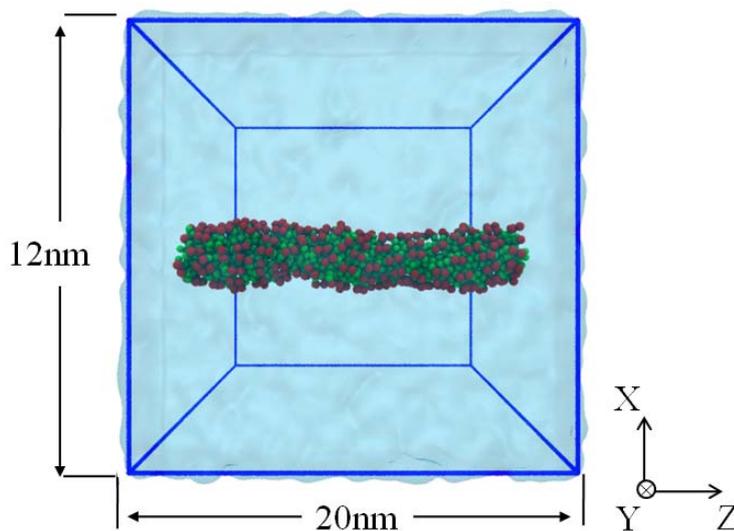


图 3-4 蠕虫状胶束分离能计算初始构型

Fig3-4 The initial configuration for scission energy calculation

3.3 结果与讨论

3.3.1 产物结构表征

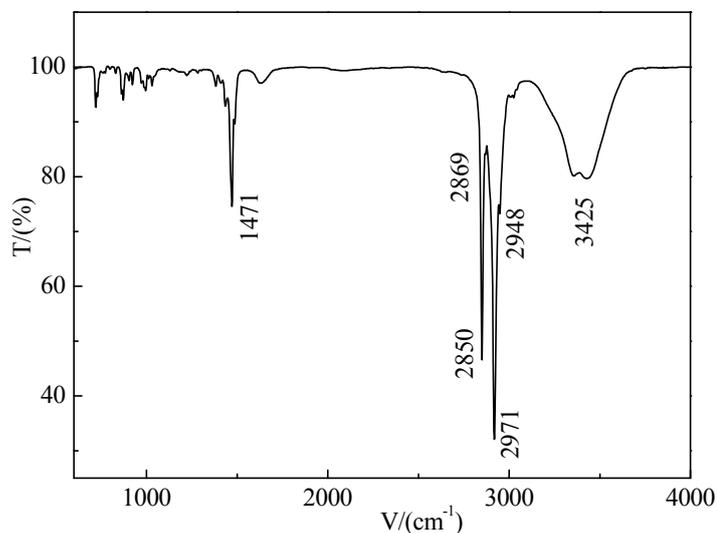


图 3-5 产物 16-4-16 红外光光谱图

Fig3-5 Infrared spectrum of 16-4-16

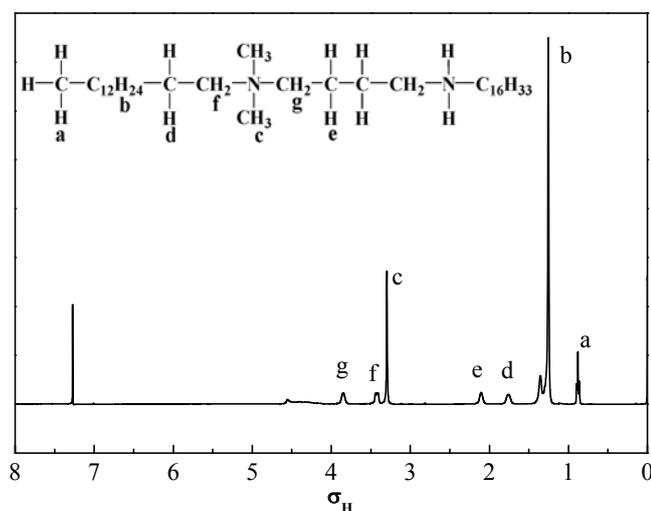


图 3-6 产物 16-4-16 核磁共振氢谱图

Fig3-6 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy of 16-4-16

实验合成得到了白色粉末产物，分别采用红外分光光度仪和核磁共振仪对产物的结构进行分析。产物的红外分析光谱如图 3-5 所示：在波数 2917 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处有吸收峰，此处为 C-H 伸缩振动峰；在 1471 cm^{-1} 有 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的反对称弯曲振动吸收峰；在 720 cm^{-1} 为 $(\text{CH}_2)_n$ 的特征吸收峰；在 995 cm^{-1} 处有季铵盐的特征吸收峰，红外光谱分析显示合成产物具有目标产物的特征吸收峰。而在 3425 cm^{-1} 有 O-H 的伸缩振动吸收峰，

在 $1420-1330\text{ cm}^{-1}$ 有 O-H 的面内变形振动，且在 $1160\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处没有 C-O 的伸缩振动吸收峰，推测产物中有少量 H_2O 的存在，这可能是由于产物具有一定的吸湿性。产物的核磁共振氢谱如图 3-6 所示： $^1\text{H NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : $0.88\{6\text{H}, 2[(\text{CH}_2)_{13}\text{-CH}_3]\}$; $1.20-1.50\{44\text{H}, 2[\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_{12}\text{-CH}_3]\}$; $1.85\ [4\text{H}, 2(\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)]$; $3.24\ \{12\text{H}, 2[\text{N}^+\text{-(CH}_3)_2]\}$; $3.41[4\text{H}, 2(\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2)]$; $3.91(4\text{H}, \text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+)$ 。综上，可以证实产物为目标产物。

3.3.2 溶液流变行为的实验研究

3.3.2.1 静态剪切

我们首先研究了 NaSal 的添加量分别对 CTAB 和 16-4-16 表面活性剂溶液体系剪切粘度的影响。不同剪切速率下 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 复配体系的剪切粘度变化曲线如图 3-7。两种表面活性剂体系剪切粘度随着 NaSal 添加量的增加变化趋势相似。当体系中不添加 NaSal，表面活性剂溶液体系表现出牛顿流体行为，即体系粘度不随剪切率的变化而变化；当添加少量 NaSal 时，表面活性剂溶液体系表现出非牛顿流体的特点，即体系发现剪切变稀现象^[218]；随着 NaSal 的浓度进一步增加，体系粘度变化趋势相近，都出现了剪切变稀的现象，这说明无论是 CTAB 表面活性剂溶液体系还是 16-4-16 表面活性剂溶液体系，添加有机盐都能促使表面活性剂聚集体的生长，形成蠕虫状胶束体系。

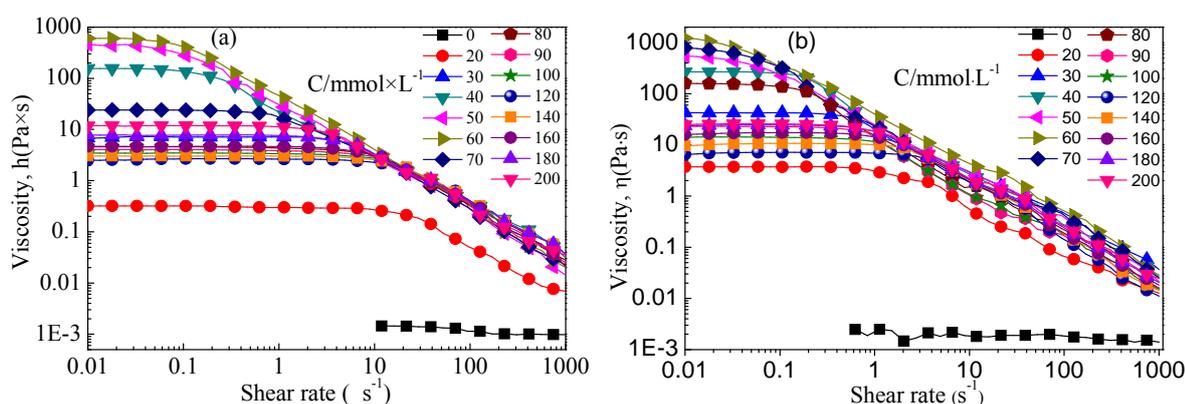


图 3-7 NaSal/CTAB 和 NaSal/16-4-16 体系在不同 NaSal 浓度下粘度随剪切速率变化曲线

Fig3-7 Variations of viscosity with shear rate for the CTAB and 16-4-16 solutions at different C_{NaSal}

为了对比不同有机盐的添加量对溶液体系粘度影响的差异，我们通过不同复配体系剪切粘度的变化规律得到了有机盐的添加量对两种表面活性剂溶液零剪切粘度的影响规律。如图 3-8，零剪切粘度随 NaSal 浓度的增加呈现出非单调的变化规律，当不添加 NaSal 时，CTAB 体系的零剪切粘度接近水的粘度，而 16-4-16 体系的零剪切粘度略高

于 CTAB, 说明此时 CTAB 体系中形成了对粘度几乎没有影响的球形聚集体, 而 16-4-16 体系可能形成了一些较短的短棒胶束; 当添加 NaSal 时, 并随着添加量的增加, 两种表面活性剂体系的粘度逐渐增加, 当 NaSal 的浓度为 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 两种表面活性剂体系的粘度都达到了最大, 此时 CTAB 体系的零剪切粘度约为 $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 16-4-16 体系的零剪切粘度约为 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 可以预测两种表面活性体系在有机盐的影响下都形成相互缠绕的蠕虫状胶束, 体系粘度达到最高; 当继续增加 NaSal 的浓度时, 两种体系粘度都逐步降低; 当 NaSal 的浓度继续升高达到一定值时, 体系粘度又稍微升高。目前有大量文献报道这种非单调的变化现象^[48, 77, 80], 一般认为粘度的变化规律与胶束的结构有密切的关系, 第一次粘度增加是因为表面活性剂自组装形貌转变为蠕虫状胶束; 第一次粘度降低是由于蠕虫状胶束产生了分支结构; 第二次粘度升高时由于过多的分支结构相互连接形成了网状结构^[133]。

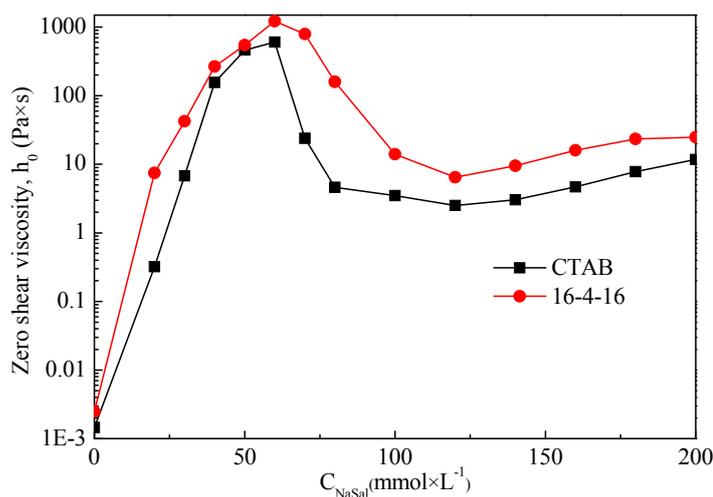


图 3-8 NaSal/CTAB 和 NaSal/16-4-16 体系在不同 NaSal 浓度下零剪切粘度变化

Fig3-8 Variation of Zero shear viscosity of CTAB or 16-4-16 solutions at different C_{NaSal}

3.3.2.1 动态剪切

作为表面活性剂自组装形成的一种聚集结构, 蠕虫状胶束结构是一种动态平衡的结构体系, 经历着快速的断裂-重组过程^[219]。在这一动态过程中涉及到两个时间标度, 一是蠕虫状胶束的爬行时间 (τ_{rep}), 一是蠕虫状胶束的断裂时间 (τ_{b})。当 $\tau_{\text{b}} \ll \tau_{\text{rep}}$ 时, 此时蠕虫状胶束体系的粘弹性可以用单指数的 Maxwell 模型^[109]描述。

$$G' = \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2} G_0 \quad (3-3)$$

$$G'' = \frac{\omega\tau_R}{1+(\omega\tau_R)^2} G_0 \quad (3-3)$$

$$\tau_R = (\tau_b \tau_{rep})^{1/2} \quad (3-4)$$

式中 G' 是弹性模量， G'' 是粘性模量， ω 是振动角频率， τ_R 为弛豫时间。表面活性剂的弹性模量和粘性模量一般存在一个交点 ω_c ，对于 Maxwell 流体， ω_c 的倒数可以近似的认为与 τ_R 相等。随着振动角频率的增加，溶液的弹性模量将趋近于一恒定值，此值为剪切平台模量 G_0 ，然而在实验测量的频率范围内，有时恒定值无法确定，此时平台模量 G_0 可以通过 ω_c 处模量值的二倍近似估算， $G_0 = 2G''_{\omega_c}$ 。Cole-Cole 图 (G'' vs. G') 可以用于评价表面活性剂溶液体系是不是符合 Maxwell 模型。

$$\left(G' - \frac{G_0}{2}\right) + G''^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2 \quad (3-5)$$

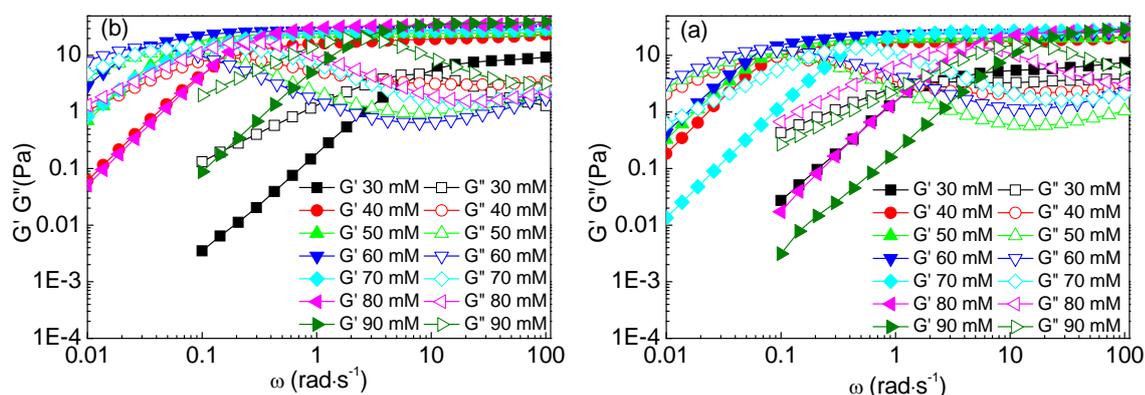


图 3-9 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 体系弹性模量和粘性模量随角频率的变化

Fig3-9 Oscillatory rheology behavior of (a)CTAB/NaSal mixtures and (b)16-4-16/NaSal mixtures as a function of frequency (ω)

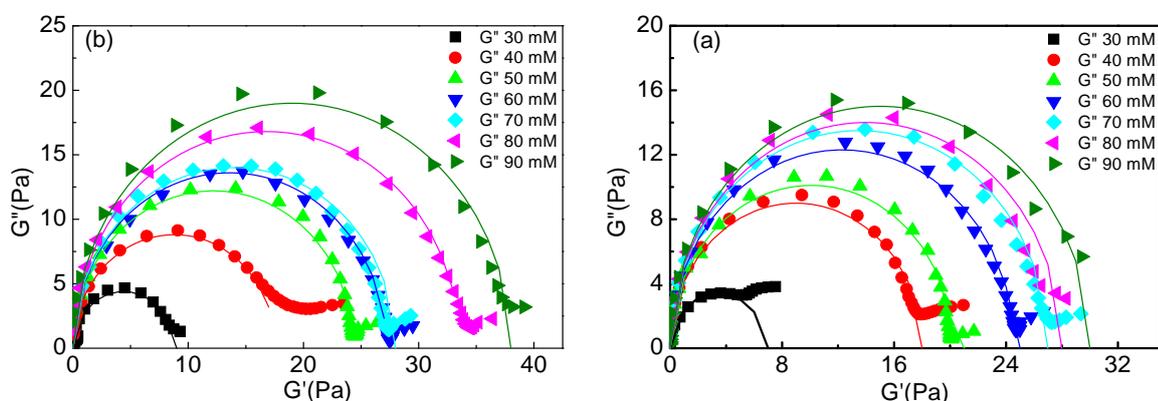


图 3-10 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 体系在不同 C_{NaSal} 下的 Cole-Cole 图

Fig3-10 Cole-Cole plots of (a)CTAB/NaSal mixtures and (b)16-4-16/NaSal mixtures at different C_{NaSal}

如图 3-9 所示，在 NaSal 的浓度为 30 mM/L 到 90 mM/L 的范围内，CTAB/NaSal

和 16-4-16/NaSal 体系弹性模量和粘性模量的变化呈现出相似的规律。在高频区，弹性模量高于粘性模量，表面活性剂溶液主要表现出弹性性质；在低频区，弹性模量低于粘性模量，表面活性剂溶液主要表现出粘性性质。两种体系的 Cole-Cole 图如 3-10 所示，所有曲线在低频区和中频区与半圆符合程度较好，说明这些体系都形成了蠕虫状胶束；而在高频区，所有体系的 Cole-Cole 图对标准圆都发生了偏离，说明体系转变为短弛豫时间的 Rouse 模型^[220]，这种表现也说明体系形成了蠕虫状胶束。

不同溶液体系的弛豫时间 τ_R 和平台模量 G_0 可以利用上述估算方法得到，两种表面活性剂溶液体系 τ_R , G_0 随 NaSal 浓度变化曲线如图 3-11 所示。普遍认为 τ_R 与两个缠结点之间蠕虫状胶束的长度相对应， G_0 代表蠕虫状胶束缠结点的密度^[221]。由如图 3-11 可知，首先，两种表面活性剂溶液体系 τ_R 和 G_0 随 NaSal 浓度增加的变化规律一致，随着 NaSal 浓度增加 τ_R 先增加后减少， G_0 逐渐增加，并且 G_0 的增加幅度逐渐变缓。 τ_R 和 G_0 的变化规律与大部分离子表面活性剂和有机盐混合体系中 τ_R 和 G_0 变化规律一致^[75-77, 80, 105]。当 NaSal 浓度相对较低时 (<60 mM/L)， τ_R 增加， G_0 变化幅度较大，代表蠕虫状胶束的快速生长；当 NaSal 浓度相对较高时 (>60 mM/L)， τ_R 减小， G_0 变化幅度变缓，对于这一结果可能的解释是体系形成了分支结构，这种蠕虫状胶束结构在应力的作用下，支化点会沿着胶束的轮廓方向发生移动，从而将外加的应力逐步消除，体系的粘度也随之降低^[218]。其次，对比两种表面活性剂溶液体系，在相同 NaSal 浓度下，16-4-16 体系的 τ_R 和 G_0 均比 CTAB 体系的值大，说明在相同 NaSal 浓度下，16-4-16 体系形成的蠕虫状胶束长度更长。

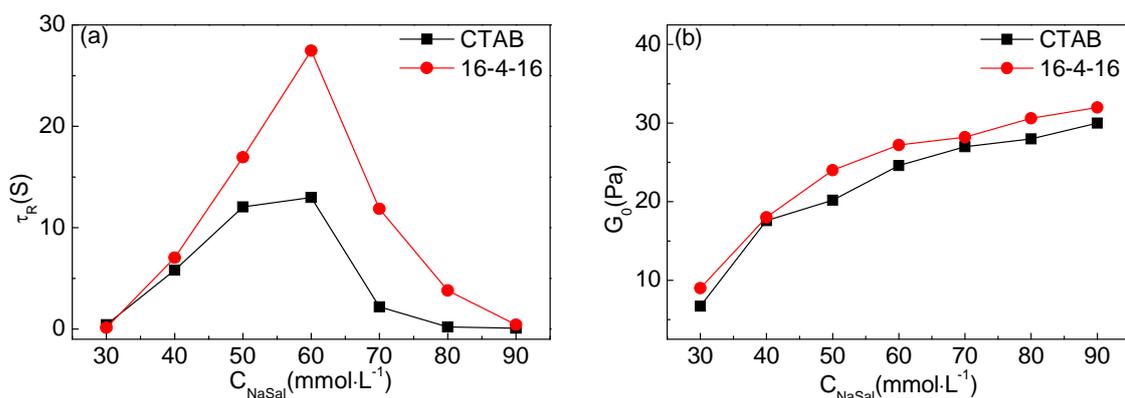


图 3-11 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 体系在不同 C_{NaSal} 下的剪切平台模量 (G_0) 和弛豫时间 (τ_R)

Fig3-11 Variation of the plateau modulus (G_0) and the stress relaxation time (τ_R) of (a)CTAB/NaSal mixtures and (b)16-4-16/NaSal mixtures as a function of C_{NaSal}

3.3.2.1 Cryo-TEM

我们通过 Cryo-TEM 直接的观察到了表面活性剂的聚集形态，如图 3-12 所示。对于不同浓度的 NaSal（浓度分别为 20、60、100、200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）与固定浓度的 16-4-16（浓度为 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的复配体系，很清晰的观察到了不同的自组装形貌。与上述流变分析预测的胶束形态结构一致，当添加 NaSal 的浓度为 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系形成较短的棒状胶束（图 3-12 (a)）；当增加 NaSal 的浓度达到 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系形成了相互缠绕的蠕虫状胶束；继续增加 NaSal 浓度达到 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，蠕虫状胶束体系中形成了大量的支化结构；当 NaSal 浓度达到 200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系形成的支化点数目继续增加，蠕虫状胶束依靠支化点相互连接，形成空间网状胶束结构。

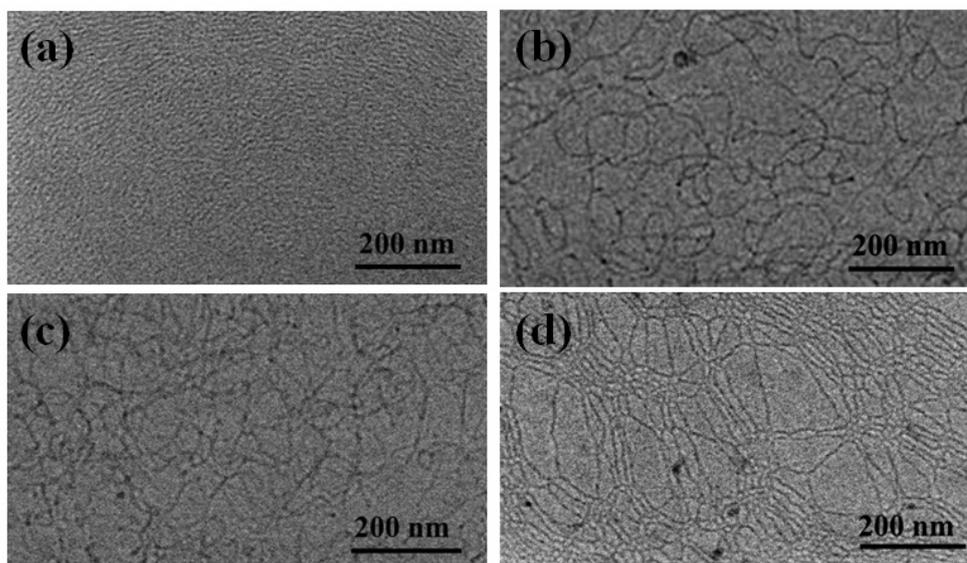


图 3-12 16-4-16/NaSal 体系在不同 NaSal 浓度下的 Cryo-TEM 图

Fig3-12 The cryo-TEM images of the 16-4-16 solution at different C_{NaSal} , (a) $C_{\text{NaSal}}=20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $C_{\text{NaSal}}=60\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $C_{\text{NaSal}}=100\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $C_{\text{NaSal}}=200\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

3.3.3 分子动力学模拟

本节中我们主要采用粗粒度分子动力学解释两个方面的问题，一是为什么随着 NaSal 的增加表面活性剂自组装结构发生由球-蠕虫-支化-网结构的转变，二是为什么 16-4-16 体系形成的蠕虫状胶束的长度比 CTAB 体系形成的蠕虫状胶束长度更长。此外，为了验证模拟的可靠性，我们首先采用粗粒度分子动力学研究了不同 NaSal 浓度下两种表面活性剂的自组装形貌，并与上述实验分析的结果进行对比。

3.3.3.1 自组装形貌

两种表面活性剂体系分别在 7 种有机盐/表面活性剂比例下的自组装构型如图 3-13 所示。随着 NaSal/CTAB 和 NaSal/16-4-16 的比例由 0.0 增加到 1.0，表面活性剂聚集体

形貌分别为球形胶束、棒状胶束、线性蠕虫状胶束、支化蠕虫状胶束和空间网状结构型胶束。模拟结果与上述分析及 Cryo-TEN 观察结果基本一致，但是模拟上随着有机盐浓度的增加，表面活性剂自组装形貌变化比实验更加显著，例如在实验上有机盐/表面活性剂比例超过 0.6 时才形成有显著支化结构的产生，而模拟上比例为 0.4 时就已经形成了分支结构。我们认为^[222]，由于粗粒度模拟技术仍然处于一个发展阶段，仍然存在一些不足，在模拟上反离子吸附作用比实验上更强，因此胶束表面的电位变化比实验更加剧烈，导致在模拟中胶束形态的变化比实验中更显著。在下面两节，我们主要通过分析胶束形成过程中自由能的变化来揭示不同形貌形成的机理；通过研究单根蠕虫状胶束的单轴拉伸，分析双子表面活性剂 16-4-16 体系比 CTAB 体系形成蠕虫状长度更长的原因。

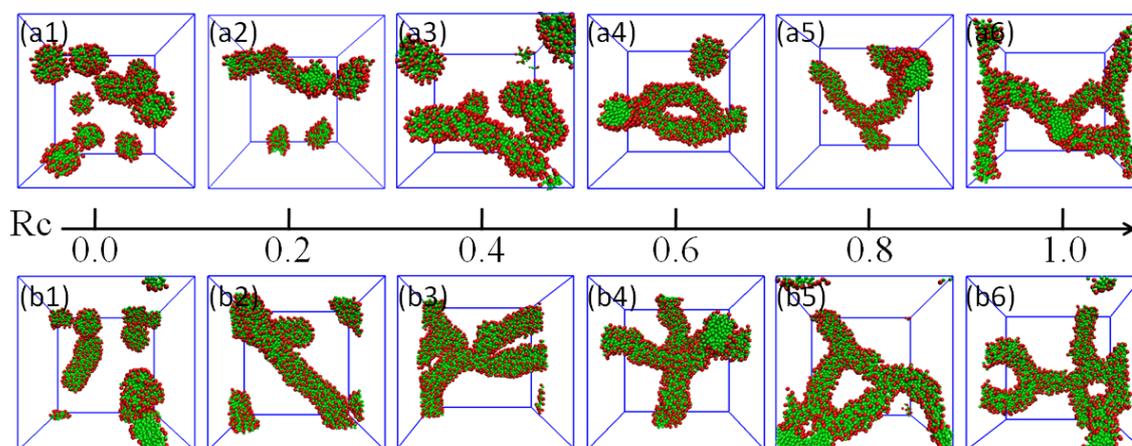


图 3-13 CTAB/NaSal 和 16-4-16/NaSal 体系的模拟平衡构型。CTAB 的浓度为 $100\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 16-4-16 的浓度为 $50\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaSal 浓度分别为: (a1, b1) $0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a2, b2) $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a3, b3) $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a4, b4) $60\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a5, b5) $80\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a6, b6) $100\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig3-13 The snapshots of equilibrium configurations. The concentration of CTAB (top) and 16-4-16 (bottom) are $100\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ and $50\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$, and the C_{NaSal} are: (a1, b1) $0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a2, b2) $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a3, b3) $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a4, b4) $60\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a5, b5) $80\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (a6, b6) $100\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. For clarity, the water molecules are not shown

3.3.3.2 自组装机理研究

通过细致观测蠕虫状胶束的形成过程发现，有机盐/表面活性剂混合体系中蠕虫状胶束的形成过程与上一章双子表面活性剂 16-4-16 体系蠕虫状胶束的形成过程一致，都经历四个阶段：成核、团簇融合、胶束融合、棒状胶束融合，最终形成蠕虫状胶束；通过观察有机盐/表面活性剂混合体系中支化胶束的形成过程发现，在体系中形成棒状胶束或蠕虫状胶束后，某一蠕虫状胶束的端部与另一蠕虫状胶束的主干部分相互靠近、融合形成支化胶束，具体的形成过程我们将在下一章中详细描述。

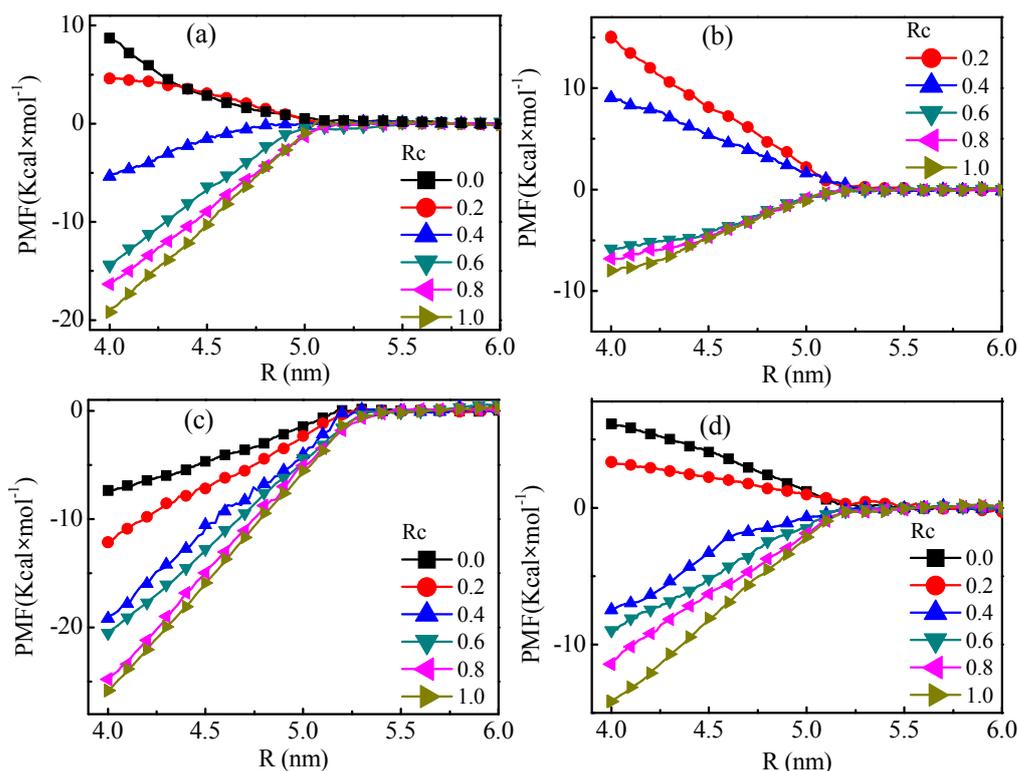


图3-14 胶束融合过程中的自由能变化曲线。(a) NaSal/CTAB体系的球形胶束融合过程中的自由能变化；(b) NaSal/CTAB体系支化胶束形成过程中的自由能变化；(c) NaSal/16-4-16体系的球形胶束融合过程中的自由能变化；(d) NaSal/16-4-16体系支化胶束形成过程中的自由能变化

Fig3-14 Potential of mean force (PMF) curve in micelles fusion process. (a) PMF of micelles fusion for NaSal/CTAB systems, (b) PMF of branch formation for NaSal/CTAB systems, (c) PMF of micelles fusion for NaSal/16-4-16 systems, (d) PMF of branch formation for NaSal/16-4-16 systems

蠕虫状胶束形成过程中重要的阶段是球形胶束的融合阶段，而支化胶束形成过程中重要的阶段是球形胶束融合阶段和支化点形成阶段，因此我们通过计算两种表面活性剂体系在不同的 NaSal 浓度下的胶束融合自由能和支化胶束形成自由能，阐明不同结构胶束聚集体形成的原因。如图 3-14，两种表面活性剂溶液体系中在胶束距离大于 5.2 nm 时，胶束融合自由能和支化胶束形成自由能趋近于 0；当胶束距离小于 5.2 nm，自由能曲线开始发生变化，基本趋势是有机盐浓度较低时，自由能曲线上升；有机盐浓度较高时，自由能曲线下降。为了能够更加定量的对比，我们通过自由能曲线得到了不同体系中胶束融合过程和支化胶束形成过程中结合能，即胶束靠近到距离为 4 nm 附近的自由能势垒，如图 3-15 所示。所有体系的结合能呈现相同的变化规律，随着有机盐量的增加，胶束融合结合能降低，说明随着有机盐浓度的增加，两个胶束之间相互融合变得越来越容易，导致表面活性剂聚集形成聚集数目更多的蠕虫状胶束；胶束支化形成结合能也降低，说明随着有机盐浓度的增加，体系形成分支结构的能力越来越强，导致表面活

性剂聚集形成支化点更多的蠕虫状胶束。对比 CTAB 体系或 16-4-16 体系的胶束融合结合能和支化胶束形成结合能发现，胶束融合的自由能低于支化胶束形成自由能，说明支化胶束形成比线性蠕虫状胶束形成需要更高的有机盐浓度。因此，随着有机盐量的增加，表面活性剂自组装形貌发生球形-蠕虫-支化-网状胶束的转变。

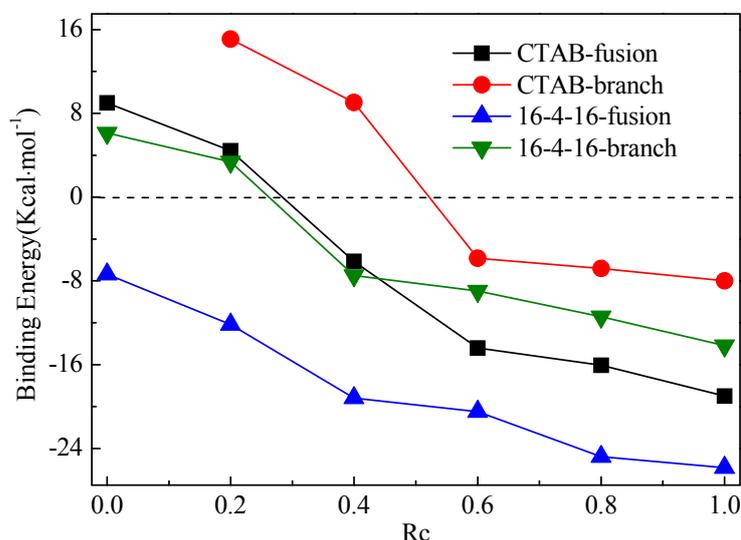


图 3-15 球形胶束融合过程中的融合势垒以及支化胶束形成过程中的形成势垒

Fig3-15 The energy barrier and formation barrier in the process of micelles fusion and branch micelle formation, respectively

3.3.3.3 16-4-16 体系与 CTAB 体系蠕虫状胶束长度差异机理

前面我们已经提到，作为表面活性剂自组装形成的一种聚集结构，蠕虫状胶束是一种动态平衡的结构，经历着快速的可逆断裂-融合过程^[219]。如果蠕虫状胶束体系具有融合能力，并且断裂时需要的能量较高，可以预见这种体系形成的蠕虫状胶束更长。理论上根据平均场理论^[59]，对于非电中性蠕虫状胶束体系，蠕虫状胶束的平均长度可以表示为：

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp[(E_C - E_e) / k_B T] \quad (3-7)$$

$E_C - E_e$ 为胶束断裂时的分离能。因此我们可以通过计算蠕虫状胶束断裂过程中的分离能来间接评价蠕虫状胶束的长度。

NaSal/CTAB 和 NaSal/16-4-16 体系在蠕虫状胶束单轴拉伸过程中力的变化曲线如图 3-16 所示，可以发现 NaSal/16-4-16 组成的蠕虫状胶束比 NaSal/CTAB 组成的体系伸展长度更长，但是拉伸过程中受力比 NaSal/CTAB 小。定义拉伸过程中受力大小的积分为单个蠕虫状胶束的分离能，积分结果如图 3-17 所示，16-4-16 体系的分离能总体上比

CTAB 体系的分离能高，说明 16-4-16 体系在相同的有机盐浓度下更难断裂，因此形成的蠕虫状胶束更长。

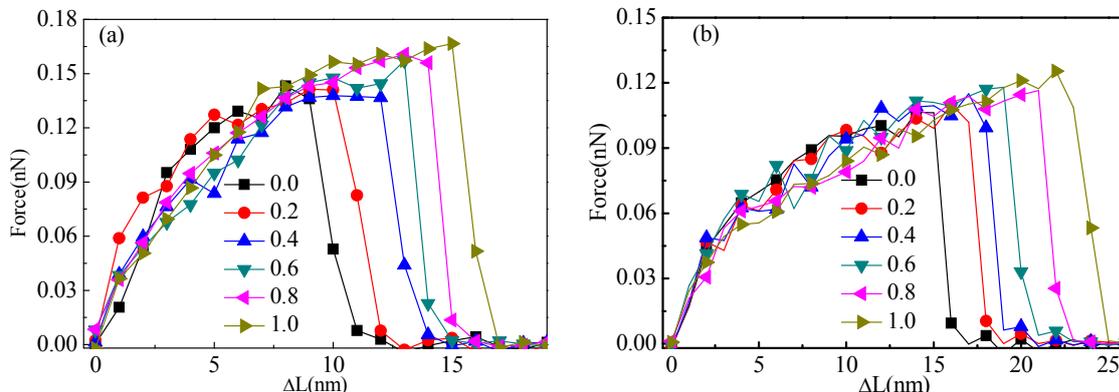


图 3-16 不同摩尔比下(a)NaSal/CTAB 体系和(b)NaSal/16-4-16 体系组成的蠕虫状胶束在非轴向拉伸过程中随拉伸距离的受力变化

Fig3-16 Dependence of force on wormlike micelles extension at different mole ratio of NaSal/CTAB and NaSal/16-4-16

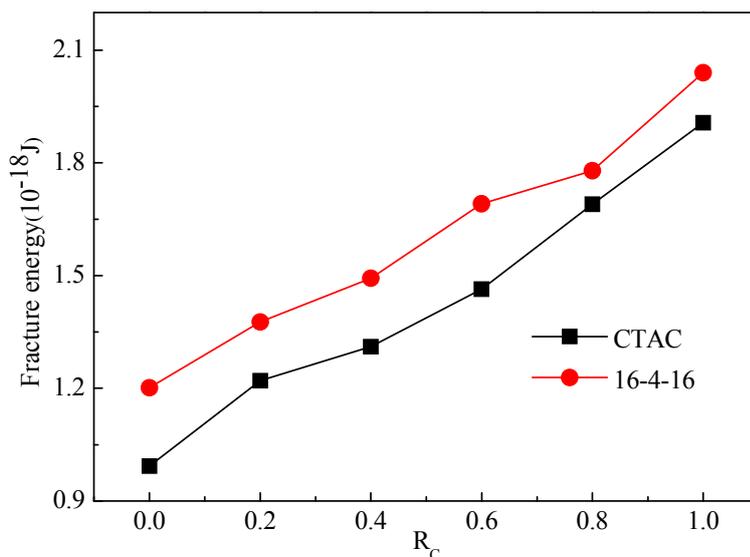


图 3-17 不同摩尔比下 NaSal/CTAB 体系和 NaSal/16-4-16 体系组成的蠕虫状胶束的分离能

Fig3-17 The scission energy as function of mole ratio

通过上述蠕虫状胶束融合能力、支化形成能力及单根蠕虫状胶束断裂能力的分析，并与上述实验结果对比，评价蠕虫状胶束的粘度可以从以下两个方面考虑：一是蠕虫状胶束体系是否形成支化结构，具体的可通过计算支化形成结合能来评价，如果支化形成结合能小于零，可以认为体系更容易形成支化结构，不利于体系粘度的提高，如果支化形成自由能大于零，表明支化胶束形成过程中需要跨越一定的势垒，体系不容易形成支化胶束，体系的粘度有望提升；二是蠕虫状胶束的长度，可以通过计算单根蠕虫状胶束

的断裂分离能评价,通过模拟单根蠕虫状胶束的单轴拉伸,计算从初始阶段到断裂阶段拉伸过程中的分离能,如果分离能更大,体系形成的蠕虫状胶束更长,体系的粘度更高。

3.4 本章小结

本章通过对 NaSal/16-4-16 混合体系流变性能研究和自组装机理研究,获得了一种高粘弹性能蠕虫状胶束体系,明确了有机盐影响双子表面活性剂粘度的机理;通过双子表面活性剂体系与单链表面活性剂体系自组装行为的对比分析,明确了两种体系粘度差异的机理,并初步探索了评价蠕虫状胶束体系粘度的理论评价方法。主要结论如下:

(1) 通过对 NaSal/16-4-16 混合体系流变性能研究发现,当 16-4-16 浓度为 50 mM/L 时, NaSal 浓度为 60 mM/L 时,混合体系粘度达到最高,达到 1000 Pa·s。

(2) 随着有机盐的增加,表面活性剂溶液体系的胶束融合结合能和支化形成结合能均逐步降低,导致表面活性剂聚集结构发生球-蠕虫-支化-网状结构的变化。表面活性剂聚集结构的变化引起表面活性剂和有机盐的混合体系粘度呈现先增加再降低再增加的变化规律。

(3) 相比单链表面活性剂,双子表面活性剂体系的分离能更大,因此形成的蠕虫状胶束更长,体系的粘度更高。

(4) 通过对双子表面活性剂和单链表面活性剂粘度变化规律及两者之间粘度差异机理的分析,初步提出了从支化胶束形成能力和蠕虫状胶束长度两个方面评价蠕虫状胶束粘度的方法。

第四章 有机盐诱导表面活性剂自组装形成支化胶束行为研究

4.1 引言

在上一章中，我们研究发现无论是单链表面活性剂体系还是双子表面活性剂体系，当有机盐的添加量超过一定值时，都会导致体系粘度的下降。此外，我们通过 Cryo-TEM 和模拟研究发现，粘度的降低是由线性蠕虫状胶束转变形成支化蠕虫状胶束引起的。实际上，大量实验也报道了关于反离子诱导蠕虫状胶束转变形成支化胶束的研究^[48, 75-77, 80, 81, 105, 189]。从能量角度讲，支化胶束的产生是体系熵和焓相互竞争的结果，只有体系中蠕虫状胶束的端部自由能大于形成缠结点的自由能时，胶束的转变才能够发生^[223]。

目前，利用一些先进的仪器设备，例如流变仪，小角中子散射（SANS），动态光散射（DLS），介电弛豫光谱（DRS）和低温透射电子显微镜（Cryo-TEM），表面活性剂自组装体系的流变性能、胶束结构尺寸、电动力学参量以及胶束形貌被大量研究^[79, 224-226]。然而，由于线性蠕虫状胶束向支化胶束的转变是一个非常微观的过程，因此通过实验直接研究支化胶束形成的微观动力学过程仍然是一个难题。作为实验的补充，分子模拟能够详细刻画自组装的微观过程，在研究表面活性剂自组装以及胶束形态的转变方面具有巨大的优势^[191-193]。在过去的几十年中，表面活性剂类型^[129, 130, 150, 152]、外界环境刺激响应^[139, 165, 167, 168]、盐离子^[122, 160, 227]、受限空间^[147, 148]以及复配体系混合比例^[161, 162]对表面活性剂自组装的影响已被大量研究。但是，由线性蠕虫状胶束向支化蠕虫状胶束的转变的研究鲜有报道。

本章的主要重点放在线性蠕虫状胶束向支化蠕虫状胶束转变上。通过研究形貌的转变过程，探讨形貌转变的原因，并提供一些方法降低支化胶束的形成概率，以期对蠕虫状胶束在工程中的应用提供一些理论指导。

4.2 模型及计算方法

4.2.1 初始构型

本章采用粗粒化分子动力学研究 NaSal /CTAB 和 NaSal /16-4-16 混合体系的自组装行为，选取 CTAB 的浓度分别为 125, 187, 250, 311 和 374 mmol·L⁻¹，16-4-16 的浓度分别为 62, 93, 125, 156 和 187 mmol·L⁻¹，有机盐与表面活性剂尾链个数的比例 $R_c = nNaSal/nTail$ 分别为 0.00, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67 和 2.00。与 2.2.1 节相同，

利用 Packmol 软件^[194]分别把不同浓度、不同复配比例的对应的表面活性剂和有机盐随机填入模拟体系中，模拟体系的尺寸是 $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ 。

4.2.2 模拟设置

本章自组装过程采用粗粒化分子动力学模拟的方法，该模拟方法的具体参数设置同 2.2.2 节。

4.2.3 力场参数

本章中粗粒化结构的划分如图 4-1 所示，具体细节见 2.2.3 节。值得说明的是，在本章最后，为了验证得到的结论，我们采用了一种吸附强度较高的有机盐，5-甲基水杨酸钠 (Na-mSal)，如图 4-1 (d)，其力场参数区别在于把苯环上的一个珠子的力场类型改为 SC_2 。

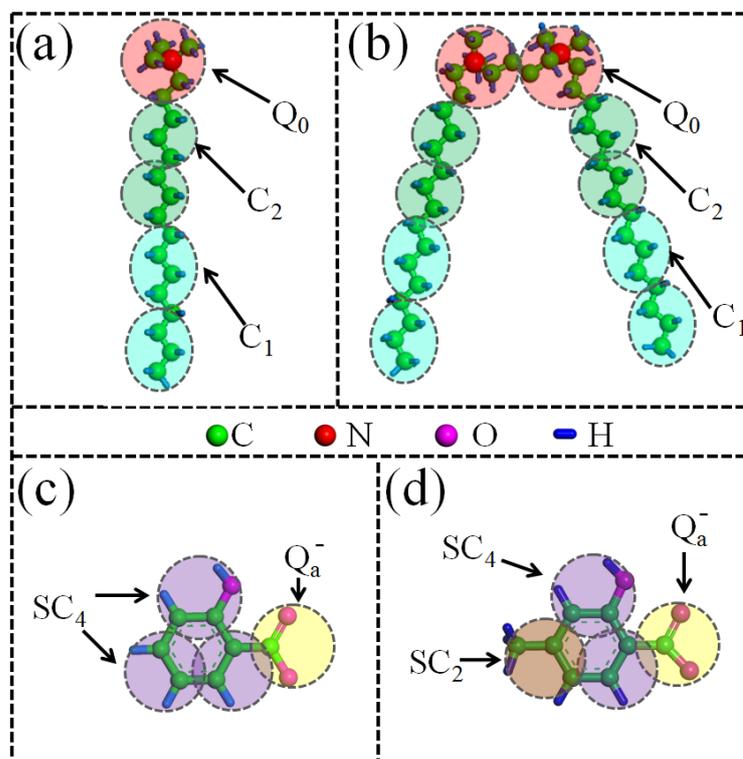


图 4-1 表面活性剂 CTAB、16-4-16，有机盐离子 Sal^- 、 mSal^- 的粗粒化结构

Fig4-1 Coarse-grain mapping all-atom model and CG model for (a) CTAB, (b)16-4-16, (c) Sal^- and (d) mSal^- .

4.2.4 胶束表面 Zeta 电位的理论计算

DLVO 理论^[132, 209, 210]可以对胶体的稳定性给出比较合理的解释，其中 DLVO 理论中重要的一项贡献来源于胶体之间的静电相互作用，而胶体之间的静电作用取决于胶体

表面的 Zeta 电位。Zeta 电位的具体理论计算如下：

定义一个无量纲的表面电势电位 $\overline{\psi}_s$ ，

$$\frac{e\sigma_s}{\kappa\epsilon_0\epsilon_r k_B T} = \overline{\psi}_s + \frac{\overline{\psi}_s}{\kappa a} - \frac{\tau_1^2 \kappa a}{\tau_2 - \tau_1 \kappa a} \quad (4-1)$$

其中 e 代表基本电荷量， σ_s 代表胶束电荷密度， ϵ_r 是溶剂的相对介电常数， ϵ_0 是真空介电常数， a 代表胶束的半径，依据 A. V. Sangwai^[132] 的报道，对于与 CTAB 尾链长度一样的表面活性剂 a 取值为 2.25 nm， τ_1 、 τ_2 的表达式如下：

$$\tau_1 = 2 \sinh\left(\frac{\overline{\psi}_s}{2}\right) - \overline{\psi}_s \quad \tau_2 = 4 \tanh\left(\frac{\overline{\psi}_s}{4}\right) - \overline{\psi}_s \quad (4-2)$$

κ 代表 Debye 长度，可通过 (3) 式计算得到，

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (4-3)$$

其中 N_A 是阿伏伽德罗常数， I 是体系中自由离子的强度。无量纲的表面电势电位与实际表面电势电位的关系如下：

$$\overline{\psi}_s = \psi_s \cdot \frac{e}{k_B T} \quad (4-4)$$

根据 Debye Hückel 近似理论^[131]，胶束的 Zeta 电位 ψ_{zeta} 是：

$$\psi_{zeta} = \psi_s \left(\frac{a}{a + \kappa^{-1}} \right) e^{(-1)} \quad (4-5)$$

4.2.5 解离自由能计算方法

解离自由能的计算采用 Lammmps 软件^[213]完成，计算方法采用自适应偏置力的方法 (ABF)^[216, 217]。首先，在一个尺寸为 24 nm×24 nm×24 nm 的模拟体系中利用 Packmol^[194] 软件预组装一个球形胶束，球形胶束中包含 80 个 CTAB 表面活性剂分子和 53 个 NaSal 分子，体系空余部分按照水的真实密度填入水珠子。其次，采用最陡下降法^[214]对体系进行几何能量优化。第三，对体系进行解离能计算，解离能模拟的参数设置如下：积分算法采用跳蛙算法，时间步长为 0.02 ps，模拟系综采用 NPT 系综，温度设置为 298K，压力设置为 1 atm，并采用 Berendsen 方法^[196]进行温度和压力的控制，模拟三个方向均采用周期性边界条件，非键作用的截断半径设为 1.2 nm。模拟总时间为 100ns。第四，对体系进行解离自由能计算，具体细节如下：采用自适应偏置力(ABF)方法^[216, 217]计算

了表面活性剂或有机盐离子脱离表面的自由能,在胶束中随机选择一个表面活性剂分子或水杨酸根离子作为目标,并计算其质心,体系中剩余的表面活性剂作为一个整体,同样计算其质心,沿着两个质心连线方向采用 ABF 方法对表面活性剂分子或水杨酸根离子进行拉伸。拉伸后两个质心之间的最大距离设置为 6 nm,力常数设置为 $10 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$,总模拟时间为 200 ns,其它参数设置同上所述。

4.3 结果与讨论

4.3.1 自组装构型相图

我们首先给出了一定浓度下两种表面活性剂在不同 NaSal 添加量的自组装构型图。以 CTAB 浓度 $187 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 16-4-16 浓度 $93 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为代表,在不同摩尔分数 R_C 下的表面活性剂聚集的平衡构象如图 4-2 所示。随着 R_C 的增加,胶束的平衡构象发生从球形-线性蠕虫-支化蠕虫-球形的变化。这些变化趋势与其它模拟结果^[133]和类似体系的实验结果^[48, 228, 229]一致。

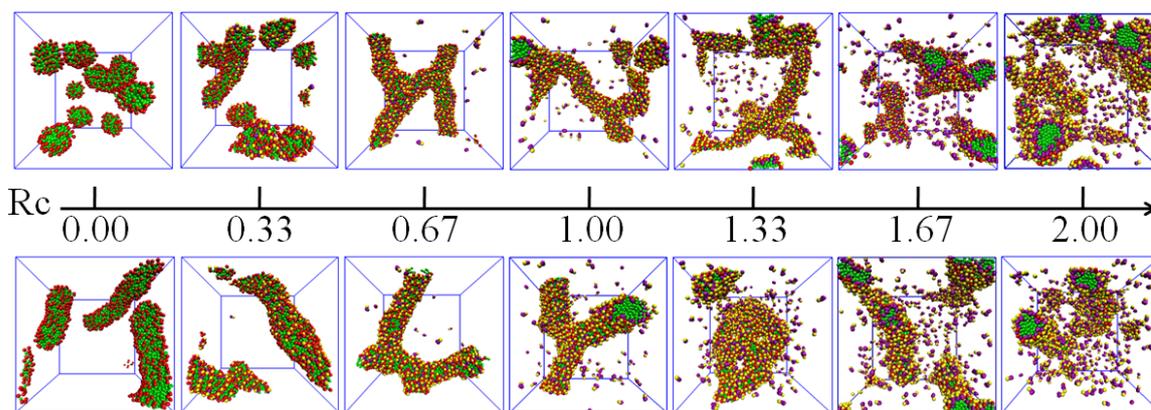


图 4-2 模拟最终平衡构型. CTAB 的浓度为 $187 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 16-4-16 的浓度为 $93 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaSal 和表面活性剂尾链个数的摩尔比分别为为: 0.00, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67 和 2.00

Fig4-2 The snapshots of equilibrium configurations. The concentration of CTAB is $187 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 16-4-16 is $93 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the molar ratios of the amount of NaSal and the number of tail chains is: 0.00, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67, and 2.00, respectively. For clarity, the water molecules are hidden, and same strategy is adopted in the following figures

为了定量刻画胶束的形状,我们计算了不同大小胶束的长轴、短轴之比 R_L ,如图 4-3 所示。从图中可以看出,当聚集数 $N < 80$ 时,比值约为 1,表明体系形成了球形胶束;当 $N \geq 80$ 和 $N < 140$ 时,比值由 1 增加到 2,胶束聚集形态变由球形变成椭球形;当 $N \geq 140$,长短轴之比大于 2,我们定义这时形成的胶束形态为线性蠕虫状胶束。在下文中,我们

不区分球形胶束和椭球形胶束，均称为球状胶束。此外，体系中一旦形成支化结构，就认定表面活性剂自组装形成支化蠕虫状胶束。

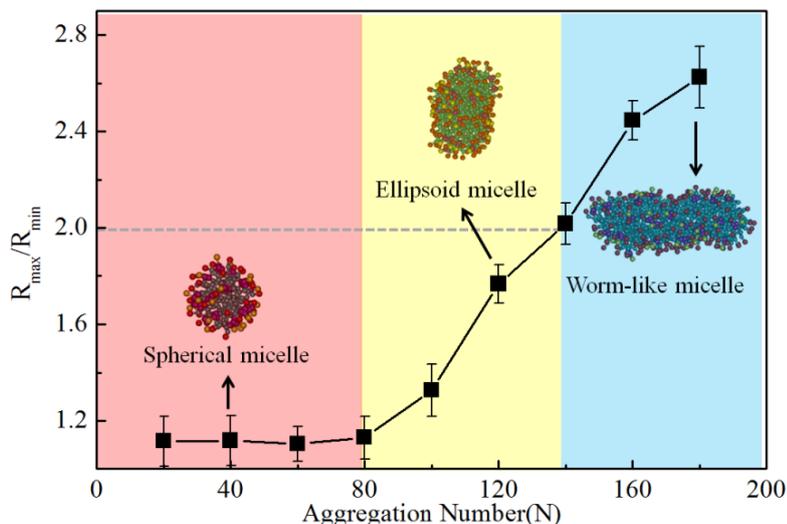


图 4-3 胶束的长轴和短轴间的比率随胶束聚集数的变化

Fig4-3 The ratio between long and short axes against aggregation number

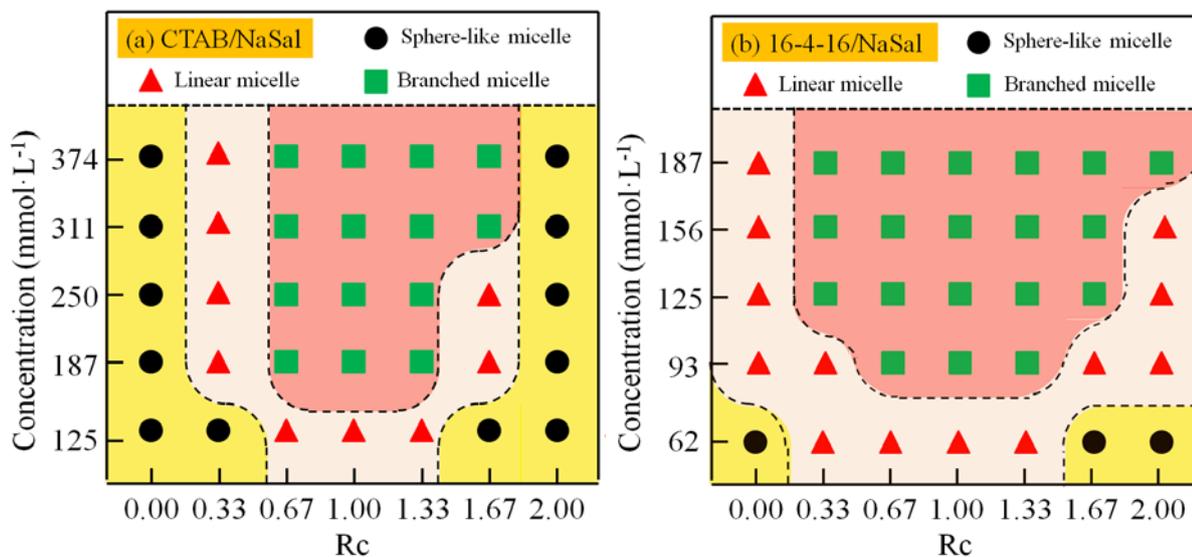


图 4-4 (a) CTAB 和 NaSal 的混合体系以及 (b) 16-4-16 和 NaSal 的混合体系在不同表面活性剂浓度和摩尔比下形成聚集体的构象相图

Fig4-4 Morphological phase diagram of aggregates formed by the mixed solution of (a) CTAB and NaSal or (b) 16-4-16 and NaSal at different surfactant concentrations and the molar ratios

基于上述定义，我们得到了两种表面活性剂在不同浓度和不同 R_c 下的胶束聚集形貌相图。如图 4-4 所示，在相图的两侧区域，胶束的形态是球形，由于两侧区域形成的胶束表面电荷含量较多，在强烈的静电作用下，球形胶束较稳定的存在；在相图的中心区域，胶束的形态为线性蠕虫状胶束或支化蠕虫状胶束，并且支化蠕虫状胶束的分布更

加倾向于中心区域，相图中心区域胶束的表面电荷基本得到完全的屏蔽，说明支化胶束比线性蠕虫状胶束的形成需要更低的表面电位。值得说明的是，随着 R_C 的增加，在模拟中胶束形态的变化比实验中更显著，这是由于 Sal-在模拟和实验中的吸附能力不同造成的，在 4.3.3 节中我们将详细探讨这种差别。

4.3.2 支化胶束自组装形成过程

无论是 16-4-16 体系还是 CTAB 体系中，在一定浓度的有机盐的诱导下都能形成支化的蠕虫状胶束，并且通过过程观察，两者形成的过程完全一致。因此，为了简化分析，我们以 NaSal/CTAB 体系为例具体分析支化胶束形成的过程和形成机理。通过对支化蠕虫状胶束形成过程细致观测，我们发现所有支化蠕虫状胶束都是通过一个蠕虫状胶束的端部和另一个蠕虫状胶束的柱状部分相互融合形成的，因此我们首先分析了蠕虫状胶束的形成过程。我们计算了蠕虫状胶束形成过程中的平均胶束聚集数，如图 4-5 所示，由图可知蠕虫状形成经历四个阶段：成核，球形胶束的形成，椭球形胶束的形成和线性蠕虫状胶束的形成。蠕虫状胶束的形成过程与我们上一章中 16-4-16 自组装形成蠕虫胶束的过程一致，也与 Arai 等人^[129]和 Wu 等人^[130]观察的聚集过程相似。

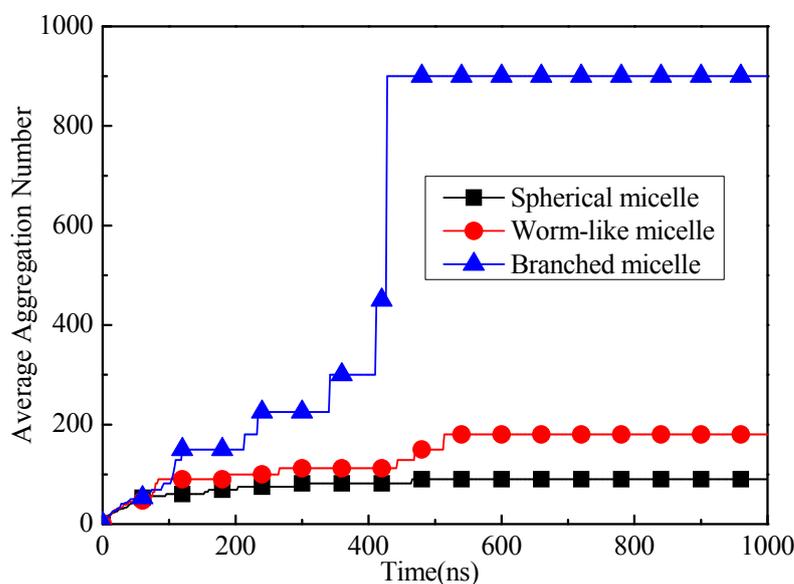


图4-5 不同形貌胶束在形成过程中胶束平均聚集数目的变化

Fig4-5 Evolution of the average aggregation number of clusters for different morphological structure of micelles.

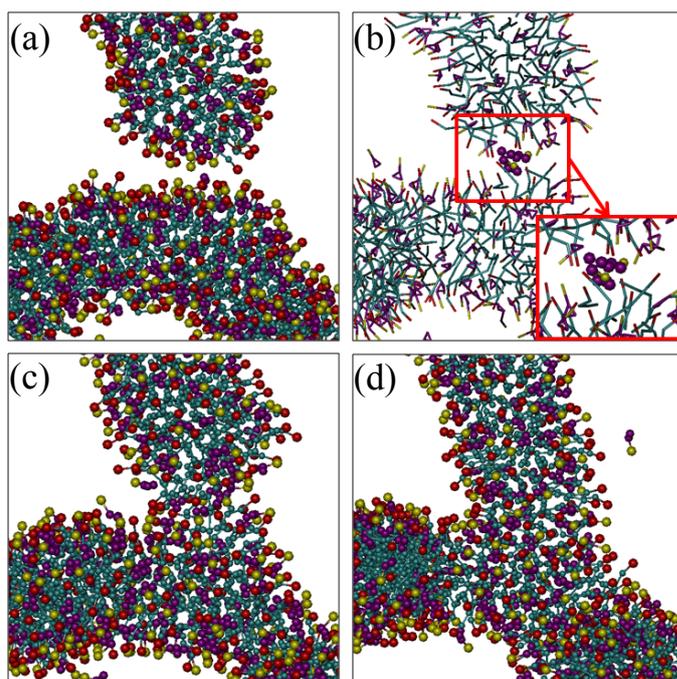


图 4-6 线性蠕虫状胶束转变为支化蠕虫状胶束的动力学过程。包括四个阶段：(a) 两个胶束的相邻，(b) 盐桥的形成，(c) 茎的形成，和 (d) 两个胶束的联结

Fig4-6 The dynamics formation process from linear wormlike micelles to wormlike branched micelles. It includes four stages: (a) the adjacent of two micelles, (b) the formation of salt bridge, (c) the formation of stalk, and (d) the coalescence of two micelles

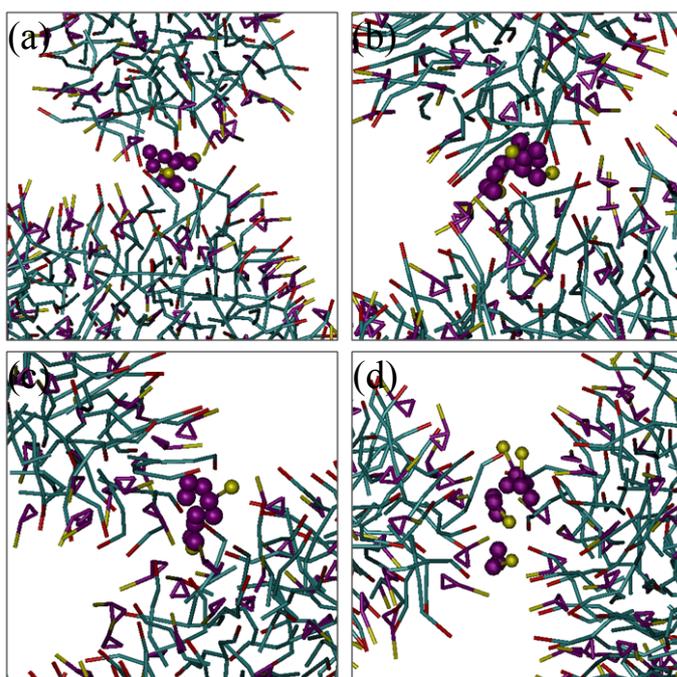


图 4-7 四次独立的模拟过程中观察到的盐桥结构

Fig4-7 The salt bridge between two micelles computing on four independent simulations.

图 4-6 显示了支化蠕虫状胶束的形成过程。首先，一个蠕虫状胶束的端部和另一个

蠕虫状胶束的柱状部分相互靠近。其次，一些 Sal^- 从蠕虫状胶束的端部区域跳跃到两个胶束之间形成“盐桥”结构（图 4-6 (b)）。我们观察了其它支化蠕虫状胶束的形成过程同样观察到了“盐桥”结构的产生（图 4-7），说明在我们研究的体系中，“盐桥”是支化蠕虫状胶束形成的必要条件。之后，在“盐桥”中的水杨酸根离子和阳离子表面活性剂之间强静电相互作用下，两个胶束的接触部分附近胶束结构被破坏，一些表面活性剂分子在“盐桥”的影响下跳出胶束表面形成茎结构（图 4-6 (c)）。实际上，茎结构的形成在胶束分裂^[159]和囊泡融合^[207]过程中也被观察到。最后，越来越多的表面活性剂分子并入茎结构中，茎结构逐步生长和变粗，两个蠕虫状胶束相互连接形成支化蠕虫状胶束。

4.3.3 支化胶束形成机理

线性蠕虫状胶束和支化蠕虫状胶束的形成过程中都要经历球形胶束融合阶段，而球形胶束可以认为是水溶液中的带电胶粒^[132]。基于 DLVO 理论^[132, 209, 210]，带电胶粒之间相互作用中静电作用是主要的排斥作用，而排斥作用的强度与胶粒表面的 Zeta 电位有关。我们计算了不同表面活性剂浓度在不同的 R_c 下胶束表面的 Zeta 电位和德拜长度，如表 4-1 所示。

表 4-1 不同 CTAB 浓度以及不同 NaSal/CTAB 摩尔比下的德拜长度和 Zeta 电位

Table 4-1 Debye length κ^{-1} and zeta potential Ψ_{zeta} at various CTAB concentrations and molar ratios of Nasal and CTAB based on DLVO theory calculation. And the labels of S, W, and B behind the concentration represent the spherical micelles, wormlike micelles and branched micelles were formed in corresponding systems, respectively

Concentration ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_{\text{Nasal}/\text{RCTAB}}$	κ^{-1} (nm)	Ψ_{zeta} (mV)	Concentration ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_{\text{Nasal}/\text{RCTAB}}$	κ^{-1} (nm)	Ψ_{zeta} (mV)
125(S)	0.00	0.57	52.88	500(S)	0.00	0.36	49.63
125(S)	0.33	0.47	45.22	500(W)	0.33	0.32	41.43
125(W)	0.67	0.42	33.59	500(B)	0.67	0.28	28.99
125(W)	1.00	0.37	11.92	500(B)	1.00	0.24	6.53
125(W)	1.33	0.34	-19.47	500(B)	1.33	0.24	-21.05
125(S)	1.67	0.31	-32.90	500(B)	1.67	0.22	-29.63
125(S)	2.00	0.29	-40.70	500(S)	2.00	0.21	-37.80
250(S)	0.00	0.47	51.75	625(S)	0.00	0.33	48.71
250(W)	0.33	0.38	43.38	625(W)	0.33	0.29	40.36

表 4-1 (续)

Concentration (mmol·L ⁻¹)	RNasal/RC TAB	κ -1 (nm)	Ψ zeta (mV)	Concentration (mmol·L ⁻¹)	RNasal/RC TAB	κ -1 (nm)	Ψ zeta (mV)
250(B)	0.67	0.34	30.76	625(B)	0.67	0.26	27.70
250(B)	1.00	0.33	12.86	625(B)	1.00	0.24	3.60
250(B)	1.33	0.30	-17.15	625(B)	1.33	0.22	-21.37
250(W)	1.67	0.28	-29.93	625(B)	1.67	0.21	-31.79
250(S)	2.00	0.26	-37.19	625(S)	2.00	0.20	-38.46
375(S)	0.00	0.41	50.66	-	-	-	-
375(W)	0.33	0.35	42.77	-	-	-	-
375(B)	0.67	0.31	31.98	-	-	-	-
375(B)	1.00	0.29	9.04	-	-	-	-
375(B)	1.33	0.27	-20.89	-	-	-	-
375(B)	1.67	0.25	-31.44	-	-	-	-
375(S)	2.00	0.23	-38.66	-	-	-	-

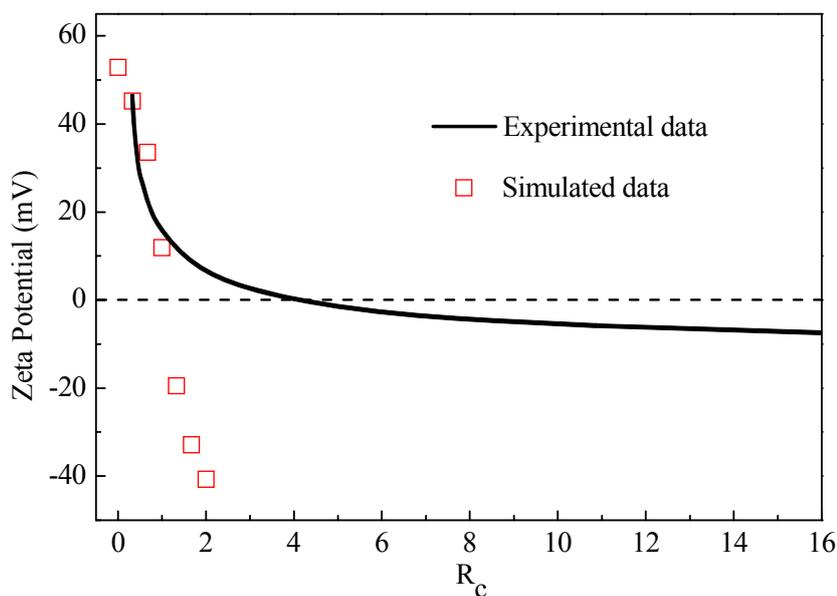


图4-8 模拟上和实验上的Zeta电位在不同Rc的对比。实验数据来源于参考文献 [230]

Fig4-8 The compare between simulation and experiment for zeta potential as a function of R_c .

Experimental data redrawn from ref [230]

为了验证模拟和理论计算的合理性，我们首先对比了理论计算的 Zeta 电位和实验测量的 Zeta 电位^[230]，如图 4-8 所示。当 $R_c < 1$ ，理论计算的结果与实验结果一致。然而，当 $R_c > 1$ 时，理论计算结果低于实验测量结果。根据 NMR 显示^[231]，当表面活性体系中

阳离子表面活性剂浓度较低时，带负电的反离子几乎全部吸附在胶束表面，这与我们模拟观察的结果一致。当表面活性剂浓度较高时，带负电的反离子有一部分不能吸附在胶束表面，然而，模拟上虽然观察到了部分反离子不能吸附在表面，但是未吸附的量比实验结果要小的多，导致当 $R_c > 1$ 时，理论计算结果与实验结果不一致。此外，在模拟上由于反离子强烈的吸附作用，因此胶束表面的电位变化比实验更加剧烈，也导致在模拟中胶束形态的变化比实验中更显著。

尽管模拟和实验的结果不能完全匹配，但是模拟上 Zeta 电位以及胶束形貌随 R_c 变化的趋势与实验的变化趋势是一致的。此外，在本章中我们更加关心线性蠕虫状胶束和支化蠕虫状胶束的转变过程，而转变过程是发生在 $R_c < 1$ 的范围内的。因此，我们采用的粗粒化模型满足我们本章研究的需要。值得说明的是，目前粗粒化力场仍然处于一个发展阶段，仍然存在一些缺陷^[191]，随着粗粒化技术的进一步发展，这种技术将更多的应用于表面活性剂自组装过程的研究中^[193]。

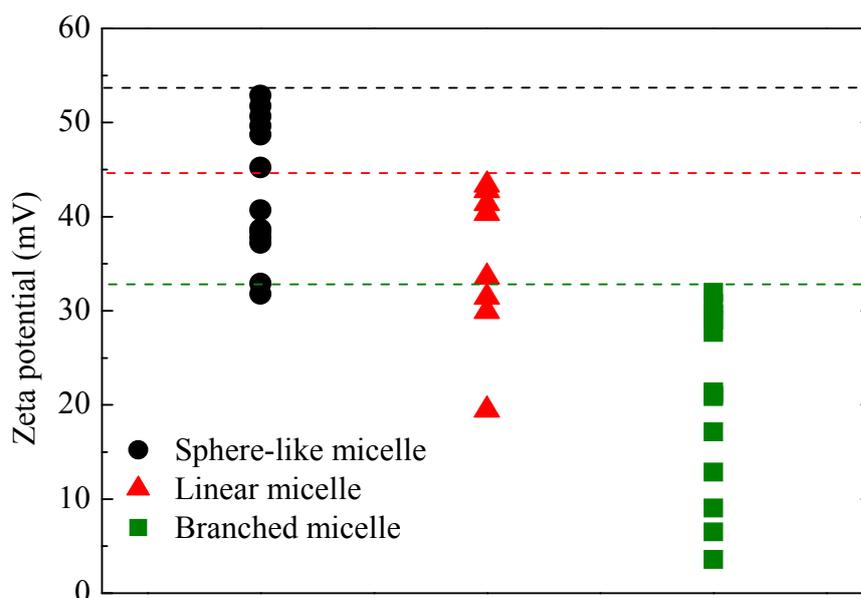


图 4-9 不同自组装构型的 Zeta 电位分布情况

Fig4-9 Distribution of Zeta potential for different morphological structure of micelles

为了更加清楚地对比分析，我们把在不同表面活性剂浓度和不同 R_c 下胶束表面的 Zeta 电位按照最终聚集形态分类归纳如图 4-9。由图可知，三种胶束形态与 Zeta 电位有密切的关系，当 $Z_{zeta} < 43$ mV 时，溶剂中形成线性蠕虫状胶束，当 $Z_{zeta} < 32$ mV 时，形成支化蠕虫状胶束。形成支化蠕虫状胶束的 Zeta 电位阈值小于形成线性蠕虫状胶束的 Zeta 电位阈值。此外，有一些具有低 Zeta 电位的体系，没有形成支化蠕虫状胶束。细致的

对比这些体系，发现这些体系对应的表面活性剂浓度较低，形成的胶束在体系中碰撞的概率较小，因此这些低 Zeta 电位对应的体系形成了蠕虫状胶束。如果模拟体系足够大，并且模拟时间足够长，这些体系也将会形成支化胶束结构，将与类似体系的实验观察结果一致^[75, 228]。

为了进一步理解形成不同胶束 Zeta 电位阈值的差异，我们分析了胶束势能 Φ 沿着蠕虫状胶束轮廓的分布，如图 4-10 所示。势能分布沿着胶束轮廓方向是不均匀的，端部曲率较高具有更高的能量密度，胶束柱状体部分曲率较低具有较低的能量密度。对于线性蠕虫状来说，胶束的生长是两个端部相互融合的结果，伴随着两个高能端部的消失；然而，对于支化蠕虫状胶束，形成过程中只有一个端部消失。从这个角度讲，支化蠕虫状胶束形成比线性蠕虫状胶束的形成更难。因此，支化蠕虫状胶束的形成需要更低的 Zeta 电位阈值。Shinoda 等人^[140]研究了膜融合过程中曲率对自由能垒的影响，同样发现具有较高曲率膜的能量融合势垒更低，融合能力更强。

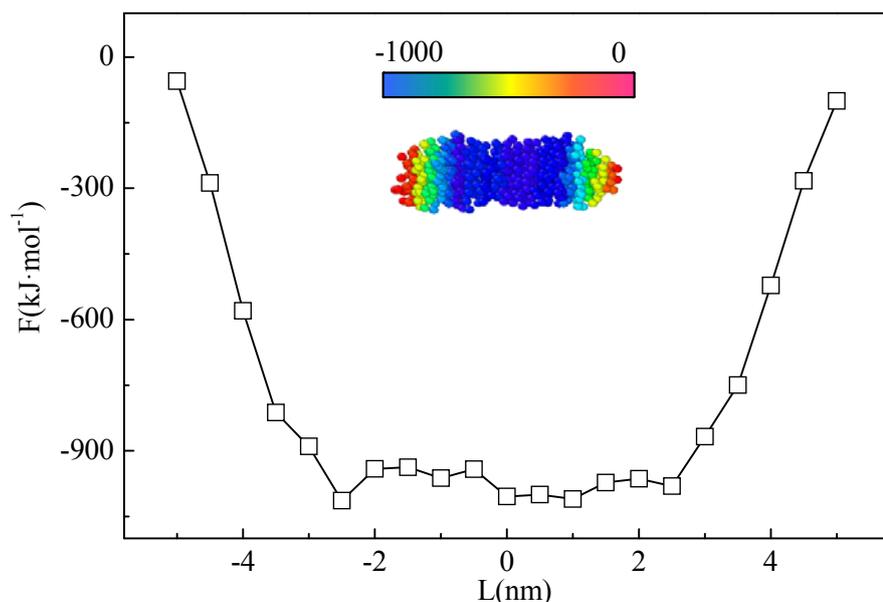


图 4-10 沿蠕虫状胶束长轴方向势能的变化

Fig4-10 Pair potential energy (Φ) along the contour of the wormlike micelle. The distance L is measured from the mid of the micelle. Inset: color-coded to illustrate the difference in $\Phi(L)$

在支化蠕虫状胶束形成过程中，“盐桥”结构是支化蠕虫状胶束形成的必要条件，并且据我们所知，这是第一次发现这种非常有趣的“盐桥”结构。“盐桥”结构在支化蠕虫状胶束形成中扮演着重要的角色，首先一些有机离子优先跳到两个胶束之间的中间区域形成“盐桥”结构，然后“盐桥”结构诱导一些表面活性剂分子从胶束中跳跃出胶

束表面形成茎结构。为了阐明这种“两步跳跃”的机制，我们采用 ABF 方法^[216, 217]计算了有机盐离子和表面活性剂跳出胶束表面的自由能曲线。此外，为了模拟“盐桥”结构对表面活性剂自由能曲线的影响，我们同样计算了存在盐桥结构时表面活性剂跳出胶束表面的自由能曲线。计算结果如图 4-11 所示，总体来说，有机盐比表面活性剂更容易跳出胶束表面，并且有无“盐桥”结构，表面活性剂完全脱离胶束表面的自由能差值基本一致。然而，实际上无论是盐离子的跳跃还是表面活性剂跳跃，在形成支化蠕虫状胶束胶束时，都不是完全的脱离。因此，我们定义了一种新的参量，未完全脱离的解离能：自由能曲线中表面活性剂或盐离子的平衡位置（对应自由能为 0 的点）与脱离距离在 2.8 nm 处自由能的差值。有机盐、表面活性剂在无“盐桥”结构存在条件下以及表面活性剂在有“盐桥”结构存在条件下的解离能变化曲线计算结果如图 4-12 所示。其中， Sal^- 的解离能为 $9.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，表面活性剂在无“盐桥”结构存在条件下解离能为 $17.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，说明表面活性剂跳出胶束表面的能力比盐离子跳出胶束表面的能力更弱。当存在“盐桥”结构，表面活性剂的解离能为 $9.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，接近原来解离能值的一半，说明“盐桥”结构对表面活性剂跳出胶束表面形成茎结构有非常大的促进作用。

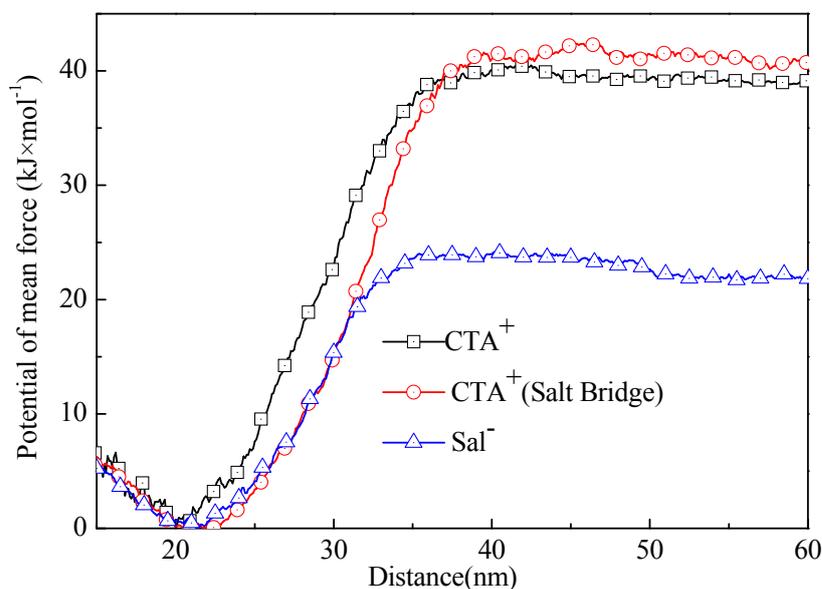


图 4-11 有无盐桥下的表面活性剂以及有机盐脱离胶束表面的自由能

Fig4-11 The PMF of surfactant (presence or absence salt bridge) and salt escape from micelle

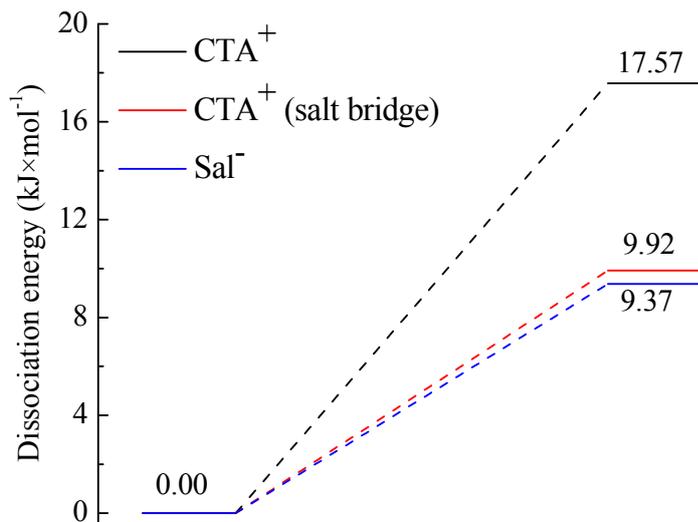


图 4-12 CTA⁺ 和 Sal⁻的解离能

Fig4-12 The dissociation energy barrier for CTA⁺ and Sal⁻

4.3.4 支化胶束动力学

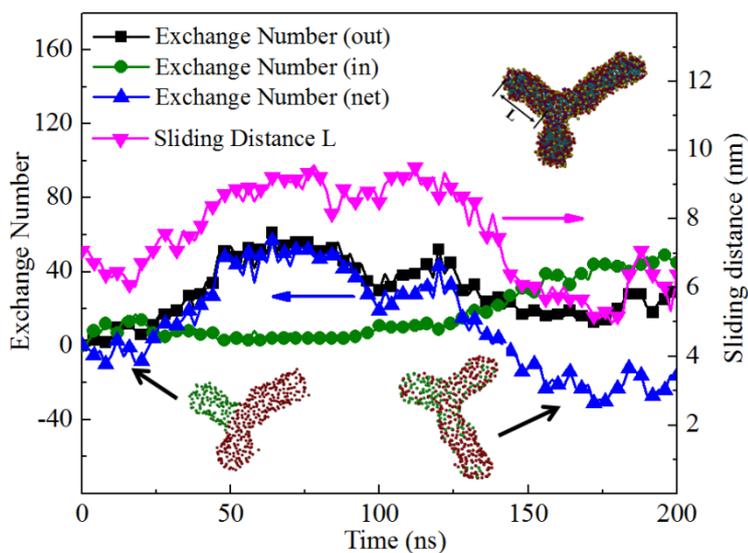


图 4-13 支化胶束的分支部分和主干部分之间的表面活性剂交换数目变化以及滑移距离 L 的变化

Fig4-13 Evolution of exchange number of surfactant between branch (the green part in the bottom embedded diagram) and trunk (the red part in the bottom embedded diagram). And evolution of sliding distances L (pink line)

支化蠕虫状胶束是一个处于动态运动的聚集结构体，通过支化蠕虫状胶束运动轨迹的监测，发现支化蠕虫状胶束的支化点可沿着蠕虫状胶束的轮廓方向滑动。我们猜测支化点的移动是蠕虫状胶束不同部位表面活性剂交换的结果。为了验证此观点，我们计算了蠕虫状胶束分支结构部分与支化蠕虫状胶束主干部分之间的表面活性剂交换量（图

4-13)。如果表面活性剂头基与支化蠕虫状胶束主干（图 4-13 插图中橘色部分）中心轴线之间的距离大于蠕虫状胶束的半径（ $\sim 2.3\text{nm}$ ），则这部分表面活性剂认定为分支结构（图 4-13 插图中绿色部分）。此外，我们还计算了蠕虫状胶束支化结构部分沿蠕虫状胶束主干轮廓滑动距离 L 随时间的变化值，结果同样显示在图 4-13 中。支化点随时间的滑动过程中，胶束两部分表面活性剂的净交换数与滑动距离 L 同步波动，证明我们的猜测是正确的。

在支化点的滑动过程中，我们计算了体系中总势能随时间的变化值，计算结果如图 4-14 所示。在形成分支结构之后，总势能基本是恒定的，表明支化点的滑动是相当容易的。因此在实验中，支化点很容易沿着蠕虫状胶束轮廓滑动，从而使外加的应力逐步消除，导致体系的粘度降低^[49]。在这里，需要解决一个最值得关心的问题：如何降低这种构象形成的可能性？

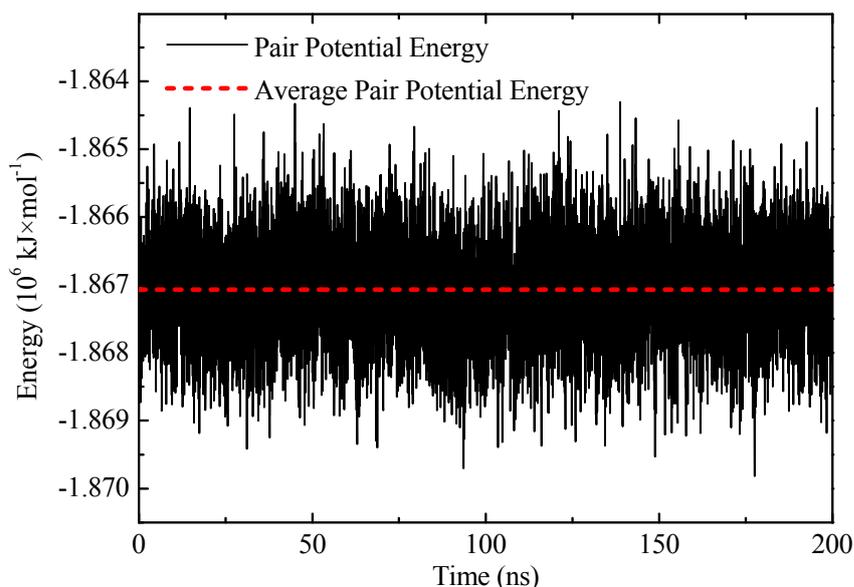


图 4-14 支化蠕虫状胶束的分支结构在滑动过程中体系能量变化

Fig4-14 The summation of pair potential energy as a function of time. The red line indicates average pair potential energy in the last 100 ns.

4.3.5 降低支化胶束形成概率的方法

通过分析支化蠕虫状胶束的形成过程发现，形成过程主要分为四个阶段，胶束的靠近、“盐桥”的形成、茎的形成、支化结构的形成。对应的我们可以采取三种对策来阻止支化蠕虫状胶束形成，即：阻止胶束的相互靠近、避免“盐桥”的形成、使茎结构分裂。然而，由于茎结构形成之后，在体系总能量的驱动下是很容易转变形成支化结构，所以茎分裂不容易实现，除非使用一些外部扰动，例如溶液中离子强度的突然变化或者

在一些具有外界响应的表面活性剂体系中外部条件的改变（如：热，光，pH 等）^[159, 232]。另一种方法，防止两个胶束的相互靠近，这是一种最直接和最容易想到的方法，即调节摩尔比 R_c 使 Zeta 电位位于 32mV 至 43mV 的范围内。

第三种方法，防止“盐桥”形成，由于我们首次发现了这种结构的形成，因此之前报道中并没有对如何阻止这种结构的产生做详细的描述。在“盐桥”结构形成过程中，离子从胶束表面跳跃到两个胶束的中间，如果离子“跳跃”的概率降低，那么“盐桥”的形成将被抑制，从而使得形成支化蠕虫状胶束的可能性降低。“盐桥”的概率与离子的快速弛豫时间存在重要的关联，快速弛豫时间是指胶束表面吸附的离子和本体溶液之间的离子相互交换的平均时间^[171, 233]。如果增加有机盐离子的吸附强度，快速弛豫时间将变长，“盐桥”的产生概率将降低。为了证明我们的观点，我们使用了一种吸附作用更强的有机盐离子 Na-mSal 代替 NaSal。对 CTAB 和 Na-mSal 组成的体系进行了四次独立的模拟，模拟最终结果显示四次独立模拟中有一个体系形成了线性蠕虫状胶束而没有形成支化蠕虫状胶束（图 4-15），但是，对于 NaSal/CTAB 体系，独立的四次模拟中，最终的平衡构型都是支化蠕虫状胶束（图 4-7）。此外，我们把 CTAB/NaSal 和 CTAB/Na-mSal 两种溶液体系放入一个更大的模拟体系中进行模拟，体系尺寸为 30 nm × 30 nm × 30 nm。模拟的最终平衡构型如图 4-16 所示，对于 CTAB/NaSal 和 CTAB/Na-mSal 两种体系，最终体系分支点的数量分别为 6 和 4。模拟结果证实，通过增加有机盐在胶束表面的吸附强度能够降低支化蠕虫状胶束的形成概率。

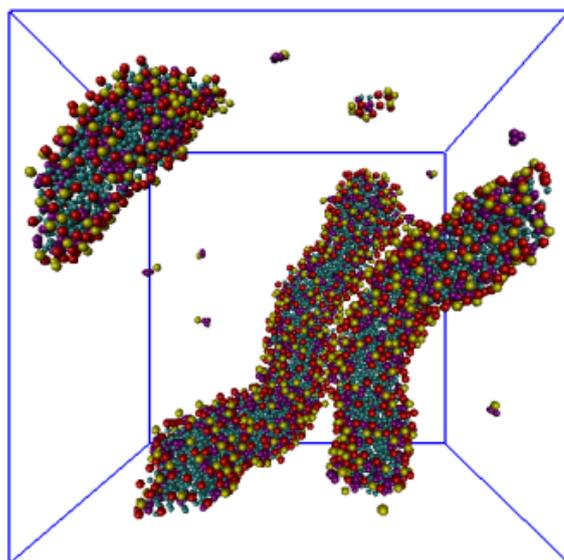


图 4-15 Na-mSal/CTAB 小体系自组装平衡构型

Fig4-15 The snapshot of equilibrium morphologies of binary of CTAB and sodium 5-methylsalicylate in bulk solution

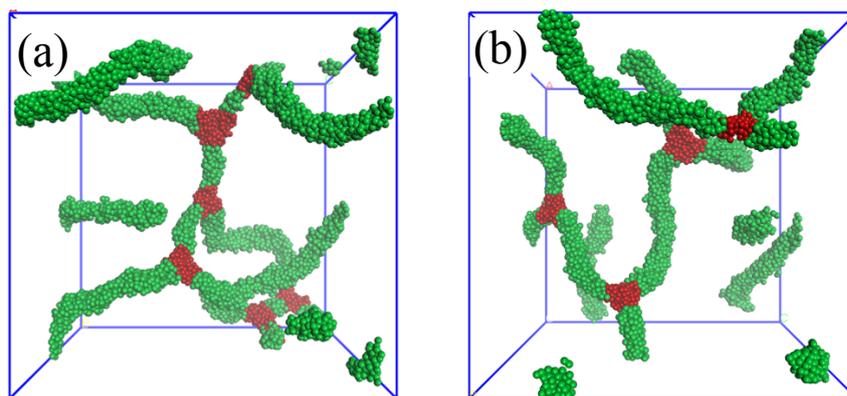


图 4-16 NaSal/CTAB 和 Na-mSal/CTAB 大体系自组平衡构型

Fig4-16 The snapshot of equilibrium morphologies of binary of NaSal/CTAB

(a) and Na-mSal/CTAB (b) in bulk solution. For clarity, only type C1 beads are shown and the branched points are colored red

此外，由于表面活性剂的快速弛豫时间比有机盐更长，因此，可推测在胶束具有相同 Zeta 电位条件下，与有机盐和表面活性剂混合体系相比，阴阳离子表面活性剂复配体系中形成支化蠕虫状胶束的概率要更低。对于阴阳离子表面活性剂复配体系（NaOA/OTAB），Raghavan 等人^[226]研究发现，在粘度峰附近分支点的密度没有明显的差别，分支不是影响阴阳离子表面活性剂复配体系流变性的重要因素。然而，对于有机盐和离子表面活性剂体系在粘度峰值附近分支点的密度具有显著差异，并且这种体系粘弹性的降低主要是由支化结构形成导致的。从盐离子“跳跃”的角度，可以对这两种体系之间的差异在一定程度上给出解释。

4.4 本章小结

本章是第三章研究结果的延续，主要工作是运用粗粒化分子动力学模拟的方法，研究了有机盐和阳离子表面活性剂混合体系形成支化蠕虫状胶束的条件、机理和动力学，并提出了降低支化胶束形成概率的方法，总结如下：

(1) 通过改变有机盐和表面活性剂浓度，阳离子表面活性剂体系聚集形貌主要有球形胶束、线性蠕虫状胶束和支化蠕虫状胶束。体系自组装相图显示，支化蠕虫胶束的形成区域更加接近静电屏蔽作用更强的中心区域。

(2) 支化蠕虫状胶束的形成主要经历四个阶段，两个蠕虫状胶束的靠近、“盐桥”结构的产生、茎结构的产生和支化结构的形成。形成过程中发现了“两步跳跃”现象，即：一些有机盐首先跳跃到两个胶束的中心区域，形成“盐桥”结构，然后带动一些表

面活性剂再跳跃到两个胶束中间区域，形成茎结构。

（3）讨论了如何降低体系支化胶束产生概率的方法，并主要探讨了通过增加有机盐吸附强度，从而降低“盐桥”结构产生概率来降低支化胶束产生概率的方法。

第五章 阴阳离子表面活性剂复配体系粘度的预测及实验验证

5.1 引言

通过联接基团长度对双子表面活性剂自组装形貌影响的研究（第二章），我们提出了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法，通过有机盐对双子表面活性剂体系流变性能及自组装行为影响的研究（第三章和第四章），我们提出了评判体系是否形成支化胶束和评判蠕虫状胶束长度的方法。而前期文献调研发现，表面活性剂体系的粘弹性与自组装形貌、蠕虫状胶束的长度和蠕虫状胶束的支化状态密切相关，因此通过形貌预测方法、长度评判方法和支化评判方法可对表面活性剂自组装体系粘弹性能进行理论评价。

本章中，我们主要应用上述粘弹性能的理论评价方法对一种复配体系的粘度变化规律进行预测，并通过实验对预测结果进行验证，然后通过模拟进一步揭示复配体系粘度变化机理。选择复配体系研究的原因是复配体系与表面活性剂、有机盐混合体系有较大差别，可以佐证我们所提出预测方法的普适性。复配体系中选取阴离子表面活性剂为一种含有不饱和疏水长链的氨基酸类阴离子表面活性剂，选取这种表面活性剂是基于以下几点考虑：（1）长链表面活性剂更容易形成较长的蠕虫状胶束，有望具有较高的粘弹性能^[72, 102]；（2）实验上氨基酸类表面活性剂环境友好，在实际应用污染小^[234]；（3）疏水基团之间的顺式不饱和双键阻止表面活性剂分子在低温环境下的更紧密堆积，具有较低的 Kraff 温度，增加表面活性剂低温下的溶解性能^[72, 74]。

5.2 模拟与实验方法

5.2.1 模拟方法

5.2.1.1 粘度预测模拟参数设置

本章采用粗粒化分子动力学预测阳离子表面活性剂辛烷三甲基溴化铵（OTAB）与阴离子表面活性剂 2-(N-芥酰-N-甲基氨基)乙酸盐（EMAA）复配体系的粘度变化规律。自组装形貌的预测采用第一章提出的形貌预测方法，即把两个的球形胶束置于尺寸为 $12 \times 12 \times 20 \text{ nm}^3$ 的模拟体系中，球形胶束可根据离心率判断，判断结果如图 5-3 所示，在复配比例为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 下，球形胶束包含的 EMAA 的数目分别为 125, 120, 110, 105, 100, 95；OTAB 的个数分别为 0, 24, 44, 63, 80, 95，所有体系模拟时间设为 1 us，并观察胶束的融合情况及融合之后胶束的形貌，模拟参数设置同自组

装模拟，具体设置同 2.2.2 节。

形成支化胶束能力的评判方法采用第三章提出的评判方法，主要是通过对比支化胶束形成能的方法进行评判，其中横跨 X 方向的蠕虫状胶束中在复配比例为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 时，EMAA 的数量分别为 300, 288, 264, 252, 240, 228, OTAB 的个数为 0, 57, 105, 151, 192, 228，体系中球形胶束的包含的 EMAA 的个数分别为 125, 120, 110, 105, 100, 95, OTAB 的个数分别为 0, 24, 44, 63, 80, 95。支化胶束形成自由能的计算的具体细节同 3.2.2.4 节。

蠕虫状胶束长度的预测方法采用第三章提出胶束长度预测的方法，主要通过计算胶束分离能并对比分离能的差别来进行预测，蠕虫状胶束根据复配比例的不同，胶束中包含的 EMAA 的数目分别为 300, 288, 264, 252, 240, 228, OTAB 的个数为 0, 57, 105, 151, 192, 228，胶束分离能计算的具体计算细节同 3.2.2.5 节。

5.2.1.2 力场参数

本章中粗粒化结构的划分如图 5-1 所示，力场采用 Martini 力场^[111]，其中 C₂ 珠子代表三个疏水 C 及其周围的氢，C₄ 珠子代表含有双键的碳氢片段，Q_a 代表阴离子表面活性剂带电的头基，Q₀ 珠子代表阳离子表面活性剂的带电头基。因此，EMAA⁻简化为 C₂-C₂-C₄-C₂-C₂-C₂-Q_a，OTAB⁺简化为 C₂-C₂-Q₀。OTAB⁻的粗粒化方法与之前文献报道^[131]相类似，EMAA⁻的粗粒化方法根据文献^[111]的定义设置。其它反离子以及水的力场参数设置同 2.2.3 节。

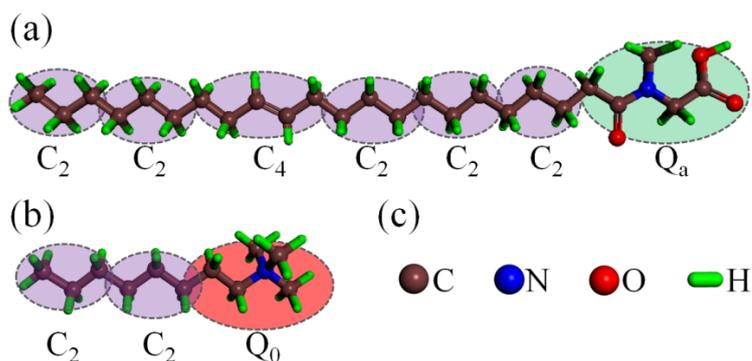


图 5-1 表面活性剂 EMAA 和 OTAB 的粗粒化结构

Fig5-1 The coarse-grain mapping for (a) EMAA⁻ and (b) OTAB⁺. (c) atom color code: C, brown; N, blue; O, red; H, green

5.2.1.3 自组装形貌初始构型及参数设置

复配体系自组装行为研究中我们采用体相模型，设定 EMAA 的个数为 600，OTAB 的个数分别为 0, 120, 240, 360, 480, 600，按照水的真实密度在其空余部分填入水

珠子，并利用 Packmol 软件^[194]把所有分子填入到尺寸为 $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ 的模拟体系中，模拟的参数设置同 2.2.2 节。

5.2.1.4 胶束融合自由能参数设置

胶束融合自由能的计算细节同 3.2.2.4 节，体系中球形胶束的包含的 EMAA 的个数分别为 125, 120, 110, 105, 100, 95, OTAB 的个数分别为 0, 24, 44, 63, 80, 95。

5.2.1.5 胶束表面 Zeta 电位的理论计算

胶束表面 Zeta 电位计算的具体理论同 4.2.4 节。

5.2.2 实验方法

5.2.2.1 实验药品

本次试验中所使用的药品如表 5-1 所示

表 5-1 实验药品

Table 5-1 Laboratory Chemicals & Reagents

实验试剂名称	试剂规格	试剂生产商家
芥酸	分析纯	阿拉丁实业有限公司
肌氨酸	分析纯	阿拉丁实业有限公司
草酰氯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙酸乙酯	分析纯	天津富裕县化学试剂有限公司
石油醚	分析纯	天津富裕县化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津富裕县化学试剂有限公司
二氯甲烷	分析纯	天津富裕县化学试剂有限公司
辛基三甲基溴化铵	分析纯	天津富裕县化学试剂有限公司

5.2.2.2 EMAA 合成方法及结构表征

向两口烧瓶中加入芥酸 (6.62 g)、二氯甲烷 (40.00 ml)，搅拌均匀后，在冰水浴下，20 分钟内逐渐滴加草酰氯 (4.50 ml)，在室温下继续反应 2 小时，最后通过减压抽掉二氯甲烷和剩余未反应的草酰氯。

向三口烧瓶中加入肌氨酸 (2.08 g)、去离子水 (30.00 ml)，完全溶解后，用 10% 氢氧化钠水溶液调节 PH 在 9-10。在 30-35 °C 下，同时滴加第一步产物和 10% 氢氧化钠水溶液，滴加完成后再继续反应 2 小时。用浓盐酸调节 PH 至 3，加入乙酸乙酯萃取，再用去离子水洗至中性，用无水硫酸钠干燥 4 小时。最后用旋转蒸发器浓缩掉乙酸乙酯后，在石油醚 (60-90 °C) 中重结晶得到产物，干燥储存。

H-NMR 表征，溶剂为氘代氯仿，使用德国布鲁克公司的 Ascend 400 MHz 仪器进

行氢谱测试；合成产物的核磁共振氢谱图如图 5-2 所示。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) $\delta=0.87(3\text{H}, -\text{CH}_3)$, $1.01-1.28(28\text{H}, \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-$), $1.54-1.74(2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)$, $1.8-2.13(4\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), $2.15-2.39(2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CO}-)$, $3.11(3\text{H}, -\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOH})$, $4.11-4.23(2\text{H}, -\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2-\text{COOH})$, $5.25-5.44(2\text{H}, -\text{CH}=\text{CH}-)$ 。可以确定目标表面活性剂 EMAA 合成成功。

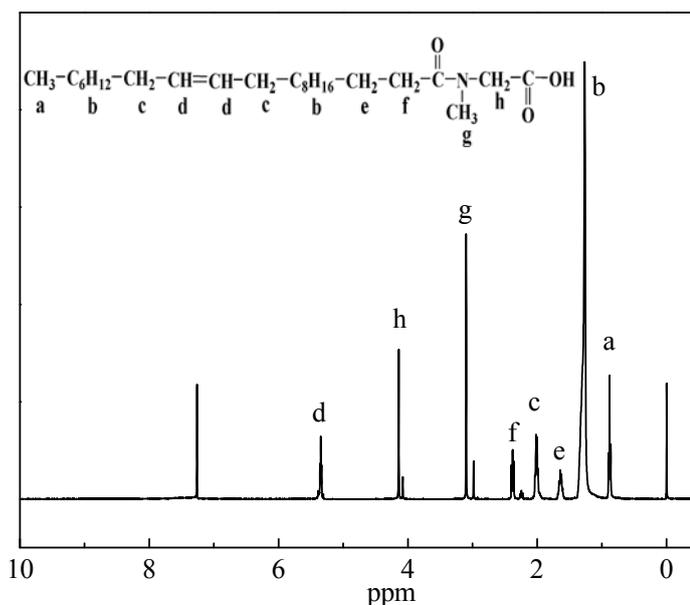


图 5-2 EMAA 的核磁共振氢谱

Fig5-2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of EMAA

5.2.2.3 粘弹性测定方法

称取一定质量分数的样品，配制摩尔分数为 100 mM/L 的 EMAA 溶液，随后向溶液中加入 OTAB，OTAB 的摩尔分数分别为 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180 和 200 mM/L。所有样品在高温下混合并搅拌均匀，然后在 30 °C 左右的环境中保存三天。所有样品测试前未见浑浊。

流变性能测试方法同 3.2.1.3 节。

5.2.2.4 Cryo-TEM

Cryo-TEM 观察的具体方法同 3.2.1.4 节。

5.3 结果与讨论

5.3.1 复配体系粘度规律的模拟预测

5.3.1.1 离心率测量

为了得到球形胶束，我们测量了不同复配比例下，不同数目的阴离子表面活性剂 EMAA 形成胶束的离心率，计算结果如图 5-3 所示，从图中可以发现，不同复配比例下球形胶束向棒状胶束转变时的转变点是有差别的，复配比例为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 时，转变点对应的 EMAA 的数目分别为 25, 120, 110, 105, 100 和 95。基于离心率得到形貌预测、支化评判和长度预测模型中所需要的表面活性剂个数。

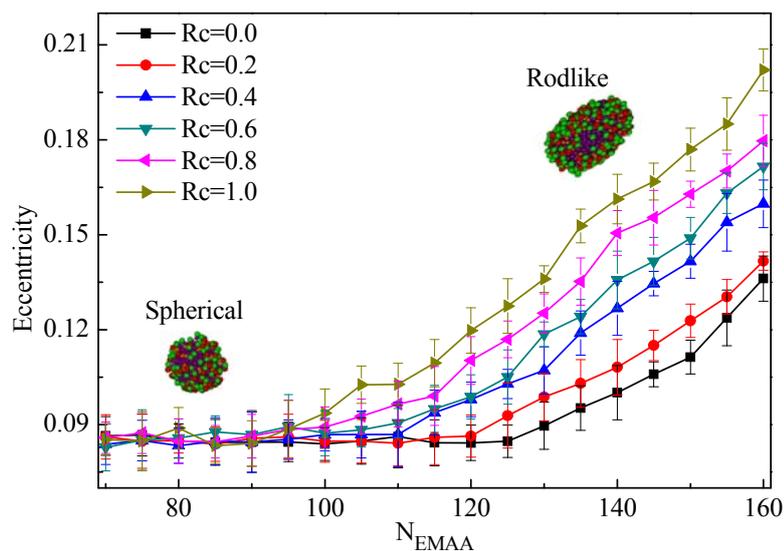


图 5-3 胶束离心率在不同复配比例下随 EMAA 聚集数目变化曲线

Fig5-3 Eccentricity of the micelle against aggregation number of EMAA for OTAB/EMAA mixtures

5.3.1.2 形貌预测

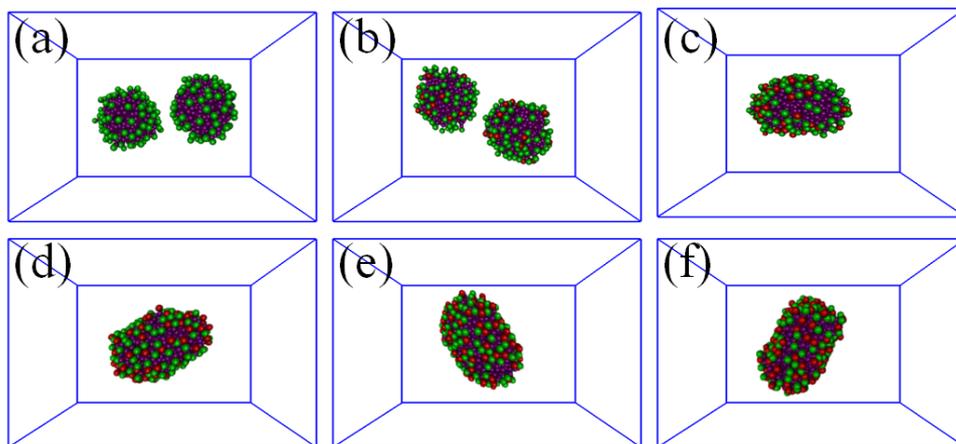


图5-4 OTAB/EMAA复配体系在不同复配比例下球形胶束融合后的形貌

Fig5-4 The final structure of two spherical micellar for OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

在不同比例下体系中两个球形胶束的最终自组装形貌如图 5-4 所示，由图可知，复配比例为 0 和 0.2 时，球形胶束不融合，可推测在这两种复配比例下，对应的宏观体系更容易形成球形胶束，溶液体系不具有增粘效果；复配比例为 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 时，

球形胶束最终都融合在一起，并形成棒状胶束，说明这些体系中表面活性剂具备自组装形成蠕虫状胶束的潜力，有可能具有较好的增粘效果。

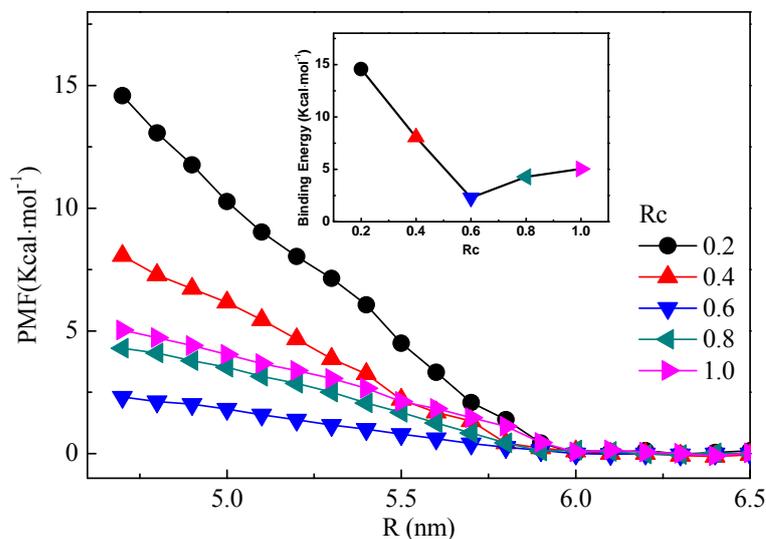


图 5-5 不同复配比例下的复配体系的支化胶束形成过程中的自由能变化曲线，插图为根据自由能曲线计算出的支化胶束形成势垒

Fig5-5 Potential of mean force (PMF) in the progress of branch micelles formation for OTAB/EMAA micelles at different C_{OTAB} , inset represents the branch micelle formation barrier calculated via PMF

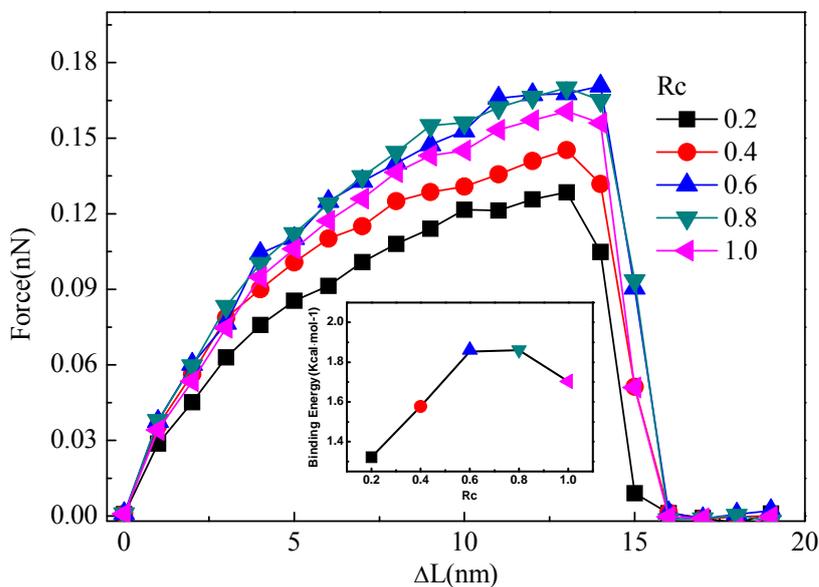


图 5-6 不同复配比例下 OTAB/EMAA 组成的蠕虫状胶束在非轴向拉伸过程中随拉伸距离的受力变化，插图为根据受力曲线计算出的分离能

Fig5-6 Dependence of force on wormlike micelles extension at different mole ratio of OTAB/EMAA mixtures, inset shows the scission energy as function of mole ratio calculated via force curve

5.3.1.3 支化评判

根据支化胶束形成自由能评判复配体系是否形成支化结构,计算结果如图 5-5 所示,由图可知,所有表面活性剂体系的支化形成结合能都大于 $0 K_B T$,说明我们研究的所有体系都不容易形成支化胶束,所以后续研究过程中可以不考虑支化对体系粘度的影响。

5.3.1.4 长度预测

根据胶束分离能预测复配体系的长度变化规律,分离能的计算结果如图 5-6 所示,由图可知,分离能先增加后减小,并且在 0.6-0.8 附近达到最大值。综上三个方面,复配体系中蠕虫状胶束的长度和粘度随着复配比例的增加先增大后减小,并且在 0.6-0.8 附近长度和粘度达到最大值。

5.3.2 复配体系流变性能的实验测定

5.3.2.1 静态剪切

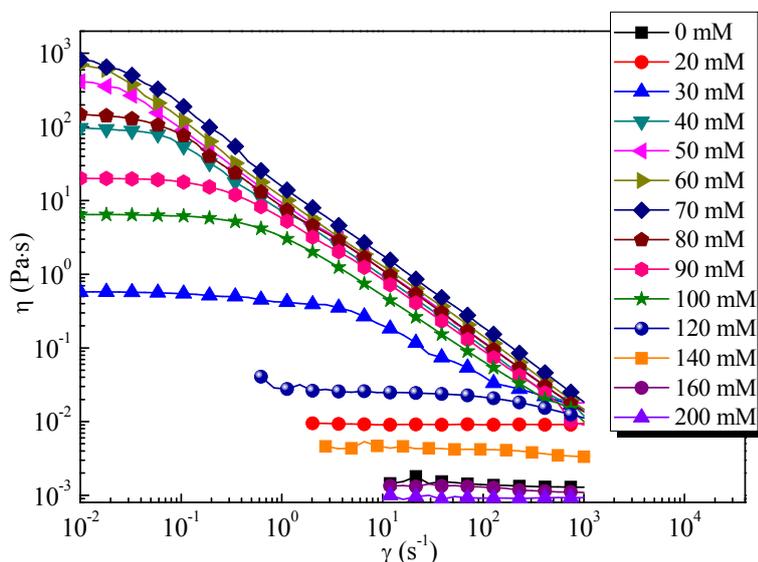


图 5-7 OTAB/EMAA 复配体系在不同 OTAB 浓度下粘度随剪切速率变化曲线

Fig5-7 Viscosity versus shear rate for OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

为了验证模拟预测结果,我们测量了在不同复配比例下表面活性剂复配体系的静态剪切性能。图 5-7 展示了不同复配比例下 OTAB/EMAA 复配体系的静态剪切曲线,由图可知 OTAB 浓度对复配体系流变性能具有重要的影响。当 OTAB 处于低浓度时,复配体系的粘度不受剪切速率的影响,呈现出牛顿流体的性质;当 OTAB 的浓度达到 30 mM/L 时,复配体系出现了剪切稀化现象,这是表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束的典型现象,意味着复配体系自组装形成了蠕虫状胶束^[218];当 OTAB 的浓度超过 120 mM 时,复配体系的粘度再次表现为牛顿流体性质。根据目前应用比较广泛的 Carreau 模型^[80, 81, 235],拟合静态剪切曲线,可得到不同复配比例下的零剪切粘度。如图 5-8 所示,

当 OTAB 处于低浓度 (<30 mM) 时，由于表面活性剂自组装成球形胶束，复配体系的零剪切粘度而非常低；随着 OTAB 浓度的增加，溶液的粘度显著增加，继续增加 OTAB 的浓度，溶液的粘度开始下降，体系粘度最大值对应的复配比例为 $C_{OTAB}:C_{EMAA}=0.6$ ，零剪切粘度的变化结果基本与模拟预测结果基本一致，验证了模拟预测方法的正确性。

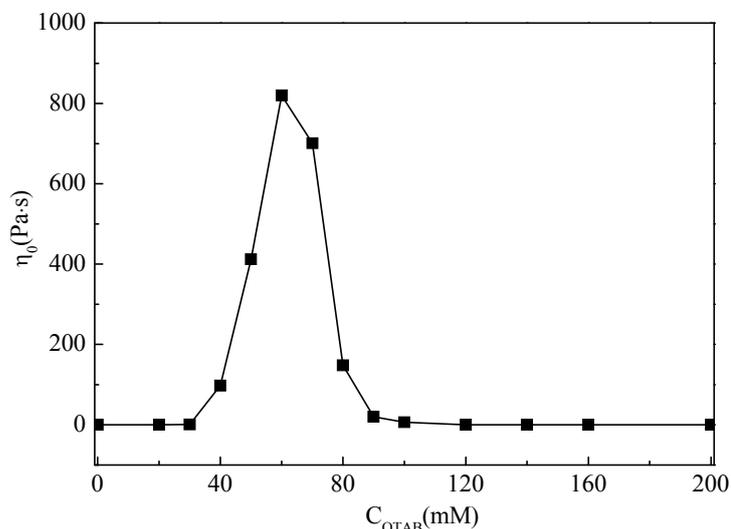


图 5-8 OTAB/EMAA 复配体系在不同 OTAB 浓度下零剪切粘度变化

Fig5-8 Variation of Zero shear viscosity of OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

5.3.2.2 动态剪切

作为表面活性剂自组装的一种结构，蠕虫状胶束经过迅速的断裂和重组，是一种动态平衡的聚集结构^[219]。在动态剪切过程中，如 Cates 等人^[236]研究报道，存在两个时间标度：蠕虫胶束的爬行时间 (τ_{rep}) 和断裂时间 (τ_b)。如果 $\tau_b \ll \tau_{rep}$ ，蠕虫状胶束的粘弹性行为可以用单个弛豫时间 (τ_R) 的 Maxwell 模型^[109]描述，

$$\tau_R = (\tau_b \tau_{rep})^{1/2} \quad (5-1)$$

$$G' = \frac{(\omega \tau_R)^2}{1 + (\omega \tau_R)^2} G_0 \quad (5-2)$$

$$G'' = \frac{\omega \tau_R}{1 + (\omega \tau_R)^2} G_0 \quad (5-3)$$

其中 G' 是储能模量， G'' 是耗能模量， ω 是角振荡频率， τ_R 可以用 ω_c 的倒数来估计，这里 ω_c 是两个相等模量的交叉点对应的频率值， G_0 是平台模量，可以使用关系式 $G_0 = 2 G''_{\omega_c}$ 计算， G''_{ω_c} 为 ω_c 处的耗能模量值。此外，表面活性剂的流变行为与 Maxwell 流体的符合程度可以通过 Cole-Cole 图 (G'' vs. G') 表征：

$$\left(G' - \frac{G_0}{2}\right) + G''^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2 \quad (5-4)$$

当表面活性剂流变行为不能通过简单的Maxwell模型拟合时，在临界频率 ω 处会观察到半圆形的偏离行为。

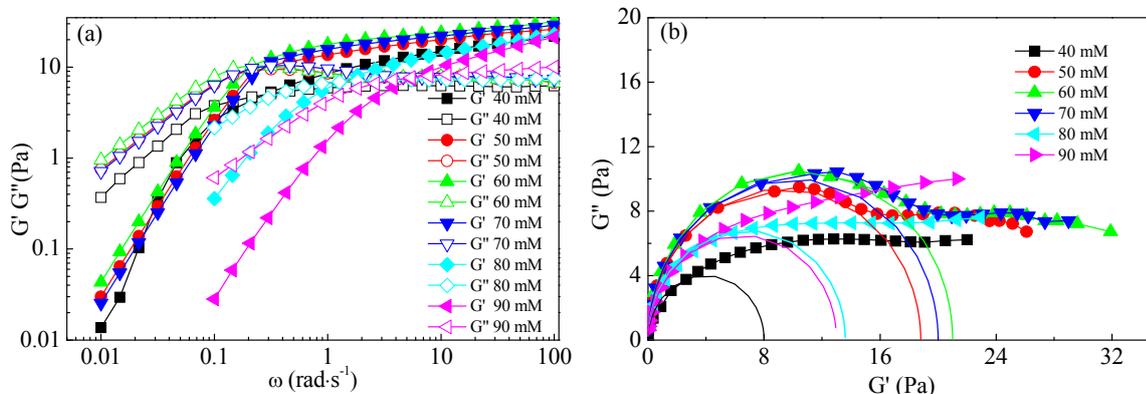


图5-9 (a) OTAB/EMAA复配体系在不同复配比例下的粘性模量和弹性模量随角频率(ω)的变化(b)

OTAB/EMAA复配体系在不同OTAB浓度下的Cole-Cole图

Fig5-9 (a) Oscillatory rheology behavior of OTAB/EMAA mixtures as a function of frequency (ω); (b)

Cole-Cole plots of the OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

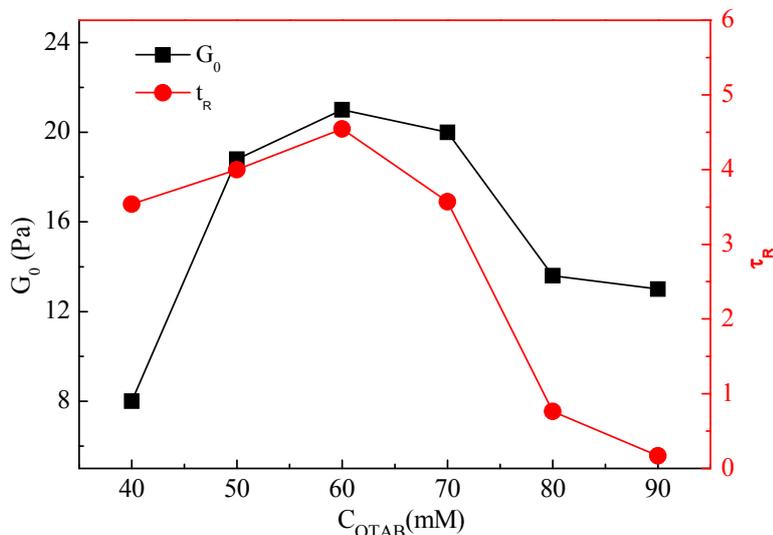


图 5-10 复配体系的平台模量 (G_0) 和弛豫时间 (τ_R) 随 OTAB 浓度变化曲线

Fig5-10 Variation of the plateau modulus (G_0) and the stress relaxation time (τ_R) of of OTAB/EMAA mixtures as a function of C_{OTAB}

OTAB/EMAA复配体系的粘弹性行为通过振荡流变测量表征，如图5-9 (a)所示，复配体系的所有粘弹性曲线都具有相同的趋势，在高频下， G'' 超过 G' ，体系表现出弹性的特征；在低频下， G'' 小于 G' ，体系表现为粘性行为。Cole-Cole图可以反映出溶液体系的粘弹性行为与Maxwell模型之间的相似程度，如图5-9 (b) 所示，所有曲线在低频下与

半圆形吻合良好，表明在这些混合物中形成蠕虫状胶束；但在高频下，粘弹性曲线偏离理论模型，表明体系转变为短弛豫时间的Rouse模型^[220]，这也是表面活性剂中形成蠕虫状胶束的另一个特征。基于粘弹性曲线可以得到 G_0 和 τ_R ，不同复配比例下的 G_0 和 τ_R 的计算值如图5-10所示。一般认为， G_0 表示蠕虫状胶束的缠结数密度， τ_R 表示两个缠结点之间的蠕虫状胶束的长度^[221]。首先， G_0 和 τ_R 随着OTAB浓度逐渐增加而增加，然后随着OTAB浓度的增加而减小。这些结果与大多数离子表面活性剂和有机盐体系不同^[75-77, 80, 105]，其中 G_0 随着有机盐的浓度增加一直保持增加，在这些体系中体系粘度达到最大后粘度的降低是由于体系产生了支化胶束结构。因此，在我们研究的复配体系中，粘度达到最大值之后再降低的原因可能是体系形成的蠕虫状胶束变短。

5.3.2.3 Cryo-TEM

为了验证上述结论，我们通过 Cryo-TEM 对溶液体系的形貌进行直接的观察，如图 5-11 所示，当 OTAB 的浓度较低， $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系形成较短的棒状胶束；当增加 OTAB 浓度达到 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系形成了相互缠绕的蠕虫状胶束；继续增加 OTAB 浓度达到 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，体系中观察到一些长度较短的蠕虫状胶束。Cryo-TEM 观测结果与证实了上述分析结果：粘度达到最大值之后再降低的原因是体系形成的蠕虫状胶束变短。

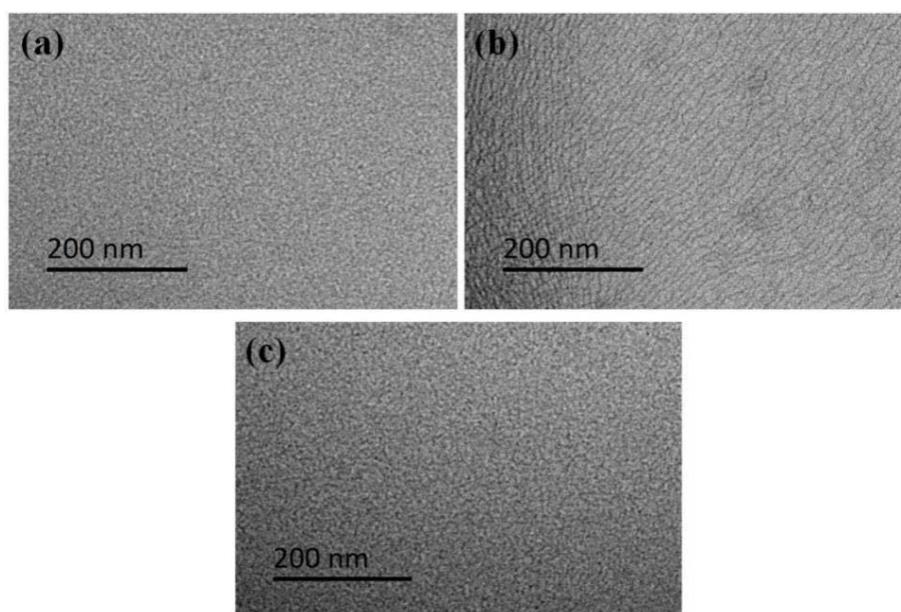


图 5-11 OTAB/EMAA 复配体系在不同复配比例下的 Cryo-TEM 图

Fig5-11 The Cryo-TEM images of the OTAB/EMAA mixture at different C_{OTAB} , (a)

$C_{OTAB}=40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $C_{OTAB}=60\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $C_{OTAB}=100\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

OTAB/EMAA复配体系聚集形态变化的原因可以基于堆积参数理论来理解。堆积参

数^[46]定义为 $P=v/a_0l$ ，其中 v 和 l 分别代表疏水尾部的体积和疏水尾链的有效长度， a_0 是表面活性剂头基的占有面积。当少量表面活性剂OTAB添加到EMAA溶液中时，阳离子和阴离子头基之间的强烈相互作用导致 a_0 急剧下降，聚集形态从球形胶束转变为棒状胶束，然后转变为长蠕虫状胶束，使得混合物的粘度随着OTAB浓度的增加而增加；随着表面活性剂OTAB的浓度继续增加，由于OTAB的链长远小于EMAA， a_0 降低的幅度减小， v 的变化程度逐渐增加，聚集形貌再由长度较长的蠕虫状胶束转变为长度较短的蠕虫状胶束。因此，随着OTAB浓度的增加，复配体系的粘度先增加后减少。

5.3.3 复配体系自组装机理的模拟研究

5.3.3.1 自组装构型

为了更好的理解不同长度蠕虫状胶束形成的原因，采用粗粒化分子动力学模拟方法研究了不同混合比例的阴离子表面活性剂的自组装行为。不同复配比例下的最终平衡构象的快照如图 5-12 所示，随着 OTAB/EMAA 复配比例由 0.0 增加到 1.0，聚集体形态发生球形胶束-棒状胶束-蠕虫状胶束-棒状胶束的转变，聚集形貌变化规律与实验分析结果基本一致。

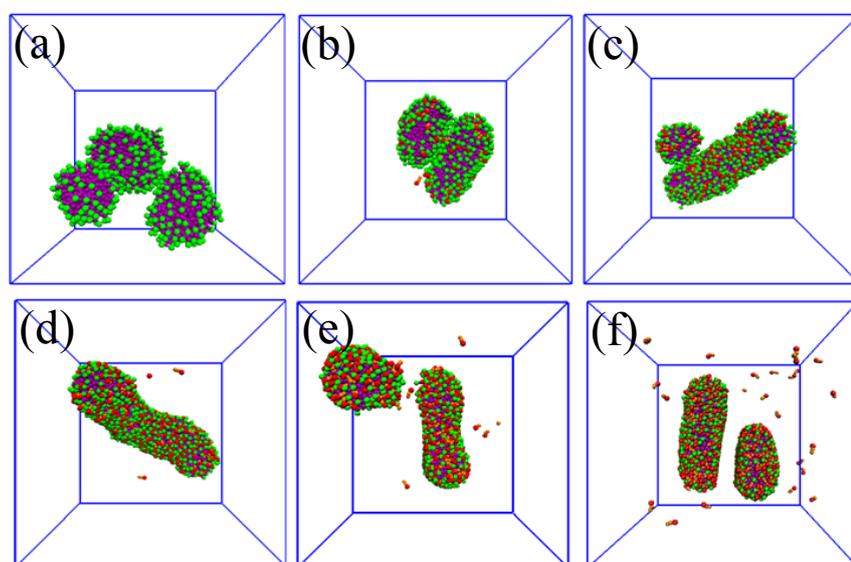


图5-12 OTAB/EMAA复配体系自组后的平衡构型。EMAA的浓度为100mM/L，OTAB / EMAA的摩尔比为：(a) 0.0，(b) 0.2，(c) 0.4，(d) 0.6，(e) 0.8，(f) 1.0。

Fig5-12 The snapshots of equilibrium configurations. The concentration of EMMA is 100 mM·L⁻¹, and the molar ratios of OTAB/EMMA is: (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, (f) 1.0, respectively.

For clarity, the water molecules are hidden

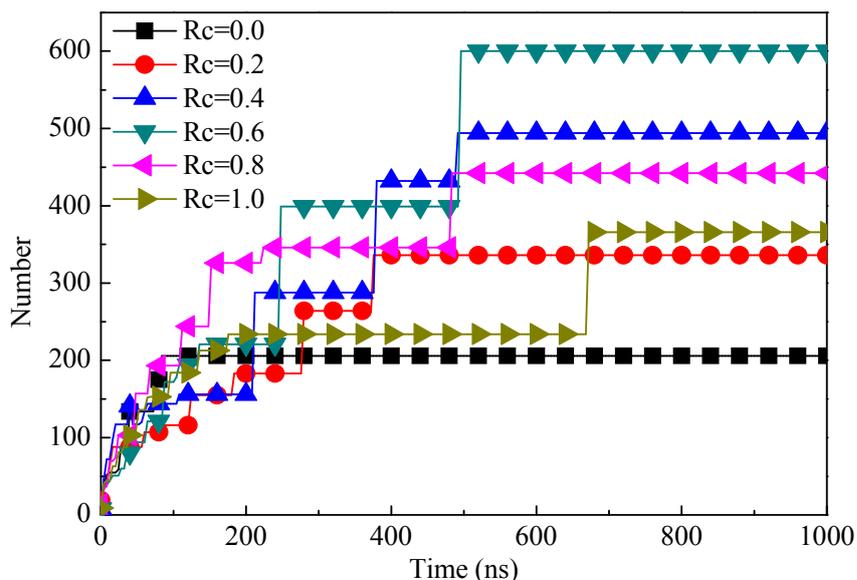


图 5-13 OTAB/EMAA 复配体系自组装过程中不同复配比例下胶束最大聚集数目随时间的变化曲线

Fig5-13 Evolutions of the maximum numbers of aggregate for OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

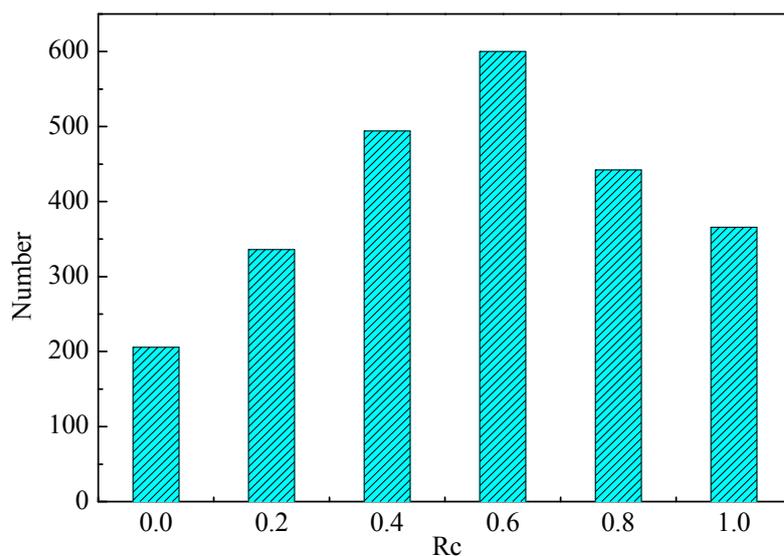


图 5-14 OTAB/EMAA 复配体系在不同复配比例下的胶束最大聚集数目

Fig5-14 The maximum numbers of aggregate of OTAB/EMAA mixtures at different C_{OTAB}

图 5-13 展示了复配体系在聚集过程中最大聚集集体聚集数目随时间的变化情况，在不同的复配比例下，最大胶束聚集数目最终都会达到平台值，表明模拟基本达到平衡状态。分析曲线的变化规律可知，在初始阶段，在强烈的疏水作用下随机分散的表面活性剂分子迅速成核聚成小团簇，所以聚集体的平均尺寸显示为线性增加；之后，聚集体的平均尺寸呈现台阶式的增加，这是胶束相互融合的表现。总体来讲，复配体系的自组装形成蠕虫状胶束的过程与双子表面活性剂体系非常相似。图 5-14 统计了不同复配比例下复配体系最大聚集集体最终的聚集数目，由图可知，胶束的聚集数目在复配比例 $Rc = 0.6$

时达到最大值，然后下降，与零剪切粘度的变化趋势一致。通过聚集体大小的变化再次说明，粘度达到最大值之后再降低的原因是体系形成的蠕虫状胶束变短。

5.3.3.2 不同长度胶束形成机理

自组装过程中，棒状或蠕虫状胶束的形成是球形胶束融合的结果。因此，通过评估胶束的融合能力，可以定性表征不同 OTAB 浓度下蠕虫状胶束的长度。胶束的融合能力可以通过计算 OTAB/EMAA 复配体系形成胶束的 PMF 来评估。如图 5-15 所示。当 $R_c = 0.0, 0.2, 1.0$ 时，PMF 随着两个胶束质心之间的距离 (r) 的减小而增加，而在其它情况下，PMF 随着 r 的减少而减小。插图中显示了不同比例的势垒高度，呈现先下降后增加的趋势，并且在 $R_c = 0.6$ 时达到最小值。因此复配体系形成的蠕虫状胶束在 $R_c = 0.6$ 达到最长。

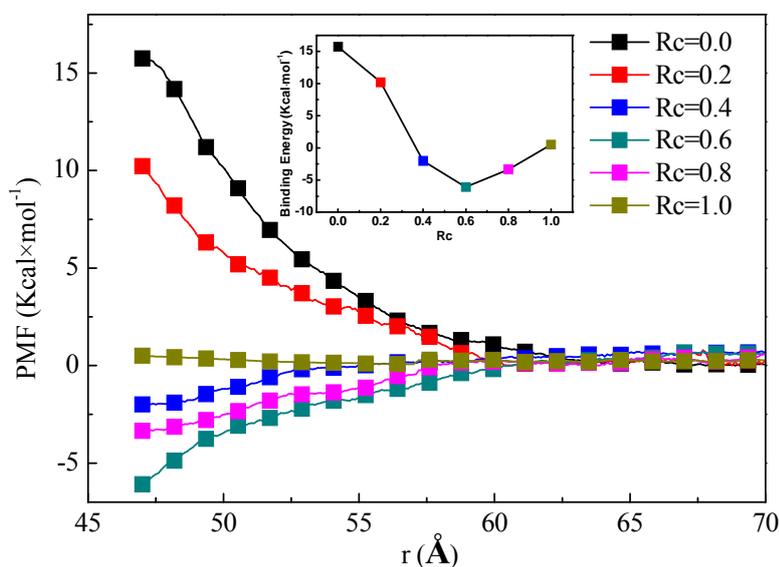


图 5-15 胶束融合过程中的随胶束质心距离方向的自由能变化曲线，插图代表由自由能曲线计算出的胶束融合势垒

Fig5-15 Potential of mean force (PMF) are plotted as a function of separation between the centers of mass of the two micelles for OTAB/EMAA micelles at different C_{OTAB}

为什么复配体系的势垒高度有这样的趋势？基于 DLVO 理论^[132, 209, 210]，胶束之间的相互作用来源于两个方面的贡献：吸引力和排斥力。排斥力主要来自两个胶束之间的静电排斥，吸引作用主要来自与胶束之间的疏水尾链相互吸引作用。静电排斥作用可以通过计算胶束表面的 Zeta 电位评判，如图 5-16 计算出了不同比例的 OTAB/EMAA 混合物的 Zeta 电位，结果表明，随着 R_c 的增加，Zeta 电位逐渐降低，这表明两个胶束之间的静电排斥逐步降低。胶束融合的吸收作用来源于疏水尾链的相互吸引作用。因此吸引

作用可通过计算表面活性剂的疏水部分和水之间的接触面积表征，水和胶束之间的疏水尾链的溶剂可极化表面积(SASA)通过嵌入在 Gromacs 软件中的 `g_sas` 命令进行计算^[195]。计算结果如图 5-16 所示，随着 R_c 的增加，胶束的 SASA 逐渐降低，这表明胶束融合的吸引力随着 R_c 的增加而降低。在这两个方面的影响下，随着 R_c 的增加，胶束融合的势垒高度先减小后增加。

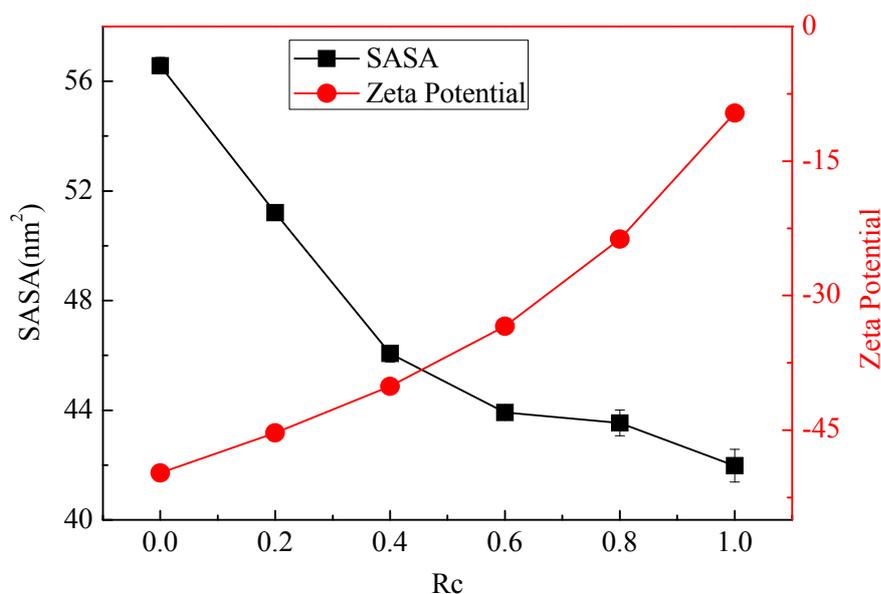


图 5-16 溶剂可极化表面积 (SASA) 与不同 OTAB 浓度下 OTAB/EMAA 胶束的 Zeta 电位
 Fig5-16 The solvent accessible surface area (SASA) and the Zeta potential of OTAB/EMAA micelles at different C_{OTAB}

5.4 本章小结

本章利用前几章提出的表面活性剂体系粘弹性能的理论评价方法，预测一种阴阳离子表面活性剂复配体系在不同复配比例下的粘度变化规律，并通过实验验证了预测结果，此外，进一步通过模拟揭示了复配比例引起胶束长度变化的机理。主要结论如下：

(1) 通过形貌预测方法、长度评判方法、支化评判方法预测了阴阳复配体系 OTAB/EMAA 体系随复配比例变化粘度的变化规律，预测结果显示复配比例在 0.6-0.8 之间体系粘度最高。

(2) 通过实验合成、静态流变性能测试发现，OTAB/EMAA 复配体系粘度最高的复配比例为 0.6，与模拟预测结果基本一致，验证了上述预测方法的有效性。通过静态流变性能测试分析及 Cryo-TEM 形貌观察发现，引起粘度变化的原因是复配体系形成的

蠕虫状胶束长度的改变,在 OTAB/EMAA 复配比例为 0.6 时复配体系形成的蠕虫状胶束最长。

(3) 通过模拟研究复配体系在不同复配比例下的自组装行为,最终形成的自组装构型变化规律与实验一致,进一步通过提取自组装过程中胶束融合自由能、溶剂可接触面积和胶束表面 Zeta 电位,发现阳离子表面活性剂 OTAB 在复配体系自组装过程中的双重影响。

结论与展望

1. 结论

本论文采用分子模拟和实验相结合的方法，研究了双子表面活性剂自组装增粘行为，明确了双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌影响的机理，阐明了有机盐对蠕虫状胶束结构的调控机制，并基于上述研究初步探索了表面活性剂自组装体系粘弹性能的理论评价方法。本文主要结论如下：

(1) 明确了双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌影响的机理，提出了一种预测表面活性剂的自组装形貌的方法。双子表面活性剂联接基团的长度由8个变为2个的过程中，聚集形貌发生从球形胶束到蠕虫状胶束再到囊泡的变化。发现球形胶束融合及棒-盘胶束转变是蠕虫状胶束和囊泡形成的重要环节。对胶束融合过程的分析，发现随着双子表面活性剂联接基团变短，胶束之间的排斥作用减弱，胶束之间的吸引作用增加，胶束的聚集能力越来越强；对棒-盘胶束转变过程的分析发现，疏水作用是棒盘转变的驱动力，并且形貌的转变过程有利于体系总势能的降低。提出了一种预测表面活性剂自组装形貌的方法，并通过此方法预测了阳离子表面活性剂-有机盐体系和阴阳离子表面活性剂复配体系的聚集形貌。

(2) 揭示了有机盐对双子表面活性剂蠕虫状胶束结构的调控机制，提出了蠕虫状胶束长度及体系是否形成支化胶束的评判方法。实验研究发现：双子表面活性剂体系的粘度随着有机盐的增加呈现出先增加后减小再增加的变化趋势；与单链表面活性剂相比，双子表面活性剂体系表现出更高的粘度。通过对体系剪切平台模量、松弛时间的分析及Cryo-TEM的观察发现粘度变化的原因是组装结构发生了球-蠕虫-支化-网的转变，双子表面活性剂体系粘度高的原因是双子表面活性剂体系构筑的蠕虫状胶束更长。模拟研究发现：随着有机盐的增加，胶束融合自由能及支化形成自由能均逐步下降，因此有机盐-表面活性剂复配体系的自组装结构发生球-蠕虫-支化-网的转变。相比单链表面活性剂，双子表面活性剂体系的分离能更大，形成的蠕虫状胶束更长，得到体系的粘度更高。基于上述分析，提出了一种预测蠕虫状胶束长度和预测支化蠕虫胶束形成的理论评价方法。

(3) 明确了支化蠕虫状胶束形成过程中有机盐的诱导机理，提出了降低支化胶束形成概率的方法。支化胶束的形成需要更低的表面 Zeta 电位。支化胶束的产生经历四个阶段：蠕虫状胶束的相互靠近、“盐桥”结构的形成、茎结构的产生、支化点的产生。

有机盐比表面活性剂更容易在胶束表面脱附,有机盐形成的“盐桥”结构能够降低表面活性剂解离势垒,进而促使胶束端部和胶束柱状部分的融合形成支化胶束。提出了抑制支化胶束形成的方法,即:增加有机盐在胶束表面的吸附强度,降低“盐桥”的形成概率,从而降低支化胶束的产生概率。

(4) 初步探索了表面活性剂自组装体系粘弹性能的理论评价方法,并预测了复配比例对复配体系粘度影响的规律,实验验证了模拟预测结果。表面活性剂体系的粘弹性与自组装形貌、蠕虫状胶束的长度和蠕虫状胶束的支化状态密切相关,通过形貌预测方法、长度评判方法和支化评判方法模拟预测了 OTAB/EMAA 复配体系在不同复配比例下的粘度变化规律,预测结果表明随着阳离子表面活性剂浓度的增加体系粘度先增加后降低,复配比例在 0.6-0.8 之间体系的粘度达到最高。实验合成了 EMAA,并测定了 OTAB/EMAA 复配体系在不同复配比例下的零剪切粘度,随着阳离子表面活性剂量的增加,体系零剪切粘度先增加后降低,复配比例为 0.6 时,体系粘度最高,实验结果与模拟预测结果基本一致。进一步通过提取自组装过程中胶束融合自由能、溶剂可接触面积和胶束表面 Zeta 电位,发现了阳离子表面活性剂 OTAB 在复配体系自组装过程中的双重影响。

综上所述,通过对双子表面活性剂自组装增粘行为的研究,明确了双子表面活性剂形成不同自组装形貌、双子表面活性剂产生高粘性及支化蠕虫状胶束形成的机理,深化了对双子表面活性剂自组装的认识,并在此基础上初步探索了表面活性剂体系粘弹性能的理论评价方法。

2. 展望

分子模拟作为实验的补充手段,已经成为一种研究表面活性剂体相自组装必不可少的研究手段,在揭示表面活性剂自组装过程、自组装机理,研究表面活性剂组装体的结构与性能之间的关系等方面发挥着重要的作用。本文开展了双子表面活性剂自组装增粘机制的研究及表面活性剂自组装体粘弹性能评价方法的探索。在后续的研究工作中,分子模拟应重点围绕以下几个方面展开:

(1) 建立精确表面活性剂分子力场。无论表面活性剂自组装还是组装体性能研究都离不开分子之间的相互作用—力场,建立精确的力场是准确研究自组装过程、组装体性能的前提基础。如何有效的在分子力场中体现弱相互作用,也是目前表面活性剂力场开发研究中的难点。

(2) 多尺度模拟相结合。目前已有文献报道量子化学计算与分子动力学混合模拟技术^[237, 238], 如何有效的把这种方法引入到表面活性剂体相自组装研究中, 是解决自组装弱相互作用的一种途径; 此外, Boek 等人^[180, 181]利用多尺度对接技术为实现微观与宏观的对接提供了一种思路, 但是尺度对接过程中有些输入参量需要人为猜测, 因此这种方法需进一步优化和完善, 从而为有效的建立表面活性剂结构-胶束结构-宏观性能之间关系搭建坚实的理论方法基础。

(3) 粘弹性的理论评价方法需进一步完善。本文主要从影响表面活性剂粘弹性的三个重要方面出发, 初步探索了表面活性剂自组装体粘弹性能评价方法。蠕虫状胶束的横截面积、蠕虫状胶束的缠绕程度、蠕虫状胶束的持久长度等结构和力学参量也会影响体相中表面活性剂自组装体系的粘弹性, 在粘弹性评价中需综合考虑这些因素的影响。此外, 本文仅从定性的角度对表面活性剂自组装体系的粘弹性进行了评价。因此自组装体的结构或力学参量与体系粘弹性能的构效关系需要进一步探索, 表面活性剂体系粘弹性的理论评价方法需进一步完善。

(4) 考虑实际环境因素的影响。从实际角度出发, 清洁压裂液的性能要求不仅有粘弹性能的要求, 还有耐温、抗剪切等性能要求, 因此后续研究中可系统的研究温度、压力、剪切和 pH 等外部环境因素对表面活性剂自组装体系粘弹性能的影响。

(5) 一些特殊的表面活性剂分子或体系的自组装增粘机理需要进一步研究。实验研究发现双子表面活性剂中引入一些特殊的官能基团, 例如光敏基团、pH 响应基团、动态共价官能团、氨基酸基团、酰胺基团、联接链的部分氟代等, 能够赋予体系特殊的流变性能; 在表面活性剂体系中加入纳米颗粒或小分子聚合物, 有时可大幅度提高体系的粘弹性能。这些特殊官能基团以及纳米颗粒或小分子聚合物对表面活性剂自组装及体系粘弹性的影响机理需进一步研究。

随着软硬件条件及研究方法的发展, 分子模拟技术能够更深入的认识实验中不能够捕捉的微观信息、自组装的微观机理, 并能够对自组装体性能进行精确的预测, 进一步对高性能体系的设计提供指导, 对实验上自组装形貌的调控提出意见, 这种技术的引入将会为表面活性剂自组装领域的发展提供巨大的动力。

参考文献

- [1] 江怀友, 李治平, 钟太贤. 世界低渗透油气田开发技术现状与展望[J]. 特种油气藏, 2009, 16(4): 13-17.
- [2] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136.
- [3] 佟曼丽. 油田化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 1997.
- [4] 严志虎, 戴彩丽, 赵明伟. 清洁压裂液的研究与应用进展[J]. 油田化学, 2015, 30(1): 141-145.
- [5] 俞绍诚. 水力压裂技术手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 2010.
- [6] 埃克诺米德斯, 诺尔特, 张保平. 油藏增产措施[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [7] SY/T 6376-2008, 压裂液通用技术条件[S]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2008.
- [8] Samuel M., Card R. J., Nelson E. B., et al. Polymer-Free Fluid for Hydraulic Fracturing[A]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition[C]. San Antonio, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1997:SPE-38622-MS.
- [9] Samuel M., Polson D., Graham D., et al. Viscoelastic Surfactant Fracturing Fluids: Applications in Low Permeability Reservoirs[A]. SPE Rocky Mountain Regional/Low-Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition[C]. Denver, Colorado: Society of Petroleum Engineers, 2000:SPE-60322-MS.
- [10] 刘明书, 唐善法, 方飞飞. 清洁压裂液用离子型表面活性剂体系的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(6): 38-41.
- [11] Mu J. H., Li G. Z., Jia X. L., et al. Rheological Properties and Microstructures of Anionic Micellar Solutions in the Presence of Different Inorganic Salts[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(44): 11685-11693.
- [12] Sharma S., Shrestha R., Shrestha L., et al. Rheological behavior of viscoelastic wormlike micelles in mixed sodium dodecyl trioxyethylene sulfate–monolaurin aqueous system[J]. Colloid and Polymer Science, 2008, 286(14-15): 1613-1619.
- [13] M W. C. M. P. K. Non-ionic fracture fluids can recover 90% permeability after proppant run[J]. Offshore, 2001, 61(10): 76-78.

- [14] BJ Services Company. Aqua clear fracturing fluids productin formation [EB/OL]. <http://www.bjservices.com/website/ps.nsf>, 2005-09-06/2012-02-13.
- [15] Dilullo G. F., Rae P. J., Ahmad A. J. K. Well service fluid and method of making and using the same[P]. United States of America: WO2002084075A1, 2004-7-27.
- [16] Pitono E., Burrafato G. Polymer-free fracturing fluid revives shut-in well[J]. World Oil, 1999, 220(9): 77-82.
- [17] Kreh K. A. Viscoelastic Surfactant-Based Systems in the Niagaran Formation[A]. SPE Eastern Regional Meeting[C]. Charleston, West Virginia, USA:Society of Petroleum Engineers, 2009:SPE-125754-MS.
- [18] Rawat A., Tripathi A., Gupta C. Case Evaluating Acid Stimulated Multilayered Well Performance in Offshore Carbonate Reservoir: Bombay High[A]. Offshore Technology Conference[C]. Kuala Lumpur, Malaysia:Offshore Technology Conference, 2014: OTC-25018-MS.
- [19] 任晓娟, 刘树仁, 李志航. FRC-1 清洁压裂液体系的性能和应用[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(1): 5-6.
- [20] 丁里, 李小玲, 刘晓瑞. 羟丙基磺基甜菜碱压裂液体系性能研究[J]. 油田化学, 2013, 30(3): 346-349.
- [21] 李爱山, 杨彪, 马利成. VES-SL 粘弹性表面活性剂压裂液的研究及现场应用[J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(6): 97-100.
- [22] 刘观军, 李小瑞, 丁里. CHJ 阴离子清洁压裂液的性能评价[J]. 油田化学, 2012, 29(3): 275-277.
- [23] 丁昊明, 戴彩丽, 由庆. 耐高温 FRK-VES 清洁压裂液性能评价[J]. 油田化学, 2011, 28(3): 318-322.
- [24] Rosen M., Tracy D. Gemini surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1(4): 547-554.
- [25] 赵剑曦. 新一代表面活性剂:Geminis[J]. 化学进展, 1999, 11(4): 348-357.
- [26] Bunton C. A., Robinson L. B., Schaak J., et al. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1971, 36(16): 2346-2350.
- [27] Menger F. M., Littau C. A. Gemini-surfactants: synthesis and properties[J]. Journal of

- the American Chemical Society, 1991, 113(4): 1451-1452.
- [28] 赵国玺. 表面活性剂科学的一些进展[J]. 物理化学学报, 1997, 13(8): 760-768.
- [29] Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review[J]. Advances in Colloid Interface Science, 2002, 97(1-3): 203-251(249).
- [30] 唐善法, 刘忠运, 胡小冬. 双子表面活性剂研究与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [31] 高大鹏, 张磊, 唐善法. 双子表面活性剂溶液流变性研究[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(9): 22-26.
- [32] 韩利娟, 陈洪, 罗平亚. 双子表面活性剂的粘度行为[J]. 物理化学学报, 2004, 20(7): 763-766.
- [33] 朱红军, 牛华, 娄平均. 含双子表面活性剂酸性清洁压裂液的合成与性能[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(10): 5-8.
- [34] 娄平均, 牛华, 朱红军. 新型吉米奇季铵盐在 VES 清洁压裂液中的应用研究[J]. 天然气与石油, 2011, 29(1): 45-47.
- [35] 李谦定, 孟凡宁, 杨添麒. N,N'-双(十八烷基二甲基)-1,2-二溴化己二铵盐双子表面活性剂的合成及应用研究[J]. 精细化工, 2014, 31(12): 1452-1456.
- [36] 钟静, 王利敏, 冯跃. 高温清洁压裂液体系室内研究[J]. 石油地质与工程, 2013, 27(2): 98-100.
- [37] 杨珍, 秦文龙, 杨江. 一种阳离子双子表面活性剂压裂液的研究及应用[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(6): 64-67.
- [38] Stone A. J. Intermolecular potentials[J]. Science, 2008, 321(5890): 787-789.
- [39] Robert F. How far can we push Chemical Self Assembly[J]. Science, 2005, 309(5731): 95.
- [40] Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces[M]. Academic press, 2010.
- [41] Harkins W. D. E. C. H. D., And G. L. Clark. The orientation of molecules in the surfaces of liquids, the energy relations at surfaces, solubility, adsorption, emulsification, molecular association, and the effect of acids and bases on interfacial tensions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1917, 39(4): 541-596.
- [42] Tadros F. Surfactants[M]. New York: Academic Press, 1984.

- [43] Dias C. L., Ala-Nissila T., Wong-Ekkabut J., et al. The hydrophobic effect and its role in cold denaturation[J]. *Cryobiology*, 2010, 60(1): 91-99.
- [44] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [45] Tanford C. Theory of micelle formation in aqueous solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(24): 2469-2479.
- [46] Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1976, 72(0): 1525-1568.
- [47] Imanishi K., Einaga Y. Wormlike micelles of polyoxyethylene alkyl ether mixtures C10E5+C14E5 and C14E5+C14E7: hydrophobic and hydrophilic chain length dependence of the micellar characteristics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(1): 62-73.
- [48] Lutz-Bueno V., Pasquino R., Liebi M., et al. Viscoelasticity Enhancement of Surfactant Solutions Depends on Molecular Conformation: Influence of Surfactant Headgroup Structure and Its Counterion[J]. *Langmuir*, 2016, 32(17): 4239-4250.
- [49] Dreiss C. C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(8): 956.
- [50] Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(5-6): 276-281.
- [51] Yang J., Guan B., Lu Y., et al. Viscoelastic Evaluation of Gemini Surfactant Gel for Hydraulic Fracturing[A]. SPE European Formation Damage Conference & Exhibition[C]. Noordwijk, The Netherlands: Society of Petroleum Engineers, 2013:SPE-165177-MS.
- [52] Hull K. L., Sayed M., Al-Muntasheri G. A. Recent Advances in Viscoelastic Surfactants for Improved Production From Hydrocarbon Reservoirs[J]. *SPE Journal*, 2016, 21(04): 1340-1357.
- [53] Magid L. J., Gee J. C., Talmon Y. A cryogenic transmission electron microscopy study of counterion effects on hexadecyltrimethylammonium dichlorobenzoate micelles[J]. *Langmuir*, 1990, 6(10): 1609-1613.
- [54] Magid L. J., Li Z., Butler P. D. Flexibility of Elongated Sodium Dodecyl Sulfate

- Micelles in Aqueous Sodium Chloride: A Small-Angle Neutron Scattering Study[J]. *Langmuir*, 2000, 16(26): 10028-10036.
- [55] Skov Pedersen J., Cannavacciuolo L., Schurtenberger P. Giant Micelles: Properties and Applications[M]. CRC Press, 2007.
- [56] Arleth L., Bergström M., Pedersen J. S. Small-Angle Neutron Scattering Study of the Growth Behavior, Flexibility, and Intermicellar Interactions of Wormlike SDS Micelles in NaBr Aqueous Solutions[J]. *Langmuir*, 2002, 18(14): 5343-5353.
- [57] Svaneborg C., Pedersen J. S. Monte Carlo simulations and analysis of scattering from neutral and polyelectrolyte polymer and polymer-like systems[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 8(6): 507-514.
- [58] Jensen G. V., Lund R., Gummel J., et al. Monitoring the Transition from Spherical to Polymer-like Surfactant Micelles Using Small-Angle X-Ray Scattering[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(43): 11708-11712.
- [59] Mukerjee P. Size distribution of small and large micelles. Multiple equilibrium analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1972, 76(4): 565-570.
- [60] Den Otter W. K., Shkulipa S. A., Briels W. J. Buckling and persistence length of an amphiphilic worm from molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(4): 2363-2368.
- [61] Asgari M. A molecular model for the free energy, bending elasticity, and persistence length of wormlike micelles[J]. *The European Physical Journal E*, 2015, 38(9): 98.
- [62] Fontell K., Khan A., Lindström B., et al. Phase equilibria and structures in ternary systems of a cationic surfactant (C16 TABr or (C16 TA)₂SO₄), alcohol, and water[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1991, 269(7): 727-742.
- [63] Reiss-Husson F., Luzzati V. The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(12): 3504-3511.
- [64] Martin Del Campo A., Garcia-Sandoval J. P., Soltero J. F., et al. Shear-induced structural and thermodynamic phase transitions in micellar systems[J]. *The European Physical Journal E*, 2017, 40(2): 20.
- [65] Porte G., Poggi Y., Appell J., et al. Large micelles in concentrated solutions. The second

- critical micellar concentration[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(23): 5713-5720.
- [66] Miyake M., Einaga Y. Characteristics of Wormlike Pentaoxyethylene Decyl Ether C10E5 Micelles Containing n-Dodecanol[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(3): 535-542.
- [67] Bernheim-Groswasser A., Wachtel E., Talmon Y. Micellar Growth, Network Formation, and Criticality in Aqueous Solutions of the Nonionic Surfactant C12E5[J]. *Langmuir*, 2000, 16(9): 4131-4140.
- [68] Shrestha R. G., Abezgauz L., Danino D., et al. Structure and Dynamics of Poly(oxyethylene) Cholesteryl Ether Wormlike Micelles: Rheometry, SAXS, and Cryo-TEM Studies[J]. *Langmuir*, 2011, 27(21): 12877-12883.
- [69] Shrestha L. K., Yamamoto M., Arima S., et al. Charge-Free Reverse Wormlike Micelles in Nonaqueous Media[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2340-2348.
- [70] Koehler R. D., Raghavan S. R., Kaler E. W. Microstructure and Dynamics of Wormlike Micellar Solutions Formed by Mixing Cationic and Anionic Surfactants[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(47): 11035-11044.
- [71] Zhang Y., Luo Y., Wang Y., et al. Single-component wormlike micellar system formed by a carboxylbetaine surfactant with C22 saturated tail[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 71-79.
- [72] Chu Z., Feng Y., Su X., et al. Wormlike micelles and solution properties of a C22-tailed amidosulfobetaine surfactant[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 7783-7791.
- [73] Sun P., Lu F., Wu A., et al. Spontaneous wormlike micelles formed in a single-tailed zwitterionic surface-active ionic liquid aqueous solution[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(13): 2543-2548.
- [74] Kumar R., Kalur G. C., Ziserman L., et al. Wormlike Micelles of a C22-Tailed Zwitterionic Betaine Surfactant: From Viscoelastic Solutions to Elastic Gels[J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12849-12856.
- [75] Oelschlaeger C., Suwita P., Willenbacher N. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles[J]. *Langmuir*, 2010, 26(10): 7045-7053.
- [76] Lu T., Xia L., Wang X., et al. A dually effective inorganic salt at inducing obvious

- viscoelastic behavior of both cationic and anionic surfactant solutions[J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 9815-9822.
- [77] Lutz-Bueno V., Liebi M., Kohlbrecher J., et al. Intermicellar Interactions and the Viscoelasticity of Surfactant Solutions: Complementary Use of SANS and SAXS[J]. *Langmuir*, 2017, 33(10): 2617-2627.
- [78] Hassan P. A., Raghavan S. R., Kaler E. W. Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt[J]. *Langmuir*, 2002, 18(7): 2543-2548.
- [79] Huang J., Zhang S., Feng Y., et al. Rheological properties and application of wormlike micelles formed by sodium oleate/benzyltrimethyl ammonium bromide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 500: 222-229.
- [80] Wei X., Geng P., Han C., et al. Rheological Properties of Viscoelastic Solutions in a Cationic Surfactant–Organic Salts–Water System[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(19): 5556-5564.
- [81] Guo Y., Chen X., Sang Q., et al. Comparative study of the viscoelastic micellar solutions of R 16 HTAC and CTAC in the presence of sodium salicylate[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 234: 149-156.
- [82] Koshy P., Aswal V. K., Venkatesh M., et al. Unusual scaling in the rheology of branched wormlike micelles formed by cetyltrimethylammonium bromide and sodium oleate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(37): 10817-10825.
- [83] Lopez-Diaz D., Castillo R. The wormlike micellar solution made of a zwitterionic surfactant (TDPS), an anionic surfactant (SDS), and brine in the semidilute regime[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(27): 8917-8925.
- [84] Acharya D. P., Kunieda H. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions[J]. *Advances Colloid Interface Science*, 2006, 123–126: 401-413.
- [85] Shrestha R. G., Shrestha L. K., Matsunaga T., et al. Lipophilic tail architecture and molecular structure of neutralizing agent for the controlled rheology of viscoelastic fluid in amino acid-based anionic surfactant system[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2229-2236.
- [86] Yan Z., Dai C., Zhao M., et al. Rheological characterizations and molecular dynamics simulations of self-assembly in an anionic/cationic surfactant mixture[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(28): 6058-6066.

- [87] Yujun Feng Z. C., Cecile A. Dreiss. Smart wormlike micelles: design, characteristics and applications[M]. Springer, 2015.
- [88] Wang A., Shi W., Huang J., et al. Adaptive soft molecular self-assemblies[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(2): 337-357.
- [89] Nettesheim F., Liberatore M. W., Hodgdon T. K., et al. Influence of nanoparticle addition on the properties of wormlike micellar solutions[J]. *Langmuir*, 2008, 24(15): 7718-7726.
- [90] Luo M., Jia Z., Sun H., et al. Rheological behavior and microstructure of an anionic surfactant micelle solution with pyroelectric nanoparticle[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 395: 267-275.
- [91] Dreiss C. A., Feng Y. Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017.
- [92] Pei X., Zhao J., Ye Y., et al. Wormlike micelles and gels reinforced by hydrogen bonding in aqueous cationic gemini surfactant systems[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(6): 2953-2960.
- [93] Zhao J.-X., Liu F., Xie D.-H. Alkyltrimethylammonium bromide-induced aggregate transition of carboxylate gemini surfactant with a p-dibenzenediol spacer from networks to thread-like micelles to vesicles[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(12): 3545-3554.
- [94] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂: 联接链在自组织中的作用及意义[J]. *化学进展*, 2014, 26(8): 1339-1351.
- [95] Pei X., Zhao J., Li E. Micellar growth: Role of molecular geometry and intermolecular hydrogen bonding[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 420: 59-63.
- [96] Wei X.-L., Han C.-H., Geng P.-P., et al. Thermo-responsive properties driven by hydrogen bonding in aqueous cationic gemini surfactant systems[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(5): 1558-1566.
- [97] Wu X., Dai C., Fang S., et al. The effect of hydroxyl on the solution behavior of quaternary ammonium gemini surfactant[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 16047-16056.
- [98] Wettig S. D., Li X., Verrall R. E. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Ethoxylated Spacers in Aqueous Solution[J]. *Langmuir*, 2003, 19(9):

3666-3670.

- [99] Song B., Hu Y., Song Y., et al. Alkyl chain length-dependent viscoelastic properties in aqueous wormlike micellar solutions of anionic gemini surfactants with an azobenzene spacer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 341(1): 94-100.
- [100] Minkenberg C. B., Homan B., Boekhoven J., et al. Responsive wormlike micelles from dynamic covalent surfactants[J]. *Langmuir*, 2012, 28(38): 13570-13576.
- [101] Shrestha R. G., Nomura K., Yamamoto M., et al. Peptide-based gemini amphiphiles: phase behavior and rheology of wormlike micelles[J]. *Langmuir*, 2012, 28(44): 15472-15481.
- [102] Yang C., Song Z., Zhao J., et al. Self-assembly properties of ultra-long-chain gemini surfactants bearing multiple amide groups with high performance in fracturing fluid application[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 523: 62-70.
- [103] Morishima K., Sugawara S., Yoshimura T., et al. Structure and Rheology of Wormlike Micelles Formed by Fluorocarbon-Hydrocarbon-Type Hybrid Gemini Surfactant in Aqueous Solution[J]. *Langmuir*, 2017, 33(24): 9084-6091.
- [104] Pei X., Zhao J., Wei X. Comparative study of the viscoelastic wormlike micellar solutions of hexanediyl- α,ω -bis(dimethylcetylammmonium bromide) and cetyltrimethylammmonium bromide in the presence of sodium salicylate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 366(1-3): 203-207.
- [105] Lin Z., Zheng Y., Talmon Y., et al. Comparison of the effects of methyl- and chloro-substituted salicylate counterions on drag reduction and rheological behavior and micellar formation of a cationic surfactant[J]. *Rheologica Acta*, 2016, 55(2): 117-123.
- [106] Yixiu H., Hong Z., Yongqiang W., et al. Rheological investigation on anionic wormlike micelles at high temperature[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 211: 481-486.
- [107] Yin H., Lin Y., Huang J. Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2009, 338(1): 177-183.
- [108] Pei X., Zhao J., Wei X. Wormlike micelles formed by mixed cationic and anionic gemini surfactants in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2011,

- 356(1): 176-181.
- [109] Cates M. E., Candau S. J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, 2(33): 6869-6891.
- [110] 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.
- [111] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., et al. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(27): 7812-7824.
- [112] Aoyagi T., Sawa F., Shoji T., et al. A general-purpose coarse-grained molecular dynamics program[J]. *Computer physics communications*, 2002, 145(2): 267-279.
- [113] Groot R. D., Warren P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(11): 4423-4435.
- [114] Smit B., Esselink K., Hilbers P. a. J., et al. Computer simulations of surfactant self-assembly[J]. *Langmuir*, 1993, 9(1): 9-11.
- [115] Sterpone F., Briganti G., Pierleoni C. Molecular Dynamics Study of Spherical Aggregates of Chain Molecules at Different Degrees of Hydrophilicity in Water Solution[J]. *Langmuir*, 2001, 17(16): 5103-5110.
- [116] Shinoda W., Devane R., Klein M. L. Coarse-grained force field for ionic surfactants[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(13): 6178.
- [117] Sammalkorpi M., Sanders S., Panagiotopoulos A. Z., et al. Simulations of Micellization of Sodium Hexyl Sulfate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(6): 1403-1410.
- [118] Marrink S. J., Tieleman D. P., Mark A. E. Molecular Dynamics Simulation of the Kinetics of Spontaneous Micelle Formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(51): 12165-12173.
- [119] Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M. Ionic Surfactant Aggregates in Saline Solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the Presence of Excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride (CaCl₂) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009,

113(17): 5863-5870.

- [120] Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M. Structural Properties of Ionic Detergent Aggregates: A Large-Scale Molecular Dynamics Study of Sodium Dodecyl Sulfate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(40): 11722-11733.
- [121] Kuo M.-Y., Yang H.-C., Hua C.-Y., et al. Computer Simulation of Ionic and Nonionic Mixed Surfactants in Aqueous Solution[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(4): 575-580.
- [122] Wang S., Larson R. G. Coarse-grained molecular dynamics simulation of self-assembly and surface adsorption of ionic surfactants using an implicit water model[J]. *Langmuir*, 2015, 31(4): 1262-1271.
- [123] Levine B. G., Lebard D. N., Devane R., et al. Micellization Studied by GPU-Accelerated Coarse-Grained Molecular Dynamics[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(12): 4135-4145.
- [124] Abel S., Sterpone F., Bandyopadhyay S., et al. Molecular Modeling and Simulations of AOT–Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(50): 19458-19466.
- [125] Lu L., Berkowitz M. L. Molecular dynamics simulation of a reverse micelle self assembly in supercritical CO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(33): 10254-10255.
- [126] Liu B., Tang X., Fang W., et al. Molecular dynamics study of di-CF₄ based reverse micelles in supercritical CO₂[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(42): 29156-29163.
- [127] Wang M., Fang T., Wang P., et al. The self-assembly structure and the CO₂-philicity of a hybrid surfactant in supercritical CO₂: effects of hydrocarbon chain length[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(39): 8177-8185.
- [128] Karaborni S., Esselink K., Hilberts P. a. J., et al. Simulating the Self-Assembly of Gemini (Dimeric) Surfactants[J]. *Science*, 1994, 266(14): 254-256.
- [129] Arai N., Yasuoka K., Masubuchi Y. Spontaneous self-assembly process for threadlike micelles[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(24): 244905.
- [130] Wu R., Deng M., Kong B., et al. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation of Ammonium Surfactant Self-Assemblies: Micelles and Vesicles[J]. *The Journal of*

- Physical Chemistry B, 2009, 113(45): 15010-15016.
- [131] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the sphere to rod transition in surfactant micelles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(11): 6628-6638.
- [132] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Binary interactions and salt-induced coalescence of spherical micelles of cationic surfactants from molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2012, 28(2): 1127-1135.
- [133] Dhakal S., Sureshkumar R. Topology, length scales, and energetics of surfactant micelles[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(2): 024905.
- [134] Velinova M., Sengupta D., Tadjer A. V., et al. Sphere-to-Rod Transitions of Nonionic Surfactant Micelles in Aqueous Solution Modeled by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14071-14077.
- [135] Sambasivam A., Sangwai A. V., Sureshkumar R. Self-Assembly of Nanoparticle Surfactant Complexes with Rodlike Micelles: A Molecular Dynamics Study[J]. *Langmuir*, 2016, 32(5): 1214-1219.
- [136] Jiang W., Zhou Y., Yan D. Hyperbranched polymer vesicles: from self-assembly, characterization, mechanisms, and properties to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 3874-3889.
- [137] Marrink S. J., Mark A. E. Molecular dynamics simulation of the formation, structure, and dynamics of small phospholipid vesicles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(49): 15233-15242.
- [138] Markvoort A. J., Pieterse K., Steijaert M. N., et al. The Bilayer–Vesicle Transition Is Entropy Driven[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(47): 22649-22654.
- [139] Janke J. J., Bennett W. F., Tieleman D. P. Oleic acid phase behavior from molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2014, 30(35): 10661-10667.
- [140] Kawamoto S., Klein M. L., Shinoda W. Coarse-grained molecular dynamics study of membrane fusion: Curvature effects on free energy barriers along the stalk mechanism[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(24): 243112.
- [141] Markvoort A. J., Smeijers A. F., Pieterse K., et al. Lipid-Based Mechanisms for Vesicle Fission[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(20): 5719-5725.
- [142] Wang P., Ma Y., Liu Z., et al. Vesicle formation of catanionic mixtures of CTAC/SDS

- induced by ratio: a coarse-grained molecular dynamic simulation study[J]. RSC Advances, 2016, 6(16): 13442-13449.
- [143] Shinoda W., Devane, R. And Klein, M. L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants[J]. Molecular Simulation, 2007, 33(1-2): 27-36.
- [144] Shinoda W., Devane R., Klein M. L. Coarse-grained molecular modeling of non-ionic surfactant self-assembly[J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2454.
- [145] Srinivas G., Klein M. L. Molecular dynamics simulations of self-assembly and nanotube formation by amphiphilic molecules in aqueous solution: a coarse-grain approach[J]. Nanotechnology, 2007, 18(20): 205703.
- [146] Mondal J., Mahanthappa M., Yethiraj A. Self-assembly of gemini surfactants: a computer simulation study[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(16): 4254-4262.
- [147] Li Z., Wang P., Yan Y., et al. Tuning and Designing the Self-Assembly of Surfactants: The Magic of Carbon Nanotube Arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(22): 3962-3966.
- [148] Li Z., Wang P., Ma Y., et al. Tuning the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays: a cornucopia of lamellar phase variants[J]. Nanoscale, 2015, 7(14): 6069-6074.
- [149] Philp D., Stoddart J. F. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1996, 35(11): 1154-1196.
- [150] Maiti P. K., Lansac Y., Glaser M. A., et al. Self-Assembly in Surfactant Oligomers: A Coarse-Grained Description through Molecular Dynamics Simulations[J]. Langmuir, 2002, 18(5): 1908-1918.
- [151] Samanta S. K., Bhattacharya S., Maiti P. K. Coarse-grained molecular dynamics simulation of the aggregation properties of multiheaded cationic surfactants in water[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(41): 13545-13550.
- [152] He X., Shinoda W., Devane R., et al. Paramaterization of a coarse-grained model for linear alkylbenzene sulfonate surfactants and molecular dynamics studies of their self-assembly in aqueous solution[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 487(1-3): 71-76.

- [153] Bandyopadhyay S., Tarek M., Lynch M. L., et al. Molecular Dynamics Study of the Poly(oxyethylene) Surfactant C12E2 and Water[J]. *Langmuir*, 1999, 16(3): 942-946.
- [154] Palazzesi F., Calvaresi M., Zerbetto F. A molecular dynamics investigation of structure and dynamics of SDS and SDBS micelles[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(19): 9148.
- [155] Jorge M. Structure of cationic surfactant micelles from molecular simulations of self-assembly[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010, 946(1-3): 88-93.
- [156] Wu B., Yang X., Xu Z., et al. Molecular dynamics simulation of self-assembly structure for AOK based reverse micelle in supercritical CO₂[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 367(1-3): 148-154.
- [157] Chowdhary J., Ladanyi B. M. Molecular Simulation Study of Water Mobility in Aerosol-OT Reverse Micelles[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(23): 6306-6316.
- [158] Wang M., Fang T., Wang P., et al. Molecular-Scale Design of Hydrocarbon Surfactant Self-Assembly in Supercritical CO₂[J]. *Langmuir*, 2017, 33(21): 5291-5297.
- [159] Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M. Micelle Fission through Surface Instability and Formation of an Interdigitating Stalk[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(52): 17977-17980.
- [160] Ladanyi B. M. Computer simulation studies of counterion effects on the properties of surfactant systems[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013, 18(1): 15-25.
- [161] Chen J., Hao J. Molecular dynamics simulation of cetyltrimethylammonium bromide and sodium octyl sulfate mixtures: aggregate shape and local surfactant distribution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(15): 5563-5571.
- [162] Yakovlev D. S., Boek E. S. Molecular Dynamics Simulations of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles[J]. *Langmuir*, 2007, 23(12): 6588-6597.
- [163] Li Y., Zhang H., Bao M., et al. Aggregation Behavior of Surfactants with Different Molecular Structures in Aqueous Solution: DPD Simulation Study[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(10): 1437-1443.
- [164] Krauss I. R., Imperatore R., De Santis A., et al. Structure and dynamics of cetyltrimethylammonium chloride-sodium dodecylsulfate (CTAC-SDS) catanionic

- vesicles: high-value nano-vehicles from low-cost surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 501: 112-122.
- [165] Zheng X., Wang D., Shuai Z. Coarse-grained molecular dynamics simulations of photoswitchable assembly and disassembly[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 3681-3689.
- [166] Sterpone F., Briganti G., Pierleoni C. Sphere versus Cylinder: The Effect of Packing on the Structure of Nonionic C12E6 Micelles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8960-8967.
- [167] Li Z., Wang P., Liu B., et al. Unusual, photo-induced self-assembly of azobenzene-containing amphiphiles[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(43): 8758-8764.
- [168] Liu Z., Wang P., Pei S., et al. Molecular insights into the pH-induced self-assembly of CTAB/PPA system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 276-283.
- [169] Castillo-Tejas J., Alvarado J. F. J., Carro S., et al. Rheology of wormlike micelles from non-equilibrium molecular dynamics[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2011, 166(3-4): 194-207.
- [170] Vishnyakov A., Lee M. T., Neimark A. V. Prediction of the Critical Micelle Concentration of Nonionic Surfactants by Dissipative Particle Dynamics Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(5): 797-802.
- [171] Yuan F., Wang S., Larson R. G. Potentials of mean force and escape times of surfactants from micelles and hydrophobic surfaces using molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2015, 31(4): 1336-1343.
- [172] Liu L., Fei X., Zhu S., et al. Self-assembly of anionic gemini surfactant: fluorescence resonance energy transfer and simulation study[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5132-5137.
- [173] Jusufi A., Lebard D. N., Levine B. G., et al. Surfactant concentration effects on micellar properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(3): 987-991.
- [174] Den Otter W. K., Briels W. J. The bending rigidity of an amphiphilic bilayer from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(10): 4712-4720.
- [175] Levine Z. A., Venable R. M., Watson M. C., et al. Determination of Biomembrane Bending Moduli in Fully Atomistic Simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13582-13585.

- [176] Boek E. S., Den Otter W. K., Briels W. J., et al. Molecular-dynamics simulation of amphiphilic bilayer membranes and wormlike micelles: a multi-scale modelling approach to the design of viscoelastic surfactant solutions[J]. *Philosophical transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2004, 362(1821): 1625-1638.
- [177] Padding J. T., Boek E. S. Influence of shear flow on the formation of rings in wormlike micelles: a nonequilibrium molecular dynamics study[J]. *Physical Review E*, 2004, 70(3): 031502.
- [178] Padding J. T., Boek E. S., Briels W. J. Rheology of wormlike micellar fluids from Brownian and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(45): S3347-S3353.
- [179] Boek E. S., Padding J. T., Anderson V. J., et al. Flow of entangled wormlike micellar fluids: Mesoscopic simulations, rheology and μ -PIV experiments[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2007, 146(1-3): 11-21.
- [180] Padding J. T., Boek E. S., Briels W. J. Dynamics and rheology of wormlike micelles emerging from particulate computer simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(7): 074903.
- [181] Padding J. T., Briels W. J., Stukan M. R., et al. Review of multi-scale particulate simulation of the rheology of wormlike micellar fluids[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(22): 4367.
- [182] Castrejón-González E. O., Márquez Baños V. E., Javier Alvarado J. F., et al. Rheological model for micelles in solution from molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 198: 84-93.
- [183] Lin J., Zhang H., Chen Z., et al. Penetration of lipid membranes by gold nanoparticles: insights into cellular uptake, cytotoxicity, and their relationship[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5421-5429.
- [184] Shkulipa S. A., Den Otter W. K., Briels W. J. Surface viscosity, diffusion, and intermonolayer friction: simulating sheared amphiphilic bilayers[J]. *Biophysical Journal*, 2005, 89(2): 823-829.
- [185] Dhakal S., Sureshkumar R. Uniaxial Extension of Surfactant Micelles: Counterion

- Mediated Chain Stiffening and a Mechanism of Rupture by Flow-Induced Energy Redistribution[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(1): 108-111.
- [186] Sambasivam A., Sangwai A. V., Sureshkumar R. Dynamics and scission of rodlike cationic surfactant micelles in shear flow[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(15): 158302.
- [187] Danino D., Talmon Y., Zana R. Alkanediyl- α,ω -Bis (Dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants (Dimeric Surfactants). 5. Aggregation and Microstructure in Aqueous Solutions[J]. *Langmuir*, 1995, 11(5): 1448-1456.
- [188] Li Q., Wang X., Yue X., et al. Wormlike micelles formed using Gemini surfactants with quaternary hydroxyethyl methylammonium headgroups[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(40): 9667-9674.
- [189] Liu S., Wang X., Chen L., et al. Aggregation morphologies of a series of heterogemini surfactants with a hydroxyl head group in aqueous solution[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(45): 9177-9186.
- [190] Zana R. Dimeric (gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248(2): 203-220.
- [191] Marrink S. J., Tieleman D. P. Perspective on the Martini model[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6801-6822.
- [192] Wu H., Xu J., He X., et al. Mesoscopic simulation of self-assembly in surfactant oligomers by dissipative particle dynamics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 290(1): 239-246.
- [193] Klein M. L., Shinoda W. Large-scale molecular dynamics simulations of self-assembling systems[J]. *Science*, 2008, 321(5890): 798-800.
- [194] Martínez L., Andrade R., Birgin E. G., et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [195] Hess B., Kutzner C., Van Der Spoel D., et al. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435-447.

- [196] Berendsen H. J., Postma J. V., Van Gunsteren W. F., et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [197] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [198] Leach A. *Molecular Modelling: Principles and Applications* [M]. Pearson education, 2001.
- [199] Kumar S., Rosenberg J. M., Bouzida D., et al. The weighted histogram analysis method for free - energy calculations on biomolecules. I. The method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1992, 13(8): 1011-1021.
- [200] Wang Z., Larson R. G. Molecular Dynamics Simulations of Threadlike Cetyltrimethylammonium Chloride Micelles: Effects of Sodium Chloride and Sodium Salicylate Salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(42): 13697-13710.
- [201] Pal S., Bagchi B., Balasubramanian S. Hydration layer of a cationic micelle, C10TAB: Structure, rigidity, slow reorientation, hydrogen bond lifetime, and solvation dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(26): 12879-12890.
- [202] Jorge M. Molecular dynamics simulation of self-assembly of n-Decyltrimethylammonium Bromide micelles[J]. *Langmuir*, 2008, 24(11): 5714-5725.
- [203] Haynes W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*[M]. CRC Press, 2014.
- [204] Yaws C. L. *Chemical properties handbook*[M]. McGraw-Hill, 1999.
- [205] Menger F. M., Portnoy C. E. Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(18): 4698-4703.
- [206] Roelants E., Geladé E., Smid J., et al. A study of temperature dependence of the mean aggregation number and the kinetic parameters of quenching in CTAC and TTAC micelles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 107(2): 337-344.
- [207] Chang H.-Y., Lin Y.-L., Sheng Y.-J., et al. Structural Characteristics and Fusion Pathways of Onion-Like Multilayered Polymersome Formed by Amphiphilic Comb-Like Graft Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(14): 5644-5656.
- [208] Mondal J., Mahanthappa M., Yethiraj A. Self-assembly of gemini surfactants: a computer simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 117(16):

4254-4262.

- [209] Sader J. E. Accurate analytic formulae for the far field effective potential and surface charge density of a uniformly charged sphere[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 188(2): 508-510.
- [210] Magan R. V., Sureshkumar R. Multiscale-linking simulation of irreversible colloidal deposition in the presence of DLVO interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(2): 389-406.
- [211] Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647.
- [212] González Y. I., Kaler E. W. Cryo-TEM studies of worm-like micellar solutions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10(5-6): 256-260.
- [213] Plimpton S., Crozier P., Thompson A. LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator[J]. Sandia National Laboratories, 2007, 18.
- [214] Armijo L. Minimization of functions having Lipschitz continuous first partial derivatives[J]. *Pacific Journal of mathematics*, 1966, 16(1): 1-3.
- [215] Skeel R. D. Variable step size destabilizes the Störmer/leapfrog/Verlet method[J]. *BIT-KOBENHAVN-*, 1993, 33: 173.
- [216] Darve E., Rodríguez-Gómez D., Pohorille A. Adaptive biasing force method for scalar and vector free energy calculations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(14): 144120.
- [217] Henin J., Fiorin G., Chipot C., et al. Exploring multidimensional free energy landscapes using time-dependent biases on collective variables[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, 6(1): 35-47.
- [218] Rehage H., Hoffmann H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(16): 4712-4719.
- [219] Rosen M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*[M]. John Wiley & Sons, 2004.
- [220] Fischer P., Rehage H. Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature[J]. *Langmuir*, 1997, 13(26): 7012-7020.
- [221] Schubert B. A., Kaler E. W., Wagner N. J. The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(10): 4079-4089.

- [222] Wang P., Pei S., Wang M., et al. Study on the transformation from linear to branched wormlike micelles: An insight from molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 494: 47-53.
- [223] Rogers S. A., Calabrese M. A., Wagner N. J. Rheology of branched wormlike micelles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(6): 530-535.
- [224] Croce V., Cosgrove T., Maitland G., et al. Rheology, cryogenic transmission electron spectroscopy, and small-angle neutron scattering of highly viscoelastic wormlike micellar solutions[J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8536-8541.
- [225] Wang S., Zhao K. Dielectric Analysis for the Spherical and Rodlike Micelle Aggregates Formed from a Gemini Surfactant: Driving Forces of Micellization and Stability of Micelles[J]. *Langmuir*, 2016, 32(30): 7530-7540.
- [226] Ziserman L., Abezgauz L., Ramon O., et al. Origins of the viscosity peak in wormlike micellar solutions. 1. Mixed cationic surfactants. A cryo-transmission electron microscopy study[J]. *Langmuir*, 2009, 25(18): 10483-10489.
- [227] Gujt J., Bešter-Rogač M., Spohr E. Molecular dynamics study of stability and disintegration of long rod-like micelles: Dodecyltrimethylammonium chloride in solutions of hydroxybenzoates[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 228: 150-159.
- [228] Oelschlaeger C., Schopferer M., Scheffold F., et al. Linear-to-Branched Micelles Transition: A Rheometry and Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) Study[J]. *Langmuir*, 2009, 25(2): 716-723.
- [229] Rojas M. R., Muller A. J., Saez A. E. Effect of ionic environment on the rheology of wormlike micelle solutions of mixtures of surfactants with opposite charge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342(1): 103-109.
- [230] Shukla A., Rehage H. Zeta potentials and Debye screening lengths of aqueous, viscoelastic surfactant solutions (Cetyltrimethylammonium Bromide/Sodium Salicylate system)[J]. *Langmuir*, 2008, 24(16): 8507-8513.
- [231] Hartmann V., Cressely R. Linear and non linear rheology of a wormlike micellar system in presence of sodium tosylate[J]. *Rheologica Acta*, 1998, 37(2): 115-121.
- [232] Feng Y., Chu Z., Dreiss C. A. Smart wormlike micelles: design, characteristics and applications[M]. Springer, 2015.

-
- [233] Patist A., Kanicky J. R., Shukla P. K., et al. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 245(1): 1-15.
- [234] Morán M. C., Pinazo A., Pérez L., et al. “Green” amino acid-based surfactants[J]. *Green Chemistry*, 2004, 6(5): 233-240.
- [235] Koszkul J., Nabialek J. Viscosity models in simulation of the filling stage of the injection molding process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 157: 183-187.
- [236] Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. Theory of the grafted polymer brush[J]. *Macromolecules*, 1988, 21(8): 2610-2619.
- [237] Dilabio G. A., Hurley M. M., Christiansen P. A. Simple one-electron quantum capping potentials for use in hybrid QM/MM studies of biological molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(22): 9578-9584.
- [238] Murphy R. B., Philipp D. M., Friesner R. A. A mixed quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) method for large - scale modeling of chemistry in protein environments[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2000, 21(16): 1442-1457.

攻读博士学位期间取得的研究成果

发表的学术论文

- [1] **Wang Pan**, Li Zhen, Ma Yunyun, Sun Xiaoli, Liu Zhibin, Zhang Jun. The coarse-grained model for a water/oil/solid system: based on the correlation of water/air and water/oil contact angles[J]. RSC Advances. 2015, 5(63), 51135-51141.
- [2] **Wang Pan**, Ma Yunyun, Liu Zhibin, Yan Youguo, Sun Xiaoli, Zhang Jun. Vesicle formation of catanionic mixtures of CTAC/SDS induced by ratio: a coarse-grained molecular dynamic simulation study[J]. RSC Advances. 2016, 6(16), 13442-13449.
- [3] **Wang Pan**, Pei Shuai, Wang Muhan, Yan Youguo, Sun Xiaoli, Zhang Jun. Coarse-grained molecular dynamics study on the self-assembly of Gemini surfactants: the effect of spacer length[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(6), 4462-4468.
- [4] **Wang Pan**, Pei Shuai, Wang Muhan, Yan Youguo, Sun Xiaoli, Zhang Jun. Study on the transformation from linear to branched wormlike micelles: An insight from molecular dynamics simulation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 494, 47-53.
- [5] **Wang Pan**, Tan Jialin, Pei Shuai, Wang Junfeng, Zhang Yan, Sun Xiaoli, Zhang Jun. Dual effects of cationic surfactant on the wormlike micelle formation of catanionic surfactants mixtures: an experiment and simulation study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 529, 95-101.
- [6] **Wang Pan**, Li Wen; Du Congcong, Zhen Xin, Sun Xiaoli, Yan Youguo, Zhang Jun. CO₂/N₂ separation via multilayer nanoslit graphene oxide membranes: molecular dynamics simulation study[J]. Computational Materials Science. 2017, 140, 284-289.
- [7] Li Zhen, **Wang Pan**, Yan Youguo, Wang Run, Zhang Jun, Dai Caili, Hu Songqing. Tuning and designing the self-Assembly of surfactants: the magic of carbon nanotube arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(22), 3962-3966.
- [8] Liu Zhibin, **Wang Pan**, Pei Shuai, Liu Bing, Sun Xiaoli, and Zhang Jun. Molecular insights into the pH-induced self-assembly of CTAB/PPA system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 506, 276-283.
- [9] Li Zhen, **Wang Pan**, Ma Yunyun, Zhang Jun, Dai Caili, Yan Youguo, Liu Bing. Tuning the self-assembly of surfactants by the confinement of carbon nanotube arrays: a

- cornucopia of lamellar phase variants[J]. *Nanoscale*, **2015**, 7(14), 6069-6074.
- [10] Li Zhen, **Wang Pan**, Liu Bing, Wang, Yefei, Zhang Jun, Yan Youguo, Ma Yunyun. Unusual, photo-induced self-assembly of azobenzene-containing amphiphiles[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(43), 8758-8764.
- [11] Zhong Jie, **Wang Pan**, Zhang Yang, Yan Youguo, Hu Songqing, Zhang Jun. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: a molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*, 2013, 59, 295-300.
- [12] Sun Xiaoli, Liu Dongming, **Wang Pan**, Tan Jialin, Li, Kangkang, Deng Li, Wan Wenming. Expanding the morphology library of block copolymer self-assemblies with clews of tubules[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(36), 5005-5008.
- [13] Wang Muhan, Fang Timing, **Wang Pan**, Yan Youguo. Zhang Jun, Liu Bing, Sun Xiaoli. Molecular-scale design of hydrocarbon surfactant self-assembly in supercritical CO₂[J]. *Langmuir*, 2017, 33(21), 5291–5297.
- [14] Wang Muhan, Fang Timing, **Wang Pan**, Tang Xinpeng, Sun Baojiang, Zhang Jun, Liu Bing. The self-assembly structure and the CO₂-philicity of a hybrid surfactant in supercritical CO₂: effects of hydrocarbon chain length[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(39), 8177-8185.
- [15] Wang Xiao, Liu Liang, **Wang Pan**, Li Wen, Zhang Jun, Yan Youguo. How the Inhibition Performance Is Affected by Inhibitor oncentration: A Perspective from Microscopic Adsorption Behavior[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(43), 16785–16792.
- [16] Sun Xiaoli, Pei Shuai, Wang Junfeng, **Wang Pan**, Liu Zhibing, Zhang Jun. Coarse - grained molecular dynamics simulation study on spherical and tube - like vesicles formed by amphiphilic copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(16), 1220-1226.
- [17] Yan Youguo, Wang Xiao, Zhang Yang, **Wang Pan**, Cao Xuhui, Zhang Jun. Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length[J]. *Corrsion Science*, 2013, 73, 123-129.
- [18] Xu Jiafang, Zhang Yang, Chen Haixiang, **Wang Pan**, Xie Zhenhua, Yao Yongji, Zhang Jun. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1052, 50-56.
- [19] Yan Youguo, Wang Xiao, Zhang Yang, **Wang Pan**, Zhang Jun. Theoretical evaluation of

inhibition performance of purine corrosion inhibitors[J]. *Molecular Simulation*, 2013, 39(13), 1034-1041.

发表会议论文

- [1] 王攀, 马云云, 孙晓丽, 燕友果, 张军, 刘志斌, 李传勇. 基于阴、阳离子表面活性剂复配体系囊泡形成机理研究[C]. 中国化学会第十五届胶体与界面化学会议, 武汉, 2015.07
- [2] 王攀, 张军. The coarse-grained model for a water/oil/solid system: based on the correlation of water/air and water/oil contact angles [C]. 第八届国际分子模拟与信息技术应用学术会议, 大连, 2016.09
- [3] 王攀, 燕友果, 孙晓丽, 张军. 双子表面活性剂自组装增粘机制的分子动力学模拟研究[C]. 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议, 青岛, 2017.07

已授权专利

- [1] 张军, 王攀, 燕友果, 刘冰, 孙晓丽, 徐加放. 一种油-水-固三相体系粗粒化力场的开发方法, 发明专利, 专利号: ZL 2015 1 0002923.5

参与或主持的科研项目

- [1] 项目名称: 毛细管内流体渗吸行为的基础研究 (项目编号: 14CX06091A)
项目来源: 中央高校自主创新科研计划项目
研制时间: 2014年01月—2015年12月
主要工作: 项目负责人 位次 1
- [2] 项目名称: 聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料及其形貌调控规律研究 (项目编号: ZR2016BQ32)
项目来源: 山东省自然科学基金
研制时间: 2016年11月—2019年06月
主要工作: 负责聚合诱导自组装过程的分子动力学模拟研究 位次 3
- [3] 项目名称: 基于表面活性剂自组装的超临界 CO₂ 压裂液增粘机理研究 (项目编号: ZR2014EEM035)
项目来源: 山东省自然科学基金
研制时间: 2014年07月—2017年07月

主要工作：负责 scCO₂ 反胶束的微观结构表征、相行为研究 位次 4

[4] 项目名称：双子表面活性剂自组装增粘机制的理论研究（项目编号：15CX05049A）

项目来源：中国石油大学（华东）科技专项

研制时间：2015 年 09 月—2018 年 09 月

主要工作：主要负责双子表面活性剂自组装过程的理论计算工作 位次 5

[5] 项目名称：表面活性剂调控油藏润湿性应用基础研究（项目编号：13CX05019A）

项目来源：中国石油大学（华东）跨学科交叉研究项目

研制时间：2013 年 09 月—2015 年 09 月

主要工作：主要负责表面活性剂在固体表面吸附行为研究 位次 7

[6] 项目名称：非常规油气藏提高采收率基础研究（科研创新团队）（项目编号：15CX08003A）

项目来源：中国石油大学（华东）科研创新团队建设计划项目

研制时间：2015 年 08 月—2018 年 04 月

主要工作：主要负责清洁压裂液性能的理论评价 位次 14

致谢

本论文是在导师张军教授的悉心指导下完成的。张老师认真的科研态度、严谨的治学作风、敏锐的思维和洞悉事物内在规律的能力给我留下了深刻的印象，是我一生学习的榜样。在我博士研究工作遇到瓶颈时，是张老师的引导给了我启示，让我找到突破口；在我没有成绩感到茫然无助时，是张老师的关心和鼓励给予我继续努力的斗志。在科研之外，张老师更注重学生综合能力的培养，强调科学研究只是载体，引导我们树立社会责任感和历史使命感，这些育人道理将是我人生最珍贵的财富，我将永远铭记于心。在论文完成之际，真诚感谢张老师在博士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感谢和敬意。

课题组燕友果老师、孙晓丽老师在论文的设计和数据分析等方面给予我大量指导，并对本文工作提出了许多宝贵意见，使我对科研有了全面的认识和提高，此外，在生活方面两位老师也给予了我极大帮助，在此向燕老师、孙老师表示真挚的感谢。

感谢郭文跃老师、胡松青老师、鲁效庆老师和徐加放老师等对博士论文研究内容提出的建议。感谢石油工程学院严志虎博士、王洋博士在表面活性剂流变性能测试方面给予的指导和帮助。感谢中国石油大学（北京）杨春鹏博士在表面活性剂溶液形貌 Cryo-TEM 测试方面提供的帮助。

非常幸运能够进入中国石油大学（华东）理学院材料多尺度模拟 Group 进行学习，团队给我提供了良好的科研氛围和和谐的生活环境。感谢课题组已经毕业的刘金祥、乔贵民、提阳等师兄的指导和关心，感谢钟杰、王晓、李振、李文、王慕涵、房体明、张英男、李嘉伟、刘志斌、郑鑫、李传勇、裴帅、董子晗、张琰、王俊峰、王文森、梁绍祥、么强等所有师弟师妹对我的支持和帮助，是他们陪伴我度过了研究生期间的每一天。

感谢材料物理与化学系的陈生辉、李桂霞等博士，跟他们一起学习和生活的日子非常开心。感谢中国石油大学（华东）多年以来对我的培养和教育。在这里我学到了丰富的知识，学会了做人的道理，结识了很多优秀的老师和同学。祝中国石油大学（华东）以后能创造出更加美好的成绩，培养出更多优秀的人才。

最后，我要深深的感谢我的父母，感谢您们一直以来对我默默地支持、关心和付出，今后我一定会更加努力，不辜负您们的期望。感谢我的妻子徐然然，在我遇到困难时始终给予我最直接的鼓励和安慰。感谢我的姐姐在我读博期间给予我的帮助。感谢我的儿子阳阳，是你的降临带给我无尽的幸福和喜悦，祝你健康茁壮的成长！

作者简介

王攀，男，汉族，中共党员，1986年5月12日生，籍贯山东泗水。2006年9月至2010年6月就读于滨州学院物理与电子科学系，物理学专业，获理学学士学位；2010年9月至2013年6月就读于中国石油大学（华东）理学院，材料科学与工程专业，获工学硕士学位；2013年9月至今在中国石油大学（华东）攻读理学院材料科学与工程专业博士学位。2015年10月荣获博士研究生国家奖学金。