

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：Z14090691



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装增粘机理的
分子模拟研究

Molecular Simulation Study on Self-assembly and Viscosity
Mechanism of Organic Salt/Cationic Surfactant System

工程领域： 材料工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 张 琰

校内导师： 张 军 教授

现场导师： 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一九年三月

**Molecular Simulation Study on Self-assembly and Viscosity
Mechanism of Organic Salt/Cationic Surfactant System**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Zhang Yan

Supervisor: Prof. Zhang Jun

School of Materials Science and Engineering

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”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》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

表面活性剂是一种可以显著降低液体表面张力的物质，具有固定的亲水亲油基团，并且在溶液的表面可以定向排布。在水溶液中，表面活性剂可以自发形成各式各样的有序胶束结构，例如：球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束、六角束胶束、双分子层胶束、囊泡等等，这些有序胶束结构有着不同的应用价值，具有十分广阔的应用前景。球形胶束、囊泡可以作为药物输送载体，将药物定向输送到病变部位，大幅度降低药物对生物体正常组织的毒副作用；六角束胶束可以作为模板制备分子筛，广泛应用于分离、催化、传感器等领域；当蠕虫状胶束的浓度达到一定程度时，胶束将会发生缠绕现象进而逐渐形成类似于网状的结构，正是这种网状结构的形成使得胶束具备较好的粘弹特性。

现阶段，表面活性剂体系的粘弹性研究基本上以采用实验的方法为主，很难观测到表面活性剂自组装的详细微观过程，无法精确获得表面活性剂组装体结构与性能之间的具体关系，对于高性能表面活性剂的研发产生了极大的阻碍效应。基于此，本论文拟利用粗粒度分子动力学模拟的方法，研究表面活性剂的自组装过程及微观机理，弥补实验观察的相关不足之处，进一步探索有机盐对阳离子表面活性剂体相自组装及剪切粘度的影响机理。

蠕虫状胶束的构筑一般需要较高的表面活性剂浓度，在实际应用中利用价值较低，因此，在构筑蠕虫状胶束时如何降低表面活性剂的使用浓度有着重要的实际意义。本文对比研究了芳香族盐（NaSal、2SHNC）不同类型对阳离子表面活性剂 R_{14} HTAB 体系自组装的影响机理，分析各种形貌胶束（球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束、支化胶束、囊泡）自组装过程及微观结构特征，揭示了有机盐对表面活性剂自组装形貌和粘弹性性能的影响机制，为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导

本论文中，我们采用了粗粒度分子动力学模拟的方法研究了有机盐对表面活性剂自组装及其组装体增粘机制，充分利用了分子动力学模拟的计算速度快、节约成本等优点，进一步理解了微观机理，弥补了实验研究的不足，为理论研究及实际应用提供了新角度。

关键词：有机盐，阳离子表面活性剂，自组装，粗粒度分子动力学模拟

Molecular Simulation Study on Self-assembly and Viscosity

Mechanism of Organic Salt/Cationic Surfactant System

Zhang Yan(Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

The surfactant is a substance that can significantly reduce the surface tension of a liquid, has a fixed hydrophilic lipophilic group, and can be oriented in the surface of the solution. In aqueous solution, surfactants can spontaneously form a wide variety of ordered micellar structures, such as: spherical micelles, rod-shaped micelles, worm-like micelles, hexagonal micelles, bilayer micelles, vesicles, etc. Etc., these ordered micelle structures have different application values and have a very broad application prospect. Spherical micelles and vesicles can be used as drug delivery carriers to deliver drugs to the lesions, which greatly reduce the toxic side effects of the drugs on the normal tissues of the organisms. Hexagonal micelles can be used as templates to prepare molecular sieves, which are widely used in separation and catalysis. In the field of sensors, etc.; when the concentration of worm-like micelles reaches a certain level, the micelles will be entangled and gradually form a network-like structure. It is the formation of such a network structure that makes the micelles have a good viscosity.

At present, the viscoelasticity study of the surfactant system is basically based on the experimental method. It is difficult to observe the detailed microscopic process of surfactant self-assembly, and it is impossible to accurately obtain the specific structure and performance between the surfactant assembly. Relationships have had a significant hindrance to the development of high performance surfactants. Based on this, this thesis intends to use the method of coarse-grained molecular dynamics simulation to study the self-assembly process and micro-mechanism of surfactants, to make up for the related deficiencies of experimental observation, and further explore the self-assembly of organic surfactants to cationic surfactants. And the mechanism of influence of shear viscosity.

The construction of worm-like micelles generally requires a higher surfactant concentration, which is of lower value in practical applications. Therefore, it is of great practical significance to reduce the concentration of surfactant used in constructing worm-like micelles. In this paper, the effects of different types of aromatic salts (NaSal, 2SHNC) on the self-assembly of cationic surfactant R₁₄HTAB system were studied. Various morphology micelles (spherical micelles, rod micelles, worm-like micelles, branching) were analyzed. The self-assembly process and microstructure characteristics of micelles and vesicles reveal the influence mechanism of organic salts on the self-assembly morphology and viscoelastic properties of surfactants. It is the design and construction of organic salt/cationic surfactant worm-like micelles. And provide some theoretical guidance for the application in engineering

In this thesis, we have studied the self-assembly of surfactants and the mechanism of viscosity-increasing of surfactants by using coarse-grained molecular dynamics simulation methods, making full use of the advantages of fast calculation and cost saving of molecular dynamics simulation. The micro-mechanism is further understood to make up for the shortcomings of experimental research, which provides a new perspective for the design, construction and application of worm-like micelles of organic salt/cationic surfactants.

Key words: organic salt, cationic surfactant, self-assembly, coarse-grained molecular dynamics simulation

目 录

第一章 引言.....	1
1.1 自组装.....	2
1.1.1 自组装的概念.....	2
1.1.2 自组装的影响因素.....	2
1.1.3 自组装的应用.....	2
1.2 表面活性剂自组装的理论基础.....	3
1.3 蠕虫状胶束.....	4
1.3.1 蠕虫状胶束结构.....	4
1.3.2 蠕虫状胶束的构筑方法.....	5
1.3.3 蠕虫状胶束的流变行为.....	6
1.4 分子模拟技术在表面活性剂自组装研究中的相关应用.....	7
1.4.1 研究自组装微观过程.....	8
1.4.2 预测自组装形貌.....	9
1.4.3 解释外界环境对自组装结构的影响机理.....	10
1.5 本文研究方法和研究内容.....	12
第二章 研究方法 with 方案.....	13
2.1 粗粒度分子动力学模拟理论基础.....	13
2.2 研究方法.....	15
2.2.1 研究对象及粗粒化模型.....	15
2.2.2 模拟参数设置.....	17
2.2.3 研究思路.....	18
第三章 有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装规律研究.....	20
3.1 初始构型.....	20
3.2 模拟细节.....	21
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 不同复配体系下胶束的自组装过程.....	21
3.3.2 不同形貌胶束形成过程分析.....	23
3.4 本章小结.....	29

第四章 有机盐诱导表面活性剂自组装生成蠕虫状胶束的机理研究.....	30
4.1 溶液流变行为的模拟研究.....	30
4.2 不同长度胶束形成的机理.....	31
4.3 蠕虫状胶束形成机理.....	34
4.4 本章小结.....	35
第五章 有机盐诱导表面活性剂自组装增粘机制研究.....	37
5.1 两种有机盐对胶束粘弹性能的影响机理.....	37
5.2 两种有机盐对胶束扩散性能的影响机理.....	39
5.3 本章小结.....	40
结 论.....	42
参考文献.....	43
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	52
致 谢.....	53

第一章 引言

“自组装”是 21 世纪最重要的概念之一，小到细胞，大至整个自然界，无时无刻不在发生着自组装现象。自组装是指小分子的结构基元自发形成有序组装体的过程，常见的能够发生自组装的结构基元例如：表面活性剂、聚合物、纳米粒子、液晶等^[1]。以这些小分子作为结构基元，可以用来构建更加复杂稳定的自组装体。结构决定性质、性质影响应用，不同结构的自组装体通常具有不同的应用。以模板法制备纳米材料为例，自组装得到的结构将直接决定纳米材料的大小、形貌、结构等各项性能。经过几十年的发展，随着人们对自组装概念理解的加深，自组装已经逐渐被应用于纳米材料的制备、环境保护、药物投递、油田开发等领域，并展现出广阔的发展前景。

《Science》杂志在创刊 125 周年时提出了 25 个重大科学问题，作为对未来 25 年亟待解决的重大问题的预测，其中的一个问题《How Far can We Push Chemical Self-Assembly?》^[2]与自组装相关，这无疑从侧面告诉人们关于分子自组装的研究有着重大的科学意义。对两亲物质的自组装进行深入研究并获得新颖的自组装结构、探索自组装的机理、找到可行的调控自组装的方法，将会极大地促进材料在化学、医学、生物、航空航天等领域的应用，这应当引起人们更多的关注。

表面活性剂(surfactant)是一大类有机化合物的合称，他们的性质极具特色，应用极其广泛、灵活，有极为广阔的实用价值和理论意义。表面活性剂可以自组装形成球形胶束、囊泡、六角束、双分子层以及蠕虫状胶束等多种有序结构，各式各样的有序结构有着不同的应用价值。球形胶束、囊泡可以作为药物运输载体^[3,4]；六角束可以作为模板制备多孔分子筛，用于催化领域^[5]；双分子层胶束的结构类似于生物膜的磷脂双分子层，在生物学领域中有着广泛的应用^[6]。

表面活性剂自组装形成的蠕虫状胶束因其具有特殊的流变性能，广泛应用于多个领域，例如：清洁压裂液^[7]、降阻剂^[8]、家庭以及个人护理产品等。但是，蠕虫状胶束的构筑对于表面活性剂浓度要求较高，实际应用价值较低。因此，怎样调控表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束及在构筑蠕虫状胶束时如何降低表面活性剂的使用浓度具有更加重要的实际意义，深入认识有机盐/表面活性剂活性剂自组装机理，揭示体系自组装增粘剂机理是当前表面活性剂研究领域亟需解决

的关键问题之一。

1.1 自组装

1.1.1 自组装的概念

自组装，顾名思义，自发组装的过程。详细来说，是软物质^[9]（如聚合物、表面活性剂、液晶、纳米颗粒等）由简单到复杂、由无序到有序，自发聚集成高度组织、高度结构化的复杂体系的过程，这个过程主要是在分子间的弱相互作用下驱动实现的，疏水作用、电荷相互作用、氢键都是这种弱相互作用的常见类型。自组装按照发生时的热力学状态，可以分为热力学平衡体系下的自组装和非热力学平衡体系下的自组装。

1.1.2 自组装的影响因素

结构决定性质，性质影响应用。由于自组装体的结构对最终的应用起决定性作用，因此对自组装影响因素的研究成为不可避免的话题。人们希望能够通过对自组装影响因素的研究，来实现人工可调控的自组装，从而随心所欲得到人们想要的自组装体，以达到人们特殊的需求。通过以往的研究发现，许多因素诸如浓度因素^[9]、拓扑结构^[11-12]、外场作用^[13-14]、模板诱导^[15-18]、空间限制^[19-20]都对自组装产生影响。

1.1.3 自组装的应用

自组装是近年来材料科学领域研究的热点之一，其在物理、化学、材料、新能源、医药等方面前景十分广阔。人们寄希望通过自然的力量将简单的单体自发形成人们想要的各种复杂结构，出于这样的目的有越来越多的人投身自组装的研究，而随着理论研究与生产实践的结合，自组装出现了许多新奇的应用。这些新奇应用的出现，又反过来推动了人们对自组装的研究热情，在纳米材料制备^[21]、药物载体研发^[22-23]、油田三次采油技术^[24]等方面都有自组装的应用，此外，两亲物质的自组装还有其他的应用，比如应用自组装的环境响应特性制作传感器，用自组装调控固体表面的润湿性等等^[25]。基于自组装功能的分子、材料设计也越来越普遍，比如分子刷的设计及其广泛应用、纳米复合材料的设计等等。

1.2 表面活性剂自组装的理论基础

表面活性剂具有两亲性的独特分子结构，其中极性端极力进入水相，而非极性端由于受到水的排斥作用，表现出逃出水相的倾向，这种运动倾向造成了表面活性剂分子逐渐吸附在界面上。同时，在溶液中表面活性剂通过其疏水尾链的相互缔合作用逃离水相，造成了多种多样有序聚集体的形成，我们将这一过程称为胶束化作用，常见的胶束结构^[1]如图1-1所示。

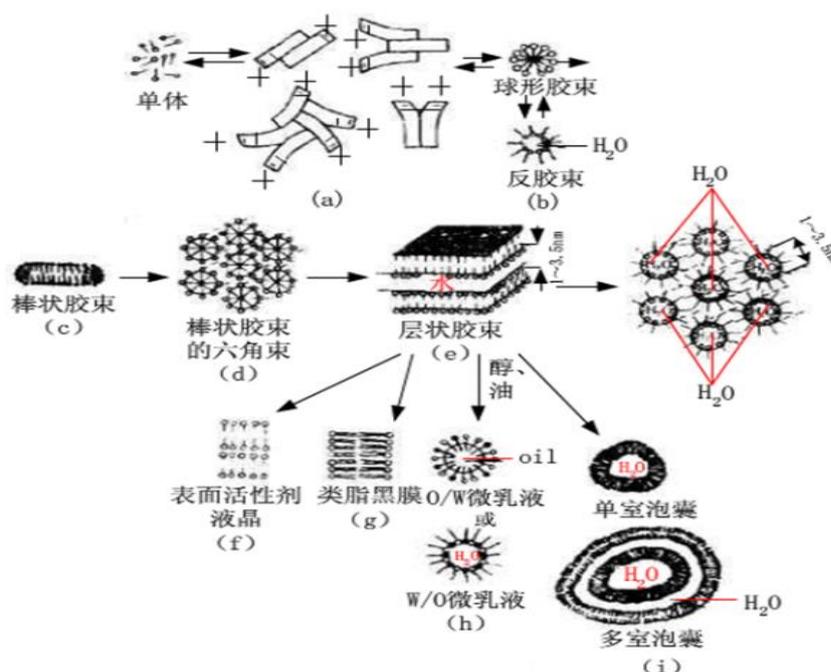


图 1-1 常见的胶束结构

Fig.1-1 Common micelle structure

胶束化过程是一种可以自发实现的行为，疏水效应可以用来解释胶束化这一过程，当表面活性剂在水中溶解后，色散力作用是表面活性剂疏水端与水分子之间存在的唯一相互作用，氢键无法形成。与此同时，体系中表面活性剂周边水分子原来的氢键结构被原有的长链疏水基团所破坏，造成整个体系“熵增效应”，体系的能量也会上升。体系为了达到稳定状态，疏水基团周围的水分子会生成一种新的疏水化结构，这种疏水化结构以氢键形式作为联系方式，其结构类似于冰的结构，故命名为冰山结构（iceberg structure）^[2]。冰山结构的形成导致疏水基团周围的水逐渐趋于较为有序的结构，这是一个熵减小的过程。

不断向体系中加入表面活性剂后，其浓度逐渐增加，此时在冰山结构形成作用下水分子的有序化也相应逐渐增大，体系的熵值因为有序结构的不断形成而逐

渐减小，体系的自由能逐渐升高。自由能是一种无法实现自发增大的物理量，因此，我们认定疏水效应，即疏水基逃离水相的过程是自发的，这是熵驱动的结果。

1.3 蠕虫状胶束

当表面活性剂在水溶液中的浓度达到一定程度时，向溶液中加入一些特殊的盐，此时将会促使胶束沿着一维方向生长，形成长的、具有柔性的蠕虫状胶束。当胶束的浓度超过临界缠绕浓度的时候，蠕虫状胶束会发生彼此缠绕、交替，形成柔性的三维动态网状空间结构，使得溶液表现出凝胶性质，具有明显的粘弹性。表面活性剂自组装形成的蠕虫状胶束一直处在动态破坏-恢复（解离-重组）的动态平衡过程中，这一点不同于聚合物溶液，因此我们将蠕虫状胶束称为“活的聚合物”^[3,4]。蠕虫状胶束因为其具备的良好粘弹性能，广泛应用于油气田开发（压裂液制备）、减阻、生活日用品制造等相关领域中^[5,6]。

1.3.1 蠕虫状胶束结构

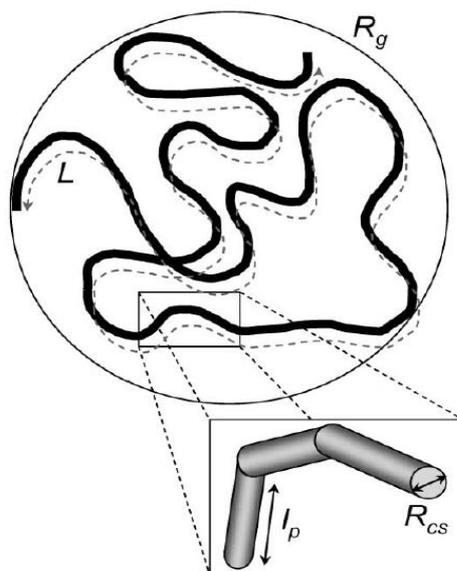


图 1-2 蠕虫状胶束的结构参数，蠕虫状胶束的回转半径 R_g ，蠕虫状胶束的长度 L ，蠕虫状胶束的持久长度 l_p ，蠕虫状胶束横截直径长度 R_{cs}

Fig.1-2 Structural parameters of worm-like micelles, radius of gyration of worm-like micelles R_g , length of worm-like micelles L , long-lasting length of worm-like micelles l_p , worm-like micelle cross-sectional diameter length R_{cs}

我们利用胶束的几个结构参量来定量描述蠕虫状胶束，如图 1-2 所示。不同的蠕虫状胶束溶液其长度 L 不尽相同。在实验研究中，我们利用低温透射电子显

显微镜（Cryo-TEM）可以直接观测蠕虫状胶束的形貌特征，并且可以通过电镜的观测对胶束的长度进行大致的估计^[7]；而拉曼效应^[8]或者中子散射技术^[9]则可以实现对蠕虫状胶束长度更加精确的计算。

根据平均场理论^[10]，因为蠕虫状胶束体系整体是电中性的，其长度表达式为：

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

其中，第一项表示蠕虫状胶束的平均长度， ϕ 代表表面活性剂体积分数，两个球形胶束端部的势能记为 E_C ， T 表示体系的温度。长度为 L 的蠕虫状胶束其数密度则可以表述为：

$$N(L) \sim \exp[-L / \bar{L}] \quad (1-2)$$

当蠕虫状胶束体系为非电中性时，存在于胶束表面的静电荷会对双亲分子的紧密排列产生阻止作用，从而阻碍了胶束的生长、变长，此时，需要在胶束端部的势能加入额外电荷排斥的贡献 E_e ，

$$E_e \sim k_B T l_B R_{cs} v^2 \phi^{1/2} \quad (1-3)$$

胶束的平均长度表示为：

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp[(E_C - E_e) / k_B T] \quad (1-4)$$

1.3.2 蠕虫状胶束的构筑方法

在没有任何添加剂的作用，有些离子型表面活性剂在静电斥力作用下可以自发组装生成蠕虫状胶束，这些表面活性剂包括阳、阴离子表面活性剂等多种类型。比较有代表性的离子型表面活性剂为：十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）^[11]、十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）^[12]、十六烷基对甲苯磺酸铵（CTAT）^[13]以及溴化十六烷基吡啶（CPBr）^[14]等。较为有代表性的阴离子表面活性剂例如：油酸钠（NaOL）等^[12]也可以自发组装形成蠕虫状胶束。

对于混合体系，综合国内外研究现状，有多种方法已经用于蠕虫状胶束的构筑，例如：无机盐与表面活性剂混合构筑法^[40-43]、有机盐与表面活性剂混合构筑法^[44-49]、阴阳体系复配构筑法^[51,52]、聚合物与表面活性剂混合构筑法^[53]、纳米颗粒与表面活性剂混合构筑法^[53]等等。在众多的构筑方法中，有机盐/表面活性剂混合构筑方法最为简单，效果明显，Peter Fischer 等人将水杨酸钠等有机盐加入

到常见的 CTAB、CTAC 表面活性剂中^[36,37], 发现可以大幅度降低形成蠕虫状胶束的浓度, 同时对流变性能也会产生影响。Anastasia A. Markina 等将硝酸胍加入到单链表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDS 中发现有机盐也可以大幅度的改变流变性能^[47]。2016 年, 聊城大学魏西莲教授团队通过电镜、静态流变仪等技术手段首次报到并对了三种有机盐对阳离子表面活性剂的 RnHTAB 流变性能的影响^[50,54]。

1.3.3 蠕虫状胶束的流变行为

蠕虫状胶束处在动态破坏-恢复(解离-重组)的动态平衡过程中, 在增加体系粘度方面蠕虫状胶束和聚合物溶液虽然都可以实现, 但是蠕虫状胶束的流变行为要远远复杂于聚合物溶液。根据 Cates 提出的相关理论^[40,55], 蠕虫状胶束的流变性能可以分为两个步骤加以分析: 一种是蛇形运动; 另一种是可逆断裂。两种过程分别对应着蛇形运动时间 τ_{rep} 和断裂时间 τ_b 。当蛇形运动时间 $\tau_b \gg$ 断裂时间 τ_{rep} 时, 蠕虫状胶束的断裂是一个慢速的过程, 剪切应力主要是由蛇形运动时间 τ_b 所决定, 即:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\text{const} (t/\tau_{rep})^{1/4}] \quad (1-5)$$

在胶束快速分裂的过程中, 蛇形运动时间 $\tau_b \ll$ 断裂时间 τ_{rep} 时, 此时粘弹性符合麦克斯韦(Maxwell)模型^[40], 拥有一个简单的应力松弛时间 τ_R , $\tau_R = (\tau_b \tau_{rep})^{1/2}$ 。

剪切模量 G , 零剪切粘度 η , 弛豫时间 τ_R 等胶束溶液内部微观结构相关联的宏观物理量可以根据应力松弛方程推导出来, 其中剪切模量 G 与剪切应力之间的对应关系可以表述为:

$$G(t) = G_0 \mu(t) \quad (1-6)$$

G_0 是指剪切平台模量。当蛇形运动时间 $\tau_b \ll$ 断裂时间 τ_{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 $G''(\omega)$ 与剪切频率之间的对应关系:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{G_0 (\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \\ G''(\omega) &= \frac{G_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \end{aligned} \quad (1-7)$$

根据上述推导方程可以预测，当 $\omega\tau \ll 1$ 时，低频区， G' 与 ω^2 成正比， G'' 与 ω 成正比，溶液此时表现出粘性；而当 $\omega\tau \gg 1$ 时， G' 逐渐趋于稳定，在数值上与平台模量相等，这时， $G' \gg G''$ ，溶液此时表现出弹性。

我们在理论推导中得出了上述的标度方程，但是并非所有的体系都符合理论推测，有时候个别粘弹性体系的宏观性质可能会偏离上述理论预测，例如随着表面活性剂浓度增加或者外加盐浓度的增加，某些阳离子表面活性剂体系的零剪切粘度会达到最大值^[75]，如图 1-3 所示。

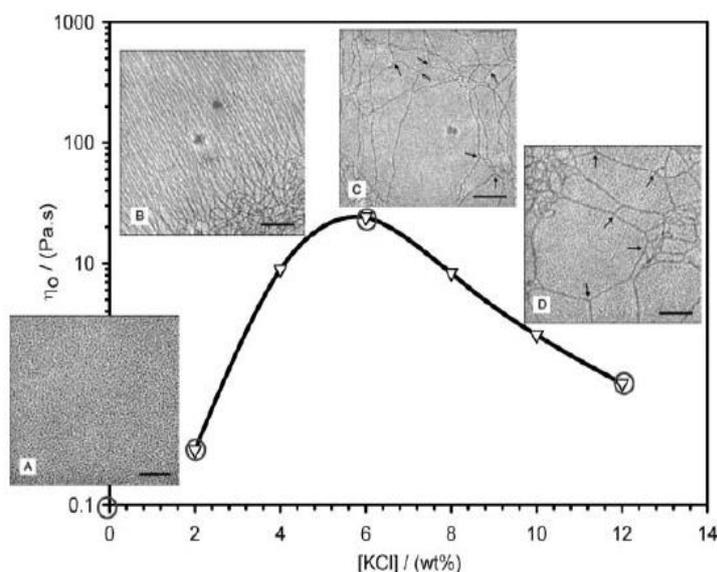


图 1-3 外加 KCl 浓度不同对表面活性剂零剪切粘度的影响

Fig.1-3. Effect of Different KCl Concentration on Zero Shear Viscosity of Surfactants

1.4 分子模拟技术在表面活性剂自组装研究中的相关应用

随着物理、数学、化学等基础学科以及计算机技术的迅猛发展，计算机凭的高效计算等优势，人们开始逐渐尝试着用计算机去处理、研究实际的科学问题，尝试将工程问题科学化，科学问题模型化。多个学科领域开始出现互相交叉、融合，分子模拟技术也在此背景下应运而生。

分子模拟技术，是指利用计算机为工具，运用计算数学的相关方法，解决复杂问题的一种技术，同时可以辅助实验对危险的实验操作进行模拟，成本低廉、安全可控，极大提高了科研效率。近几年，分子模拟得到了越来越多的关注，模拟技术手段也在不断革新，已逐渐发展成为继理论研究和实验研究之后，第三种

重要的研究手段，现已广泛应用于生物制药、化学化工、新能源、新材料等众多研究领域

分子动力学模拟（Molecular Dynamics, MD）是分子模拟技术中一种重要的组成部分，在该技术中，一般情况下，原子被视为最小的作用单位，并且原子的运动遵循牛顿运动定律。相比于量子化学计算，分子动力学模拟中忽略了原子内部电子间的相互作用，极大减小了体系的自由度，极大提高了计算机模拟的时间及空间尺度，计算效率也随之大幅度的提升，该计算方法的优势使得分子动力学模拟成为一种计算庞大系统和宏观性质的有效方法。

随着计算机的硬件水平飞速发展和计算理论算法的不断进步，分子动力学模拟可以在纳秒到微秒之间时间尺度进行模拟计算，空间尺度也可以实现由几个原子量级到微米量级的跨越。我们依据分子动力学模拟技术在研究自组装过程或组装体结构中起到的作用，我们可把分子动力学模拟的应用分为三个方面，研究自组装微观过程，预测自组装形貌及解释外界条件对组装体的影响机理。

1.4.1 研究自组装微观过程

分子模拟可以观察实验上无法观察的微观细节，是对实验观察的很好补充，对自组装的微观过程进行细致刻画与描述，有助于深入理解自组装的真实过程。随着硬件的技术进步以及模拟技术的革新，表面活性剂的自组装行为研究已成为了现实，特别是在粗粒度分子动力学、耗散动力学等技术出现后，极大地扩展了分子动力学研究的应用领域。

在开发粗粒度力场的基础上，Shinoda, W等^[56]使用粗粒度分子动力学模拟的方法，分析了聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂在水溶液中自组装形成胶束的相关细节过程。模拟结果发现，表面活性剂由分子到聚集成层状胶束需要经过四个步骤，分别为：表面活性剂分子的重新排列过程、部分胶束聚集体的出现、层状胶束结构出现但胶束之间还存在着表面活性剂相连、最后表面活性剂的相连部分逐渐消失，如图1-4所示，模拟结果是与实验观察结果相吻合的。此外，Shinoda, W等^[57]还探索分析了表面活性剂在不同浓度下的聚集过程。

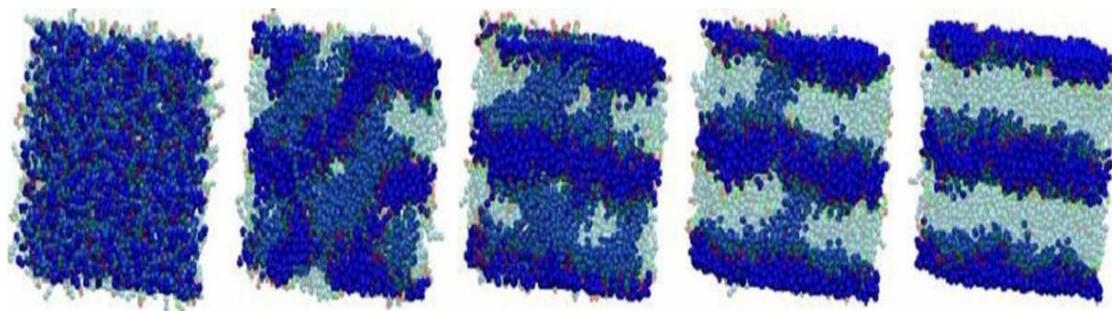


图1-4 C12E2在水溶液中的聚集过程

Fig.1-4 Aggregation process of C12E2 in aqueous solution

1.4.2 预测自组装形貌

不同表面活性剂经过自组装后形成的结构不同，不同结构胶束有着不同的应用领域，如果能够从分子模拟设计的角度对自组装的规则进行更加深刻的了解，使得预测和调控表面活性剂自组装结构变得可行，由结构设计出发以期获得我们所需要的相关性能，将会极大程度上降低工作量、节约实验成本、提高工作效率。

S.Karaborni 等^[58]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过程，探索双子表面活性剂体系自组装形貌，将模拟结果与实验操作结果相对比，通过分子模拟解释了自组装产生胶束的形貌变化，并进一步解释了实验中双子表面活性剂能够增粘的原理，利用分子模拟技术预测了双子表面活性剂联接基团长度对自组装形貌的影响，发现了支化现象的存在（如图 1-5 所示）。

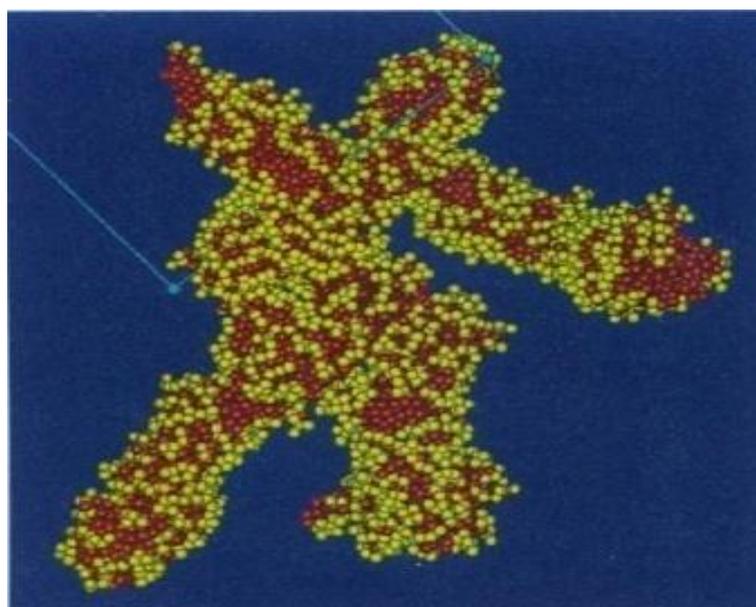


图 1-5 表面活性剂支化现象

Fig.1-5 The branching phenomenon of surfactant

1.4.3 解释外界环境对自组装结构的影响机理

分子动力学模拟对于分子层面上的相关信息可以实现直观的观测，这一点是实验操作无法实现的，并且分子动力学模拟可借助一些数值处理软件对众多微观信息进行统计分析，对外界因素对组装结构或自组装过程影响机理进行深入的分析，非常有利于对自组装机理或其它影响因素对自组装结构影响的机理解释。

目前关于反离子、温度、复配体系等对胶束形貌影响都有大量的报道^[59-67]。其中反离子对胶束结构相关模拟报道相对较多，例如，V. Ashish^[59, 60]等人探究了表面活性剂 CTAC 中添加水杨酸钠 (NaSal)、氯化钠 (NaCl) 两种盐自组装产生胶束形貌转变的影响规律；通过对胶束周围电荷分布规律的分析及提取自由能变化曲线，揭示了其胶束形貌转变原理；S. Maria^[61]研究氯化钠 (NaCl) 和氯化钙 (CaCl) 对 SDS 胶束结构的影响，通过对盐桥稳定性的分析，明确了无机盐不同对胶束结构影响的机理；S. Maria 等^[62]研究了盐的浓度诱导胶束分裂过程（如图 1-6 所示），通过统计分析胶束分裂过程中表面活性剂的分布情况，明确了盐浓度的不同对于诱导胶束分裂的微观机理，M. Branka 等^[63]对利用分子模拟技术研究无机盐获得的相关成果做了综述性报道。

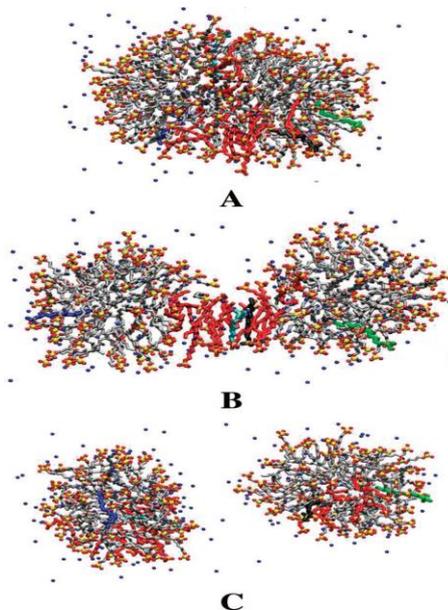


图 1-6 盐诱导胶束分裂

Fig.1-6 Salt-induced micellar splitting

相对于反离子的研究方面，分子动力学模拟在研究温度对聚集影响方面则较少，S. Maria^[64]研究了温度对 SDS 胶束聚集的影响（如图 1-7 所示），通过分析表面活性剂二面角的分布情况，解释了不同胶束结构的形成原因。

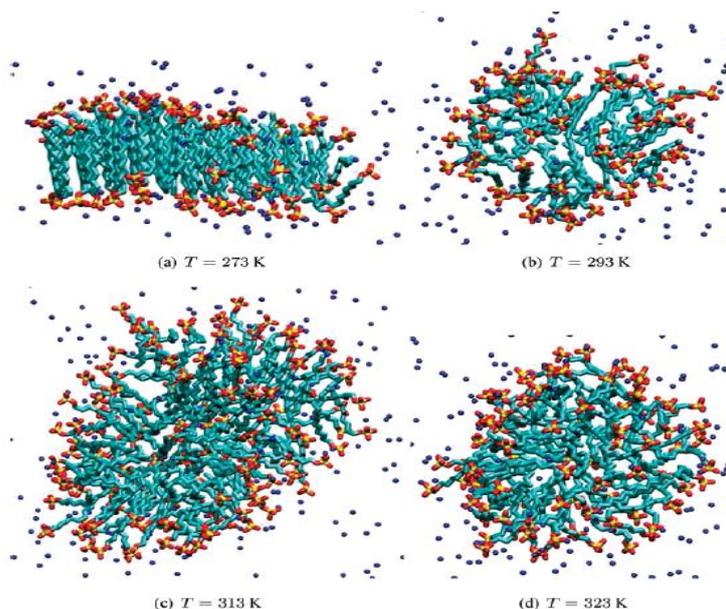


图 1-7 温度对胶束聚集形态的影响

Fig.1-7 The effect of temperature on the morphology of micelle aggregation

将表面活性剂进行适当比例的复配，对于表面活性剂的稳定性、活性等性能的提升往往有意想不到的效果，得到不同于单一表面活性剂的独特性质，此外还可以得到各式各样的胶束聚集形貌，因此针对于表面活性剂复配体系研究也是目前的研究热点之一，例如，Jingfei Chen^[65]等人研究了 CTAB 与 SOS 的复配体系，通过研究胶束端部表面活性剂的分布情况（图 1-8 所示），揭示出了不同的复配比例对胶束聚集形貌影响的相关影响机制。

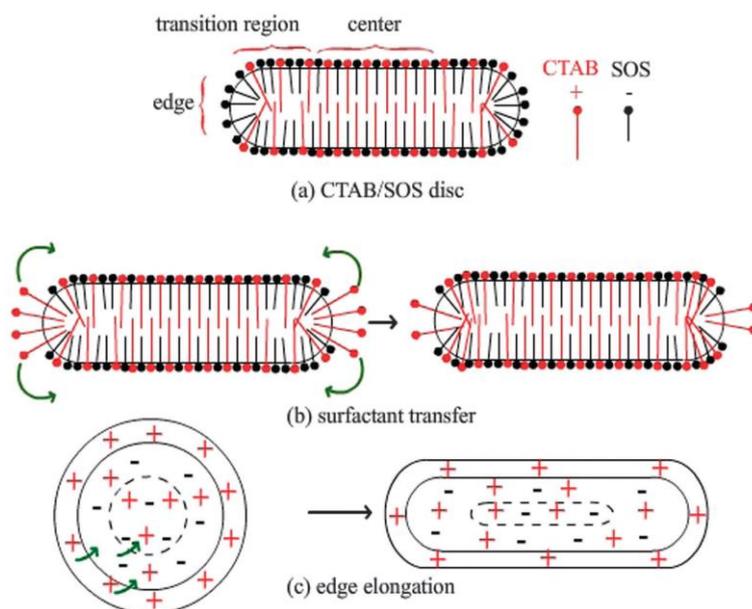


图 1-8 表面活性剂复配体系聚集结构原理解释图

Fig.1-8 Explanation of the principle of aggregate structure of surfactant compounding

system

基于以上调研结果可知,分子动力学模拟技术十分适合表面活性剂自组装行为及组装体结构的相关研究。随着硬件条件和理论技术的飞速发展,分子动力学模拟技术能够更深入的弥补实验操作不能够捕捉的微观信息,为进一步如何调控自组装形貌、实现分子设计提出建设性参考意见,这种技术将助力于表面活性剂自组装领域的发展。

1.5 本文研究方法和研究内容

通过对研究背景的相关介绍,对于表面活性剂的自组装行为我们可以总结为:

(1) 表面活性剂是一种具有降低界面张力能力的物质,应用前景十分广阔、应用价值较高;(2) 有机盐的加入可以加速体系中表面活性剂的自组装过程;(3) 分子模拟技术已经广泛应用于表面活性剂自组装研究,是一种十分有效的方法,研究人员可以通过分子模拟技术明确自组装的微观机制,并对实验合成和现实应用产生一定的指导意义。

本论文中,我们将采用粗粒度分子动力学模拟的方法,运用 Materials Studio 软件包构建初始化模拟, Gromacs 软件包进行分子动力学模拟, Lammmps 软件包进行相关的数据及性能分析。以 3-烷氧基-2-羟丙基三甲基卤化铵(R_n HTAB, $n=14$) 这种阳离子表面活性剂作为研究对象,向其中加入有机盐水杨酸钠(NaSal)和 2-羟基萘-3-羧酸酯(2SHNC),探索其影响自组装的影响机理、形貌变化和胶束粘弹性变化规律,获得的研究结果将为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导。

第二章 研究方法 with 方案

基于第一章的调研，分子动力学模拟技术因其具有独一无二的优势，可以辅助对实验进行相关的模拟，来达到节约实验资源、降低实验成本、提高实验效率的目的。同时，可以弥补实验的缺陷，模拟出不能直接观测、计算的数据信息，具有很强的现实指导意义。当前，对于表面活性剂的研究逐渐成为热点，在表面活性剂自组装过程中微观相互作用发挥着决定性的作用，而对于微观机制的研究正是分子动力学模拟技术独一无二的优势。

在本章节研究中，我们将运用分子动力学模拟技术来进行有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装增粘机理的分子模拟研究，这是分子模拟技术中的一种重要手段。分子动力学模拟按照模拟尺度的不同，可以分为全原子模拟、粗粒度模拟、介观尺度模拟等类型^[68]。其中，全原子模拟方法可以对分子尺度的细节信息进行详细、全面的刻画，反应分子之间多种变化规律，但是正因为该方法刻画的如此详细、细致，造成了其无法适用于空间尺度大、时间尺度长的体系；相比于全原子模拟，介观尺度模拟能很好的反映出体系的整体变化，模拟适用的对象是尺度更大、时间更长的体系，但是却以忽略了精度、分子的细节信息等为代价来实现的；粗粒度分子动力学方法^[69-70]介于全原子模拟和介观尺度模拟之间，兼备两者的特性，既可以模拟大尺度体系又可以对分子细节等信息进行一定程度的反应，可以有效地提高计算的效率。因此，本研究中我们采用粗粒度分子动力学的模拟方法来开展有机盐/阳离子表面活性剂自组装的相关机制研究。

2.1 粗粒度分子动力学模拟理论基础

该模拟方法中的“粗粒度”是相对于全原子分子动力学模拟方法而言的，最大的特征就是使用新的元素—“珠子”来代替原子，是模拟中一个虚拟的最小单位，这里的“珠子”模型与中学物理中提到的理想化物理模型“质点”相类似，是一种简化模型，每一个珠子都代表了一个特定的基团。在全原子的基础上，我们一般是将几个相邻的原子或者基团视作是一个整体“珠子”，这样一个分子就可以简化的由几个珠子或几十个珠子来表示。划分“珠子”的过程我们称之为粗粒化。由于粗粒化将全部原子简化为了几个珠子，可以大幅度减少运

算量，计算效率随之提高。在模拟中，“珠子”与每个原子的运动都需要遵循经典牛顿力学定律。

对于分子动力学模拟基本理论可知，力场选取的合理性直接决定了分子模拟结果的合理性。这里提到的“力场”的本质其实就是势能函数的数学表达式。势能函数有着多种形式，不同的势能函数可以表示不同类型的势能，例如：键角弯曲势能、二面角扭曲势能、键角伸缩势能、库仑静电势能、非键结合势能等众多类型。各种能量的势能函数的叠加就是我们所需要的力场，势函数中的参量即为“力场参数”。由于“珠子”模型引入了粗粒度分子动力学模拟，理想化的物理模型省去了离平面振动势能、二面角扭曲势能等形式，因而我们使用的力场形式也是简化的。

由前文可知，我们进行粗粒度分子动力学模拟的关键步骤是获得所有类型珠子之间相互作用的合理力场参数，而粗粒度珠子的划分是基于全原子模型进行的，并且具有人为可操作性和灵活性的，例如在对于水分子的粗粒化模型，三个水分子可以粗粒化作为一个珠子，我们也可以将四个水分子粗粒化后视为一个珠子，方式较为灵活，但是不同的珠子划分方式，力场参数就随之不同。明确所采用的各种珠子所代表的意义，选取合理、完备的粗粒化构型，确定力场参数是我们进行粗粒度分子动力学模拟的首要工作。

当前，在进行粗粒度分子动力学模拟时有两种力场形式是最典型、最常用的，分别为 Shinoda 力场^[72]和 Matini 力场^[71]。Shinoda 力场^[72] 因为采用了确定性的珠子，具有非常强的针对性，其主要研究对象是非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚的水溶液体系。在 Shinoda 力场中我们能够应用的珠子有 W、CT、CM、CT2、EOT、EO 以及 OA 这七种不同的类型，Shinoda 力场中水珠子

(W) 是由 3 个水分子粗粒化而来的，该非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚的不同片段部分则由其余六种类型的珠子进行表示，这七类粗粒度珠子所表达的全原子构型都是固定不变的，确定性的珠子说明 Shinoda 力场的模拟精度较高，例如 CT 珠子代表 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、CM 珠子代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等，因此可以通过这七种珠子可以直接粗粒化表面活性剂。略显遗憾的是，这种珠子的划分方式造成了 Shinoda 力场只能针对一些特定的分子进行模拟，普适性较差，无法推广至其他表面活性剂研究。

相比于 Shinoda 力场, Martini 力场^[71]则优势更加明显, 具有更高的普适性。Martini 力场中的珠子并不像 Shinoda 力场那样表示某种具体的原子基团, 而是代表性质相似的一类基团, 这就大大增加了力场的普适性。在 Martini 力场中, 珠子被划分成为了四个不同的大类: 极性(polar-P)珠子、非极性(apolar-C)珠子、无极性(nonpolar-N)珠子和带电(charged-Q)珠子, 几大类珠子可以按照相互作用的强弱继续进行细分为 18 种珠子, 珠子种类更多, 仅从粗粒化后的珠子种类来看, Martini 力场的普适性就会比 Shinoda 力场要高的多, Martini 力场就是由这 18 种不同的珠子之间的相互作用就得到的。但是 Martini 力场不能做到像 Shinoda 力场那样使每个珠子都代表具体的基团, 只要性质近似就可以使用该类型的珠子来表示, 也存在着一定的局限性, 因为精度有限造成了模拟误差的存在, 在模拟过程中有时候需要对力场参数进行一定的修正或者需要重新开发力场。

根据上文研究可见, 不论是 Martini 力场还是 Shinoda 力场, 都各自有自身的优势, 也存在自身的不足。尽管如此, Martini 力场和 Shinoda 力场的应用还是非常广泛的^[73-74]。粗粒度力场不可能像全原子力场一样, 一劳永逸的开发出来并且具备良好的普适性, 注定还需要一个艰巨而漫长的研发过程。即使如此, 现有的 Martini 力场已经为本论文模拟工作的开展提供了足够的技术支持。

2.2 研究方法

2.2.1 研究对象及粗粒化模型

在本章节中, 我们使用的是标准 Matini^[71]力场, 将论文中需要研究的阳离子表面活性剂 3-烷氧基-2-羟丙基三甲基卤化铵($R_n\text{HTAB}$, $n=14$)、水杨酸钠(NaSal)和 2-羟基萘-3-羧酸酯 (2SHNC) 两种有机盐根据 Matini 力场的珠子划分原则, 结合分子构型, 粗粒化后结构如图 2-1 所示。其中, 如图 2-1(a)表示 $R_{14}\text{HTAB}$ 的粗粒化构型, 其疏水尾链由 5 个绿色 C_2 珠子组成, C_2 珠子包含了三个疏水 C 原子及与其成键的氢原子, 亲水头基为红色 Q_0 和蓝色 N_{da} 两个珠子, 其中 Q_0 珠子带正电; 如图 2-1(b)是水杨酸钠的粗粒化构型^[76], NaSal 由 3 个紫色 SC_4 珠子和一个带负电的棕色 Q_a 珠子构成^[74], Sal^- 芳香环在粗粒化后被等边三角形 Matini 力场环所代替, 珠子的力场类型均为 SC_4 珠子, 水杨酸钠中的带电头基粗粒化

后力场类型为 Q_a ， Q_a 珠子带有一个单位的负电荷。图 2-1(c)所示为 2-羟基萘-3-羧酸酯 (2SHNC) 的粗粒化构型，与有机盐水杨酸钠相比该有机盐化学结构多出一个苯环结构，由 5 个 SC_4 珠子和一个带负电的 Q_a 珠子构成。

粗粒化的水珠子由 4 个水分子粗粒化组成，体系中包含两种类型的水珠子，一种正常的水珠子 W，另外一种是水珠子 BW，这是因为在粗粒化模拟过程中，粗粒化的水一般在温度高于 273K 后就会形成有序的排列结构，为了防止有序结构的产生，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(BW), 力场为 BP4。采用两种水珠子的目的是为了统一大小的晶格参数，降低结晶温度，防止水形成有序晶体结构^[45]。

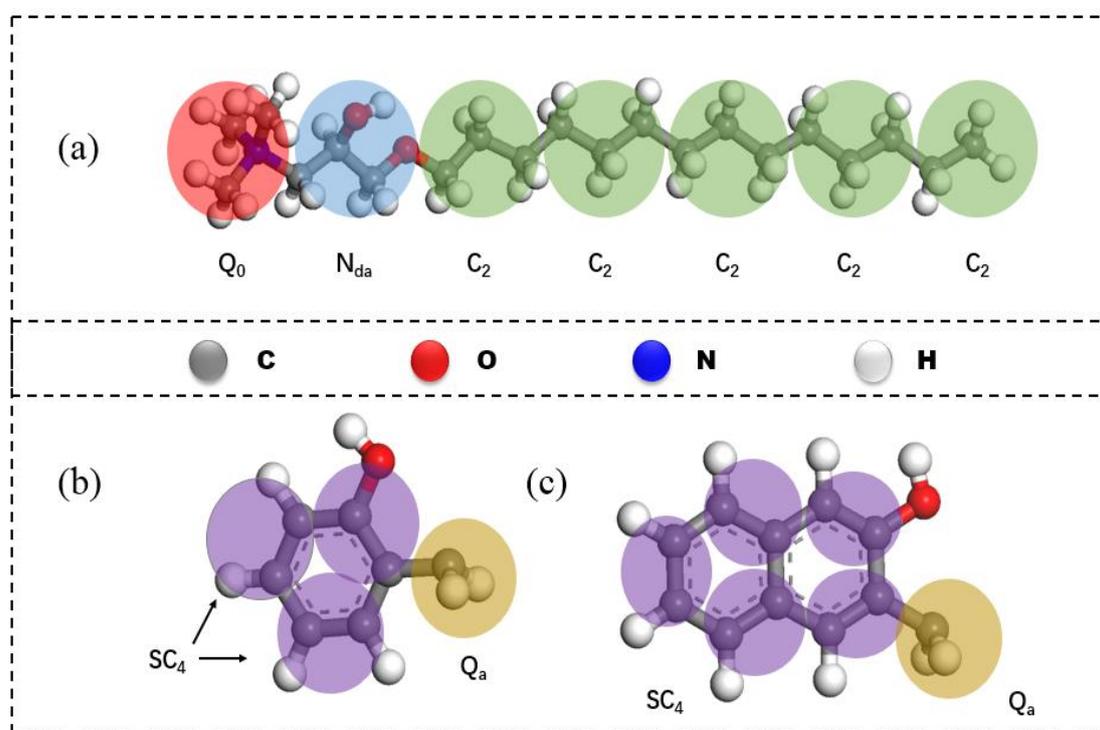


图 2-1 (a) R₁₄HTAB 全原子结构粗粒化示意图, (b) NaSal 全原子结构粗粒化示意图, (c) 2SHNC 全原子结构粗粒化示意图

Fig.2-1 Full-atomic Coarse Graining Models for R₁₄HTAB(a), NaSal(b), 2SHNC(c). Five hydrophobic alkyl groups were set as a single type C2 CG bead (green), eight hydrophobic alkyl groups were treated as SC4 CG bead (purple). The head group of NaSal and 2SHNC was represented by a Qa CG bead (brown) with a negative charge.

如表 2-1 所示为 Matini 力场中涉及到的珠子类型及其对应的全原子基团，各个珠子间的相互作用参数遵循 Matini 力场。

表 2-1 Matin 力场中的珠子类型及含义

Table2-1 The bead type list of Matin force field

珠子名称	全原子基团
W	(H ₂ O) ₄
BW	(H ₂ O) ₄
N _{da}	C ₄ -OH
C2	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
SC4	-CHCH-
Q ⁺ ₀ (CTA ⁺)	(CH ₃) ₃ NCH ₂ CH ₂ -
Q ⁻ _a	SO ⁻ ₄
Q ⁻ _a (Sal ⁻)	O=C-O ⁻
Q ⁺ _d	Na ⁺
Q ⁻ _a	Cl ⁻

2.2.2 模拟参数设置

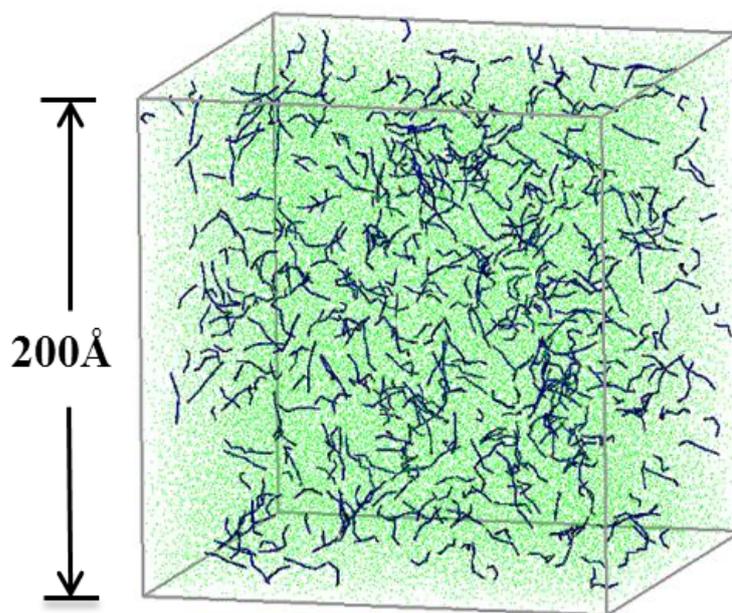


图 2-2 初始构型示意图

Fig2-2 The initial model for studying the self-assembly of surfactants

在本章节研究中，粗粒度分子动力学模拟是基于 Gromacs 4.5.5^[76]软件包来进行的，数据分析是采用 Lammmps^[89]软件包来实现的。动力学模拟采用的是 NPT 系综，控压和控温都采用 Berendsen 方法^[77]，体系温度控制在 300 K，模拟表面

活性剂体系设定在大小为 $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ 盒子中，设置立方体盒子具有三维周期性边界条件，压强为 1 atm，模拟的时间步长设置为 20 fs。所有的构型均模拟了 1 μs 来获得其平衡稳定结构。非键作用的截断半径数值设定为 12 \AA ，运用 Gromacs 标准移位函数分段处理的方法解决截断附近能量不连续变化的问题，对在标准移位半径 9 \AA 到截断半径 12 \AA 之间的范德华相互作用加入移位函数进行修正，静电作用的位移函数控制在 0-1.2 nm 范围内。采用 VMD(Visual Molecular Dynamics)软件^[78]来实现对模拟过程和模拟构型的可视化。

该研究的初始化模型示意图如 2-2 所示，模拟开始时，盒子内的表面活性剂在水中随机分布，其粗粒化后色彩搭配如图 2-1 所示，接下来的模拟过程我们将始终保持色彩搭配不变。在本论文研究中，我们定义胶束形成的标准为如果两个表面活性剂疏水尾链中任意的粒子间距小于 0.7nm^[91,92]，则可以认定此时胶束已经形成。

2.2.3 研究思路

本文着力研究有机盐类型对表面活性剂自组装和组装体粘度的影响，拟采用分子动力学模拟的方法来实现。通过详细刻画自组装和剪切作用下的解组装的微观过程，分析分子之间的相互作用。明确有机盐类型对阳离子表面活性剂溶液自组装和组装体粘度的影响微观机理，为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导。具体研究细节为：

(1) 有机盐对阳离子表面活性剂体相自组装的影响

构建 NaSal、2SHNC 这两种有机盐与阳离子表面活性剂 R₁₄HTAB 的混合体系，研究混合体系自组装行为，通过观测自组装动态演化构型图，分析平均胶束聚集数、最大胶束聚集数、体系单体胶束数目等参量，明确不同形貌胶束聚集体的形成过程，该工作分别对应着本论文的第三章。

通过提取胶束融合自由能、溶剂可接触面积 (SASA)、Zeta 电位、胶束卷曲能量变化等参量，揭示不同胶束聚集体的形成机理。该工作分别对应着本论文的第四章。

(2) 有机盐对阳离子表面活性剂组装体系粘度的影响

基于第一部分工作得到的不同胶束聚集体，研究不同聚集体的剪切行为，通过计算剪切粘度，分析胶束的自扩散性能和胶束束缚水的能力等，揭示不同自组

装形貌之间的粘度差异机理；通过计算剪切粘度，分析胶束的自扩散性能、胶束束缚水的能力、蠕虫状胶束的力学性质、胶束之间的相互作用等参量，明确有机盐对阳离子表面活性剂组装体粘度的影响机理。该工作对应本论文的第五章。

第三章 有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装规律研究

表面活性剂由于其特殊的两亲分子结构，作为一种基本的组装基元，在体相溶液中具有逃离水相的趋势，可以自发地组装形成各式各样形貌的胶束结构，例如球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束、片层状胶束、囊泡等。其中，蠕虫状胶束因其特殊的粘弹性被广泛应用于油气田开发、减阻、生活用品制备等领域。在本章节中，我们着重开展有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装规律的相关研究。

两种有机盐（NaSal、2SHNC）与阳离子表面活性剂（ R_{14} HTAB）复配体系自组装过程非常迅速并且处于微观状态，采用传统的实验方法只能通过实验现象就行推测，难以详细刻画自组装过程的细节及微观机理，因此本章中我们采用粗粒度分子动力学模拟的方法研究有机盐类型、浓度对表面活性剂（ R_{14} HTAB）自组装的影响机制，绘制自组装形貌与影响因素之间的二维相图，分析分子之间的相互作用影响，并针对相图中出现的胶束形貌着重分析其自组装形成过程。

3.1 初始构型

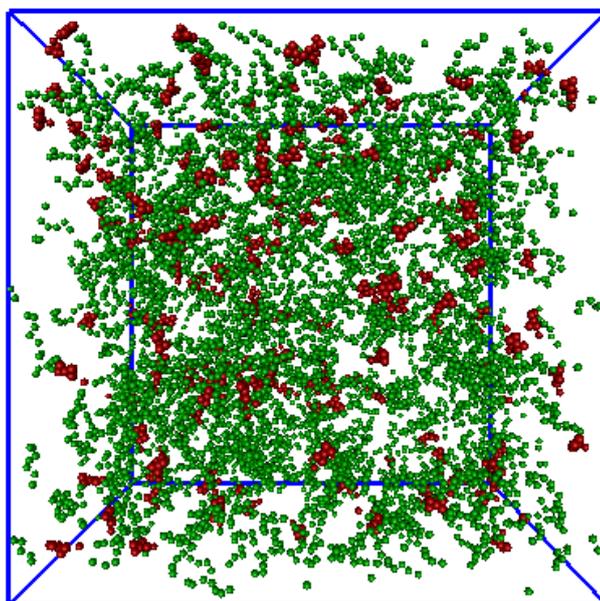


图 3-1 180 个 2SHNC 与 900 个 R_{14} HTAB 复配体系的初始模型

Fig.3-1 The initial model of compounding systems for 2SHNC at the number of 180 and R_{14} HTAB at the number of 900

本章中，我们借助于 Gromacs 4.5.5^[76]软件模拟了复配体系的自组装过程，在建模过程中固定盒子内的阳离子表面活性剂 R_{14} HTAB 分子总数为 900 个不变，

两个体系中分别改变 NaSal 与 2SHNC 的数目（浓度）进行模拟，有机盐的个数分别为：0、180、360、540、720、900，其相应的摩尔比（表面活性剂：有机盐）为 5:0、5:1、5:2、5:3、5:4、5:5，通过对这 12 个不同体系进行模拟，并根据所出现的形貌绘制出自组装相图。以 2SHNC/R₁₄HTAB 复配体系为例，当 180 个 2SHNC 与 900 个 R₁₄HTAB 复配时，如图 3-1 所示为我们展示出了体系的初始模型，表面活性剂随机（R₁₄HTAB）分布在水中，有机盐 2SHNC 用红色珠子进行表示，阳离子表面活性剂 R₁₄HTAB 用绿色珠子表示。根据初始构型可以看出，其取向是随意的，表明了分子是随机分布在模拟环境中的。

3.2 模拟细节

本章研究中具体的模拟参数设置、模拟细节参考 2.2 小节所介绍内容。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同复配体系下胶束的自组装过程

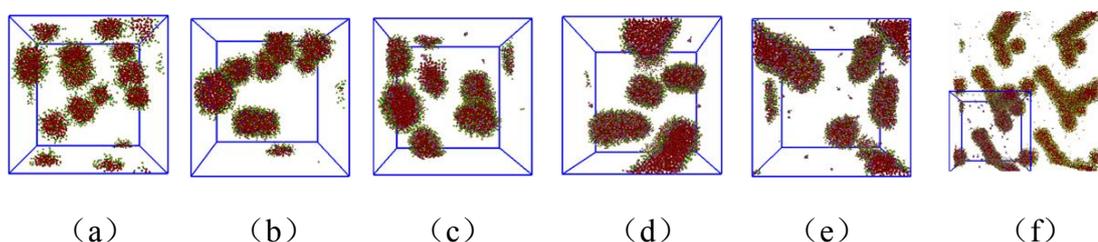


图 3-2 NaSal/R₁₄HTAB 体系平衡构型快照，其中 R₁₄HTAB 分子总数为 900 个，NaSal 与 R₁₄HTAB 摩尔比为：(a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, (f) 1.0

Fig.3-2 Snapshots of equilibrium configuration of NaSal / R₁₄HTAB system, in which the total number of R₁₄HTAB molecules is 900. The molar ratio of NaSal to R₁₄HTAB is: (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8,(f)1.0.

通过调整有机盐水杨酸钠 (NaSal) 和 2-羟基萘-3-羧酸酯 (2SHNC) 的浓度，我们得到了不同浓度下胶束的平衡构型相图，如图 3-2 所示。对于 NaSal 与 R₁₄HTAB 复配体系，随着有机盐 NaSal 浓度的增大，胶束的尺寸也在不断生长，形貌由球形胶束转变为蠕虫状胶束再到树枝状胶束。当有机盐 NaSal 浓度个数从 0 个增加到 180 个再增加至 360 个时，随着有机盐浓度的增加，由于疏水尾链的作用使其不断聚集，体系更加稳定^[93]，促进了胶束的生长，体系中球形胶束的个数在减少而胶束尺寸在逐渐增大，说明此刻水杨酸钠加速了胶束的融合；当有机

盐 NaSal 浓度个数增加至 540 个时,球形胶束逐渐相互融合形成短棒状的蠕虫状胶束,当 NaSal 个数增加至 720 个时,蠕虫状胶束继续生长变长,胶束个数继续减少;当 NaSal 浓度个数增加至 900 个时,此时表面活性剂与有机盐的摩尔比为 1:1,蠕虫状胶束融合生成树枝状胶束。随着 R_{14} HTAB/NaSal 摩尔比例的增加,在 5:0; 5:1; 5:2; 5:3; 5:4; 5:5 浓度下可以生成许多不同形貌的胶束聚集体,例如球形胶束、短棒状胶束、蠕虫状胶束、树枝状胶束等等,如图 3-2 各个相图所示,这些聚集体形貌都可以在实验中观察到^[54]。

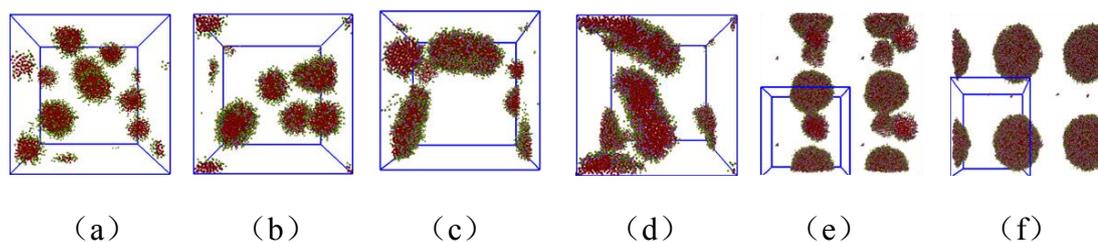


图 3-3 2SHNC/ R_{14} HTAB 体系平衡构型快照,其中 R_{14} HTAB 分子总数为 900 个,2SHNC 与 R_{14} HTAB 摩尔比为:(a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, (f) 1.0

Fig.3-3 Snapshots of equilibrium configuration of 2SHNC / R_{14} HTAB system, in which the total number of R_{14} HTAB molecules is 900. The molar ratio of 2SHNC to R_{14} HTAB is: (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, (f) 1.0.

如图 3-3 所示,对于有机盐 2SHNC 与表面活性剂 R_{14} HTAB 复配体系,随着有机盐 2SHNC 浓度的增大,胶束形貌从球形胶束转变为蠕虫状胶束,继续融合转变生成囊泡。当有机盐 2SHNC 浓度个数从 0 增加到 180 个时,伴随着有机盐浓度的增加,球形胶束逐渐发生融合,胶束个数开始减少,胶束尺寸逐渐增大,说明有机盐 2SHNC 加速了球形胶束的相互融合;当有机盐 2SHNC 浓度个数增加至 360 个时,球形胶束逐渐融合生成短棒状的蠕虫状胶束;有机盐 2SHNC 浓度个数再增加至 540 个时,蠕虫状胶束继续生长、变长,胶束个数继续减少;当有机盐 2SHNC 浓度个数增加至 720 个时,蠕虫状胶束相互融合、卷曲,形成圆盘状胶束,再继续卷曲、闭合形成囊泡;有机盐 2SHNC 浓度个数增加至 900 个时,表面活性剂与有机盐的摩尔比达到 1:1,此时胶束形貌仍为囊泡,保持不变。

针对两个复配体系中的胶束变化,我们认为当有机盐的浓度不断增加时,增强了表面活性剂疏水尾链的作用,促进了胶束形貌的转变。将两个体系加以横向对比,我们可以发现 2SHNC/ R_{14} HTAB 复配体系自组装形貌变化较快,更容易生成蠕虫状胶束,相同浓度下的胶束粘度更大,具有较好的增粘效果。

3.3.2 不同形貌胶束形成过程分析

3.3.2.1 球形胶束形成过程

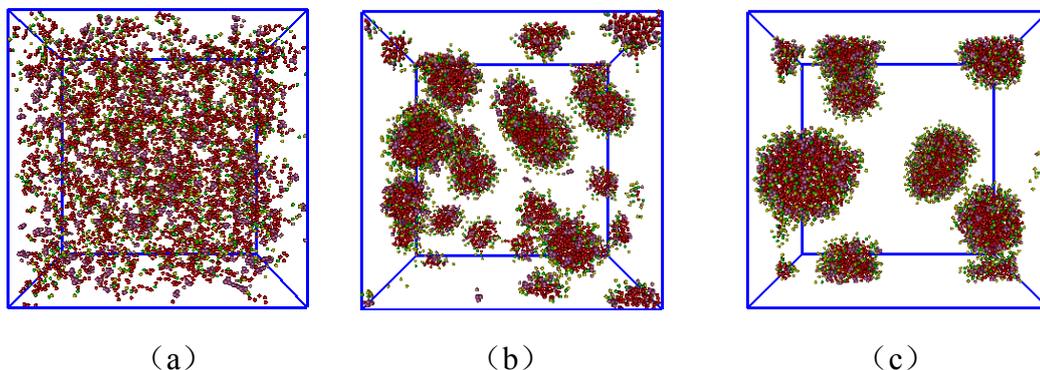


图 3-4 NaSal/ R₁₄HTAB 体系中摩尔比例为 5:2 时球形胶束的动力学形成过程

Fig.3-4 Kinetics of spherical micelles in NaSal / R₁₄HTAB system with molar ratio of 5: 2

如图 3-4 所示为有机盐 NaSal/ 表面活性剂 R₁₄HTAB 体系中摩尔比例为 5:2 时球形胶束的动力学形成过程, 开始过程中表面活性剂与有机盐随机分布在水溶液中 (图 3-4a), 随后开始逐步聚集成小的聚集体或者团簇, 开始形成较为具体的胶束形貌, 直至球形胶束 (图 3-4b) 的形成, 小的球形胶束逐渐与邻近的小胶束相互接触、融合, 并且最终生长形成体积更大的球形胶束 (图 3-4c)。球形胶束的这种形貌变化是在胶束的融合驱动下实现的。

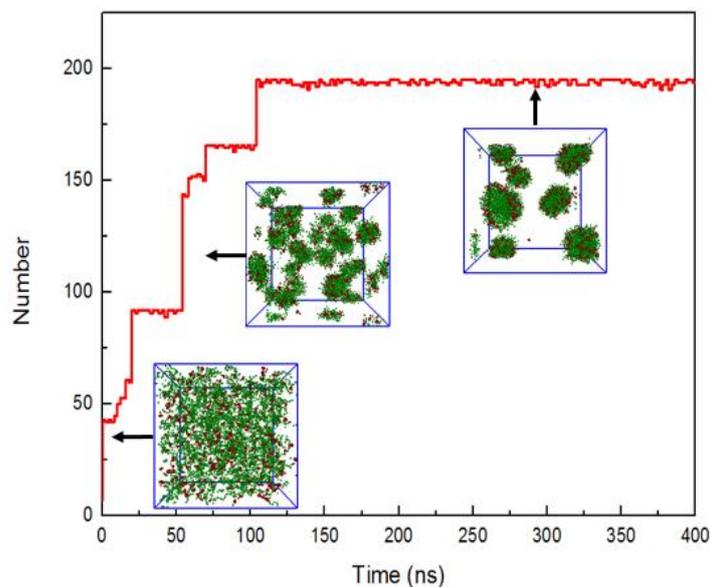


图 3-5 球形胶束形成过程中 N_m 变化及对应的典型构型图

Fig.3-5 The Evolution of the N_m and Corresponding Typical Configuration during the Formation of Spherical Micelles

图 3-5 给出了球形胶束形成过程中最大胶束聚集数 (N_m) 的变化曲线, 可

用于表征胶束融合过程中包含表面活性剂数目的变化。由图中可以看出：起初，随机分布在水溶液中的表面活性剂快速聚集形成许多小的球形胶束，这是在疏水尾链的逃离水相的作用下形成的，这个时间很短，大约在 50 ns 内，对应的最大胶束聚集数 N_m 较小；随后，邻近的小球形胶束逐渐融合形成较大的球形胶束，这个融合时间在 100 ns 内，对应的最大胶束聚集数 N_m 逐渐增大；当融合完成后，由于胶束的距离变大，对胶束的继续增长产生了阻碍作用，得到了几个体积较大的稳定球形胶束（100 ns 后），对应的最大胶束聚集数 N_m 不再发生变化， N_m 对应数值为 200 左右，此时达到稳定状态。

3.3.2.2 蠕虫状胶束形成过程

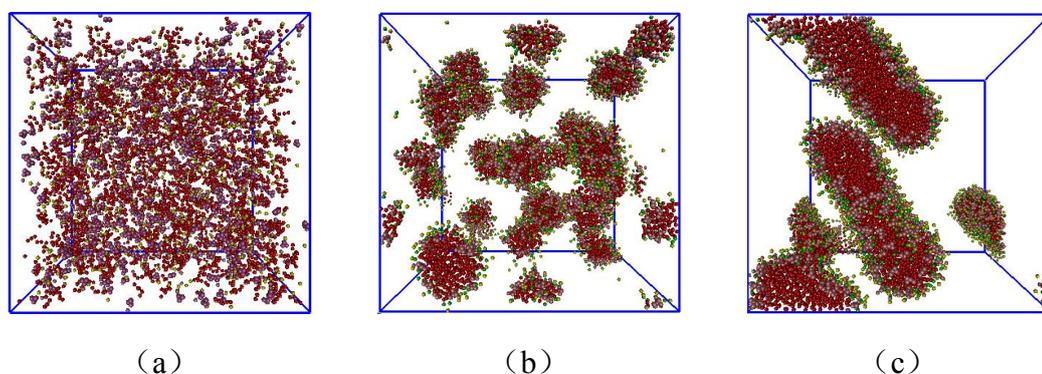


图 3-6 2SHNC/ R_{14} HTAB 体系中摩尔比例为 5:3 时蠕虫状胶束的动力学形成过程

Fig.3-6 Kinetics of spherical micelles in 2SHNC/ R_{14} HTAB system with molar ratio of 5: 3

如图 3-6 所示为 2SHNC/ R_{14} HTAB 体系中摩尔比例为 5:3 时蠕虫状胶束的动力学形成过程，开始过程中表面活性剂与有机盐随机分布在水溶液中（图 3-6a），随后开始聚集成体积较小的球形胶束（图 3-6b），小球形胶束逐渐与邻近的小胶束融合生长成短棒状胶束，短棒状胶束端部相互融合或者继续与邻近球形胶束融合继续生长、变长，进而形成蠕虫状胶束（图 3-6c）。

图 3-7 给出了蠕虫状胶束在形成过程中最大胶束聚集数 N_m 的变化曲线。由图中可知，在起初阶段，随机分布的表面活性剂聚合形成大量小的球形胶束，这个过程十分迅速，对应的时间在 50 ns 以内，对应的最大胶束聚集数 N_m 较小；随后，这些球形胶束继续融合，最大胶束聚集数 N_m 曲线中多个台阶表明发生了多次胶束融合过程，该过程耗时较长，时间在 250 ns 内；球形胶束相互融合后最终形成了稳定的蠕虫状胶束，时间在 250 ns 之后，曲线达到一个平台，此时体系内的胶束因为融合需要移动的距离越来越远，不再继续发生融合，达到稳定状态，

最大胶束聚集数 N_m 对应数值为 300 左右，大于形成稳定球形胶束的数值 ($N_m=200$)。

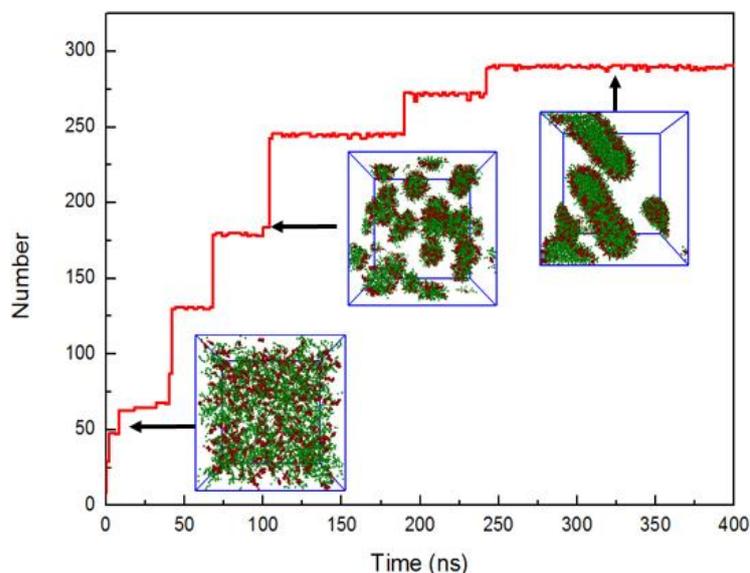


图 3-7 蠕虫状胶束形成过程中 N_m 变化及对应的典型构型图

Fig.3-7 The Evolution of Maximum number of micelles (N_m) and Corresponding Typical Configuration during the Formation of Worm-like Micelles

3. 3. 2. 3 树枝状蠕虫胶束形成过程

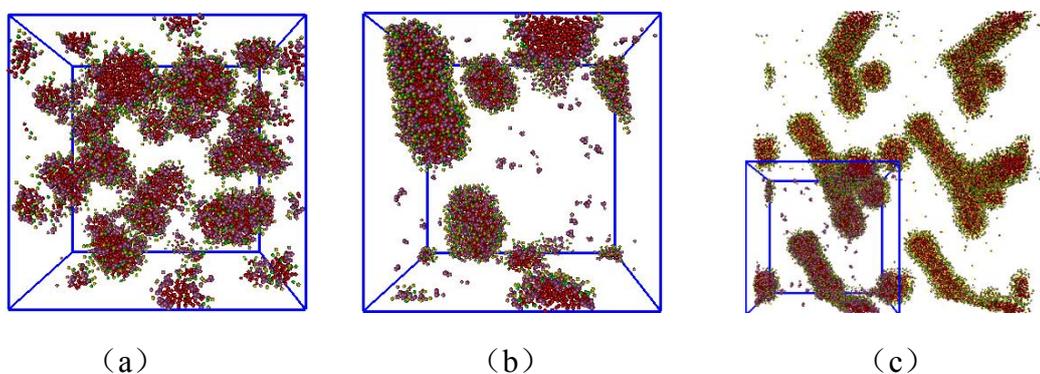


图 3-8 NaSal/ R_{14} HTAB 体系中线性蠕虫状胶束到树枝状蠕虫状胶束的动力学形成过程

Fig.3-8 Kinetics of formation of linear wormlike micelles to dendrite-like micelles in NaSal / R_{14} HTAB system

图 3-8 表示的是树枝状蠕虫胶束的动力学形成过程。开始时，有机盐与表面活性剂随机分布在水溶液中（图 3-8a），然后球形胶束转化为短棒状蠕虫胶束，球形胶束或者短棒状蠕虫胶束的相互融合使得蠕虫状胶束不断生长、变长（图 3-8b）。仔细观察融合过程我们可以发现，首先，一个胶束端部逐渐靠近另外一个胶束主干部分，会有盐离子从胶束的端部或者圆柱体内部跳跃出来，形成“盐桥”

结构来连接两个胶束，该“盐桥”之间存在着强烈的静电相互作用^[79]。此外，加入的阳离子表面活性剂会破坏胶束结构，有些表面活性剂分子会跳出来形成“茎”结构，在胶束裂变过程中，也可以观察到“茎”结构的存在^[62]；随着有机盐浓度的增加，越来越多的表面活性剂分子结合到茎里面去，使得两个胶束逐渐连接形成树枝状结构（图 3-8c）。树枝状蠕虫胶束的最大胶束聚集数 N_m 过程类似于蠕虫状胶束，此处不再进行分析。

3.3.2.4 囊泡胶束形成过程

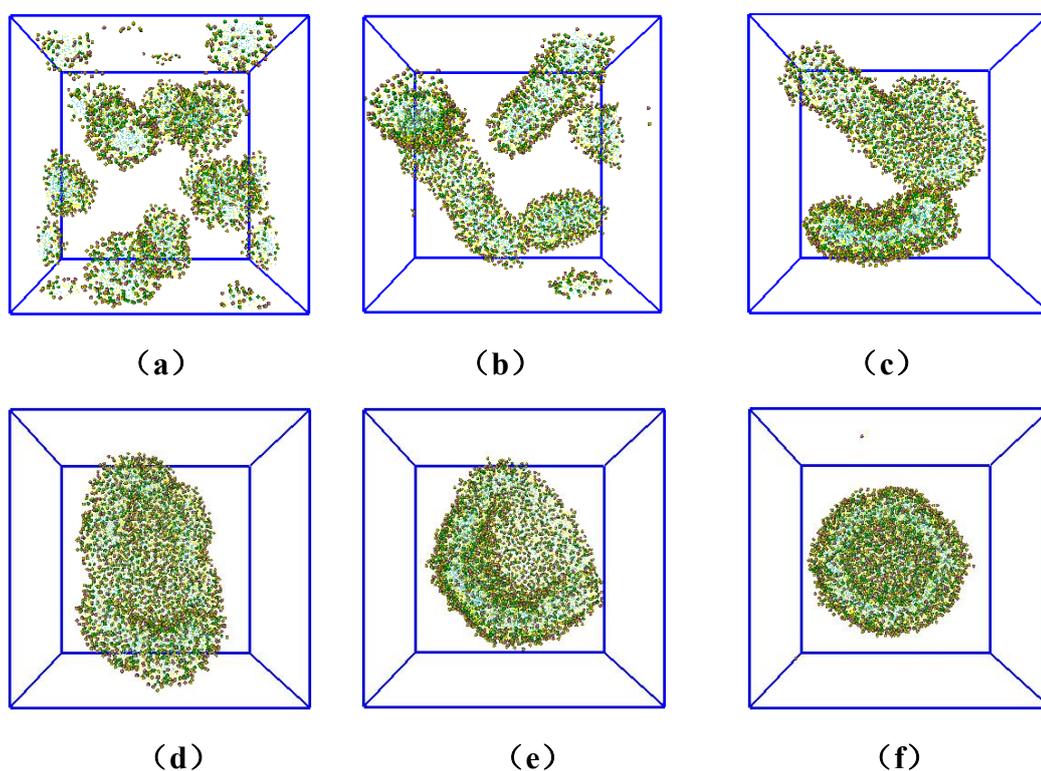


图 3-9 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系中囊泡的动力学形成过程

Fig.3-9 The kinetic formation of vesicles in 2SHNC / R₁₄HTAB system

如图 3-9 所示是 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系中摩尔浓度为 5:5 时囊泡的动力学形成过程，可以直观地发现囊泡的形成可以大致分为两个阶段：片层状胶束形成、胶束卷曲形成囊泡。具体分析，初始阶段中表面活性剂分子率先聚集形成体积较小的球形胶束（图 3-9a），然后小球形胶束逐渐互相融合形成短的蠕虫状胶束（图 3-9b），蠕虫状胶束再继续相互融合生长、变长，直至形成片层状胶束（图 3-9c、d），这种片层状胶束结构并不是最终的稳定状态，片层状胶束四周逐渐向中心位置卷曲、闭合，在经过碗状胶束结构后最终生成封闭结构囊泡（图 3-9e、f）的过程。

如图 3-10 所示，我们提取出了球形胶束相互融合形成短棒状胶束及棒状胶束转变为盘状胶束的动力学形成过程快照，可以通过不同的角度帮助我们详细观察和了解胶束的融合过程。初始阶段，两个小球形胶束通过自由运动的方式逐渐互相接近（图 3-10 a），逐渐相互接触，此时有表面活性剂分子会从胶束中跳出来逐渐形成类似于“茎”的结构（图 3-10b），这是生成“茎”的结构位于胶束的边缘，结构上与囊泡融合过程中形成的“茎”类似^[80]，随着胶束的逐渐靠近融合，“茎”结构逐渐变粗，进而连接胶束融合形成了棒状胶束结构（图 3-10 d）。对于 2SHNC/R₁₄HTAB 体系我们观察到了囊泡结构的生成，囊泡是由表面活性剂聚集形成棒状胶束之后，这些棒状胶束在 1ns 之内转变为盘状胶束结构，随后盘状胶束互相融合形成大的片层状胶束（图 3-9d），最后阶段片层状胶束四周逐渐向中心位置卷曲、闭合，生成碗状胶束结构过渡，最终封闭形成囊泡结构，在接下来的模拟实验中，囊泡胶束形貌保持稳定不变。这一详细的转变细节过程如图 3-10 中 e-h 图所示。

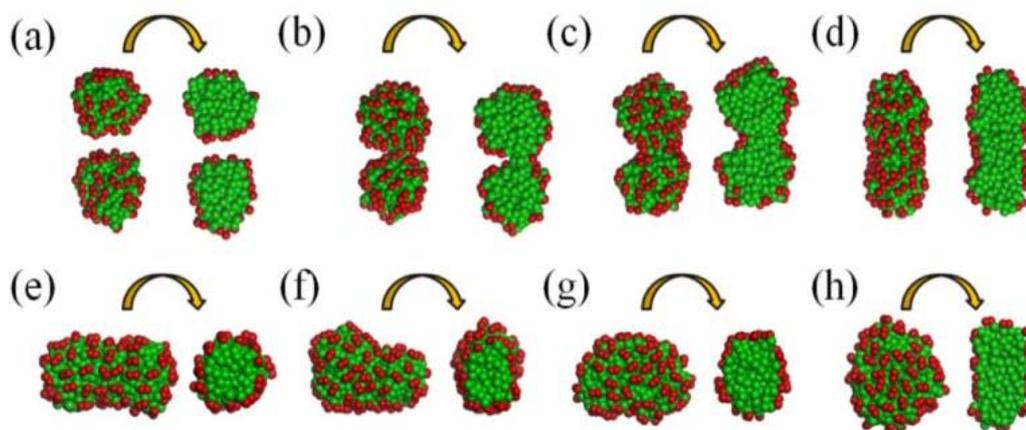


图 3-10 球形胶束融合形成棒状胶束的过程 (a-d)；棒状胶束转变为盘状胶束的过程 (e-h)，图左侧为横截面显示

Fig.3-10 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 left

径向分布函数可以反应出某一个位置局部范围内各种粒子出现的概率，如图 3-11 所示，我们选取了囊泡的质心作为径向分布函数的参照点，以质心作为基准点进行分析。黑色曲线代表的是亲水头基珠子 Q1 的径向分布函数，由上图曲线可以直观发现出现了两个峰，其中第一个峰表示的是囊泡内层空腔的亲水珠子密度达到最大值的位置，第二个峰则表示囊泡外表面的亲水珠子密度达到最大值的

位置，两个峰值相对比，可以发现第一个峰明显高于第二个峰，这说明在囊泡结构中处在内层的亲水链的密度要远高于处在外表面的密度。图中红色曲线则表示了有机盐的径向分布函数，其趋势跟亲水珠子 Q1 类似。粉色曲线代表疏水珠子 C5 的径向分布函数，由图可知其只有一个峰值，并且高于亲水珠子 Q1，这是因为囊泡形成的双层结构时，两层分子按照尾对尾的形式排列，造成其浓度要高于亲水珠子 Q1。蓝色曲线代表了水的径向函数分布情况。

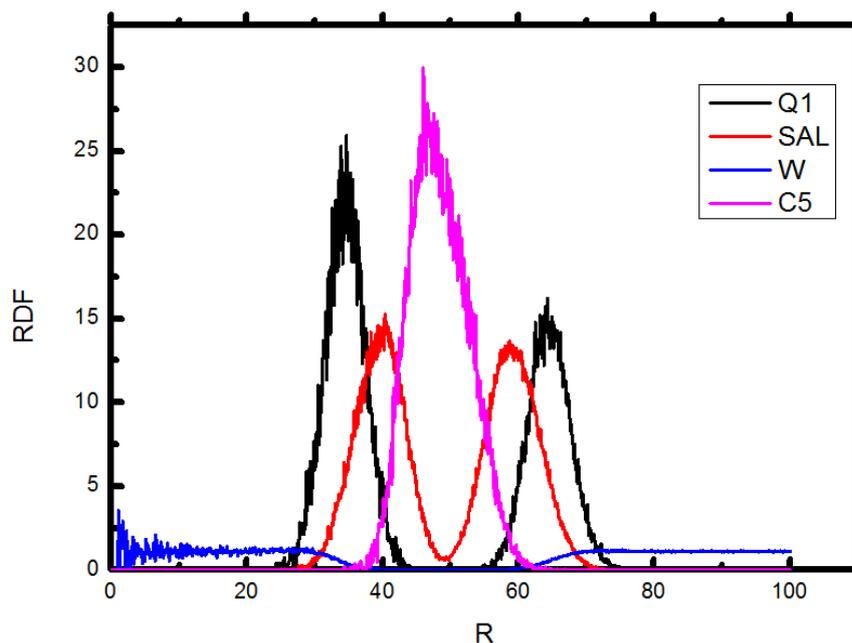


图 3-11 聚合物珠子和水分子相对于囊泡质量中心的径向分布函数

Fig.3-11 Radial distribution function of polymer beads and water molecules relative to the center of mass of vesicles

图 3-12 给出了囊泡形成过程中能量变化，为了便于找到与各自组装阶段对应的能量，我们将最大胶束聚合物分子数 N_m 也附在图中作为参考。由图中能量变化曲线可知，在初始阶段能量快速下降，聚合物在初始阶段的聚集更多的是以能量为驱动力的。与以上讨论的球形胶束和蠕虫状胶束形成过程类似，起初随机分布的表面活性剂聚集生成了大量小的球形胶束；随后这些球形胶束会互相融合形成几条蠕虫状胶束；然后这些蠕虫状胶束继续融合转化为一个巨大的片层状结构，最后这层状结构逐渐弯曲并封闭生成囊泡结构，在片层状胶束由四周向中心位置卷曲形成囊泡的过程中，能量变化十分微小，这种卷曲的过程是熵驱动的结果。与前面两种胶束结构相比，囊泡的形成经历了蠕虫到层状结构转变然后弯曲闭合的复杂过程，该结构的形成需要更强的融合能力，对应在高浓度的有机盐

2SHNC 环境下形成。

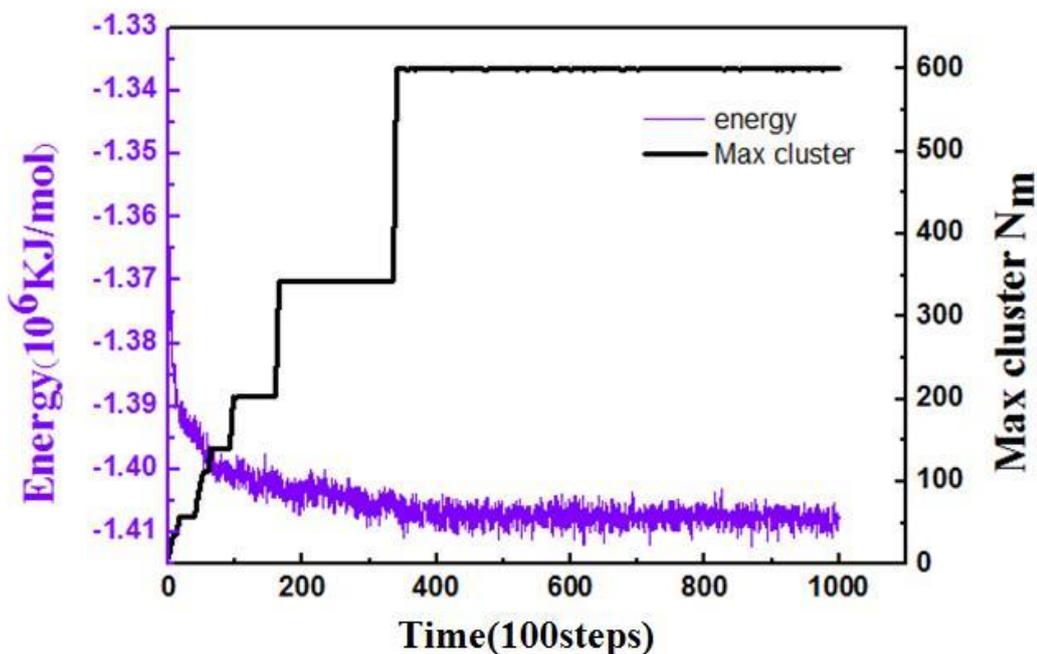


图 3-12 囊泡形成过程中能量变化及最大胶束分子数 N_m 变化

Fig.3-12 Energy change and maximum number of micelle molecules N_m during vesicle formation

3.4 本章小结

本章采用了粗粒度分子动力学模拟的技术研究了两种有机盐（NaSal、2SHNC）与阳离子表面活性剂（ R_{14} HTAB）复配体系自组装相图，研究发现随着有机盐浓度的增加可以获得球形、短棒状、蠕虫状、囊泡三种胶束形貌，与实验观察结果一致。

此外，我们分析了不同形貌胶束的动力学形成过程，提取了最大胶束聚集数 N_m 方便更加深刻的了解自组装的微观过程，提取了囊泡形成过程中的径向分布函数及能量变化曲线，由动力学模拟结果可知球形胶束互相融合形成棒状胶束，棒状胶束生长、变长形成蠕虫状胶束，棒状胶束或蠕虫状胶束转变形成层状胶束，层状胶束的卷曲闭合是蠕虫状胶束和囊泡形成的关键环节。

有机盐 2SHNC 比有机盐 NaSal 具有更强的促进胶束融合的能力，在更低的浓度下就可以诱导蠕虫状胶束的形成，而且可以获得形貌更加复杂的囊泡胶束。

第四章 有机盐诱导表面活性剂自组装生成蠕虫状胶束的机理研究

上一章中,我们进行了有机盐诱导阳离子表面活性剂体系自组装规律的研究,通过自组装相图,明确了各种形貌胶束的动力学形成过程及微观机制。蠕虫状胶束的流变性质是表面活性剂自组装生成互相缠绕交替的、具有网状结构的胶束聚集体的结果,溶液中的表面活性剂在一定条件下生成的蠕虫状胶束互相缠绕、交替后,溶液会展现出粘弹性。目前,在实验上利用一些先进的仪器设备可以观测和研究自组装体系的流变性能、胶束的结构尺寸等信息,但是胶束转变的微观过程无法直观的观察,存在一定的局限性。

本章节研究重点放在有机盐诱导表面活性剂自组装生成蠕虫状胶束的机理研究上,通过采用粗粒度分子动力学模拟方法,提出一种胶束长度的评判方法,研究溶液的流变行为以及不同长度的胶束特别是蠕虫状胶束的生成机理。

4.1 溶液流变行为的模拟研究

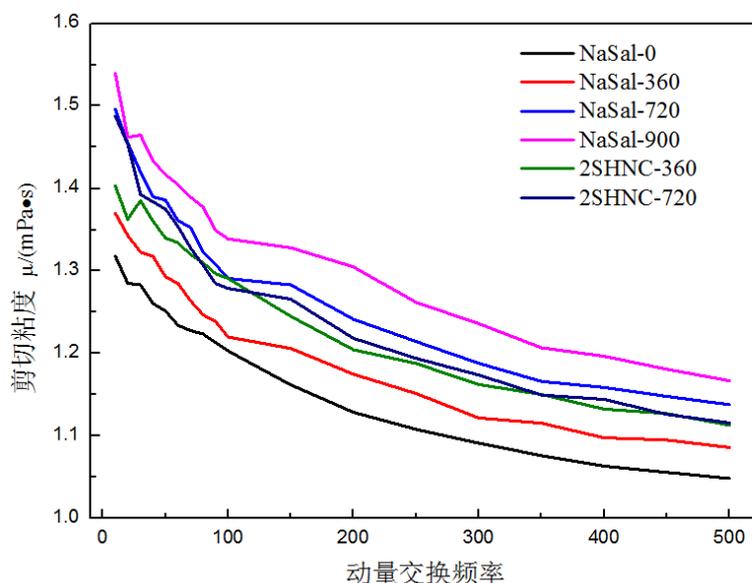


图 4-1 两种表面活性剂溶液体系剪切粘度随动量交换频率变化曲线

Fig.4-1 Shear viscosity versus momentum exchange frequency curve of two surfactant solution systems

我们首先探究、分析了两种有机盐 NaSal、2SHNC 的添加量(浓度)对表面活性剂溶液体系剪切粘度的影响。随着动量交换频率的变化两种复配体系剪切粘

度变化曲线如图 4-1 所示,有机盐的浓度对复配体系的流变行为产生了重要影响。当有机盐浓度较低时,剪切速率对体系的粘度影响较小,表现出牛顿流体的性质。当剪切速率增加时,在扭矩的作用下复配体系中表面活性剂自组装生成的胶束逐渐沿 X 轴的正方向定向分布,这造成了不同流层间的阻力作用开始慢慢减小,在宏观上表现为体系剪切粘度的迅速下降。在本研究中,两种体系的剪切粘度随着有机盐的添加量的变化趋势相似,加入少量有机盐后体系发生剪切变稀现象,这是蠕虫状胶束形成的典型特征^[94]。当有机盐继续不断加入时,随着浓度的逐渐升高,体系“剪切变稀”现象更加明显,这说明添加有机盐后能够促使表面活性剂的相互聚集、生长、融合,蠕虫状胶束不断成长变长。当有机盐浓度继续增加时,剪切变稀现象变弱,逐渐有回归到牛顿流体的趋势。

对比 NaSal/ R₁₄HTAB 与 2SHNC/ R₁₄HTAB 两个复配体系,在低有机盐浓度下,2SHNC/ R₁₄HTAB 就可以生成蠕虫状胶束,产生的增粘效果更好,可以在短时间内迅速达到增粘效果,变化结果与模拟预测结果一致,验证了模拟方法的正确性。

4.2 不同长度胶束形成的机理

在表面活性剂的自组装研究中,溶液中球形胶束不断融合导致了棒状或者蠕虫状胶束的形成,基于此,我们通过对胶束融合能力的评价,可以来定性的分析不同类型、不同浓度下蠕虫状胶束的长度尺寸,解释不同结构胶束聚集体生成的微观机理。胶束的融合能力可以通过计算 NaSal/ R₁₄HTAB 与 2SHNC/ R₁₄HTAB 两个复配体系形成胶束的融合自由能(PMF)来表征,胶束融合过程中自由能越大,说明在融合过程中需要跨越的势垒越高,胶束越难以融合。

自由能的计算是利用 Gromacs 软件包^[76]中的 g_wham 命令来实现的,其基本模拟参数设置、模拟细节参考 2.2 小节所介绍内容,步长设置为 0.02ps,体系的几何能量优化采用的是最陡下降法^[90],其初始构型如图 4-2 所示,在边长为 12nm×12nm×20nm 的盒子内预组装两个球形胶束,通过模拟软件施加力的作用造成胶束的融合,并且计算融合过程的自由能变化。

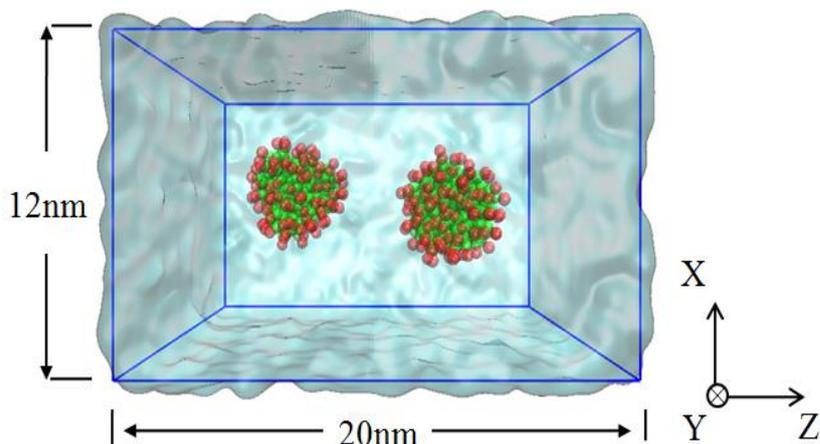
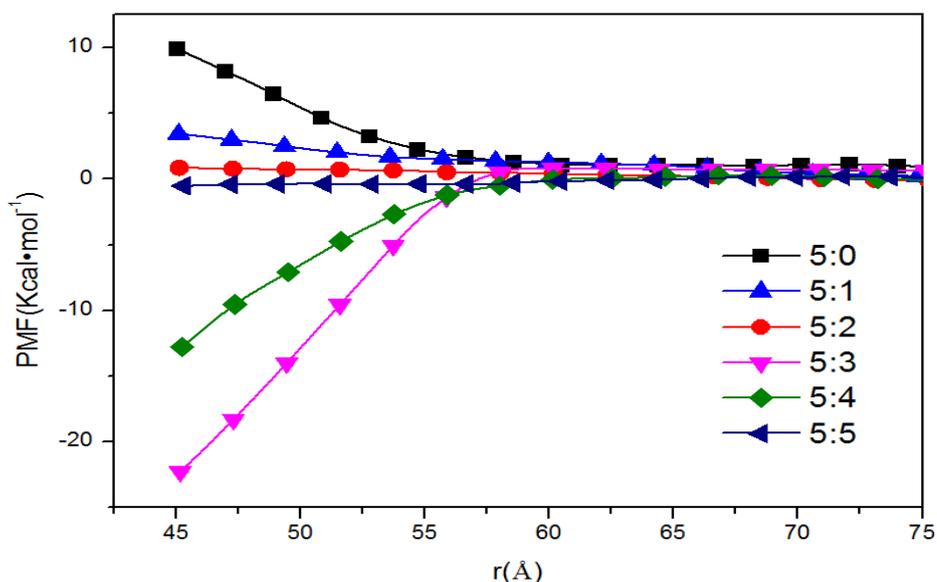


图 4-2 自由能计算的初始构型

Fig4-2 The initial configuration for free energy calculation

如图 4-3 所示，我们采用伞形抽样法^[86]计算了两个复配体系形成胶束的融合自由能（PMF），在胶束距离大于 5.7nm 时，表面活性剂体系中胶束的融合自由能趋近于 0，此刻显示了胶束之间不存在相互作用；当胶束之间距离小于 5.7nm 时，在 NaSal/ R₁₄HTAB 体系中，当摩尔比 5:0、5:1、5:2、5:5 时，随着两个胶束质心之间的距离（r）的不断减小而融合自由能（PMF）不断增大，说明此刻胶束的融合需要跨越势垒，融合难度较大；在他情况下，当摩尔比例为 5:3、5:4 时随着距离（r）的不断减小而降低，说明胶束融合较为容易。当摩尔比例为 5: 3 时融合自由能（PMF）得到最小值，说明此时复配系统中胶束融合最为容易，融合生成的蠕虫状胶束尺寸达到最大。

图 4-3 NaSal/ R₁₄HTAB 体系中胶束融合过程中随着胶束质心距离方向的自由能变化曲线Fig.4-3 PMF of NaSal/ R₁₄HTAB systems with the distance of the centroid of the micelle

如图 4-4 所示，在 2SHNC/R₁₄HTAB 复配体系中，当两个胶束质心距离大于 5.7nm 时，胶束的融合自由能（PMF）趋近于 0，说明此刻胶束之间不存在相互作用或者可以忽略不计；当两个胶束质心之间距离小于 5.7nm 时，在摩尔比为 5:0、5:1 时，融合自由能（PMF）随着两个胶束质心之间的距离（r）的不断减小而表现出增加趋势，说明此刻胶束的融合需要跨越势垒，难度较大；在其他情况下，当摩尔比为 5:2、5:3、5:4、5:5 时，随着胶束质心间距离（r）的减小而融合自由能（PMF）也出现减小，说明此刻胶束融合较为简单。当摩尔比例为 5: 2 时融合自由能（PMF）达到最小值，说明此时复配系统中胶束融合最为容易，融合生成的蠕虫状胶束尺寸达到最大。

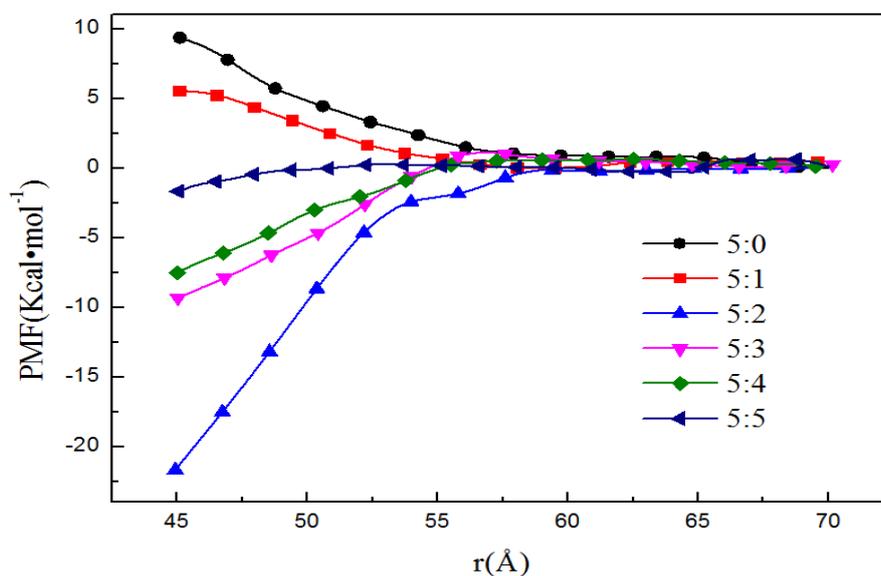


图 4-4 2SHNC/R₁₄HTAB 体系中胶束融合过程中随着胶束质心距离方向自由能变化曲线
 Fig.4-4 PMF of 2SHNC / R₁₄HTAB systems with the distance of the centroid of the micelle

根据融合自由能的模拟计算结果，相比于有机盐 NaSal，有机盐 2SHNC 在更低的浓度、更远的距离就可以促进胶束的融合。因此，有机盐 2SHNC 在促进胶束融合方面的能力要远远高于有机盐 NaSal。进一步地分析两种有机盐融合能力不同的原因可能是 2SHNC 具有两个苯环，而 NaSal 只有一个苯环，导致有机盐 2SHNC 与表面活性剂 R₁₄HTAB 的疏水尾链具有更强作用，能够更有效地促进了胶束的融合，这一模拟结果与已有的实验研究结果是一致的^[54]。

4.3 蠕虫状胶束形成机理

横向对比两个复配体系，我们可以发现 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系更容易出现蠕虫状胶束。在计算融合自由能（PMF）时，由图 4-3、4-4 可知，不同有机盐浓度下复配体系的势垒高度不同，为什么会出现这样的现象？根据 DLVO 理论^[81-83]，两个胶束间的相互作用来自于两个方面：吸引力和排斥力。吸引力主要来自于两个胶束之间疏水尾链的相互吸引作用，排斥力则主要来自于胶束之间的静电排斥作用。

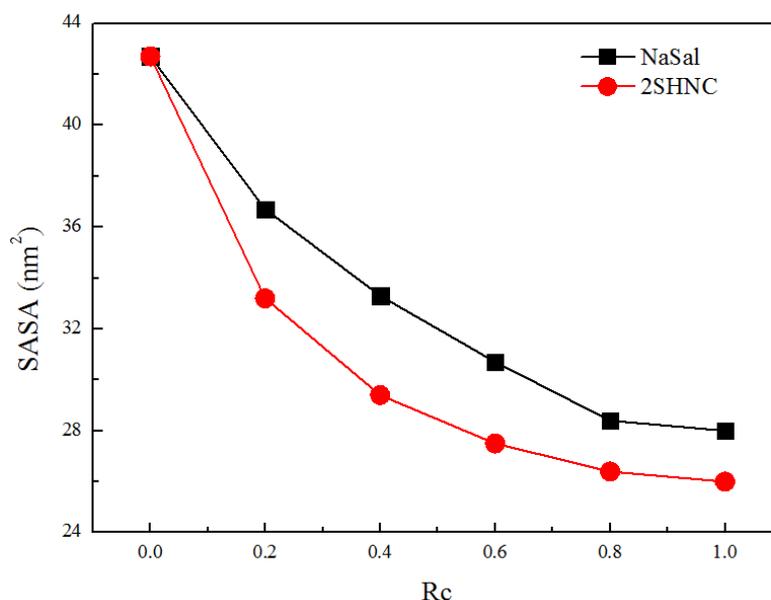


图 4-5 两个体系不同浓度下接触表面积 (SASA)

Fig.4-5 The solvent accessible surface area(SASA) at different concentrations of two systems

疏水尾链的相互吸引作用导致了胶束融合的吸收作用，在疏水相互作用的影响下，直接造成了表面活性剂的疏水尾链与水的接触面积不断减小^[87]，因此我们可以通过计算表面活性剂的疏水尾链与水之间的接触表面积来表征吸引作用，胶束与水之间的疏水尾链溶剂可极化表面积（SASA）可以利用 Gromacs 软件包中的“g_sas”命令计算得出^[84]，图 4-5 表示可极化表面积（SASA）的计算结果，由图可知随着有机盐浓度 Rc 的增加，两个体系中胶束的可极化表面积 SASA 逐渐降低，趋势一致，表明此时胶束的排水体积是逐渐减少的，反应出了随着浓度 Rc 的增加胶束融合的吸收力随之下降，胶束的转变过程实质

上是疏水尾链逃离水的过程。对比两个体系，2SHNC/ R₁₄HTAB 体系 SASA 值下降速度更快，说明胶束融合的吸引力下降的更加迅速。

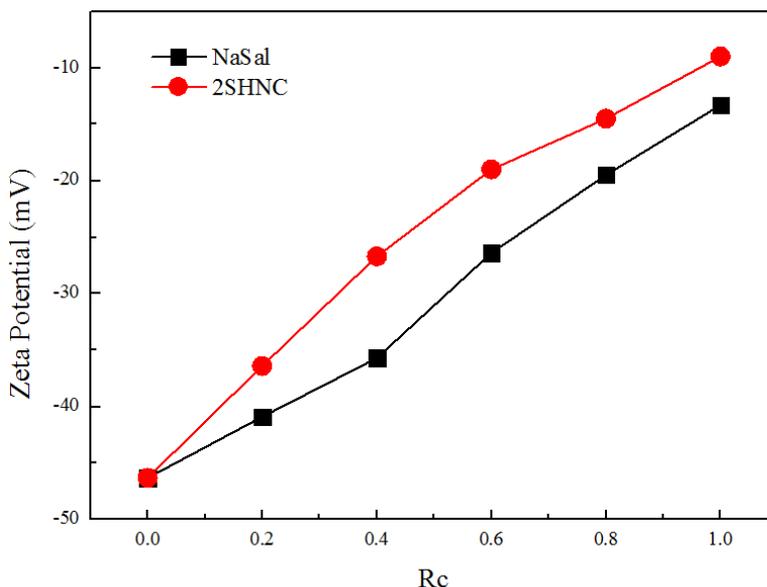


图 4-6 两个体系不同浓度下胶束的 Zeta 电位

Fig.4-6 The Zeta potential at different concentrations of two systems

在水溶液中，球形胶束被认为是一种带点胶粒的集合体^[82]，通过计算胶束表面的 Zeta 电位可以用来表征胶束之间的静电排斥作用。如图 4-6 所示，我们计算得出了不同有机盐浓度下两个体系的 Zeta 电位，计算结果表明，Zeta 电位随着逐渐浓度 Rc 的不断增加而降低，这显示出胶束间的静电排斥作用在逐步降低。进一步可以解释为：当有机盐浓度较低时，胶束表面吸附了带电的反离子，当有机盐浓度升高时，胶束表面的带电反离子离开，不再继续吸附在表面。

对比两个体系，2SHNC/ R₁₄HTAB 体系 Zeta 值下降速度更快，说明胶束排斥作用下降的更加迅速。

横向对比发现，在吸引力与排斥力两方面的综合影响下，随着浓度的增加 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系胶束更容易融合，出现蠕虫状胶束的门槛更低，说明有机盐 2SHNC 具备更好的增粘效果。

4.4 本章小结

本章主要分析了两种有机盐 NaSal 和 2SHNC 的添加量（浓度）对表面活性剂溶液体系剪切粘度的影响，提出了一种胶束长度的评判方法，并通过模拟揭示

出了两种体系下有机盐浓度引起粘度变化的机理。主要结论如下：

(1) 随着有机盐的不断加入，两个复配体系剪切粘度的变化趋势类似，仅存在变化快与慢的区别。加入少量有机盐后体系发生“剪切变稀”现象，随着有机盐的进一步加入，浓度逐渐升高，这一现象变得更加明显，这说明添加有机盐后能够促使表面活性剂的相互聚集、生长、融合，并且最终促进蠕虫状胶束的形成。对比发现，有机盐 2SHNC 产生的增粘效果更好，可以在短时间内迅速实现增粘效果。

(2) 通过长度评判方法，用融合自由能 (PMF) 来表征胶束的融合能力，结果发现在 NaSal/ R₁₄HTAB 体系中摩尔比 5: 3 时生成的蠕虫状胶束长度最长，粘弹性最好；在 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系中摩尔比 5: 2 时生成的蠕虫状胶束长度最长，粘弹性最好。两个体系横向比较，有机盐 2SHNC 在浓度较低的情况下就可以实现增粘，作用更加明显。

(3) 由于两个胶束间的相互作用来自于吸引力和排斥力，我们进一步通过提取自组装过程中胶束的溶剂可接触面积 SASA、胶束表面 Zeta 电位，可以发现有机盐对阳离子表面活性剂自组装过程的微观影响机理，包括两个方面：一方面，有机盐的加入降低了疏水尾链与水的接触面积，造成了胶束之间的吸引力的随之减弱；另一方面，加入的有机盐降低了胶束表面的 Zeta 电位，削弱了胶束之间的排斥力。两方面的共同作用使复配体系在不同有机盐浓度下形成的蠕虫状胶束长短不一。

第五章 有机盐诱导表面活性剂自组装增粘机制研究

在上一章中，我们明确了有机盐诱导表面活性剂自组装生成蠕虫状胶束的微观机理，提出了一种胶束长度的评判方法，并通过模拟揭示出了两种体系下复配比例引起粘度变化的机理。

本章节的重点我们将放在有机盐诱导表面活性剂自组装增粘机理进行深入研究，通过分子动力学模拟的方法，研究了胶束的分离能变化及胶束扩散性能的变化，并且总结了组装体的增粘机理，以期能为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导，有助于进一步挖掘该类胶束的应用潜力。

5.1 两种有机盐对胶束粘弹性能的影响机理

评价蠕虫状胶束的粘弹性能可以通过长度、稳定性等指标进行。溶液中的蠕虫状胶束一直处在动态平衡状态中，经历着“断裂—融合”的动态可逆过程^[88]。我们可以通过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及其稳定性。胶束断裂需要的分离能越大意味着融合后的胶束不容易断裂，可以形成长度更长并且更加稳定的蠕虫状胶束，对应的胶束粘弹性能也较好。

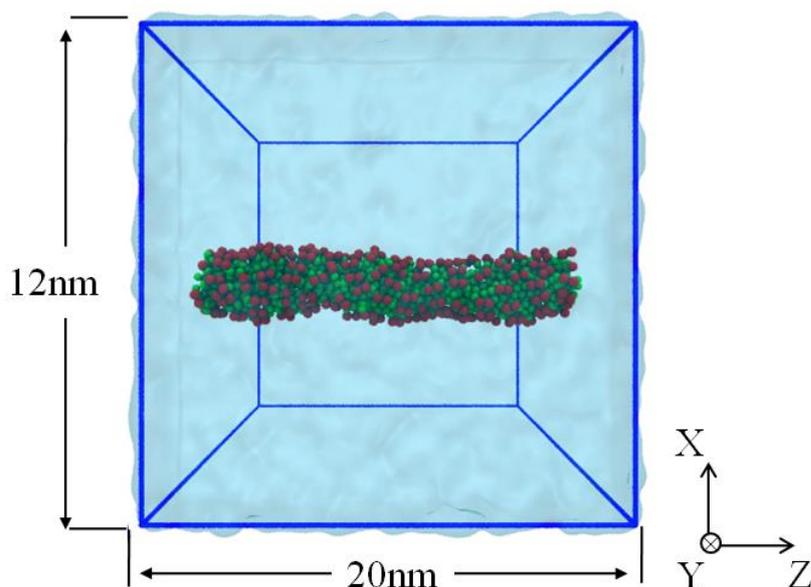


图 5-1 蠕虫状胶束分离能计算初始构型

Fig5-1 The initial configuration for scission energy calculation

如图 5-1 所示为胶束分离能的初始计算模型，分离能的计算是采用 Lammmps

软件中的 `deform` 命令^[89]来实现, 这种软件运行速度快, 是常用开源模拟软件的代表之一, 非常适合非平衡动力学的模拟。分离能具体模拟方法是在边长为 $12\text{nm}\times 12\text{nm}\times 20\text{nm}$ 的盒子内预组装一个蠕虫状胶束, 胶束方向沿 Z 轴方向, 然后在胶束延伸方向逐渐施加力拉伸, 统计在力拉伸的过程胶束三个方向的应力变化, 并通过以下公式计算拉伸过程中受力的变化^[92]得到胶束分离能 F ,

$$F = -\Delta P \frac{V}{L_z} \quad (5-1)$$

$$\Delta P = P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \quad (5-2)$$

其中, 公式 5-1 中 V 代表体系的大小, L_z 为体系在 Z 方向上的长度, 拉伸过程中的最长距离大约为 25nm 左右, 体系应力在 X , Y , Z 三个方向上的分量分别用 P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} 来表示 (公式 5-2)。

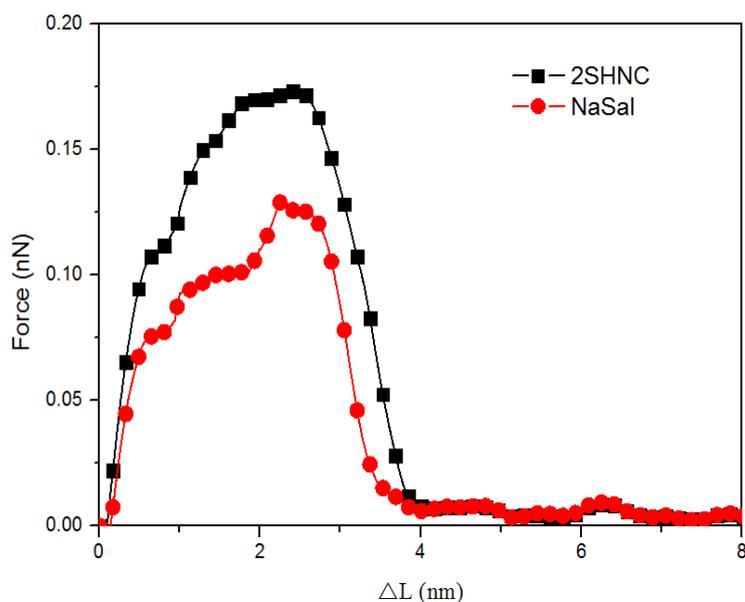


图 5-2 不同有机盐浓度下有机盐/阳离子表面活性剂组成的蠕虫状胶束在非轴向拉伸过程中受力的变化

Fig.5-2 Dependence of force on wormlike micelles extension at different mole ratio of Organic Salt/Cationic Surfactant mixtures

在这里, 我们计算蠕虫状胶束在单轴拉伸过程中受力的变化曲线 (图 5-2 所示) 来评价胶束断裂的分离能。采用的是有机盐 NaSal / 表面活性剂 R_{14}HTAB 以及有机盐 2SHNC /表面活性剂 R_{14}HTAB 两个复配体系在浓度为 $R_c=0.6$ 时获得的蠕虫状胶束。拉伸过程中受力大小的积分定义为单个蠕虫状胶束的分离能^[85]。根据图 5-2 表明, 一方面, 相比于 $\text{NaSal}/\text{R}_{14}\text{HTAB}$ 体系, $2\text{SHNC}/\text{R}_{14}\text{HTAB}$ 体系

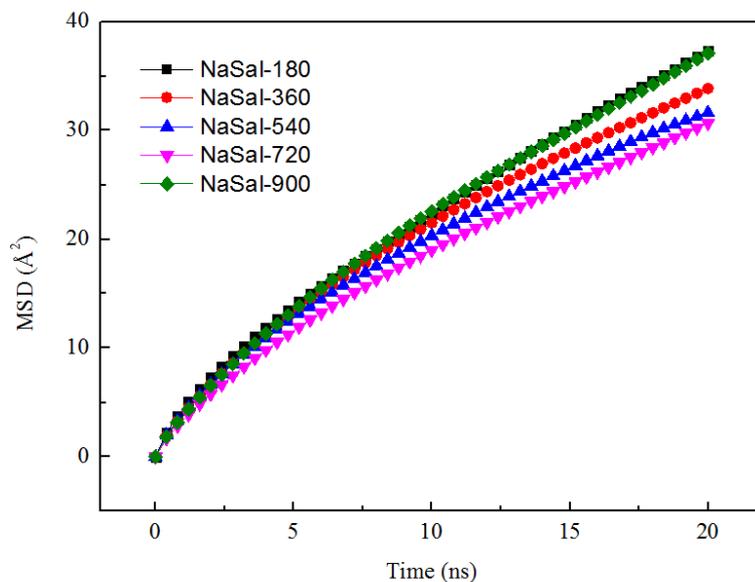
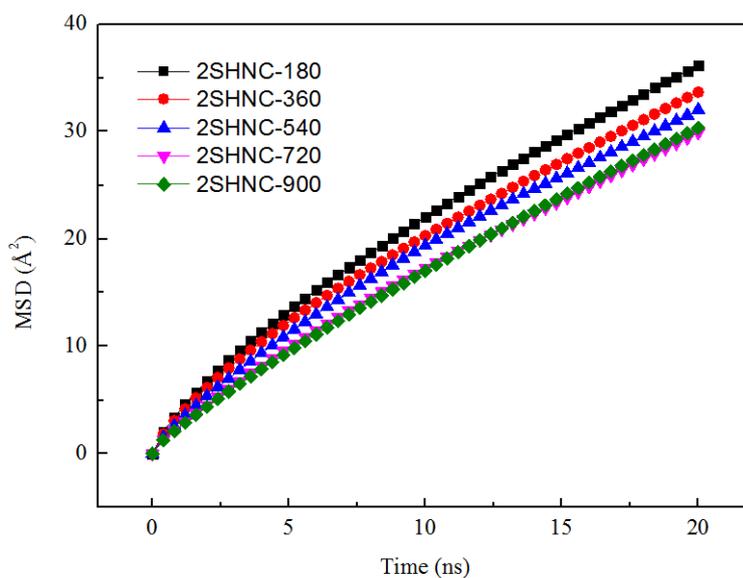
的蠕虫状胶束可以拉伸的长度更大而保持不断裂；另一方面，2SHNC/ R_{14} HTAB体系的蠕虫状胶束在拉断过程中需要施加的力显著高于NaSal/ R_{14} HTAB体系的蠕虫状胶束。进一步地观察，在图5-2中通过对两条拉力曲线积分可以得到蠕虫状胶束的分离能，明显地，2SHNC/ R_{14} HTAB体系的胶束分离能要远大于NaSal/ R_{14} HTAB体系，说明有机盐2SHNC可以促进长度更长、粘弹性更好的蠕虫状胶束形成。

5.2 两种有机盐对胶束扩散性能的影响机理

在体相溶液中，当表面活性剂分子逐渐聚合形成小的球形胶束后，由于胶束的体积较小，造成了在体系中十分易于扩散运移，而当小的球形胶束融合生成较大的蠕虫状胶束后，因为胶束的体积较大，蠕虫状胶束内表面活性剂的相互牵制作用造成了表面活性剂扩散能力的下降，正是由于均方位移与原子的扩散系数存在对应关系，所以我们利用均方位移曲线来表征胶束体系的扩散性能。

如图5-3和5-4所示，分别为有机盐NaSal/表面活性剂 R_{14} HTAB、有机盐2SHNC/表面活性剂 R_{14} HTAB两个体系的均方位移曲线（MSD）。由图中可知，在不加入有机盐时，此刻形成小的球形胶束，扩散性能较好；当有机盐浓度逐渐升高时，球形胶束相互融合成棒状、蠕虫状胶束，导致扩散性能逐渐下降；当有机盐继续加入后，胶束开始形成片层状，直至卷曲形成囊泡，此时扩散性能又逐渐升高。模拟结果与预测结果高度一致。

胶束对于水分子的扩散运动具备一定的束缚能力，蠕虫状胶束的扩散性能较低直接导致了水的扩散运移能力随之降低，最终造成了体系粘度的上升，实现增粘效果。对比NaSal/ R_{14} HTAB和2SHNC/ R_{14} HTAB两个体系，发现有机盐2SHNC的增粘效果明显优于有机盐NaSal。

图 5-3 NaSal/ R₁₄HTAB 体系的 MSD 曲线Fig.5-3 Mean square displacement curves of NaSal/ R₁₄HTAB system图 5-4 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系的 MSD 曲线Fig.5-4 Mean square displacement curves of 2SHNC/ R₁₄HTAB system

5.3 本章小结

本章工作是第四章研究结果的延续,主要工作是利用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了有机盐诱导表面活性剂自组装增粘的微观机理,通过蠕虫状胶束的拉伸模拟实验探究两种有机盐对胶束粘弹性能的影响,研究表明:2SHNC/R₁₄HTAB 体系的蠕虫状胶束可以拉伸的长度更长而保持不断裂,并且在拉伸过

程中需要施加更大的力，这说明 2SHNC/ R₁₄HTAB 体系的胶束分离能要远大于 NaSal/ R₁₄HTAB 体系，有机盐 2SHNC 相比于有机盐 NaSal 可以促进更长、粘弹性更好的蠕虫状胶束形成。此外，我们通过提取两个体系的均方位移曲线来表征扩散系数，分析自组装体系的增粘机理。

本章通过粗粒度分子动力学模拟的方法，明确了有机盐类型对阳离子表面活性剂体系组装体粘度的微观影响机理，为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导。

结 论

本论文主要基于粗粒度分子动力学模拟的方法,研究了有机盐类型(NaSal、2SHNC)对阳离子表面活性剂(R_{14} HTAB)自组装以及组装体粘度的影响。通过详细刻画自组装及剪切作用下的解组装的微观过程,分析了分子之间的互相作用,同时提出了一种胶束长度的评判方法。该工作揭示了有机盐对表面活性剂自组装形貌和粘弹性能的影响机制,获得的研究结果可以为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导。通过以上的研究,我们得出了如下的结论:

(1) NaSal/ R_{14} HTAB 和 2SHNC/ R_{14} HTAB 两种混合体系随着有机盐浓度的增加可以自组装获得球形胶束、棒状胶束、蠕虫胶束、囊泡四种不同的胶束形貌,这与实验观察结果是一致的。通过对比不同形貌胶束的自组装过程可以发现,球形胶束逐渐互相融合形成棒状胶束,棒状胶束融合转变形成层状胶束,层状胶束逐渐卷曲闭合是形成蠕虫状胶束和囊泡形成的关键环节。

(2) 有机盐 2SHNC 比有机盐 NaSal 具有更强的促进胶束融合的能力,在更低的浓度下就可以诱导蠕虫状胶束的形成,而且可以获得形貌更加复杂的囊泡胶束。

(3) 蠕虫状胶束的拉伸模拟表明,有机盐 2SHNC 相对于有机盐 NaSal 可以促进更长且稳定的蠕虫状胶束形成,并且具有更优异的粘弹性能。

在本论文中,我们深入研究了有机盐/阳离子表面活性剂体系自组装增粘的微观机理,从分子尺度层面揭示了有机盐对阳离子表面活性剂自组装和组装体粘度的影响,详细刻画了自组装和剪切作用下的解组装的微观过程,明确了影响自组装组装体粘度的机理,获得的研究结果可以为有机盐/阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的设计、构筑以及在工程中的应用提供一些理论指导。

参考文献

- [1] 虞一. 奇妙的软物质世界[J]. 大科技（科学之谜）, 2008, (05): 34-37.
- [2] Service R. F. How Far Can We Push Chemical Self-Assembly[J]. Science, 2005, 309: 95.
- [3] Xin Dong Guo, Y Qian, CY Zhang, SY Nie, LJ Zhang.Can drug molecules diffuse into the core of micelles? [J]. Soft Matter, 2012, 8(39): 9989-9995.
- [4] Simona Mura, Julien Nicolas, Patrick Couvreur. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery[J]. Nature Materials 12(11):991-1003.
- [5] Yifeng Shi , Ying Wan, Dongyuan Zhao. Ordered mesoporous non-oxide materials[J]. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3854-3878.
- [6] Luca Monticelli. The MARTINI Coarse-Grained Force Field: Extension to Proteins[J]. J. Chem. Theory. Comput. 2008, 4(5): 819-834.
- [7] S. Ezrahi. Properties, main applications and perspectives of worm micelles[J]. Adv. Colloid Interface Sci. 2006, 128-130, 77-102.
- [8] Jiang Yang. Viscoelastic wormlike micelles and their applications[J]. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2002, 7 (5-6), 276-281.
- [9] 陆坤权, 刘寄星. 软物质物理——物理学的新学科[R].
- [10] Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales[J]. Science, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [11] 肖进华, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 137-149.
- [12] DeVane R., Jusufi A., Shinoda W., et al. Parametrization and application of a coarse grained force field for benzene/fullerene interactions with lipids[J]. The journal of physical chemistry. B, 2010, 114(49): 16364-72.
- [13] Morkved T. L., Lu M., Urbas A. M., et al. Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields[J]. Science, 1996, 273(16): 931-933.
- [14] Thurn-Albrecht T. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled

- Diblock Copolymer Templates[J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2126-2129.
- [15] Gauczinski J., Liu Z., Zhang X., et al. Mechanism of Surface Molecular Imprinting in Polyelectrolyte Multilayers[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10122-10128.
- [16] Wu G., Shi F., Wang Z., et al. Poly(acrylic acid)-Bearing Photoreactive Azido Groups for Stabilizing Multilayer Films[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2949-2955.
- [17] Zeng G., Xing Y., Gao J., et al. Unconventional Layer-by-Layer Assembly of Graphene Multilayer Films for Enzyme-Based Glucose and Maltose Biosensing[J]. *Langmuir*, 2010, 26(18): 15022-15026.
- [18] Jiawei Z., Yiliu L., Bin Y., et al. Multilayer Films with Nanocontainers: Redox-Controlled Reversible Encapsulation of Guest Molecules[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(47): 14968-14973.
- [19] Bharti B., Xue M., Meissner J., et al. Assembling wormlike micelles in tubular nanopores by tuning surfactant-wall interactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 14756-9.
- [20] Lesoin L., Boutin O., Crampon C., et al. CO₂/water/surfactant ternary systems and liposome formation using supercritical CO₂: A review[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 377(1-3): 1-14.
- [21] Wu Y., Cheng G., Katsov K., et al. Composite mesostructures by nanoconfinement[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(11): 816-822.
- [22] Guo X. D., Qian Y., Zhang C. Y., et al. Can drug molecules diffuse into the core of micelles? [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(39): 9989.
- [23] Dong J., Wang Y., Zhang J., et al. Multiple stimuli-responsive polymeric micelles for controlled release[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(2): 370.
- [24] 任杰范,陈营,周应学. 蠕虫状胶束的形成及其油田应用[J].*材料导报*, 2010, 24(12): 60-63.
- [25] Pengbo W., Yugui J., Yapei W., et al. Tuning surface wettability through photocontrolled reversible molecular shuttle[J]. *Chemical communications*, 2008, (44): 5710-5712.
- [26] 沈钟, 王果庭, 胶体与表面化学[M]. 化学工业出版社: 北京,1997.

- [27] Dias C. L., Ala-Nissila T., Wong-ekkkabut J., et al. The hydrophobic effect and its role in cold denaturation[J]. *Cryobiology* 2010, 60(1): 91-99.
- [28] Dreiss C. C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques[J]. *Soft matter* 2007, 3(8): 956.
- [29] Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2002, 7(5-6): 276-281.
- [30] Samuel M., Polson D., Graham D., et al., Viscoelastic Surfactant Fracturing Fluids: Applications in Low Permeability Reservoirs[J]. *Society of Petroleum Engineers*: 2000: 60322.
- [31] Yang J., Guan B., Lu Y., et al., Viscoelastic Evaluation of Gemini Surfactant Gel for Hydraulic Fracturing[J]. *Society of Petroleum Engineers*: 2013: 165177.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Mukerjee P. Size distribution of small and large micelles. Multiple equilibrium analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1972, 76(4): 565-570.
- [36] 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 Polym Sci* 1991, 269(7): 727-742.
- [37] 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.
- [38] Soltero J. F. A., Puig J. E., Manero O. Rheology of the Cetyltrimethylammonium

Tosilate–Water System[J]. 2. Linear Viscoelastic Regime, *Langmuir* 1996, 12(11): 2654-2662.

[39] 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.

[40] 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.

[41] Kern F., Lemarechal P., Candau S. J., et al. Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide[J]. *Langmuir* 1992, 8(2): 437-440.

[42] Berr S., Jones R. R. M., Johnson J. S. Effect of counterion on the size and charge of alkyltrimethylammonium halide micelles as a function of chain length and concentration as determined by small-angle neutron scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1992, 96(13): 5611-5614.

[43] Lu T., Xia L. g., 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.

[44] Imai S.-i., Shikata T. Viscoelastic Behavior of Surfactant Threadlike Micellar Solutions: Effect of Additives 3, *Journal of colloid and interface science* 2001, 244(2): 399-404.

[45] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., et al. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 111(27): 7812-7824.

[46] Oelschlaeger C., Waton G., Candau S. J. Rheological Behavior of Locally Cylindrical Micelles in Relation to Their Overall Morphology[J]. *Langmuir* 2003, 19(25): 10495-10500.

[47] 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.

[48] Yujun Feng Z. C., Cecile A. Dreiss, Smart wormlike micelles: design, characteristics and applications[J]. Springer: 2015.

- [49] 张永民, 郭赞如, 张继超, 等. 智能型蠕虫状胶束体系[J]. 化学进展 2011, (10): 2012-2020.
- [50] Guo Y., Chen X., Sang Q., et al. Comparative study of the viscoelastic micellar solutions of R16HTAC and CTAC in the presence of sodium salicylate[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 234,149-156.
- [51] 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): 10817-25.
- [52] Acharya D. P., Kunieda H. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions[J]. Advances in colloid and interface science 2006, 123–126: 401-413.
- [53] 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.
- [54] Xilian W., Peipei Geng., Chuanghong Han., 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
- [55] Turner M. S., Cates M. E. Linear viscoelasticity of living polymers: a quantitative probe of chemical relaxation times[J]. Langmuir 1991, 7(8): 1590-1594.
- [56] Shinoda W., DeVane R., 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.
- [57] Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Coarse-grained molecular modeling of non-ionic surfactant self-assembly[J]. Soft matter 2008, 4(12): 2454-2462.
- [58] Karaborni S., Esselink K., Hilbers P., et al. Simulating the self-assembly of Gemini surfactants[J]. Science 1994, 266: 254-256.
- [59] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Binary interactions and salt-induced coalescence of spherical micelles of cationic surfactants from molecular dynamics simulations, Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S[J]. Langmuir 2012, 28(2): 1127-35.
- [60] 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, Research Support, Non-U.S. Gov't[J]. *Langmuir* 2011, 27(6): 2229-2236.

[61] 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.

[62] 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.

[63] 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.

[64] 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.

[65] 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.

[66] 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.

[67] Yakovlev D. S., Boek E. S. Molecular Dynamics Simulations of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles[J]. *Langmuir* 2007, 23(12): 6588-6597.

[68] Li Y M, Xu G Y, Chen Y J, et al. Computer simulations of surfactants and surfactant/polymer assemblies [J]. *Computational Materials Science*, 2006, 36(4): 386-396.

[69] Gregory A V. Coarse-graining of condensed phase and biomolecular systems [M]. London: Taylor&Francis Group, 2009: 1-4.

[70] Nielsen S O, Lopez C F, Srinivas G, et al. Coarse grain models and the computer

- simulation of soft materials [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, 16(15): R481-R512.
- [71] Marrink, S. J.; Risselada, H. J.; Yefimov, S., et al., The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations [J], *J. Phys.Chem. B*, 2007, 111: 7812-7824.
- [72] Shinoda W., DeVane R., 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
- [73]Jalili S.; Akhavan M., A coarse-grained molecular dynamics simulation of a sodium dodecyl sulfate micelle in aqueous solution [J], *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 352: 99-102.
- [74]Sangwai A. V., Sureshkumar R.,Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of the Sphere to Rod Transition in Surfactant Micelles [J], *Langmuir*, 2011, 27: 6628-6638.
- [75] Dreiss C. C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques[J].*Soft matter* 2007, 3(8): 956.
- [76] 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.
- [77] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al, Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81 (8): 3684.
- [78] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-8.
- [79] 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]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 494: 47-53.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] Zhang J., Zhang Y., Li J., et al. Effect of Organic Salt on the Self-Assembly of Ammonium Gemini Surfactant: An Experiment and Simulation Study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 548, 198-205.
- [86] 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.
- [87] Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647
- [88] Rosen M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*[M]. John Wiley & Sons, 2004.
- [89] Plimpton S., Crozier P., Thompson A. LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator[J]. *Sandia National Laboratories*, 2007, 18.
- [90] Armijo L. Minimization of functions having Lipschitz continuous first partial derivatives[J]. *Pacific Journal of mathematics*, 1966, 16(1): 1-3.
- [91] 马云云. 阳离子表面活性剂自组装形貌调控及机理研究[D].青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [92] 王攀. 双子表面活性剂自组装增粘机制的分子动力学模拟研究[D].青岛: 中国石油大学(华东), 2017.

- [93] Shrestha R G, Shrestha L K, 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: 2229–2236.
- [94] Rehage H., Hoffmann H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(16): 4712-4719.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

[1] 燕友果, **张琰**, 高阳, 李嘉伟, 张英男, 张军. 有机盐 NaSal/2SHNC 对阳离子表面活性剂 R₁₄HTAB 体系自组装行为影响的机理研究[J]. 中国石油大学学报 (已录用)

[2] Jun Zhang, **Yan Zhang**, Jiawei Li, Pan Wang, Xiaoli Sun, Youguo Yan .Effect of Organic Salt on the Self-Assembly of Ammonium Gemini Surfactant: An Experiment and Simulation Study[J]. Colloids Surf., A, 2018, 548:198-205.

[3] Pan Wang, Jialin Tan, Shuai Pei, Junfeng Wang, **Yan Zhang**, Xiaoli Sun, Jun Zhang. Dual effects of cationic surfactant on the wormlike micelle formation of catanionic surfactants mixtures: An experiment and simulation study[J]. Colloids Surf. A, 2017, 529:95-101.

致 谢

回首在中国石油大学（华东）的九年时光，心中倍感充实，当我写完此篇毕业论文时，心中感慨万千。2010年考入石大，2014年本科毕业后我选择成为了一名保留研究生资格的辅导员，工作两年后于2016年又继续攻读硕士研究生。从理学学士到辅导员再到工程硕士，不知不觉年龄已近30岁。古人云三十而立，这话我正在品味着：奋斗过，空虚过；得到过，也失去过；岁月滤去了热情的浮躁，增添了理性的沉着；弄懂了过去不懂的世界，而最重要的是我弄懂了自己。人生苦短，时空永恒；智者所能有限，钝者所悟无极。百川归海，都是由动到静；万物齐一，皆有苦辣酸甜。

在临毕业之际，特别要感谢我的导师张军教授，不知不觉认识张老师已经接近六年，六年时光里一次次的促膝长谈至今回忆起来仍然历历在目。张老师在我的学业上是一位好导师，在我的工作中是一位好领导，在我的生活中是一位好长辈，是我一生学习的榜样。每当学业、工作、生活遇到困难时，张老师鼓励我、开导我，让我愿意敞开心扉与老师真诚的用心沟通。张老师渊博的知识、谦逊的品格、宽广博大的胸怀给我的辅导员工作也树立了很好的榜样，为人师表、立德树人应当如此。借此机会，我真心的想对张老师说出那句多年未说的话：谢谢您！

在论文的设计和数据分析等方面，课题组燕友果老师、王攀师兄、李嘉伟博士给予了我大量指导，并对本文工作提出了许多宝贵的意见，使我对科研工作有了全面的认识和提高，在此表示真挚的感谢。感谢材料科学与工程学院郭文跃、门小刚、孙启龙等一直关心我成长的领导、老师。

非常幸运能够进入中国石油大学（华东）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、和谐的生活环境，十分怀念大家一起学习、一起运动、一起出游的时刻。感谢王攀师兄、李文师兄、王慕涵师兄、房体明师兄、张英男师兄，感谢刘志斌、郑鑫、李传勇、裴帅、董子涵、王俊峰、王文森、梁绍祥、李顺顺、谭嘉林等同学，感谢大家一路走来对我的鼓励与扶持，祝愿大家在各自道路上勇往直前，再创辉煌。

感谢中国石油大学（华东）材料科学与工程学院、理学院、团委等单位，曾经给我提供了锻炼的舞台，让我在石大的沃土里茁壮成长。感谢父母对我始终如

一的无限支持，没有你们的鼓励就没有今天的我，在今后的生活和工作中，我会加倍努力来报答你们的养育之恩。感谢我的未婚妻赵玉林，相伴多年陪我走过了风风雨雨，始终对我不离不弃，走在爱与被爱的边缘，你见或者不见，爱你的心始终不改变！

从 2010 至 2019，这九年的求学和工作时光转瞬即逝，接下来我的身份从学生转变成一名教工继续在石大工作和学习，希望以我自身的努力，为祖国培养更多的合格建设者和可靠接班人，落实好立德树人的根本任务。我与石大的故事，未完待续！