

计算机模拟在聚 α -烯烃减阻剂合成中的应用

周春艳¹,李惠萍^{1*},胡子昭¹,熊振华²

(1.新疆大学化学化工学院,石油天然气精细化工教育部新疆维吾尔自治区重点实验室,新疆乌鲁木齐830008;2.辽河油田建设工程公司,辽宁盘锦124010)

摘要:根据溶度参数理论,应用分子模拟软件 Materials Studio 6.0 研究在不同溶液配比下,混合溶剂的溶度参数值。根据模拟结果筛选溶剂,合成减阻剂样品。通过室内环道评价装置、红外、核磁共振以及 XRD 测试对样品进行表征和结构分析,发现当混合溶剂的溶度参数无限接近聚合物的溶度参数时,合成的减阻剂有更高的减阻增输效果。表明溶度参数理论可以作为实验指导,而模拟手段的加入可以简化实验步骤。

关键词:分子模拟;溶度参数;减阻率;结构表征

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0193-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.046

Applications of computer simulation in the synthesis of poly-alpha-olefins drag reducing agents

ZHOU Chun-yan¹, LI Hui-ping^{1*}, HU Zi-zhao¹, XIONG Zhen-hua²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830008, China;

2.Liaohe Oilfield Construction Engineering Company, Panjin 124010, China)

Abstract: According to the solubility parameter theory, the simulation software Materials Studio 6.0 is used to calculate the solubility parameters of mixed solvents under different solution formulations. Based on the analog values, the solvents are screened and then drag reducing agents (DRA) sample is prepared. Then characterization and structural analysis of DRA samples are carried out by the simulative loop evaluation apparatus, FT-IR, NMR and XRD. It is found that when the solubility parameter of mixed solvents infinitely approaches to the polymers', the prepared DRA will have higher drag reduction efficiency and transportation volumes. Thus, the solubility parameter theory can be used as a guidance of experiments. Besides, the simulation method provides a more simple way to select solvents.

Key words: molecular simulation; solubility parameter; drag reduction efficiency; structure characterization

减阻剂分为油溶性和水溶性 2 种,本文中所合成的为油性减阻剂,运用于油品输送。作为一种柔性的高分子聚合物,微量加入减阻剂就能在油品输送管道中起到明显的减阻增输效果^[1]。溶液聚合作为制备烯烃减阻剂的方法之一,有着产物减阻率较高、反应过程中温度控制较容易等优点,但溶剂选择的工作量很大。在传统的实验中都是依据经验选择溶剂,而从溶度参数理论^[2]可知,溶剂的溶度参数与聚合物的溶度参数越接近,两者在实验过程中就越容易互相渗透。本试验依据分子模拟软件 Materials Studio 6.0 构建混合溶剂体系,并模拟计算其溶度参数,从而简化溶剂筛选过程,为溶剂的选择提供了一种新方法。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

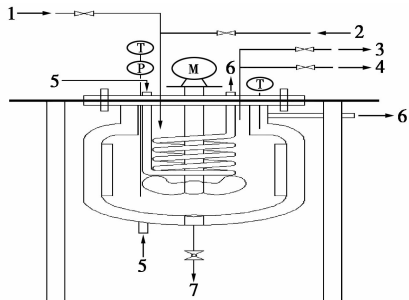
α -十二烯单体:聚合级(含水量 ≤ 25 mg/L),进口分装;环己烷、正己烷、甲苯、正庚烷:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;高纯氮气(99.99%):乌鲁木齐山下机电设备有限公司;TiCl₄/MgCl₂:褐色粉末,北京化工研究院生产;Al(*i*-Bu)₃:分析纯, Burris Druck 试剂公司生产。

1.2 实验仪器及设备

本实验主要设备为聚合反应釜(用于一次反应),如图 1 所示;二次反应袋(自制,用于二次反应)。

1.3 实验方法

实验所用到的催化剂为主催化剂 Ziegler-Natta 催化剂、助催化剂 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, 两者均要求在无水无氧的环境下使用。将自制二次反应袋密封连接在出料口下端(图 1 中出料口 7 处),用高纯氮气对聚合反应器及二次反应袋进行 3 次抽真空,排出体系中的空气。



1—原料和催化剂入口;2—氮气进口;3—真空装置;
4—放空装置;5—冷媒进口;6—冷媒出口;7—出料口

图 1 聚合反应器结构图

原料和溶剂总体积为 120 mL,分别置于 2 个量筒中。将原料等分,其中一个量筒中的部分原料和全部溶剂在电机转速为 800 r/min 下先后加入反应器中,充氮气 3 次排尽空气。迅速开启冷媒泵降温,待温度达到聚合实验要求时,依次在氮气保护下加入助催化剂、主催化剂,再用另一量筒中的剩余原料冲洗进料口,将催化剂全部冲入反应器中;反应时间 30 min,一次反应完成。将生成物从出料口放入二次反应袋中,快速封口后浸入 -10°C 冷媒池中,持续 48 h,二次反应完成,得到油溶性油品减阻剂。

1.4 样品的测试及表征

参照 SY/T 6578—2003《输油管道减阻剂减阻效果室内测试方法》对合成的聚合物减阻剂进行减阻率的测试(测试条件:0#柴油,加剂量 10 mg/L,测试温度 20°C ,输送压 0.09 MPa);采用乌氏黏度法在恒温水浴中对聚 α -烯烃减阻剂的黏均分子量 M 进行测定;用 FT-IR、 ^{13}C -NMR 以及 XRD 衍射图谱来分析聚合物的结构。

1.5 混合溶剂体系的模拟计算

以构建 V (环己烷): V (正己烷)=3:2 比例的混合溶剂体系的无定形结构为例,利用分子模拟软件 Materials Studio 6.0,单机模拟。在 Materials Visualizer 模块下构建单体,并运用 Discover 模块中的 Smart Minimizer 对单体进行能量优化,将能量优化至 0.004 kJ/mol 时停止优化。再搭建混合体系的

架构,将搭建好的模型运用 Discover 模块,在 COMPASS 力场^[3]下选择 Smart Minimizer 进行充分的结构优化。然后在 3D 周期性边界条件下,利用 Amorphous Cell 模块将优化后的结构嵌入进无定形单元中,即得到无定形结构(图 2)。接下来在 Forcite 模块下对其进行 Anneal 退火处理和 Dynamics 优化处理,平均处理步骤为 10 000 步,处理完后的能量达到平衡(图 3)。最后使用 Amorphous Cell 模块的 Anlysis 功能计算混合溶剂的溶解度参数^[4-6]。

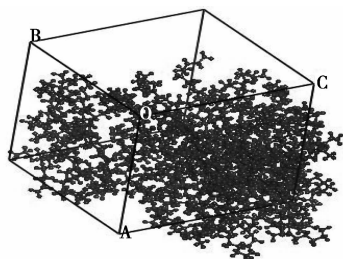
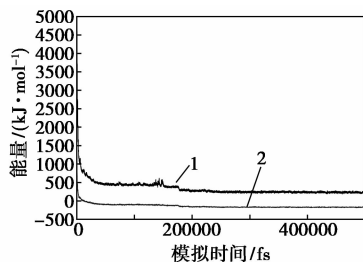


图 2 环己烷与正己烷无定形结构



1—势能;2—非键能

图 3 能量随模拟时间的变化曲线

1.6 聚合物溶解度参数的计算

聚合物的溶解度参数定义为室温下无定形状态的内聚能密度的平方根,用 δ 表示^[7]。

$$\delta = (\Sigma E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$$

式中, δ 为聚合物的溶解度参数, $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$; $\Sigma E_{\text{coh}}/V$ 为内聚能密度, J/cm^3 。

进行聚 α -十二烯溶解度参数的计算。已知其结构式为 $[\text{CH}_2-\text{CH}]_n$, 根据表 1^[8] 中各个基团的



贡献值以及溶解度参数公式求出聚 α -十二烯的溶解度参数:

$$V = 22.8 + 9.85 + 16.45 * 10 = 197.15 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Sigma E_{\text{coh}} = 9640 + 4190 * 10 + 420 = 51960 \text{ J/mol}$$

则得 $\delta = 16.23 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

表1 各个基团对溶度参数的贡献值

基团	体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	内聚能/($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$-\text{CH}_3$	22.80	9640
$-\text{CH}_2-$	16.45	4190
$\text{CH}=\text{}$	9.85	420

2 结果与讨论

选取2组试验作为比对实验。其中组1选取脂肪烃溶剂,分别为2种单一溶剂和8种混合溶剂,其溶度参数向下逐渐靠近聚合物的溶度参数(16.23)后又逐渐远离(表2所示);组2模拟计算筛选出3种十分接近聚合物溶度参数的混合溶剂,其中2种为脂肪烃的混合,另一种为脂肪烃和芳香烃的混合(表3所示)。

表2 组1 溶剂种类、溶度参数及其制备样品的减阻率和黏均分子量

溶剂种类/mL	溶度参数/ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	减阻率/ %	黏均分子 质量/ 10^6
正庚烷 100	15.0000	15.13	1.07
环己烷 30,正己烷 70	15.3227	20.34	1.64
环己烷 40,正庚烷 60	15.6835	28.62	2.07
环己烷 60,正己烷 40	15.9058	39.85	3.21
环己烷 70,正己烷 30	16.2230	50.15	3.76
环己烷 70,正庚烷 30	16.2751	47.69	3.59
环己烷 80,正己烷 20	16.3815	40.61	3.56
环己烷 90,正庚烷 10	16.6263	30.36	2.97
环己烷 100	16.7000	25.76	2.77

表3 组2 溶剂种类、溶度参数及其制备样品的减阻率和黏均分子量

溶剂种类/mL	溶度参数/ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}	减阻率/ %	黏均分子 质量/ 10^6
环己烷 65,正己烷 35	16.2198	41.89	3.17
环己烷 60,正庚烷 40	16.2762	41.03	3.52
正己烷 60,甲苯 40	16.2533	30.18	3.25

2.1 混合溶剂的溶度参数对烯烃减阻剂的影响

由表2可知,不同种类的混合溶剂合成聚 α -烯烃减阻剂时,由于溶度参数的差异性,聚合物的减阻效果也不同。但当溶剂与聚合物的溶度参数相差不大时,合成的减阻剂具有较好的减阻效果。表2中

当 $V(\text{环己烷}):V(\text{正己烷})=7:3$ 时,减阻剂效果最好,减阻率为50.15%,接近国外进口减阻剂的减阻率50%~55%。

从混合溶剂的溶度参数与聚合物的溶度参数数值大小分析,混合溶剂与聚合物的溶度参数越接近,对聚合体系而言意味着体系内分子间的作用力越弱,聚合物在体系中越能高度分散并舒展,其单体链上的自由基暴露得就越充分,对单体分子的链增长越有利,合成的减阻剂的减阻效果更好。

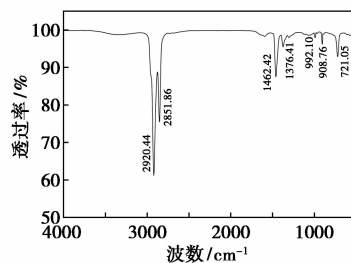
表3为用模拟软件设置出的3组混合溶剂,其溶度参数都接近聚 α -12烯的溶度参数(16.23),且随着溶剂与聚合物溶度参数越接近,减阻剂黏均分子量越大。但是2种脂肪烃混合溶剂中制备的减阻剂在减阻效果和分子质量的数量级上都优于脂肪烃和芳香烃混合溶剂,这可能是因为脂肪烃类溶剂在聚合过程中能较好地与催化剂体系相容,与 TiCl_4 和 MgCl_2 形成更好的配位体,从而使得催化剂的中心能够保持很高的活性,诱发反应链的持续增长^[9]。但是芳香烃类溶剂如甲苯,因为苯环的存在,致其无法与催化剂很好地相容,导致虽然溶剂与聚合物溶度参数很接近,但是合成的聚合物减阻效果却不如相似情况下脂肪烃溶剂。

2.2 聚合物的表征

选取实验组1和组2中减阻率最高的样品进行表征,即以溶剂为70 mL环己烷和30 mL正己烷组成的混合溶剂合成的样品。

2.2.1 FT-IR 表征

采用EQUINOX55型红外光谱仪,KBr压片法进行谱图扫描,分辨率 4 cm^{-1} ,波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。从图4中可以看出,在 2920 、 2851 、 1462 、 1376 、 992 、 908 、 721 cm^{-1} 附近有吸收峰, 2920 、 2851 cm^{-1} 处吸收峰为饱和烃C—H伸缩、弯曲振动峰, 1376 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动峰, 1462 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的C—H弯曲振动吸收峰, 722 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_2-$

图4 $V(\text{环己烷}):V(\text{正己烷})=7:3$ 合成的减阻剂FT-IR图谱

中 C—H 键的弯曲振动峰。FT-IR 表征结果表明生成物与目标产物 α -12 烯聚合物中主要基团的特征吸收峰一致。

2.2.2 XRD 表征

采用荷兰 Philip X'pert PRO 型 X 射线衍射仪, 使用辐射源 Cu 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), Ni 滤波片, 扫描范围 $0^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速率 $0.1^\circ/\text{s}$, 管电压 50 kV , 管电流 35 mA 。聚烯烃减阻剂一般要求低结晶性, 因为结晶性低的聚合物在油品中溶解效果更好, 有效浓度高, 加剂量少, 经济效益好。图 5 为 V(环己烷): V(正己烷) = 7:3 制备的烯烃减阻剂的 XRD 测试图, 图中在 $2\theta = 20^\circ$ 附近有衍射峰, 该衍射峰的间距为 $0.35 \sim 0.40 \text{ nm}$, 这是长链烯烃聚合物的特征衍射峰。图中可见此衍射峰为既不尖锐也不弥散的“突出峰”, 表明其结晶不是特别明显。

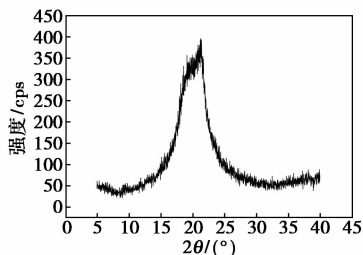


图 5 V(环己烷):V(正己烷) = 7:3 合成的减阻剂 XRD 图

2.2.3 ^{13}C -NMR 表征

测试时所用溶剂为 CDCl_3 。在 $\sigma = 14.094 \times 10^{-6}$ 处是高分子支链上的癸基, 也可看作端甲基 ($-\text{CH}_3$) 的峰位; $\sigma = 22.710 \times 10^{-6}$, 26.544×10^{-6} 是长侧链上首个亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 碳原子的峰位; $\sigma = 29.469 \times 10^{-6} \sim 30.336 \times 10^{-6}$ 是主链 $-\text{CH}_2$ 上碳原子的峰位; $\sigma = 31.985 \times 10^{-6}$, $\sigma = 32.351 \times 10^{-6}$, $\sigma = 34.994 \times 10^{-6}$ 处是和 CH 链接的长侧链上的首个

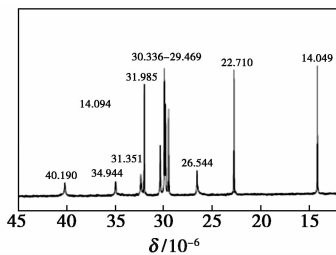


图 6 V(环己烷):V(正己烷) = 7:3 合成的减阻剂 ^{13}C -NMR 图谱

$-\text{CH}_2$ 碳峰位; $\sigma = 40.190 \times 10^{-6}$; $\sigma = 76.681 \times 10^{-6} \sim 77.319 \times 10^{-6}$ 为溶剂 CDCl_3 的峰位。图 6 中未见 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰出现, 说明聚合完全。

3 结论

(1) 通过 FT-IR、XRD 以及 ^{13}C -NMR 进行表征及结构分析可知, 试验中制备的烯烃减阻剂聚合完全。

(2) 利用分子模拟软件计算混合溶剂的溶度参数, 结合试验发现, 溶质和溶剂的溶度参数越接近, 合成减阻剂的减阻效果越好, 黏均分子质量亦呈现增大趋势。模拟方法的引入, 使得在试验中筛选混合溶剂的方法省时省料, 可以作为其他试验的引用参考。另外, 溶剂的种类也会影响到聚合物的减阻效果, 如极性溶剂(脂肪烃)对于聚合物具有较好的减阻效果, 而芳香烃类溶剂的加入会导致减阻效果变差。

参考文献

- [1] Cai Shu-peng, Higuchi Y. Drag-reduction behavior of an unusual nonionic surfactant in a circular pipe turbulent flow[J]. Journal of Hydrodynamics, 2014, 26(3): 400-405.
- [2] 赵振河. 高聚物的溶度参数概念及其溶剂的精确选配方法[J]. 精细石油化工, 2003, (2): 39-41.
- [3] Sun H, Ren P, Fried J R. COMPASS force field: Parameterization and validation for polyphosphazenes[J]. Comput Heor Olym Ci, 1998, 8: 229-246.
- [4] 黄锐. 叠氮纤维素的分子模拟研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- [5] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 7338-7364.
- [6] Berendsen H J C, Postma J P M, Cunsteren W F V, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. J Chem Phys, 1984, 81: 3684-3690.
- [7] Hildebrand J H. Solubility[J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 39(12): 1452-1473.
- [8] Fedors R F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids[J]. Polymer Eng Sci, 1974, 14(2): 147-154.
- [9] 王菁. 聚 α -烯烃结晶性与减阻性能的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2013. ■