

中图分类号: TE39: O647.2

单位代码: 10425

学 号: S10101028



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

阴离子表面活性剂耐盐性能的实验和理论研究

Theoretical and Experimental Study on the Salt Tolerance  
capability of Anionic Surfactant

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 张 扬

指导教师: 张 军 教授

二〇一三年四月

**Theoretical and Experimental Study Study of Anionic  
Surfactant Salt Tolerance Ability**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Zhang Yang**

**Supervisor: Prof. ZHANG Jun**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

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

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 摘 要

在高盐油藏中，阴离子表面活性剂遇到无机盐离子时会发生盐析效应，使其失效而无法提高采收率，亟待研发耐盐型表面活性剂，但耐盐机理尚未明确，设计开发难度大。鉴于此，本论文选择常见的阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）和聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）为研究对象，通过旋转滴界面张力实验研究无机盐的浓度及类型对油/表面活性剂水溶液界面张力的影响，评价其耐盐性能；采用量子化学计算考察无机盐离子与表面活性剂的结合方式及结合强度，并分析无机盐离子对表面活性剂电荷排布的影响；通过分子动力学模拟探讨无机盐离子种类及浓度对表面活性剂在油水界面自组装结构性质的影响以及对界面张力影响机理，深入认识无机盐离子与表面活性剂作用机理。

实验研究结果表明，随着无机盐浓度增加，表面活性剂降低油水界面张力的能力先增加后减小，即体系界面张力先减小后增加；AES 因具有更高的最适盐度且出现新相所需的无机盐离子浓度较高，其耐盐性能优于 SDS；对于三种盐离子，表面活性剂耐盐性能满足规律为： $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ 。

模拟研究表明，头基与无机盐离子的结合方式以 2:1 型为主，表面活性剂耐盐能力决定于头基与无机盐离子的结合强度。对于三种无机盐离子，结合强度依次为： $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$ ，由此推断表面活性剂对三种离子的耐盐性能满足： $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Na}$ ；对于两种表面活性剂，相比 SDS，AES 与无机盐离子的结合强度较弱，结合后无机盐离子对 AES 头基电荷的影响较小，且 AES 在界面组装后其头基附近聚集的无机盐离子数较少，因此，AES 的耐盐性能优于 SDS，结果与实验吻合；随着  $\text{MgCl}_2$  浓度的增加， $\text{Mg}^{2+}$  在油/水界面聚集增多，对头基的静电屏蔽作用增强，表面活性剂自组装膜结构逐渐发生变化，从无序到有序再到无序，从而导致表面活性剂与油/水界面处的分子相互作用能先增加后减小，即界面处分子的界面过剩能量随无机盐离子浓度的增加先减小后增加。因此，体系界面张力随无机盐浓度增加先降低后升高，与实验结合相吻合。

**关键词：**阴离子表面活性剂，界面张力，量子化学计算，分子动力学模拟，无机盐

# **Theoretical and Experimental Study Study of Anionic Surfactant Salt**

## **Tolerance Ability**

Zhang Yang (College of Science)

Directed by Prof. Zhang Jun

### **Abstract**

Anionic Surfactant can greatly enhance the oil recovery, but at the high salt reservoir strata it is invalidated for encountering with the large amounts of inorganic ions. The development of salt-type surfactant agent is urgent, but now it is great difficult to design and develop new salt-type surfactant because the salt tolerance mechanism of surfactant is not yet clear. In view of this, the present master thesis chooses two famous anionic surfactants: Sodium lauryl sulfate (SDS) and Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES) as study object. Adopting the spinning drop interfacial tension measurement, the effect of inorganic ions on the oil/surfactant/water interfacial tension is investigated; Using quantum chemical calculation investigated the binding model and strength of inorganic ions and surfactant, and analysis the charge change of the surfactant headgroup effect of the inorganic ions; Finally, molecular dynamics simulation was been used to investigate the inorganic ions type and concentration influence on the nature of surfactants self-assembled structure at oil-water interface, and the mechanism of the impact on oil-water interfacial tension, in depth understanding the interaction mechanism of inorganic ions and surfactant. The innovation lies of this master thesis is using the experiments and molecular modeling combination method, to reveal the surfactant salt tolerance ability and microscopic mechanism from the perspective of interfacial tension.

The experimental results show that, with the increase in the concentration of inorganic salts, the ability of surfactants in oil-water interfacial tension reduction first increases and then decreases which means that the interfacial tension of systems decreases firstly and then increases; AES has a higher optimal salinity and a higher ions concentraions when the new phase appearing, so the salt tolerance ability of AES is better than SDS; the effect strength follows the order: Ca salt <Mg salt <Na salt.

Simulation results have shown that the surfactant ability of salt tolerance is related with the binding strength of headgroup and inorganic ions, the most mode of the inorganic ions binding with surfactant is 2:1 type and binding strength follows the order: Ca>Mg>Na, so the effect strength follows the order: Ca salt <Mg salt <Na salt; the binding strength of AES and ions is weak than SDS, furthermore the effect strength of ions on the headgroup charge of AES is weaker than SDS, so the salt tolerance ability of AES is better than SDS which consisted with experimental results; with the increase of the concentration of MgCl<sub>2</sub>, more Mg<sup>2+</sup> aggregating at interface, the effect on screen electrostatic repulsions between headgroup strengthen, so the surfactant self-assembled monolayer structure is changed from disorder to order then disorde, which lead to the interaction with surfactant and the oil/water increasing firstly and then decreasing, that means the excess energy of interfacial molecules decreases firstly and then increases with the increasing of the concentration of MgCl<sub>2</sub>. So, the interfacial tension of the system decreases firstly and then increases with the increasing of the concentration of MgCl<sub>2</sub>, consisting with experimental results.

**Key words:** Anionic surfactant, Interfacial tension, Quantum chemical calculation, Molecular dynamics simulation, inorganic ions

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 表面活性剂分子结构及基本性能.....	1
1.2 表面活性剂在三次采油中的应用.....	2
1.2.1 阴离子型表面活性剂.....	2
1.2.2 阳离子型表面活性剂.....	3
1.2.3 非离子型表面活性剂.....	3
1.2.4 两性表面活性剂.....	3
1.3 无机盐对表面活性剂性能的影响.....	4
1.3.1 无机盐对表面活性剂溶解度的影响.....	4
1.3.2 无机盐对表面活性剂溶液中聚集形态的影响.....	5
1.3.3 无机盐对表面活性剂界面自组装结构的影响.....	6
1.4 表面活性剂耐盐性能及机理研究.....	6
1.4.1 实验研究现状.....	6
1.4.2 理论模拟研究现状.....	7
1.5 论文研究内容及意义.....	11
第二章 表面活性剂耐盐性能的实验研究.....	13
2.1 研究对象.....	13
2.2 实验内容.....	13
2.2.1 实验仪器及试剂.....	13
2.2.2 界面张力测量原理.....	15
2.3 实验方案.....	15
2.4 结果与讨论.....	18
2.4.1 无机盐对表面活性剂溶解性能的影响.....	18
2.4.2 无机盐对表面活性剂降低界面张力能力的影响.....	21
2.5 小结.....	24
第三章 无机盐类型对表面活性剂性能影响的理论研究.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 模拟细节.....	26
3.2.1 量子化学计算.....	26
3.2.2 分子动力学模拟.....	28
3.3 结果与讨论.....	29
3.3.1 无机盐离子与表面活性剂结合方式及结合强度.....	29
3.3.2 无机盐离子对表面活性剂头基电荷分布的影响.....	33
3.3.3 无机盐离子在水溶液中的特性.....	34

3.3.4 无机盐离子与头基的相互作用 .....	36
3.3.4 无机盐离子对表面活性剂自组装结构的影响 .....	37
3.3.5 无机盐离子对体系界面张力的影响 .....	39
3.4 小结 .....	39
<b>第四章 无机盐浓度对表面活性剂性能影响的理论研究 .....</b>	<b>41</b>
4.1 模拟方法 .....	41
4.2 结果与讨论 .....	42
4.2.1 构型分析 .....	42
4.2.2 无机盐离子的分布及相互作用 .....	44
4.2.3 表面活性剂自组装结构及性质 .....	46
4.2.4 界面性质 .....	52
4.3 小结 .....	54
<b>结论 .....</b>	<b>56</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>58</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果 .....</b>	<b>66</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>67</b>

## 第一章 绪论

石油是国家工业的血液和命脉，直接关系到国民经济和社会的稳定发展；尤其是当今我国经济和社会生活处于高速发展时期，原油产量和消耗量之间的矛盾日益突出，进口原油量已占到总需求的 1/3 左右，并且这一比例还在不断增加；能源问题已成为制约我国经济发展的重要因素之一；因此，进一步提高我国石油资源的最终采收率，增加原油产量，降低原油进口比例，对我国经济的快速发展和国家安全稳定具有重要意义<sup>[1]</sup>。

近年来，我国各大主力油田已逐渐进入注水开发（二次采油）的中后期，面临着含水率高，采收率低等诸多的开发问题<sup>[2]</sup>，水驱后仍有部分石油地质储量未被开采出。因此，如何将地层中残余油驱替出来已成为整个石油行业亟待解决的技术难题之一。在此形势下，强化采油技术（三次采油）应运而生，目前现场应用的主要包括气驱、热力驱、化学驱及微生物驱等强化采油技术。化学驱技术因其操作简单、投入少、效果好，被广泛地应用，提高了采收率，增加了油田产量，带来了巨大的经济效益<sup>[3,4]</sup>。表面活性剂是化学驱技术中一种非常重要的驱油剂，它可以极大降低油水界面张力，改变原油的乳化性能，并使地层岩石表面的润湿性发生反转，在形成稳定的油水乳状液同时，减小了原油从油藏岩石表面剥离所需要的粘附功，提高了洗油效率，从而提高采收率<sup>[5]</sup>。所以，驱油用表面活性剂的研究一直倍受人们重视。其中，阴离子表面活性剂由于带负电在砂岩表面吸附量少等优点，在我国各大油田被应用广泛。

目前，随着开采不断加剧，油藏条件越来越恶劣，我国出现了越来越多的高矿化度油藏。高温高盐油藏中的无机盐离子特别是钙、镁等离子极易与阴离子表面活性剂结合出现盐析现象，导致表面活性剂降低界面张力能力下降，提高采收率的效果大幅度降低，这就要求驱油用表面活性剂具备耐盐性能。为此，近年来广大研究人员通过合成新型表面活性剂以及阴、非表面活性剂复配探索研发耐盐性能的表面活性剂驱油体系<sup>[6-10]</sup>，由于对耐盐机理的认识不足，其研发具有较大的盲目性。本论文以常用的两类阴离子型表面活性剂为研究对象，结合实验和分子模拟方法从宏观和微观角度对表面活性剂耐盐性能的机理进行研究，以期对耐盐表面活性剂的研发提供一定的理论指导，促进三次采油技术发展。

### 1.1 表面活性剂分子结构及基本性能

表面活性剂分子由性质不同的两部分构成：一部分为亲油性的长链烷基，另一部分

为亲水性的极性有机物或者无机盐，该特殊的结构称作两亲性结构。因为表面活性剂常常在水环境中使用，因此通常把表面活性剂的两部分称作亲水基和憎水基<sup>[11]</sup>。

表面活性剂的两亲结构注定了它的两亲性即它一部分可溶于水，而另一部分极易自水中逃逸。因此，表面活性剂会从水溶液中吸附到气/液或液/液界面形成一层有序的自组装单层膜如图 1-1 所示。但当界面吸附饱和后，表面活性剂就无法再富集于界面处，只能存在于溶液中，但憎水基的疏水作用又极力使其脱离水溶液，在此作用下表面活性剂在水溶液中发生内聚，憎水基向里形成简单的胶束结构，如图 1-1 所示。开始形成胶束的浓度叫作临界胶束浓度（cmc）。

表面活性剂在气/液或液/液界面的自组装成膜能够显著改变界面的物理化学性质，降低界面张力。同时高浓度时表面活性剂在溶液中自组装成具有独特性质的有序分子聚集体，如胶束、液晶、囊泡等。在乳化、分散抗静电、调控润湿、分散、增溶、起泡、洗涤和润滑等诸多领域有着重要的应用<sup>[11]</sup>。

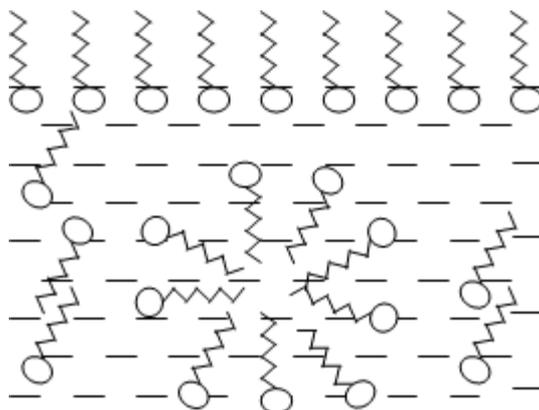


图 1-1 表面活性剂在水相及表面的分布形态示意图

Fig1-1 The distribution sketch image of surfactants at surface and in water solution

## 1.2 表面活性剂在三次采油中的应用

De Groot<sup>[12]</sup>于 20 世纪 20 年代末率先提出表面活性剂可用于提高原油采收，并进行了实验验证。经过几十年的发展，研发了各种各样的驱油用表面活性剂。根据表面活性剂在水中电离情况及电离后有效基团的电性，可将目前常用驱油表面活性剂分为非离子、两性、阳离子以及阴离子表面活性剂。

### 1.2.1 阴离子型表面活性剂

阴离子型表面活性剂<sup>[5]</sup>是我国三次采油中常用的化学驱试剂，它具有较高的降低界

面张力能力且耐温性较好。但是它抗无机盐阳离子的能力较差。油田常用的有石油羧酸盐、石油磺酸盐、烷基苯磺酸盐类和木质素磺酸盐等。石油磺酸盐组成较复杂主要有烷基羧酸盐和芳基羧酸盐，在表面活性剂驱研发前期使用较多，但它对金属二价阳离子的耐盐性能较差，因此现在常用作油田试剂的助剂，例如其和烷基苯磺酸盐复配体系在抗稀释和碱配伍方向有优越性能。石油磺酸盐是通过富芳烃的原油馏分磺化获得的，与原油的配伍性好、价格低廉、增容原油能力较强，因此被广泛使用。但是它同样存在色谱分离地层损耗严重、采出后分离处理困难等问题<sup>[13]</sup>。烷基苯磺酸盐的合成原料不再单纯依赖原油，具有明确的分子结构和稳定的性能，驱油剂分子的针对性和可控性更好，因此被广泛应用，但成本较高。

### 1.2.2 阳离子型表面活性剂

阳离子型表面活性剂在驱油中的应用源于1988年的德国专利DE.260713<sup>[14]</sup>。常见的阳离子表面活性剂就是季铵盐表面活性剂。我国大部分油藏地层为SiO<sub>2</sub>砂岩，阳离子表面活性剂由于水解后带正电，极易吸附在带有负电的SiO<sub>2</sub>岩石表面，损耗严重，因此我国油田很少使用阳离子型表面活性剂。

### 1.2.3 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂在水中不发生解离，它的亲油基多为烷烃和聚氧丙烯，亲水基一般是羟基、聚氧乙烯（丙烯）以及酰胺基等<sup>[15]</sup>。相对与离子型表面活性剂，它的cmc较小，乳化和增容原油的能力较强。同时，较弱的亲水基电性使其耐盐性较好。但是由于存在浊点，高温时它的溶解度急剧下降并且稳定性较差，因此对于高温油藏它的驱油效果较弱。驱油常用的非离子表面活性剂有脂肪醇系列聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯醚亚砷、烷基酚系聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、烷基（聚）配糖物、烷基酰胺型、油酸聚氧乙烯酯等。

### 1.2.4 两性表面活性剂

带有正负两种电性的表面活性剂称为两性表面活性剂<sup>[16]</sup>即两性表面活性剂的亲水基同时含有阳离子和阴离子。目前常用的有咪唑啉型表面活性剂和甜菜碱型两性表面活性剂。咪唑啉型表面活性剂<sup>[17]</sup>始于20世纪50年代，它的耐盐性好、调控润湿能力强且容易降解。甜菜碱型两性表面活性剂<sup>[18]</sup>在三次采油应用广泛，它的高矿化度和高温油藏中的驱油效果较好，它与阴离子、非离子表面活性剂的协调作用强，能抑制复配体系中的色谱分散效应。但其稳定性较差且在地层中的吸附量比阴离子表面活性剂高。

### 1.3 无机盐对表面活性剂性能的影响

表面活性剂驱油体系主要是向油藏中注入表面活性剂溶液，表面活性剂进入地层后在原油/水界面吸附降低油/水界面张力，利于原油从岩石表面剥离并被水相携带出油藏。同时表面活性剂在水溶液或原油中形成胶束起到增容原油的作用，从而大幅度提高洗油效率。而地层中存在的无机盐离子会对表面活性剂的上述性能产生影响，特别是离子型的表面活性剂。无机盐离子对表面活性剂性能的影响主要有一下几个方面<sup>[5, 19-39]</sup>。

#### 1.3.1 无机盐对表面活性剂溶解度的影响

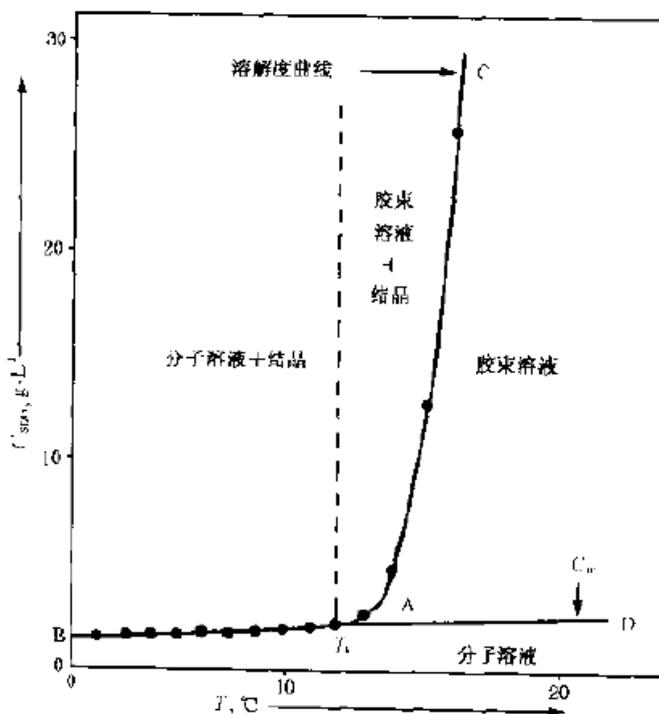


图 1-2 十二烷基醇硫酸钠/水体系在克拉夫特点附近的相图<sup>[5]</sup>

Fig1-2 The phase diagram in the vicinity of the Krafft Point of the Sodium lauryl sulfate/water system

无机盐反离子对离子型表面活性剂在水中的溶解度影响主要体现在其对表面活性剂克拉夫特点（Krafft Point）的影响上。温度升高离子表面活性剂在水中的溶解度逐渐增大，当达到某一温度溶解度会骤然升高如图 1-2 所示，此温度为临界溶解温度又称 Krafft Point ( $T_k$ )。该温度点也是表面活性剂 cmc/温度曲线与其溶解度曲线的交叉点即胶束等表面活性剂聚集结构只能存在于该点以上温度<sup>[5]</sup>。无机盐的存在会对表面活性剂  $T_k$  带来明显的影响，如表 1 可知当在表面活性剂  $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2SO_4Na$  的溶液中加入不

同浓度的无机盐  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ ，它的  $T_k$  从  $5^\circ\text{C}$  分别增加到了  $61^\circ\text{C}$ 、 $82^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C}$ 。同时也可看到  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  的二价离子对应盐的  $T_k$  要明显大于 Na 离子，特别是 Mg 和 Ca 离子盐的  $T_k$ 。总之，不同浓度、不同类型无机盐的存在会导致表面活性剂的  $T_k$  大幅度升高，这使得在常温下或温度不高的情况下表面活性剂的溶解度急剧降低，表面活性剂沉淀析出，表面活性剂驱油体系的增溶、乳化等作用大幅度削弱，提高采收率的效果急剧下降。

表 1-1 表面活性剂的克拉夫特点

Table1-1 Krafft Points of surfactants

Surfactant	$T_k/^\circ\text{C}$	Added salts	$T_k/^\circ\text{C}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	$5^a$	1.0 wt% $\text{BaCl}_2$	$61^b$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	$5^a$	0.7 wt% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$82^b$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	$5^a$	0.7 wt% $\text{LaCl}_3$	$95^b$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_4\text{Na}$	$<0^b$	1.0 wt% $\text{BaCl}_2$	$36^b$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SO}_4\text{Na}$	$<0^b$	1.0 wt% $\text{BaCl}_2$	$13^b$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	$16^c$	/	/
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Cu}$	$19^c$	/	/
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Mg}$	$25^c$	/	/
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Ca}$	$50^c$	/	/

<sup>a</sup>Reference 19. <sup>b</sup>Reference 20. <sup>c</sup>Reference 21

### 1.3.2 无机盐对表面活性剂溶液中聚集形态的影响

大量研究表明适量的无机盐加入到离子表面活性剂溶液中能增强表面活性剂的表面活性，即降低气/液或油/水界面张力和  $\text{cmc}^{[22-26]}$ 。这是由于无机盐离子在表面活性剂亲水头基附近聚集，降低了亲水基之间的静电排斥，压缩了表面活性剂头基和胶束的双电层，使表面活性剂的聚集结构更加致密。同时无机盐在亲水基附近的吸附会减小了表面活性剂聚集体表面电荷，改变了表面活性剂的堆积参数，影响了组装结构。随着无机离子浓度的增加，亲水基结合的无机盐离子数目逐渐增加， $\text{cmc}$  降低，形成的胶束由球状逐渐长大变为柱状或棒状，当无机盐浓度很高时，亲水基结合足够多的无机盐反离子使胶束表面电荷为零，胶束之间的排斥减弱，胶束之间逐渐聚集成大的聚集体，最终会从水溶液中析出发生相分离<sup>[27-31]</sup>。并且无机盐浓度较高时，由于表面双电层被大幅度压

缩、亲水基之间排除被大幅度削弱，所以此时的胶束结构非常致密稳定，油相分子很难进入胶束中，因此它增溶原油的能力急剧下降。

### 1.3.3 无机盐对表面活性剂界面自组装结构的影响

溶液中的无机盐浓度和种类同样会对离子型表面活性剂在气/液或液/液界面的组织单层膜结构带来影响。无机盐离子在表面活性剂单层膜亲水基周围吸附，屏蔽表面活性剂亲水基之间的静电排斥，使表面活性剂在界面的自组装膜更加致密，从而提高表面活性剂降低界面张力的能力。无机盐离子对表面活性剂性能的影响与它的价数、体积、水化半径、带电界面的电荷密度等因素有关。但是目前对其微观作用机理的认识尚且不足，特别是无机盐浓度的影响更是鲜有报道<sup>[32-39]</sup>。

## 1.4 表面活性剂耐盐性能及机理研究

如上所述，无机盐对表面活性剂的性能有诸多影响，为此，人们开展了大量的实验和理论研究。

### 1.4.1 实验研究现状

目前，实验研究集中于耐盐性能的评价以及耐盐表面活性剂驱油体系的研发。李立勇等<sup>[7]</sup>通过界面张力实验考察了脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐和重烷基苯磺酸盐的耐盐性能；王洪光等<sup>[40]</sup>通过溶解性、界面张力、稳定性、吸附量及驱油效率的测定对渣油磺酸盐的耐温耐盐性能进行了评价；王亚飞等<sup>[6]</sup>采用界面张力实验和相图对表面活性剂的耐性性能进行了考察。而研发耐盐体系主要有两个途径，其一是通过多种表面活性剂或助剂复配获得耐盐体系，如周雅萍等<sup>[41]</sup>研究了助剂对表面活性剂在复合驱中耐盐性能的影响，研究发现在脂肪羧酸盐中加入油脚羧酸盐能提高它的耐盐性能，加入少量的磺基甜菜碱能大幅度提高耐盐性能（抗钙镁：2000-5000 mg/L）<sup>[42]</sup>。另一途径则是设计分子结构合成新型表面活性剂。目前合成的耐盐表面活性剂主要有以下四大类<sup>[8-9, 42]</sup>：

1)  $\alpha$ -烯烃磺酸盐系列。具有优良的耐盐性能，在 12 g/L 的  $\text{CaCl}_2$  以及 180 g/L 的  $\text{NaCl}$  溶液中都有稳定的性能。

2) 芳基烷基磺酸盐。该表面活性剂抗盐能力达到了 110 g/L，对抗高价离子的能力在 2500 mg/L 左右，并且它在浓度极低时就会达到超低界面张力。

3) 高分子型阴离子表面活性剂。该表面活性剂具有较高的抗盐及抗二价金属离子的能力，但是其化学组成非常复杂、成本高。

4) 阴-非离子表面活性剂<sup>[6,7]</sup>。该类表面活性剂兼具了油田常用阴离子、非离子型表面活性剂的优点, 并且克服了阴/非离子表面活性剂复配使用时出现的色谱分散效应, 具有较好的耐盐性能和油田适用性。

#### 1.4.2 理论模拟研究现状

综上所述, 目前实验研究主要集中研发新型耐盐体系以及评价耐盐性能, 但是对微观作用机理认识不清, 耐盐体系研发缺乏相关理论的指导, 因此有必要进行理论研究以深入揭示表面活性剂与无机盐的作用机理。但是, 受到实验本身的限制, 实验方法很难观察和认识表面活性剂与无机盐的微观作用。近年来随着计算机软硬件的提升, 分子模拟方法越来越受到人们的重视, 被广泛的应用于复杂体系的微观作用机理的考察<sup>[43-63]</sup>。

分子模拟主要包括四种方法<sup>[64]</sup>: 量子力学模拟 (QM)、分子力学模拟 (MM)、分子动力学模拟 (MD)、Monte Carlo 模拟 (MC)。

##### (1) 量子化学方法

量子化学方法的形成源于 1927 年海特勒和伦敦为研究氢分子结构开创性地把量子力学方法与实际的化学问题结合起来, 阐释了电子运动及化学键成键机理。目前量子化学方法主要包括半经验分子轨道方法、从头算方法、微扰理论和密度泛函理论等。在诸多方法中密度泛函理论 (DFT) 方法因同时考虑了电子间的相关作用和交换作用, 将复杂的多粒子问题转变为相对简单的单粒子体系, 在保证计算结果精度的基础上简化了研究问题的复杂程度。它通过局域密度或广义梯度近似计算电子间的交换相互作用, Kohn-Sham 方程则通过迭代计算, 是一种计算效率较高的量子化学方法<sup>[65]</sup>。

##### (2) 分子力场方法

分子力学方法源于 20 世纪 70 年代又称为力场方法, 它通过力场来描述和研究原子之间作用的一种模拟计算方法<sup>[64]</sup>, 在构象和能量的计算中被广泛应用。它的准确性及可靠性取决于力场参数, 简言之, 力场就是一个数学表达式, 用来计算键的伸长、拉伸、面内弯曲、面外剪切等运动以及原子之间的范德华相互作用和静电相互作用。

##### (3) 分子动力学模拟方法

分子动力学方法 (MD) 首先于 1957 年被 Alder 和 Wainwright 提出<sup>[66]</sup>。初期人们为了考察大体积的气态或液态物质的性质, 建立了简单的硬球模型, 开始了 MD 的应用。随后通过算法不断的改进以及计算机性能的不不断提升, MD 方法逐渐完善并被广泛地应用到诸多领域中, 对微观过程和机理的认识提供了大量的微观信息。MD 方法的基本原

理就是将物质看作由原子和分子构成的粒子系统，并且假设粒子的运动规律遵守经典力学或量子力学规律。通过力场赋予粒子的受力，通过求解运动方程获得体系中粒子的空间中的轨道和不同时刻位置坐标，从而通过热力学统计物理方法获得热力学性质，微观结构，现已广泛用于材料、复杂流体、医学、化工等研究领域。

### (3) 蒙特卡罗模拟方法

蒙特卡罗模拟方法 (MC) [67] 依据概率论，通过简单和权重取样的方法创建一个 Markov 链。通过长时间的演算粒子状态接近 Boltzmann 分布，再对其进行统计平均，得到体系各种性质的平均值，它是一种不确定性方法。相对于 MD 方法，MC 方法有很大不足，首先是 MC 方法无法实现并行运算，因而相对耗时较多。再者 MC 方法所反应的状态演化不如 MD 方法完整，无法考察系统的输运性质。

目前国内外已将分子模拟方法引入到表面活性剂与无机盐作用的研究中，获得了许多实验上无法得到的信息，取得了许多有价值的研究成果。

Zielinski 等人 [68] 采用 DFT 方法考察了阳离子表面活性剂与  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $HO^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$  阴离子的相互作用以及作用距离等，发现离子对的相互作用能与熵和偶极距相关，但与离子间的距离以及电荷排布和电子转移关联性更强。曹绪龙等 [69] 采用密度泛函理论考察了十二烷基磺酸盐以及羧酸盐与  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的结合方式以及结合强度，研究表明羧酸盐与阳离子的结合较多，即其抗  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的能力弱于磺酸盐，并且阳离子会对表面活性剂的电荷排布产生一定影响，诱导带负电的  $\alpha$ -甲基转变为带正电。A.S. Sultan 等 [70] 采用密度泛函理论和分子动力学模拟方法研究了有机和无机补偿离子对阴离子表面活性剂特性的影响，研究发现补偿离子对阴离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为和物理性质有着很大的影响，二价和三价离子相比一价离子影响更大，且发现阴离子表面活性剂头基与各不同补偿离子的作用强弱依次为： $Fe^{3+} > Fe^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ 。

Fader [71] 等考察了琥珀酸酯磺酸钠的胶束结构。计算结果显示，反离子对水分子有较强的束缚作用，导致靠近胶束外壳的水分子在头基束缚作用下基本固定不动，并探讨了  $K^+$ 、 $Na^+$  与头基之间的作用方式 [72]。Linse [73] 等考察了 SDS 考察了一价、二价和三价离子对其胶束聚集行为的影响，研究发现，一价离子时，胶束之间排斥作用较强，分散明显；二价离子时，部分胶束排列紧密，三价离子时，胶束与胶束聚沉发生相的分离。Sammalkorpi [74] 等采用分子动力学模拟方法研究无机盐 ( $NaCl$ 、 $CaCl_2$ ) 加入对十二烷基硫酸钠在水溶液中的聚集体性质的影响。考察了无机盐浓度和种类对表面活性剂聚集行

为的影响。研究发现水溶液的离子强度不仅影响聚集体的尺寸同样影响它的微观结构。并且 $\text{Ca}^{2+}$ 的影响要比 $\text{Na}^+$ 的影响更加剧烈,因为 $\text{Ca}^{2+}$ 与表面活性剂头基形成了更加稳定的盐桥结构。Chrystal<sup>[75,76]</sup>等人模拟了SDS分子在溶液中胶束的形成过程,发现 $\text{Na}^+$ 未完全脱离表面活性剂头基, $\text{Na}^+$ 与水分子在胶束头基周围形成水化层,如图1-3所示。观察发现部分 $\text{Na}^+$ 进入水化层中与头基构成盐桥,并且这些钠离子中有72%只与一个表面活性剂头基作用,23%与两个结合,只有少量的(5%)与三个头基结合。Wang等<sup>[77]</sup>研究了NaCl和水杨酸钠(NaSal)对十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)胶束形态转变的影响过程。如图1-4a、b,随着模拟时间增加,单一CTAC溶液形成的棒状胶束不稳定逐渐破裂形成多个球状胶束;加入NaCl后,体系中棒状胶束得以稳定存在,如图1-4c。是由于 $\text{Na}^+$ 屏蔽了胶束头基之间的静电排斥,从而形成稳定的棒状胶束;水杨酸根则能够填充表面活性剂之间的空隙,减小CTAC头基的单分子占有面积促进棒状胶束的形成,如图1-4(d)。

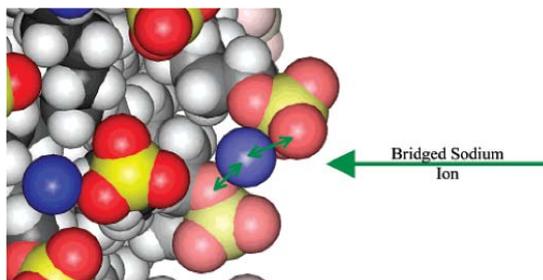


图 1-3 钠桥结构示意图 (蓝色-钠, 红色-氧, 黄色-硫, 暗灰色-碳, 亮灰色-氢)

**Fig1-3 Sodium bridge structure diagram (blue-sodium, red-oxygen, yellow-sulfur, dark gray-carbon, light gray-hydrogen)**

Domínguez<sup>[78]</sup>通过MD模拟的方法研究了SDS在石墨表面的吸附行为,分析了无机盐离子对聚集结构的影响。研究表明,SDS形成半柱状结构并随无机盐浓度增加而明显改变,这与原子力显微镜观察到的结果吻合;宋其圣等<sup>[45]</sup>通过MD模拟方法考察了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在 $\text{SiO}_2$ 表面的吸附。研究发现,SDBS分子能够吸附到 $\text{SiO}_2$ 表面,形成自组装分子或半胶束结构,无机盐离子则大部分聚集在极性头基周围。李英等<sup>[79]</sup>通过MD模拟考察了二价阳离子对两性型离子表面活性剂在 $\text{SiO}_2$ 表面聚集形态的影响。研究表明,二价阳离子削弱了表面活性剂与 $\text{SiO}_2$ 表面的静电相互作用,改变表面活性剂分子在 $\text{SiO}_2$ 表面的吸附形态。

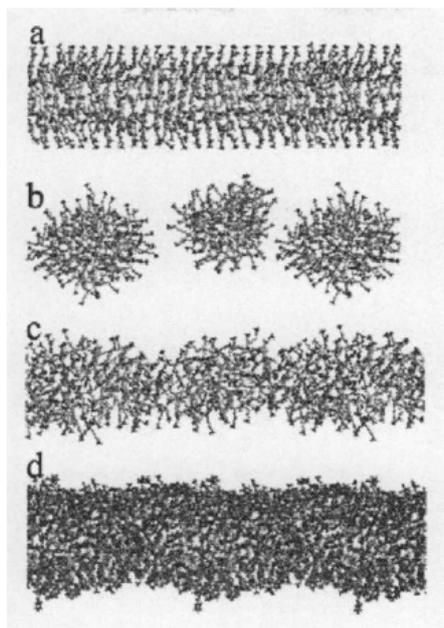


图 1-4 不同时刻体系的构型图

(a: 单一 CTAC 体系的初始构型( $t=20\text{ns}$ ); b: 单一 CTAC 体系  $t=6\text{ns}$ ; c: CTAC-NaCl ( $3.28\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $t=20\text{ns}$ ; d: CTAC-NaSal ( $0.55\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ))

Fig-1-4 The Snapshots of the configuration of different system and time

徐桂英等<sup>[80]</sup>采用分子动力学模拟方法研究了无机盐 (NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>) 加入对两种不同构型 (1C16、5C16) 十六烷基苯磺酸钠在气液界面性质的影响。研究发现无机盐加入对表面活性剂分子极性头基之间的静电排斥起到了屏蔽作用, 并无机盐离子进入第一水化层对水分子的运动具有限制作用, 其影响强弱依次为Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>。且1C16受到的静电屏蔽要比5C16严重, 即5C16相对1C16而言具有较好的耐盐性能。同时研究还发现无机加入能够压缩表面活性剂头基附近的双电层结构。苑世领等<sup>[81]</sup>采用分子动力学模拟方法研究了Ca<sup>2+</sup>对十二烷基磺酸钠和十二烷基硫酸钠在气液界面吸附单层膜性质的影响。研究发现表面活性剂的自组装结构与表面覆盖度和Ca<sup>2+</sup>都相关, Ca<sup>2+</sup>能够屏蔽极性基与Na<sup>+</sup>的相互作用, Ca<sup>2+</sup>更靠近表面活性剂极性基分布, 形成更加稳定的盐桥是聚集结构更加紧密。另外他们通过平均作用势的分析发现, 相比于十二烷基硫酸钠, Ca<sup>2+</sup>与十二烷基磺酸钠之间有较高的能垒, 使它们更难结合, 因此Ca<sup>2+</sup>对十二烷基硫酸钠的影响也远大于对十二烷基磺酸钠的影响, 即十二烷基磺酸钠具有较好的耐盐性能。孙焕泉等<sup>[82]</sup>通过分子动力学模拟研究了CaCl<sub>2</sub>对烷基苯磺酸钠在气液界面聚集行为的影响, 研究表明Ca离子会取代Na离子在头基附近聚集更有效地屏蔽头基间的静电排除力, 导致表面活性剂在界面的聚集更加致密。

肖红艳等<sup>[83]</sup>采用分子动力模拟方法研究了阴离子表面活性剂在水/正烷烃（壬烷、癸烷和十一碳烷）界面的结构和动力学特性，分析了不同油相和特定盐度条件下正烷烃-表面活性剂-水体系的界面特点，发现表面活性剂头基与钠离子存在较强的相互作用，并且发现加入无机盐能够改变油/水的界面张力以及表面活性剂在界面的微观结构。

综上所述，分子模拟已被成功用于研究和认识无机盐与表面活性剂的作用机理，但是目前的研究主要集中于考察无机盐离子种类对表面活性剂在水溶液中的聚集行为、对其胶束结构形态的影响以及对无机盐离子对气液界面自组装膜结构及性质的影响。但是对无机盐离子的浓度种类对表面活性剂与无机盐的相互作用影响和对表面活性剂在油/水界面自组装膜结构和性质的影响研究较少，尚缺乏对上述作用机理的认识。基于此，本研究采用实验和分子模拟结合的方法考察了无机盐离子种类和浓度对阴离子表面活性剂降低界面张力性能的影响规律，探讨离子种类和浓度对表面活性剂界面自组装结构和性质的影响，考察了离子与表面活性剂的相互作用以及不同阴离子表面活性剂的耐盐性能，加深了对表面活性剂与无机盐相互作用的微观机理认识，对设计开发新型高效的耐盐型表面活性剂具有重要的理论指导意义。

## 1.5 论文研究内容及意义

本论文选择常用的阴离子型表面活性剂（十二烷基硫酸钠（SDS）以及十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES））为研究对象，研究无机盐浓度及种类对表面活性剂降低界面张力能力的影响规律，评价两种表面活性剂的耐盐性能。并通过分子模拟考察无机盐浓度及种类与表面活性剂相互作用以及对表面活性剂自组装结构和性质的影响及微观机理，从分子水平深入认识表面活性剂与无机盐离子作用的微观机理。本研究对完善表面活性剂耐盐性能的机理研究，设计新型高效的耐盐型表面活性剂提供一定的理论指导。本论文的研究内容如下：

### （1）实验研究

①配置浓度大于临界胶束的表面活性剂SDS、AES水溶液，向溶液中逐渐加入无机盐（NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>），观察随着无机盐浓度增加，溶液的浊度，从而明确无机盐对不同类型表面活性剂溶液性能的影响。

②然后通过旋转滴法测量上述含有不同浓度无机盐的表面活性剂溶液与原油的界面张力（原油取自华北油田），得到界面张力随无机盐浓度的变化规律，从而获得不同类型表面活性剂的最适盐度，明确它们的耐盐性能。

(2) 分子模拟

①通过量子化学计算考察Na、Mg、Ca三种无机盐阳离子与SDS、AES的相互作用形式以及作用强度，揭示两种表面活性剂与无机盐离子的相互作用机理以及无机盐离子种类对表面活性剂电子排布及物化性质的影响机理。并利用分子动力学模拟方法，考察无机盐离子对两种表面活性剂在油水界面自组装行为的影响机理。

②然后采用分子动力学模拟方法研究无机盐浓度对表面活性剂在油/水界面自组装结构和性质的影响以及对体系界面张力影响的微观机理。

## 第二章 表面活性剂耐盐性能的实验研究

随着油田开采的不断深入，高温高盐等环境恶劣的油藏在整个油藏中所占比例逐渐增加。矿场实验表明当地层中含有大量无机盐时表面活性剂驱特别是阴离子表面活性剂驱的效果较差。因此开展无机盐对表面活性剂性能影响规律及微观耐盐机理的研究具有重要的实际意义。表面活性剂作为我国油田广泛应用的驱油剂，其提高原油采收率的主要机理之一是降低界面张力提高洗油能力，而无机盐的存在对表面活性剂降低界面张力的性能有着明显的影响，其中无机盐的浓度和离子的类型是两个重要的影响因素。因此本章重点考察了无机盐浓度和类型对表面活性剂降低界面张力能力的影响规律。

### 2.1 研究对象

研究选用常用的阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）及十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）作为研究对象，分子结构如图 2-1 所示。无机盐选择地层中含量较高的 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>。

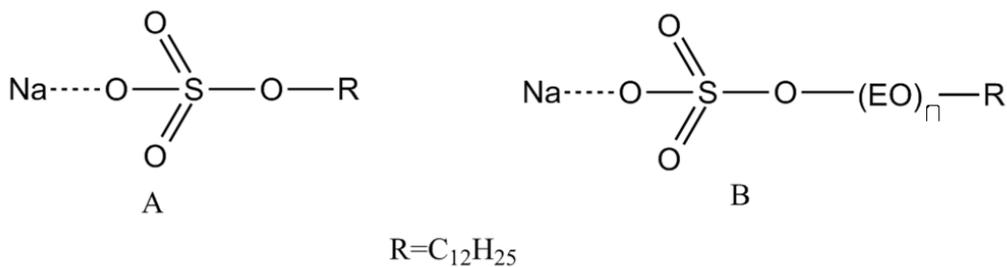


图 2-1 研究对象结构简式

((A):十二烷基硫酸钠；(B): 十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠)

Fig 2-1 The sketch structure of objects

((A): Sodium lauryl sulfate (SDS); (B): Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES))

### 2.2 实验内容

#### 2.2.1 实验仪器及试剂

实验仪器：TX-500A 型旋转滴界面张力仪如图 2-2 所示；CP225D 电子微量分析天平：感量 0.1 mg；注射器，1 mL。

试剂：原油（取自华北油田京 11）；表面活性剂：十二烷基硫酸钠（化学纯）、聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（化学纯）；无机盐：氯化钠（分析纯）、氯化钙（分析纯）、六水合氯化镁（分析纯）。上述药品均由国贸集团化学试剂公司生产；蒸馏水；无水乙醇、石油醚。



图 2-2 TX-500A 型界面张力仪

Fig 2-2 TX-500A Tensiometer

TX-500A 型旋转滴界面张力仪的主要技术指标及特点如下：

技术指标：

- (1) 界面张力测量范围： $1 \times 10^{-5} \sim 100$  mN/m；
- (2) 温度显示范围：0~100 °C ；
- (3) 控温度精度： $\pm 0.1$  °C；
- (4) 转速：1000~10000 r/min；
- (5) 转速精度：0.01 ms/r；

主要特点：

- (1) 适合多种控温：如本机自带加热（室温~80 °C），也可通过外接恒温浴控温（0~100 °C）；
- (2) 仪器可操作性强，配有轴向测微装置以及数显读数显微镜测量装置，便于工作人员读取数据；
- (3) 具有 windows 环境下配套的界面张力自动计算软件；
- (4) 配有高速同步电机，不会出现升速电机更换皮带的问题，提高了转速控制的精度；
- (5) 采用寿命较高的静音光源，既可常亮又具备频闪效果，方便观测；

### 2.2.2 界面张力测量原理

本研究采用旋转滴法测量表面活性剂溶液与原油的界面张力。旋转滴法<sup>[84]</sup>是目前常用测界面张力的方法，其基本原理是将油珠悬浮到表面活性剂的水溶液中，通过高速旋转把油珠拉成椭球形。获得椭球的尺寸根据式（1-1）、（1-2）、（1-3）计算得到体系的界面张力。

在高速旋转后，油滴变为椭球状，椭球的短轴直径以  $D$  表示，长轴直径以  $L$  表示，当  $L/D \geq 4$  时，界面张力按式（2-1）计算：

$$IFT = \frac{\Delta\rho\omega^2 r^3}{4} \quad (2-1)$$

$\Delta\rho$ -油、水之间的密度差/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； $\omega$ -样品管转动角速度/ $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ； $r$ -油滴短轴半径/ $\text{m}$ 。

可写成：

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

$IFT$  -界面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ； $\Delta\rho$ -油、水之间的密度差/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； $d$ -油滴表观直径/ $0.1\text{mm}$ ； $p$ -转速倒数/ $\text{ms}\cdot\text{rev}^{-1}$ ； $n$ -溶液折光率，通过 WZS-1 型阿贝折光仪测得。

当  $L/D < 4$  时，式（2-2）需要修正，修正如下式（2-3）：

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

$f(L/D)$  为修正系数，该系数与  $L/D$  有关通过查表获得。

## 2.3 实验方案

首先在  $54\text{ }^\circ\text{C}$  下，用去离子水配置  $0.02\text{ mol/L}$  十二烷基硫酸钠（SDS）及十二聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠（AES）两种表面活性剂的水溶液。然后向表面活性剂溶液中加入不同量的  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ ，配置不同矿化度的表面活性剂溶液，详细数据见表 2-1、2-2、2-3。此外，随着无机盐浓度增加，观察表面活性剂溶液是否出现新相，采用 TX-500A 旋转滴界面张力测量仪测量不同矿化度下表面活性剂溶液与原油之间的界面张力。

表 2-1 加入 NaCl 的浓度

Table2-1 The concentration of NaCl of different systems

编号	NaCl (g/10 mL)	
	SDS	AES
1	0.1012	0.2576
2	0.1501	0.5035
3	0.2015	0.7553
4	0.2506	1.0160
5	0.3010	1.2500
6	0.3520	1.5017
7	0.4003	1.7531
8	0.4500	2.0000
9	0.5000	2.5000
10	0.7000	3.0000
11	1.0000	
12	2.5000	
13	3.0000	

表 2-2 加入 MgCl<sub>2</sub> 的浓度Table2-2 The concentration of MgCl<sub>2</sub> of different systems

编号	MgCl <sub>2</sub> (g/10 mL)	
	SDS	AES
1	0.0750	0.0880
2	0.1104	0.1800
3	0.1450	0.3620

表 2-2 加入  $MgCl_2$  的浓度（续）

编号	$MgCl_2$ (g/10 mL)	
	SDS	AES
4	0.1866	0.7200
5	0.2196	0.9000
6	0.2558	1.0800
7	0.3318	1.2620
8	0.4073	1.5000
9	0.4957	4.0000
10	1.0000	5.0000
11	1.5000	
12	2.0000	

表 2-3 加入  $CaCl_2$  的浓度

Table2-3 The concentration of  $CaCl_2$  of different systems

编号	$CaCl_2$ (g/10 mL)	
	SDS	AES
1	0.0017	0.0270
2	0.0025	0.0540
3	0.0037	0.0816
4	0.0046	0.1080
5	0.0063	0.1350
6	0.0110	0.1620
7	0.0200	0.1897
8	0.0800	0.2164

表 2-3 加入  $\text{CaCl}_2$  的浓度 (续)

编号	$\text{CaCl}_2$ (g/10 mL)	
	SDS	AES
9	0.2000	0.2438
10	0.40000	0.2700
11	0.5000	0.3200
12		0.3780
13		0.5069

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 无机盐对表面活性剂溶解性能的影响

在 0.02 mol/L 十二烷基硫酸钠 (SDS) 及十二聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 水溶液中逐渐分别加入无机盐  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ ，静止 24 小时，记录溶液的浑浊情况及是否出现新相，结果如表 2-4、2-5、2-6 所示。

表 2-4 不同  $\text{NaCl}$  浓度下表面活性剂水溶液的状态Table 2-4 The condition of surfactant water solution at different  $\text{NaCl}$  concentration

编号 $\text{NaCl}$ (g/10 mL)	新相生产 (Y/N)			
	SDS		AES	
1	0.1011	N	0.2578	N
2	0.1501	N	0.5035	N
3	0.2015	N	0.7553	N
4	0.2506	N	1.0160	N
5	0.3010	N	1.2500	N
6	0.3520	N	1.5017	N
7	0.4003	N	1.7531	N
8	0.4500	N	2.000	N

表 2-4 不同 NaCl 浓度下表面活性剂水溶液的状态（续）

编号 NaCl (g/10 mL)	新相生产 (Y/N)			
	SDS		AES	
9	0.5000	N	2.5000	N
10	0.7000	N	3.0000	N
11	1.0000	N	/	/
12	2.0000	N	/	/
13	2.5000	Y	/	/

表 2-5 不同 MgCl<sub>2</sub> 浓度下表面活性剂水溶液的状态

Table2-5 The condition of surfactant water solution at different MgCl<sub>2</sub> concentration

编号 MgCl <sub>2</sub> (g/10 mL)	新相产生 (Y/N)			
	SDS		AES	
1	0.0750	N	0.0880	N
2	0.1104	N	0.1800	N
3	0.1450	N	0.3620	N
4	0.1866	N	0.7200	N
5	0.2196	N	0.9000	N
6	0.2558	N	1.0800	N
7	0.3318	N	1.2620	N
8	0.4073	N	1.5000	N
9	0.4957	N	4.0000	N
10	1.0000	N	5.0000	Y
11	1.5000	N	/	/
12	2.0000	Y	/	/

表 2-6 不同  $\text{CaCl}_2$  浓度下表面活性剂水溶液的状态Table2-6 The condition of surfactant water solution at different  $\text{CaCl}_2$  concentration

编号	$\text{CaCl}_2$ (g/10 mL)	新相生产 (Y/N)			
		SDS		AES	
1	0.0017	N		0.0270	N
2	0.0025	N		0.0540	N
3	0.0037	N		0.0816	N
4	0.0046	N		0.1080	N
5	0.0063	N		0.1350	N
6	0.0110	N		0.1620	N
7	0.0200	N		0.1897	N
8	0.0800	N		0.2164	N
9	0.2000	N		0.2438	N
10	0.4000	N		0.2700	N
11	0.5000	Y		0.3200	N
12	/	/		0.3780	N
13	/	/		0.5069	N
14	/	/		1.0000	N
15	/	/		5.0000	N
16	/	/		5.6000	Y

从表 2-4、2-5、2-6 可见，在  $\text{NaCl}$  的溶解度范围内 AES 不存在新相，而 SDS 在  $\text{NaCl}$  浓度达到 2.5 g/10 ml 后出现新相；在  $\text{MgCl}_2$  的溶解度范围内 AES 在  $\text{MgCl}_2$  浓度达到 5.0 g/10 ml 后出现新相，而 SDS 在  $\text{MgCl}_2$  浓度达到 2.0 g/10 ml 后出现新相；随着  $\text{CaCl}_2$  浓度的增加，SDS、AES 分别在 0.5、5.6 g/10 ml 处出现新相。所以，三种无机盐对表面活性剂溶解性影响强弱依次为： $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ，即两种表面活性剂对三种无机盐阳

离子的抵抗能力依次为： $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ ，并且 AES 抗无机盐离子的能强于 SDS。

### 2.4.2 无机盐对表面活性剂降低界面张力能力的影响

采用 TX-500A 型旋转滴界面张力仪测量不同矿化度下表面活性剂溶液（未出现新相部分）与华北油田原油之间的界面张力，数据如表 2-7、2-8、2-9 所示。图 2-3、2-4 为不同无机盐浓度下 SDS、AES 溶液与原油之间的界面张力。结果表明，随着无机盐浓度增加，体系界面张力先减小后增加，并且 SDS 的变化更加明显，AES 体系高无机盐浓度时体系界面张力的增加相对 SDS 较小。随着无机盐浓度的逐渐增加，在低浓度时，无机盐反离子在表面活性剂头基附近吸附，屏蔽了头基的电性，削弱了头基之间的静电排斥作用，有利于表面活性剂在油水界面聚集组装成致密的单层膜结构；随着无机盐浓度的进一步增加，当界面张力降低到一定程度后，表面活性剂的亲水性被大幅度削弱，体系界面张力增加；当无机盐浓度非常高时，表面活性剂溶液就会出现新相，甚至发生相分离、沉淀，特别是钙、镁等二价或高价的离子新相出现的浓度更低。此外，对比表面活性剂的最适盐度如表 2-10，可见，三种无机盐的最适盐度依次为： $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$  且 AES 的最适盐度要远大于 SDS，因此 AES 能耐盐性能要远强于 SDS。

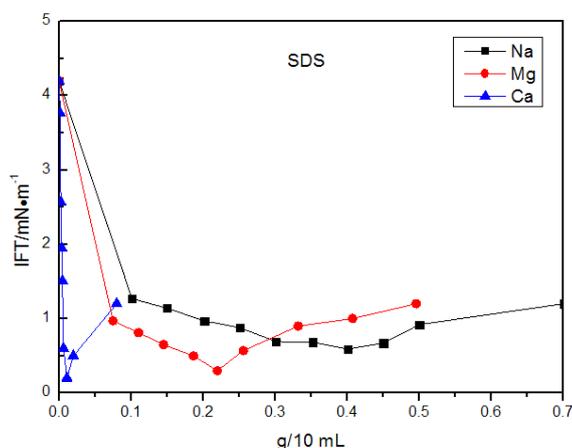


图 2-3 不同无机盐种类、浓度下 SDS 水溶液与原油的界面张力

Fig 2-3 The interfacial tension of SDS water solution and crude oil at different salts' species and concentration

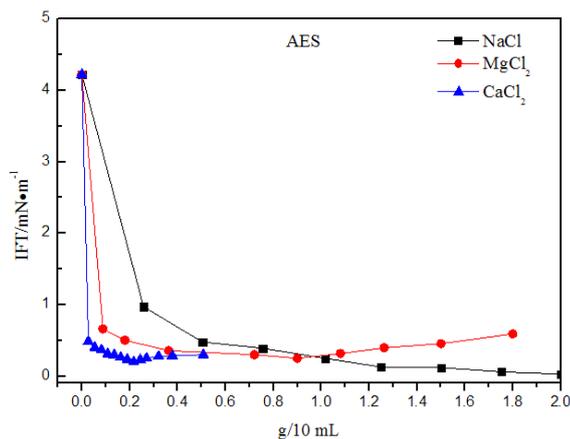


图 2-4 不同无机盐种类、浓度下 AES 水溶液与原油的界面张力

Fig 2-4 The interfacial tension of AES water solution and crude oil at different salts' species and concentration

表 2-7 NaCl 浓度对表面活性剂降低界面张力的影响

Table2-7 The effect of NaCl condition on oil/water interfacial tension reduction of surfactant

编号	NaCl (g/10 mL)			
	SDS	mN/m	AES	mN/m
1	0.1012	1.2700	0.2578	0.9700
2	0.1501	1.1400	0.5035	0.4770
3	0.2015	0.9700	0.7553	0.3100
4	0.2506	0.8800	1.0160	0.1500
5	0.3010	0.6930	1.2500	0.1300
6	0.3520	0.6820	1.5017	0.1190
7	0.4003	0.5900	1.7531	0.0600
8	0.4500	0.4720	2.0000	0.0300
9	0.7000	0.6200		
10	1.0000	1.0000		

表 2-8 MgCl<sub>2</sub> 浓度对表面活性剂降低界面张力的影响

Table2-8 The effect of MgCl<sub>2</sub> condition on oil/water interfacial tension reduction of surfactant

编号	MgCl <sub>2</sub> (g/10 mL)			
	SDS	mN/m	AES	mN/m
1	0.0750	0.9700	0.0880	0.6600
2	0.1104	0.8100	0.1800	0.5020
3	0.1450	0.6500	0.3620	0.3570
4	0.1866	0.5000	0.7200	0.3100
5	0.2196	0.3000	0.9000	0.2910
6	0.2558	0.5700	1.0800	0.3170
7	0.3318	0.9000	1.2620	0.3960
8	0.4073	1.0000	1.5000	0.4050
9	0.4957	1.2000		

表 2-9 CaCl<sub>2</sub> 浓度对表面活性剂降低界面张力的影响

Table2-9 The effect of CaCl<sub>2</sub> condition on oil/water interfacial tension reduction of surfactant

编号	CaCl <sub>2</sub> (g/10 mL)			
	SDS	mN/m	AES	mN/m
1	0.0017	3.7600	0.0270	0.4870
2	0.0025	2.5700	0.0540	0.4005
3	0.0037	1.9500	0.0816	0.3660
4	0.0046	1.5090	0.1080	0.3130
5	0.0063	0.6000	0.1350	0.2980
6	0.0110	0.2020	0.1620	0.2630
7	0.0200	0.5000	0.1897	0.2340

表 2-9  $\text{CaCl}_2$  浓度对表面活性剂降低界面张力的影响 (续)

编号	$\text{CaCl}_2$ (g/10 mL)			
	SDS	mN/m	AES	mN/m
8	0.0800	1.2000	0.2164	0.2404
9			0.2438	0.2800
10			0.2700	0.2800
11			0.3200	0.2770
12			0.3780	0.2840
13			0.5069	0.2700

表 2-10 表面活性剂的最适盐度

Table2-10 The optimal salinity of surfactants

Optimal salinity (g/10 mL)	NaCl	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$
SDS	0.4000	0.2200	0.0100
AES	2.0000	0.9000	0.2200

## 2.5 小结

本章以十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 为研究对象, 通过旋转滴界面张力测量实验, 研究了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  无机盐离子对表面活性剂降低油水界面张力的影响规律, 得出以下结论:

(1) 无机盐浓度增加到一定程度后表面活性剂溶液会出现新相, 浓度进一步增加会出现相分离; 两种表面活性剂相比, AES 出现新相所需的无机盐浓度高于 SDS; 三种考察的盐离子相比, 诱导产生新相所需浓度的大小规律为:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ 。

(2) 随着无机盐浓度增加, 体系界面张力先减小后增加; 两种表面活性剂相比, SDS 增加更加明显; 最适盐度考察表明, AES 的最适盐度高于 SDS, 对于三种盐离子, 其最适盐度大小顺序为:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ 。

(3) 表面活性耐盐性能大小依次为:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$ , 且 AES 的耐盐性能优于 SDS

表面活性剂。

## 第三章 无机盐类型对表面活性剂性能影响的理论研究

### 3.1 引言

目前,我国大部分油田相继进入了高含水开发期,采收率较低,无法应对越来越紧张的能源需求。因此强化采油方法越来越受到人们的关注。其中表面活性剂就是一种应用广泛的化学驱油剂。它具有降低油/水界面张力、调控润湿性、削弱原油粘附力等诸多作用,具有提高洗油效率和原油的采收率的突出优点。目前,在低温和低矿化度的油藏中,表面活性剂在二元复合驱及三元复合驱中得到了广泛的应用,在一定程度上稳定了东部油田的产量,取得了较高的经济效益。但是,作为目前我国砂岩油藏常用的阴离子型表面活性剂的耐盐性较差,当地层中含有大量无机盐离子时,阴离子表面活性剂与无机盐阳离子会发生盐析效应而导致表面活性剂失效,达不到提高采收率的目的。

随着开采程度的不断深入,高温高盐油藏比例逐年增加,如:华北晋45断块(矿化度40000 mg/L,二价离子1000 mg/L左右)<sup>[4]</sup>、大港南部油田(矿化度35000 mg/L,二价离子1000 mg/L左右)<sup>[5]</sup>、青海油田很多区块(矿化度105 g/L,二价离子>1000 mg/L)<sup>[6]</sup>等,这些油田区块均含有较高的矿化度,表面活性剂在使用时遇到了严重的盐析效应。为此,研究人员通过复配及新型分子设计不断寻求耐盐性能优异的表面活性剂,但由于对表面活性剂耐盐机理认识的不足,耐盐表面活性剂体系的研发具有极大的盲目性。因此,研究适用于砂岩油藏的阴离子型表面活性剂与无机盐离子相互作用机理,对深入理解表面活性剂耐盐机理和新型耐盐表面活性剂的分子设计具有重要的理论指导意义。

随着计算机软硬件性能的大幅提升,分子模拟技术已被广泛地应用于研究复杂体系的微观作用机理。鉴于此,本章采用量子化学和分子动力学模拟方法相结合的方法研究Na、Mg、Ca三种无机盐离子与SDS和AES的相互作用方式及作用强度,考察三种无机盐离子对SDS和AES在油水界面吸附聚集行为的影响机制,从分子层次揭示表面活性剂的耐盐机理。

### 3.2 模拟细节

#### 3.2.1 量子化学计算

选用常见的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠(AES)为研究对象,如图3-1所示。本论文的分子模型构建及结果分析都

是基于 Materials Studio (MS) 软件完成的。

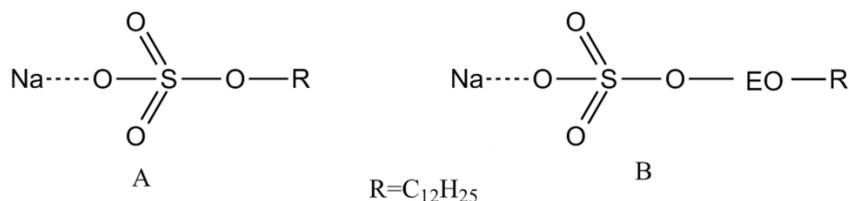


图 3-1 研究对象结构简式

((A): 十二烷基硫酸钠; (B): 十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠)

Fig3-1 The sketch structure of objects

((A): Sodium lauryl sulfate (SDS); (B): Sodium lauryl polyoxyethylene ether sulfate (AES))

首先, 构建不同表面活性剂 (如 SDS、AES) 的单分子构型, 构建好后用 Dmol3 模块的 Calculation 对模型的几何构型进行优化, 其中参数设置选择 GGA/PBE 基组<sup>[85,86]</sup>, 利用频率分析确认其构型极小点, 从而得到三种表面活性剂分子的最优化构型。

然后, 在三种最优化表面活性剂分子的极性头基周围分别加入  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  三种常见的无机盐离子。构建表面活性剂-无机盐离子相互作用的离子对模型。为了更加准确的反应离子对结合方式, 提高计算效率, 我们根据表面活性剂极性头的分子结构特点, 确定了无机盐离子与氧原子的集合方式主要有以下三种模型<sup>[69]</sup>:

i) 1:1 型, 即极性头中的一个氧原子与离子结合 (即离子在 S 原子和极性头基中的一个 O 原子的连线方向, 离另外两个 O 原子距离较远, 如图 3-2 所示); ii) 2:1 型, 即极性头中的两个 O 原子与离子结合 (如图 3-2 所示离子与  $O_1$ 、 $O_2$  在同一个平面上且离子与  $O_1$ 、 $O_3$  的距离相等); iii) 3:1 型, 即极性头中的三个氧原子与离子结合 (如图 3-2 所示离子在三个氧原子所成的面法线方向, 且与三个氧原子的距离相等)。在上述三种模型中, 沿着不同的方向逐渐改变无机盐离子与头基的距离, 计算不同位置时的单点能, 得到能量极值点。



图 3-2 表面活性剂头基示意图

Fig3-2 The headgroups of surfactants

再次，以能量极值的构型作为模拟的初始构型，用 Dmol3 模块的 Calculation 对模型的几何构型进行优化，确定不同无机盐离子与三种表面活性剂结合的形式、结合的力度，以及无机盐离子与表面活性剂结合后对表面活性剂电荷分布等的影响。

### 3.2.2 分子动力学模拟

模拟选用 Compass 力场<sup>[87]</sup>，分子总的势能包括成键相互作用（diagonal and off-diagonal cross coupling terms）和非键相互作用(Coulombic and van der Waals)两项。

$$E_{total} = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{cross} + E_{non-bond} \quad (3-1)$$

非键相互作用能表达式如下：

$$E_{non-bond} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3-2)$$

式中 q 表示电荷，r 表示不同原子间的距离， $\varepsilon$  表示势阱深度，i、j 表示不同原子。

目前，研究已证实表面活性剂降低油/水界面张力是由于表面活性剂在油/水界面自组装成单层膜改变了油/水界面性质导致的。因此，本文采用了表面活性剂在油/水界面自组装膜研究中被广泛应用的对称模拟<sup>[59-63]</sup>。模型构建过程如下：首先，通过软件中 Visualizer 模块构建 SDS、AES、无机盐、水、油相分子模型；然后，利用 Amorphous Cell 模块，搭建分别含无机盐补偿离子（Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）水相、油相及表面活性剂膜；最后，通过“build layer”将各相组合，将表面活性剂膜置于水相两侧，头基插入水相中，油相置于表面活性剂膜两侧，组合得到计算体系模型（A: SDS-Na；B: SDS-Mg；C: SDS-Ca；D: AES-Na；E: AES-Mg；F: AES-Ca），如图 3-3 所示。四个体系模型详细参数列于表 3-1。

表 3-1 体系的结构参数

Table3-1 The structure of parameter of systems

体系	表面活性剂	无机盐补偿离子	初始构型 / Å <sup>3</sup>
A		Na <sup>+</sup>	27.72×27.72×133.68
B	SDS	Mg <sup>2+</sup>	27.72×27.72×135.65
C		Ca <sup>2+</sup>	27.72×27.72×135.72
D		Na <sup>+</sup>	30.20×30.20×123.71
E	AES	Mg <sup>2+</sup>	30.20×30.20×123.20
F		Ca <sup>2+</sup>	30.20×30.20×123.46

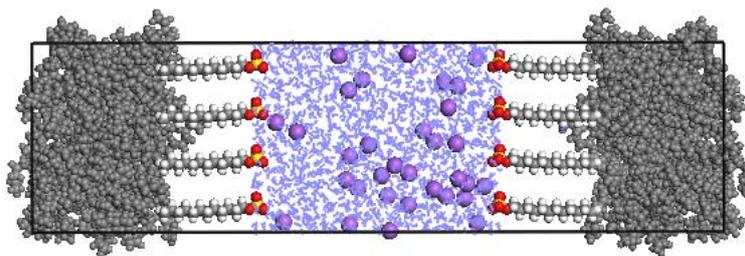


图 3-3 体系初始构型图

Fig3-3 The original configuration of simulation system

**模拟过程：**首先，固定水相以及表面活性剂头基进行 50 ps 退火处理，使表面活性剂烷烃链以及油相分子构型随机化。再取消固定进行构型优化，进行 300 ps 等温等压（NPT）模拟，使体系平衡且合理化。最后在此基础上进行 2 ns 的 NVT 模拟。

**模拟细节：**模拟温度选择 327 K、0.0001 GPa，温度通过 Andersen 恒温器调控<sup>[88]</sup>，压力通过 Berendsen 恒压器调控<sup>[89]</sup>；采用 Velocity Verlet 算法对牛顿方程进行求解<sup>[90]</sup>。范德华作用使用 Atom 法计算，截断半径 0.95 nm，Ewald 方法计算静电相互作用<sup>[61]</sup>。步长选择 1 fs，每 1 ps 记录一次轨迹信息。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 无机盐离子与表面活性剂结合方式及结合强度

##### 3.3.1.1. 头基与无机盐离子相互作用计算模型确定

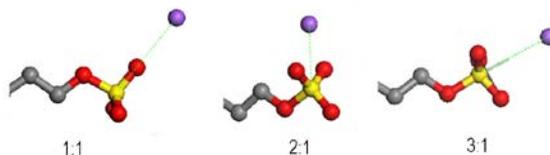


图 3-4 表面活性剂与无机盐离子结合方式示意图

Fig3-4 Surfactant and inorganic ions combination schematic diagram

表面活性剂 SDS 和 AES 头基中含有多个氧原子，但是只有 3 个氧原子处于自由状态(键未饱和)，这三个氧原子自由电子多、带电量高，因此无机盐离子主要与这 3 个氧作用。由于有 3 个氧原子，所以一个离子与头基的结合方式是多样化的。为了使模型能囊括或反映可能出现的所有结合方式，我们初始模型中离子与头基放置采用 3 种方式如图 3-4 所示：（1）1:1 型，离子只与一个氧原子结合，即离子在头基中 S 原子和 O 原子连线方向；（2）2:1 型，离子与两个氧原子结合即阳离子在  $\angle OSO$  的角平分线上，并与 S 原子和两个 O 原子共面；（3）3:1 型，离子与三个氧原子结合即离子在三个氧原子形

成的平面垂直线上且与三个氧原子的距离相同。

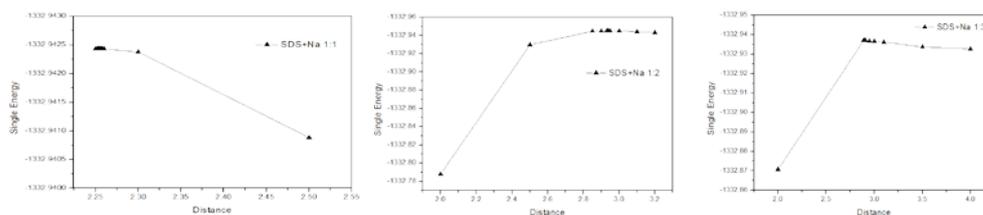


图 3-5 Na 离子与头基距离与体系能力的关系曲线

Fig3-5 The function of system energy and distance of Na ion and surfactant headgroup

表 3-2 无机盐离子与头基结合的最佳距离

Table3-2 The optimal distance of Na ion and surfactant headgroup

初始构型		最佳距离		
		$R_{O-ion}/\text{\AA}$	$R_{O-ion}/\text{\AA}$	$R_{O-ion}/\text{\AA}$
Na	1:1	2.255	4.569	4.569
	2:1	2.461	2.461	4.186
	3:1	2.923	2.923	2.923
SDS	1:1	1.945	4.274	4.276
	Mg 2:1	2.238	2.238	3.93
	3:1	2.69	2.69	2.69
Ca	1:1	2.163	4.481	4.483
	2:1	2.402	2.402	4.12
	3:1	2.782	2.782	2.782
Na	1:1	2.257	4.573	4.573
	2:1	2.465	2.465	4.195
	3:1	2.919	2.919	2.919
AES	1:1	1.945	4.276	4.276
	Mg 2:1	2.244	2.244	3.941
	3:1	2.616	2.616	2.616
Ca	1:1	2.174	4.494	4.494
	2:1	2.417	2.417	4.141
	3:1	2.826	2.826	2.826

通过对上述三种初始模型，经量子化学计算寻找得到能力最低最稳定的结合方式具有一定普适性。这三种模型虽然确定了离子与头基的结合方式，但是离子与氧原子的距离是可变的。为使模型更接近平衡状态，我们首先沿着离子与氧原子作用方向（图 3-4 中绿线方向）移动离子计算模型的单点能，得到能量随距离的变化曲线，如图 3-5 所示，得到三种方式下 Na、Mg、Ca 离子与头基结合模型能量极值点的结构参数，列于表 3-2。由表 3-2 可见，三种结合方式下离子距离头基中氧原子的距离大小依次是：Mg<Ca<Na，这是由于 Mg 离子带电量小且离子半径最小。此外对于同样的离子在相同的结合方式下，AES 距离离子的距离要略大于 SDS，推断 SDS 与离子的作用要强于 AES。

### 3.3.1.2. 无机盐离子与头基的结合方式及结合强度

通过对上述三种作用模型进行量子化学计算，得到阳离子与头基结合的稳定模型，如图 3-6 所示。优化后平衡模型的结构参数列于表 3-3。由表 3-3 可知，SDS-Na 的 1:1 模型优化后仍保持 1:1 型结构，而 2:1 型和 3:1 型优化后都为 2:1 型结构，并且优化后 2:1 型的能量要略低于 1:1 型。因此，SDS 与 Na 离子的结合方式主要包括 2:1 型和 1:1 型，且 2:1 型出现的概率更高。SDS 与 Mg 离子和 Ca 离子以及 AES 与 Na 离子、Mg 离子和 Ca 离子的初始模型优化后都为 2:1 型，所以它们的结合方式主要是 2:1 型。

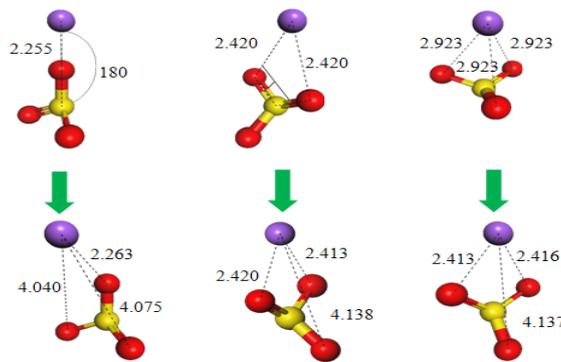


图 3-6 Na 离子与极性头的结合方式

Fig3-6 Binding modes and optimization structures between polar head and Na ion

接下来根据式 (3-3) 计算了 AES、SDS 与 Na、Mg、Ca 离子以 2:1 型方式结合时两者之间的结合能，结果如图 3-7 所示。

$$\Delta E = E_{sur-ion} - (E_{sur} + E_{ion}) \quad (3-3)$$

$E_{sur-ion}$  是离子对的总能量， $E_{sur}$  是相应单分子能量， $E_{ion}$  是离子能量。

由图可知，两种表面活性剂与 Na、Mg、Ca 结合能，可见  $\Delta E_{Ca} < \Delta E_{Mg} < \Delta E_{Na}$ ，这

表明  $\text{Ca}^{2+}$  与表面活性剂结合时释放能量多, 结合稳定, 结合后不易发生解离, 即三种阳离子与头基的结合强度依次是:  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$ 。因此, 两种表面活性剂对三种离子的耐盐能力依次为:  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$ 。此外, 对比 AES 和 SDS, AES 与 Na、Ca、Mg 离子之间的结合能绝对值小于 SDS 分子, 这表明 AES 与无机盐阳离子的结合强度弱于 SDS, 与 AES 结合的离子更容易解离。因此, AES 的耐盐性能要强于 SDS, 这与第二章中界面张力实验研究结论相吻合。

表 3-3 表面活性剂与离子形成的离子对的几何参数和结合能 ( $\Delta E$ )

Table3-3 Geometry parameters and binding energies of ion-pairs between surfactant and ion

Type	initial			optimized			E/Ha	$\Delta E/\text{Ha}$		
	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-ion}}/\text{nm}$				
	1:1	2.255	4.569	4.569	2.262	4.041	4.075	-1332.942436		
Na	2:1	2.461	2.461	4.186	2.413	2.42	4.138	-1332.945035	-0.019263	
	3:1	2.923	2.923	2.923	2.413	2.416	4.137	-1332.936968		
	1:1	1.945	4.274	4.276	1.928	3.697	3.852	-1370.579844		
SDS	Mg	2:1	2.238	2.238	3.93	2.07	2.076	3.759	-1370.571947	-0.021288
	3:1	2.69	2.69	2.69	2.071	2.076	3.759	-1370.582124		
	1:1	2.163	4.481	4.483	2.31	2.325	4.097	-1848.0018		
Ca	2:1	2.402	2.402	4.12	2.309	2.312	4.019	-1848.017726	-0.050659	
	3:1	2.782	2.782	2.782	2.313	2.314	4.026	-1847.988699		
	1:1	2.257	4.573	4.573	2.266	3.719	4.639	-1794.078475		
Na	2:1	2.465	2.465	4.195	2.419	2.423	4.137	-1794.080838	-0.001302	
	3:1	2.919	2.919	2.919	2.419	2.428	2.136	-1794.07162		
	1:1	1.945	4.276	4.276	2.075	2.087	3.838	-1831.712291		
AES	Mg	2:1	2.244	2.244	3.941	2.075	2.08	3.766	-1831.700953	-0.0034699
	3:1	2.616	2.616	2.616	2.073	2.081	3.768	-1831.711453		
	1:1	2.174	4.494	4.494	2.319	2.326	4.094	-2309.136357		
Ca	2:1	2.417	2.417	4.141	2.315	2.32	4.019	-2309.142705	-0.0302611	
	3:1	2.826	2.826	2.826	2.315	2.318	4.022	-2309.121803		

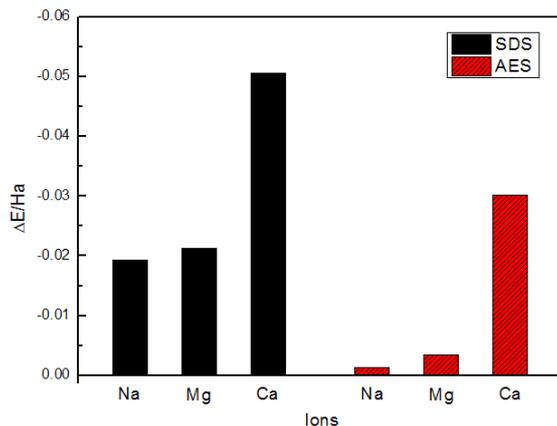


图 3-7 表面活性剂与离子的结合能

Fig3-7 Binding energies of surfactants and ions

### 3.3.2 无机盐离子对表面活性剂头基电荷分布的影响

表 3-4 列出了表面活性剂头基的电荷以及无机盐离子加入后头基电荷的变化。由表 3-4 中数据可知：首先，无离子结合或结合相同的离子时，AES 分子中头基（SO<sub>4</sub>）所带的电量小于 SDS 头基，这主要是由于 AES 分子中含有乙氧基，在极化作用下分散了头基的部分负电荷，使得 AES 与离子的静电相互作用弱于 SDS 与离子的静电相互作用，导致 AES 与离子的结合强度弱于 SDS 与离子的结合强度，由此推断可以得出 AES 的耐盐性能高于 SDS，这与上节研究结论相吻合；其次，离子与头基结合后头基所带的电量减少，通过对比离子加入后头基电荷变化 $\Delta q$ ，发现离子对 AES 头基电荷的影响小于 SDS，即 AES 耐盐能力优于 SDS；此外，对比表中数据可知，三种无机盐离子屏蔽电荷的能力依次为：Mg>Ca>Na，这是由于 Na 离子带电量少且离子半径大，所以对头基带电影响最弱，Mg 离子带电量较多且离子半径小与头基结合距离近（表 3-3），因此它对头基带电量的影响最大。

表 3-4 表面活性剂头基的电荷

Table3-4 The charge of surfactant headgroup

表面活性剂		No ion	Add Na(+0.904 e)	Add Mg(+1.649 e)	Add Ca(+1.814 e)
SDS	头基电荷(SO <sub>4</sub> )	-1.3100	-1.2330	-1.0360	-1.1970
	屏蔽电荷 $\Delta q$		0.0770	0.2740	0.1130
AES	头基电荷(SO <sub>4</sub> )	-1.2900	-1.2150	-1.0170	-1.1790
	屏蔽电荷 $\Delta q$		0.0750	0.2730	0.1110

## 3.3.3 无机盐离子在水溶液中的特性

上述通过量子化学计算考察了单个表面活性剂与无机盐离子的结合方式及强度，下面通过 MD 模拟考察了一定浓度下无机盐离子对表面活性剂在油水界面自组装行为的作用机理。

无机盐离子主要作用环境是水溶液，因此我们首先通过径向分布函数 (RDF) 以及均方根位移曲线考察了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  三种无机盐阳离子与水分子的相互作用以及它们的水化能力和在水中的扩散运移能力。图 3-8 为三种离子与水中氧原子的径向分布函数。可见， $\text{Mg}^{2+}$  的 RDF 在 1.968 Å 处出现第一个强峰，在 4.329 Å 处出现第二个峰； $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  在 2.299 Å 处出现第一强峰，在 4.641 Å 处出现第二个峰。第一个峰的强度依次为： $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ 。 $\text{Mg}^{2+}$  与水的相互作用最强，这是由于  $\text{Mg}^{2+}$  带有 2 个负电并且离子半径最小。通过对 RDF ( $\text{Ion-O}_w$ ) 积分得到  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  三种离子第一水化层中水分子数目即离子的水分子配位数分别为：2.32、3.08、2.91，如图 3-9 所示。显然， $\text{Mg}^{2+}$  结合的水分子最多，即三种离子水化作用强度依次为： $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ 。强的水化作用导致离子在水扩散运移受到的限制较强。图 3-10 为离子在水中的均方根位移曲线 (MSD)，MSD 计算如式 3-4 所示，可见三种无机盐离子在水中的扩散运移能力依次为： $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

$$MSD = R(t) = \left\langle \left| \bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (3-4)$$

式中，括号表示平均值， $\bar{r}_i(t)$  表示时间  $t$  时粒子  $i$  的位置。

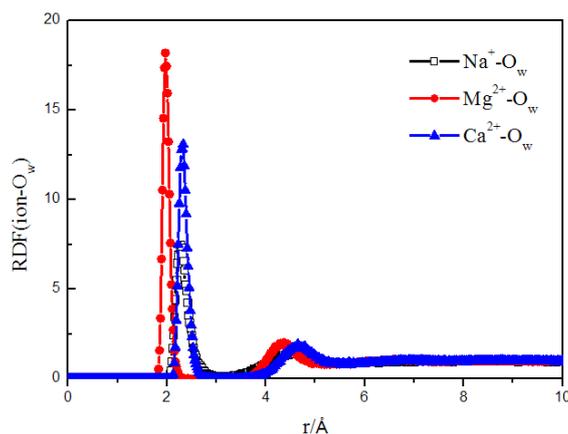


图 3-8 离子与水中氧原子(O)之间的径向分布函数

Fig3-8 The RDF between the Ion and O atoms of water

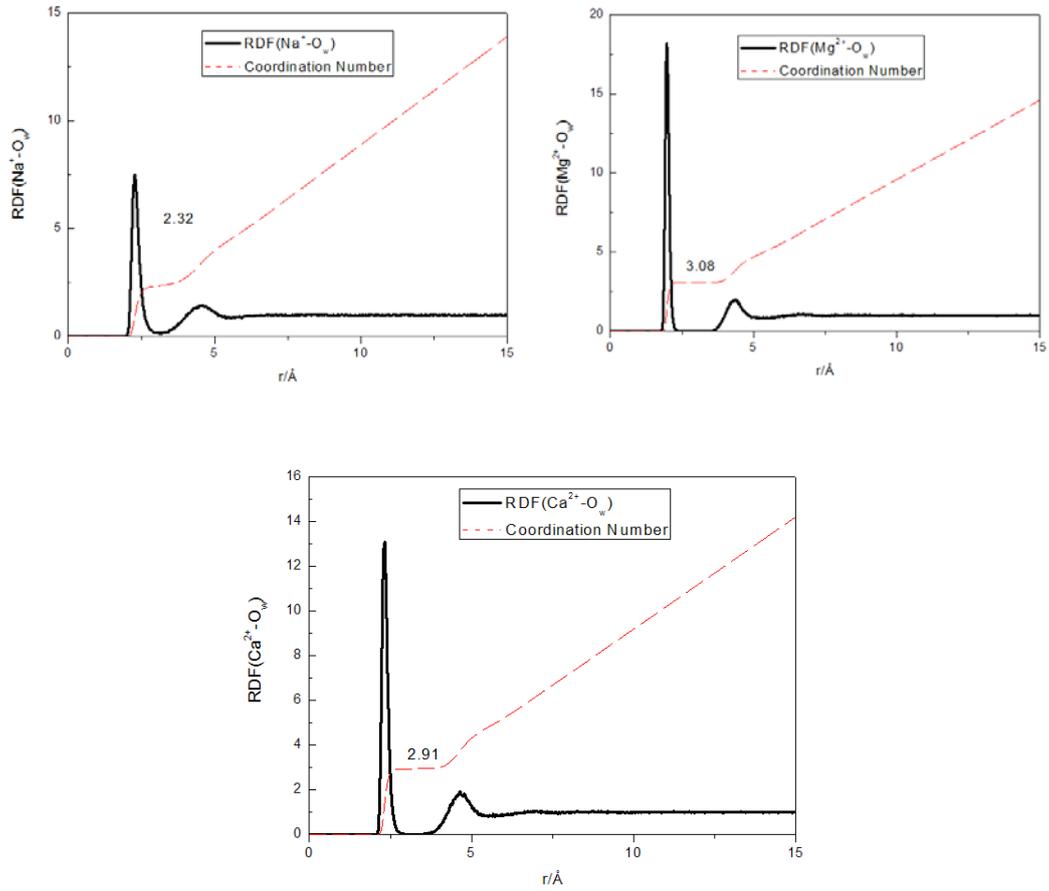


图 3-9 离子与水分子的配位数

Fig3-9 The coordination number between ion and water

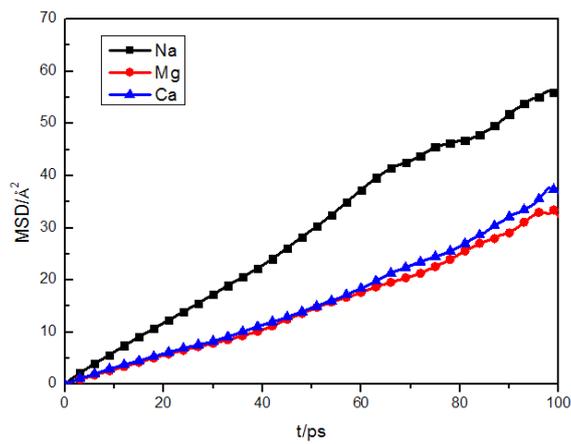
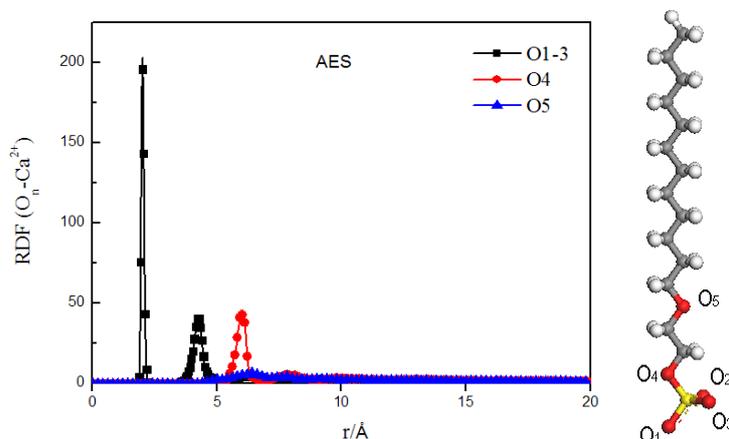


图 3-10 离子的均方根位移曲线

Fig3-10 The mean square displacement(MSD) of the ions

## 3.3.4 无机盐离子与头基的相互作用

图 3-11 表面活性剂中氧原子与  $\text{Ca}^{2+}$  之间的径向分布函数Fig3-11 The RDF between the O atoms of surfactant and  $\text{Ca}^{2+}$ 

阳离子主要和头基中的氧原子作用，而 AES 及 SDS 头基中含有多个性质不同的氧原子，根据其成键情况主要有以下三种：（1）S 原子成一个键（ $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ ）；（2）分别与 S 原子和 C 原子成两个键（ $\text{O}_4$ ）；（3）与两个 C 原子成两个键（ $\text{O}_5$ ）。图 3-11 为 AES 分子中三种 O 原子与  $\text{Ca}^{2+}$  的径向分布函数。可见， $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Ca}^{2+})$  在  $2.017 \text{ \AA}$  处出现第一个强峰，在  $4.305 \text{ \AA}$  处出现第二个峰；而  $\text{RDF}(\text{O}_4-\text{Ca}^{2+})$  则在  $6.073 \text{ \AA}$  处出现第一个较弱峰，强度与  $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Ca}^{2+})$  的第二个峰相当， $\text{RDF}(\text{O}_4-\text{Ca}^{2+})$  第一峰出现在更远的位置  $6.443 \text{ \AA}$  处，且强度极弱。所以，表面活性剂头基中与无机盐阳离子的相互作用主要取决于与 S 原子成一个键的  $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 。因此，后面研究中，在考察表面活性剂与无机盐的相互作用时只考虑了  $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  与无机盐阳离子的相互作用。

图 3-12 为表面活性剂头基中氧原子与无机盐离子之间的径向分布函数。可见，对于 SDS 分子： $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Na}^+)$  在  $1.948 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 184.224，在  $3.789 \text{ \AA}$  处出现第二个峰； $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Mg}^{2+})$  在  $1.633 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 70.640，在  $3.909 \text{ \AA}$  处出现第二个峰； $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Ca}^{2+})$  在  $1.989 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 270.265，在  $4.226 \text{ \AA}$  处出现第二个峰。对于 AES 分子： $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Na}^+)$  在  $1.972 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 160.583，在  $4.204 \text{ \AA}$  处出现第二个峰； $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Mg}^{2+})$  在  $1.661 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 59.816，在  $3.948 \text{ \AA}$  处出现第二个峰； $\text{RDF}(\text{O}_{1-3}-\text{Ca}^{2+})$  在  $1.989 \text{ \AA}$  出现第一个峰，其强度为 204.492，在  $4.225 \text{ \AA}$  处出现第二个峰。显然，相同离子的 RDF 曲线中，SDS 峰的位置横坐标小于 AES，且 SDS 第一个峰的强度大于 AES，这说明离子距离 SDS 头基中氧原子更近且更多的离子分布在 SDS 头基附近，由此可知 SDS 头基与

三种无机盐离子的相互作用要强于 AES，所以 AES 的抗无机盐离子能力更强，这与量子化学计算研究结论相吻合。此外，两种表面活性剂体系中 RDF ( $O_{1-3}-Mg^{2+}$ ) 的第一个峰位置横坐标最小，这是由于  $Mg^{2+}$  半径最小导致的；RDF ( $O_{1-3}-Ca^{2+}$ ) 的第一峰强度最大，表明  $Ca^{2+}$  在头基附近聚集最多，这是由于  $Ca^{2+}$  带电量最大；但有趣的是带同样电荷的  $Mg^{2+}$  峰强度却最小，这是因为  $Mg^{2+}$  水化作用最强，在水中扩散运移能力弱，并且它与头基结合时需要首先打破  $Mg^{2+}$  周围的水化层，需要克服的能垒最高，因此 RDF ( $O_{1-3}-Mg^{2+}$ ) 的第一个峰强度较弱。

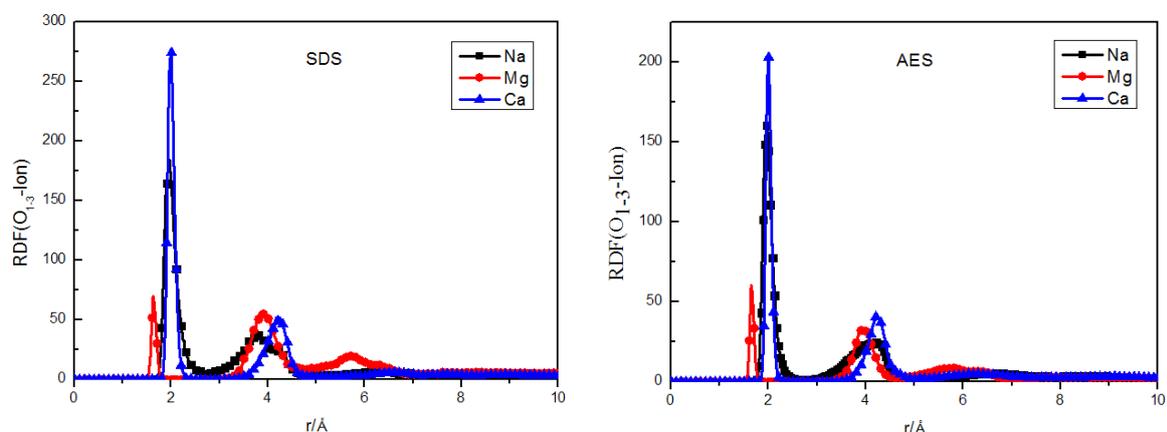


图 3-12 表面活性剂中氧原子( $O_{1-3}$ )与阳离子之间的径向分布函数

Fig3-12 The RDF between the  $O_{1-3}$  and ions

### 3.3.4 无机盐离子对表面活性剂自组装结构的影响

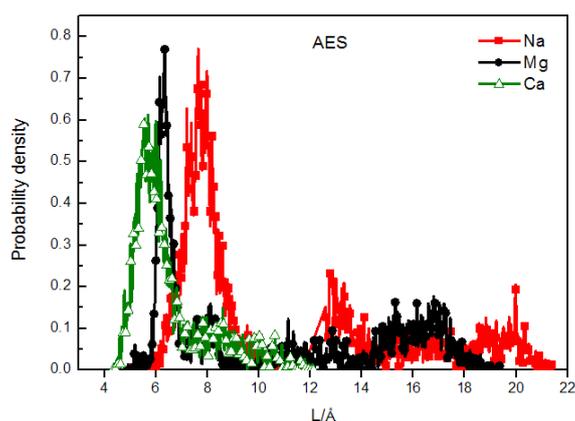


图 3-13 相邻 S 原子间距离的长度分布

Fig3-13 The length distribution of the distance between nearby two S atoms

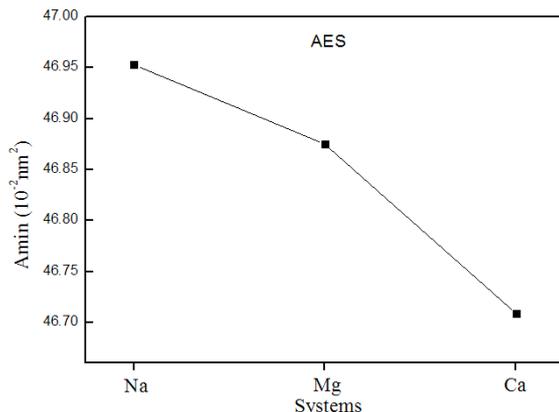


图 3-14 表面活性剂在界面处的占有面积

Fig3-14 The possessive surface of surfactant at interface

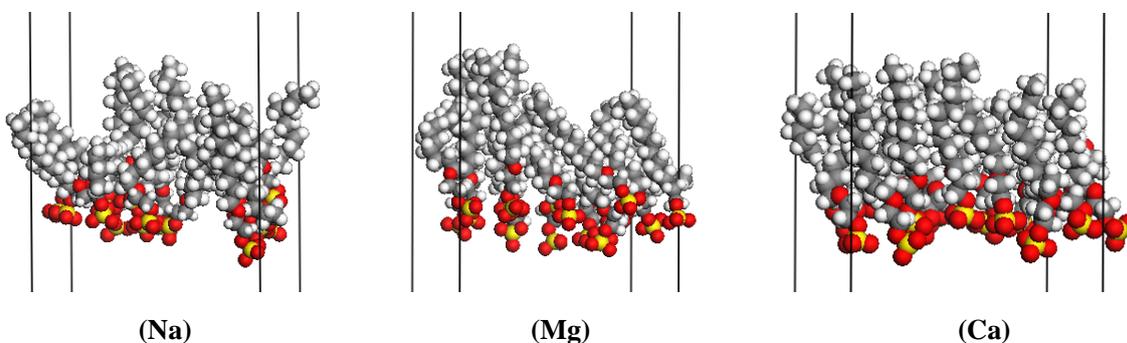


图 3-15 表面活性剂自组装膜构型图

Fig3-15 Snapshots of the surfactant monolayers of different systems

上述研究考察了离子与表面活性剂头基的相互作用，离子结合头基后会影晌头基在界面上的组装结构。图 3-13 给出了表面活性剂 AES 体系中相邻头基中 S 原子间的距离分布。根据距离分布可得到 D、E、F（表 3-1）三个体系中相邻 S 原子间的平均距离分别： $6.852 \text{ \AA}$ 、 $6.847 \text{ \AA}$ 、 $6.834 \text{ \AA}$ ，由此可知，离子对头基排列的影响依次是： $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。这是由于  $\text{Ca}^{2+}$  在头基附近聚集多，对头基静电排斥屏蔽作用强，头基排列最为紧密。根据相邻 S 间平均距离计算得到，头基在界面处的占有面积如图 3-14 所示。可见体系头基占有面积依次是  $\text{D} > \text{E} > \text{F}$ 。头基占有面积小会导致表面活性剂尾链排列紧密，尾链间的范德华吸引作用增强，尾链排布更加有序规则，并趋于向垂直油/水界面方向排布，如图 3-15 所示。

### 3.3.5 无机盐离子对体系界面张力的影响

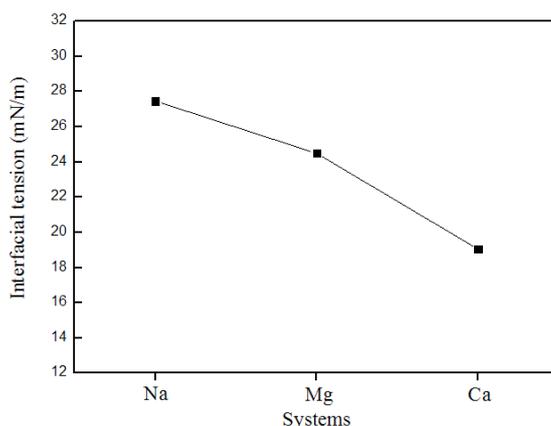


图 3-16 体系的界面张力

Fig3-16 The interfacial tension of different systems

界面张力是评价油/水界面性质的重要标准，由式(3-5)<sup>[9]</sup>计算得到 D、E、F 体系的界面张力分别为 27.459 mN·m<sup>-1</sup>、24.482 mN·m<sup>-1</sup> 和 19.036 mN·m<sup>-1</sup>。

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left[ P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \right] \quad (3-5)$$

$L_z$  表示体系 z 轴方向的长度； $P_{zz}$  指体系在 z 轴方向的压力张量； $P_{xx}$  和  $P_{yy}$  表示体系切向的压力张量。

显然，当补偿离子为  $\text{Ca}^{2+}$  时，体系界面张力最低， $\text{Mg}^{2+}$  次之， $\text{Na}^+$  最差。主要是由于  $\text{Ca}^{2+}$  与头基作用强，在头基附近吸附量大，对头基间静电屏蔽作用强，使表面活性剂聚集紧密，自组装膜更有序规则，因此体系的界面张力最低。

## 3.4 小结

本章以十二烷基硫酸钠和十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠为研究对象，通过量子化学计算研究了无机盐离子与表面活性剂的结合方式以及结合强度，并考察了无机盐离子对表面活性剂电荷分布的影响，通过分子动力学模拟方法探索了无机盐在水中的特性以及对表面活性剂油水界面自组装结构的影响，得出以下结论：

- (1) 无机盐离子与头基结合方式以 2:1 型为主且结合强度依次为： $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$ ；AES 与无机盐离子的结合强度弱于 SDS 即 AES 抗无机盐离子能力强于 SDS。
- (2) 无机盐离子与头基结合能够降低头基的带电量，三种离子对头基带电量的降

低能力依次为： $Mg > Ca > Na$ ；且无机盐离子对 AES 头基电荷的降低能力小于 SDS。因此，综合离子与表面活性剂的结合强度以及对表面活性剂头基带电量的降低能力，可以得出 AES 的耐盐性能优于 SDS，与实验结论一致。

(3) 由于离子带电量以及离子半径的差异，三种无机盐离子在水中的扩散能力依次为： $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Na^+$ ；离子的水化作用依次为： $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ ；

(4) AES 头基与离子的相互作用弱于 SDS，即无机盐离子更容易地在 SDS 头基附近聚集，因此 AES 抗无机盐能力优于 SDS。

(5)  $Ca^{2+}$  由于在头基附近聚集数目多，与头基间静电排斥的屏蔽作用强，使表面活性剂结合紧密，自组装膜更为有序规则，所以体系的界面张力最低，相比， $Mg^{2+}$  次之， $Na^+$  最弱。

## 第四章 无机盐浓度对表面活性剂性能影响的理论研究

实验研究表明无机盐离子的种类和浓度对表面活性剂降低油水界面张力能力有着重要的影响。上章主要通过量子化学和分子动力学考察了 Na、Mg、Ca 三种无机盐离子与表面活性剂的作用方式、结合强度、对表面活性剂头基电性的影响以及对油水界面自组装结构的影响机理。但是量子化学计算体系不易太大，难以用于考察离子浓度的影响机理。因此，本章采用分子模拟方法考察了无机盐浓度对表面活性剂在油/水界面聚集行为以及界面张力变化的微观机理。

### 4.1 模拟方法

选用常用的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS），如图 4-1 所示。本论文分子模型构建、计算及分析都由 MS 软件完成。

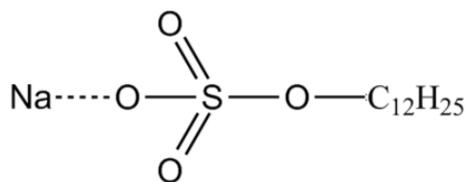


图 4-1 SDS 结构简式

Fig4-1 The sketch structure of SDS surfactant

模拟选用 Compass 力场<sup>[87]</sup>，分子总的势能包括成键相互作用（diagonal and off-diagonal cross coupling terms）和非键相互作用（Coulombic and van der Waals）两项，如 4-1 式所示。

$$E_{total} = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{cross} + E_{non-bond} \quad (4-1)$$

非键相互作用能表达式如下：

$$E_{non-bond} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4-2)$$

式中  $q$  表示电荷， $r$  表示不同原子间的距离， $\varepsilon$  表示势阱深度， $i, j$  表示不同原子。

本文采用了表面活性剂在油/水界面自组装膜研究中被广泛应用的对称模拟。模型构建过程如下：首先，通过软件中 Visualizer 模块构建 SDS、无机盐、水、油相分子模型，并采用分子力场方法优化得到分子最优构型；然后，利用 Amorphous Cell 模块，搭建含

0 个  $\text{MgCl}_2$ 、4 个  $\text{MgCl}_2$ 、16 个  $\text{MgCl}_2$ 、32 个  $\text{MgCl}_2$  水相（含无机盐补偿离子）、油相及 SDS 表面活性剂膜（含 16 个 SDS 阴离子部分）；最后，通过“build layer”将各相组合，将表面活性剂膜至于水相两侧，头基插入水相中，油相置于表面活性剂膜两侧，组合得到计算体系模型，如图 4-2 所示。四个体系模型详细参数列于表 4-1。

表 4-1 体系的结构参数

Table 4-1 The structure of parameter of systems

体系	加入 $\text{MgCl}_2$	初始构型 / $\text{\AA}^3$	平衡构型 / $\text{\AA}^3$
A	0	34.00×34.00×133.68	32.35×32.35×117.68
B	4	34.00×34.00×135.65	30.86×30.86×123.13
C	16	34.00×34.00×135.72	30.84×30.84×123.11
D	32	34.00×34.00×136.23	30.92×30.92×123.88

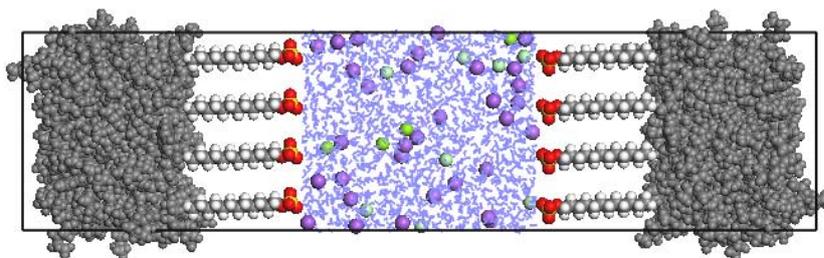


图 4-2 体系初始构型图

Fig 4-2 The original configuration of simulation system

**模拟过程：**首先，固定水相及表面活性剂头基进行 50 ps 的退火处理，使表面活性剂烷烃链以及油相分子构型随机化。再取消固定进行构型优化，进行 300 ps 等温等压（NPT）模拟，使体系平衡且合理化。最后在此基础上进行 1 ns 的 NPT 模拟。

**模拟细节：**模拟温度选择 327 K、0.0001 GPa，温度通过 Andersen 恒温器调控<sup>[88]</sup>，压力通过 Berendsen 恒压器调控<sup>[89]</sup>；采用 Velocity Verlet 算法对牛顿方程进行求解<sup>[90]</sup>。范德华作用使用 Atom 法计算，截断半径 0.95 nm，Ewald 方法计算静电相互作用<sup>[61]</sup>。步长选择 1 fs，每 1 ps 记录一次轨迹信息。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 构型分析

图 4-3 为体系的平衡构型图。由图可见，表面活性剂头基浸入水相中，烷基尾链插入油相中，表面活性剂在油/水界面形成具有一定粗糙度的自组装单层膜，这与其他表面

活性剂界面自组装研究的现象一致<sup>[59-63]</sup>，因此，我们的模拟具有一定合理可靠性。由图 4-3A 可见，不含  $\text{MgCl}_2$  时体系中的  $\text{Na}^+$  在静电力的作用下主要分布在表面活性剂头基附近，少数分布在水相。当加入 4 个  $\text{MgCl}_2$  时，部分头基附近的  $\text{Na}^+$  被  $\text{Mg}^{2+}$  取代，从头基附近迁移至水相中，这是由于  $\text{Mg}$  离子带电量与头基间的静电相互作用强导致的，如图 4-3B 所示。当继续向水中加入  $\text{MgCl}_2$ （含 16 个  $\text{MgCl}_2$ ）时， $\text{Na}^+$  进一步被  $\text{Mg}^{2+}$  取代，大量分布在水相中心附近， $\text{Mg}^{2+}$  则主要分布在头基及界面附近，如图 4-3C 所示。当加入 32 个  $\text{MgCl}_2$  时，由于水相中离子浓度过高，离子在界面吸附量基本饱和，大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  分布在水相中，如图 4-3D 所示。由此可见含少量或不含  $\text{MgCl}_2$  时，油相分子几乎完全覆盖了表面活性剂的尾链区域，但含量较大时，油相对尾链的覆盖程度明显减弱，有部分尾链未与油相接触，这必然影响表面活性剂与油相的相互作用，导致表面活性剂降低界面张力能力的改变。

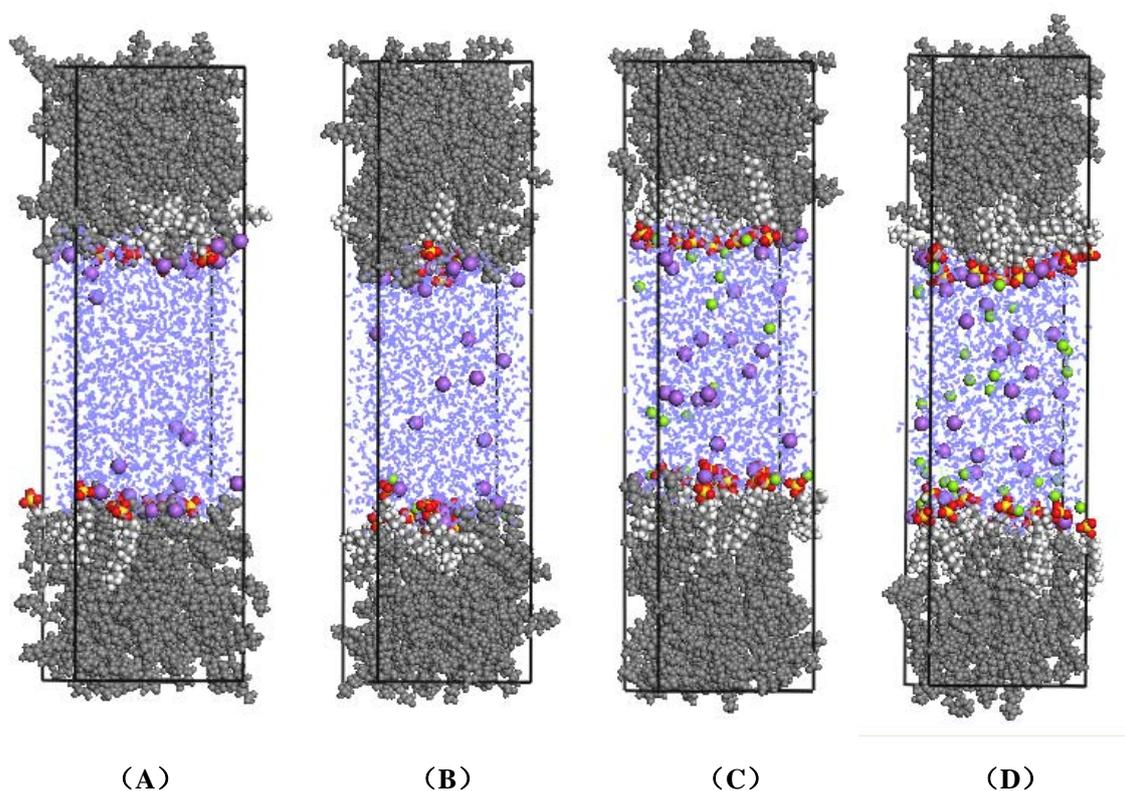


图 4-3 体系的平衡构型图

(A: 不含  $\text{MgCl}_2$ , B: 含 4  $\text{MgCl}_2$ , C: 含 16  $\text{MgCl}_2$ , D: 含 32  $\text{MgCl}_2$ )

Fig4-3 The equilibrated configuration of different systems

## 4.2.2 无机盐离子的分布及相互作用

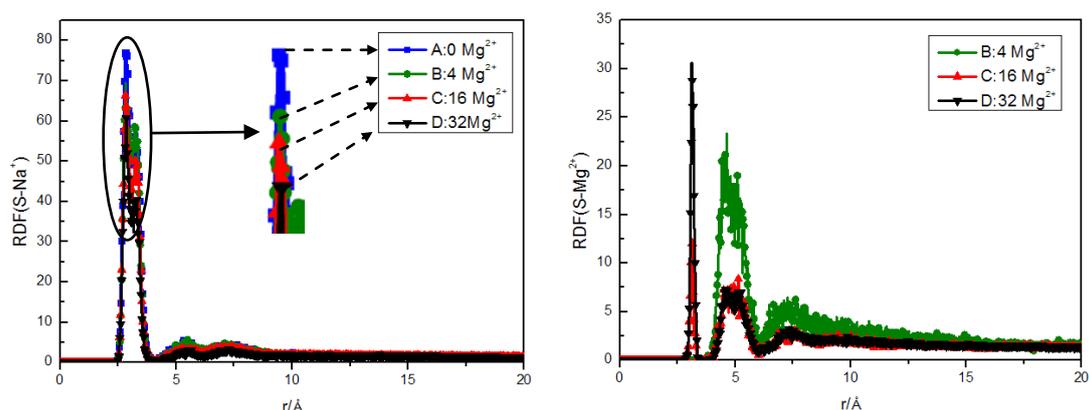


图 4-4 表面活性剂中硫原(S)与钠离子和镁离子之间的径向分布函数

Fig4-4 The RDF between the S (S atoms of surfactant) and counterion  $\text{Na}^+$  /  $\text{Mg}^{2+}$ 

表面活性剂在油/水界面吸附自组装后,界面变得弯曲具有一定的粗糙度,由表面活性剂头基中硫原子所构成的平面与水相表面基本平行。因此,我们用硫原子所构成的表面代表油水界面,通过计算表面活性剂中硫原子与无机盐离子间的径向分布函数(RDF)来研究无机盐离子在界面附近的分布规律,结果如图 4-4 所示。

由图 4-4 左图  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  可见,  $\text{Na}^+$  在  $2.826 \text{ \AA}$  处出现第一个峰,在  $3.278 \text{ \AA}$  处出现第二个峰,在  $5.417 \text{ \AA}$  处出现第三个峰,在  $7.222 \text{ \AA}$  处出现第四个峰,  $9.000 \text{ \AA}$  后曲线基本平衡。这表明  $\text{Na}^+$  在界面处分布主要有四种状态。第一和第二两个峰位置相近且强度远远强于另外两个峰,说明在头基静电吸引下  $\text{Na}^+$  主要分布在界面附近。且随着  $\text{Mg}^{2+}$  加入量的增加峰值的强度逐渐减小,说明加入的  $\text{Mg}^{2+}$  逐渐的取代了界面处的  $\text{Na}^+$ , 使更多的  $\text{Na}^+$  分布在水相中。 $\text{Na}^+$  之所以在头基附近分布是由于它与中氧原子 ( $\text{O}_s$ ) 存在强烈的静电吸引作用。但有趣的是在  $\text{RDF}(\text{O}_s-\text{Na}^+)$  曲线(图 4-5 左图)只出现了 3 个峰比  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  曲线少一个峰。对比  $\text{RDF}(\text{O}_s-\text{Na}^+)$  曲线三个峰的位置(第一个峰:  $2.052 \text{ \AA}$ 、第二个峰:  $4.009 \text{ \AA}$ 、第三个峰:  $6.452 \text{ \AA}$ )与  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  曲线的四个峰位置,不难发现  $\text{RDF}(\text{O}_s-\text{Na}^+)$  曲线的第一个峰位对应着  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  曲线的第一、二两个峰位。这表明  $\text{Na}^+$  与头基紧密结合的方式主要有两种,如图 4-6 所示:(1)  $\text{Na}^+$  在  $\text{O}_s$  强的静电吸引下进入 S 原子所在平面中与多个氧原子紧密结合,不仅屏蔽了头基的电荷同时还起到桥接作用,将相邻的两个头基链接起来,此时  $\text{Na}^+$  与 S 硫距离最近是  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  的第一个峰;(2)  $\text{Na}^+$  在强的静电吸引下与一个  $\text{O}_s$  原子紧密结合,不进入 S 原子所在平面而是沿着 S- $\text{O}_s$  的方向分布,此时对应着  $\text{RDF}(\text{S}-\text{Na}^+)$  中的第二个峰。

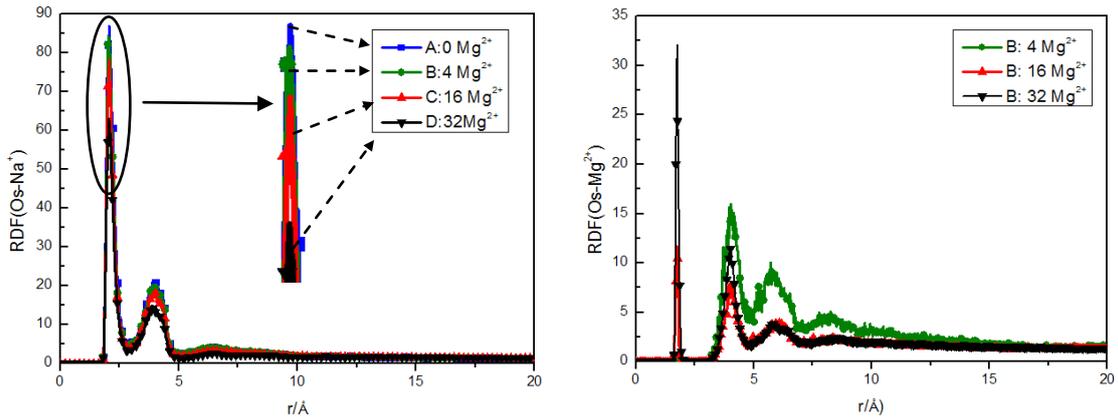


图 4-5 表面活性剂中氧原(O<sub>s</sub>)与钠离子和镁离子之间的径向分布函数

Fig4-5 The RDF between the O<sub>s</sub> (O atoms of surfactant ) and counterion Na<sup>+</sup>/ Mg<sup>2+</sup>

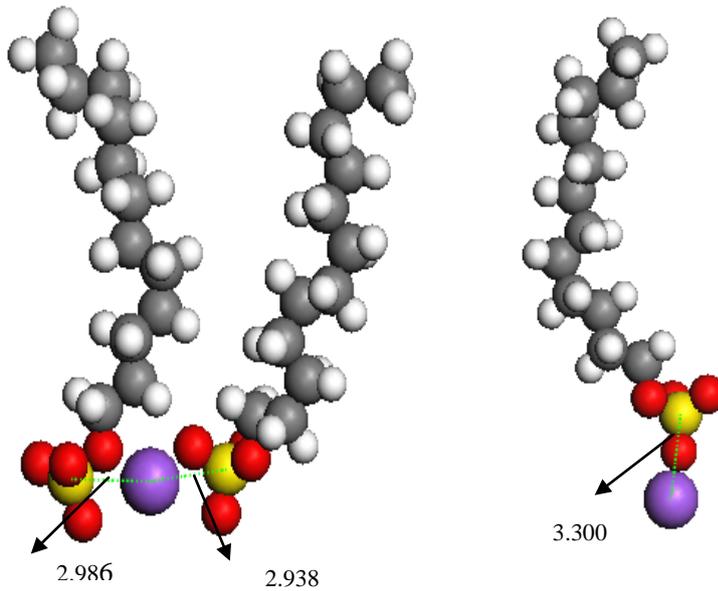


图 4-6 表面活性剂及 Na<sup>+</sup>的平衡构型图

Fig4-6 The equilibrated configuration of surfactants and Na<sup>+</sup>

图 4-4 右图为 S 原子与 Mg<sup>2+</sup>离子的 RDF 曲线，可见 Mg<sup>2+</sup>离子的含量不同对 RDF (S-Mg<sup>2+</sup>) 曲线有着显著的影响。当加入 4 个 Mg<sup>2+</sup>离子时，曲线在 4.074 Å 处出现第一个峰且强度较高，在 7.409 Å 处出现第二个峰。当加入大量 Mg<sup>2+</sup> (16 Mg<sup>2+</sup>、32 Mg<sup>2+</sup>) 时，曲线在 3.126 Å 处出现第一个峰，在 4.074 Å 处出现第二个峰，在 7.409 Å 处出现第三个峰。对比含 C 体系中 RDF (S-Mg<sup>2+</sup>) 与 RDF (S-Na<sup>+</sup>) 曲线可见，RDF (S-Mg<sup>2+</sup>) 的第一个峰位置在 RDF (S-Na<sup>+</sup>) 的第二个峰和第三个峰之间即 Na<sup>+</sup>距离界面更近，这是由于 Mg<sup>2+</sup>离子的水化作用强于 Na<sup>+</sup>离子，Mg<sup>2+</sup>离子大的水化半径限制了它与 O 原子

的结合。当加入  $\text{Mg}^{2+}$  量超过 16 个时，界面双电层被压缩， $\text{Mg}^{2+}$  获得了足够的能量，打破了水化层对它的束缚，在强静电力作用下与 O 原子紧密结合，从而在 3.126 Å 处出现第一个超强的峰。如图 4-5 中 RDF (Os-  $\text{Mg}^{2+}$ ) 所示，当加入大量  $\text{Mg}^{2+}$  时，在 1.743 Å 处出现第一强峰，该位置较 RDF (Os- $\text{Na}^+$ ) 的第一个峰位置 2.052 Å 更加接近 O 原子，这是由于  $\text{Mg}^{2+}$  打破水化层束缚后， $\text{Mg}^{2+}$  的离子半径小于  $\text{Na}^+$  的离子半径并且带电量是  $\text{Na}^+$  两倍，因此  $\text{Mg}^{2+}$  与 O 原子的结合位置距离 O 原子更近。

#### 4.2.3 表面活性剂自组装结构及性质

上述考察了随着  $\text{Mg}^{2+}$  加入体系中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等无机盐离子分布的影响，无机盐离子在头基附近聚集后屏蔽了头基间的静电排斥作用，改变表面活性剂在界面自组装结构。下面通过构型、表面活性剂链长分布、有序参数等参量考察了  $\text{Mg}^{2+}$  的加入对表面活性剂在油水界面自组装结构和性质的影响。

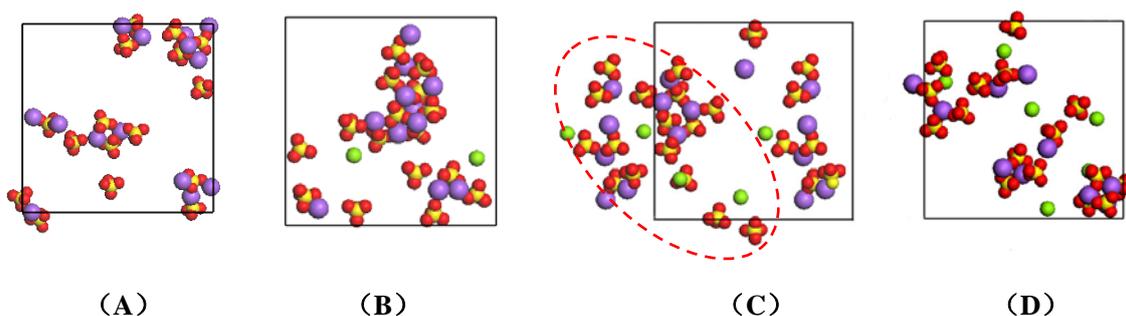


图 4-7 表面活性剂头基分布图

(A: 不含  $\text{MgCl}_2$ , B: 含 4  $\text{MgCl}_2$ , C: 含 16  $\text{MgCl}_2$ , D: 含 32  $\text{MgCl}_2$ )

Fig4-7 Snapshots of the distribution of surfactant headgroups equilibrated configuration

随着加入  $\text{Mg}^{2+}$  的增多，增加了无机盐离子在表面活性剂头基附近的吸附量，影响了表面活性剂在界面的自组装结构。首先，无机盐离子吸附量的增加，增强了对头基间的静电屏蔽作用，导致了头基排布疏密程度发生变化。图 4-7 给出了四个体系平衡时刻头基在界面上的分布构型图。由图可见，随着体系中加入  $\text{Mg}^{2+}$  的增多，头基结合的  $\text{Mg}^{2+}$  逐渐增多，(A 体系: 0 个; B 体系: 2 个; C 体系: 4 个; D 体系: 7 个) 取代了与头基结合的  $\text{Na}^+$ ，从而使头基结合的  $\text{Na}^+$  逐渐减少 (A 体系: 14 个; B 体系: 11 个; C 体系: 10 个; D 体系: 9 个) 这与章节 4.2.2 中的研究结论相一致。与  $\text{Na}^+$  离子先比， $\text{Mg}^{2+}$  离子具有较小的离子半径、高的带电量，因此  $\text{Mg}^{2+}$  易取代  $\text{Na}^+$  与头基结合，对头基静电屏蔽作用增强，这导致了头基电性的减弱。头基电性减弱后，头基与周围水分子间的相互作用

随之减小，根据公式 4-3 计算得到头基与水的相互作用能，如图 4-8 所示。由图 4-8 可知，随着体系中加入  $Mg^{2+}$  离子的增多，表面活性剂与水分子的相互作用逐渐减弱。同时，头基电性的减弱也意味着头基之间的排斥作用减弱，因此头基排布会更加致密，如图 4-7 所示，对于含有不同个数  $Mg^{2+}$  离子的三个体系中，头基的排布致密程度满足顺序： $C>B>A$ 。但是当含有 32 个  $Mg^{2+}$  时，头基的排布明显又变稀疏了，如图 4-7D 所示，降低的原因将在后面部分进行阐释。

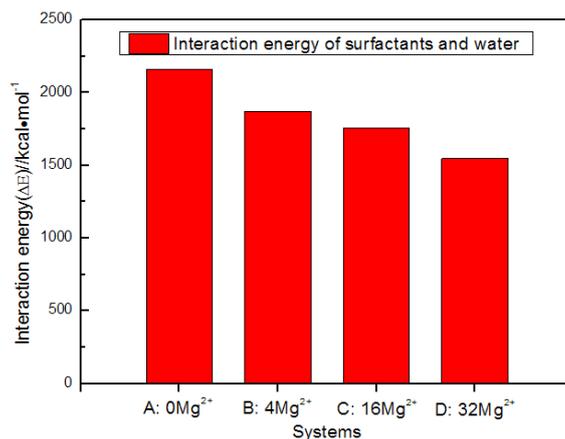


图 4-8 表面活性剂与水的相互作用能

Fig4-8 The interaction energy between surfactant monolayers and water

$$\Delta E = E_A + E_B - E_{AB} \quad (4-3)$$

头基聚集紧密程度将直接影响表面活性剂在油水界面的自组装结构。图 4-9 为体系平衡时表面活性剂自组装膜构型图。不含  $Mg^{2+}$  离子时，由于  $Na^+$  离子对头基静电屏蔽较弱，头基排布稀疏，尾链自由运动空间较大，导致尾链分布杂乱无规则，如图 4-9A；当加入 4 个  $Mg^{2+}$  离子后， $Mg^{2+}$  离子取代了少量的  $Na^+$  离子，由于其电荷量大，增加了对头基静电作用的屏蔽，头基之间排斥减弱，排布趋于致密，尾链的自由运动空间减小，从而使尾链聚集变的规则有序，按一定的方向排布，如图 4-9B 所示；当含有 16 个  $Mg^{2+}$  离子时， $Mg^{2+}$  离子进一步取代  $Na^+$  离子，并且由于水相中离子浓度的增加， $Mg^{2+}$  离子获得了足够的能量，跨越了其到头基间的能垒，紧密地与头基中的氧原子结合，大幅度地屏蔽了头基的电性，因此尾链排布更加有序规则，在分子间力作用下尾链趋于垂直于界面伸展，如图 4-9C 所示。但当加入 32 个  $Mg^{2+}$  离子时，我们却发现表面活性剂的自组装膜并未变的更加规则，反而变杂乱，如图 4-9C 所示。为此，我们进一步考察了自组装膜结构，图 4-10 给出了自组装膜平衡构型的俯视图。由图 4-10 可见，含 32 个  $Mg^{2+}$

时，部分表面活性剂尾链会相互缠绕聚集形成一个大的聚集体，如图 4-10D 红色圆圈区域所示，放大后显示表面活性剂在界面处形成了一个半胶束，如图 4-11 所示。为了验证并定量的描述表面活性剂形成的半胶束结构，计算了组成半胶束的所有原子在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向的相对浓度分布曲线，如图 4-12 所示。可见  $x$ 、 $y$  方向浓度分布类似吉布斯函数； $z$  方向上在  $80 \text{ \AA}$  左右相对浓度骤然增加后逐渐降低，到  $100 \text{ \AA}$  左右降低至 0。因此，可以确定该聚集结构为一个半胶束，直径约  $25 \text{ \AA}$ 、高约  $20 \text{ \AA}$ ，平铺在油水界面上。半胶束结构形成必然导致自组装膜结构的有序性降低和表面活性剂头基分布稀疏，这也解释了图 4-7D 和图 4-9D 中出现的现象。

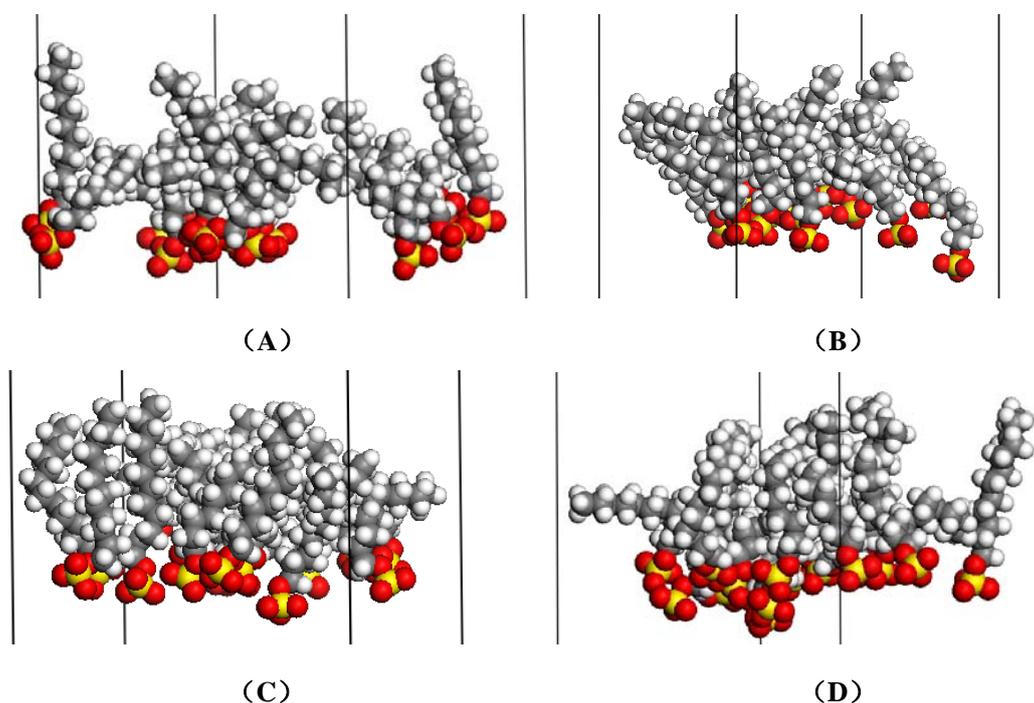


图 4-9 表面活性剂自组装膜平衡构型图

Fig4-9 Snapshots of the surfactant monolayers of different systems

(A: 不含  $\text{MgCl}_2$ , B: 含  $4 \text{ MgCl}_2$ , C: 含  $16 \text{ MgCl}_2$ , D: 含  $32 \text{ MgCl}_2$ )

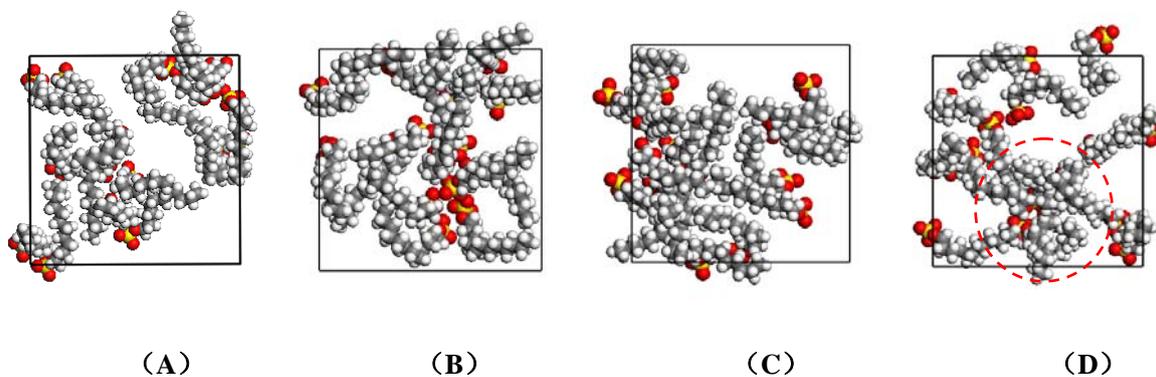


图 4-10 表面活性剂自组装膜平衡构型俯视图

Fig4-10 The top view of the surfactant monolayers of different systems

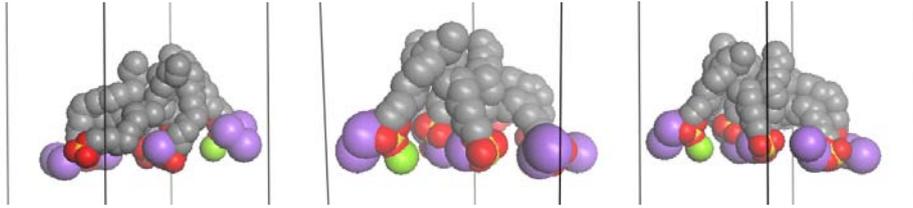


图 4-11 表面活性剂半胶束结构不同视角构型图

Fig4-11 The different view of the configuration of surfactants half micelle structure

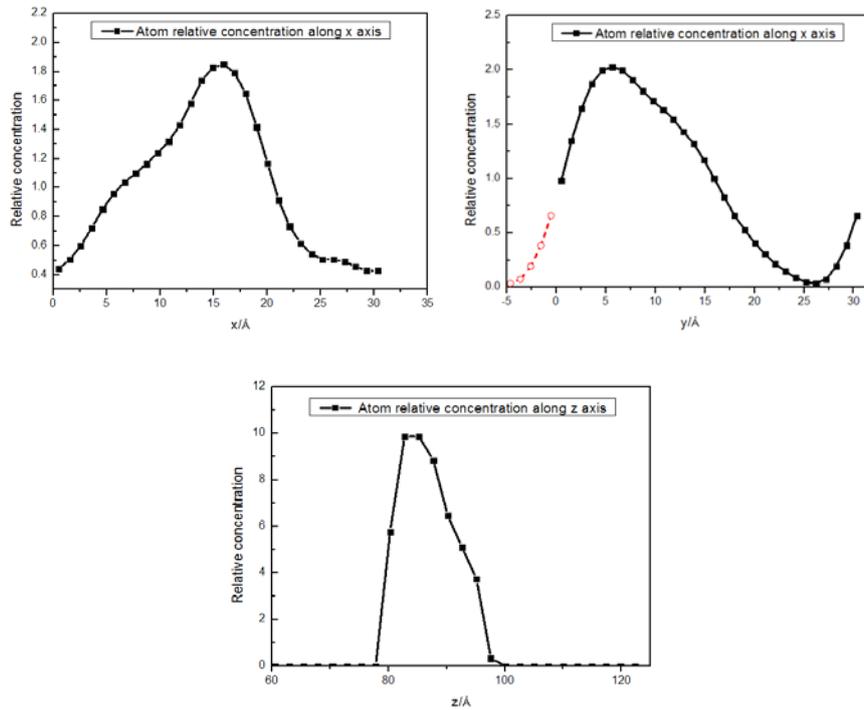


图 4-12 表面活性剂半胶束结构中原子沿 x、y、z 轴方向的相对浓度分布

Fig4-12 The atom relative concentration of the surfactants half micelle along the x、y、z-axis

我们将 S 原子与尾链末端 C 原子之间的长度定义为表面活性剂的长度。图 4-13 为表面活性剂的长度分布。通过长度分布计算得到 A、B、C、D 四个体系表面活性剂的平均长度分别为：13.804 Å、13.954 Å、14.183 Å、13.806 Å，四个体系中链长大小顺序为：C>B>D>A。上述结果表明含 16 个  $Mg^{2+}$  时体系表面活性剂分子的弯曲扭转最小，分子结构最伸展。同时根据公式 (4-4) 计算得到表面活性剂尾链 ( $C_1-C_{12}$ ) 的有序参数，如图 4-14 所示。有序参数  $S_m(r)$  值等于 1.0 表示表面活性剂尾链相互平行，表面活性剂自组装膜有序性高； $S_m(r)$  值等于 0 表示尾链各向同性分布，即自组装膜杂乱有效性低。对比 A、B、C、D 体系的有序参数它们的第一个峰值都在 5.20 Å 左右，但峰强度分别

是 0.4430、0.4970、0.6257、0.4533。显然，四个体系的有序性依次为：C>B>D>A，这与构型分析结论相吻合。

$$S_m(r) = 0.5(3 \cos^2 \theta_{ij}(r) - 1) \quad (4-4)$$

$\theta_{ij}$  表示向量  $i$ 、 $j$  之间的夹角<sup>[92]</sup>。

通过上述构型和有序参数的分析，我们得到了无机盐浓度增多对表面活性剂在油水界面自组装膜结构的影响规律如图 4-15 所示：不含  $Mg^{2+}$  时，头基间静电排斥强，表面活性剂聚集稀疏，尾链排布杂乱无序；加入  $Mg^{2+}$  浓度后， $Mg^{2+}$  取代  $Na^+$  在头基附近聚集，头基间排斥作用减小，表面活性剂聚集越来越致密，尾链排布越来越有序；当  $Mg^{2+}$  浓度非常高时，双电层被压缩，头基电性被大幅度削弱，疏水性大大增强，表面活性剂在尾链间范德华力作用下在界面形成半胶束聚集结构，自组装膜有序性下降。



图 4-15 不同  $Mg^{2+}$  浓度下表面活性剂自组装结构示意图

Fig4-15 The schematic diagram of surfactant monolayers structure at different  $Mg^{2+}$  concentration

根据相互作用能公式计算得到不同表面活性剂自组装结构下，表面活性剂与油相的相互作用，详细结果如表 4-2 所示。可见四个体系表面活性剂与油相的相互作用能大小依次为：B>C>D>A，即随着  $Mg^{2+}$  浓度增加，自组装结构有序性增强表面活性剂与油相的相互作用先增加后降低。上述结果表明，表面活性剂自组装膜的有序性与相互作用强度不存在必然联系，并不是表面活性剂自组装膜有序性越高，其与油相的相互作用就越强。由于表面活性剂尾链和油相的极性非常弱，他们之间的相互作用必然是以范德华力作为主。而范德华力主要取决于尾链与油相的接触或混溶的情况。为此，我们以  $CH_2$  作为探针，计算了自组装膜中尾链与油相的最大可能接触面积，数据列于表 4-2 中。可见当体系加入 4 个  $Mg^{2+}$  时，表面活性剂尾链与油相的接触面积最大，结果表明四个体系中接触面积的大小依次为：B>C>D>A。这主要是由于当加入 16 个或更多  $Mg^{2+}$  时， $Mg^{2+}$  会突破势垒紧密地与头基结合在一起，大幅度屏蔽了头基之间的静电排斥，表面活性剂紧密的聚集在一起，导致油相分子难以进入到表面活性剂尾链中间，只能与末端的以及外围的碳链接触，因此当表面活性剂自组装膜聚集紧密且有序度较高时，表面活性剂尾链与油相的相互作用会被削弱。

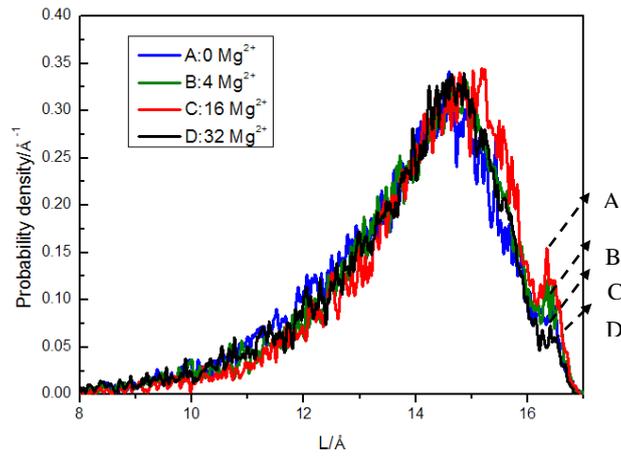


图 4-13 表面活性剂长度分布

Fig4-13 The length distribution of surfactants

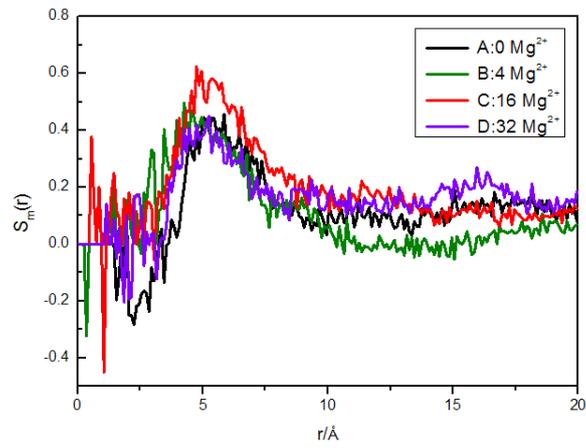


图 4-14 表面活性剂尾链的有序参数

Fig4-14 Orientation correlation  $S_m(r)$  for the C1-C12 unit vector of surfactants

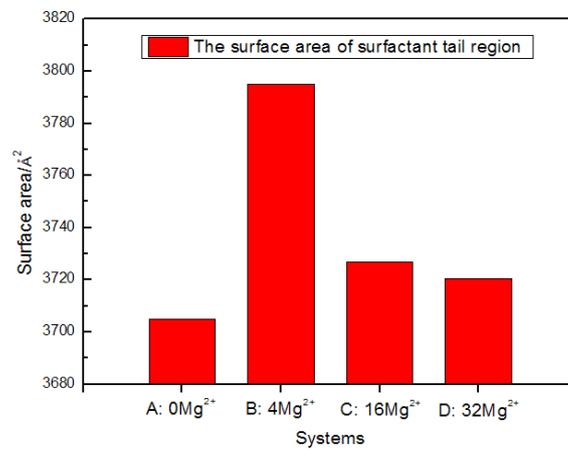


图 4-16 表面活性剂尾链区域的表面积

Fig4-16 The surface area of surfactant tail region

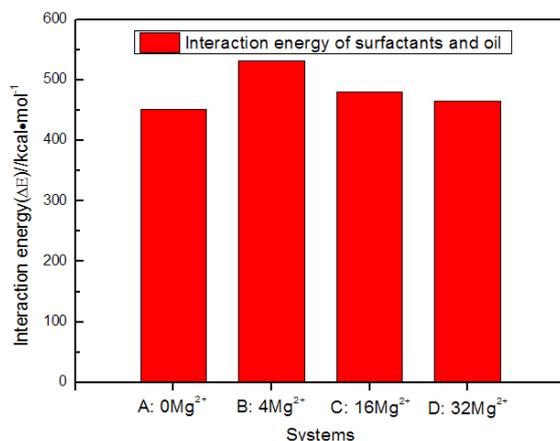


图 4-17 表面活性剂与油的相互作用能

Fig4-17 The interaction energy between surfactant monolayers and oil

表 4-2 表面活性剂自组装膜结构及相互作用参数

Table4-2 The structure and interaction parameter of surfactant monolayers of different systems

体系	表面活性剂 平均长度/Å	S <sub>m</sub> (r)峰值	表面活性剂与 水的相互作用 /kcal·mol <sup>-1</sup>	表面活性剂与 油的相互作用 /kcal·mol <sup>-1</sup>	尾链区域 表面积/Å <sup>2</sup>
A: 0 Mg <sup>2+</sup>	13.8036	0.4430	2162.5537	452.1875	3704.9405
B: 4 Mg <sup>2+</sup>	13.9536	0.4970	1872.6622	532.3313	3794.9800
C: 16 Mg <sup>2+</sup>	14.1831	0.6257	1754.6813	480.1640	3726.9295
D: 32 Mg <sup>2+</sup>	13.8062	0.4533	1547.9852	465.6226	3720.5195

#### 4.2.4 界面性质

上面研究发现  $\text{Mg}^{2+}$  离子的加入, 改变了头基的排布以及尾链的自组装结构, 影响了表面活性剂与水、油相的相互作用, 但是随着  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度的增加, 表面活性剂与水的相互作用逐渐减小, 而表面活性剂与油的相互作用则是先增强后减弱, 他们的变化规律有所不同, 那对于整个界面体系而言它的变化规律是什么样呢? 为此, 我们根据公式 (4-3) 计算了表面活性剂膜与油/水两相的相互作用能, 如图 4-18 所示。由图 4-18 可知, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度的增加, 表面活性剂与油/水两相的相互作用先增大后减小, 4 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子时表面活性剂自组装膜与油/水两相的总相互作用最强。如表 4-3 所示, 我们分别考察了非键相互作用以及非键相互作用中的范德华和静电相互作用。结果表明非

键相互作用能大小与总的相互作用能一致,这表明表面活性剂与油/水相互作用完全来自非键相互作用。对比非键相互作用能中的范德华和静电相互作用,静电相互作用占主导地位,同时 A、B、C 体系中相互作用能的差别主要是静电相互作用能部分变化引起的,即随着  $Mg^{2+}$  离子浓度增加,离子在头基附近聚集增多,对静电相互作用影响显著;而 C、D 体系相互作用能的差别则主要是范德华相互作用能变化引起的,这主要是由于  $Mg^{2+}$  离子浓度增大后,表面活性剂在界面形成了半胶束结构,减小了与油相的接触面积以及范德华相互作用。

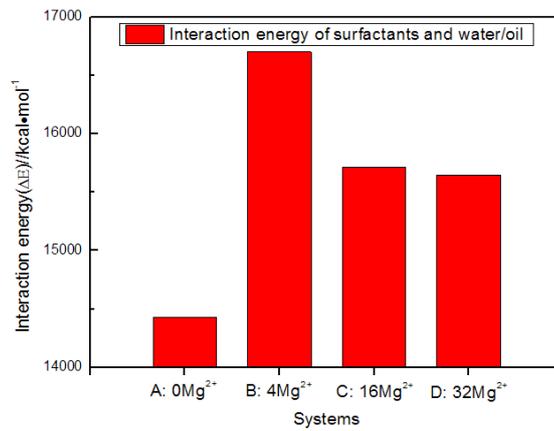


图 4-18 表面活性剂与油/水两相的相互作用能

Fig4-18 The interaction energy between surfactant monolayers and oil/water

图 4-19 为体系的界面张力。界面张力是油/水界面的重要性质,由式(4-5)<sup>[91]</sup>计算得到 A、B、C、D 体系的界面张力分别为  $48.2538 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $19.4143 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $29.8432 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  和  $37.4750 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left[ P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \right] \quad (4-5)$$

$L_z$  表示体系 z 轴方向的长度;  $P_{zz}$  指体系在 z 轴方向的压力张量;  $P_{xx}$  和  $P_{yy}$  表示体系切向的压力张量。

显然,随着  $Mg^{2+}$  离子浓度的增加,体系的界面张力先减小后增加,4 个  $Mg^{2+}$  离子时体系界面张力最低。这是由于  $Mg^{2+}$  离子加入后,头基间静电排斥屏蔽作用增强,自组装膜有序增加,尾链与油相接触面积增大,表面活性剂与界面处油/水相的相互作用增强,这导致界面处油/水相指向其体相方向的作用力减小,界面过剩能降低致使界面张力降低;当继续加入  $Mg^{2+}$  离子时,自组装膜的有序度进一步提高,但尾链与油相的接触面

积减小,表面活性剂与界面处油/水相的相互作用减弱,因此界面张力反而升高;再继续加入于  $Mg^{2+}$  离子时,表面活性剂亲水性降低,疏水性进一步增强,使表面活性剂在界面聚集成半胶束,尾链与油相接触面积进一步减小,表面活性剂与界面处的油/水相相互作用进一步减弱,导致界面张力继续升高。

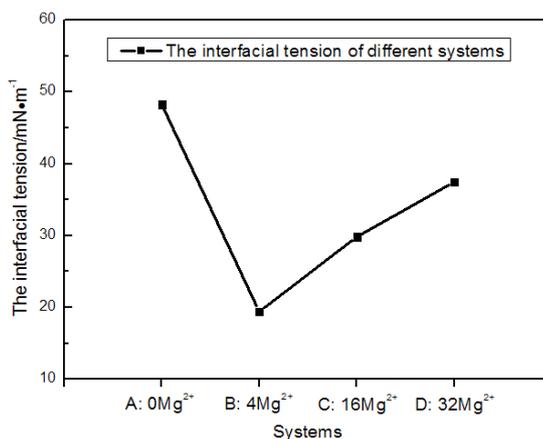


图 4-19 体系的界面张力

Fig4-19 The interfacial tension of different systems

表 4-3 表面活性剂与油/水两相的相互作用及界面张力

Table4-3 The interaction energy between surfactant monolayers and water/oil and interfacial tension of different systems

体系	A: 0 Mg <sup>2+</sup>	B: 4 Mg <sup>2+</sup>	C: 16 Mg <sup>2+</sup>	D: 32 Mg <sup>2+</sup>
Total:	14427.3401	16705.0796	15713.6764	15648.9908
表面活性剂与油/水两相的相互作用/kcal·mol <sup>-1</sup>				
Nonbond:	14427.3401	16705.0796	15713.6764	15648.9908
Vdw:	180.2079	148.1238	164.6513	86.6654
Electrostatic:	14247.1322	16556.9558	15549.0251	15562.3254
界面张力/mN·m <sup>-1</sup>	48.2538	19.4143	29.8432	37.4750

### 4.3 小结

本章以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为研究对象,通过分子动力学方法考察了不同浓度  $MgCl_2$  对 SDS 降低油水界面张力的影响规律及机理,得出以下结论:

(1) 随着  $MgCl_2$  加入浓度的增加,  $Mg^{2+}$  离子在界面聚集逐渐增多,取代  $Na^+$  离子与头基结合;  $Na^+$  离子与头基结合主要有两种方式:一是  $Na^+$  离子与一个氧原子在 S 原

子与氧原子连线的延长线上结合；二是  $\text{Na}^+$  离子与多个氧原子结合且在  $\angle\text{OSO}$  的平分线上。 $\text{Mg}^{2+}$  离子由于半径小带电量， $\text{Mg}^{2+}$  离子强的水化作用使其在与头基结合时存在明显的势垒，加入 16 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子时才能够获得足够的能量突破势垒，与头基中氧原子紧密结合在一起。

(2) 随着  $\text{Mg}$  离子浓度的增加， $\text{Mg}^{2+}$  离子在界面聚集数逐渐增多，对头基的静电屏蔽作用不断增强，头基的亲水性不断减弱，离子的去水化作用明显。

(3) 随着  $\text{Mg}$  离子浓度的增加， $\text{Mg}^{2+}$  离子对头基的静电屏蔽作用不断增强，表面活性剂自组装膜逐渐变有序致密，当加入 16 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子时表面活性剂的自组装膜结构有序度最高，表面活性剂尾链垂直于界面方向排布，当加入 32 个  $\text{Mg}^{2+}$  时表面活性剂由于疏水性进一步增强，尾链聚集缠绕，部分表面活性剂分子在界面处形成半胶束结构，自组装膜的有序性降低。

(4) 随着  $\text{Mg}$  离子浓度的增加，表面活性剂尾链与油相接触面积大小依次为： $\text{B}>\text{C}>\text{D}>\text{A}$ ，由此得出表面活性剂与油相的相互作用能大小依次为： $\text{B}>\text{C}>\text{D}>\text{A}$ 。

(5) 随着  $\text{Mg}$  离子浓度的增加，表面活性剂与油/水界面处分子的相互作用能依次为： $\text{B}>\text{C}>\text{D}>\text{A}$ ，由此可知界面处分子的界面过剩能量依次为： $\text{B}<\text{C}<\text{D}<\text{A}$ ，所以体系的界面张力依次为： $\text{B}<\text{C}<\text{D}<\text{A}$ ，结果表明随着  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的增加体系界面张力先降低后增加，与实验结果一致。

## 结 论

本论文以十二烷基硫酸钠 (SDS) 以及十二烷基聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠 (AES) 为研究对象, 采用实验与分子模拟相结合的方法, 从界面张力角度考察了表面活性剂的耐盐性能以及无机盐离子与表面活性剂微观作用机理, 主要得出以下结论:

(1) 实验研究表明随着无机盐浓度增加, 体系界面张力先减小后增加, 当无机盐增加到一定浓度时, 表面活性剂溶液会出现新相甚至相分离。对比研究发现 AES 的耐盐性能优于 SDS, 表面活性剂对三种无机盐离子的耐盐能力依次为: Ca 盐 < Mg 盐 < Na 盐。

(2) 量子化学计算研究表明无机盐离子与表面活性剂头基结合方式以 2:1 型为主, 对三种盐离子, 头基与其结合强度依次为: Ca > Mg > Na; 对比研究发现, AES 与无机盐离子的结合强度弱于 SDS, 即 AES 耐盐性能优于 SDS。进一步分析表明, 无机盐离子与头基的结合减小了头基的带电量, 三种离子对头基带电量的降低能力依次为: Mg > Ca > Na; 盐离子对两种表面活性剂头基带电量的降低能力满足: AES < SDS。因此, 综合离子与表面活性剂与的结合强度以及离子对头基带电量的降低能力, AES 的耐盐性能优于 SDS, 结果与实验一致。

(3) AES 头基与离子的相互作用弱于 SDS 与离子的相互作用, 这表明无机盐离子在 SDS 头基附近更容易聚集, 聚集量也将更大, 因此可推断 AES 耐盐能力由于 SDS。进一步地, 对于三种离子,  $\text{Ca}^{2+}$  由于在头基附近聚集数目多, 对头基间的静电屏蔽作用强, 使表面活性剂的聚集紧密, 自组装膜结构的有序度提高, 体系的界面张力最低, 相比,  $\text{Mg}^{2+}$  次之,  $\text{Na}^+$  最弱, 三种无机盐离子对界面张力的影响依次为:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , 与实验结论相吻合。

(4) 随着  $\text{Mg}^{2+}$  离子加入浓度的增加,  $\text{Mg}^{2+}$  离子在界面聚集逐渐增多, 取代与头基结合  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Na}^+$  与头基结合主要有两种方式: 2:1 型和 1:1 型, 与量子化学研究结论相吻合。 $\text{Mg}^{2+}$  离子由于半径小带电量, 其强水化作用使其头基的结合存在明显的势垒, 研究发现加入 16 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子时  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$  离子才能获得足够能力突破势垒, 与头基中氧原子紧密结合在一起。

(5) 随着  $\text{Mg}^{2+}$  离子加入浓度的增加,  $\text{Mg}^{2+}$  离子在界面聚集逐渐增多, 对头基的静电屏蔽作用不断增强, 表面活性剂自组装膜有序度增加, 当加入 16 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子时, 表面活性剂的自组装膜结构的有序度最高, 尾链垂直于油/水界面排布, 当加入 32 个  $\text{Mg}^{2+}$

离子时，表面活性剂由于强的疏水性而导致尾链聚集缠绕，部分表面活性剂分子在界面形成半胶束结构，降低了自组装膜的有序性。

(6) 表面活性剂自组装结构变化导致尾链与油相接触面积变化规律依次为： $B > C > D > A$ 。表面活性剂与油相的相互作用能依次为： $B > C > D > A$ 。表面活性剂与油/水界面处分子的相互作用能依次为： $B > C > D > A$ ，由此可知界面处分子的界面过剩能量依次为： $B < C < D < A$ ，所以体系的界面张力依次为： $B < C < D < A$ ，结果表明随着  $Mg^{2+}$  离子浓度的增加体系界面张力先降低后增加。

综上所述，本论文采用实验和分子模拟相结合的方法，从油/水界面张力角度考察了无机盐离子对表面活性剂降低界面张力能力的影响规律，揭示了表面活性剂耐盐的微观机理，该研究对深刻认识表面活性剂的耐盐机理，指导新型耐盐型表面活性剂的开发具有一定的理论指导意义。

## 参考文献

- [1] 刘彦民, 郝鸿毅, 夏丽洪. 2009年中国石油工业综述[J]. 国际石油经济, 2010, 4: 49-57.
- [2] 刘孟野. 我国石油安全现状及其路径选择[J]. 石油石化物资采购, 2009, 1(10): 88-89.
- [3] 杨承志. 化学驱提高石油采收率[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999: 2-5.
- [4] 郭东红, 李森. 表面活性剂驱的驱油机理与应用[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(7): 36-41.
- [5] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 35-42.
- [6] 王亚飞, 李继勇, 赵福麟. 高矿化度条件下应用的表面活性剂驱油体系[J]. 油气地质与采收率, 2001, 8(1): 67-69.
- [7] 李立勇, 周忠, 崔正刚等. 脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐耐温耐盐性研究[J]. 精细石油化工进展, 2007, 9(1): 4-7.
- [8] 赵有刚, 梁成浩, 张志军. 三次采油用抗盐性表面活性剂的制备及应用[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 18-21.
- [9] 隋智慧, 曲景奎, 卢寿慈等. 耐盐表面活性剂驱油体系的研究[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(3): 35-38.
- [10] 郭东红, 关涛, 辛浩川等. 耐温抗盐驱油表面活性剂的现场应用[J]. 应用科技, 2009, 17(10): 13-14.
- [11] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 10-13.
- [12] De Groot M. Flooding process for recovering oil from subterranean oil bearing strata[J]. U. S. Pat. 1823439, 1929: 300-305.
- [13] 方新湘, 陈永立, 朱海霞等. 石油组分磺化与提高原油采收率技术进展[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(11): 100-108.
- [14] Sowada R., Burtzloff G., Franke I., et al. Microemulsions and their preparation from oppositely charged ionic surfactants[P]. DD: 260713, 1988.
- [15] 贾贺峰, 申利春. 三次采油技术的研究现状[J]. 化工科技市场[J], 2006, 29(12): 31-34.
- [16] 王世荣, 李祥高, 刘志东等. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:

132-151.

- [17] 马晓梅, 辛寅昌. 咪唑啉型表面活性剂组成微乳液的热力学性质[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(9): 1453-1456.
- [18] 王刚, 王德民, 夏惠芬. 聚合物驱后用甜菜碱型表面活性剂提高驱油效率机理研究[J]. 石油学报, 2007, 28(4): 86-90.
- [19] Hato M., Shinoda K. Krafft points of calcium and sodium dodecylpoly (oxyethylene) sulfates and their mixtures[J]. J. Phys. Chem., 1967, 77(3): 378-381.
- [20] Shinoda K., Hiral T. Ionic Surfactants Applicable In the Presence of Multivalent Cations. Physicochemical Properties[J]. J. Phys. Chem., 1977, 81(19): 1842-1845.
- [21] Gu T., Sjoblom J. Empirical Relationships between the Krafft Points and the Structural Units in Surfactants[J]. Acta Chem. Scand., 1991, 45: 7622-765.
- [22] Persson C.M., Jonsson A.P., Bergstrom M. et al. Testing the Gouy-Chapman theory by means of surface tension measurements for SDS-NaCl-H<sub>2</sub>O mixtures[J]. J. Colloid Interface Sci., 2003, 267: 151-154.
- [23] Alargova R., Petkov J., Petsev D. et al. Light Scattering Study of Sodium Dodecyl Polyoxyethylene-2-sulfonate Micelles in the Presence of Multivalent Counterions[J]. J. Colloid Interface Sci., 2009, 332: 208-214.
- [24] Santos F.K.G., Neto E.L.B., Mbura M.C.P.A. et al. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium[J]. Colloid Surf. A, 2009, 333: 156-162.
- [25] Xu Q., Nakajima M., Ichikawa S. et al. Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and stabilization[J]. Langmuir, 1995, 11: 1530-1536.
- [26] Koelsch P.K., Motschmann H. Varying the Counterions at a Charged interface[J]. Langmuir, 2005, 21: 3436-3442.
- [27] Hiemenz P.C., Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry 3rd. Marcel Dekker Inc, New York, 1997.
- [28] Somasundaran P., Ananthapadmanabhan K.P., Celik M.S. Precipitation-redissolution phenomena in sulfonate-aluminum chloride solutions[J]. Langmuir, 1988, 4: 1061-1063.
- [29] Lucassen-Reynders E.H. Anionic surfactants Physical Chemistry of Surfactant Action. Marcel Dekker Inc, New York, 1981.
- [30] Wanless E.J., Ducker W.A. Weak Influence of Divalent Ions on Anionic Surfactant

- Surface-Aggregation[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 1463-1474.
- [31] Renoncourt A., Vlachy N., Bauduin P. Specific Alkali Cation Effects in the Transition from Micelles to Vesicles through Salt Addition[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 2376-2381.
- [32] Carisson I., Edlund H., Persson G. et al. Competition between Monovalent and Divalent Counterions in Surfactant Systems[J]. *J. Colloid Interface Sci*, 1996, 180: 598-604.
- [33] Goddard E.D., Kao O., Kung H.C. Monolayer properties of fatty acids: Influence of cation at high pH[J]. *J. Colloid Interface Sci*, 1967, 24: 297-309.
- [34] Dreher K.D., Wilson J.E. Structure and specific counter ion effects of nonadecylbenzenesulfonate monolayers[J]. *J. Colloid Interface Sci*, 1970, 32: 248-255.
- [35] Tibor G., Imre V., Robert M. Specific counterion effect on the adsorption of alkali decyl sulfate surfactants at air/solution interface[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 4338-4346.
- [36] Harada M., Okada T. Ion Exchange at a Surface Monolayer[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 30-32.
- [37] Biesheuvel P.M., Soestbergen M. Counterion volume effects in mixed electrical double layers[J]. *J. Colloid Interface Sci*, 2007, 316: 490-499.
- [38] Greberg H., Kjellander R. Charge inversion in electric double layers and effects of different sizes for counterions and coions[J]. *J. Chem. Phys*, 1998, 108: 2940-2953.
- [39] Smagala T.G. New Developments in the Theory of the Diffuse Layer[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 10635-10642.
- [40] 王洪光, 任红梅, 杨延辉等. 渣油磺酸盐表面活性剂对晋45断块高温油田的适应性评价[J]. *石油钻采工艺*, 2008, 30(1): 103-105.
- [41] 周雅萍, 肖传敏, 郝艳秋等. 助剂对表面活性剂在复合驱油中耐盐性的影响[J]. *精细石油化工进展*, 2008, 9(7): 1-3.
- [42] 张凤英, 杨光, 刘延彪等. 高温高盐油藏用化学驱油剂的研究[J]. *精细石油化工进展*, 2005, 6(5): 8-11.
- [43] 王萍, 史济斌, 王萍. Gemini表面活性剂溶液相关性质的Monte Carlo模拟[J]. *华东理工大学学报*, 2007, 33(3): 515-519.
- [44] 李一鸣, 苑世领, 徐桂英. 计算机模拟技术在表面活性剂研究中的应用[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 986-992.

- [45] 宋其圣, 郭新利, 苑世领. 十二烷基苯磺酸钠在SiO<sub>2</sub> 表面聚集的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1053-1058.
- [46] Zhang X. F., Lu G. W., Wen X. M. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil-water-surfactant mixture on quartz[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13-14): 6493-6498.
- [47] Karaborni S., van Esselink O. N. M.. Molecular dynamics simulations of oil solubilization in surfactant solutions[J]. Langmuir 1993, 9(5): 1175-1178.
- [48] Bruce C. D., Senapati S., Berkowitz M. L. Molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelle in water: the behavior of water[J]. J. Phys. Chem. B 2002, 106(42): 10902-10907.
- [49] Goundla S., Steven O., Nielsen, Preston B. M. Molecular dynamics simulations of surfactant self-organization at a solid-liquid interface[J]. J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128(3): 848-853.
- [50] Dominguez H., Margarita R. Mixtures of sodium dodecyl sulfate/dodecanol at the air/water interface by computer simulations[J]. Langmuir, 2005, 21(16): 7257-7262.
- [51] Yuan S. L., Chen Y. J., Xu, G. Y. Molecular dynamics studies on octadecylammonium chloride at the air/liquid interface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 280(3): 108-115.
- [52] Dominguez, H. Smondyrev, A. M. Berkowitz, M. L. Computer simulations of phosphatidylcholine monolayers at air/water and CCl<sub>4</sub>/water interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(44): 9582-9588.
- [53] Chanda J., Bandyopadhyay S. Molecular dynamics study of a surfactant monolayer adsorbed at the air/water interface[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2005, 1(5): 963-971.
- [54] Meyer M., Mareschal M., Hayoun M. Computer Modeling of a Liquid-Liquid Interface [J]. J. Chem. Phys, 1998, 89(2): 1067-1073.
- [55] Zhang Y. H., Feller S. E. Computer simulation of liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water[J]. J Chem Phys, 1995, 103(23): 10252-10266.
- [56] Schweighofer K. J., Essmann U., Max B. Simulation of sodium dodecyl sulfate at the water-vapor and water-carbon tetrachloride interfaces at low surface coverage[J]. J.

- Phys. Chem. B, 1997, 101(19): 3793-3799.
- [57] Feller S. E., Zhang Y. H., Pastor R. W. Computer simulation of liquid/liquid interfaces. II. Surface tension-area dependence of a bilayer and monolayer[J]. J Chem Phys, 1995, 103(23): 10267-10276.
- [58] Kirkwood J. G., Buff F. P. The statistical mechanical theory of surface tension[J]. The Journal of Chemical Physics, 1949, 17(3): 338-343.
- [59] Dominguez H.. Computer simulations of surfactant mixtures at the liquid/liquid interface [J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(23): 5915-5924.
- [60] Wu R. L., Deng M. L., Kong B. Molecular dynamics simulations of ammonium surfactant monolayers at the heptane/water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(38): 12680-12686.
- [61] Chanda J., Bandyopadhyay S. Molecular dynamics study of surfactant monolayers adsorbed at the oil/water and air/water interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(46): 23482-23488.
- [62] Aldert R. van Buuren, Berendsen H. J. C. Molecular dynamics simulations of carbohydrate-based surfactants in surfactant/water/oil systems[J]. Langmuir, 1994, 10(6): 1703-1713.
- [63] Baaden M., Burgard M., Wipff G. TBP at the water/oil interface: the effect of TBP concentration and water acidity investigated by molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(45):11131-11141.
- [64] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 2.
- [65] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [66] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hardsphere system[J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [67] Leach A. R. Molecular Modeling principles and applications[M]. London. Prentice Hall, 2001: 353-454.
- [68] Zielinski R., Szymusiak H. Structure of Stable Double-Ionic Model Water Clusters of Quaternary Alkylammonium Surfactants with Some Monobalent Counterions As Derived by the DFT Method[J]. Int. J. Quantum Chem., 2004, 99: 724-734.
- [69] 曹绪龙, 吕凯, 崔晓红等. 阴离子表面活性剂与阳离子的相互作用[J]. 物理化学学

- 报, 2010, 26(7): 1959-1964.
- [70] Sultan A. S., Balbuena P.B., Hill A.D. ab initio and Molecular Simulation Studies of Organic and Inorganic Counterions'Effect on Anionic Viscoelastic Surfactant' [J]. SPE 121722, 2009: 20-22
- [71] Koelman J., Hoogerbrugge P. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear[J]. Europhysics Letters, 1993, 21(3): 363-368.
- [72] Groot R., Warren P. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(11): 4423.
- [73] Linse P. Structure, phase stability, and thermodynamics in charged colloidal solutions[J]. J. Chem. Phys.B, 2000, 113(10): 4359-4373.
- [74] 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(17): 5863-5870.
- [75] Bruce C. D., Berkowitz M. L., Perera L. Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl sulfate micelle in water: micellar structural characteristics and counterion distribution[J]. J. Phys. Chem. B , 2002, 106(15): 3788-3793.
- [76] Bruce C. D., Senapati S., Berkowitz M. L. Molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelle in water: the behavior of water[J]. J. Phys. Chem. B 2002, 106(42): 10902-10907.
- [77] Wang Z., Ronald Larson G. Molecular Dynamics Simulations of Threadlike Cetyltrimethylammonium Chloride Micelles:Effects of Sodium Chloride and Sodium Salicylate Salts[J]. J. Chem. Phys., 2009, 113: 13697-13710.
- [78] Domínguez H. Structure of the Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant on a Solid Surface in Different NaCl Solutions[J]. Langmuir, 2009, 25(16): 9006-9011.
- [79] Hu X. Y., Li Y., Sun H. Q., Song X. W., Li Q. W., Cao X. L., Li Z. Q. Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface[J]. J. Phys. Chem. B, 2010, 114(27): 8910-8916.
- [80] Zhao T.T., Xu G.Y., Yuan S.L. et al. Molecular Dynamics Study of Alkyl Benzene Sulfonate at Air/Water Interface:Effect of Inorganic Salts[J] J. Phys. Chem. B, 2010,

- 114(15): 5025-5033.
- [81] Yan H., Guo X.L., Yuan S.L. et al. Molecular Dynamics Study of the Effect of Calcium Ions on the Monolayer of SDC and SDSn Surfactants at the Vapor/Liquid Interface[J] *Langmuir*, 2010, 27(10): 5762-5771.
- [82] 孙焕泉, 赵涛涛, 曹绪龙等. 钙离子对4-(5-十六烷基)苯磺酸钠在气/液表面聚集行为的影响[J]. *化学学报*, 2011, 69(9): 1047-1052.
- [83] 肖红艳, 甄珍, 孙焕泉等. 阴离子表面活性剂在水/正烷烃界面的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(2): 422-428.
- [84] Taylor S. E., Thermal destabilisation of bitumen-in-water emulsions-A spinning drop tensiometry study[J] *Fuel*, 2011, 90: 3028-3039.
- [85] Mohallem J. R., Coura T. O., Diniz L. G. et al. Adiabatic corrections to density functional theory energies and wave functions[J] *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 8896-8901.
- [86] Ciezak J. A., Trevino S. F. Inelastic neutron scattering spectrum of cyclotrimethylenetrinitramine: a comparison with solid-state electronic structure calculations[J] *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 5149-5155.
- [87] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications- Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [88] Andrea T. A., Swope W. C., Andersen H. C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(4): 4576-4584.
- [89] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(4): 3684-3690.
- [90] Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 85-97.
- [91] Jang S. S., Lin S. T., Maiti, P. K. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate[J] *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(32): 12130-12140.
- [92] Yuan S. L., Ma L. X., Zhang X.Q. Molecular dynamics studies on monolayer of cetyltrimethylammonium bromide surfactant formed at the air/water interface[J] *Colloids*

and Surfaces A, 2006, 289:1-9.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] 罗健辉, **张扬**, 燕友果, 张军. 纳米颗粒在油/水界面吸附自组装行为的分子动力学模拟. 物理化学学报(已投稿).
- [2] Jiafang Xu, **Yang Zhang**, Haixiang Chen, Youguo Yan, Jun Zhang. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension, Journal of Molecular Structure(under review).
- [3] Jie Zhong, **Yang Zhang**, Pan Wang, Youguo Yana, Jun Zhang. A molecular dynamics simulation study of oil components adsorption on water-wet mineral surface, Energy(under review).
- [4] YouguoYan, Xiao Wang, **Yang Zhang**, Pan Wang, XuhuiCao, Jun Zhang. Corrosion Science, 2013, 73 :123-129.
- [5] YouguoYan, Xiao Wang, **Yang Zhang**, Pan Wang, XuhuiCao, Jun Zhang. Molecular Simulation(已接受).
- [6] Lijun Yu, Jun. Zhang, G. M. Qiao, Y. G. Yan, Y. Ti, **Yang Zhang**. Effect of Alkyl Chain Length on Inhibition Performance of Imidazoline Derivatives Investigated by Molecular Dynamics Simulation, Materials and Corrosion, 2011, 62(9999): 1-6.

## 致 谢

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

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

感谢于维钊，孙霜青，温福山老师以及理学院的所有老师在这七年中在思想、学习和生活上的教导和帮助；感谢钟杰、王磊、王晓、曹旭晖、杜建平、王润、陈海香、李文、李振、刘亮、王涛、马云云等所有的师弟师妹在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议；感谢已毕业的于立军、乔贵民、刘金祥、尤龙、刘林法、提阳、任振甲等师兄在科研上的悉心指导和关心帮助；感谢王攀、陈生辉、武阳、西洪帅、邱立伟、米思琪等物理研10-1班的全体同学在这三年中在生活和科研上给予我无私的关心和帮助。

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