

信息技术应用

分子模拟在疏水缔合减阻剂合成中的应用

郭昊¹, 刘庆旺¹, 郭建设^{1*}, 范振忠¹, 尉小明², 刘永庆³

(1. 东北石油大学石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 国家能源稠(重)油开采研发中心, 辽宁 盘锦 124000;

3. 大庆油田开普化工有限公司, 黑龙江 大庆 163000)

摘要:采用分子模拟软件 Materials Studio 2017 R2, 分别构建不同侧链烷基基团的疏水缔合单体与丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)聚合, 建立聚合物与水分子的混合图层, 进行分子动力学模拟, 计算不同聚合物在水中的均方根末端距、回旋半径。从模拟结果来看, 含十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₆-DMAAC)单体的聚合物分子链尺寸更舒展、具有更大的流体力学尺寸, 会产生更好的减阻效果。利用 AM、AMPS、C₁₆ DMAAC 通过反向乳液聚合在室内合成了疏水缔合减阻剂 P(AM/C₁₆-DMAAC/AMPS), 对其进行红外分析和粒径分析。利用流体流动阻力测试仪测定不同减阻聚合物的减阻率, 由 C₁₆ DMAAC 聚合的减阻剂减阻率可达到 70% 以上, 减阻效果最好, 且与模拟结果一致。

关键词:分子动力学模拟; 疏水缔合; 回旋半径; 乳液聚合; 减阻率

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.048

Application of molecular simulation in synthesis of hydrophobically associated drag reducing agent

GUO Hao¹, LIU Qing-wang¹, GUO Jian-she^{1*}, FAN Zhen-zhong¹,
WEI Xiao-ming², LIU Yong-qing³

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. National Energy Research and Development Center of Heavy Oil, Panjin 124000, China;

3. Daqing Oilfield Cape Chemical Co., Ltd., Daqing 163000, China)

Abstract: The molecular modeling software Materials Studio 2017 R2 is used to construct a polymerization between hydrophobic associative monomers with different side chain alkyl groups and acrylamide (AM), and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), respectively. A mixing layer of polymer and water molecules is set up to simulate the molecular dynamics, and the root mean square end distance and gyration radius of different polymers are calculated. According to the simulation results, the polymer molecular chain containing hexadecyl dimethyl allyl ammonium chloride (C₁₆-DMAAC) monomer has a more stretchable dimension and a greater hydrodynamic size, which can bring about a better drag reduction effect. A hydrophobically associated drag reducing agent, P(AM/C₁₆-DMAAC/AMPS) is synthesized via reverse emulsion polymerization in laboratory with AM, AMPS and C₁₆ DMAAC as raw materials, and is determined by infrared analysis and particle size analysis. The drag reduction rates of different drag reduction polymers are measured by flow resistance tester. The drag reduction rate of C₁₆ drag reduction agent can exceed 70%, the best among the polymers measured and consistent with the simulation results.

Key words: molecular dynamics simulation; hydrophobicity association; radius of gyration; emulsion polymerization; drag reduction rate

近些年来随着页岩气的迅猛发展, 体积压裂已经成为致密油气藏储层开发的一项关键技术, 而滑溜水体积压裂通过向压裂液中加入少量减阻剂就可大幅降低施工压力, 而备受人们关注^[1-2]。

常用的高聚物减阻剂由于聚丙烯酰胺分子结构中的酰胺基团遇水容易发生部分水解, 形成带有

—COO⁻基团的阴离子型聚丙烯酰胺 HPAM^[3-4]。HPAM 中的—COO⁻基团抗温抗盐性较差, 因此为了提高耐温耐盐能力就需要对其结构改性^[5-7]。

疏水缔合水溶性聚合物是指在水溶性聚合物主链上引入少量的疏水基团(摩尔分数 < 4%) 仍能溶于水的一种新型聚合物^[8-10]。疏水缔合物上的疏水

收稿日期: 2018-08-17; 修回日期: 2019-01-08

基金项目: 国家科技重大专项项目(2016ZX05002006)

作者简介: 郭昊(1990-), 男, 博士生, 研究方向为油田化学, 978478964@qq.com; 郭建设(1970-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事油气田开发管理工作, 通讯联系人, shimj08@163.com。

基团产生的疏水效应,展现出与常规水溶性聚合物不同的流变特性^[11-12]。在水溶液中当溶液浓度高于CAC(临界缔合浓度)时,疏水基团相互聚集通过缔合作用形成一种可逆的三维网状结构,所具备的剪切稀释性和黏弹性可以发挥更大的减阻效果^[13-15]。

本文中采用分子模拟软件 Materials Studio 2017R2 构建聚合物模型,计算含不同疏水单体聚合物的均方末端距、回旋半径来优选疏水单体^[16-17]。在室内通过反向乳液聚合法合成了该疏水缔合共聚物减阻剂 P(AM/C₁₆-DMAAC/AMPS),并通过 HBLZ-I 型流动阻力测试仪来验证模拟的准确性^[18-20]。

1 分子模拟

1.1 模型构建

利用 Materials Studio 2017R2 软件包中的 Visualizer 模块分别构建 AM、AMPS、十烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₀ DMAAC)、十二烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₂ DMAAC)、十四烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₄ DMAAC)、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₆ DMAAC)、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵(C₁₈ DMAAC) 单体模型,并通过 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 工具对单体分子模型进行结构优化,使分子达到能量最优构型,优化过程选用 Smart 优化法优化^[7-8]。

选择 Build Polymers 中的 Random Copolymer 模块构建聚合物,在 Repeat Unit 中分别引入 AM、AMPS 与 C₁₀ DMAAC、C₁₂ DMAAC、C₁₄ DMAAC、C₁₆ DMAAC、C₁₈ DMAAC,在 Propagate using 中的 Probabilities 设置单体摩尔比例为 0.90:0.07:0.03,Force concentration 中设置 Chain length 为 20,Number of chain 为 1,Torsion 设置为 Random。

在 Amorphous Cell 模块中选择 Construction,在 Constituent molecules 中引入优化好的水分子和聚合物,水分子和聚合物的分子数量分别是 100、1。AM、AMPS 与 C₁₀ DMAAC、C₁₂ DMAAC、C₁₄ DMAAC、C₁₆ DMAAC、C₁₈ DMAAC 单体聚合后与水建立的混合图层如图 1 所示。

将图 1 中优化好的混合图层用 Forcite 模块中的 Dynamics 工具,选择 Ensemble 为 NVT(正则系综),温度:303 K,时间步长:1 fs,总模拟时间:500 ps,步长数:500 000,在 Compass 力场进行分子动力学模拟,计算体系温度和体系能量,如图 2、图 3 所示。

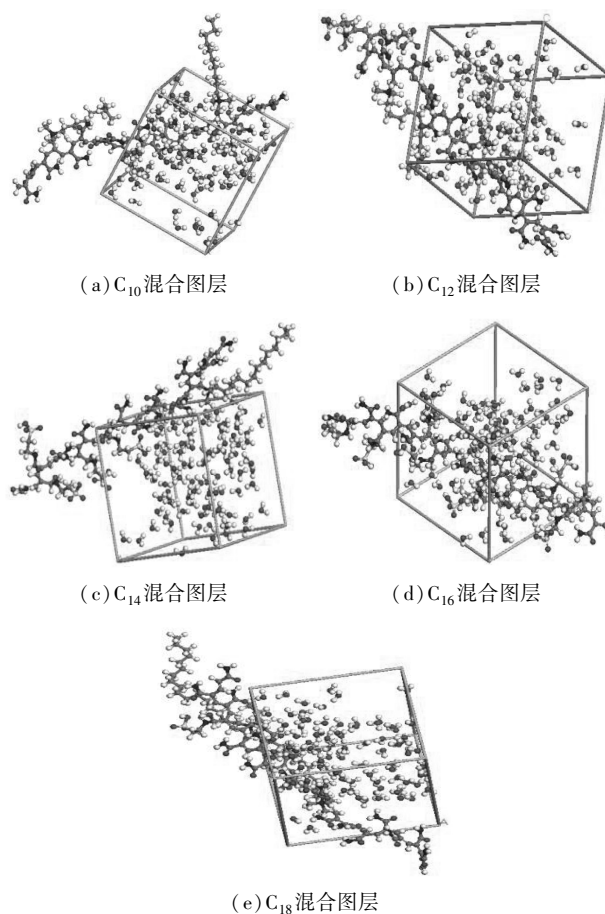


图 1 不同侧链烷基数聚合物分子与水的混合图层

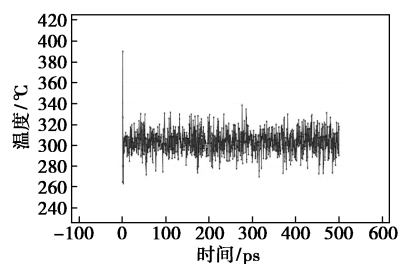


图 2 体系温度随时间变化曲线

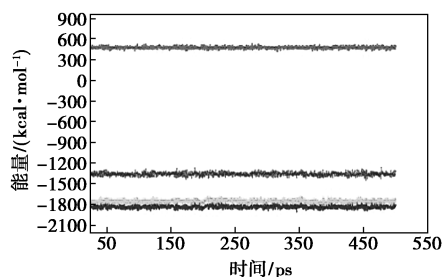


图 3 体系能量随时间变化曲线

通常判断分子动力学模拟达到平衡的条件是:能量平衡和温度平衡,且要求温度和能量的波动值<5%。由图 2、图 3 可以看出,体系已达到平衡状

态。当能量和温度趋于平衡时,表明减阻聚合物在水中已经完全伸展开。

1.2 聚合物分子的柔顺性

聚合物分子链由于具有柔顺性,能不断改变其构象,构象改变,分子尺寸也随之改变。分子链的构象尺寸一般用均方末端距和回旋半径来描述。

均方末端距表示聚合物分子链 2 个末端距离平方的平均值,可以量化表征聚合物的伸展程度。

$$R^2 = nLr^2(1 - \cos\theta)(1 + \cos\theta)$$

式中, R 为均方末端距; n 、 L 分别为聚合物链段数、链长; r 为空间位阻参数; θ 为聚合物分子键角。

从表 1 中的数据可以看出,不同疏水单体的键角差距不大,键角的大小依次是 $C_{16} > C_{18} > C_{14} > C_{12} > C_{10}$ 。由均方末端距的公式可以看出,在链长数、链段数相同,空间位阻参数一定的情况下,键角越大,均方末端距越大,分子柔顺性越好,分子链越舒展,越容易与湍流产生相互作用,从而降低湍流的径向脉动,达到更好的减阻效果。

表 1 不同侧链烷基基数减阻聚合物的键角

侧链烷基基数	10	12	14	16	18
键角/(°)	115.51	117.65	118.34	123.52	119.47

回旋半径是表征聚合物分子尺寸的一个重要参数,回旋半径是指分子链中每个链节与分子链质心之间距离的均方值。

$$R_g^2 = (\sum_{i=1}^N s_i^2) / N$$

式中, N 为链节数, s_i 为 i 原子到质心的距离。

图 4 为不同疏水单体聚合物的回旋半径。由图 4 可以看出,不同聚合物回旋半径分布范围在 12~13 Å,聚合物回旋半径的大小依次为 $C_{16} > C_{18} > C_{14} > C_{12} > C_{10}$ 。根据高聚物的减阻机理可知,流体脉动的最小单元是由多个分子构成的大小各异的流体微团,当分子链的尺寸大于微团尺寸时,高分子链可以等效地将流体微团围住,降低了径向脉动速度,并依靠柔性高分子链的黏弹性,将径向方向的动能储存

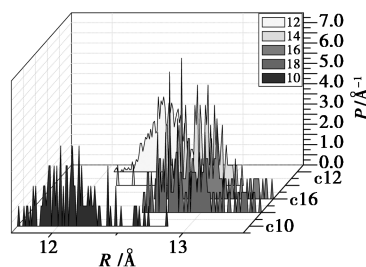


图 4 不同疏水单体聚合物的回旋半径

为弹性势能,并最终转化为轴向方向的动能,从而减少流动过程中的动能损失。分子链尺寸越大,能够影响到微团就越多,减阻的效果就越明显。

2 实验方法

2.1 试剂与仪器

药品:十烷基二甲基叔胺、十二烷基二甲基叔胺、十四烷基二甲基叔胺、十六烷基二甲基叔胺、十八烷基二甲基叔胺,工业品,广东翁江化工有限公司;AMPS,分析纯,上海翰思化工有限公司;AM,分析纯,沈阳市东兴试剂;Span 80,分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司;Tween 80,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

仪器:英国 Malvern 公司的乳状液粒度 Zeta 电位测定仪;Themermo Nicolet 公司的傅里叶红外光谱仪;HBLZ-1 型流动阻力测试仪。

2.2 减阻单体和减阻聚合物的合成

2.2.1 C_{16} -DMAAC 的合成

称取一定量的丙酮和十六烷基二甲基叔胺加入装有回流冷凝管和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中,使用集热式磁力搅拌器搅拌加热,缓慢滴加氯丙烯。滴加时控制体系温度不超过 40℃,滴加完成后在 60℃ 下反应 6 h,抽滤、干燥,最终得到疏水阳离子单体 C_{16} -DMAAC 的白色固体粉末,采用同样方法合成 C_{10} -DMAAC、 C_{12} -DMAAC、 C_{14} -DMAAC、 C_{18} -DMAAC。

2.2.2 P(AM/ C_{16} -DMAAC/AMPS)的合成

称取一定量的 AMPS 溶于去离子水中,用 NaOH 水溶液调节溶液至中性后加入 C_{16} -DMAAC 和 AM,在磁力搅拌下让水相充分溶解。称取一定量的 Span80、Tween80 调整至合适的 HLB 值与煤油充分混合后加入三口烧瓶中,把称取好的水相缓慢加入含有油相的烧瓶中,充分搅拌乳化通氮气除氧 15 min 后,加入适量引发剂,控制反应温度在 50℃ 左右,待充分反应 6 h 后可得到乳白色共聚物 P(AM/ C_{16} -DMAAC/AMPS)乳状液,配置体积比 1:1 丙酮和无水乙醇溶液,反复过滤洗涤,真空干燥数小时后,研磨即可得到白色粉末状产物,采用同样方法合成 P(AM/ C_{10} -DMAAC/AMPS)、P(AM/ C_{12} -DMAAC/AMPS)、P(AM/ C_{14} -DMAAC/AMPS)、P(AM/ C_{18} -DMAAC/AMPS)。

2.3 测试评价方法

2.3.1 结构表征

将提纯后的白色粉末与溴化钾粉末混合压制成

片,采用红外光谱仪测定试样的 IR 谱图。

2.3.2 乳液粒径测定

采用英国 Malvern 公司的乳状液粒度和 Zeta 电位测定仪对浓度为 0.1 g/L 的减阻剂乳液进行粒径分布测试。

2.3.3 减阻性能测试

HBLZ-I 型流体流动阻力测试仪通过大排量泵向管柱中注入一定排量的滑溜水,来模拟现场的施工情况,流程示意图见图 5。通过管路测定在清水和加入减阻剂后的压降来计算减阻率。测试管路长 10 m、管径 8 mm,测试温度 25℃。

$$DR\% = [(\Delta P_0 - \Delta P_{DR}) / \Delta P_0] \times 100\%$$

式中, ΔP_0 为未加减阻剂时管道两端的摩阻压降, Pa; ΔP_{DR} 为加入减阻剂之后管道两端的摩阻压降, Pa。

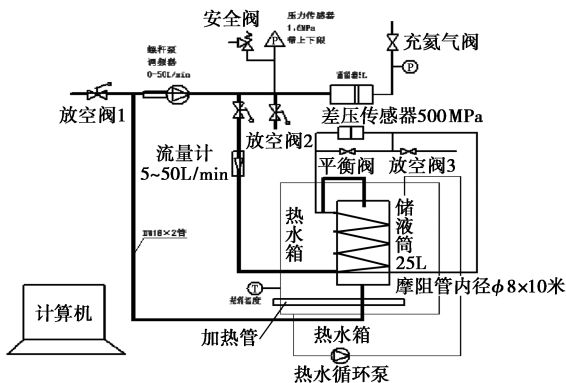


图 5 HBLZY-I 型滑溜水流阻测试仪流程示意图

3 结果与分析

3.1 红外分析

由图 6 可知, 3 010 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 基团上 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 2 924 cm^{-1} 和 2 854 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团的伸缩振动; 1 618 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动; 1 474 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 基团的弯曲振动, IR 结果表明该物质具有长链烷烃基团、双键, 与目标产物相符。

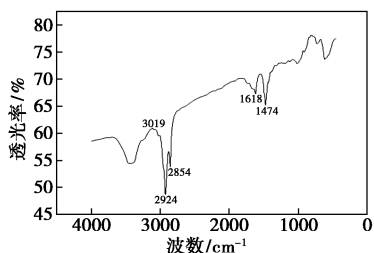


图 6 C_{16} -DMAAC 的 IR 图

由图 7 可知, 3 405 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 1 674 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 3 202 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的对称伸缩振动, 2 924 cm^{-1} 、2 854 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 1 458 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 基团的弯曲振动; 1 324、1 190 cm^{-1} 为硫酸盐的红外特征吸收峰。IR 结果表明该物质含有酰胺基、硫酸基, 与目标产物相符。

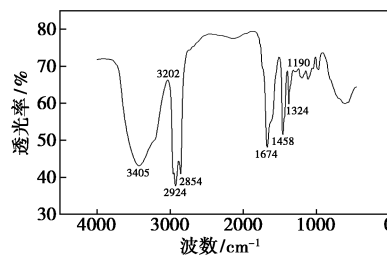


图 7 $\text{P}(\text{AM}/\text{C}_{16}\text{-DMAAC}/\text{AMPS})$ IR 图

3.2 粒径分析

由图 8 可知, 合成的减阻剂粒径分散很均匀, 平均粒径 70 nm 左右。粒径大小满足反相乳液聚合物粒径分布特征。

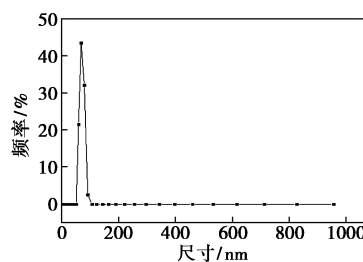


图 8 疏水缔合减阻剂粒径分布图

3.3 减阻性能评价

在室内使用流体流动阻力测试仪测定固定流速 (8 m/s) 下不同浓度减阻剂的减阻率。

由图 9 中可以看出, 随着浓度的增大, 减阻率迅速上升, 当浓度大于 0.8 g/L 时, 减阻率趋于平稳。随着浓度的增大, 分子链的形态由卷曲变为舒展, 逐渐伸展开的高分子链与管道中的流体相互作用, 降低了径向脉动速度, 从而抑制紊流降低磨阻。而当

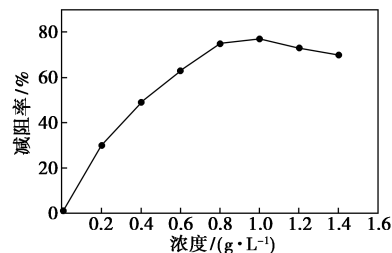
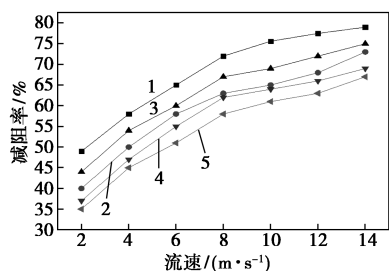


图 9 不同浓度下的减阻率变化趋势

浓度继续增大时,疏水缔合聚合物形成的空间网状结构使黏度大幅增加,使流动过程中的能量损耗增加,导致减阻效果减弱。

向流体流动阻力仪中加入含不同疏水单体的减阻剂,测定不同减阻剂(浓度为 0.8 g/L)在不同流速下的减阻率。

由图 10 中可以看出,随着流速的增加,减阻聚合物的减阻率均不断上升,流速在 2~10 m/s 时减阻率增长迅速,这是由于随着速度梯度不断增大,减阻聚合物分子长链逐渐伸展开,展开的长链可以减小径向的脉动速度,从而起到减阻效果。在相同的流速下 C_{16} -DMAAC 聚合的减阻剂与其他减阻剂相比减阻率最高,减阻率可达到 70% 以上,在水中的分子链更为舒展具有更大的流体力学尺寸,可以发挥更好的减阻效果。而当流速超过 10 m/s 以后减阻率增长缓慢,这是由于减阻剂在管道附近形成弹性底层接近达到极限,减阻效果趋于平稳。



1— C_{10} ; 2— C_{12} ; 3— C_{14} ; 4— C_{16} ; 5— C_{18}

图 10 不同减阻剂在不同流速下的减阻率

4 结论

(1) 通过 Materials Studio 分子模拟软件构建由不同疏水单体聚合而成的减阻聚合物,从分子柔顺性的角度来分析减阻剂的减阻潜力。模拟结果表明,含 C_{16} -DMAAC 的减阻聚合物均方根末端距、回旋半径均为最大,可以发挥更好的减阻效果。

(2) 在室内通过反相乳液法合成了疏水缔合减阻剂 P (AM/ C_{16} -DMAAC/AMPS), 该减阻剂减阻效果良好,减阻率可达到 70% 以上,并测定不同减阻聚合物的减阻率。从实验结果来看,含 C_{16} -DMAAC 单体的聚合物与其他聚合物相比减阻率最大,从而验证了模拟的准确性。计算机模拟可以从微观角度快速高效地优选疏水单体,一定程

度上辅助了实验研究,为以后类似的单体选择提供了新的方向。

参考文献

- [1] 张锋三,沈一丁,王磊,等.聚丙烯酰胺压裂液减阻剂的合成及性能[J].化工进展,2016,35(11):3640-3644.
- [2] 兰昌文.压裂用减阻剂 BCG 的研究[D].成都:西南石油大学,2016.
- [3] 王琳,王显光,罗澜,等.反相乳液聚合法制备疏水缔合共聚物[J].石油化工,2016,45(1):91-96.
- [4] 王磊,王丹,赖小娟,等.一种疏水缔合聚丙烯酰胺作为压裂液减阻剂的性能研究[J].现代化工,2016,36(10):113-116.
- [5] 郭满,李惠萍,胡子昭,等.分子模拟在溶液聚合溶剂筛选中的应用[J].精细石油化工,2016,33(2):66-70.
- [6] 兰昌文,刘通义,唐文越,等.一种压裂用水溶性减阻剂的研究[J].石油化工应用,2016,35(2):119-122.
- [7] 王惠厦,姚林,丁彬,等.疏水改性聚丙烯酰胺溶液的分子模拟[J].高等学校化学学报,2013,34(5):1295-1302.
- [8] 刘艳艳,陈攀科,罗健辉,等.聚丙烯酰胺稀溶液的分子模拟[J].物理化学学报,2010,26(11):2907-2914.
- [9] 周春艳,李惠萍,胡子昭,等.计算机模拟在聚 α -烯烃减阻剂合成中的应用[J].现代化工,2017,37(6):193-196.
- [10] 陈仕伟,韩式坊.高聚物添加剂边界层减阻的研究[J].四川大学学报,2000,37(4):608-612.
- [11] 孟磊,周福建,刘晓瑞,等.滑溜水用减阻剂室内性能测试与现场摩阻预测[J].钻井液与完井液,2017,34(3):105-110.
- [12] 方道斌,郭睿威,哈润华.丙烯酰胺聚合物[M].北京:化学工业出版社,2006:1-86.
- [13] 鲍晋,罗平亚,郭拥军,等.疏水缔合聚合物湍流减阻特性影响因素[J].精细化工,2015,32(3):327-333.
- [14] Hoyt J W. The effect of additives on fluid Friction [J]. Journal of Basic Engineering, 2012, 94(2): 258-285.
- [15] 苏为科,李彬睿,刘红,等.减阻剂溶液的传递机理[J].浙江工程学院学报,2009,63(2):93-98.
- [16] White A. Flow characteristics of complex soap systems [J]. Nature, 2005, (214): 585-586.
- [17] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [18] 尹国栋,关中原,刘兵,等.聚合物减阻率与分子量关系的研究[J].油气储运,2004,20(10):36-38.
- [19] Cipella C L, Lolon E P, Dzuhin B. Evaluating simulation effectiveness in unconventional gas reservoirs [R]. SPE 124843, 2009.
- [20] 王广东. 体积压裂用减阻剂的合成与评价 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2016. ■