

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：Z13090623



中國石油大學

# 工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

阳离子表面活性剂自组装形貌调控及机理研究

Morphological Tuning and Mechanism Study of the Self-Assembly  
of Cationic Surfactants

学科专业： 材料工程

研究方向： 材料腐蚀与防护技术

作者姓名： 马云云

指导教师： 燕友果 副教授

二〇一六年五月

# **Morphological Tuning and Mechanism Study of the Self-Assembly of Cationic Surfactants**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

**Candidate: Ma Yunyun**

**Supervisor: A. Prof. Yan Youguo**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所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。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日



## 摘要

表面活性剂因其独特的分子结构能够自发的形成各种形貌, 根据各个形貌的性质不同, 可以得到不同的使用价值, 如囊泡可以作为运载药物的中介, 蠕虫状胶束可以用来提高溶液粘弹性而被应用在压裂液中, 通过研究表面活性剂的自组装机理可以更加自如的利用表面活性剂。然而目前关于表面活性剂机理研究比较薄弱, 而且确定表面活性剂胶束的基本信息, 在实验上仍然具有挑战性。在本论文中, 我们采用粗粒度分子动力学的方法, 研究阳离子表面活性剂在不同浓度、不同盐类以及不同混合表面活性剂比例的条件下的自组装机理。

表面活性剂胶束的形貌和尺寸会随着其浓度的变化而发生变化。本论文中通过改变表面活性剂 CTAC 的浓度, 得到了一系列不同形貌大小的胶束, 随着浓度的增加, 依次形成了球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束。离子型表面活性剂胶束表面带有电荷, 不同表面活性剂浓度下胶束的静电作用距离就是影响胶束融合的原因。

向表面活性剂体系中添加盐可以有效的降低表面活性剂使用量, 同时达到在高浓度表面活性剂下才能得到的胶束构型。本论文中研究不同有机盐 NaSal 和无机盐 NaCl 浓度对表面活性剂自组装的影响, 研究发现添加 NaSal 体系形貌变化比添加 NaCl 体系更丰富, 这是由于 NaSal 与 NaCl 参与胶束形成的方式不同, NaSal 可以嵌入到胶束内部。

两种或多种表面活性剂的混合体系具有单种表面活性剂无法得到的性能, 也可以得到单种表面活性剂无法形成的自组装形貌。本论文中采用粗粒度分子动力学方法研究阳离子表面活性剂 CTAC 和阴离子表面活性剂 SDS 在不同的表面活性剂混合比例下的自组装。随着复配比例的变化我们得到了比添加盐体系更多的形貌, 如碟状胶束、囊泡。当 CTAC 和 SDS 的比例相等时, 我们得到了由碟状胶束卷曲而成的囊泡结构, 而熵是这一过程的驱动力。

本论文充分利用了粗粒度分子动力学兼具可以研究大尺度体系和提供微观信息的优点, 弥补了实验上的缺憾, 同时为进一步理解表面活性剂自组装的微观机理提供了新角度。

**关键词:** 表面活性剂, 自组装, 分子动力学模拟, 表面活性剂复配

# **Morphological Tuning and Mechanism Study of the Self-Assembly of Cationic Surfactants**

Ma Yunyun (Materials Engineering)

Directed by A. Prof. Yan Youguo

## **Abstract**

Surfactant can form a variety of morphologies spontaneously because of its unique molecular structure, and these morphologies will be advantageous for practical applications depending on the nature of the various morphologies, such as, vesicles can serve as the intermediary of carrying drugs, worm-like micelles can be used to improve the viscoelasticity of surfactant solution and has been used in the cleaning fracturing fluid. If the further study of the self-assembly mechanism of surfactant can be paid more attention, we will use surfactant more freely. However, the research on the self-assembly mechanism of surfactant is weak, and in determining the essential information of the surfactant micelle, such as molecular arrangement and interaction, is still experimentally challenging. In this thesis, we adopt coarse-grained molecular dynamics simulation (CGMD) to study the self-assembly of cationic surfactant in different surfactant concentration, different salts, and different proportion of mixed surfactant.

Surfactant micelle morphology and size will vary as the change of its concentration. In our work, we got a series of different shape and different size micelles by changing the concentration of the surfactant CTAC. With the increase of concentration, we got spherical micelles, rod-shaped micelle, worm-like micelles in order. Ionic surfactant micelle are charged body, the electrostatic interaction distance in different surfactant concentration is the reason why the micelles can't fusion.

If there are some salts in the surfactant system, the surfactant consumption can be reduced effectively, and at the same time, we can get the same configurations which can be formed under higher concentration. In this work, we studied the effect of different salts (organic salt NaSal and inorganic salt NaCl) and different salt concentration on the surfactant self-assembly, we found that, the morphology is more

rich in the surfactant system which was added NaSal than that in added NaCl system, it is the different participant modes between NaSal and that lead to this result. NaSal can be embedded into the micelle, but NaCl can't.

Mixtures which are composed of two or more surfactants have the properties that a single type of surfactant can't be obtained, and the self-assembled morphologies are more rich than single surfactant system. In our thesis, coarse-grained molecular dynamics simulation was carried out to study the micelles formation in a cationic cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) and anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) system. In the mixtures, as the mixed ratio changed, a series of morphologies was obtained than the system added salt, such as disk-like micelle, vesicle. When the ratio of SDS was equal to that of CTAC, a vesicle was formed by disk-like bilayer curling and the entropy was the driving force.

In this paper, we make full use of the advantages of coarse-grained molecular dynamics simulation which can study large-scale systems and provide microscopic details, and it makes up for shortcomings on the experiment, at the same time, this study bright to a new light for a further understanding of the microscopic mechanism of surfactant self-assembly.

**Key words:** Surfactant, Self-assembly, Molecular Dynamics Simulation, surfactants composite system

# 目 录

第一章 引言.....	1
1.1 表面活性剂胶束.....	1
1.1.1 表面活性剂胶束的形成.....	1
1.1.2 表面活性剂胶束的应用.....	3
1.2 表面活性剂自组装调控.....	4
1.2.1 浓度对自组装的调控.....	4
1.2.2 盐对表面活性剂自组装行为的调控.....	4
1.2.3 复配体系表面活性剂自组装形貌调控.....	5
1.2.4 含其他添加剂对表面活性剂体系自组装的调控.....	6
1.3 分子模拟方法在表面活性剂自组装中的应用.....	7
1.4 研究对象及研究内容.....	8
第二章 基础理论与研究方法.....	10
2.1 粗粒度分子动力学基础理论.....	10
2.2 研究方法.....	12
2.2.1 研究对象及粗粒化模型.....	12
2.2.2 模拟参数设置.....	13
第三章 不同浓度 CTAC 体系聚集行为的研究.....	15
3.1 初始构型.....	15
3.2 模拟细节.....	16
3.3 结果与讨论.....	16
3.3.1 不同阳离子表面活性剂浓度下胶束的聚集形态.....	16
3.3.2 不同聚集形态的胶束的形成过程.....	20
3.3.3 表面活性剂浓度对体系的影响.....	22
3.4 本章小结.....	24
第四章 NaCl/CTAC 体系与 NaSal/CTAC 体系聚集行为的研究.....	25
4.1 初始构型.....	25
4.2 模拟细节.....	26
4.3 结果与讨论.....	26



4.3.1 盐的种类和浓度对表面活性剂聚集形态的影响.....	26
4.3.2 盐的位置效应.....	31
4.3.3 胶束转变机理.....	34
4.4 小结.....	36
<b>第五章 基于阳离子表面活性剂复配体系聚集行为的研究.....</b>	<b>38</b>
5.1 模型构建.....	38
5.2 模拟细节.....	39
5.3 结果与讨论.....	39
5.3.1 不同比例混合表面活性剂聚集体形貌及聚集过程.....	39
5.3.2 囊泡的形成过程.....	42
5.3.3 囊泡形成机理.....	44
5.4 小结.....	50
<b>结论.....</b>	<b>51</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>52</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果.....</b>	<b>59</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>60</b>



# 第一章 引言

表面活性剂具有特殊的分子结构，既具有亲水基团，又具有亲油基团，它有多种化学性能，如乳化、增溶等，使它在人类生活中呈现出了举重若轻的地位，常被称作“工业味精”。在许多行业配方中都可以看到表面活性剂的影子，如个人和家庭护理产品、医药以及工业中的应用。其应用原理可以从两方面来说：在界面吸附和在溶液中聚集<sup>[1]</sup>。这两种情况的发生存在一个临界点，这个点我们把它称为临界胶束浓度，其英文简称是 CMC，这里我们用  $C_0$  表示溶液的浓度，当  $C_0 < \text{CMC}$ ，表面活性剂大部分排在界面上，当  $C_0 > \text{CMC}$ ，表面活性剂会自发聚集，聚集过程称为自组装。自组装<sup>[2]</sup>，它是指在没有人控制的情况下，系统中的分子、胶体、聚合物、颗粒等物质依靠自身与外界的作用，自发组成有序结构，而且随着浓度的改变，形成的自组装形态也各异。

表面活性剂在溶液中可以自组装成各种各样的结构，从球状到圆柱状再到片层状等<sup>[3-4]</sup>，他们的尺寸、形状及形态转变取决于分子的结构和表面活性剂的浓度、温度、以及添加剂。这些独特的构型因其多样的功能性，在各个领域都有应用，如在酶、物质控缓释<sup>[5-6]</sup>、纳米材料等。

研究表面活性剂的自组装机理，有利于我们更加深入地理解自组装规则，从而实现对表面活性剂的自组装的结构形态的调控，以获得人们所需要的性能。

## 1.1 表面活性剂胶束

### 1.1.1 表面活性剂胶束的形成

在亲油基团的疏水作用下，表面活性剂具有逃离水的趋向而向溶液表面运动，而亲水部分则倾向于与水分子接触，当  $C_0$  比较低时，在水面(如图 1-1(a))就形成表面活性剂层，尾链朝上伸出水面，头基向下埋在水中；随着  $C_0$  的增大，表面活性剂不在水面聚集，而是在疏水作用下在水中发生聚集，疏水基团靠拢在一起，亲水集团暴露在外表面，如图 1-1(c)，形成球状胶束。当表面张力下降到最小，此时的  $C_0$  是能够形成胶束的最低值  $C_{\min}$ ，学术上称临界胶束浓度，英文简称 CMC(critical micelle concentration)。如果再继续增加浓度，胶束的个数会增加，而表面张力不再显著变化。图 1-1 展示了在不同浓度下表面活性剂分子的形态变

化。

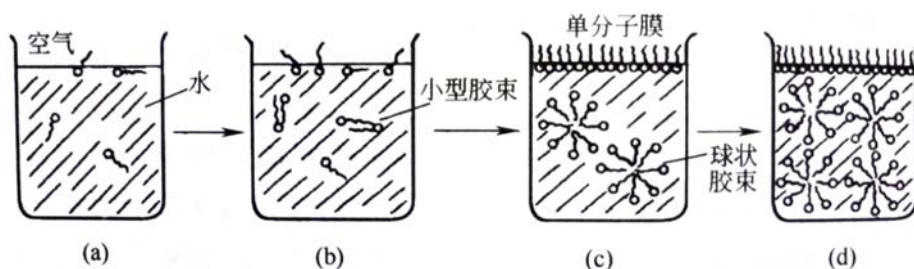


图 1-1 不同浓度下表面活性剂分子的形态变化(引自文献<sup>[2]</sup>)

(a) 极稀溶液; (b) 稀溶液; (c) CMC 的溶液; (d) 大于 CMC 的溶液

Figure 1-1 The process of surfactant adsorbed in the surface and gathered in the water

(a) extremely dilute solution (b) dilute solution (c) CMC (d) larger than this CMC

当  $C_0 > CMC$ , 表面活性剂能在溶液中自发组装成胶束, 其尺寸、形状等特征也不是千篇一律没有变化, 在一些条件的改变下会产生不同的形状。比如, 在  $C_0 < 10 \times CMC$  时, 可以发现球状胶束的存在; 在  $C_0 > 10 \times CMC$ , 胶束一般呈棒状<sup>[7]</sup>, 在更高的浓度下, 又可以看到更加丰富的形状, 如图 1-2 所示的表面活性剂在不同浓度下形成的胶束的构型图。

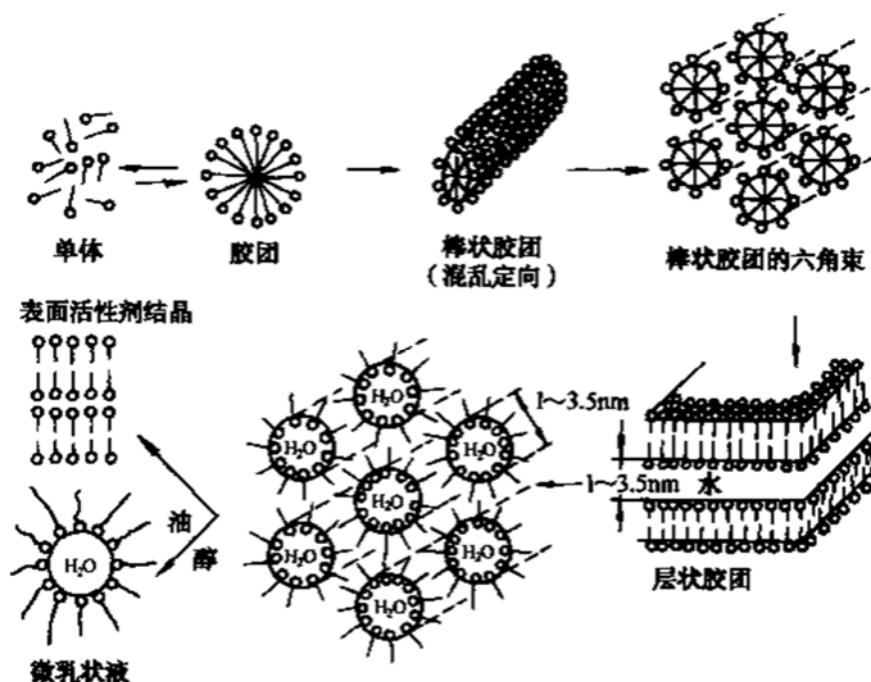


图 1-2 不同浓度下表面活性剂胶束构型(引自文献<sup>[9]</sup>)

Figure 1-2 The surfactant aggregates structure in different concentration

但表面活性剂的浓度并不是调控自组装形貌的唯一因素, 一些外界因素, 如

电解质、压力、醇类、极性和非极性物质、温度等,也可以达到这一目的。这也是近年来研究者所热衷的方向,通过调整不同的溶液成分自组装成不同的胶束。值得一提的是,当溶液中有胶束存在,一些难溶或溶解性小的油性物质能够与胶束发生增溶,这在生活或生产中具有非常重要的作用,比如,清洗剂、化妆品。

### 1.1.2 表面活性剂胶束的应用

#### (1) 油田中的应用

目前,石油资源的开采正在走下坡路,技术上的要求就越来越高,表面活性剂凭借其特殊的性质,已被广泛的用到油田上,尤其是它的乳化效能,可以把大油滴乳化成不会堵塞孔道的小体积的油滴,而其在油田应用不仅仅在这一点。

在表面活性剂自组装成的聚集体中,圆柱形胶束具有较好的粘弹性<sup>[8]</sup>,当沿着圆柱形胶束的轴向继续生长,最终就得到了线形胶束,它具有更好的粘弹性,这种流变性就给它带来更高的利用率,如药物运输,胶体和陶瓷的模板、清洁用品、减阻剂以及油田压裂液<sup>[10-11]</sup>。目前,已开发出一种新型压裂液,其最优越的地方就是在其完成压裂之后,可以与地层中的烃类发生增溶而自动破胶反排,无需加入破胶剂,也就不会留下残渣而对底层造成伤害,这种压裂液就是由表面活性剂形成的。基于这一特点,研究表面活性剂的自组装性能就更加有意义。

#### (2) 在纳米材料制备中的应用

表面活性剂自组装体形状多样,他们在尺度上是纳米量级的,可以作为制备 nano 材料的微型的反应容器<sup>[12]</sup>、模板<sup>[13-14]</sup>等等。

目前对于纳米级的研究越来越火热,纳米颗粒的应用价值也是不可估量的,球状胶束在其制备上发挥了重要的作用。当 surfactants 被加入到有机溶剂中,会形成与水溶液不一样的形态,疏水尾链朝外与有机质接触,亲水头基朝内背离有机质,这种构型我们把它称作反胶束。这种构型特别适合制纳米颗粒,因为其中间空心部分可以作为容器,当两个这样的胶束(或者多个)包裹着不同的易发生反应的纳米物质,在胶束融合时,被隔离开的物质就会发生反应,生产新的物质,而且生成物被包裹在内部,防止生成的颗粒发生聚集。

#### (3) 其他应用

表面活性剂胶束还可作载体<sup>[15-17]</sup>,把需要的药品包裹起来,由载体将其送到靶向位置,然后在该位置将药品释放出来。药物载体具有重要的作用,特别对那

些危害性比较大的药物，或是对其他非靶向目标产生一些破坏作用的药物，亦或是在其他环境下容易失效的药物<sup>[2]</sup>。表面活性剂的功能中有一个作用是增溶，可以增加难溶物质在溶液中的溶解度，基于此特点，我们可以用来处理土壤或水中的污染物<sup>[18-19]</sup>。此外，表面活性剂胶束在其他一些方面也都存在潜在的应用价值，如农业、纺织等。

## 1.2 表面活性剂自组装调控

基于表面活性剂及其自组装体当前的应用盛况及其潜在的巨大应用，对于表面活性剂自组装的研究也随之白热化，有不少学者们在表面活性剂自组装方面做了巨大的贡献，而探索其自组装机理应是最基本的工作，只有了解了其自组装规律，才能更加自如的调控自组装，使其真正为我们所用。

要实现表面活性剂形貌的调控有很多途径，比如，改变体系的浓度，添加一些其他物质，如无机盐、有机盐、醇类、其他表面活性剂等，或者改变外界环境条件，如温度、压强等。我们研究的最终目的不是要得到某一种形貌，而是如何能够在不同情况下得到这一类的形貌，这就要求研究者们去探索其形成机理，去寻找最根本的原因。

胶束理论研究较早的是 Mukerjee<sup>[20]</sup>，他提出的平均场理论为以后对于胶束理论的研究奠定了基础。在后来的岁月里，胶束的研究吸引了大批的研究者。

### 1.2.1 浓度对自组装的调控

浓度是对表面活性剂的自组装形貌的调控的最简单的方式，改变体系中的浓度，可以得到一系列的不同的构型，如图 1-2 所示。而这种调控手段虽然简单，但也是最浪费表面活性剂的方式，实际生活中不可能用到那么高浓度，这从成本考虑也是很很不实际的，因此有人便开始采用计算机模拟的方式来研究浓度的调控方式<sup>[41-43]</sup>，既可以看到自组装形貌，还节省实验成本。

### 1.2.2 盐对表面活性剂形貌的调控

单一表面活性剂自组装的形貌类型少，而且一些构型的形成需要大量的表面活性剂，这样就会增加成本，而通过添加一些简单的添加剂，如无机盐、有机盐，不但可以降低形成某些构型所需的表面活性剂的浓度，还能够形成更加丰富的自

组装构型，应用范围更广，研究的内容也越加丰富。但是盐只有加入到离子型的表面活性剂中才有效果，因为这类的活性剂在水中会发生电离，加入盐之后，盐中的反离子就会影响其自组装，而非离子型在水中后是不会发生电离的，所以盐离子对它不会产生影响。

研究发现，当我们将一些无机盐加入到离子型表面活性剂溶液里，比如，溴化钾 KBr、氯化钾 KCl、氯化钠 NaCl<sup>[22-24]</sup>等，由于盐离子的存在，减少了活性剂头基之间的库伦作用，有利于胶束的生长。

不同离子所带的电荷不同，其离子强度也不同，Porte<sup>[21]</sup>就研究了离子强度的影响，并较早的提出了线性胶束的概念。Escalante<sup>[23]</sup>等人采用了不同的盐，如 (KCl, KBr, (COONa)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以及 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)，研究不同的表面活性剂浓度、盐浓度、温度、盐离子价态对 CTAT 的流变性质的影响。

相比无机盐，有机盐对表面活性剂的自组装的调控效果更加明显，比如，水杨酸钠(NaSal)<sup>[26-27]</sup>，诱导阳离子表面活性剂 CTAB 形成了蠕虫状胶束。这是因为水杨酸根能够嵌入到胶束中，改变了表面的电荷分布状态，从而促进了胶束融合。典型的如 CTAB 和 NaSal<sup>[28]</sup>，SDS 和对甲苯氯化铵<sup>[29]</sup>。在生物体内也存在着生物表面活性剂<sup>[24]</sup>，当受到一些盐类的影响，人体就会产生一些生理反应，如卵磷脂和胆盐可参与人体食物消化，二者混合后会形成棒状胶束，因此，研究类似的问题对于生物医药和化妆品也有重要的指导作用。

### 1.2.3 复配体系表面活性剂自组装形貌调控

表面活性剂在应用时都是混合物，这一方面是在经济上节约成本，同时原料不纯，产品中含有副产物以及未反应的原料；另一方面是人为的进行混合使产品具有更好的使用功效。实践研究证明，使用多种的表面活性剂混合能产生“1+1>2”的加和增效作用，即协同效应。协同作用能够弥补各单一表面活性剂某些方面的缺憾，从而得到新的性能，并产生优于单一表面活性剂溶液的特性，另外复配方法往往还具有用量少，成本低等优势。

近年来，一些文献报道了关于两种表面活性剂的混合体系，这些研究有助于进一步了解这类体系中表面活性剂之间的相互作用，进而有利于人们对这类体系的广泛使用。

丁振军等人<sup>[30]</sup>将非离子表面活性剂加入到阴离子表面活性剂中，研究二者

混合后体系的化学性能，并与单一的体系进行对比，发现混合后的体系表现出强烈的优越性。类似的体系岑桂秋<sup>[33]</sup>也进行了研究，考察了不同的阴/非离子活性剂的配比下的一些性质及聚集数。

在混合体系之中，研究较多的还是离子型，尤其是带相反电荷的阴离子型和阳离子型表面活性剂，因为他们带有异种电荷，具有较强的库伦作用。1989年，Kaler<sup>[34]</sup>等人在这种混合溶液中发现了稳定的囊泡结构，由于囊泡的利用价值很大，用处也很多，至此之后，很多学者也相继采用这类体系来研究囊泡<sup>[35-37]</sup>。2000年，Kaler等<sup>[31]</sup>对CTAT/SDBS体系做了详细研究，在CTAT中加了少量的SDBS可以促进蠕虫状胶束的形成，并提高系统的粘弹性，然而继续增加SDBS的比例，这种流变性能会减弱。作者提出可能是由于阴阳表面活性剂强相互作用，导致其由线性结构向分支网络结构转变，降低了粘度。黄课题组<sup>[32]</sup>采用流变学和动态光散射相结合的方法研究了表面活性剂DTEAB/SDS体系，在二者摩尔比为27/7时得到了性能优良的粘弹体系。

#### 1.2.4 含其他添加剂对表面活性剂体系自组装的调控

除了向表面活性剂体系中添加盐和其他表面活性剂之外，还有很多物质也能对自组织起到调控的作用，如醇类、尿素等。

短链醇的加入能够诱导表面活性剂生成蠕虫状胶束，如CTAB和4-乙基苯酚<sup>[38]</sup>，随着掺杂比例升高，可以观察到由球形胶束转变成细长型胶束，然后是圆盘状，接着又会变成囊泡结构。这是因为两者混合后，根据Israelachvili的P值理论<sup>[25]</sup>，降低了头基有效横截面积，P值的增加，使P值处于 $1/3 < P < 1/2$ 范围内，这正是蠕虫状胶束所能形成的范围。

Einaga<sup>[39]</sup>等选取非离子表面活性剂C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>和十二醇体系，采用静态光散射法(SLS)和动态光散射法(DLS)，研究了醇对体系流变性的影响，胶束的增长伴随着横截面直径的增长，表面活性剂排列的更加紧密，以至于把十二醇分子包裹在胶束内部。Aramaki<sup>[40]</sup>等研究了不同链长的醇对体系流变性的影响，最大零剪切粘度 $\eta_0$ 随着醇链长的增加而增加。



### 1.3 分子模拟方法在表面活性剂自组装中的应用

近年来, 计算机技术的发展犹如猛虎下山, 其势不可挡, 分子模拟的相关理论也在不断的完善, 采用分子模拟手段研究材料的微观结构、性质及在新型材料的研发过程中占据着越来越重要的地位。它可以得到实验研究无法观测的现象, 跟踪模拟体系的动态演化过程, 已成为一种研究复杂问题的有效手段。借助分子模拟技术, 我们可以细致了解表面活性剂在溶液中的自组装行为, 通过改变各种条件实现对胶束的调控, 甚至在调控的过程中也会发现一些新奇的现象, 这些对于宏观实验来说也许并不容易实现, 尤其是形成过程, 从宏观角度是无法看到的。它可提供与实验相互补充的、有分子的微观结构的详细信息, 并可为新型表面活性剂的设计开发提供理论指导, 为从深层次探讨胶束形成机理创造了条件, 是未来科技领域的发展趋势。

尽管, 关于表面活性剂的自组装行为的理论研究已有很多, 但, 至今人们尚不清楚胶束的详尽微观结构, 以及胶束的形态变化规律, 而在这方面的研究中实验上还是存在相当过的难题, 尤其是将各个因素单独拿出来考虑研究, 而计算机模拟则在这一点显示了它独特的优势。然而计算机模拟工作还处于发展中, 现在研究者们所做的模拟工作大部分的是一些基本工作, 比如表面活性剂浓度的影响、链长的影响、盐浓度的影响, 虽然这些在实验上已经做过很多, 也得到很多经验, 但是从分子模拟角度我们还可以看到实验观察不到的现象, 丰富了实验内容。

苑世领等人<sup>[41]</sup>采用耗散粒子动力学方法研究了简单的浓度变化体系, 得到了丰富的形貌, 随着浓度的增加可以看到多种胶束的变化, 如球状、棒状、层状等。Arai 等人<sup>[42]</sup>也利用相同的模拟手段, 研究了胶束自发形成的过程, 发现表面活性剂由散乱分布逐渐向有序构型转变, 先是球形, 后来慢慢变成棒状。T. Zehl 等人<sup>[43]</sup>则采用 Monte Carlo 方法研究了聚集结构的自组装和物理性能, 他发现, 改变参数可以得到不同的构型, 如弯曲膜、亚稳态的囊泡。

表面活性剂的自身结构也是调控其形貌的关键因素之一。史济斌等人<sup>[44]</sup>采用 Monte Carlo 方法研究了非离子表面活性剂的胶束的形成, 他发现链长不同的活性剂也能够组装成不同的胶束形貌, CMC 是胶束形成的重要因素, 而能够影响 CMC 的是其链长。

在 1.2.2 小节中提到盐可以实现对表面活性剂形貌的调控，分子模拟方法在这方面研究提供了一个更加便利的手段。不仅有机盐所带电荷能够对形貌产生影响，有机官能团也是其中一个因素，从分子模拟角度可以细致的观察这些基团或者反离子是如何与胶束相互作用的。Maria 等人<sup>[22]</sup>研究了十二烷基硫酸钠在过量的 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液中的聚集形态，由于溶液中反离子的价态不一样，也就是离子强度不一样，对于胶束的形成会有不同的影响，NaCl 溶液中胶束是球形，而 CaCl<sub>2</sub> 溶液中随着盐浓度的增加会出现短棒状结构，从微观的角度说明高价态的反离子有利于促进蠕虫状胶束的形成。王作伟等人<sup>[26]</sup>用 MD 模拟的方法研究了 NaCl 和 NaSal 对表面活性剂 CTAC 的胶束转变的影响，通过模拟细节发现，NaSal 更有利于棒状胶束的形成，这是由于水杨酸根的疏水部分在疏水作用下插入到胶束中，改变了表面电荷。

计算机模拟方法在研究复杂的表面活性剂混合体系显现出更大的优势，因为他们形成的构型更复杂，分子模拟则提供了一个更直观的观察手段，更利于研究其机理。Maillet 等人<sup>[45]</sup>研究了不同链长的两种阳离子表面活性剂 C<sub>9</sub>TAC 和 EMAC 在水溶液形成胶束的结构，并探索胶束形成和破裂的机理。

尽管这些报道已经研究了表面活性剂的自组装行为，但对于其机理的报道还是比较少，现有的一些理论大多是通过实验结果推测出来的，还没有得到准确的证实，进一步的研究还是非常有必要的。

## 1.4 研究对象及研究内容

在上述论述中可以看出，研究体相表面活性剂自组装的研究者们络绎不绝，这主要可以总结出以下 3 方面：1) 表面活性剂自组装体系构型丰富，而且各个构型都具有不同的应用价值，探究其自组装机理，对实验上实现特定表面活性剂自组装构型起到了指导意义，实现对自组装形貌的调控，其使用范围也可以拓宽；2) 研究表面活性剂中添加剂的影响，可以在达到相同效果的同时，有效的节省表面活性剂，从而节约成本；3) 计算机分子模拟研究为微观尺度的研究提供了有力手段，不仅可以观察分子的构型，还可以看到整个形成过程，实现了自组装的可视化，是完成调控自组装形貌的有力手段。

在本论文中，我们采用分子模拟的方法以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基

氯化铵（CTAC）为主体，从 3 个方面来研究其自组装机理，分别是研究不同表面活性剂浓度、不同类型盐 NaCl、NaSal 及不同盐浓度和不同阴阳离子表面活性剂配比的表面活性剂自组装形貌的影响。从中揭示在不同情况下表面活性剂的自组装机理，为实现自组装形貌的调控提供有力的指导。

## 第二章 基础理论与研究方法

分子动力学模拟方法用于研究微观机理, 节省实验成本, 对物质的实际应用具有指导意义。在本论文中, 我们将采用分子动力学模拟方法来研究阳离子表面活性剂的自组装机理。分子模拟方法有很多种, 包括全原子模拟、粗粒度模拟和介观尺度模拟<sup>[46]</sup>。全原子模拟方法是描述物质最准确的方法, 能够得到分子尺度的细节信息, 如分子之间的相互作用能、分子的排布等。但是, 全原子模拟模拟的时间尺度和空间尺度有限, 在大尺度的动力学模拟上还是无能为力。介观尺度模拟是用来研究体系更大、时间更长的体系, 想要了解体系的整体变化的话, 最好采用这种模拟方式, 然而, 物极必反, 致盈则亏, 有优点必然也会伴随着缺点, 世界上没有完美的存在, 介观模拟得到整体信息以牺牲更微观的信息为代价, 无法得到分子内部的信息。相比之下, 粗粒度分子动力学<sup>[47-48]</sup>显然就凸显出他的优势, 既能够模拟大尺度体系, 又能在一定程度上反映分子内部的信息, 弥补了全原子模拟与介观模拟的不足之处。

### 2.1 粗粒度分子动力学基础理论

粗粒度分子动力学模拟的最大特点就是引入了一个新的元素——“珠子”, 这个珠子类似于初中物理中提到的质点, 在粗粒度分子动力学里的一个虚拟的最小单位, 一般有几个原子或几个分子组成。这样一来, 一个分子就由几个珠子或几十个珠子来表示, 模样类似于生物中提到的念珠藻, 也像佛家人佩戴的佛珠, 这里的每一个珠子都代表了一个特定的基团。通过这样的转化, 复杂的分子构型就变的简单, 模拟计算的效率也因此提高了。虽然粗粒度分子动力学把分子简化, 但它仍然适用全原子分子动力学的基本原理, 粗粒化的珠子也同样遵循经典牛顿力学定律。

对于分子动力学模拟来讲, 模拟的结果正不正确, 符不符合实际, 其关键因素在于模拟工作所用的力场。“力场”就是用数学表达方式来表示出来的势能函数。而各珠子之间的相互作用是由多种势能共同作用的结果, 如键的伸缩能、库伦作用能、非键结作用能等。我们所需要的力场就是这些各种能量的势函数的叠加。要进行粗粒度分子动力学模拟就必须获得合理的、完备的、能够体现所有类

型珠子之间相互作用的力场参数。

粗粒度珠子的划分是根据具体的应用由研究者们自己人为设定的，有很大的灵活性，比如我们可以将 3 个水分子作为一个珠子，也可以用四个水分子当作一个水珠子，因此，当我们所用的粗粒度划分方式不同时，其珠子的力场参数也需要进行相应的改变。在我们要进行粗粒度模拟之前，第一步就是要先确定力场参数，而确定力场最重要的就是选取合理的粗粒化构型，明确所采用的各种珠子所代表的意义。

自粗粒度应用以来，有两种力场是目前采用频率最高的、最典型的，他们就是 Shinoda 力场<sup>[50]</sup>和 Martini 力场<sup>[49]</sup>。Shinoda 力场<sup>[50]</sup>是由 Shinoda 等人开发出来的，是一种针对性比较强的粗粒度力场，其目的是研究脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的水溶液体系。在这个力场中我们能够应用的珠子有七种不同类型，一种是包含了 3 个水分子的水珠子，剩下六种则表示该表面活性剂的不同部分。这些粗粒度珠子所表达的全原子构型都是特定的，因此其模拟的结果相对来说精确度比较高，也正是因为每个珠子都是确定的结构，他的适用性便不那么强，只能是针对一些特定的分子进行模拟。

相比之下，Martini 力场<sup>[49]</sup>则显得比较有应用优势，它是 Siewert J. Marrink 等人研发的。Martini 力场中的珠子并不表示某种具体确定的结构，具有相似性质的结构我们便可以采用一种珠子来表示，应用起来便不会那么束手束脚。其中有四大类珠子：极性(polar-P)、非极性(apolar-C)、无极性(nonpolar-N)和带电(charged-Q)，而每一类珠子又可以进行细分，最后得到 18 种珠子，单从珠子种类来看，Martini 力场应用范围就会比 Shinoda 力场要多，而这 18 种不同的珠子之间的作用就得到了 Martini 力场。但是 Martini 力场也存在着一定的不足，这就是模拟误差，因为它不能做到像 Shinoda 力场那样使每个珠子都具体化，所以，有的时候进行一些力场参数的修正是有必要的。

因此，到目前为止，像全原子力场那样成熟的、明确的、普适性的粗粒度力场还没有完全开发出来，每个力场多多少少都存在这一些不足之处，研发粗粒度力场仍将是一个重要的工作。尽管如此，Martini 力场和 Shinoda 力场的应用还是非常广泛的<sup>[51-52]</sup>。

## 2.2 研究方法

### 2.2.1 研究对象及粗粒化模型

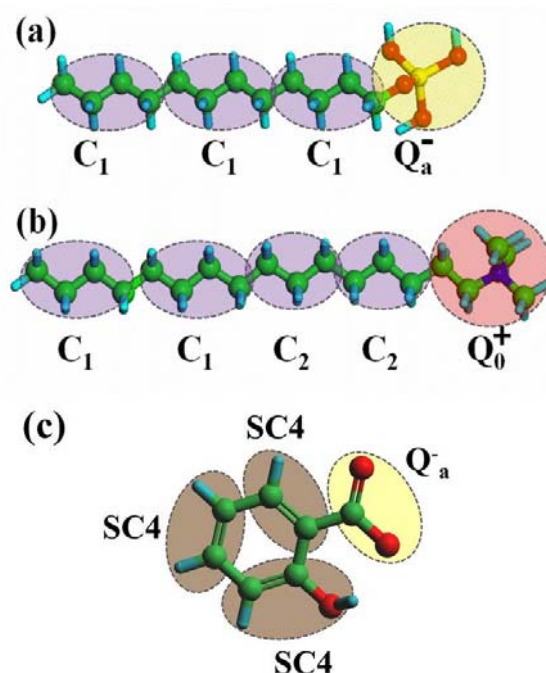


图 2-1 (a)阴离子表面活性剂 SDS 全原子结构粗粒化 (b) 阳离子表面活性剂 CTAC 全原子结构粗粒化 (c)水杨酸钠 NaSal 全原子结构粗粒化

Figure 2-1 Coarse-grain mapping for SDS (a) 、 CTAC (b) and NaSal (c). Four hydrophobic alkyl groups were set as a single type C1 CG bead (blue), and three hydrophobic alkyl groups were treated as C2 CG bead (blue), two hydrophobic alkyl groups were treated as SC4 CG bead (blue). Trimethylammonium head group was represented by a Q0 CG bead (red) with a positive charge, and sulphate head group was represented by a Qa CG bead (yellow) with a negative charge, the head group of NaSal was represented by a Qa CG bead (yellow) with a negative charge.

在本论文中我们采用的力场是 Matini<sup>[49]</sup>力场，根据 Matini 力场的划分规则和分子结构，我们将论文中需要的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵 CTAC、阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 SDS 以及有机盐水杨酸钠 NaSal 按照图 2-1 所示进行结构粗粒化。其中 C1 粗粒度珠子用蓝色表示，由四个疏水烃基基团组成，而 C2 珠子由三个疏水烃基基团所构成，SDS 的疏水尾链是由 3 个 C1 珠子组成，如图 2-1(a)，CTAC 的疏水尾链是由 2 个 C1 珠子和 2 个 C2 珠子

组成，如图 2-1(b)。SDS 的结构粗粒化是根据前人<sup>[51]</sup>的报道来进行，其亲水头基 (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)由 Q<sub>a</sub> 珠子表示，是一个带负电的珠子。CTAC 的粗粒化结构采用 Sangwai<sup>[52]</sup> 的划分方式，亲水头基 Q<sub>0</sub> 是由三甲基氯化铵的头基以及与其相邻的两个烃基所组成，带一个单位的正电荷。图 2-1(c)是水杨酸钠的粗粒化构型<sup>[52]</sup>，粗粒化后的 Sal<sup>-</sup>芳香环由等边三角形 Matini 力场环所代替，其键长为 0.27nm，每一个 Sal<sup>-</sup> Matini 力场环上的珠子的力场类型均为 SC4，水杨酸钠带电的头基羧基基团 O=C-O<sup>-</sup>的力场类型为 Q<sub>a</sub>，带有一个单位的负电荷。粗粒度模拟方法中的水由 4 个全原子水分子组成，体系中有两种水的存在，一个是 W，一个是 BW，其中 W 代表正常的水珠子，BW 的存在则是为了打破溶液粒子统一大小的晶格参数，换句话说就是防止水形成有序结构，因此也形象的称其为防冻剂，大约占有所有水珠子的 10%。粗粒度化的 Cl<sup>-</sup>由一个 Cl<sup>-</sup>和 3 个水分子组成，力场类型为 Q<sub>a</sub>，同理，粗粒化的 Na<sup>+</sup>也是由一个 Na<sup>+</sup>和 3 个水分子组成，力场参数类型为 Q<sub>d</sub>。各类珠子所代表的具体全原子基团如表 2-1 所示，粗粒度珠子间的相互作用参数参考 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 <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
BW	(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
C1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -/-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
C2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
SC4	-CHCH-
Q <sup>+</sup> <sub>0</sub> (CTA <sup>+</sup> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
Q <sup>-</sup> <sub>a</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Q <sup>-</sup> <sub>a</sub> (Sal <sup>-</sup> )	O=C-O <sup>-</sup>
Q <sup>+</sup> <sub>d</sub>	Na <sup>+</sup>
Q <sup>-</sup> <sub>a</sub>	Cl <sup>-</sup>

### 2.2.2 模拟参数设置

本论文是采用 Gromacs 4.5.5<sup>[53]</sup>程序包实现的。所模拟的表面活性剂体系都

是在一个立方体盒子中，盒子的三个方向均存在周期性边界条件，盒子边长为  $200\text{\AA}$ ，如图 2-2 所示。每一个模拟体系的动力学过程均采用 NPT 系综，温度设置为  $298\text{K}$ ，压强为  $1\text{atm}$ ，模拟的时间步长设置为  $20\text{fs}$ ，系统的控温方法采用 Berendsen<sup>[54]</sup>，控压方法采用 Berendsen。非键相互作用截断半径设为  $12\text{\AA}$ ，采用 Gromacs 标准移位函数的分段处理的方法，对范德华作用在标准移位半径  $0.9$  到截断半径  $1.2\text{nm}$  之间加入移位函数，静电相互作用在  $0-1.2\text{nm}$  之间，其位移模仿随距离变化的屏蔽效应。所有的构型都模拟了  $1$  微秒以达到平衡状态。对于构型的可视化是通过 VMD(Visual Molecular Dynamics)<sup>[55]</sup>实现的。

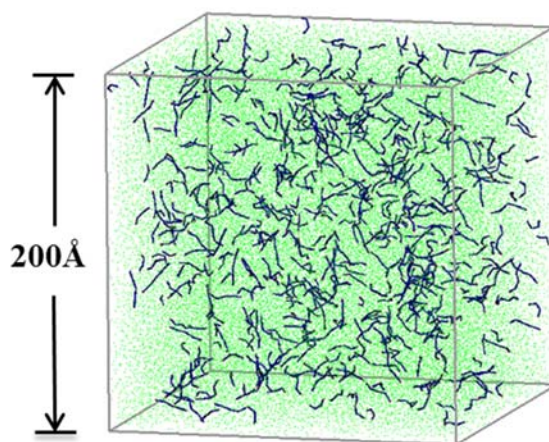


图 2-2 初始构型示意图

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

图 2-2 是一个初始模型的示意图，表面活性剂在水中随机分布，其颜色搭配如图 2-1，蓝色珠子代表 CTAC 尾链，红色珠子代表 CTAC 的头基  $Q_0$ ，黄色珠子代表了两种带负电的头基，一个是阴离子表面活性剂 SDS 头基，一个是水杨酸钠头基，水珠子则用绿色表示。在下文中出现的表面活性剂均采用该颜色搭配。在本论文中，我们认为如果表面活性剂疏水尾链中的任意两个粒子之间的距离小于  $0.7\text{nm}$ <sup>[56]</sup>，这两个珠子所在的表面活性剂分子可以看作一个胶束。



### 第三章 不同浓度 CTAC 体系聚集行为的研究

表面活性剂因其两亲性能够在浓度大于 CMC 时形成胶束，并且随着浓度的变化形成相貌各异的聚集体，如蠕虫状胶束、层状胶束等。这些相貌各异的胶束在工业、生活上也有着不同的应用价值。

实验上对于不同浓度表面活性剂水溶液的聚集行为已经有了一些研究<sup>[57-58]</sup>，但这些实验研究只能通过推理预测，都不能直观揭示出表面活性剂的聚集机理，而分子模拟则提供了一个新视角，可以从微观角度来研究表面活性剂聚集行为，将肉眼难以观察到的过程放大，还能够得到能量变化等实验上较难测量的信息。已有研究者通过分子模拟研究了浓度对表面活性剂胶束的影响<sup>[52,59-61]</sup>，但这些工作不够全面，有待于更加深入的研究，了解浓度对表面活性剂聚集的影响，可以进一步的为其他方面的研究做铺垫，也将会对实际生活中的使用具有一定的指导意义。

本章采用粗粒度模拟的方法，针对 CTAC 来研究不同浓度下表面活性剂的聚集行为，通过其聚集过程研究浓度对表面活性剂聚集的影响。

#### 3.1 初始构型

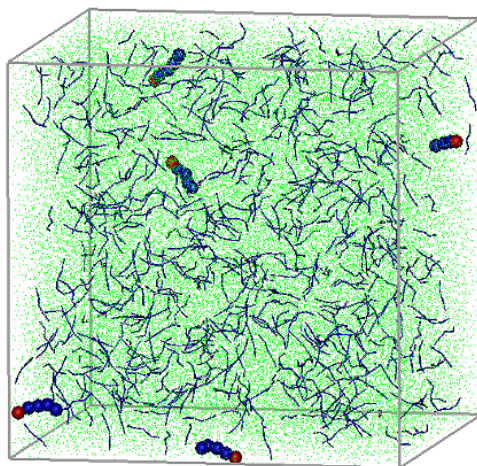


图 3-1 不同浓度表面活性剂 CTAC 体系初始构型图

**Fig3-1 The initial model for the system of effect of concentration of CTAC**

在本章中，我们采用 Gromacs 4.5.5<sup>[53]</sup>程序包模拟研究了不同浓度下阳离子表面活性剂的聚集行为，所构建模型的立方体盒子尺寸为  $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ ，该盒子具有周期性边界条件，固定体系中珠子的总数为 69600 个，改变表面活性剂

CTAC 的个数分别为：600、1200、2400、3600、4800、6000，其相应的摩尔浓度为 108.8mmol/L、254.5mmol/L、385.6mmol/L、685.3mmol/L、932.1mmol/L、1187.4mmol/L。为方便描述，我们定义 I-VI 分别代表这六个体系。图 3-1 以 600 个阳离子表面活性剂 CTAC 体系为例展示了初始模型，表面活性剂在水中随机分布，其中绿色珠子代表水珠子，蓝色线条代表了 CTAC，选取其中几个表面活性剂放大构型，看出其主体部分  $\text{CTA}^+$  是由五个珠子组成，蓝色珠子是尾链，红色珠子是头基。由这几个放大构型在溶液中的形态可以看出，其取向是随意的，表明了分子的随机分布。

## 3.2 模拟细节

具体的模拟细节、模拟参数设置参考 2.2 小节所介绍。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 不同阳离子表面活性剂浓度下胶束的聚集形态

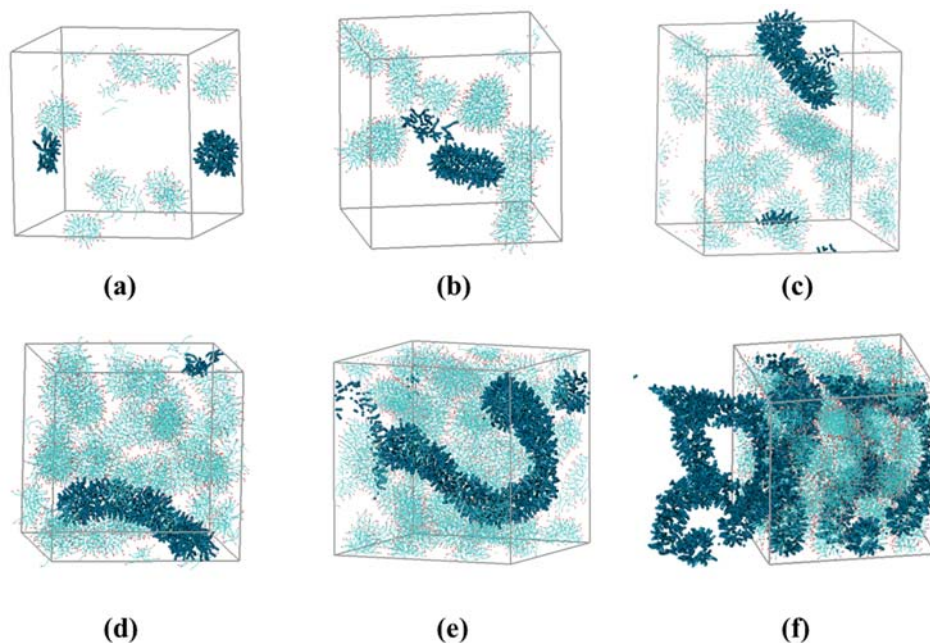


图 3-2 不同表面活性剂浓度下胶束的平衡构型

**Figure 3-2** The snapshot of equilibrium morphologies of surfactant aggregates in simulation systems I-VI. The water beads are hidden in order to observe conveniently. (a) system i,  $N_{\text{CTAC}}=600$ . (b) system ii,  $N_{\text{CTAC}}=1200$ . (c) system iii,  $N_{\text{CTAC}}=2400$ . (d) system iv,  $N_{\text{CTAC}}=3600$ . (e) system v,  $N_{\text{CTAC}}=4800$ . (f) system vi,  $N_{\text{CTAC}}=6000$ .

通过调整 CTAC 的浓度，我们得到了不同浓度下胶束的平衡构型，如图 3-2 所示。随着浓度增加，胶束尺寸也在增大。图 3-2(a)的体系中有 600 个 CTAC，当浓度达到 CMC 时，尾链的疏水作用使其相互聚集，逃离与水的接触，从而形成了胶束，降低了体系的界面能，使体系更稳定<sup>[63]</sup>。当增加表面活性剂个数为 1200 个(图 3-2(b))，可以发现胶束的个数增多，胶束也有所增大，有的胶束不是球形，而是椭球形。继续增加 CTAC 的个数(图 3-2(c))，胶束个数增多，其形状与 1200 个时类似，有球状，也有椭球状。当 CTAC 个数增加到 3600 个时(3-2(d))，我们可以明显的看到体系中有棒状胶束，浓度的增大实现了胶束球状到棒状的转变。这与十六烷基溴化吡啶实验结果<sup>[41]</sup>相似，胶束的转变过程都是从球状开始，经过球棒混合状态，之后进入到棒状胶束状态。继续增加表面活性剂，在图 3-2(e)中发现了更长的胶束，称之为蠕虫状胶束。当表面活性剂的个数等于 6000 个时，整个盒子几乎被蠕虫状胶束充满，如图 3-2(f)。

表 3-1 不同表面活性剂浓度下胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)

Table 3-1 The numbers of clusters (N) and max cluster sizes (N<sub>m</sub>) at different concentration of surfactant

体系	i	ii	iii	iv	V	vi
CTAC 个数	600	1200	2400	3600	4800	6000
胶束聚集数(N)	8	12	21	24	21	10
最大胶束表面活性剂数 (N <sub>m</sub> )	106	145	194	358	702	1840

我们通过改变 CTAC 浓度实现了由球状胶束到棒状胶束再到蠕虫状胶束的转变，其中球状到棒状的转变过程中具有椭球形胶束的中间态，如体系 ii 和体系 iii。随着浓度的增加，可以发现胶束的个数也有明显的变化，为了进一步研究，我们提取了体系胶束聚集数 N 和最大胶束表面活性剂数 N<sub>m</sub>，如表 3-1 所示。从表 3-1 可以看出，从体系 i 到体系 vi，随着 CTAC 个数增加，N<sub>m</sub> 不断增多，而 N 先增多后减少，在 i-iv 这四个体系中，从体系 iii 到体系 iv 的最大胶束增加的最多。从体系 iv 到体系 v，最大胶束表面活性剂数仍增加，而胶束聚集数却减少了，由 24 减少到 21，这是由于体系 v 中由棒状胶束融合形成了更长的结构——蠕虫状胶束。体系 vi 的最大表面活性剂数是所有体系中最多的，有 1840 个，而胶束聚集数只有 10 个，说明在表面活性剂为 6000 个的时候胶束的聚集能力更强，胶

束更容易聚集，形成了更大的结构，我们认为这是因为在体系中有更多表面活性剂时，表面活性剂的疏水尾链的作用更强，更容易形成大构型。综上所述，CTAC 浓度越大，形成的胶束越大，形成构型所需要的 CTAC 越多，在该模拟体系中形成的胶束个数先增大后减少。

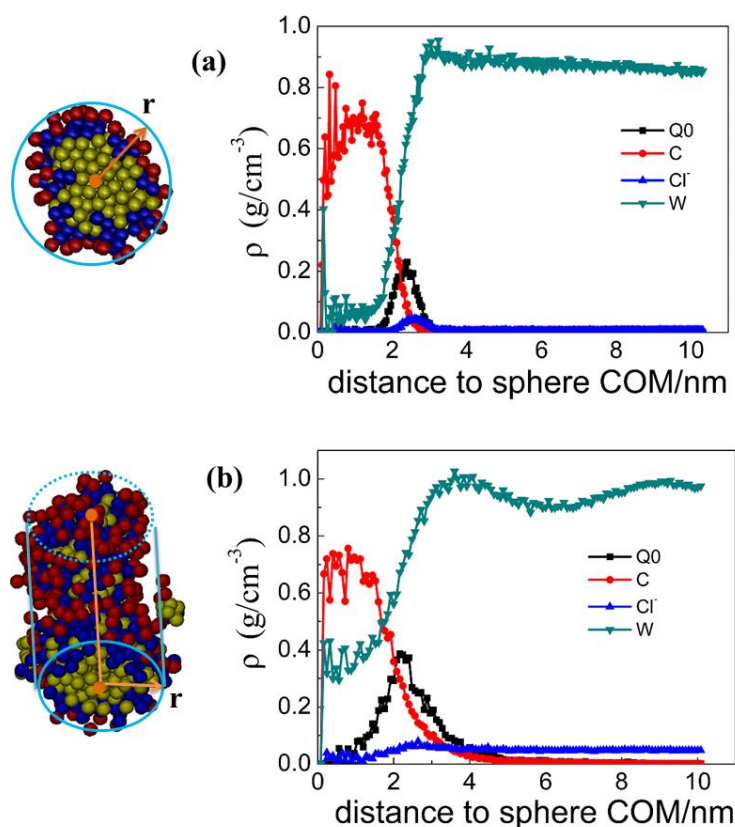


图 3-3 不同形式胶束聚集体密度分布 (a) 球状结构； (b) 柱状结构；

Figure 3-3 The density distribution of different micelle aggregations. (a) spherical micelle (b) rod-like micelle

为了进一步了解胶束的微观结构，选取表面活性剂个数分别为 600 和 3600 的体系，形成的胶束结构分别是球形胶束和棒状胶束，求取这两种胶束中不同类型珠子的浓度分布，如图 3-3 所示。考虑到蠕虫状胶束可以看做变长的棒状胶束，所以这里只考察了棒状胶束。球状胶束是沿径向的密度分布，棒状结构是沿轴向的密度分布。红色代表了 CTAC 的头基，为了更清楚的表示胶束的微观结构，疏水尾链用蓝色和黄色两种颜色代表，黄色是尾链末端的两个珠子，在胶束中位于中心部位。

图 3-3 图例中 Q0 表示头基，C 表示疏水尾链，Cl<sup>-</sup>代表了溶液中的氯离子，W 代表水。从图中可以看出，水的密度接近于 1 g/cm<sup>3</sup>，和该温度下水的真实密度接近，疏水基团的密度接近于 0.7 g/cm<sup>3</sup>，与纯油相密度(0.7 g/cm<sup>3</sup> 左右)接近，这说明疏水珠子聚集的区域基本上相当于纯油相，也反映出碳氢尾链具有疏水性。综合来看，无论球状胶束还是棒状胶束，水主要分布在胶束的亲水头基以外的区域，疏水基团区域基本没有水。这是因为 CTAC 头基与水的亲和力强，而尾链疏水，在水中与水的界面能较高，为了降低界面能，稳定体系，CTAC 就会在水溶液中相互聚集，使尾链在内部，亲水头基在外部，疏水作用是 CTAC 在水介质中形成胶束的根本原因<sup>[62]</sup>。

对比图 3-3(a)和图 3-3(b)可以发现水的密度分布曲线差别较大，棒状胶束的内部有水存在，而在球状中相对较少，这主要与他们的结构有关。根据 Israelachvili 等提出的临界堆积参数理论<sup>[25]</sup>，两亲分子自组装形态与堆积参数 P 有关，如公式 3-1 所示

$$P = \frac{V}{A_0 \cdot L_0} \quad (3-1)$$

球形胶束中表面活性剂分子结构呈圆锥状，堆积参数 P 值小于 1/3，如图 3-4(a)所示的黄色部分，而在棒状胶束和蠕虫状胶束中的表面活性剂分子结构呈圆台状，如图 3-4(b)所示，其堆积参数 P 值大于 1/3 小于 1/2。对于同一种表面活性剂来说，其头基之间的相互作用是一定的，由图 3-4 可知，当 CTAC 增多，胶束的构型由球状变成了棒状，尾链之间的距离会发生变化，头基之间的距离仍然是不变的，这样就使得表面活性剂之间的空隙变大，尾链并不那么紧密，水分子就会比较容易进入，这就使得图 3-3 中所示两种水的密度分布不同，棒状胶束的内部水的密度大，水进入的比较多。

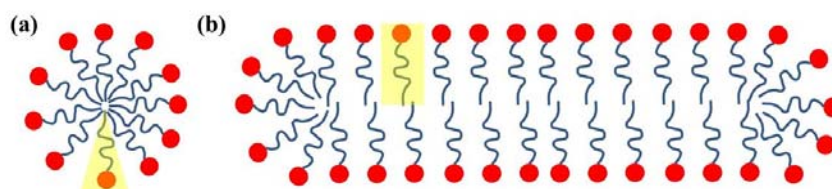


图 3-4 表面活性剂在不同形状胶束中的排布情况 (a)球形胶束；(b) 棒状胶束

Figure 3-3 Configuration of surfactant micelle in different shapes. (a) spherical micelle (b) rod-like micelle

## 3.3.2 不同聚集形态的胶束的形成过程

为了进一步了解胶束聚集过程中形貌的变化,我们还提取了不同表面活性剂浓度下胶束聚集数 ( $N$ )和最大胶束表面活性剂数( $N_m$ )在聚集过程中的变化,如图 3-5 所示。

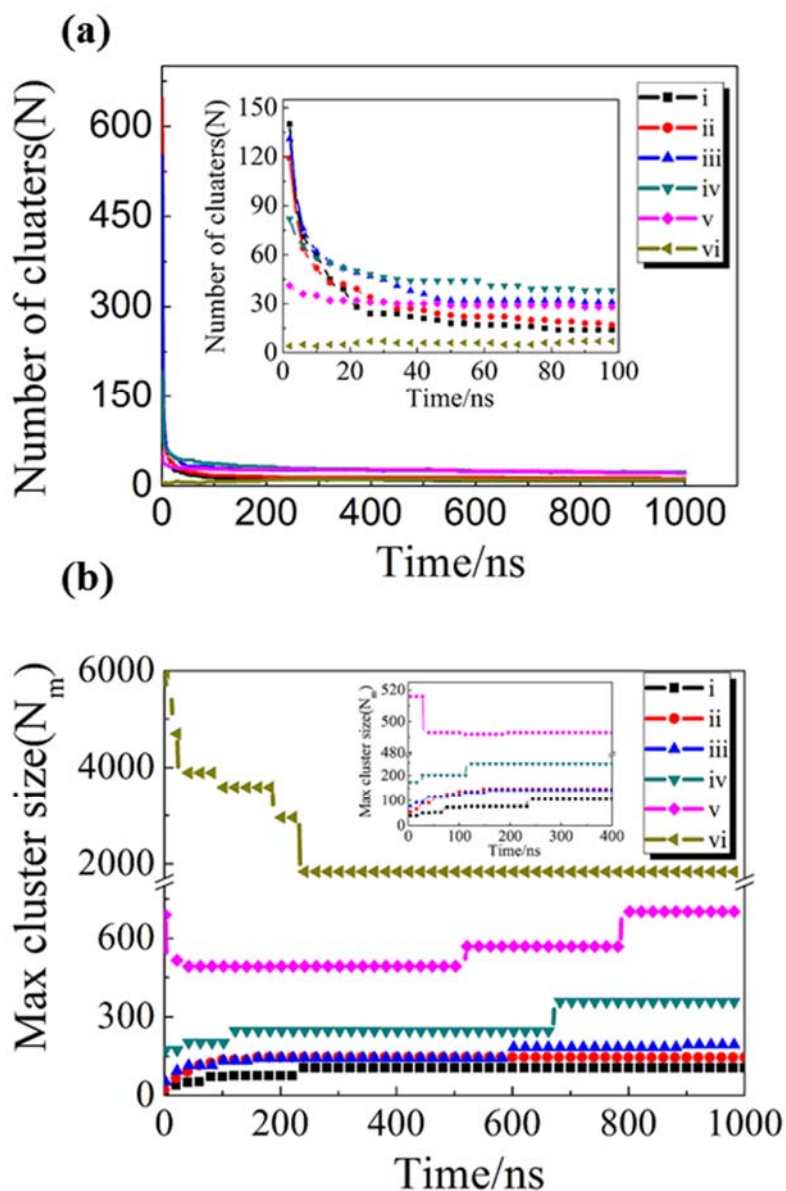


图 3-5 胶束聚集数 ( $N$ )和最大胶束表面活性剂数( $N_m$ ) 演变过程

Figure 3-5 Evolution of the Number of clusters (a) and max cluster size (b) at different concentration

从图 3-5(a)中看出,在模拟的一开始体系 i-iv 的胶束聚集数便迅速下降,说明在这一阶段表面活性剂在疏水作用下迅速聚集形成胶束,而体系 v 和体系 vi

则变化不如其他四个体系明显，体系 vi 后期甚至有些升高，我们认为这主要有两点原因，一是构建的模型中表面活性剂是随机分布的，如果均匀分布可能会消除这种现象，二是体系中的表面活性剂增多，表面活性剂分子之间的距离较小，模拟过程中我们把疏水尾链中的任意两个珠子之间的距离小于 0.7nm 的表面活性剂看作同一个胶束，表面活性剂增多，又随机分布，可能导致疏水尾链中的珠子之间的距离非常靠近 0.7nm，被误认为一个胶束。但实际上由于初始体系表面活性剂多其移动能力受限，只能与附近表面活性剂相互靠近，不能结合形成胶束，导致软件对胶束的判断出现误差，随着模拟的进行，表面活性剂逐渐聚集，他们之间的距离也被拉开，形成具体的胶束形貌。图 3-5(b)是体系中组成最大胶束的表面活性剂的数目，从图中可以看出体系 i-iv 的最大胶束逐渐增大，而体系 v 和体系 vi 则呈现出了相反的趋势，体系 v 的最大胶束先减小又慢慢增大，体系 vi 的最大胶束则是一直减小最后达到了稳定，这也是由于对胶束的判断误差造成的。

图 3-5 (b) 是  $N_m$  随聚集过程的变化，我们可以根据该曲线的变化趋势把胶束形成过程分成 3 个阶段。

我们以体系 i 为例，在图 3-5(b)中用黑色线表示。在初始阶段，表面活性剂迅速聚集成小胶束这是在尾链的疏水作用下形成的，这一过程用时非常短，在第二阶段中，曲线呈现阶梯状变化，这是因为在这一阶段胶束的形成主要是由于小胶束的融合，随着胶束的融合，体系中胶束的个数也减少，胶束之间的距离增加，增加了胶束增长的阻力，这一阶段所用的时间最久。最后一个阶段是胶束稳定阶段，曲线不再发生变化，维持当前的表面活性剂数。从最大胶束的演变过程来看，在胶束形成之初是表面活性剂的聚集，当体系中形成小胶束后，小胶束慢慢开始聚集形成大胶束，最好达到稳定状态。

图 3-6 是不同浓度体系中胶束尺寸的数量分布图，这里我们用  $N_x$  表示构成胶束的 CTAC 的个数，当浓度较低时，如图 3-6(a)有 600 个表面活性剂， $N_x$  在 40-100 之间，增大浓度为 1200 个 CTAC， $N_x$  有所增加，幅度比较小，继续增加 CTAC，如图 3-6(c)所示，线条的数目明显增多，即体系中胶束的数量大幅增加，而  $N_x$  增加较少，在 60-200 间， $N_m$  由 150 增加到 200 个。CTAC 增加到 3600 个时， $N_x$  大约分布在 100-400 之间， $N_m$  明显增多，这和图 3-2(d)中形成棒状胶束也是对应的，随着表面活性剂的越来越多， $N_x$  变化越大，如图 3-6(e)和(f)，尤其

图 3-6(f)变化最明显,如前文所分析的,小胶束继续聚集形成了长的蠕虫状胶束,胶束的个数也明显减少。

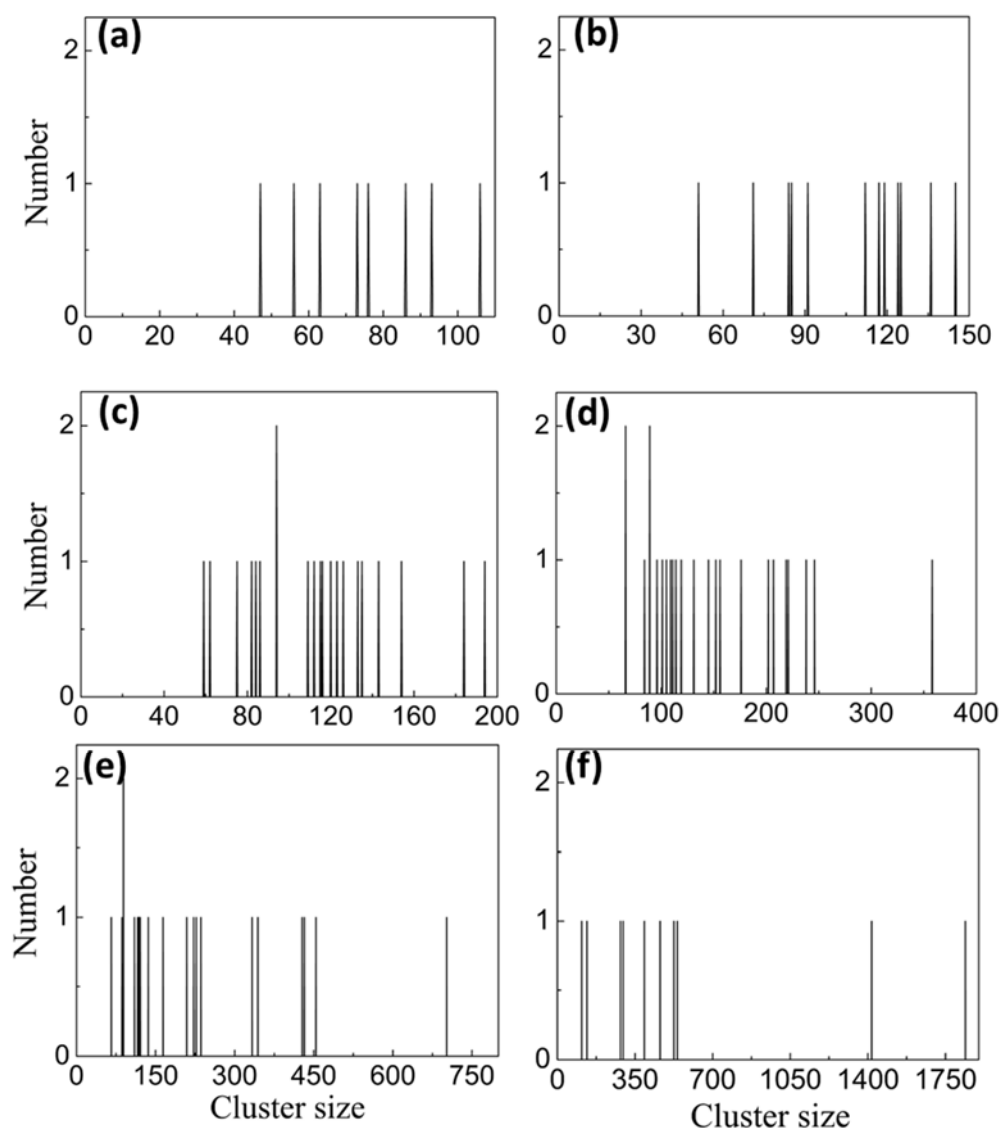


图 3-6 不同浓度下体系中胶束尺寸及个数分布

Figure 3-6 cluster size and cluster number in six different systems. (a) system i,  $N_{CTAC}=600$ . (b) system ii,  $N_{CTAC}=1200$ . (c) system iii,  $N_{CTAC}=2400$ . (d) system iv,  $N_{CTAC}=3600$ . (e) system v,  $N_{CTAC}=4800$ . (f) system vi,  $N_{CTAC}=6000$ .

### 3.3.3 表面活性剂浓度对体系的影响

随着浓度的增加,可以得到不同形状的胶束,这是由于浓度增加,胶束之间的平均距离减小,分子之间的平均斥力增加,为了容纳更多的表面活性剂,小胶



束就必须相互融合，以降低体系的能量，当有越来越多的 CTAC，球形胶束就会聚集形成棒状，甚至形成蠕虫状。

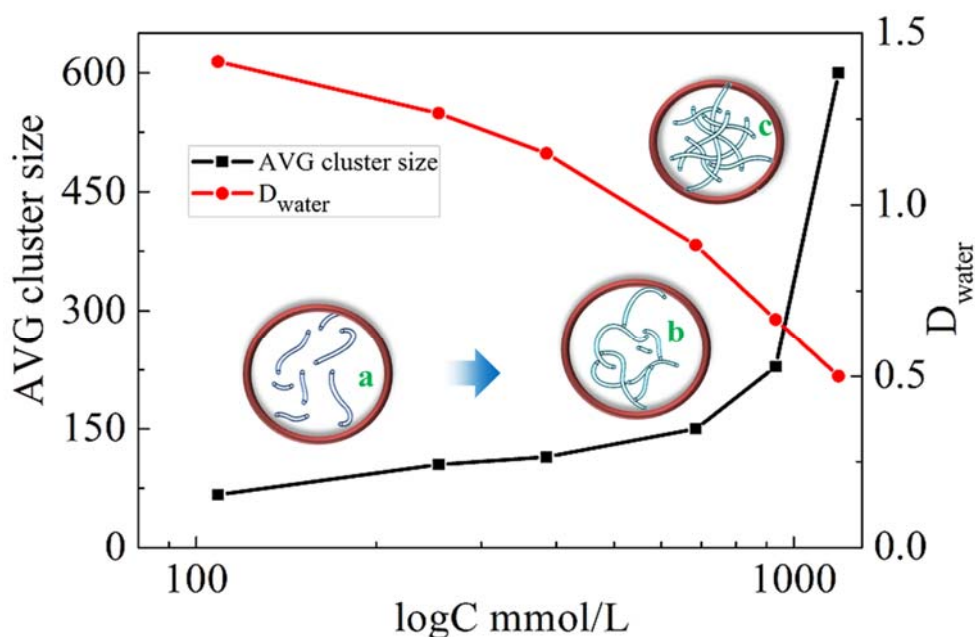


图 3-3 体系平均胶束尺寸及水的扩散系数随浓度变化曲线

Figure 3-3 The curve about average cluster size and water diffusion coefficient with concentration

文献<sup>[24, 63-65]</sup>中提到，蠕虫状胶束因其具有粘弹性而应用广泛，其粘弹性来源于结构细长的蠕虫状胶束之间相互交联形成了空间网状构型。据此我们又进一步提取了不同浓度下的体系的平均胶束尺寸以及不同浓度下的水的扩散系数，如图 3-3 所示。从图中可以看出前三个体系 i 到 iii 平均胶束尺寸变化比较小，这与表 3-1 中最大胶束表面活性剂数相对应，第四个体系 iv 平均胶束尺寸变化增大，如图 3-2 中所示胶束由体系 iii 的椭球形胶束变成了体系 iv 中的棒状胶束，第五个到第六个体系的平均胶束尺寸剧增，形成了线型胶束。Mackintosh 等人<sup>[66]</sup>发现 CTAC 这种离子型表面活性剂形成的非电中性的蠕虫状胶束，其表面电荷不为零，这样就使得胶束表面带电，不容易发生胶束融合，也就不容易使蠕虫状胶束长大。他发现胶束平均数与浓度的关系可以分成 3 个区域，一个是稀溶液区，此时溶液中的浓度较低，如图 3-3 中的插图 a 到 b 的区域，在该区域中，库伦作用距离大于胶束的平均尺寸，胶束之外的表面活性剂更倾向于形成新的胶束，而不选择参

与到已形成胶束中，这样一来，可以避免对胶束表面电荷层挤压造成体系排斥能的增加，此时，溶液中的胶束平均数增加较少。第二个是亚浓溶液区，如图 3-3 中插图 c 所在浓度区，胶束尺寸不断增加，胶束之间相互交联，库伦作用距离小于胶束的平均尺寸，排斥能对胶束的尺寸影响变小，胶束容易聚集生长。第三个区域在该图中没有体现，是浓溶液区，蠕虫状胶束相互交联穿透，排列更紧密，抑制了胶束表面反离子电离，进而减少了排斥作用的能力，这在实验<sup>[67]</sup>上也得到了证实。体系中水的扩散系数随着浓度的增大呈现下降趋势，浓度越大，下降的越厉害，这是因为由球形胶束到蠕虫状胶束，胶束的体积由小变大，胶束占的空间也在不断变大，对应水的自由扩散的能力下降，如图 3-3 插图 a 和 b，当浓度再大，形成的蠕虫状胶束更长，相互交联，占据了空间中的大部分位置，水分子只能在这些网状结构的空隙中流动，因此水的扩散系数进一步降低。扩散系数可以反映溶液的粘度，形成蠕虫状胶束时，水的扩散系数最小，因此溶液的粘度明显比球状和棒状要大。

### 3.4 本章小结

本章采用了粗粒度分子动力学模拟方法研究了浓度对 CTAC 聚集的影响。主要从构型、聚集过程以及水的扩散系数方面进行研究。得出的主要结论如下：

(1) 随着 CTAC 浓度的增加，其自组装构型的形貌发生变化。低浓度下形成球形，浓度升高，向棒状转变，之后又向蠕虫状转变。

(2) 胶束的形成过程可以总结为 3 个阶段。第一个阶段是成核，表面活性剂迅速聚集形成小胶束，第二个阶段是胶束融合阶段，是胶束形成的主要部分，第三个阶段是胶束稳定阶段，在这一阶段胶束不在发生变化，体系达到平衡。

(3) 随着浓度的增加，体系中水的扩散系数由大变小，因为体系形成长蠕虫状胶束，胶束之间相互纠缠，占据了大部分空间，使得体系中水的自由活动体积减小，这对应着蠕虫状体系粘度比球状体系粘度加大。

(4) CTAC 胶束表面带有电荷，不同浓度下胶束的静电作用距离就是影响胶束融合的原因。

## 第四章 NaCl/CTAC 体系与 NaSal/CTAC 体系聚集行为的研究

只存在一种表面活性剂时通过改变浓度可以得到丰富的形貌，其中一些独特的构型在实际生活中存在很大的应用价值，例如蠕虫状胶束，因其结构细长相互交织形成空间网状结构，使得溶液具有粘弹性，在日常生活和工业上都有广泛的应用，比如家用产品、个人护理产品，社区冷热流体输送的减阻剂<sup>[68]</sup>、油田上的清洁压裂液等。国外的斯伦贝谢公司研发了一种新型压裂液<sup>[69]</sup>，称之为清洁压裂液，其特点就在于“清洁”二字上，传统的压裂液由于不能及时破胶反排会对地层产生伤害，而且这些残渣还很容易堵塞地下孔道，降低渗透率，不利于提高采油率，清洁压裂液中的蠕虫状胶束能够相互交联形成空间网状结构，具有较高的粘弹性，能够很好的携砂，完成压裂之后不需要经过化学破胶，能够自动破胶，不会产生残渣而对地层造成伤害。在第三章中得知要得到这种蠕虫状构型，需要的表面活性剂的浓度比较大，这无疑在工业和生活上增加了经济负担，增加了成本。研究表明，通过向表面活性剂溶液中添加其他物质，也可以得到这些独特的构型，同时需要的表面活性剂浓度大大降低，这些添加剂可以是有机盐<sup>[26-52]</sup>、无机盐<sup>[22]</sup>、醇类<sup>[70]</sup>、助表面活性剂<sup>[71-72]</sup>等，通过利用这些廉价的添加剂，既可以得到需要的构型，又能降低成本，目前对于这种表面活性剂中加添加剂的研究越来越多，但对于其增效机理了解的比较少，分子模拟方法可以从微观角度揭示机理，研究微纳尺度下的胶束构型转变。

在本章中将采用粗粒度模拟的方法，研究盐(NaCl 和 NaSal)的添加对 CTAC 构型的影响，我们从聚集过程、盐离子在胶束种的分布等情况进行讨论，从中分析胶束的转变机理。

### 4.1 初始构型

在本章中，我们采用 Gromacs 4.5.5<sup>[53]</sup>程序包模拟研究盐的种类和浓度对阳离子表面活性剂聚集行为的影响，选用的盐为无机盐 NaCl 和有机盐 NaSal，所构建模型的立方体盒子尺寸为  $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ ，设置盒子具有周期性边界条件，在此模拟体系中固定珠子的总数为 69600 个，表面活性剂的个数保持不变，为

600 个，改变两种添加盐的个数分别为：0、200、400、600、800、1000、1200。为方便描述，我们定义了 i' 到 vii' 来分别代表添加 NaSal 的七个体系和 i'' 到 vii'' 分别代表 NaCl 的七个体系。初始模型中表面活性剂在水中随机分布。图 5-1 以 600 个阳离子表面活性剂 CTAC 和 600 个水杨酸钠 NaSal 体系为例展示了初始模型，其中绿色珠子代表水珠子，蓝色线条代表了阳离子表面活性剂 CTAC，棕色代表 NaSal。选取其中几个 CTAC 和 NaSal 放大构型，看出 CTAC 的主体部分 CTA<sup>+</sup>是由五个珠子组成，蓝色珠子是疏水尾链，红色珠子是其头基，水杨酸钠的 Sal<sup>-</sup>部分由 4 个珠子组成，棕色代表疏水芳香环，黄色是头基。由这几个分子在溶液中的形态可以看出，表面活性剂和水杨酸钠的取向是随意的，表明了表面活性剂和水杨酸钠的随机分布。

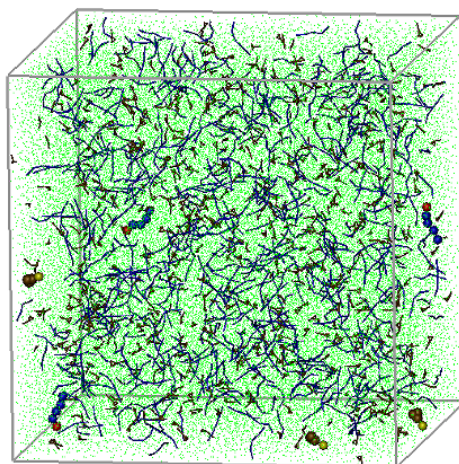


图 4-1 CTAC / NaSal 体系初始构型

Fig4-1 The initial model for the system of CTAC / NaSal

## 4.2 模拟细节

具体的模拟细节、模拟参数设置参考 2.2 小节所介绍。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 盐的种类和浓度对表面活性剂聚集形态的影响

在表面活性剂中加入不同种类的盐以及不同浓度的盐都会对其聚集产生影响，尤其是有机盐，因为有机盐具有类似于 CTAC 的双亲性，既具有疏水部分又具有亲水部分，这样对 CTAC 的影响更明显。通过对比发现，在相同比例下，无

机盐的加入对自组装形貌的影响并不明显，而有机盐却可以得到更多的形貌，接下来，我们将具体的描述两种盐对 CTAC 的自组装的影响。

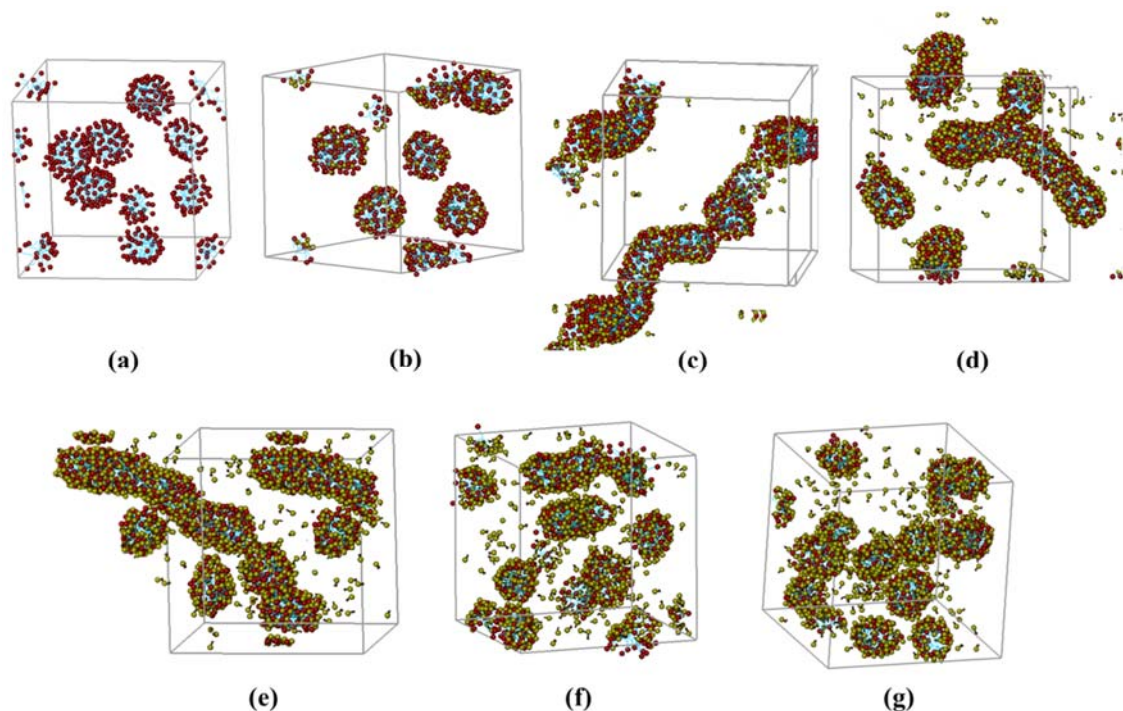


图 4-2 体系 i'-vii'表面活性剂聚集体平衡构型

**Figure 4-2 The snapshots of equilibrium morphologies of surfactant aggregates in simulation systems i'-vii'. The water beads are hidden in order to observe conveniently. (a)i' system , CTAC: NaSal=600:0. (b) ii' system , CTAC: NaSal=600:200. (c)iii' system , CTAC: NaSal=600:400. (d)iv' system , CTAC: NaSal=600:600. (e)v' system , CTAC: NaSal=600:800. (f)vi' system , CTAC: NaSal=600:1000. (g)vii' system , CTAC: NaSal=600:1200.**

图 4-2 和图 4-3 分别是加入 NaSal 和 NaCl 后 CTAC 的聚集平衡构型图。通过对比可以发现，添加不同数目的 NaCl 对表面活性剂的聚集形态没有明显的影响，从体系 i''到体系 vii''形成的胶束基本都保持了球形，没有明显的变化，胶束的数目和胶束的尺寸也都没有显而易见的变化。相比之下，加入 NaSal 的体系中形成的胶束形态却更丰富。单一的 CTAC 会形成球状胶束，当加入少量的水杨酸钠时，得到的仍然是球状胶束，但是胶束个数减少且尺寸有所增加，如图 4-2(b)，这说明 NaSal 的加入促进了胶束的融合；当水杨酸钠的含量继续增加到 400 个时，胶束的形态发生了初步的变化，形成了棒状胶束，胶束的个数也更少了，这说明 NaSal 的确可以促进胶束形貌的转变；继续增加表面活性剂，当 NaSal 的个数为

600 和 800 时，体系中都形成了棒状，如图 4-2(d)和图(e)，棒状胶束的长度有所缩短；当水杨酸钠添加到 1000 个时，体系中的棒状胶束变得更短，几乎不可辨识，继续增加水杨酸钠的个数到 1200 个，此时的胶束几乎都变成了球状胶束，而且胶束的个数也多了。由此可见，并不是水杨酸钠越多所形成的棒状胶束越长，而是存在一个最佳的浓度，胶束在这个比例下形成的棒状胶束最长。

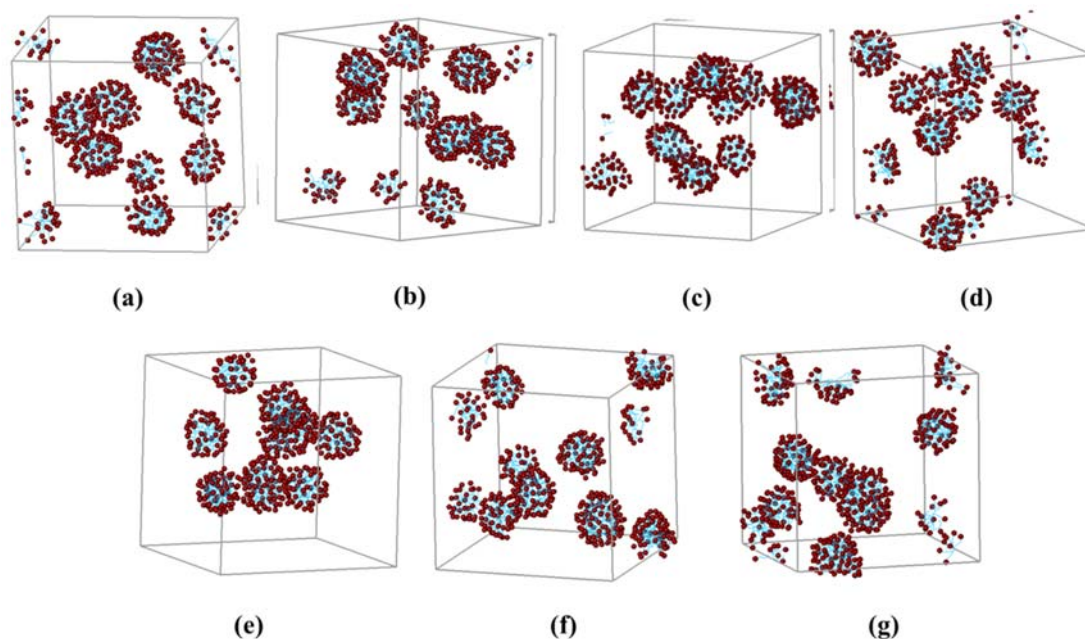


图 4-3 体系 i'-vii'表面活性剂聚集体平衡构型

Figure 4-3 The snapshots of equilibrium morphologies of surfactant aggregates in simulation systems i'-vii'. The water beads are hidden in order to observe conveniently. (a) i' system , CTAC: NaCl=600:0. (b) ii' system , CTAC: NaCl =600:200. (c) ii' system , CTAC: NaCl =600:400. (d)iv' system , CTAC: NaCl =600:600. (e)v' system , CTAC: NaCl =600:800. (f) vi' system , CTAC: NaCl =600:1000. (g) vii' system , CTAC: NaCl =600:1200.

表 4-1 不同有机盐 NaSal 浓度下表面活性剂胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)

Table 4-1 The numbers of clusters (N) and max cluster sizes (N<sub>m</sub>) at different concentration of NaSal

体系	i'	ii'	iii'	iv'	v'	vi'	vii'
NaSal 个数	0	200	400	600	800	1000	1200
胶束聚集数(N)	8	6	2	3	5	9	12
最大胶束表面活性剂数 (N <sub>m</sub> )	106	145	490	402	314	108	109

表 4-2 不同无机盐 NaCl 浓度下表面活性剂胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)

Table 4-1 The numbers of clusters (N) and max cluster sizes (N<sub>m</sub>) at different concentration

体系	of NaCl						
	i''	ii''	iii''	iv''	v''	vi''	vii''
NaCl 个数	0	200	400	600	800	1000	1200
胶束聚集数(N)	9	9	9	10	9	9	8
最大胶束表面活性剂数 (N <sub>m</sub> )	88	95	106	93	104	127	122

为了量化胶束的个数，我们提取了两种盐/CTAC 体系在不同浓度下胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)，如表 4-1 和表 4-2 所示，从表中可以清晰地看出盐的种类和浓度对胶束的影响。随着 NaSal 浓度的增大，胶束聚集数呈现先减小后增大的趋势，而最大胶束表面活性剂数是先增大后减小，即 NaSal 的浓度存在一个最佳值，此时胶束的个数最小，组成最大胶束的表面活性剂最多，从表 4-1 可以发现水杨酸钠的最佳添加量是 400，此时胶束的聚集数是 2 个，组成最大胶束的表面活性剂数目是 490 个，形成的胶束是一个长的蠕虫状胶束和小球状胶束。随着 NaCl 浓度的增大，胶束的聚集个数没有太大的变化，且胶束聚集个数和最大胶束表面活性剂数也没有呈现出规律性。由此可见，在 NaCl 的添加量在 0-1200 个范围内，其对表面活性剂的影响很小，几乎可以忽略不计，而 NaSal 存在一个最佳添加量，在此条件下形成的胶束最少，最大胶束含表面活性剂最多。

为了进一步了解其聚集过程，我们提取了两种盐/CTAC 体系在不同盐浓度下 N 和 N<sub>m</sub> 在聚集过程中的变化，如图 4-4 和图 4-5 所示。

从图 4-4(a)和图 4-5(a)中可以看出，胶束形成过程非常迅速，在几十纳秒内曲线 N 迅速下降，之后变化缓慢，如图 4-4(a)和图 4-5(a)所示。图 4-4(b)和图 4-5(b)是最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)的变化过程曲线，通过观察，可以将聚集过程分成 3 个阶段。在第一阶段，是成核阶段，散乱的 CTAC 形成小胶束，N<sub>m</sub> 增加相当剧烈，这是尾链的疏水作用导致的，使得分布散乱的 CTAC 快速聚集形成小胶束，这个过程仅用了大约 50ns。第二阶段是小胶束融合的阶段，曲线呈阶梯状变化。这一阶段持续了几百纳秒，直到达到最后一个平台，其中每一个平台的变化都代表了胶束的融合，因为胶束的融合比分子的聚集需要花费更多的时间，这个阶段

占据的时间最长,随着胶束的融合,胶束个数越来越少,融合需要移动的距离也越远。最后一个阶段是稳定阶段,曲线最终达到了一个平台,此时体系中的胶束不再发生融合,保持已有的胶束构型,因此,从微观角度来看,表面活性剂自组装始于分子的聚集,之后伴随着胶束的融合和形成。两种盐体系的聚集变化趋势是一样的,不同的是,改变两种盐的浓度,水杨酸钠对表面活性剂胶束尺寸影响较大。

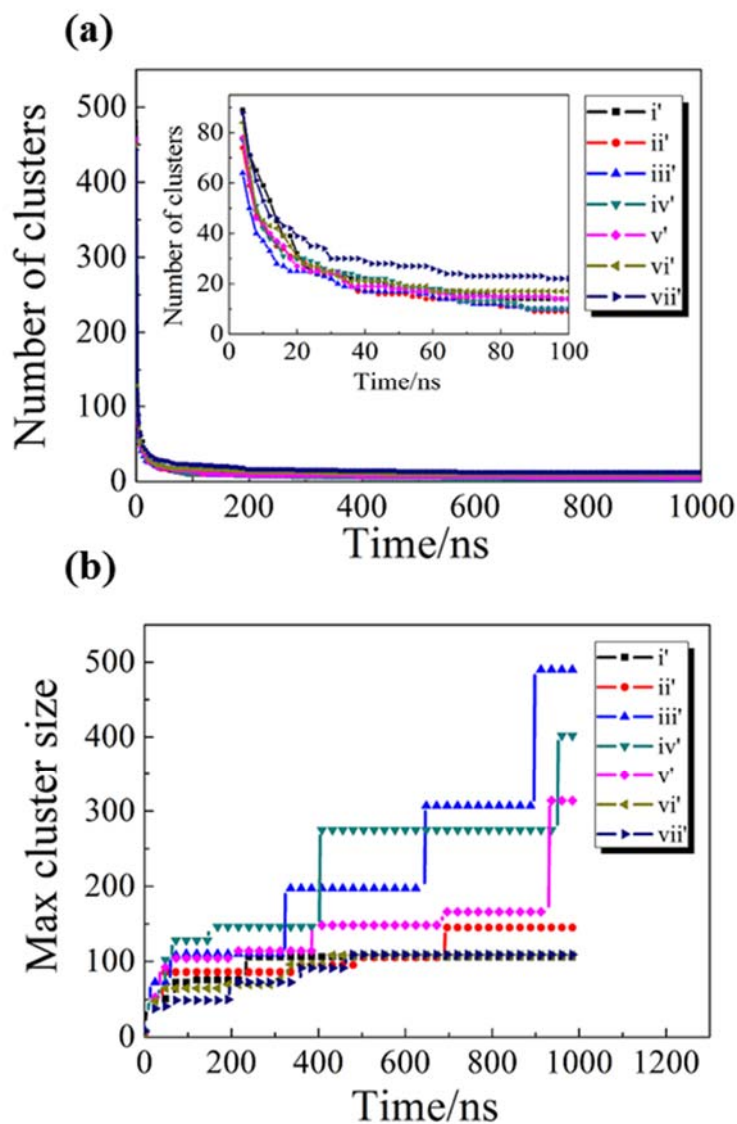


图 4-4 胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数( $N_m$ ) 演变过程

Figure 4-4 Evolution of the Number of clusters (a) and max cluster size (b) at different concentration



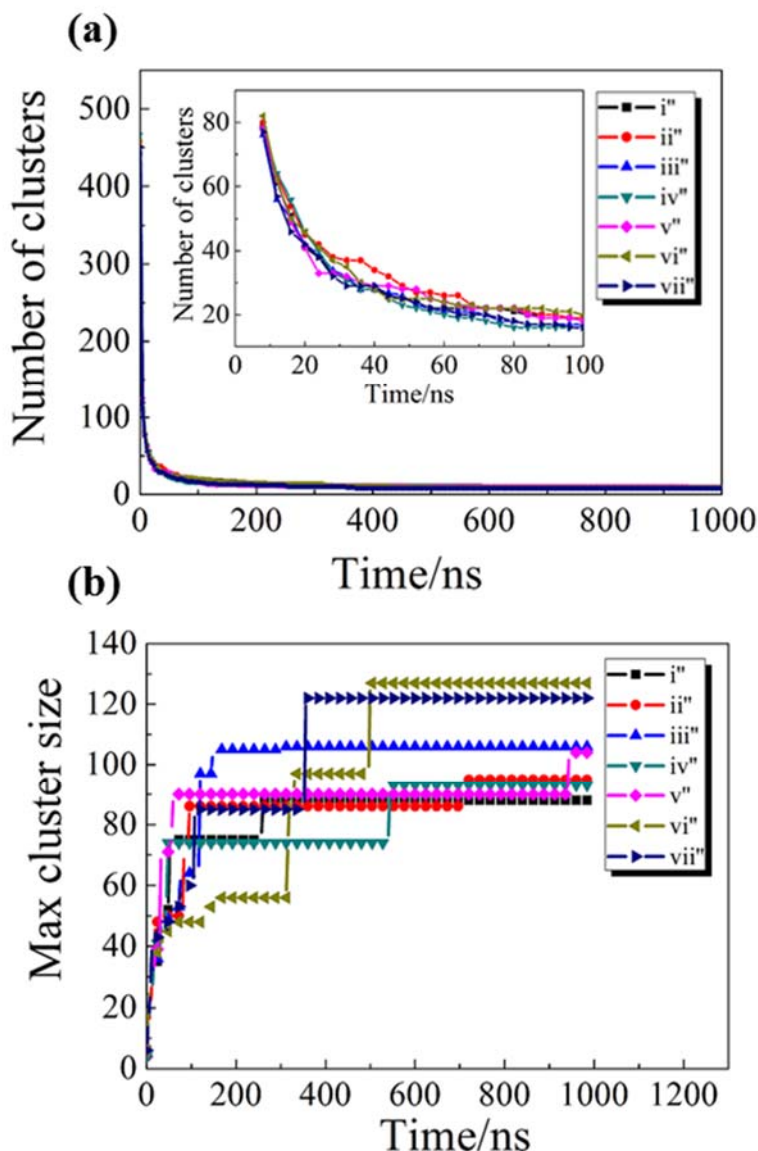


图 4-5 胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数( $N_m$ ) 演变过程

Figure 4-5 Evolution of the Number of clusters (a) and max cluster size (b) at different concentration

### 4.3.2 盐的位置效应

从图 4-2 和图 4-3 可以看出，无机盐的加入对表面活性剂自组装影响不大，而同比例下的有机盐水杨酸钠却能够引起胶束形状及体积的明显改变。为了进一步探究有机盐是如何影响胶束构型的，我们提取了胶束的径向分布。

图 4-6 是体系中各类珠子在球形胶束中以质心为中心求取的径向分布函数。为了方便数据分析，在这里选取了球形胶束作为研究对象，图 4-6(a)是单一 CTAC

形成的球形胶束，为了方便研究选取水杨酸钠是 200 的球形胶束体系，其径向分布函数如图 4-6(b)，选取氯化钠为 200 的球形胶束体系做对比，如图 4-6(c)。

图 4-6 中粉色区域表示球状胶束的内部，白色区域表示胶束之外。图 4-6(a) 左边的纵坐标代表表面活性剂的径向分布函数，右边的纵坐标代表水和氯离子 Cl<sup>-</sup>的径向分布函数，图 4-6(b)左边的纵坐标代表 CTAC 和 NaSal 的径向分布函数，右边的纵坐标代表水的径向分布函数，图 4-6(c)左边的纵坐标代表 CTAC 的径向分布函数，右边的纵坐标代表水、氯离子 Cl<sup>-</sup>和钠离子 Na<sup>+</sup>的径向分布函数，在图例中，C 代表疏水尾链，Q0 代表头基，SA 代表组成 NaSal 的芳香环的珠子，Qa 代表 NaSal 的头基，W 代表水珠子。

综观图 4-6 中可以看出表面活性剂各部分在胶束内的分布情况，C 代表 CTAC 尾链，该曲线在图中的粉色区域之外迅速下降，最后达到 0，头基 Q0 在粉色区域和白色区域的交界处有一个峰值，表明疏水尾链被亲水头基包裹在内部，因为尾链暴露在水中会使体系能量升高，这样只将亲水头基暴露出来降低了水和尾链的界面能。Cl<sup>-</sup>在头基 Q0 的附近存在一个峰值，这表示 Cl<sup>-</sup>吸附在球形胶束的表面，因为 Q0 带正电，Cl<sup>-</sup>吸附在带正电的头基周围，以此中和电荷。水的曲线与 CTAC 尾链恰好相反，说明水都分布在胶束之外。图 4-6(c)中 Na<sup>+</sup>的分布也和水分类似，存在于胶束之外。

通过对比图 4-6(a)、图 4-6(b)和图 4-6(c)，可以发现表面活性剂胶束和氯化钠/表面活性剂体系的胶束构型是一致的，氯化钠的加入没有影响胶束的内部结构，而相比之下，加入水杨酸钠的胶束却显现出了与众不同之处。在图 4-6(b)中，除了黑色的线代表的 CTAC 疏水尾链位于粉色区域，绿色实线代表的水杨酸钠的芳香环珠子也在粉色区域内，不仅如此，以表面活性剂头基 Q0 为胶束和水的分界线，可以发现，水杨酸钠的头基 Qa 也在红色区域内，即水杨酸钠插进了胶束的内部，与表面活性剂共同构成了球形胶束，如图 4-7 中所画的胶束示意图，绿色的圆点代表了 Cl<sup>-</sup>，红色圆点和蓝色线条代表了 CTAC，棕色三角和黄色圆点代表了 Sal<sup>-</sup>离子，其中 Cl<sup>-</sup>吸附在胶束的周围，而水杨酸根则嵌入到胶束的内部，与胶束融为一体。带负电的水杨酸根离子嵌入到胶束内部，与带正电的表面活性剂相互中和，起到了电荷屏蔽的作用，进而促进了小胶束的融合。这种盐离子的位置效应就是导致胶束构型差异的主要因素。

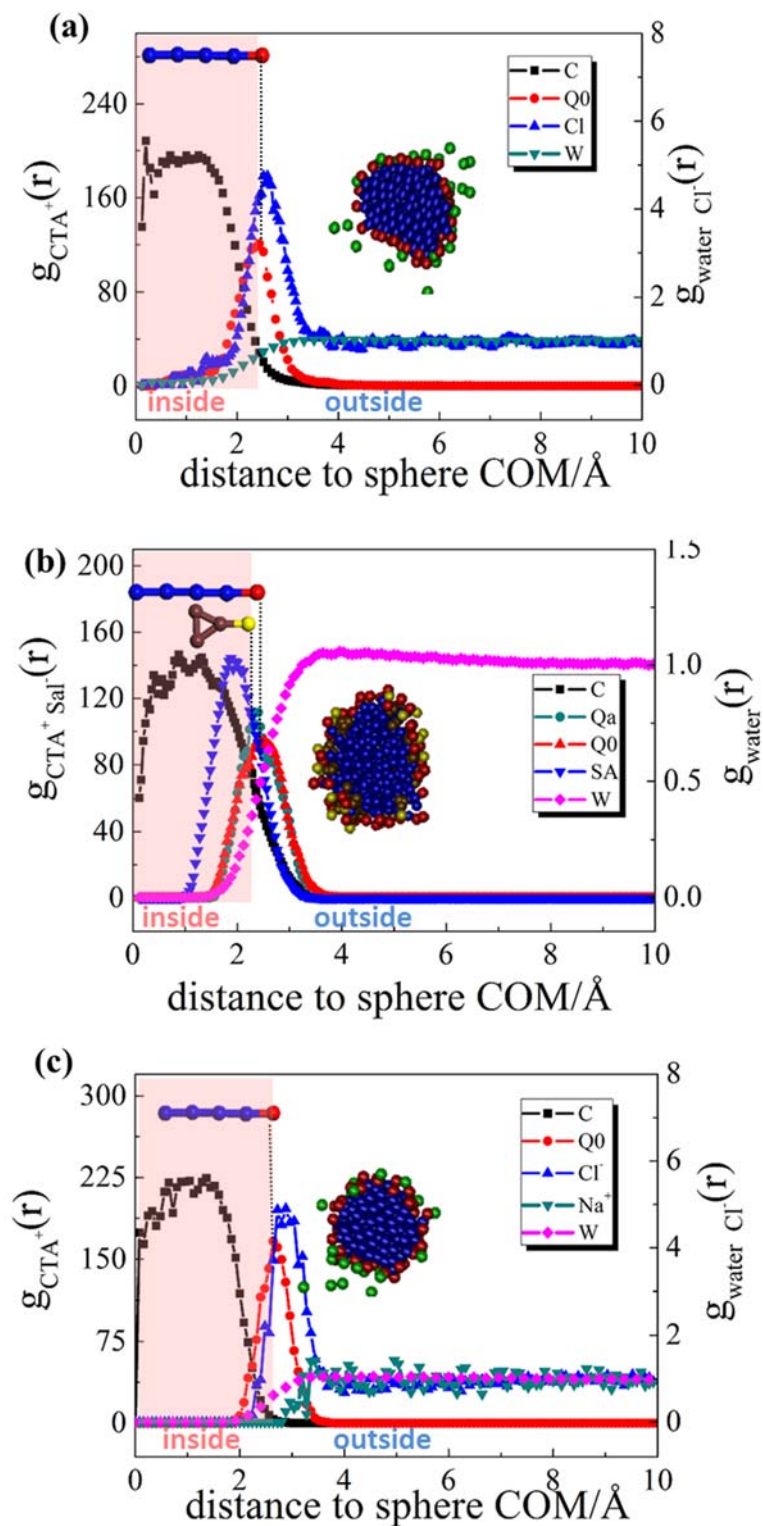


图 4-6 C、Q0、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Qa<sup>+</sup>、SA、W 距离球质心的径向分布函数

Figure 4-6 The radial distribution functions  $g(r)$  of C、Q0、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Qa<sup>+</sup>、SA、water beads as a function of distance from the sphere's center of mass. (a) 600 cationic surfactants (b) 600 cationic surfactants and 200 NaSal (c) 600 cationic surfactants and 200 NaCl

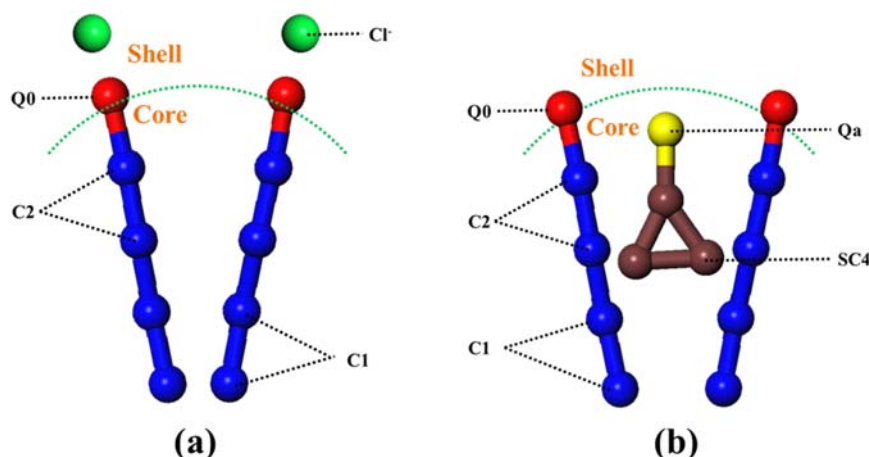


图 4-7 不同的盐离子下胶束的示意图 (a)无机盐 NaCl (b)有机盐 NaSal

Figure 4-7 The schematic diagram of the micelle at different salt ions system (a) NaCl (b) NaSal

### 4.3.3 胶束转变机理

从图 4-2 和图 4-3 我们发现无机盐并不能有效的改变表面活性剂胶束的形貌，而有机盐的加入却能够引起胶束的形貌的变化，4.3.2 中我们又得到有机盐之所以能够改变胶束形貌，使得胶束融合长大，得益于有机盐能够嵌入到胶束内部，与胶束成为一个整体，而原来带有正电的表面活性剂胶束由于电荷之间的排斥作用而不能相互融合，现在带负电的有机盐可以与带正电的表面活性剂相互中和，改变了胶束表面的带电量，减小了他们之间的排斥力，促进其融合。在图 4-2 中发现随着水杨酸钠的加入，胶束逐渐长大，形成细长的蠕虫状胶束，而后，随着水杨酸钠的增加，胶束尺寸却变小，这是因为水杨酸钠增多，融入到胶束中的水杨酸钠也增多，胶束所带电荷逐渐被中和，当其电荷完全被中和，胶束便呈现电中性，此时水杨酸钠在苯环的作用下仍融入到胶束内，导致胶束重新带电，并且电荷与之前相反，在电荷排斥作用下，胶束融合的阻力又增加了，因此得到了图 4-2 中过量的水杨酸钠导致胶束尺寸的减小，而胶束的个数增多的现象。

在 Israelachvili 等提出的临界堆积参数理论<sup>[25]</sup>中，当  $P \leq 1/3$  时，CTAC 会形成球状胶束，当  $P$  增大，在  $1/3 \leq P \leq 1/2$  的范围内时，就会形成棒状胶束。因此，球-棒的转变可以用  $P$  理论来预测，如图 4-7(b)，水杨酸钠嵌入到 CTAC 胶束内部，这就可能导致  $A_0$  和  $V$  的变化，很明显，CTAC 的长度  $L_0$  不变， $P$  值增大，发生球棒转变。

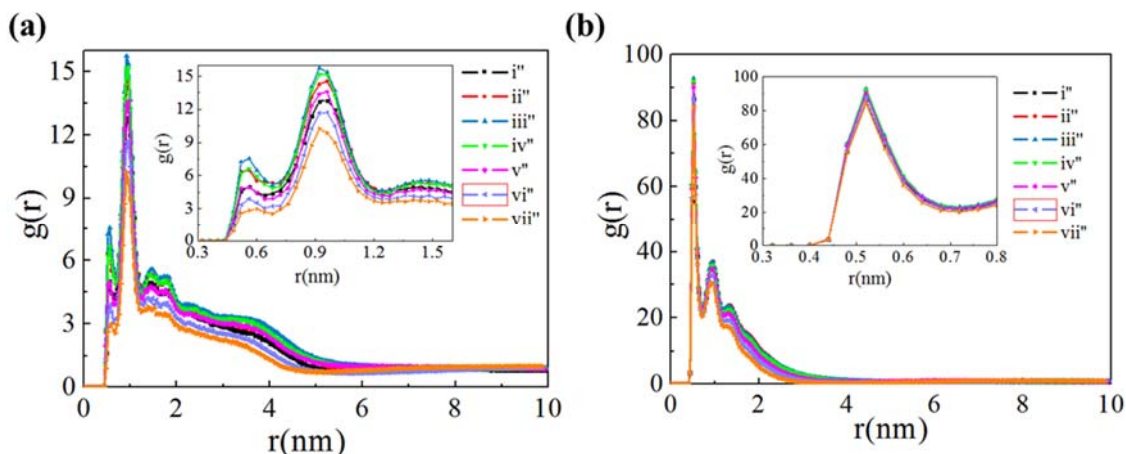


图 4-8 (a) 添加水杨酸钠体系中 CTAC 头基与头基的径向分布函数 (b) 添加水杨酸钠体系中 CTAC 尾链(C1)与尾链(C1)之间的径向分布函数

Figure 4-8 (a) The radial distribution function between total hydrophobic bead (Q0) of the CTAB system added NaSal. (b) The radial distribution function between total head group (C1) of the CTAB system added NaSal .

为了证明这一结论，我们提取了胶束中 CTAC 的头基与头基以及尾链(C1)与尾链(C1)之间的径向分布函数，如图 4-8 所示，其中插图是最高峰的放大图。从图 4-8(a)中可以看出，随着水杨酸钠的增加，头基与头基的径向分布函数  $g(r_{Q0-Q0})$  之间表现出明显的不同，峰值的最大高度并不是随着 NaSal 增加而增加，而是呈现先变大之后又开始减小，在 CTAC:NaSal=600: 400 时，峰值最高，根据径向分布函数的意义可知，峰值越高，表明分子排列越紧密有序，在这里意味着表面活性剂的头基排列的越紧密有序，即头基的占有面积变小，根据图 4-8(a)中峰值的高低，我们可以得到头基占有面积从小到大的排序是： $iii' < iv' < ii' < i' < v' < vi' < vii'$ 。图 4-8(b)是表面活性剂尾链(C1)与尾链(C1)之间的径向分布函数，从插图可以发现，改变水杨酸钠的添加量，对尾链(C1)的径向分布函数的影响甚微，这说明水杨酸钠的加入没有影响表面活性剂尾链的排布，对于 CTAC 占有的体积影响甚微。综上所述，我们可以得出， $A_0$  发生了变化，而  $V$  没有明显变化，根据  $P$  值公式(3-1)， $V$  和  $L_0$  都没有发生变化， $A_0$  变小，相应的  $P$  值就增大，当  $P$  值的范围在  $1/3 \leq P \leq 1/2$  之间，就得到了 worm-like 胶束。因此，我们认为，NaSal 插入到胶束中导致  $A_0$  发生变化。

同样地，我们提取了氯化钠体系中 CTAC 头基与头基和尾链(C1)与尾链(C1)

之间的径向分布函数,如图 4-9 所示。在由图 4-9(a) 中,改变氯化钠的含量,体系的  $g(r_{Q_0-Q_0})$  变化不明显,即表面活性剂头基的占有面积没有明显变化,对应于公式(3-1)中  $A_0$  不变。从图 4-9(b)  $g(r_{C_1-C_1})$  中可以看出 NaCl 的加入没有影响 CTAC 尾链的排布,说明表面活性剂的体积  $V$  也没有发生变化。根据  $P$  值理论,  $A_0$ 、 $V$  和  $L_0$  都没有发生变化,  $P$  也就不会发生变化,仍然处于球形胶束所形成的范围  $P \leq 1/3$  内。

通过构型分布我们发现了水杨酸钠之所以会影响胶束的生长,是因为 NaSal 在胶束生长过程中参与的方式不同,它凭借它独特的疏水尾链,与表面活性剂的尾链相互作用而嵌入到胶束中,改变了胶束表面电荷,也改变了表面活性剂的  $P$  值,最终促进了胶束的融合,而无机盐只是吸附到胶束的周围,没有参与胶束的生长,也没有改变胶束表面电荷,不能促进胶束融合,如图 4-7 所示。

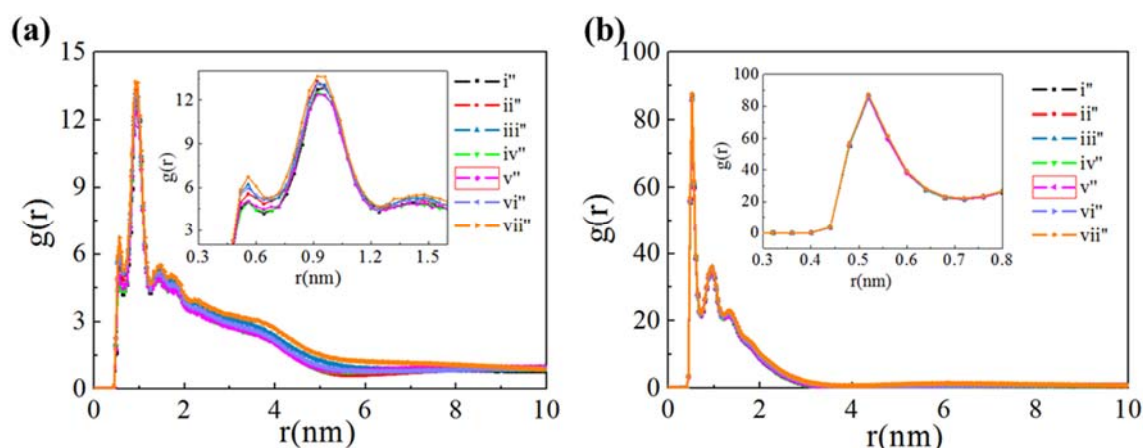


图 4-9 (a) 添加氯化钠体系中 CTAC 头基与头基的径向分布函数 (b) 添加氯化钠体系中 CTAC 尾链(C1)与尾链(C1)之间的径向分布函数

Figure 4-9 (a) The radial distribution function between total hydrophobic bead (Q0) of the CTAB system added NaCl. (b) The radial distribution function between total head group (C1) of the CTAB system added NaCl.

#### 4.4 小结

在本章中,我们采用粗粒度分子动力学方法,研究了无机盐 NaCl 和有机盐 NaSal 对表面活性剂 CTAC 的聚集行为的影响。主要考察了胶束的构型、聚集过程以及径向分布函数  $g(r_{Q_0-Q_0})$  和  $g(r_{C_1-C_1})$ , 结论如下:

- (1) 有机盐能够促进胶束生长，而无机盐的作用相对较弱。随着体系中水杨酸钠的增多，胶束的构型由球形转变成棒状，然后又变成蠕虫状，最后又变回球状胶束，体系中胶束的个数也是先减小后增多。而随着体系中无机盐的含量的增多，体系的构型并没有明显差异，仍然都是球状胶束，并且体系中胶束个数也变化不大。
- (2) 有机盐与无机盐在体系中的位置效应导致胶束构型不同。有机盐能够嵌入到胶束中，作为胶束一部分，而无机盐的反离子只能吸附在胶束的表面。
- (3) 有机盐嵌入到胶束内部，改变了表面活性剂头基占有面积  $A_0$ ，从而改变了胶束形成理论的堆积参数  $P$  值，影响了胶束的构型。

## 第五章 基于阳离子表面活性剂复配体系聚集行为的研究

实践证明,表面活性剂单独应用时的效果往往不如混合物。在其应用历史上,一般都是混合物,很少会单独使用某一种。混合使用可以得到任何一种单一表面活性剂所没有的特性,甚至可以达到协同作用,简单的说,就是“1+1>2”的效应。众所周知,阴阳离子带有相反电荷,他们之间必然会存在比较激烈的相互作用,因此这两类活性剂混合能得到更丰富的形貌。在1989年,Kaler<sup>[35]</sup>等人发现在一个体系中存在两种带着截然相反电荷的活性剂混合溶液中形成了稳定的囊泡结构,至此,越来越多的人便开始了这种独特体系的研究。这种复配体系也已经广泛的应用到了日常生活和各种工业活动中,如食品、化妆品等。然而,人们对于表面活性剂的聚集行为及其相互作用机理了解甚少,现在所得的一些理论大都是通过实验推理得到的,探索其内在机理对于其实际应用具有重要的指导作用。计算机模拟可以从微观角度反映宏观看不到的现象,提供分子层次上的机理及规律,同时也节省了实验成本。

在这里,我们采用粗粒度分子动力学模拟的方法,研究了不同CTAC/SDS比例下体系的聚集行为。

### 5.1 模型构建

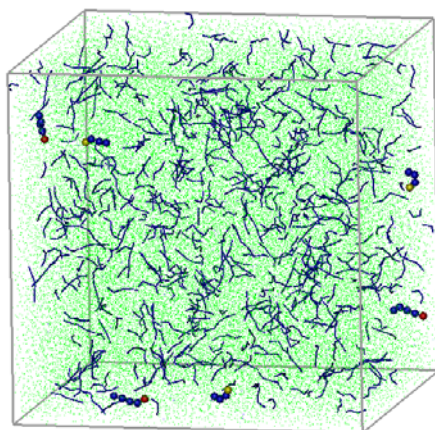


图 5-1 CTAC / SDS 体系初始构型

Fig5-1 The initial model for the system of CTAC / SDS

在本章中,我们采用 Gromacs 4.5.5<sup>[53]</sup>程序包模拟研究了不同CTAC/SDS比例下体系的聚集行为,所构建模型的立方体盒子尺寸为  $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ , 该盒



子具有周期性边界条件，在该模拟体系中我们固定表面活性剂总数为 600 个，CTAC 与 SDS 的个数比分别为：6:0、5:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:5、0:6，为了接下来方便描述，我们定义了 I 到 IX 来分别代表这九个体系。图 5-1 以 CTAC / SDS=1:1 的体系为例展示了初始模型，蓝色线条代表了两种表面活性剂，选取其中几个构型放大，可以看出尾链是蓝色珠子组成，CTAC 的头基是红色珠子，SDS 是黄色珠子。

## 5.2 模拟细节

具体的模拟细节、模拟参数设置参考 2.2 小节所介绍。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 不同比例混合表面活性剂聚集体形貌及聚集过程

图 5-2 是不同表面活性剂复配比例下聚集体的平衡构型。通过对比不同比例下表面活性剂的聚集形貌，我们发现，随着比例的变化，可以得到各式各样的形貌，而不再是单一的球形胶束，如：棒状胶束，碟状胶束，还有囊泡结构。

当体系中只有一种 CTAC 时，只能形成球形胶束，如图 5-2(a)所示。一旦加入少量的 SDS，即如图 5-2(b)，CTAC 与 SDS 的比例为 5:1 时，便得到了球形胶束和棒状胶束。继续增加 SDS 的个数，直到比例达到 3:1，又得到了一个新的胶束形貌——碟状胶束，同时还得到了一个小球形胶束。如图 5-2(d)所示的比例为 2:1 时，同样也得到了一个碟状胶束，与比例 3:1 不同的是，此时体系中也只有一个碟状胶束。当 CTAC 与 SDS 个数相等，即 1:1 时，形成了一个囊泡。在此基础上继续增加 SDS，当其比例为 1:2 和 1:3 时，我们再次得到了碟状胶束。当 SDS 更多时，如图 5-2(h)，又出现了一个新的形貌——“三明治”结构，它是由两个碟状胶束堆叠得到的，从“三明治”结构的横断面看去，在这两个碟状胶束之间的 CTAC 和 SDS 形成了有序排列，我们认为这是阴阳离子间的静电作用导致的。当体系中只有 SDS 时，我们得到了棒状胶束和球状胶束的混合物。因此，我们可以得到这样的结论：混合比例是不同聚集体形貌形成的一个关键因素。随着 CTAC/SDS 比例由 6:0、5:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:5 到 0:6，得到了各式各样的表面活性剂形貌，如球状、棒状、碟状、囊泡，还有“三明治”结

构，并且这些形貌在实验中也都有证实<sup>[73-75]</sup>。在这些形貌中，值得一提的是，在比例为 1:1 时形成了囊泡结构，因为目前囊泡的应用及研究非常热门，接下来章节我们将针对囊泡的形成展开一系列分析。

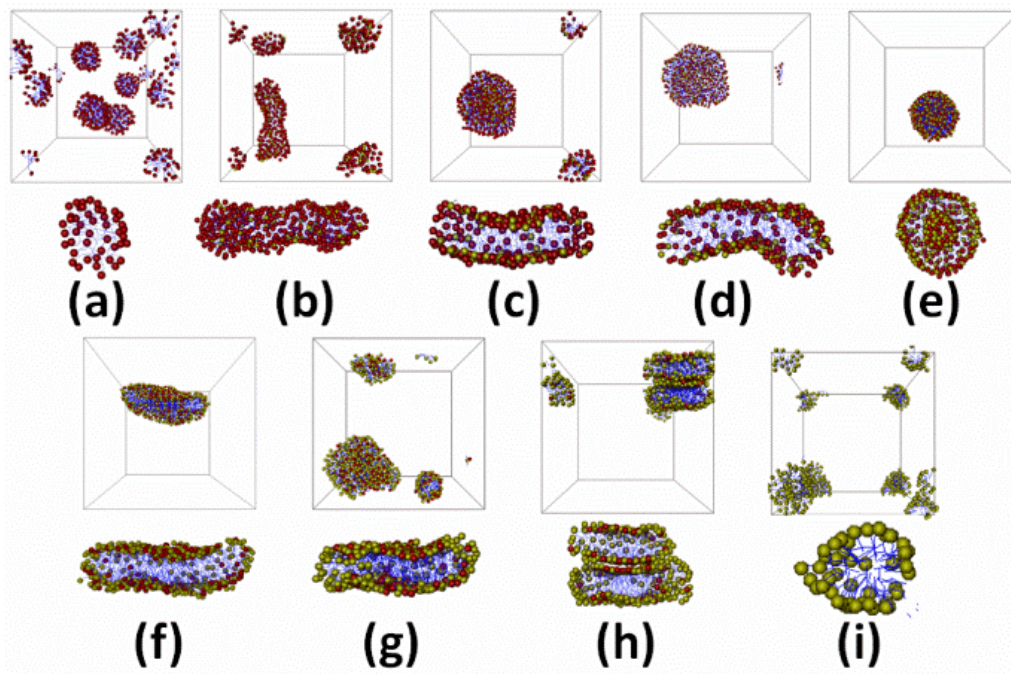


图 5-2 体系 I- IX 表面活性剂聚集体平衡构型

Figure 5-2 The snapshot of equilibrium morphologies of surfactant aggregates in simulation systems I- IX. The bottom panels show the cross-sections of the max aggregates in each system. The water beads are hidden in order to observe conveniently. (a) system I, CTAC:SDS=6:0. (b) system II, CTAC:SDS=5:1. (c) system III, CTAC:SDS=3:1. (d) system IV, CTAC:SDS=2:1. (e) system V, CTAC:SDS=1:1. (f) system VI, CTAC:SDS=1:2. (g) system VII, CTAC:SDS=1:3. (h) system VIII, CTAC:SDS=1:5. (i) system IX, CTAC:SDS=0:6.

为了深入了解复配体系表面活性剂胶束的形成过程，我们提取了胶束聚集数 ( $N$ ) 和最大胶束表面活性剂数 ( $N_m$ ) 演变过程，如图 5-3 所示。

在图 5-3(a)中，胶束聚集数  $N$  从模拟一开始就迅速下降到一个相对较小的值，这说明胶束聚集初始阶段非常迅速，之后随着时间的变化渐渐趋于稳定，相应地，最大胶束表面活性剂数  $N_m$  在初始阶段也迅速增加，如图 5-3(b)。通过观察  $N_m$  的变化趋势，可以把它看成 3 个阶段。在第一阶段， $N_m$  增加相当剧烈，这是由于尾链之间的疏水作用，使得分布散乱的 CTAC 和 SDS 快速聚集形成小胶束，这个过程仅用了大约 50ns。第二阶段是一个阶梯状的阶段，这是由于小胶束融

合导致的。这一阶段持续了几百纳秒，直到达到最后一个平台，因为胶束的融合比分子的聚集需要花费更多的时间，随着胶束的融合，胶束数目变少，其融合移动的距离也越远。最后一个阶段是稳定阶段，曲线最终达到了一个台阶。因此，从微观角度来看，表面活性剂自组织始于分子的聚集，并在之后伴随着胶束的融合和形成。

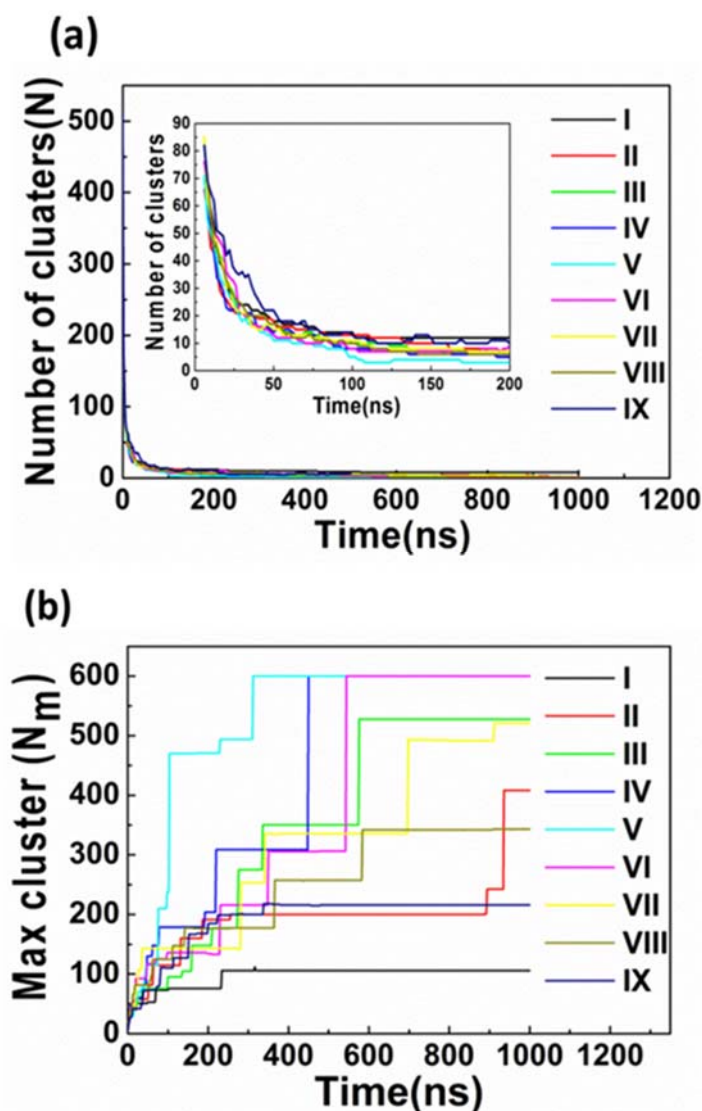


图 5-3 胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>) 演变过程

Figure 3 Evolution of the Number of clusters (a) and max cluster size (b) at different ratios

通过对比不同 CTAC/SDS 复配比例下胶束的平衡构型，我们得知，不仅胶束的形貌变化多样，胶束聚集数目也各有不同。表 5-1 是不同比例下胶束聚集数 (N)和最大胶束表面活性剂数(N<sub>m</sub>)的统计，比例不同 N 和 N<sub>m</sub> 也变化显著。在体系 I 中，即只有 CTAC 的体系，得到了 8 个胶束，其中构成 N<sub>m</sub> 为 106 个。当加

入少量的 SDS 后, 即体系 II, 胶束个数减小到 2 个, 而最大胶束表面活性剂个数增大到了 408 个, 可见 SDS 对 CTAC 聚集的影响之大。当 CTAC/SDS 的比例减少到 3:1 时, 胶束的个数没有变化, 仍然是 2 个, 而构成最大胶束的表面活性剂个数却增加了。继续添加 SDS 使比例由 2:1、1:1 到 1:2, 都形成了 1 个胶束, 并且所有的分子都参与形成一个最大胶束, 不同的是 1:1 形成了囊泡, 而 1:2 和 2:1 都形成了碟状胶束。当 SDS 的含量继续增加,  $N$  继续增加,  $N_m$  开始减少, 如体系 VII,  $N$  增加成 2 个,  $N_m$  减至 521 个。由体系 VI 到体系 IX, SDS 含量越来越多,  $N_m$  越来越少, 胶束个数  $N$  越来越多。当体系中只有 SDS 时, 得到了 6 个胶束。综观上述, 我们得出, 混合比例是调整表面活性剂自组装构型的一个重要元素。我们推测是阴阳离子表面活性剂之间的静电相互作用导致的丰富的相行为。在接下来, 我们将讨论囊泡形成的细节, 并通过分析电荷分布来讨论囊泡的形成机理。

表 5-1 不同比例下胶束聚集数 ( $N$ )和最大胶束表面活性剂数( $N_m$ )

**Table 5-1 The numbers of clusters ( $N$ ) and max cluster sizes ( $N_m$ ) at different surfactant ratios**

	ratios									
体系	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
CTAC/SDS	6:0	5:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:5	0:6	
胶束聚集数( $N$ )	8	2	2	1	1	1	2	2	6	
最大胶束表面活性剂数 ( $N_m$ )	106	408	528	600	600	600	521	343	216	

### 5.3.2 囊泡的形成过程

囊泡的形成过程非常迅速, 以至于不能在实验上观察到, 即使用一些精密仪器也很难捕捉到这一瞬间。而相比之下, 分子模拟确是一个强有力的工具, 可以直观清楚地呈现出囊泡的具体形成过程细节, 如图 5-4 所示。

图 5-4 是囊泡形成过程中不同时刻的自组装构型图。我们把囊泡形成过程分成了 3 个阶段: 第一阶段是成核阶段, 表面活性剂分子聚集成小胶束, 这一过程只用了很短的时间, 大约 20ns。在第二阶段, 主要是小胶束融合, 形成碟状胶束, 从图 5-4 可以看出, 这个过程所耗时间最长, 形成囊泡的时间长短主要决定于这一阶段。最后一阶段是囊泡形成的阶段, 是由碟状胶束弯曲而得到, 这也是非常迅速, 只用了 30ns, 也就意味着一旦形成了碟状胶束, 囊泡便可以轻易

举的弯曲得到。之后，囊泡处于稳定状态。

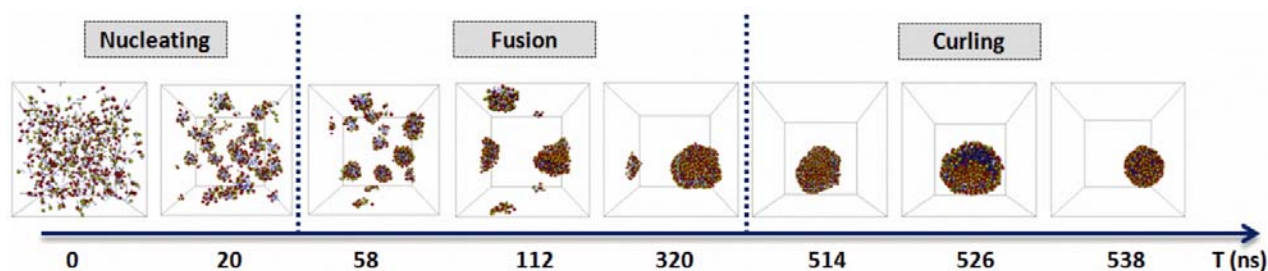


图 5-4 囊泡形成过程不同时刻的自组装构型

Figure 5-4 Snapshots of vesicle self-assembly processes at different time

表面活性剂自组装过程总是伴随着能量的变化，为了更好的解释这一过程，我们提取了系统的能量，如图 5-5 所示，黑色线代表了系统能量，呈现出逐渐下降的趋势，红色线是囊泡形成过程中  $N_m$  的变化曲线。在胶束融合阶段，可以看出能量的变化像一个个向下走的阶梯，而这正与胶束表面活性剂数曲线相对应。这表明融合伴随着能量的降低，从而使体系趋于稳定。在碟状胶束卷曲阶段能量保持稳定状态直至结束。因此，我们认为碟状结构-囊泡转变是熵驱动的过程。接下来我们将进行进一步的分析。

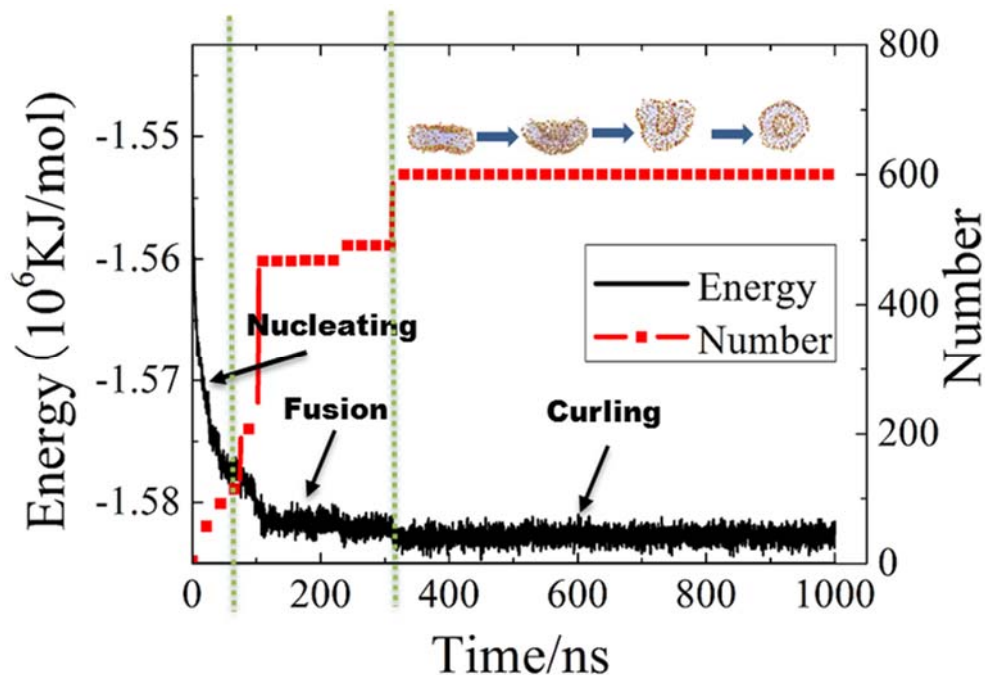


图 5-5 CTAC/SDS=1:1 时最大胶束表面活性剂数与系统能量变化对照图

Figure 5-5 Comparison diagram between system energy and max cluster size at the ratio CTAC/SDS=1:1.

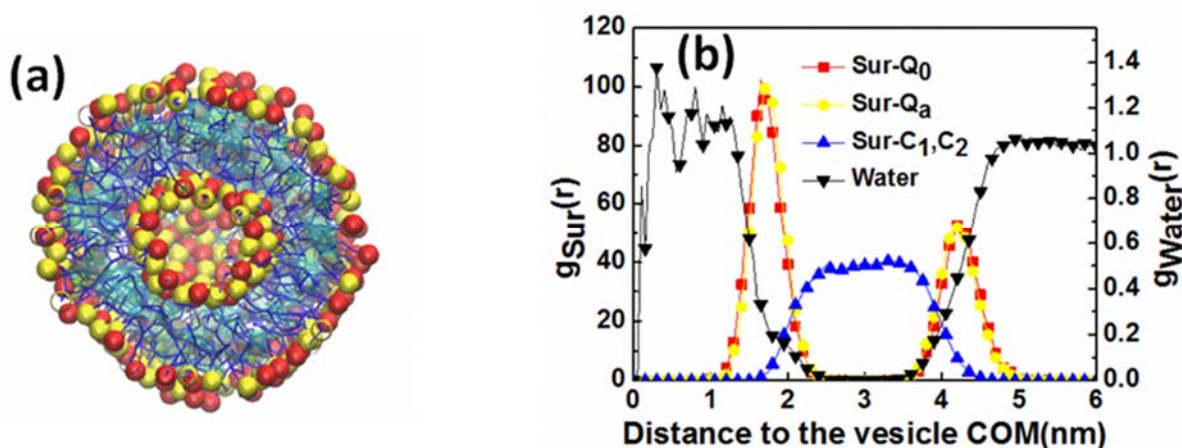


图 5-6 (a)囊泡截面图 (b)头基  $Q_0$ 、 $Q_a$  和尾链珠子  $C_1$ 、 $C_2$  以及水沿囊泡质心的径向分布函数

**Figure 5-6 (a) A schematic representation of the structure of vesicle. (b) The radial distribution functions  $g(r)$  of  $Q_0$ ,  $Q_a$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  and water beads as a function of distance from the vesicle's center of mass.**

为了获得更直观的囊泡的信息，我们提取了头基  $Q_0$ 、 $Q_a$  和尾链珠子  $C_1$ 、 $C_2$  以及水沿囊泡质心的径向分布函数，如图 5-6(b)所示。图 5-6(a)是囊泡的截面图，这是一个非常典型的球形囊泡结构。囊泡内头基比外部头基排列得更加紧凑，通过计算发现内部 SDS 和 CTAC 个数分别为 66 和 62，外部 SDS 和 CTAC 个数分别为 234 和 238。通过观察图 5-6(b)中头基的峰的位置，得到头基在囊泡内外层所处的半径分别为 1.7nm 和 4.1nm，因此，我们可以求出囊泡内外层的表面积分别为  $0.28\text{nm}^2$  和  $4.45\text{nm}^2$ ，囊泡内外层头基的紧密度不同是由于囊泡是碟状胶束经过弯曲形成的。

### 5.3.3 囊泡形成机理

我们发现囊泡是由碟状胶束卷曲形成的，所以我们认为碟状胶束是囊泡形成的中间体。为了分析囊泡形成机理，提取了碟状胶束-囊泡转变过程的能量变化，如图 5-7。从图中可以看出能量曲线稍微有些升高，这意味着囊泡转变不是边缘能量最小化驱动的，而是熵驱动，正如 Markvoort<sup>[76]</sup>等人所提出的。这种熵驱动是由于有效排除体积的减少导致的，这类似于螺旋的形成<sup>[77]</sup>。这一结论由图 5-7 中溶液可及表面积(SASA)的减少来证实，其中溶液可及表面积乘以排除半径就是排除体积，排除半径如图 5-7 中的插图所示。

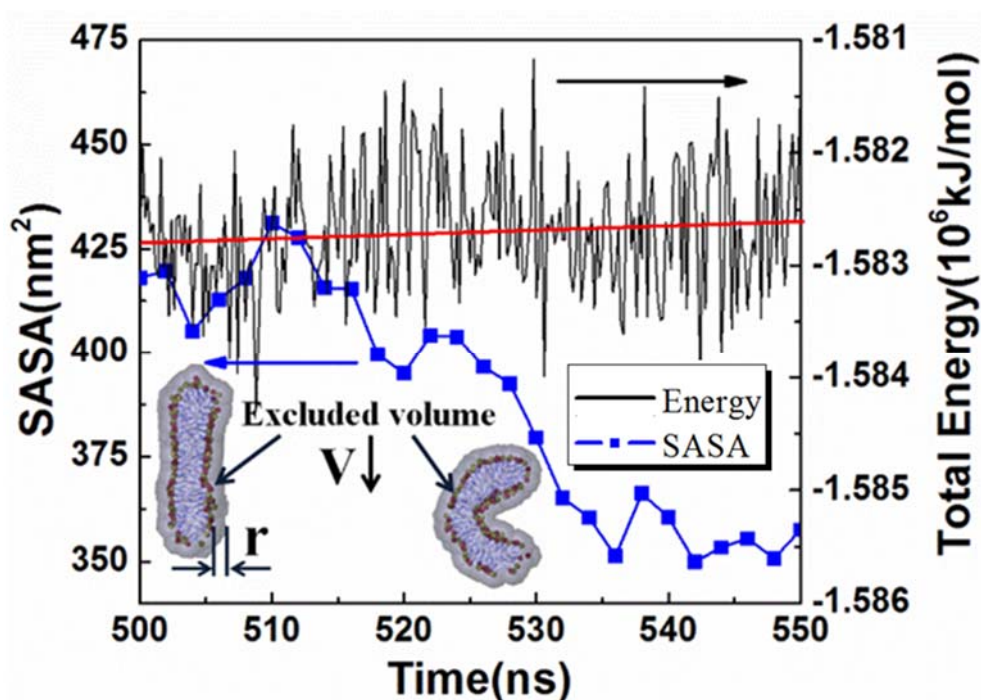


图 5-7 囊泡转变过程能量变化及溶液可及表面积

Figure 5-7 The evolution of the total energy (black line) and the solvent accessible surface area (SASA) (blue line-squares) in the process of bilayer-vesicle transition. And the total energy processed by the linear regress (red line). The diagram embedded is the sketch map of excluded volume (V) and excluded radius (r).

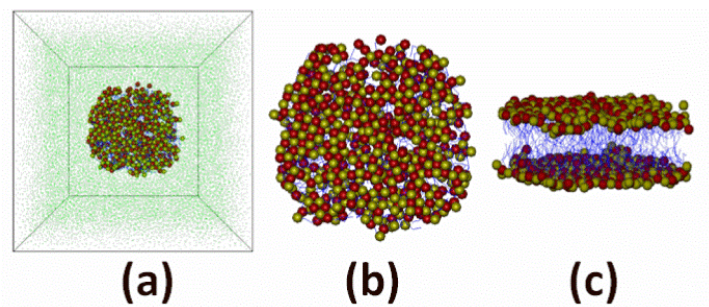


图 5-8 (a)碟状胶束预组装构型 (b) 碟状胶束俯视图 (c)碟状胶束侧视图

Figure 8 (a) The pre-assembled structure of disk-like bilayer membrane (the green points are water beads); (b) the top view of the disk-like bilayer membrane; (c) the side view of disk-like bilayer membrane.

通过以上讨论我们得出囊泡是由碟状胶束卷曲而成，而在体系 III、V、VI 和 VII 中也形成了碟状胶束，却没有形成囊泡。因此，我们提出了另一个问题：囊泡形成的阻抗力是什么？我们认为碟状胶束的弯曲能是这个阻抗力，同时静电排斥力也是其中一个重要因素。为了使问题明朗化，我们设计了预组装碟状胶束，

其直径大约为 120 Å，如图 5-8 所示。立方体盒子的边长为 200 Å，在这个盒子中有 W 水珠子 59400 个，6600 个防冻剂 BW 水珠子，均是用绿色珠子表示的，表面活性剂总数是 600 个。预组装构型包括 3 个不同的 SDS 和 CTAC 比例，分别是 3:1、1:1、1:3，碟状胶束的初始构型中的表面活性剂是随机排列的。模拟参数与前面几章节是相同，模拟时间是 500ns。

图 5-9 是三个不同比例 3:1、1:1 和 1:3 的碟状胶束的平衡构型，分别是碟状胶束、囊泡、碟状胶束，这恰好与前面的自组装平衡模型相对应，也证实了预组装模型的合理性。在这几个平衡构型中，只有当 CTAC 与 SDS 的比例是 1:1 时，才能有囊泡形成。为了研究这 3 个比例下的碟状胶束的差异性，我们将碟状胶束分割成若干份等间距的环状，以此来研究表面活性剂在各个部分的分子分布对囊泡形成的影响，碟状胶束的分割示意图如图 5-10 所示，预组装的碟状胶束的半径为 76Å，以碟状胶束的中心为分割中心，将其分成中心一个圆柱结构以及 19 份等间距的同心圆柱环状结构。图 5-10(a)是分割示意图的俯视图，图 5-10(b)是分割示意图的侧视图。红色叉代表碟状胶束的中心，红色箭头是碟状胶束的中心轴，黄色虚线则代表了圆柱的分割线。为了能揭示这三个碟状胶束的差别，我们比较了分割的碟状胶束上下表面的每一个圆环内的两种表面活性剂的个数比。

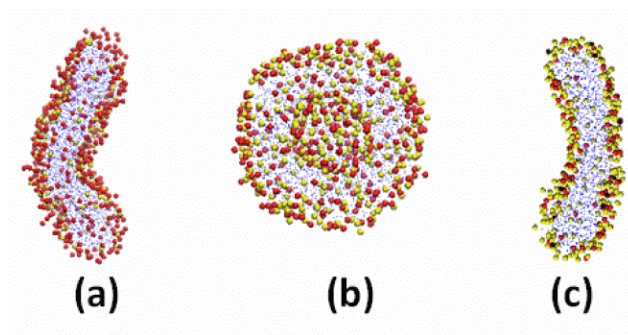


图 5-9 不同比例下预组装碟状胶束的平衡构型

**Figure 5-9 The equilibrium morphology of the pre-assembled disk-like bilayer membrane at different ratios. (a) the ratio of CTAC/SDS is 3:1 (b) the ratio of CTAC/SDS is 1:1 (c) the ratio of CTAC/SDS is 1:3**

为此，我们定义了一个参数  $R$ ，来代表 SDS 在每一部分的摩尔分数，其关系如下：

$$R = \frac{N_{SDS}}{N_{CTAC} + N_{SDS}} \quad (5-1)$$



其中  $N_{\text{SDS}}$  and  $N_{\text{CTAC}}$  分别表示每一部分的 SDS 和 CTAC 的个数。我们提取了不同时刻三个 CTAC/SDS 比例下碟状胶束每一部分的 SDS 的摩尔分数,如图 5-11, x 轴代表距离碟状胶束中心轴的距离, y 轴则代表 SDS 的摩尔分数,这样我们就得到了一个可以监测在构型转变过程中 SDS 和 CTAC 变化的曲线。

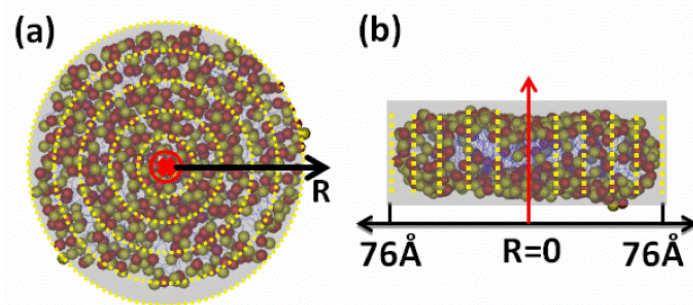


图 5-10 碟状胶束的分割示意图

Figure 5-10 Segmentation map of disk-like bilayer membrane. (a) the top view of the segmentation map (b) the side view of the segmentation map

图 5-11(a)是 CTAC/SDS=3:1 的情况下摩尔分数曲线,在初始构型中,也就是在时间为 0ns 时刻,用黑色实线表示,阴离子表面活性剂 SDS 在碟状胶束的每一部分几乎是均匀分布的,其摩尔分数保持在 0.25 左右。随着时间的推移,碟状胶束的中心部位的 SDS 摩尔分数上升到 0.5,然而在碟状胶束的边缘部位的摩尔分数 R 值仍然保持在 0.25 左右。这是因为带正电的 CTAC 和带负电的 SDS 相互吸引形成离子对,而且这个离子对趋于向碟状胶束的中心聚集,从而能够降低体系的能量,保持结构的稳定性。然而位于碟状胶束边缘的多余的 CTAC 不能形成一对一的离子对,就使得该比例下的碟状胶束的边缘带有正电,正是由于带电的碟状胶束边缘存在静电排斥作用,导致了该比例下的碟状胶束不能形成囊泡结构。图 5-11(b)所呈现的是 CTAC 与 SDS 比例为 1:1 时的摩尔分数,我们可以发现几乎在整个模拟过程中 SDS 摩尔分数都保持在 0.5 左右。这意味着在囊泡形成之前该比例下的碟状胶束都是一个中性结构,是一个不带电的碟状胶束。这也证实了前面提到的猜想,库伦在囊泡形成过程中起了决定的作用。同样地,我们来看另一个比例,CTAC/SDS=1:3 的时候,如图 5-11(c),其演变过程与图 5-11(a)非常相似,随着时间的变化,在中心附近位置形成离子对,SDS 摩尔分数在 0.5 左右,剩余的 SDS 便在碟状胶束的边缘聚集,不能与 CTAC 形成一对一的离子对,从而使整个碟状胶束带负电。图 5-12 黄色片状是初始构型表面活性剂头基,

是用 quicksurf 方法显示的, 从这种显示方式可以看出在一开始头基分布不均匀, 中间分布密集而边缘相对松散。在这种情况下, 多余的表面活性剂更容易在静电排斥力的作用下聚集在边缘, 从而使碟状胶束边缘带电。最终我们得到了三种不同的碟状胶束, 只有当阴阳离子表面活性剂比例为 1:1 时得到的不带电的碟状胶束才能形成囊泡, 这也证明了静电排斥作用是碟状胶束能否卷曲成囊泡的重要因素。

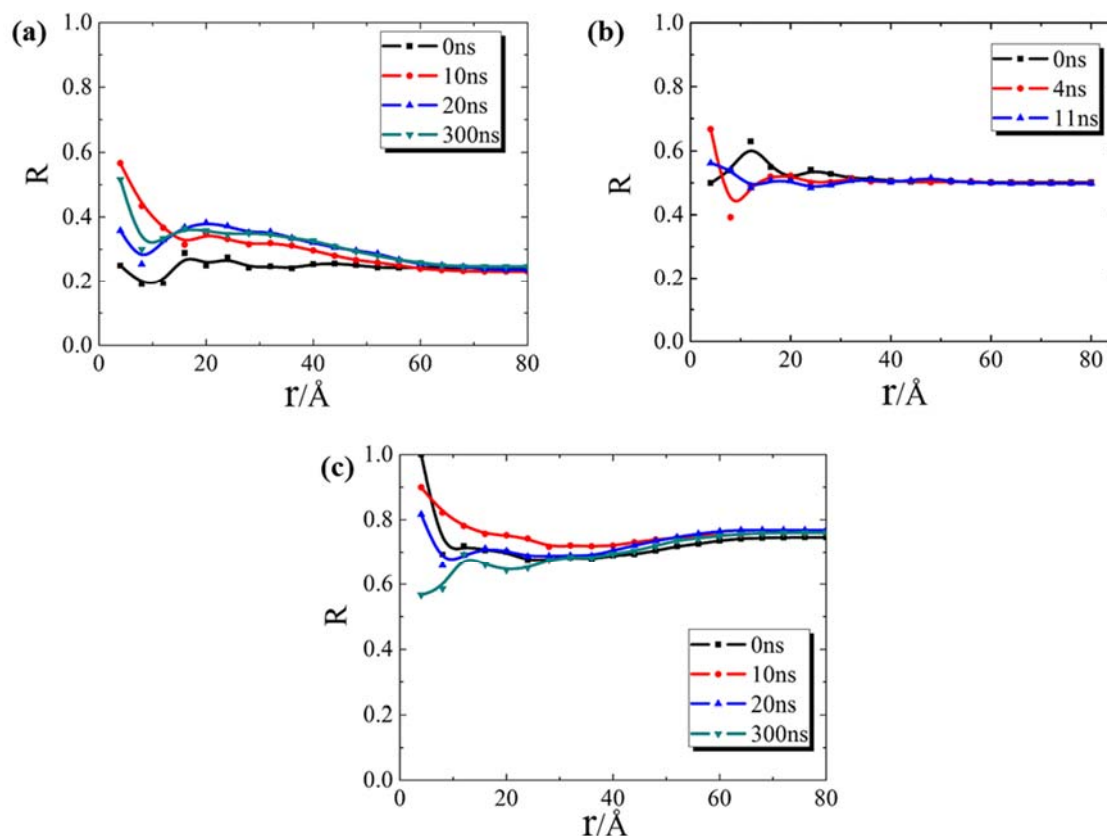


图 5-11 不同时刻下三个 CTAC/SDS 比例的碟状胶束每一分割部分的 SDS 摩尔分数变化曲线

Figure 5-11 The evolution of mole fraction of SDS at different disk-like bilayer membrane parts for different CTAC/SDS aggregates. (a) the ratio of CTAC/SDS is 3:1 (b) the ratio of CTAC/SDS is 1:1 (c) the ratio of CTAC/SDS is 1:3.

在体系 III, IV, VI 和 VII 中形成的碟状胶束没有卷曲形成囊泡, 静电作用在其中具有了重要作用。如果体系中有更多的表面活性剂, 碟状胶束会不会形成囊泡, 碟状胶束的弯曲能和静电排斥作用是否会减少, 从而有利于囊泡的形成? 基于此猜想, 我们又预组装了 4 个模型, 体系盒子仍然是 200 Å, 其他参数都与

上述体系一样，只是将表面活性剂的总数由 600 增大到 1200 个，而这四个体系分别为：CTAC/SDS=3:1、CTAC/SDS=2:1、CTAC/SDS=1:2、CTAC/SDS=1:3，最终构型如图 5-13 所示。当 CTAC 与 SDS 的比例分别为 2:1 和 1:2 时，大的碟状胶束也形成了囊泡，而当比例为 3:1 和 1:3 时，仍然没有形成囊泡，在 CTAC/SDS 比例为 1:3 时反而形成了“三明治”结构。由此，我们可以猜想静电作用的确影响了囊泡的形成，而在一定的静电作用范围内，碟状胶束仍然可以形成囊泡。

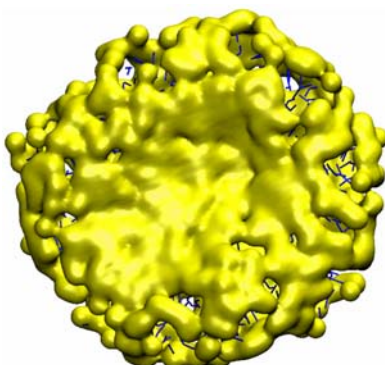


图 5-12 初始阶段头基分布情况，用 quicksurf 方法显示

Figure 5-12 The distribution of headgroups in initial. The headgroups are displayed by quicksurf method.

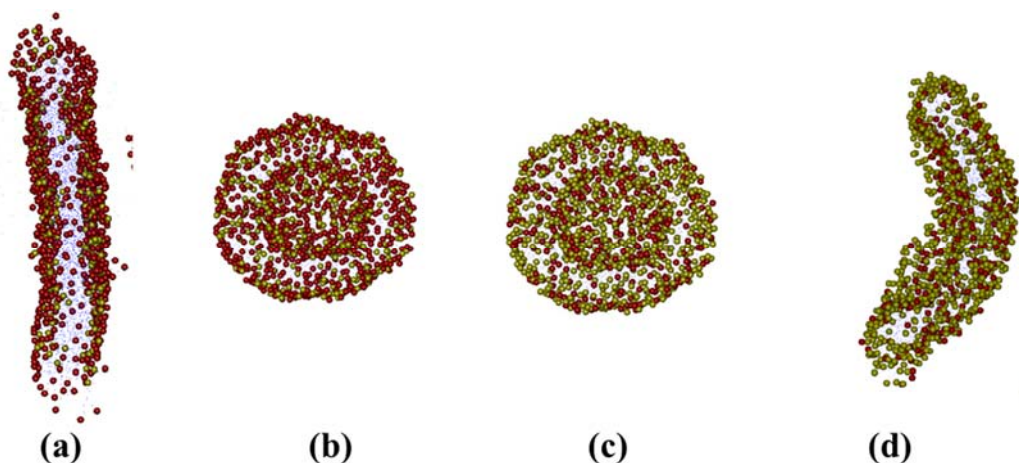


图 5-13 不同比例下预组装碟状胶束的平衡构型

Figure 5-13 The equilibrium morphology of the pre-assembled disk-like bilayer membrane at different ratios. (a) the ratio of CTAC/SDS is 3:1 (b) the ratio of CTAC/SDS is 2:1 (c) the ratio of CTAC/SDS is 1:2 (d) the ratio of CTAC/SDS is 1:3

通过以上讨论我们可以得到以下结论：首先，在碟状胶束-囊泡转变过程中，

熵驱动是主要驱动力，这可以通过排除体积来得到；第二，碟状胶束的弯曲能是囊泡形成的重要阻抗，主要体现在碟状胶束的静电排斥作用。

## 5.4 小结

本章中，我们考察了不同阴阳离子表面活性剂复配比例对表面活性剂自组装的影响。采用粗粒度分子动力学的模拟方法，构建了 9 种不同 CTAC/SDS 比例的体系，研究了自组装构型和聚集过程、囊泡的形成过程以及囊泡的形成机理，得到的主要结论如下：

(1) CTAC/SDS 比例不同可以得到形态各异的表面活性剂构型，如：球形、棒状、碟状、囊泡，各个体系中得到的胶束个数也各有不同。胶束的聚集过程也分 3 个阶段。

(2) 当 CTAC 和 SDS 复配个数相等时，我们得到一个特殊的结构----囊泡。囊泡是由碟状胶束卷曲而成，但并不是所形成碟状胶束最终都能形成囊泡。

(3) 熵是囊泡形成的驱动力，弯曲能是囊泡形成的阻力。

(4) 通过对比形成囊泡的碟状胶束和不能形成囊泡的碟状胶束的阴阳离子表面活性剂的分布发现，电荷分布在囊泡形成过程中起了重要的作用。等比例的阴阳离子表面活性剂形成的碟状胶束是中性结构，非等比下是带电体，当碟状胶束不带电或者带少量电荷时能弯曲成囊泡。

## 结论

本论文采用了粗粒度分子动力学的方法研究了阳离子表面活性剂 CTAC(十六烷基三甲基氯化铵)的自组装。首先,我们考察了在不同浓度下 CTAC 的自组装形貌,并对其进行构型分析;其次,我们在纯 CTAC 溶液中添加不同的盐(无机盐 NaCl 和有机盐 NaSal),同时分别改变两种盐的浓度,研究盐的浓度及种类对 CTAC 自组装的影响;最后,我们研究了 CTAC 和 SDS 复配体系的自组装,通过改变两种表面活性剂的配比实现了对自组装形貌的调控。主要得到以下结论:

(1) 表面活性剂胶束的形貌和尺寸会随着其浓度的变化而发生变化。随着 CTAC 浓度的增加,依次形成了球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束,体系中水的扩散系数也随浓度增大而由大变小,因为体系形成较长的蠕虫状胶束,胶束之间相互纠缠,占据了大部分空间,使得体系中水的自由活动体积减小,这对应着蠕虫状体系粘度比球状体系粘度加大。在不同浓度下能够得到不同尺寸形貌的胶束,是因为这样的离子型表面活性剂胶束表面带有电荷,不同表面活性剂浓度下胶束的静电作用距离就是影响胶束融合的原因。

(2) 不同盐对表面活性剂自组装的影响不同。添加无机盐 NaCl 的 CTAC 体系中,表面活性剂的构型和尺寸变化都比较小,而添加有机盐 NaSal 的体系却表现出丰富的形貌变化,随着 NaSal 的增多,逐渐由球形转变成棒状之后又变成蠕虫状,当加入的 NaSal 再多,胶束就开始变短,直到变成球状,这是因为有机盐 NaSal 可以嵌入到胶束内部参与胶束的形成,改变了胶束表面电荷量,降低了胶束之间的排斥力,促进胶束的融合,而 NaCl 只是吸附到胶束的表面,对胶束的影响较小,而且 NaSal 的加入影响了堆积参数  $P$ ,从而影响了胶束的构型。

(3) CTAC 和 SDS 复配体系通过改变其复配比例,可以得到更加丰富的自组装形貌。当 CTAC 和 SDS 的比例相等时,我们得到了由碟状胶束卷曲而成的囊泡结构,但并不是所有的碟状胶束都能够卷曲成囊泡结构,对比不同比例下的碟状胶束,我们发现电荷分布不同是影响囊泡形成的关键。

## 参考文献

- [1] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2003: 7-9.
- [2]Grzybowski B. A., Wilmer C. E., Kim J., et al. Self-Assembly: From Crystals to Cells [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(6): 1110-1128.
- [3] Israelachvili J. N., Mitchell D.J., Barry W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1976, 72: 1525-1568.
- [4] Abdel-Rahem R. The influence of hydrophobic counterions on micellar growth of ionic surfactants [J]. *AdV Colloid Interface Sci*, 2008, 141: 24-36.
- [5] Kumar G. P., Rajeshwarrao P. Nonionic surfactant vesicular systems for effective drug delivery—an overview [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2011, 1(4): 208-219.
- [6] Sagar G. H., Arunagirinathan M. A., Bellare J. R., *Indian Journal of Experimental Biology*. Self-assembled surfactant nano-structures important in drug delivery: A review [J]. *Indian J. Exp. Biol* , 2007,45:133-159.
- [7] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 116.
- [8]Hartmann V., Cressely R., Simple salts effects on the characteristics of the shear thickening exhibited by an aqueous micellar solution of CTAB/NaSal[J]. *Europhysics Letters*, 1997, 40: 691-696.
- [9] 赵国玺, 朱步瑶.表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 298-299.
- [10] Boek E. S., Jusufi A., Lowen H., et al. Molecular design of responsive fluids: molecular dynamics studies of viscoelastic surfactant solutions [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14: 9413-9430.
- [11] 任杰, 范晓东, 陈营等. 蠕虫状胶束的形成及其油田应用[J]. *材料导报: 综述篇*, 2010, 24(12): 60-63.
- [12] Zhao M., Yuan J. , Zheng L., The formation of vesicles by N-dodecyl-N-methylpyrrolidinium bromide ionic liquid/copper dodecyl sulfate and application in the synthesis of leaflike CuO nanosheets [J]. *Colloid Polym. Sci.*, 2012, 290: 1361-1369.

- [13] Antonietti M., Förster S, Vesicles and liposomes: a self - assembly principle beyond lipids [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 1323-1333.
- [14] Wang J., Xiao W., Wang J., et al., Hollow mesoporous silica spheres synthesized with cationic and anionic mixed surfactant as templates [J], *Mater. Lett.*, 2015, 142: 269-272.
- [15] Meng F., Zhong Z. , Feijen J., Stimuli-Responsive Polymersomes for Programmed Drug Delivery [J], *Biomacromolecules*, 2009, 10: 197-209.
- [16] Li W., Luo T., Yang Y., Formation of Controllable Hydrophilic/Hydrophobic Drug Delivery Systems by Electrospinning of Vesicles [J], *Langmuir*, 2015, 31: 5141-5146.
- [17]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): 9989-9995
- [18]Mulligan C. Environmental applications for biosurfactants [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(2): 183-198.
- [19] 陈宝梁. 表面活性剂在土壤有机污染修复中的作用及机理 [D]. 浙江: 浙江大学博士学位论文, 2004.
- [20] In M., Aguerre-Chariol O., Zana R. Closed-looped micelles in surfactant tetramer solutions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 7747-7750.
- [21] Porte G. Growth and size distributions of Cetylpyridinium Bromide micelles in high ionic strength aqueous solutions [J]. *Phys. Chem.*, 1981, 85: 2511-2519.
- [22] 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 (CaCl<sub>2</sub>) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113: 5863-5870.
- [23] Macias E. R., Bautista F., Perez-Lopez J. H., et al. Effect of ionic strength on rheological behavior of polymer-like cetyltrimethylammonium tosylate micellar solutions [J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 2094-2102.
- [24] Qiao Y., Lin Y., Huang J., et al. Metal-Driven Viscoelastic Wormlike Micelle in Anionic/Zwitterionic Surfactant Systems and Template-Directed Synthesis of Dendritic Silver Nanostructures [J]. *Langmuir*, 2011, 27(5): 1718-1723.

- [25] Alcantar N, Israelachvili J, Boles J. Forces and ionic transport between mica surfaces: implications for pressure solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67(7): 1289-1304
- [26] Wang Z., Larson R. G., Molecular Dynamics Simulations of Threadlike Cetyltrimethylammonium Chloride Micelles: Effects of Sodium Chloride and Sodium Salicylate Salts [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113: 13697-13710.
- [27] Mohanty S., Davis H. T., McCormick A. V., Complementary Use of Simulations and Free Energy Models for CTAB/NaSal Systems [J]. *Langmuir*, 2001, 17: 7160-7171.
- [28] Imai S., Shikata T., Viscoelastic Behavior of Surfactant Threadlike Micellar Solutions: Effect of Additives 3 [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 244: 399-404.
- [29] Hassan P. A., Raghavan S. R., Kaler E. W., Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 2543-2548.
- [30] 丁振军, 方银军, 高慧等. 阴离子/非离子表面活性剂协同效应研究 [J]. *日用化学工业*, 2007, 37(3): 145-148.
- [31] Koehler R. D., Raghavan S. R., Kaler E. W.. Microstructure and Dynamics of Wormlike Micellar Solutions Formed by Mixing Cationic and Anionic Surfactants [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 11035-11044.
- [32] Yin H., Lin Y., Huang J., Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a catanionic surfactant system [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 338: 177-183.
- [33] 岑桂秋. 阴/非离子表面活性剂复配体系的胶束性质及协同效应 [D]. 海南大学硕士学位论文, 2012.
- [34] Kaler E. W., Murthy A. K., Rodriguez B. E., et al., Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants [J], *Science*, 1989, 245: 1371-1374.
- [35] Yacilla M. T., Herrington K. L., Brasher L. L., et al., Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium octyl sulfate (SOS) [J], *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 5874-5879.
- [36] Huang J.B., Zhu B. Y., Zhao G. X., et al., Vesicle Formation of a 1:1 Catanionic



- Surfactant Mixture in Ethanol Solution [J], *Langmuir*, 1997, 13:5759-5761.
- [37] Chen J., Hao J., Molecular dynamics simulation of cetyltrimethylammonium bromide and sodium octyl sulfate mixtures: aggregate shape and local surfactant distribution [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 5563-5571.
- [38] Singh M., Ford C., Agarwal V., et al. Structure evolution in cationic micelles upon incorporation of a polar organic dopant [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9931-9937.
- [39] Miyake M., Einaga Y. Characteristics of wormlike pentaoxyethylene decyl ether C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> micelles containing n-dodecanol [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(3): 535-542.
- [40] Aramaki K., Hoshida S., Arima S. Effect of carbon length of cosurfactant on the rheological properties of nonionic wormlike micellar solutions formed by a sugar surfactant and monohydroxy alcohols [J]. *Colloids Surf., A*, 2010, 366(1-3): 58-62.
- [41] 苑世领, 蔡政亭, 徐桂英. 表面活性剂在溶液中聚集形态的动力学模拟[J]. *化学学报*, 2002, 60(2): 241-24.
- [42] Arai N., Yasuoka K. Spontaneous self-assembly process for threadlike micelles [J]. *J Chem Phys*, 2007, 126(24): 244905.
- [43] Zehl T., Wahab M., et al. Monte Carlo Simulations of Self-Assembled Surfactant Aggregates[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 2523-2527.
- [44] 何雪莲, 史济斌, 彭昌军. 非离子表面活性剂溶液自聚集行为的 Monte Carlo 模拟[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(2): 173-17.
- [45] Maillet J B, Lachet V, Coveney P V. Large scale molecular dynamics simulation of self-assembly processes in short and long chain cationic surfactants [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1(23): 5277-529.
- [46] 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.
- [47] Gregory A V. Coarse-graining of condensed phase and biomolecular systems [M]. London: Taylor&Francis Group, 2009: 1-4.
- [48] 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.
- [49] 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.

[50] 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

[51]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.

[52]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.

[53] 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.

[54] 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.

[55] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-8.

[56] 王华. 含表面活性剂复配体系自组装机理的理论研究[D], 硕士论文, 2014.

[57] 李干佐, 杨博, 郑立强等. 含有十二烷基磺酸钠的层状溶致液晶的研究 [J]. *科学通报*, 1993, 38(16): 1471-1475.

[58] 戴乐蓉, 卜林涛. 离子型与非离子型混合表面活性剂体系溶致液晶相图及结构的研究 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1999, 35(2):137-142.

[59] 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.

[60] 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]. *Chem. Phys. Lett.* , 2010, 487(1-3): 71-76.

- [61] Sun H, Xu G, Li Y, et al. Mesoscopic simulation of the aggregation behavior of fluorinated surfactant in aqueous solution [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, 127(2): 187-192.
- [62] 赵国玺. 分子有序组合体 [J]. *物理化学学报*, 1992, 8(1): 136-144.
- [63] 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.
- [64] 赵莉, 谭婷婷, 徐宝财. 表面活性剂的性能与应用(VIII)——表面活性剂的蠕虫状胶束及其应用[J]. *日用化学工业*, 2014, 8(44): 426-431.
- [65] 冯尚华, 何国芳, 李衍飞. 表面活性剂蠕虫状胶束的流变性及应用[J]. *泰山学院学报*, 2009,3(31): 50-54.
- [66] Maekintosh F., Safran S., Pineus P., Self-assembly of linear aggregates: the effect of electrostatics on growth [J], *Europhys. Lett.*1990, 12: 697-689.
- [67] Coppola L, Gianferri R, et al. Structural changes in CTAB/H<sub>2</sub>O mixtures using a rheological approach [J]. *Phys . Chem . Chem . Phys .* , 2004, 6: 2364–2372.
- [68] Gasljevi C K, Aguilar G, Matthys E. F. On two distinct type of drag-reducing fluids[J]. *J Non -Newtonian Fluids* , 2001, 96: 405-409.
- [69] 陈馥 ,王安培 ,李凤霞 ,等. 国外清洁压裂液研究进展[J]. *西南石油学院学报* , 2002, 24 (5): 65-67
- [70] Aramakia K, Hoshidaa S, Arima S. Effect of carbon length of cosurfactant on the rheological properties of nonionic wormlike micellar solutions formed by a sugar surfactant and monohydroxy alcohols [J]. *Colloids Surf. A*, 2010, 366(1-3): 58-62.
- [71] Shrestha R G, Sakai K, et al. Rheological Properties of Polyoxyethylene Cholesteryl Ether Wormlike Micelles in Aqueous System [J], *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115: 2937-2946.
- [72] Oelschlaeger C, Willenbacher N, Mixed wormlike micelles of cationic surfactants: Effect of the cosurfactant chain length on the bending elasticity and rheological properties [J], *Colloids Surf., A*, 2012,406: 31-37.
- [73] Yatecilla, M. T.; Herrington, K. L.; Brasher, L. L., et al., Electrokinetic chromatography using thermodynamically stable vesicles and mixed micelles formed

- from oppositely charged surfactants [J], *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 5874-5879.
- [74] Tian, Y.; Li, Y.; Mei, J., et al., Hexafluoroisopropanol-modified cetyltrimethylammonium bromide/sodium dodecyl sulfate vesicles as a pseudostationary phase in electrokinetic chromatography[J], *J. Chromatogr. A*, 2015, 1404: 131-140.
- [75] Bergström, M.; Pedersen, J. S., A small-Angle neutron Scattering (SANS) study of tablet-shaped and ribbonlike micelles formed from mixtures of an anionic and a cationic surfactant [J], *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 8502-8513.
- [76] Markvoort, A.; Pieterse, K.; Steijaert, M., et al., Lipid-Based Mechanisms for Vesicle Fission[J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 22649-22654.
- [77] Snir Y, Kamien R, Entropically Driven Helix Formation [J], *Science*, 2005, 307: 1067-1067

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

- [1] Pan Wang, **Yunyun Ma**, Zhibin Liu, Youguo Yan, Xiaoli Sun and Jun Zhang. Vesicle formation of catanionic mixtures of CTAC/SDS induced by ratio: a coarse-grained molecular dynamic simulation study[J]. RSC Adv., 2016, 6, 13442.
- [2] Zhen Li, Pan Wang, **Yunyun Ma**, Jun Zhang, Caili Dai, Youguo Yan, and Bing Liu. 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.
- [3] Pan Wang, Zhen Li, **Yunyun Ma**, Xiaoli Sun, Zhibin Liu and Jun Zhang. The coarse-grained model for a water/oil/solid system: based on the correlation of water/air and water/oil contact angles [J]. RSC Adv., 2015, 5, 51135-51141.
- [4] Zhen Li, Pan Wang, Bing Liu, Yefei Wang, Jun Zhang, Youguo Yan and **Yunyun Ma**. Unusual, Photo-Induced Self-Assembly of Azobenzene-Containing Amphiphiles [J]. Soft Matter, 2014, 10(43): 8758-8764.
- [5] 靳彦新, 汪庐山, 王涛, **马云云**, 孙晓丽. 温度影响部分水解聚丙烯酰胺溶液粘度的实验与理论研究[J].石油化工, 2015-0324.

## 致 谢

时光荏苒，流水飞快，转眼间，三年的研究生生活即将走到尾声，我们将迎来的是未知的社会生活，不管在这即将过去的三年时光里，我们过的是快乐，是痛苦，亦或是悲喜交加，不管在这即将告别的研究生生活里，我们是否认真，是否挥霍，亦或是否喜忧参半，也不管在这即将远去的科研生活中，我们是忠于严谨，是乐于随意，亦或是模棱两可，这些，都将是过去，是即将翻过去的一个篇章，最重要的，是我们即将面对的明天。

在这3年的研究生时光，不，确切的说，应该是4年，从大四的保研生活里开始，这些点点滴滴，犹如过电影般在脑海闪现，我们的生活又何尝不是一部电影，只不过这个电影里，你不能喊“卡”，你也不能NG，没有人给你时间让你彩排，如同摸着石头过河，但，即使这样，我们也勇敢而坚强的走了过来，并且活成了自己电影里的男女主人公。

在这里，我要感谢我的导师燕友果副教授，从本科的大学生创新实验以来就对我悉心教导，不仅关心学习工作，也时常会关心我的精神状态，我的生活状态。老师的严谨、认真、负责，也培养了我对待工作学习的态度。再次向老师表示最真诚的感谢，同时也祝愿老师及家人，幸福安康！

感谢能够有机会进入到张军老师的课题组，并给我们提供了强大的团队支持，让我在遇到问题的时候不至于抓耳挠腮，无所适从。感谢张军老师在处理繁忙的事务之余还能够兼顾我们的成长，不断的鞭策、激励、教育我们，带我们走上正确的思想道路，树立正确的人生目标。祝愿课题组发展蒸蒸日上，走出国门，走向世界！

感谢这几年来在我身边帮助过我的师兄、师姐、师弟、同学们，有了你们，我的生活，不再那么的单调无聊，有了你们，我的科研，不再止步不前，如果人生是一幅画，那你们就是那最美丽的彩虹，带给了我无限的喜悦，无限的惊喜。

最后要离开生活了7年的中国石油大学，也许心中会有些许遗憾，遗憾自己当初年少没有好好把握很多这所大学所赋予我的机会，但，今要离别，我将带着这些遗憾离开，人不应该怕有遗憾，应该怕什么也没有留下。祝愿我的母校能够越发的强大、迷人！

最后，我还要感谢对我最最重要的人，那就是给予了我生命，教会了我人生

中第一个字，第一句话，第一个道理的父母，没有他们的默默支持，我也不可能走到今天，还有我的哥哥，我的嫂子，以及，我那活泼可爱的小侄女，感谢他们的支持，祝愿他们永远快乐，永远幸福，永远健康！