

中图分类号：O631.4

单位代码：10425

学 号：Z11090476



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

丙烯酸酰胺类聚合物堵水调剖剂的增粘机理研究

The Thickening Mechanism Study of Polyacrylamide as

Water Shutoff/Profile Modification Agent

学科专业： 材料工程

研究方向： 材料腐蚀与防护

作者姓名： 王 润

指导教师： 张 军 教授

现场导师： 靳彦欣 高级工程师

二〇一四年五月

**The Thickening Mechanism Study of Polyacrylamide as
Water Shutoff/Profile Modification Agent**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Wang Run

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

聚丙烯酰胺(PAM)是应用较为广泛的合成类水溶性高分子化合物, 研究其溶液的性质也一直是热点并且意义重大。由于实验方法自身的不足, 目前还不能揭示聚丙烯酰胺在溶液中的详细信息, 聚丙烯酰胺溶液的增粘机理研究迫切需要理论的指导。近年来随着计算机分子模拟技术的发展, 该技术越来越多的用于研究聚合物溶液性质, 并取得了较多的研究成果。本文首先采用实验与分子模拟技术相结合的方法研究部分水解的聚丙烯酰胺水溶液的粘度在温度、无机盐种类以及浓度等因素影响下的变化规律, 并探究其微观机理。通过对部分水解聚丙烯酰胺的研究, 我们得知分子模拟技术应用于该类聚合物的研究是可靠的, 因此本文运用分子模拟技术对两性聚丙烯酰胺溶液进行研究。

本文采用实验手段分别测量不同温度、不同的无机盐种类以及无机盐浓度条件下部分水解的聚丙烯酰胺水溶液的粘度。实验结果显示溶液的粘度在高温时有一定的损失; 当聚合物溶液中分别添加相同浓度的NaCl、CaCl₂、MgCl₂时, 其溶液粘度也是降低的; 聚合物溶液在高浓度的NaCl作用下, 其粘度是降低的。通过分子模拟计算我们发现, 在高温条件下, 溶液内聚合物分子链之间发生解缠结, 从而减弱了溶液的流动阻力, 溶液粘度降低; 当溶液中添加多价无机盐时, Mg²⁺和Ca²⁺对聚合物分子链段的静电屏蔽作用, 导致聚合物分子链收缩, 进而影响溶液的粘度; 当溶液中添加高浓度的NaCl时, 较多的Na⁺在聚合物周围形成离子层具有较强的屏蔽作用, 也使得聚合物分子链收缩, 溶液粘度降低。

针对两性聚丙烯酰胺溶液本文运用分子模拟手段进行研究, 考察温度、无机盐种类以及浓度对聚合物溶液粘度的影响规律并研究其影响机理。当溶液的温度逐渐升高时, 两性聚丙烯酰胺溶液的粘度是降低的, 通过分析发现, 高温下聚合物分子链之间同样发生解缠结, 从而影响溶液的粘度。接下来本文考察了无机盐对聚合物溶液粘度的影响, 首先本文研究无机盐种类对聚合物分子链构型的影响规律, 我们发现聚合物分子链在NaCl、CaCl₂、MgCl₂三种无机盐溶液中是逐渐收缩的, 所以其粘度也是逐渐减低的; 然后本文考察了NaCl浓度对聚合物分子链构型的影响情况, 在高浓度下聚合物分子链收缩显著。本文通过提取体系内聚合物分子链的回转半径、末端距, 径向分布函数, 相互作用能等参量来探究溶液粘度变化的微观机理。

关键词: 聚丙烯酰胺, 分子动力学模拟, 粘度, 温度, 无机盐

The Thickening Mechanism Study of Polyacrylamide as Water Shutoff/Profile Modification Agent

Wang Run (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

ABSTRACT

Polyacrylamide (PAM) applied to various fields is an important class of linear water-soluble polymers. Therefore, it is of great significance to study the solution properties of PAM. Experimental method does not reveal the full information of the solution properties of PAM. Hence, the theoretical guidance of research for viscosity of solutions mechanism is in urgent need. In recent years, with the development of computer molecular simulation technology, the technology has been used to study the nature of the polymer solution and more research results were obtained. In this paper, we used molecular dynamic simulation and experimental methods to investigate the changing viscosity of partially hydrolyzed PAM aqueous solution under the different temperature, the different type of salts and the concentration of salt and found the microscopic mechanism. Through the research of HPAM, we confirmed that the molecular dynamic (MD) simulation can be used to study the PAM reliably. Then we researched the amphoteric polyacrylamide (ACPAM) aqueous solution using MD simulation.

We measure the viscosity of HPAM aqueous solution at different temperature, with different type of salts and different concentration salt. The viscosity of polymer solution reduced with the temperature increase. When we added the same concentration of NaCl, CaCl₂, MgCl₂, the viscosity of solution reduced. What's more, the viscosity of solution decrease with the high concentration of NaCl. The polymer chains untwist in the high temperature solution, and decrease the flow resistance of the solution. When multivalent ions are added to the solution, the strong electrostatic attraction between ions and charged monomers favors condensation of the ions on the polymer backbone. At high NaCl concentration, salt ions can form layered structure around the polymer chain and locally

overcompensate the effective polymeric charge. This overcompensate of the polymer charge leads to the chain swelling and the viscosity of solution decreasing.

We used molecular dynamic simulation to investigate the changing viscosity of ACPAM aqueous solution under the different temperature, the different type of salts and the concentration of salt and found the microscopic mechanism. The viscosity of ACPAM aqueous solution decreased with the temperature increasing. The untwisting of the polymer chains contributed to this result. In salt solution chain size is very sensitive to the external perturbations. We found the ACPAM chain is shrinking in the NaCl, CaCl₂, MgCl₂ salt solution gradually. Then the configuration of ACPAM transformed in high NaCl concentration solution. This is a result of the screening of the intrachain electrostatic interactions with increasing salt concentration. We extracted the radius of gyration and end-to-end distance of polymer chain and the radial distribution function of atoms of system and interaction energy to search the microscopic mechanism of polymer solution.

Keywords: Polyacrylamide, Molecular dynamic simulation, Viscosity, Temperature, Salt

目 录

第一章 前言	1
1.1 调剖堵水剂概述	1
1.1.1 调剖堵水剂定义	1
1.1.2 常用调剖堵水剂的分类	1
1.1.3 聚合物调剖堵水剂的调剖堵水机理研究	2
1.2 聚丙烯酰胺简介	3
1.2.1 聚丙烯酰胺的基本性质	3
1.2.2 聚丙烯酰胺的结构特点	3
1.2.3 聚丙烯酰胺的使用特性和分类	4
1.2.4 聚丙烯酰胺在油田中的应用	4
1.2.5 聚丙烯酰胺溶液的增粘研究	5
1.3 分子模拟技术在聚合物溶液性质研究中的应用	7
1.4 本文工作介绍	10
第二章 阴离子聚丙烯酰胺溶液的实验与理论研究	11
2.1 引言	11
2.2 实验部分及模拟方法	12
2.2.1 实验部分	12
2.2.2 模拟方法	14
2.3 结果与讨论	15
2.3.1 实验部分	15
2.3.2 理论计算部分	19
2.4 本章小结	34
第三章 两性聚丙烯酰胺溶液的分子动力学研究	36
3.1 前言	36
3.2 模拟方法	36
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 两性聚丙烯酰胺耐温机理研究	37
3.3.2 不同无机盐对两性聚丙烯酰胺影响行为的研究	40
3.3.3 NaCl 浓度对两性聚丙烯酰胺影响行为的研究	45

3.4 本章小结.....	50
结论.....	52
参考文献.....	54
致谢.....	59

第一章 前言

在全球范围内，聚丙烯酰胺(PAM)的产量巨大并且应用很广泛，主要应用于水处理以及造纸业，另外还主要用于石油、煤炭、地质、制糖、建筑和土壤改良等领域^[1-5]，我国最早始于上世纪六十年代将聚丙烯酰胺应用于矿物精选，近年来约有 60%^[6]的聚丙烯酰胺产品作为三次采油的驱油剂和调剖堵水剂而得到应用。由于大量聚丙烯酰胺产品应用在石油开采行业，所以聚丙烯酰胺的研究也一直是研究的热点，并且聚丙烯酰胺在油田应用中的作用机理尚不明确，因此本文对此进行了深入的探讨。

1.1 调剖堵水剂概述

1.1.1 调剖堵水剂定义

在油田处理剂中主要根据其相关作用而对调剖堵水剂进行如下定义：用于封堵油井出水的化学药剂称为堵水剂；用于调整注水井吸水剖面的化学药剂称为调剖剂，这两种药剂统称调剖堵水剂^[7]。

1.1.2 常用调剖堵水剂的分类

根据油田的堵水调剖工作，早期油田主要形成了两种方法：机械法和化学药剂两类。机械堵水法主要是通过向油井中加入封隔器的办法，封堵产出水较多的出水层，这种方法效果显著，但是也封堵了该地层的未产出油。现在已经有近百种堵水调剖化学剂^[8]被研制出来并进行了应用，化学堵水调剖剂的分类方式较多，本文研究的聚丙烯酰胺类聚合物就属于选择性堵剂，顾名思义，该封堵剂的特点是只封堵水而不封堵油，这样就达到了油井产出液中油水比增加的目的。下面简介介绍各类堵水调剖剂。

(1) 沉淀型无机盐类堵水调剖剂

该类堵剂主要作用机理是生成沉淀的无机盐进行封堵水流孔道的。如硅酸钠、HPAN、硅酸钠钾、松香酸钠、脂肪酸钠与地层水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应生成硅酸盐沉淀。这类堵水剂生成的沉淀较难溶解，因此封堵也更为彻底。

(2) 聚合物类堵水调剖剂

1. 聚合物凝胶^[9-11]是一类重要的选择性堵水调剖剂，其应用较多。聚合物凝胶的组成为聚合物与交联剂，其中聚合物大多为天然聚合物；交联剂同样也是聚合物凝胶的

重要组成部分^[12]，可分为无机交联剂和有机交联剂。无机交联剂通常为 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、硼酸等；有机交联剂有酚醛树脂、尿醛树脂等。凝胶类堵水调剖剂的作用机理较多，针对凝胶这种选择性堵水性质，主要有以下几种理论进行解释：凝胶膨胀/收缩理论、油水分流理论、孔壁效应、凝胶微粒理论等。

2. 水溶性聚合物^[13]同样也是一种选择性堵水剂。比如，水解聚丙烯晴^[14]主要用于含有多价金属离子的油藏中的调剖堵水工作，主要作用机理是该聚合物与水中金属离子形成沉淀进行工作，但是该类沉淀是可逆的，因此可以归为选择性堵水调剖剂的范畴内。国外的Zaitoun A^[15]发现了比聚丙烯酰胺性能更好的乙烯基二聚体和聚糖两种新型聚合物。两性聚合物^[16]由于分子内含有阴阳两种离子链段所以使用性能会优于单独使用的聚电解质聚合物。

(3) 颗粒类堵水调剖化学剂（土类、非体膨型颗粒、体膨型的颗粒）

近年来，颗粒类堵水调剖剂已经在我国具有较高渗透率的油田进行了推广使用，其价格便宜，原料易得，并且该类堵剂使用效果很好。

(4) 泡沫类堵水调剖剂

三相泡沫主要是依靠气液阻效应（贾敏效应）达到降低高渗透层的渗透率的目的，从而扩大后续驱替液体的波及范围，达到稳油增产的效果。

(5) 树脂类堵水调剖剂

树脂的堵水机理如下：该类堵剂在进入地层的高渗透层后，与固化剂在地层高温作用下形成固体，进而封堵高渗透层。由于该类堵剂存在价格高且无选择性等缺点故现在油田堵水作业中的应用较少。

(6) 微生物类堵水调剖化学剂

该技术主要是采用适合地层条件的微生物来封堵地层中水相的高渗透层，通过调整注水井的吸水剖面从而达到提高原油采收率的目的。其优点是：工艺简单，施工安全，不污染环境，同时降低了材料和施工的成本。

1.1.3 聚合物调剖堵水剂的调剖堵水机理研究

聚合物调剖堵水剂可分为交联型和分散型两类。目前这两种类型的聚合物调剖堵水剂的调剖机理尚不明确，还没有形成统一的解释。其中交联型聚合物的调剖堵水机理有：膨胀收缩理论^[17, 18]；油水分流理论^[19, 20]；毛细管力和凝胶弹性力之间的平衡^[17, 21]；孔壁效应/冻胶滴理论^[22, 23]等。分散型聚合物的调剖堵水特性主要是聚合物的增粘特性和

聚合物的吸附以及润湿性改变引起的。

(1) 聚合物的增粘作用机理

聚合物分子链上含有较多的如： $-\text{COONa}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等亲水基团，这些亲水基团在水中都是溶剂化了的，溶剂化的聚合物的水动力学半径增大，分子链间的流动受阻，溶液粘度高。

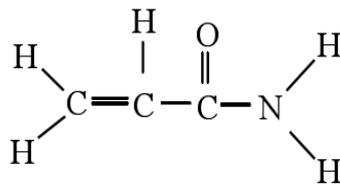
(2) 聚合物在多孔介质中的滞留机理

首先我们从地层中油藏结构可以了解到，原油是存在油藏岩石内的空隙中的，由于长期的注水开发，使得原先储油的岩石孔道被注入水所占据，从而后续的驱替液在注入后会沿着渗透率较高的孔道突进，波及不到储油岩石，进而导致油井出水含量增加，原油产量减低。高聚物作为调剖堵水剂的加入，由于聚合物的分子较大，尺寸也较大，聚合物分子之间的缠结造成分子线团进一步增大，当聚合物溶液通过岩石的孔喉时，较大的线团会被岩石捕集。同时被水大量冲刷的岩石表面带负电，聚合物很容易在岩石表面吸附滞留，从而阻碍水相的流动，但是不阻碍油相的流动，因此储层岩石的表面会附着一层聚合物，改变油水的相对渗透率。

1.2 聚丙烯酰胺简介

1.2.1 聚丙烯酰胺的基本性质

丙烯酰胺，英文名为 acrylamide，通常简称 AM，结构简式如下：



聚丙烯酰胺(Polyacrylamide)简称 PAM，该聚合物为线性高聚物，且易溶于水，水溶液具有一定的粘度。

1.2.2 聚丙烯酰胺的结构特点

PAM 的平均分子量从几千到上千万。PAM 结构上的基本特点是：1、分子链具有柔顺性和分子链具有多变的构型，这种柔性的高分子链极易发生卷曲，不同的聚合物分子链之间也发生易缠结；2、分子链上具有极性较高的酰胺基团，具有高极性和高反应活性^[24]。

1.2.3 聚丙烯酰胺的使用特性和分类

聚丙烯酰胺具有一些特殊的使用特性：絮凝能力强，PAM 多用于水净化处理；较强的粘合能力；较好的溶液增稠能力，PAM 分子链相互缠绕能形成网状结构，具有增稠作用，当溶液中 PAM 浓度较高时，PAM 分子链之间相互缠绕形成的网状结构使溶液增黏效果显著^[25]。聚丙烯酰胺可分为非离子、阴离子、阳离子和两性型四种类型聚合物。

非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)主要用作絮凝剂：NPAM 分子链内的酰胺基团具有很强的极性，可以和溶液中的悬浮颗粒发生桥连作用使得悬浮粒子之间可以加速形成较大的絮凝物，已经广泛的应用于化学工业废水、废液的处理以及市政污水的处理，由于其优良的性质，也广泛的应用于石油开采。

阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)比非离子型聚丙烯酰胺不同的是 APAM 分子中含有较多的羧酸根基团，这些极性基团更容易吸附水中悬浮的颗粒物形成沉淀。同样该类聚合物也广泛应用于化学工业废水、废液的处理以及市政污水的处理，也在石油开采中用于调剖堵水剂。

阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)分子链内带有阳离子基团，对污水中阴离子悬浮颗粒有很好的吸附性能，因此该带正电荷的聚合物在处理带有阴电荷的废水时效果要好于非离子、阴离子的聚丙烯酰胺。

两性离子聚丙烯酰胺(ACPAM)分子链上既带有阳电荷，又带有阴电荷基团。两性离子聚丙烯酰胺的应用很广泛，可以用作油田开采中的调剖堵水剂，主要是由于两性聚丙烯酰胺具有反聚电解质效应。当污水中含有两种电荷的颗粒时，单独使用一种类型的聚合物效果时，水处理的效果大大降低，两性离子聚丙烯酰胺恰恰可以起到这样的水处理效果，因此作为新型的水处理剂具有较好的使用价值。

1.2.4 聚丙烯酰胺在油田中的应用

聚丙烯酰胺以其较好的特性应用于油田生产中，主要应用如下：

(1) PAM 用作钻井液添加剂

钻井液中加入丙烯酰胺类聚合物可以作为絮凝剂和包被剂使用，可以控制地层的造浆，稳定井壁，同时可以减轻设备的损耗，提高钻井速度。最初使用钻井液添加剂的是部分水解的聚丙烯酰胺，到后来使用丙烯酰胺的衍生物以及改性聚合物等，主要是为了克服聚合物的耐高温效果不好这一缺点。

(2) PAM 用作聚合物驱油

最初的采用驱替液是简单的水驱替液，发展到后来的聚合物驱油，主要是为了提高原油的采收率。水驱采收原油造成很大的缺点是，液体水与原油的流度比相差太大，造成水驱替液的指进，因此很多未被波及到的原油区域没有被驱替到；另外水驱后形成的优势水相渗流孔道增多，造成后续水驱做无效循环驱替，采油成本上升，采油效率下降，因此聚合物驱油技术应运而生。

聚合物驱替液粘度高，改善了驱替液与原油之间的流度比，同时还改善了油藏中的水的渗透率，使后续注入的驱替液转向波及渗透率减低的油藏岩石，将水驱时未被波及的原油驱替出来，提高驱替液体的波及效率，从而达到提高原油采收率的目的。

(3) PAM 用作堵水剂、调剖剂

油田开采初期，为了保持油藏的地层的压力，采用注水开采的油田，如今开采年限较长的油井出水严重，采出液中水油比例很大。在地层中，PAM 分子链可以依靠酰胺基团吸附在岩石表面，而线性的聚合物仍具有很长的未吸附部分伸展在水中，增加水溶液的流动阻力，达到堵水调剖效果。

1.2.5 聚丙烯酰胺溶液的增粘研究

阴离子聚丙烯酰胺是使用最多的聚合物调剖堵水剂，但是阴离子聚丙烯酰胺的耐温耐盐性能较差，近年来两性聚丙烯酰胺调剖堵水剂显示出较强的耐温耐盐性能而被油田调剖堵水作业所重视。

(1) 聚合物的增粘性和流变性

若是油层的非均质性严重，注水开发时就会使得指进现象严重，油井的见水就会较早，这样的话油井原油的采收的效率就较低，所以这时就通过加入高分子的聚合物增大注入溶液的粘度来降低油层渗入区的渗透率使得驱替更加的稳定。

将聚丙烯酰胺高分子化合物加入到小分子的水溶剂中后，由于两者的分子尺寸相差很大^[26]，使得小分子运动的很快而大分子的运动的就相对很慢，所以小分子的溶剂就可以很快的进入到大分子的内部，聚丙烯酰胺分子内部由于小分子的进入而体积变大然后聚合物分子的聚合结构就变的松动并随着小分子的继续进入逐渐的均匀分散在水溶剂中，形成完全溶解的分散的体系。

但是有的人认为聚合物如何增加水的粘度的还不是很清楚，但是可以从物理的角度解释如下^[27]：聚合物分子链和水分子之间相互作用，会产生沉降、扩散、碰撞、摩擦等

作用而使得聚合物的能量分散增加了溶剂的粘度。

对于聚丙烯酰胺来说,它是属于粘弹性流体,但是经过一些研究者的实验的研究表明,其剪切应力与剪切速率之间的关系一般与时间无关或是基本与时间无关。在一些简单的剪切流动中,聚丙烯酰胺的一些性质与假塑性流体的性质是很相似的。

(2) 阴离子聚丙烯酰胺聚合物溶液粘度的影响因素

评价聚合物类调剖堵水剂的调剖堵水效果的重要指标是聚合物溶液的粘度,但聚丙烯酰胺在应用过程中易发生各种降解,因此造成溶液粘度的损失。影响聚合物溶液的粘度降低的因素有:热降解、化学因素和机械剪切等,考察各种因素对粘度的影响情况,从而为找出粘度损失的主要原因,改善聚合物的应用效果提供理论依据。阴离子聚丙烯酰胺聚合物溶液的粘度受到油藏环境很大的影响,比如地层的温度变化以及地层中较高的矿化度等。

1. 温度的影响

聚合物溶液对外界温度的变化是很敏感的,张帆^[25]研究了聚合物溶液的粘温效应,结果表明随温度的升高,粘度呈线性降低,分析认为低温条件下,聚合物溶液内的分子链之间发生缠结,导致分子链的相对运动受阻,溶液粘度增大;高温条件下,溶液内部的原子运动距离,溶剂水分子与聚合物之间形成的氢键破坏,因此水分子游离到体相中去,另外分子链发生了解缠结,溶液流动阻力变小,粘度降低。

2. 矿化度的影响

聚合物溶液在使用时,要和地层中的盐溶液混合,通常地下水中所含无机盐类有 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KCl 、 MgCl_2 和 NaCl 等。地层水中的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对部分水解聚丙烯酰胺的粘度影响较大。其中二价阳离子的影响更大,溶液中的二价阳离子与聚丙烯酰胺之间的静电作用,屏蔽了聚合物分子链内部的带电链段之间的相互作用,导致聚合物分子链收缩与卷曲,并且当二价阳离子浓度较高时,可以与聚合物分子链形成络合物沉淀,因此溶液粘度降低。

(3) 两性聚丙烯酰胺聚合物溶液粘度特性

通过上一小节介绍我们知道,溶液中的无机盐对聚电解质溶液的粘度是影响很大的,主要是降黏作用。但是,带电量为零的两性聚电解质溶液呈现出十分明显的反聚电解质溶液行为(antipolyelectrolyte behavior in solution)。目前在国外,有关反聚电解质型聚合物的研究十分活跃^[28-32],在国内也有相应的综述文献报道^[33, 34]。

这类聚合物之所以表现出反聚电解质行为,是因其在分子结构中同时含有正负电荷基

团且数目相等，形成电中性的两性聚合物。在理论方面很多学者给出解释，Edwards等提出了等电点状态下链收缩符合Debye-Hückel结构^[35]，Qian研究了 θ 溶剂中无规电荷分布高分子链的性质^[36]，而Higgs和Joanny等在以前的理论研究基础上较全面的提出了聚两性电解质的溶液理论^[37, 38]、络合理论^[39]、吸附理论^[40]。另外，Dobrynin和Rubinstein将两参数的Flory理论用于聚两性电解质链行为的研究中^[41]，Kantor和Kardar提出了电荷无规分布的聚两性电解质的“项链模型(necklace model)”^[42]。这些理论较成功的解释了聚两性电解质稀溶液的一般行为特征。

1.3 分子模拟技术在聚合物溶液性质研究中的应用

聚合物的分子模拟研究很大一部分研究重点是考察聚合物在液相中的形态。科学技术手段的发展使研究工作者可以通过先进仪器观察到聚合物较为微观的形态，但从观察尺度还没有达到原子水平，所反映的问题不够深入。分子模拟手段提供了可以从分子水平研究聚合物在液相行为的方法。下面将对利用分子模拟技术在聚合物液相行为的研究工作进行概括性综述。

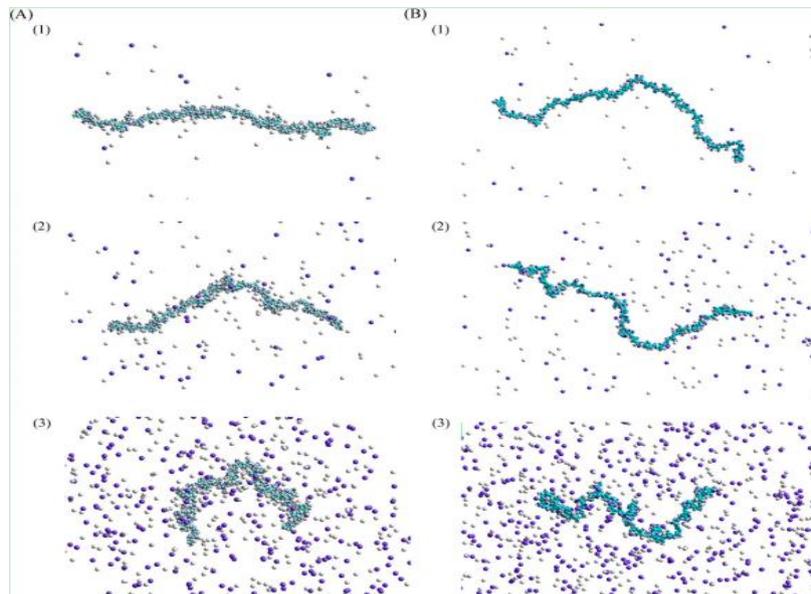


图 1-1 PAH 在不同盐浓度下的构型

Fig1-1 Snapshots of PAH molecule conformations derived from numerical simulations

B.Jachimska^[43]等采用实验和分子模拟相结合的方法研究了聚烯丙胺盐酸盐在电解质溶液中的性质。作者通过实验研究了该物质在不同的 pH 和不同的离子浓度下的动力学粘度，并使用动态光散射法测量了两者的流体力学半径。随后作者构建聚烯丙胺盐酸盐在不同盐浓度条件下的分子模型并进行了模拟计算，分析了聚合物的回转半径等参量

来揭示外界盐离子对聚合物电解质形态的影响机制。分析结果显示在较低浓度的盐离子条件下聚合物呈现出一种较为伸展的状态,相反在较高盐离子浓度下聚合物会出现收缩的趋势;很明显外界盐离子严重影响着聚合物电解质的形态进而对溶液的整体性质产生了改变。作者运用实验和理论相结合的手段研究了 PAH 在不同盐浓度溶液中的变化形态,模拟计算与实验得到的结果规律一致。图 1.1 是作者给出的在不同盐离子浓度下 PAH 所呈现的不同构型状态。

刘艳艳^[44]等采用了分子模拟的方法研究了聚丙烯酰胺稀溶液的性质,笔者构建了含有不同水分子数目的溶液模型,采用分子动力学方法分析了不同温度下非离子型的聚丙烯酰胺和阴离子型的聚丙烯酰胺在纯水溶液以及含不同质量分数的 NaCl 的水溶液中的回转半径。分析模拟结果发现不同温度下的非离子型聚丙烯酰胺和阴离子聚丙烯酰胺的抗盐性能的模拟结果与实验数据基本吻合,从微观机构模拟说明阴离子聚丙烯酰胺水溶液粘度随盐离子浓度的增加而减小,并且阴离子的聚丙烯酰胺比非离子聚丙烯酰胺具有加好的增粘效果但是存在较差的抗盐性能。最后作者分析了聚合物中特征基团与水之间的径向分布函数来解释两种聚合物在水中存在不同构型的原因。作者指出本文模拟结果规律与实验结果相一致,能够反映问题。图 1.2 给出了两种聚合物在液相条件下的分子构型。

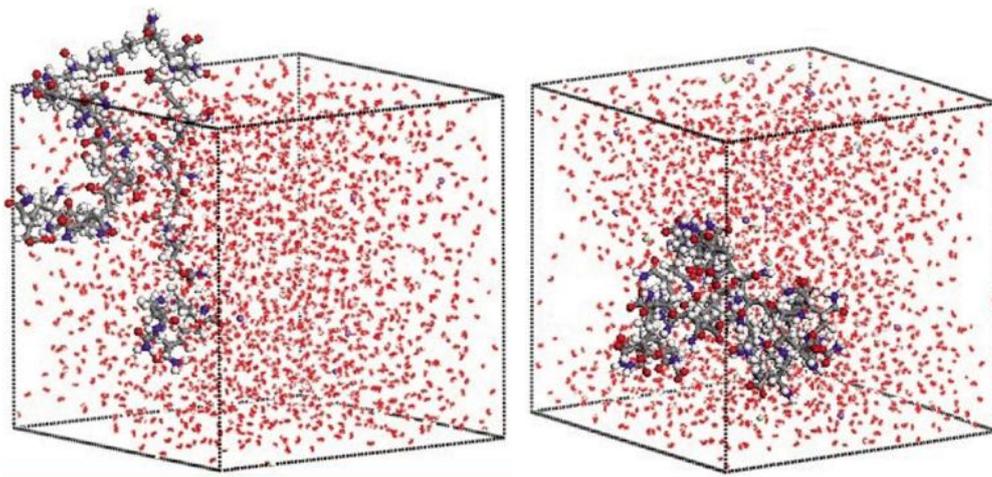


图1-2 两种聚合物在水溶液中的构型

Fig1-2 The two polymer solution models without and with NaCl

Jan-Michael^[45]等采用粗粒度分子动力学方法对聚合物电解质盐溶液进行了模拟研究,聚合物电解质总共的聚合度为300,考察溶液中盐离子浓度对聚合物的影响规律以及聚合物浓度对聚合物形态的影响。研究表明在稀溶液中聚合物电解质链的构型随着盐离子浓度的增加而收缩,在低盐浓度时聚合物的尺寸受盐离子的影响较大,在高盐浓

度时聚合物的尺寸受聚合物的浓度影响较大，这也符合实验给出的规律；在中浓度的聚合物电解质溶液中，聚合物电解质的构型受到两者的共同作用，即盐浓度和聚合物浓度共同决定聚合物的形态。图1.3给出了笔者构建的聚合物在溶液中的粗粒化模型，通过分析体系中聚合物的回转半径以及体系中的离子化程度，需找两者关系，从而得出聚合物构型与离子化程度之间的关系。

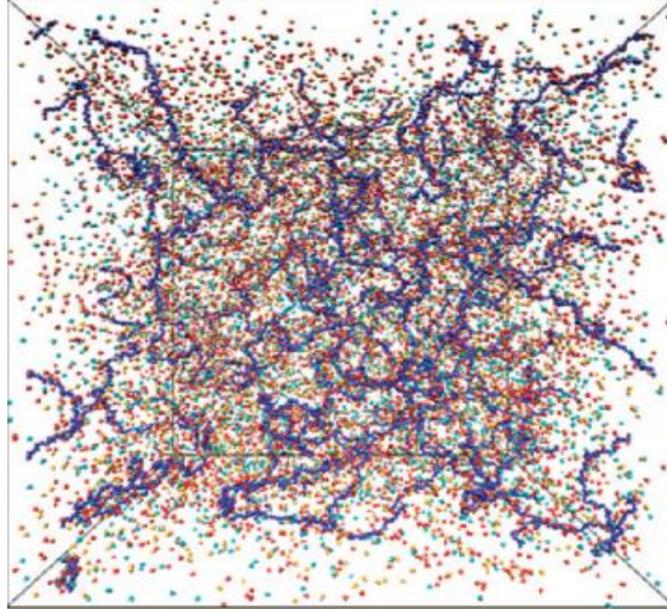


图 1-3 聚合物溶液体系粗粒化模型

Fig1-3 The coarse-grained model of polymer solution

Seung Lee^[46]等采用分子模拟的方法研究了表面接枝热敏材料聚异丙基丙烯酰胺的溶胀机理。聚异丙基丙烯酰胺在临界共溶温度以下会发生溶胀作用，在临界共溶温度以上则会发生消溶胀作用，也就是在临界共溶温度左右聚异丙基丙烯酰胺会从亲水效应到憎水效应转变。作者构建了多条聚异丙基丙烯酰胺接枝于固体表面的分子水平体系，模拟在不同温度条件下聚合物的溶胀特性，并分析聚合物的溶胀机理。作者分析表明异丙基团和酰胺基团分别是憎水和亲水基团二者与水的相互作用导致了聚合物的溶胀特性的不同，当温度处于临界共溶点以下聚合物链段中的酰胺基会与溶剂水发生水化作用产生氢键从而导致聚合物处于溶解与水的状态，当温度高于临界共溶点后聚合物中的异丙基产生的位阻效应会阻碍酰胺基与水作用形成氢键从而导致聚合物的消溶胀作用。图1.4给出了接枝聚异丙基丙烯酰胺分别在275K和370K温度下的模拟结果，可以明显看出在低温时溶剂聚合物仍然与溶剂水互溶，高温时溶剂水则被聚合物排挤出聚合物层。

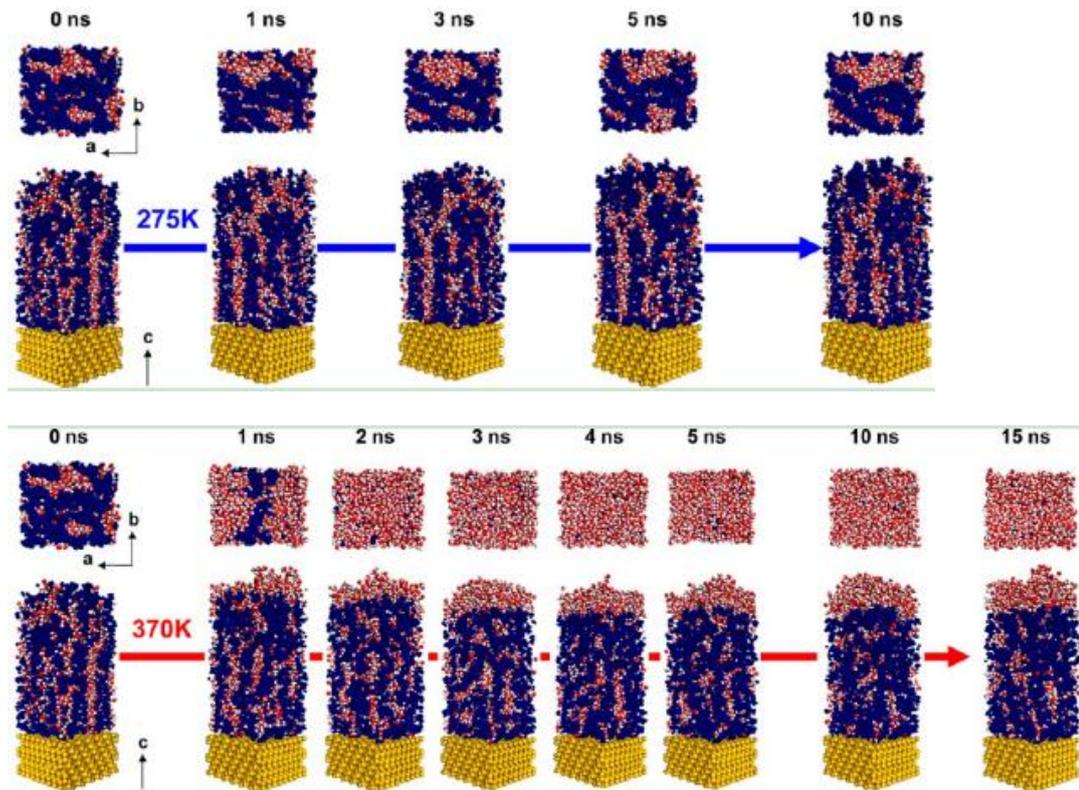


图1-4 接枝聚异丙基丙烯酰胺在275K和370K温度下的模拟构型
 Fig1-4 Snapshots of the hydrated surface-grafted P(NIPAAm) brushes
 during the MD simulation at 275 and 370K

E.Bulo^[47]等采用分子动力学方法研究了位置固定的钙离子对聚丙烯酸酯盐的影响，包括聚合物分子的缠绕和聚集等。作者分别具体研究了高浓度聚丙烯酸酯盐和低浓度聚丙烯酸酯盐这两种情况下钙离子对聚合物溶液的影响情况。研究表明在高浓度的聚合物溶液中，增加钙离子与聚合物数目比，不会产生聚合物强烈缠绕的情况，分析认为在高浓度聚合物条件下，聚丙烯酸酯之间的相互作用将变得不可忽视，聚合物分子之间会发生内聚集；在低浓度的聚合物溶液中，聚合物会围绕钙离子形成比较稳定的缠绕构型。

1.4 本文工作介绍

本文首先对应用较为广泛的调剖堵水剂阴离子聚丙烯酰胺水溶液的增粘能力进行了实验研究，并结合模拟计算对实验结果进行理论解释，一方面探究阴离子聚丙烯酰胺在温度以及无机盐影响下溶液粘度变化的机理，另一方面也证明理论计算方法可以应用于该类聚合物溶液一些性质的预测。因此本文应用计算机分子模拟的方法对新型的调剖堵水剂两性聚丙烯酰胺在温度以及矿化度作用下粘度变化的微观机理进行研究。

第二章 阴离子聚丙烯酰胺溶液的实验与理论研究

2.1 引言

聚合物溶液性质的研究具有很重要的科学意义和实际意义，比如聚合物分子量的测定、分子量分级及分子量分布的测定、高分子构象的表征、高分子支化等结构与性能关系的研究，都是利用高分子稀溶液的有关性质进行的；油漆、粘合剂、纺丝液、塑料的增塑、橡胶的充油等，是利用聚合物浓溶液；有些聚合物的制备、化学改性是在溶液中进行的。如今大量学者使用现代科技手段对聚合物溶液进行了实验研究，但是很难对聚合物溶液进行分子水平的描述，无法探究聚合物溶液内部的微观机理，使其应用缺乏有效的指导^[48]。

聚丙烯酰胺分子链具有柔顺性和分子链具有多变的构型，这种柔性的高分子链极易发生卷曲，不同的聚合物分子链之间也发生易缠结；分子链上具有极性较高以及高反应活性的酰胺基团。聚丙烯酰胺溶液的增粘效果使得聚丙烯酰胺应用广泛，但是在油田应用中，由于苛刻的使用环境，其性能不能完全满足实际的应用需求^[44]。

很多的国内外学者^[49-54]针对聚丙烯酰胺溶液的性质进行了大量的研究，也有一些学者^[55-57]使用其他的手段从微观角度揭示聚合物溶液内部的微观信息，可以看出实验研究要耗费较大的人力、物力、财力^[58]。计算机分子模拟技术^[59]对高分子稀溶液的研究能够获得高分子溶液的热力学性质、动力学性质以及聚合物的分子量和分子量分布、高分子在溶液中的形态和尺寸、高分子链段间及链段与溶剂分子间的相互作用等；同样也可以获得高分子浓溶液的性质。所以，本文利用实验与计算机模拟技术相结合的手段来研究聚丙烯酰胺类聚合物溶液的增粘性质，揭示其微观增粘机理，为新型聚合物类调剖堵水剂的研发提供指导意见。

本章利用实验与计算机模拟相结合的方法对 HPAM 溶液的增粘机理进行了探讨。首先通过对 HPAM 溶液进行粘度的测量，分别考察浓度、温度、无机盐的种类以及无机盐的浓度对粘度的影响，明确聚合物溶液粘度的变化规律；然后利用分子模拟，构建相应的模型，考察温度、无机盐种类以及无机盐浓度对聚合物溶液粘度的影响规律，并通过提取模拟体系的粘度以及聚合物回转半径和末端局等参量直观考察温度及无机盐对聚合物的影响规律，同时进行径向分布函数以及能量的分析，从微观角度揭示 HPAM

溶液的增粘机理。

2.2 实验部分及模拟方法

2.2.1 实验部分

(1) 实验试剂

NaCl、无水 CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯，阴离子聚丙烯酰胺聚合物：水解度 25%~30%，相对分子质量大于 300 万，北京市恒聚油田化学剂有限公司。

(2) 实验仪器

本实验所用到的主要仪器有：

仪器名称	生产厂家
DV-III 粘度分析仪	美国 Brookfield 公司
电热恒温水浴锅	美国 Brookfield 公司
电动搅拌器	石油大学仪表厂
电子天平	
乌氏粘度计	

测定聚合物溶液的装置为 DV-III 粘度分析仪，其主体部分见图 2-1。



图 2-1 DV-III 数字粘度计及其软件操作界面

Fig2-1 DV-III digital viscometer and interface of the software

(3) 实验方法

1. 聚合物母液的配制

调节实验室内的磁力搅拌器，使水涡旋体的底部延伸至溶液的 75%，将准确称取的一定量的高分子缓慢地，小批量地倒进量取的去离子水中，保持搅拌速度，直至完全溶解。为了不出现“鱼眼”应避免将聚合物干粉一次性加入去离子水中。在加完聚合物干

粉后应立即降低搅拌速度，采取合适的低速以防止聚合物溶液因高速搅拌而产生的机械降解，低速搅拌溶液 2-3 小时后，静置 24 小时，然后此高浓度聚合物溶液便可按实验需要通过加入去离子水或是盐水进行稀释。聚合物浓溶液保存在棕色玻璃瓶中，稀释的溶液应在使用当天配制。本文中聚合物母液浓度为 7500mg L^{-1} ，稀释后的聚合物溶液浓度为 1500mg L^{-1} 。

2. 聚合物溶液的配制

首先计算好稀释聚合物溶液所要使用的去离子水，然后采用注射器吸取聚合物母液注入到去离子水中，放在磁力搅拌器上，搅拌静置，然后即可测量粘度。

3. 聚合物溶液粘度的测定

本实验中测量溶液的装置为 Brookfield DV-III 型粘度计。测定聚合物粘温效应时，先将配制的聚合物溶液在相应的温度下恒温 2 小时，再测定其粘度，转速设定为 7.34s^{-1} 。

① 向水浴锅里添加适量的水，打开开关并调节水浴温度到设定的温度；

② 本试验采用的转子为 00 型，将转子连接到粘度计上，打开粘度计电源，进行调零；

③ 量取适量的聚合物溶液并注入测量桶内。将测量桶与粘度计相连，保持 3 分钟使溶液温度达到测定温度，注意要向小桶内加入适量的聚合物溶液；

④ 按下测量粘度按钮，设定转速为 7.34s^{-1} ，待屏上数据恒定时记录数据；

⑤ 进行清洗工作。

(4) 实验内容

1. HPAM 浓度对溶液粘度的影响规律

利用已配制的聚合物母液，加入去离子水稀释成不同浓度的聚合物溶液，然后进行溶液粘度的测量；具体的聚合物浓度分别为： 1500mg/L 、 3000mg/L 、 4500mg/L 、 6000mg/L 和 7500mg/L 。

2. 温度对 HPAM 溶液粘度的影响规律

稀释一系列的 1500mg/L 聚合物溶液，分别在 298K、308K、318K、328K、338K 和 348K（即： 25°C 、 35°C 、 45°C 、 55°C 、 65°C 、 75°C ）下测量粘度值。

3. 无机盐对 HPAM 溶液粘度的影响规律

取 1500mg/L 的聚合物溶液，然后向溶液中加入不同量的 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 配制成一系列含有不同无机盐浓度的聚合物溶液，然后测量其粘度值。

2.2.2 模拟方法

本研究采用 Accelrys 公司出品的 Materials Studio(MS)软件包来完成所有模型的构建和计算工作。下面简单介绍一下本文所使用到的 Materials Studio(MS)软件。

本文主要使用到 Materials Studio 软件中 Visualizer、Forcite、Amorphous Cell 和 Discover 模块和 COMPASS 力场方法。其中最关键的部分是力场的选择, 本文使用的 COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Study)力场是经典的从头算力场, 支持对凝聚态材料进行原子水平模拟的功能强大的力场。

Bishop^[60]和Pan^[61]等使用分子模拟手段对聚合物溶液进行了研究, 分析的结果发现可以通过低聚合度高分子链来研究和反映实际高分子的重要性质。因此, 本文采用聚合度为20的水解度为25%的无规HPAM分子链(如图2-2所示), 然后再利用Amorphous模块的construction功能将聚合物分子链溶于水中构建模型, 模型的具体参数见表2-1。由于聚合物分子的分子量较大、分子链较长所以聚合物分子的平衡弛豫时间也较长。为了使分子链更快的达到平衡避免局部平衡的出现, 本文将构建好的分子链在高温下模拟一段时间然后再将其溶入水中。构建好的模型如图2-3所示。

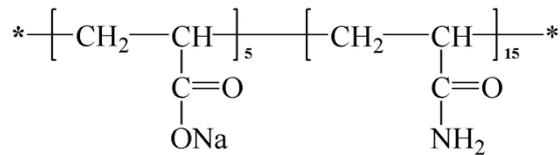


图2-2 HPAM的分子结构

Fig2-2 Molecular structure of HPAM

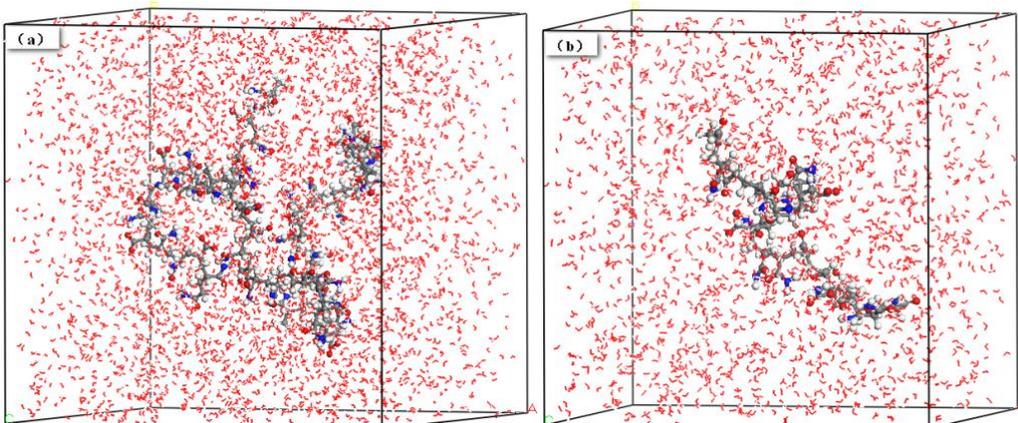


图2-3 体系a、b分别是研究聚合物溶液抗温和耐盐的模型,
a中溶入三条HPAM分子链、b中仅溶入一条HPAM分子链

Fig2-3 Initial polymer solution models:(a)with three polymer chains;
(b)with only one polymer chain

表2-1 HPAM各溶液体系的参数
Table2-1 The parameters of HPAM solution systems

Simulation models	cation	N_{polymer}	N_{cation}	$N_{\text{H}_2\text{O}}$	V/nm^3
1	Na+	3	15	4000	4.93×4.93×4.93
2	Na ⁺	1	5	2000	3.91×3.91×3.91
3	Na ⁺	1	10	2000	3.91×3.91×3.91
4	Na ⁺	1	20	2000	3.91×3.91×3.91
5	Na ⁺	1	35	2000	3.91×3.91×3.91
6	Mg ²⁺	1	10	2000	3.91×3.91×3.91
7	Ca ²⁺	1	10	2000	3.91×3.91×3.91

针对部分水解聚丙烯酰胺的耐无机盐的研究本文采用平衡动力学方法，模拟中选择COMPASS力场^[62]，通过Smart Minimizer方法对体系进行优化，然后进行2200ps的分子动力学模拟，其中先进行200ps的等温等压系综(NPT)动力学平衡($p=0.0001\text{GPa}$)模拟计算，再进行2000ps的正则系综(NVT)动力学模拟计算；模拟温度控制在298K，采用Andersen恒温器^[63]进行温度控制。考察温度影响部分水解聚丙烯酰胺溶液粘度时，本文采用溶入三条聚合物分子链的模型，考察的温度点分别为：298K、308K、318K、328K、338K和348K；为了提取溶液粘度，本文采用非平衡动力学方法对模型进行模拟计算，同样对模型首先进行200ps的等温等压系综(NPT)动力学平衡($p=0.0001\text{GPa}$)模拟计算，采用Berendsen控压器^[64]进行控制，然后对体系在正则系综(NVT)下进行Shear（剪切）动力学计算，剪切率为 0.001ps^{-1} ，模拟计算时间为2000ps。

体系内各分子起始速度由Maxwell-Boltzmann分布随机产生；运用Velocity Verlet算法^[65]求解牛顿运动方程；范德华相互作用和库仑静电相互作用分别采用Atom Based和Ewald^[66]方法进行计算，截断半径设为1.2nm。截断距离之外的分子间相互作用能按平均密度近似方法进行校正。模拟中时间步长为1fs，每1ps记录一次体系的轨迹信息。其中2000ps的NVT模拟中的前1000ps用来平衡构型，最后1000ps用来分析和提取数据。

2.3 结果与讨论

2.3.1 实验部分

(1) 浓度变化对聚合物溶液粘度的影响

首先用去离子水对聚合物母液进行稀释，按照所要求的聚合物浓度计算并称量好去离子水和聚合物母液进行均匀混合，然后测定相应的粘度。图 2-4 为不同聚合物浓度条件下测定的粘度曲线。

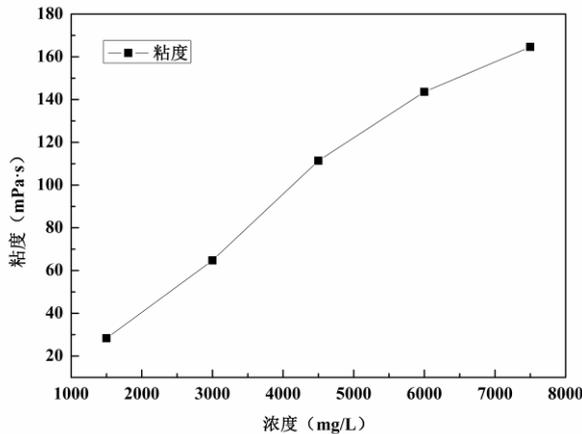


图 2-4 不同浓度条件下 HPAM 溶液粘度

Fig2-4 The viscosity of solution with different concentration of HPAM

由图 2-4 曲线显示，HPAM 溶液粘度随浓度的增加而增大，可以看出溶液粘度和聚合物浓度呈现类线性关系。聚合物溶液增粘机理认为线性 HPAM 在水溶液中形成三维网络结构，聚合物分子链之间的机械缠绕和氢键共同形成网络缠结点；当聚合物浓度增加，相同溶液体积内聚合物分子链的含量升高，聚合物分子链的缠结点增多，使 HPAM 溶液呈凝胶状。因此，聚丙烯酰胺含量越大，聚合物分子链之间的相互作用就越强烈，形成的网络结构就越紧密，一方面聚合物分子链之间相互缠结导致高分子链移动受阻另一方面更容易将溶剂水束缚在聚合物网络结构中使得溶液的整体流动性变差，因此溶液的粘度就越大。

(2) 温度变化对聚合物溶液粘度的影响

使用聚合物溶液配置方法，配置得到浓度为 1500mg L^{-1} 的一系列 HPAM 溶液，然后分别在 298K、308K、318K、328K、338K 和 348K 温度条件下进行测量粘度值。并将数据绘制成图 2-5。

由图 2-5 中曲线可以看出，在相同聚合物浓度条件下，溶液的粘度随着温度的升高而降低。溶液的温度升高，溶液的粘度保留率较低，因此部分水解的聚丙烯酰胺高分子的耐温性能不是很好，针对普通聚丙烯酰胺耐高温的改性研究已然成为热点问题。聚丙烯酰胺分子一般在 $200\text{-}220^\circ\text{C}$ 以上才会发生分子主链或是主链与侧基连接键的断裂，因

此本文中涉及到的温度下，聚丙烯酰胺分子没有发生化学降解。溶液粘度降低的主要原因是发生了机械降解，溶液温度升高，聚合物分子运动加剧，分子间力下降，导致分子链之间的缠结发生了解缠结作用，缠结点也随之减少，低温状态下由较多缠结点形成的溶液内部整体网状结构遭到破坏，流动阻力随之降低；同时水分子的运动加剧，与聚合物分子链形成氢键的水分子也在高温状态下发生氢键断裂，从而使聚合物分子链的水动力学半径减小，溶液粘度降低。

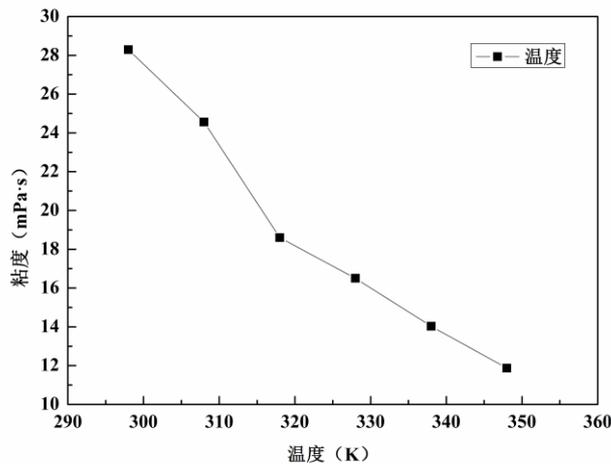


图 2-5 不同温度条件下 HPAM 溶液粘度

Fig2-5 The viscosity of HPAM solution at different temperature

(3) Na^+ 对聚合物溶液粘度的影响

配制成一系列的含不同钠离子浓度的聚合物溶液(HPAM 质量浓度为 1500mg L^{-1})，并测量其粘度得图 2-6。

如图 2-6 所示。整体看，部分水解的聚丙烯酰胺的溶液的粘度是随着溶液中钠离子含量的增加而降低的。还可以看出，当溶液中钠离子的浓度为于在 $0\sim 1500\text{mg L}^{-1}$ 这一区域时溶液的浓度下降较快；另外当溶液中钠离子的浓大于 1500mg L^{-1} 时，此时聚合物溶液的粘度下降平缓并最终趋于稳定。高分子聚丙烯酰胺中的酰胺基受到大量 Na^+ 作用发生静电屏蔽现象，阳离子压缩聚合物分子链使其收缩；另外由于溶液中钠离子的存在使得聚合物分子链内带负电的酰胺基团以钠离子为中心从而使分子链收缩。大量的 Na^+ 屏蔽了聚丙烯酰胺内酰胺基的负电效应，使得聚合物大分子周围的水化层变薄，减弱了聚合物与溶剂水之间的相互作用，部分水解的聚丙烯酰胺大分子的水动力学半径减小，因此聚合物溶液的宏观粘度值也就相应的减小了。综上所述，在配制聚丙烯酰胺溶液时，为了获得较高的溶液粘度，要将配置聚合物溶液的溶剂水中的 Na^+ 含量控制在

500mg L⁻¹ 以下。

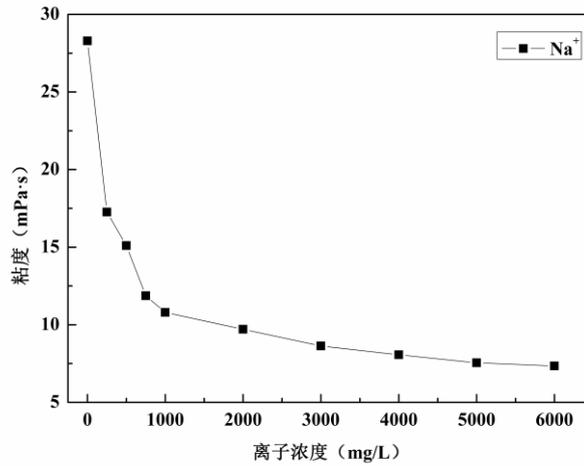


图 2-6 不同 Na⁺浓度下 HPAM 溶液粘度

Fig2-6 The viscosity of HPAM solution with different Na⁺ concentration

(4) Ca²⁺、Mg²⁺对聚合物溶液粘度的影响

利用 3.1.3 中方法，配制一系列含不同 Ca²⁺、Mg²⁺离子浓度的 HPAM 溶液，并测量其粘度值，绘制成图 2-7。

从图 2-7 可以看出部分水解聚丙烯酰胺溶液的粘度也是随着溶液内盐离子的增加而减小的，同时，当聚合物溶液中 Ca²⁺、Mg²⁺含量相对较小时，溶液的粘度就已经损失较大，当 Ca²⁺浓度大于 200 mg L⁻¹、Mg²⁺浓度大于 100 mg L⁻¹ 以后，粘度下降趋于平缓。同时我们在实验过程中发现当向聚合物溶液中添加较多的 Ca²⁺、Mg²⁺离子时，溶液中出现聚合物的絮凝或沉淀，溶液的粘度下降更为明显。对比图 2-6 和图 2-7 可以看出，Ca²⁺、Mg²⁺离子对 HPAM 溶液的粘度影响程度比 Na⁺离子的要大，极少量的 Ca²⁺、Mg²⁺离子含量就将溶液粘度降低很大。

由于 Ca²⁺、Mg²⁺离子的含电荷量是 Na⁺的两倍，所以二价阳离子对分子链中酰胺基团的静电屏蔽作用是一价阳离子的二倍，更易压缩部分水解聚丙烯酰胺的分子链，迫使聚丙烯酰胺分子链收缩，并导致聚合物分子链的去水化作用，削弱聚丙烯酰胺与溶剂水之间的相互作用；另外二价阳离子可作为高分子的络合剂，因此在溶液中阳离子络合聚合物分子使分子收缩加剧，当浓度较高时聚合物分子则会产生絮凝沉淀，从而导致聚合物溶液粘度的降低。从图 2-7 还可以看出，相同离子浓度时，Mg²⁺对聚合物溶液粘度的影响比 Ca²⁺大。反离子的价态相同时，其离子半径也是影响聚合物形态的重要因素。Mg²⁺的离子半径比 Ca²⁺要小，因此镁离子比钙离子更容易进入聚丙烯酰胺分子周围的

水化层，对聚合物分子链的压缩作用更为显著，对分子链中带负电的酰胺基团产生更强的静电屏蔽作用，进而削弱了聚丙烯酰胺与容积水之间的相互作用。由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对聚合物溶液粘度影响十分严重， Mg^{2+} 含量一般控制在 100 mg L^{-1} 以下， Ca^{2+} 的含量一般控制在 200 mg L^{-1} 以下。

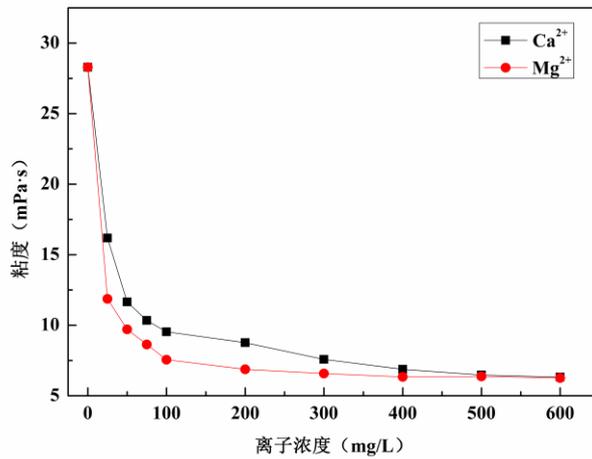


图 2-7 不同 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度下 HPAM 溶液粘度

Fig2-7 The viscosity of HPAM solution with different Ca^{2+} 、 Mg^{2+} concentration

通过以上实验研究发现，部分水解聚丙烯酰胺在高温条件下或是无机盐存在下粘度下降较为严重，很难达到调剖堵水剂的性能要求，因此明确部分水解聚丙烯酰胺在高温高矿化度条件下的形态变化机制，对新型的抗温耐盐调剖堵水剂的研发具有重要指导意义。接下来本文将采用分子模拟手段从微观角度揭示部分水解聚丙烯酰胺在高温高矿化度条件下的降粘机理。

2.3.2 理论计算部分

(1) 部分水解聚丙烯酰胺耐温机理研究

经过模拟计算本文得到不同温度下的模拟结果，这里给出了体系在 298K 和 348K 两个温度下的模拟结果。

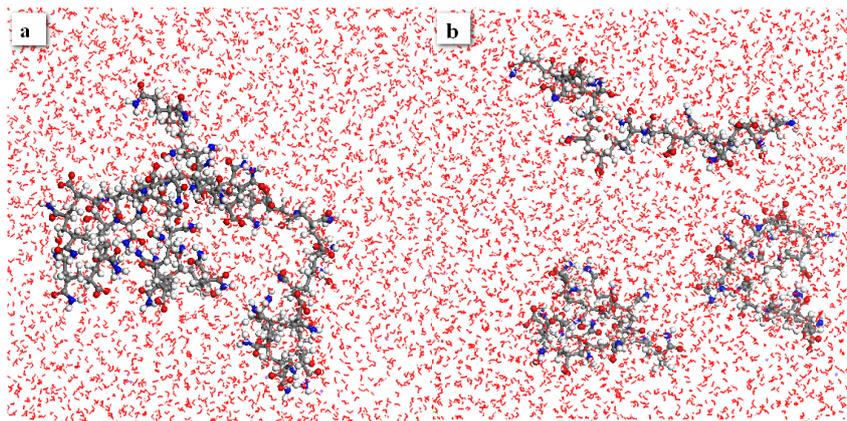


图 2-8 298K 和 348K 温度下 HPAM 溶液的模拟结果

Fig2-8 Snapshots of HPAM molecule conformations derived from numerical simulations at (a)298K;(b)348K

1. 模拟构型及粘度分析

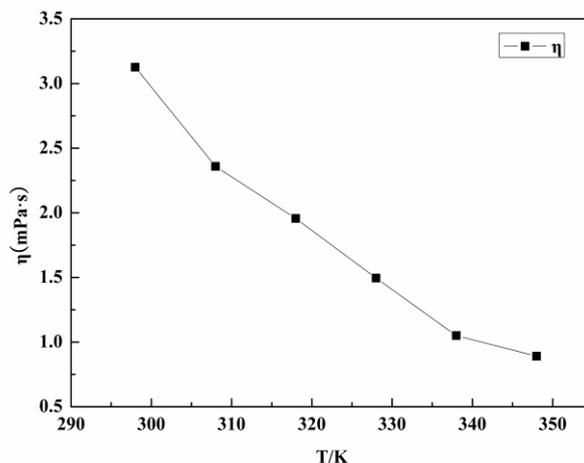


图 2-9 不同温度下聚合物溶液的粘度

Fig2-9 The viscosity of HPAM solution at different temperatures

图 2-8 给出了 298K 和 348K 温度下的模拟结果，可以看出在常温下，溶液中的聚合物分子链缠绕在一起，而高温条件下，溶液中的聚合物并没有出现交织缠绕的现象。实验结果指出，随着溶液温度升高，溶液的粘度降低，所以本文对模拟结果提取了相应的粘度值，并绘制成图 2-9。根据图 2-9，明显可以看出当溶液温度升高时，溶液的粘度值是在降低的。温度升高，溶液内的聚合物链的分子运动加剧，处于低温状态时候的缠结的聚合物链在高温条件下运动加剧从而发生解缠结，体系内部的水分子流动阻力减小，粘度因此下降。由于计算机模拟的体系与实际的实验存在一定的不同，模拟体系内的聚合物分子链不可能达到实验中聚合物的分子链长度，所以溶液粘度的模拟值与实验值存在一定误差是允许的。

2. 径向分布函数分析

在此本文引入径向分布函数 $g(r)$ 的概念。径向分布函数 $g(r)$ 是与时间无关的关联性局部的量度,描述了在与中心粒子间距为 $r \sim r + dr$ 的体积元内粒子的数密度和平均数密度的偏离程度。与其中心的距离由 $r \sim r + dr$ 间的分子数目为 dN , 定义径向分布函数的 $g(r)$ 为:

$$\rho g(r) 4\pi r^2 dr = dN \quad (2-1)$$

$$g(r) = dN / \rho 4\pi r^2 dr \quad (2-2)$$

径向分布函数是反映物质微观结构有序性的物理量。径向分布函数具有如下特征:当 r 小于分子的有效碰撞直径时, $g(r)$ 迅速变为0, 随着 r 的增加, 在 r 较小的区域内 $g(r)$ 有 n 个逐渐衰减的峰值; 当 r 趋近于无穷大时, $g(r)$ 趋近于1。

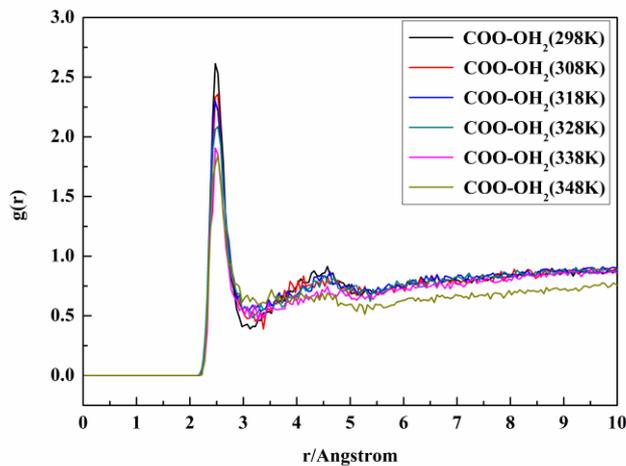


图 2-10 不同温度下聚合物羧酸根基团与水中氧原子的径向分布函数

Fig2-10 Radial distribution functions of water molecule to COO⁻ of HPAM at different temperature

从上一部分分析我们知道聚合物溶液内部的聚合物分子链之间的结构发生了变化,导致聚合物溶液流动阻力发生变化,溶液粘度降低。同时本文不能忽略聚合物溶液中溶剂水分子在此过程中的作用。图 2-10 给出了不同温度下聚合物羧酸根基团与水中氧原子之间的径向分布函数,此参量可以表示羧酸基团周围水分子的分布结构情况。

随着温度的升高,径向分布函数的第一峰值在逐渐下降,但是第一峰出现的位置没有变化。这说明虽然温度变化了但是没有引起聚合物分子链周围水化层位置的变化,但

是对水化层内水分子的密度引起了变化。溶液温度升高，体系内的所有原子的动能升高，聚合物周围的水分子的运动状态也加剧，温度较低时水分子在聚合物周围形成的水化层较为稳定，温度升高后由于羧酸根基团与水分子之间的相互作用与水分子动能之间的平衡被打破，因此高温时，有部分水分子挣脱羧酸根基团的作用而游离到水分子体相中。我们知道聚合物溶液中聚合物分子链并不是独立存在的，其流动性也受到周围水分子的干扰，聚合物分子链周围的水化层可以说扩展了聚合物的波及范围，使聚合物分子链在运动时不仅受到另外聚合物分子链的阻碍，也受到水分子的阻碍。

由于聚合物分子链周围的水分子的结构发生了变化，并且聚合物分子链之间的缠结点减少，溶液流动过程中聚合物分子链之间，聚合物分子链与溶剂水分子之间的流动阻力相对减弱，这导致溶液宏观的粘度减小。

3. 氢键存在时间

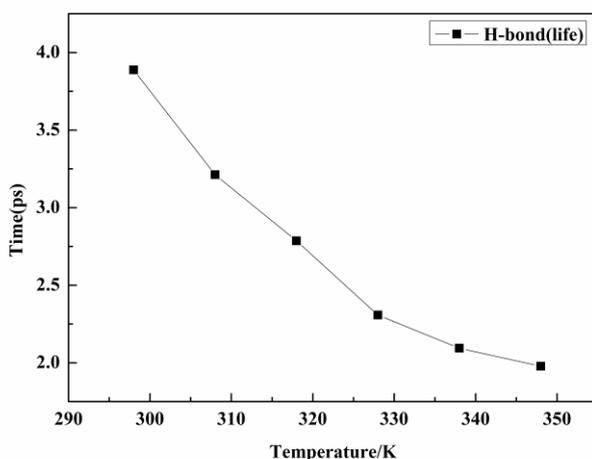


图 2-11 不同温度下聚合物分子链与水分子的氢键存在时间

Fig2-11 Hydrogen-bond correlation for polymer-water at different temperature

上一小节本文分析了聚合物分子链与水分子之间的结构对溶液粘度的影响，我们知道聚合物溶液中水分子对溶液的粘度影响较大，因此本文继续分析聚合物分子链与水分子之间的相互作用。本小节提取了不同温度条件下聚合物与水分子之间形成的氢键存在时间。

聚合物分子链内存在带有负电的羧酸根基团与水分子之间很容易形成氢键，氢键的作用要比静电相互作用要弱，但是比粒子之间的范德瓦尔斯相互作用要强，因此氢键对于体系一些性质的影响是不容忽视的。这里本文采用的氢键准则是 $R_{OO} < 0.34\text{nm}$ ，本文所选择的角度约束条件为 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{O}$ 取向角，此角度广泛地应用在氢键的定义中，这个

角度小于等于 30 度。氢键存在时间定义是连续形成氢键的时间，在这个时间内要满足以上提出的氢键准则。

结合图 2-10 可以看出聚合物分子链周围的第一水化层均在氢键准则内，也就是说在此范围内的水分子只要符合角度约束条件就可以和聚合物形成氢键。图 2-11 给出了不同温度下，聚合物分子链与水分子之间形成氢键的存在时间。可以看出，随着温度的升高，体系内部氢键的存在时间逐渐降低。温度升高，水分子的动能增加，聚合物分子链周围第一水化层内的水分子的动能逐渐增大，当动能大到足够克服氢键的约束，那么氢键时间就变短，并且导致第一水化层内部的水分子数目的减少。

以上本文从聚合物分子链的结构以及聚合物与水分子之间的相互作用分析了温度变化对溶液粘度的影响规律，一方面聚合物分子链本身结构发生变化，另一方面聚合物与水分子之间的相互作用也发生变化，因此当溶液温度升高后，聚合物溶液的粘度降低。

(2) 不同无机盐对部分水解聚丙烯酰胺影响行为的研究

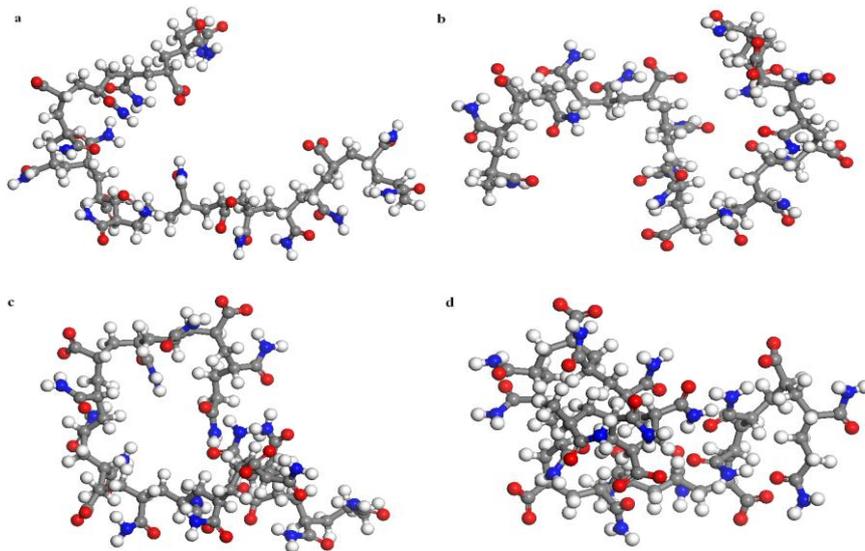


图 2-12 不同无机盐存在下 HPAM 的构型图，

a 表示无外加盐、b 表示添加 10Na^+ 、c 表示添加 10Ca^{2+} 、d 表示添加 10Mg^{2+}

Fig2-12 Snapshots of HPAM molecule conformations derived from numerical simulations:(a)no salt;(b)with NaCl ;(c)with CaCl_2 (d)with MgCl_2

经过动力学模拟后，得到了不同无机盐存在下部分水解聚丙烯酰胺的微观构型，图 2-12 给出了结果构型。

1. 聚合物的构型以及回转半径分析

从图 2-12 中明显可以看出，HPAM 分子链在无外加盐离子的溶液中呈现出伸展的形态，而处于外加无机盐溶液中不同程度的存在收缩的状态。同时我们又从量化角度给

予聚合物状态的评价，本文提取了聚合物分子链的回转半径(R_g)和末端距(R_s)，并绘制图 2-13。

图 2-12(a)可以看出，在无外加无机盐的情况下，聚合物分子链较为伸展没有链段之间交织的情况出现。这是由于部分水解聚丙烯酰胺链段内部分布着带负电的羧酸基团，这些基团之间的负电排斥作用导致了聚合物分子链的伸展状态，另外极性的酰胺基团与水分子的相互作用也导致这一结果。当溶液中加入无机盐后，无机阳离子与带负电的羧酸基团之间较强的静电吸引作用将阳离子吸引至聚合物链段周围，阳离子压缩聚合物分子链段，导致高分子链的收缩。观察图 2-12(b)，此时聚合物链段存在折叠的情况，由无盐存在下的 C 形转变为 S 形，从聚合物的两个链端可以看出有继续向中间链段收缩的趋势存在。在加入二价阳离子的模拟计算结果（图 2-12(c、d)）中可以看出，聚合物链段发生了更为剧烈的收缩。聚合物在 CaCl_2 的影响下收缩成环状，分子链段的一端向另一端卷曲，并且有一端的聚合物链已经发生了缠绕现象。同时通过观察，聚合物链段在 MgCl_2 的影响下出现在大部分链段缠结的情况，因此聚合物分子的回转半径和末端距下降到最小值。

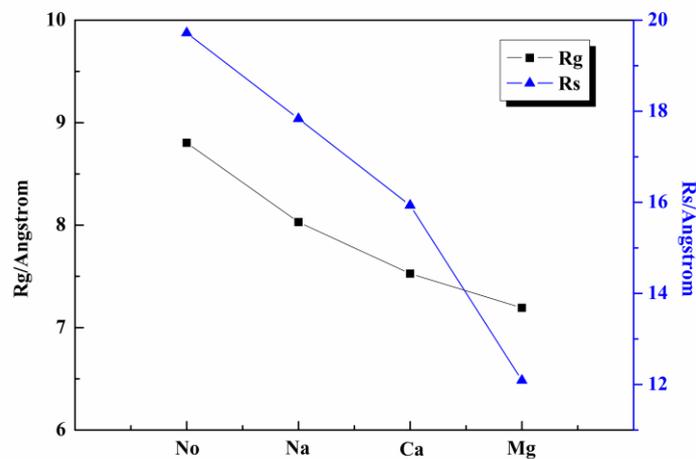


图 2-13 不同无机盐条件下聚合物的回转半径和末端距
Fig2-13 The R_g and R_s of HPAM at different salt solutions

高分子链具有柔性的一个必然结果是造成链形态的多变性，高分子链的形态和尺寸与高分子本身、高分子溶液的诸多性质有关，如高分子的形态是高分子弹性的物理本源。聚丙烯酰胺溶液的一个重要性质就是其特性粘数 $[\eta]$ 。因此高分子链尺寸的测量成为高分子科学中的一项核心内容。高分子尺寸可以有两个物理量来进行描述：聚合物分子链回转半径和末端距。聚合物的回转半径与特性粘数的关系如下：

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi (R_g)^3 / M \quad (2-3)$$

式中， M 为聚合物的摩尔质量， $\Phi = 10\pi N_A / 3$ ， N_A 为阿佛加德罗常数。本文通过计算得到聚丙烯酰胺分子链的回转半径(R_g)，由 R_g 的比较得出不同模型体系的特性粘度 $[\eta]$ 。

图 2-13 给出了聚丙烯酰胺分子链在不同外加盐溶液中的回转半径和末端距。当溶液中加入无机盐后，分子链的回转半径和末端距明显减小，那么高分子链段的水力学半径也随之减小，溶液的粘弹性也减弱。根据公式(2-3)可知溶液的粘度随着无机盐的加入而减小，这与实验结论相一致。

2. 径向分布函数的分析

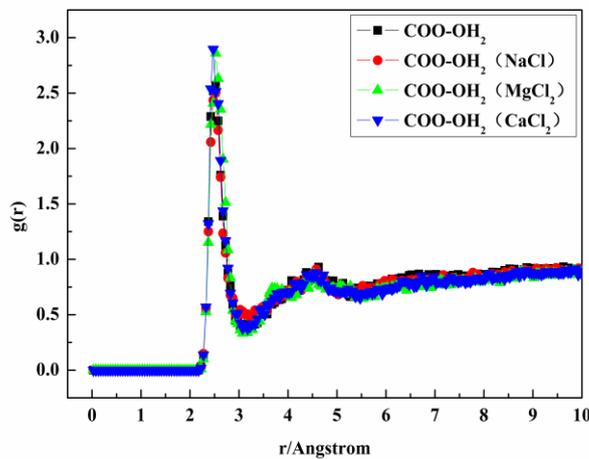


图 2-14 不同外加无机盐体系下聚合物链中羧酸根与水中氧原子的径向分布函数

Fig2-14 Radial distribution functions of water molecule to COO⁻ of HPAM at different salt solutions

溶液中聚合物链的构象与溶液的性能有着很高的关联性。人们对小分子溶于小分子溶剂这样的体系已经研究的很透彻，明确了其中的作用机理。但是由于聚合物高分子链的分子量高、构象多样化等因素导致人们对聚合物溶液的研究没有像小分子体系那样明确。因此研究聚合物高分子链在溶液中的作用机理是很有必要性的。

首先我们研究了溶液中水分子对聚合物的影响情况，探究当无机盐的加入有没有改变溶剂对溶质的作用。本文考察了四个体系内聚合物中带负电的羧酸根基团和水分子中氧原子之间的径向分布函数，并将数据绘制成图 2-14。可以看出在无外加盐体系以及加入无机盐的三个体系中水溶液在聚合物周围都形成了较为致密的两个水化层，这说明聚合物和水分子之间存在较强的相互作用，并且外加盐浓度一定时，盐离子对水化层没有

很明显的影晌。从图中还可以得到第一和第二水化层的半径分别为 3.17 \AA 和 5.47 \AA 。第一层水化层的峰值远远大于 1，也就是说在第一水化层内的水分子的密度要大于水体相的密度，这是由于羧酸根基团是带负电基团与极性的水分子之间可以形成较强的偶极子对，即羧酸根基团破坏了纯水体相的水分子的结构，增加了水分子在聚合物周围的排列紧密度。因此无机盐的加入没有改变溶液中水分子对聚合物的影响，那么本文将继续探究外加无机盐对聚合物链段的影响。

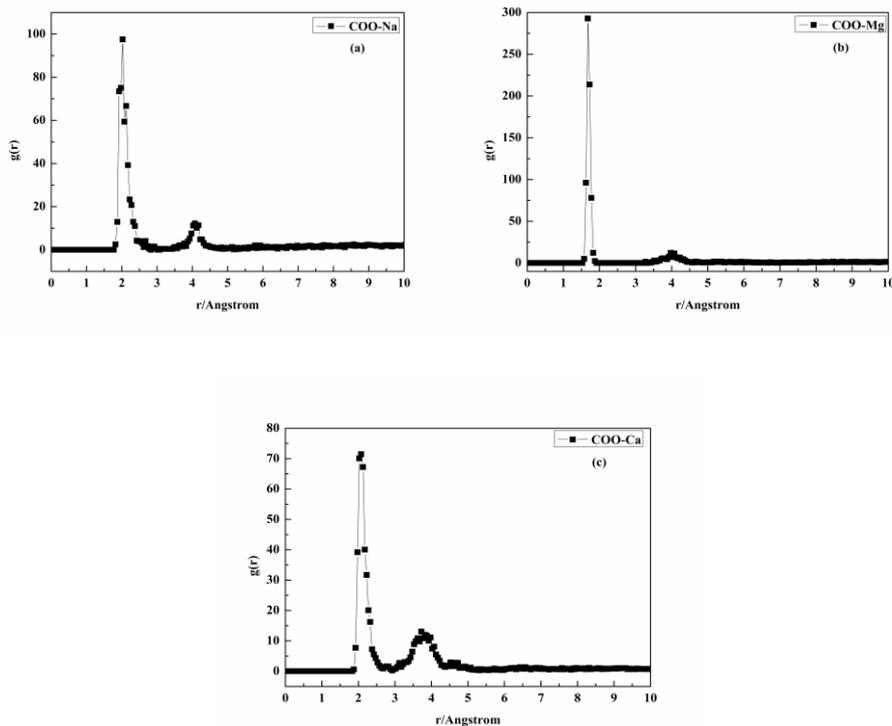


图 2-15 不同外加无机盐体系内聚合物链中羧酸根与阳离子的径向分布函数；
其中 a-加入 Na 盐、b-加入 Mg 盐、c-加入 Ca 盐

Fig2-15 Radial distribution functions of COO^- to cations in HPAM solution:(a) Na^+ ;(b) Mg^{2+} ;(c) Ca^{2+}

接下来本文分析了羧酸根基团周围阳离子的分布情况，对加入无机盐的体系进行了聚合物中羧酸根基团和阳离子的径向分布函数的分析，并将数据绘制成图 2-15。

从图 2-15 可以得知，三种阳离子在聚合物的羧酸根基团周围都形成了两个阳离子层，并且 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 三种阳离子形成的第一层位于 2.02 \AA 、 1.67 \AA 和 2.02 \AA 处，由此可知处于第一层的阳离子都进入了聚合物周围的水化层。由于带负电羧酸根基团与阳离子之间的静电吸引的作用，阳离子对聚合物链段内部的静电屏蔽作用使得聚合物链段伸展。在阳离子与羧酸根基团距离相同时，二价阳离子对羧酸根基团的静电屏蔽作用更

强，并且 Mg^{2+} 比 Ca^{2+} 更加靠近聚合物链段，这使得 Mg^{2+} 对聚合物分子链的作用最强，因此在 $MgCl_2$ 溶液中聚合物分子链收缩最为剧烈。从图 2-15(a、b、c)可以看出第一阳离子峰值依次为： $Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ 。分析认为，首先二价阳离子带正电量是一价阳离子的二倍，静电抵消作用也是一价阳离子的二倍，聚合物分子内带负电链段在受到带相反电荷阳离子的静电吸引作用后，会在阳离子作用下排斥其他阳离子的靠近，所以第一阳离子层内二价阳离子的数目要少于一价阳离子。由于 Mg^{2+} 的半径要小于 Ca^{2+} ，所以 Mg^{2+} 更加靠近聚合物链段中羧酸基团，并且处于第一阳离子层内 Mg^{2+} 的数目要明显高于其他两种离子在第一层内的数目，也就是说 Mg^{2+} 的静电屏蔽效率要高于 Ca^{2+} 。另外我们知道阳离子极性很高，很容易和水分子形成氢键，因此本文提取了阳离子和水分子之间的径向分布函数，并绘制图 2-16。

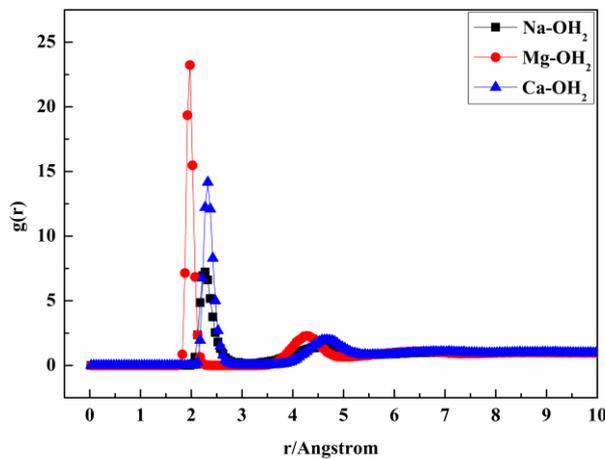


图 2-16 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子与水分子中氧原子之间的径向分布函数

Fig2-16 Radial distribution functions of water molecule to cations in different solutions

图 2-16 给出了三种阳离子与水分子之间的径向分布函数，由三种阳离子与水分子径向分布函数的第一峰值以及出现的位置可知， Mg^{2+} 周围的水化层更加靠近离子并且水化层内部的水分子非常紧密，这也说明 Mg^{2+} 的水溶性更好。三种阳离子与水分子的径向分布函数的第一峰分别位于 2.27\AA 、 1.97\AA 和 2.32\AA 处。对比图 2-15 可知聚合物链段中羧酸基团更加靠近阳离子，这是由于羧酸基团与阳离子之间的静电吸引作用挤压阳离子周围的水分子使其向外运动，率先与阳离子形成更为稳固的偶极对。虽然阳离子与水分子之间会形成偶极对，但是带负电的羧酸基团与阳离子较强的静电吸引作用仍可以促使阳离子向聚合物链段压缩，从而影响部分水解聚丙烯酰胺分子链的构型，进而影响聚合物溶液的粘度。

3. 聚合物构型能分析

以上本文从分子之间的结构入手分析了外加无机盐对聚合物分子链的构型影响,为了进一步确认无机盐对聚合物分子链的影响机理,本文分别提取了四种体系内聚合物分子链的构型能。自然界的物质运动都遵循一个规律,那就是能量最低原则。聚合物分子链也是如此,部分水解的聚丙烯酰胺是线性柔性长链聚合物,其构型越收缩,那么构型能越低;相反的,其构型越伸展,那么构型能越高。

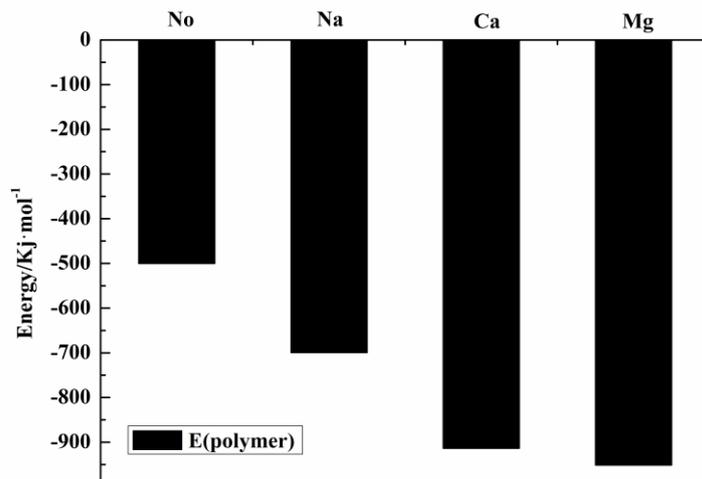


图 2-17 无外加盐以及添加无机盐体系内聚合物链的构型能

Fig2-17 The configurational energy of polymer chain in different solutions

图 2-17 给出了四种体系内聚合物链的构型能,可以看出,在外加无机盐体系内的聚合物分子链的构型能均比无外加盐体系内聚合物分子链的构型要低;在加入二价盐体系内的聚合物分子链的构型能更低。在无外加盐的体系内,聚合物分子链依靠分子链段内部带负电的羧酸根基团的相互排斥作用而使分子链处于伸展的状态,因此聚合物分子链的能量较高。当无机盐加入后,屏蔽了聚合物分子链内部的排斥作用,导致分子链的收缩,致使聚合物分子链的能量降低,处于更为稳定的状态。同时,外加无机盐对聚合物链的压缩也使得聚合物分子链的能量降低。

以上本文从体系内部的分子之间的结构以及聚合物分子链的构型能两个角度分析了相同浓度下不同阳离子对聚合物分子链的影响,进而分析不同阳离子对聚合物溶液粘度的影响。外加无机盐对部分水解聚丙烯酰胺的构型有着很大的影响,阳离子在这里起到主导作用,阳离子与聚合物分子链内的带负电基团的静电吸引作用而造成对聚合物分子链的压缩作用致使聚合物分子链的收缩,进而造成聚合物溶液的粘度降低。

(3) NaCl 浓度对部分水解聚丙烯酰胺影响行为的研究

在上一节中本文研究了无机盐种类对聚合物分子链的构型影响规律以及对聚合物溶液粘度的影响规律，明确了不同价态无机盐影响聚合物粘度的微观机理。调剖堵水剂的应用环境非常的苛刻，在地层中存在不同无机盐的同时，不同油藏内的无机盐含量的不同对调剖堵水剂的影响也很关键，并且一价钠离子的含量较多。接下来本文将研究不同 NaCl 的浓度对聚合物分子链构型的影响，明确无机盐浓度对聚合物溶液粘度影响的微观机理。

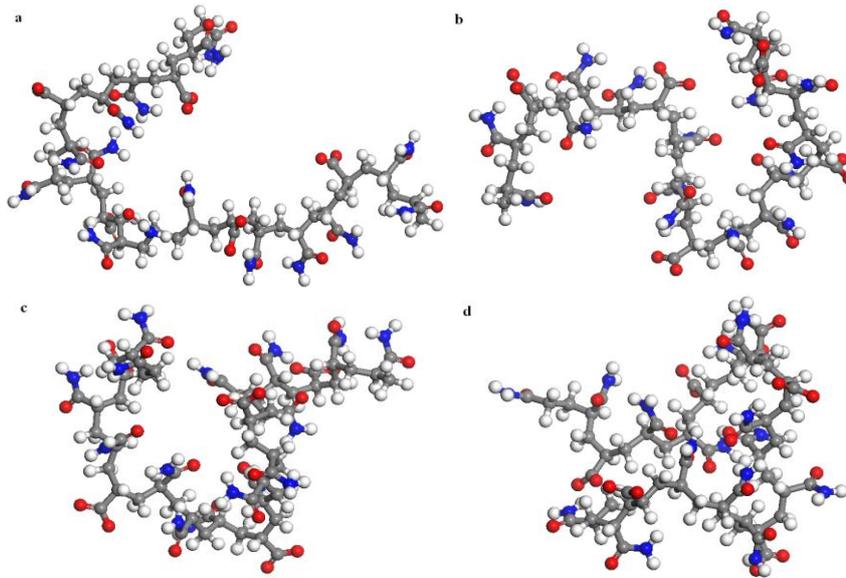


图 2-18 不同 NaCl 添加量体系内聚合物链的构型

Fig2-18 Snapshots of HPAM molecule conformations of different NaCl concentration solutions derived from numerical simulations

1. 聚合物的构型以及回转半径分析

经过 2000ps 计算后体系得到模拟结果，我们得到不同 NaCl 浓度条件下的部分水解聚丙烯酰胺稀溶液的微观构型。图 2-18 表示不同体系的平衡构型。显然，从图 2-18(a) 可以看出，在无 NaCl 溶剂中部分水解的聚丙烯酰胺分子链呈现出伸展的形态。反观图 2-14(b、c、d)，这三体系内聚合物分子链都呈现了收缩的形态，并且随着 NaCl 浓度的增加，聚合物分子链的这种收缩趋势更加明显。本文通过实验已经证实，在聚合物浓度相同的情况下，加入 NaCl 浓度越大，则聚合物溶液的粘度损失程度越大。在此通过观察聚合物溶液的微观构型，可知在较高 NaCl 浓度下，聚合物分子链出现收缩，分子链之间的交织作用减弱，减弱了聚合物以及周围水分子的流动阻力，因此溶液的粘度在外加盐的作用下降低。本文又采取量化的方法描述这一变化，因此本文针对这四个体系相应的提取了聚合物的回转半径和末端距，并绘制成图 2-19。

图 2-19 给出了聚合物分子链在不同浓度的 NaCl 溶液下的回转半径和末端距，从数

据也可以看出随着 NaCl 加入量的增多聚合物分子链是逐渐收缩的。当加入 NaCl 分子个数在 20 以内时，聚合物分子链的回转半径和末端距是呈现线性下降的趋势；当加入 NaCl 分子个数大于 20 时，聚合物分子链的回转半径下降幅度很小，但是末端距下降幅度很大。这说明此时，聚合物链段收缩程度很大，但是聚合物分子链的两端还在相互靠近，从图 2-18(c)和(d)也可以看出。结合聚合物分子链收缩的直观图，可知在 NaCl 浓度增加的情况下聚合物分子链收缩可分为两个步骤，首先聚合物链段中部出现相互靠近的趋势，然后聚合物分子链的两端向聚合物链段的中部靠拢。另外根据公式(2-3)可知溶液的粘度随着 NaCl 的加入量增加而减小，这与实验结论相一致。

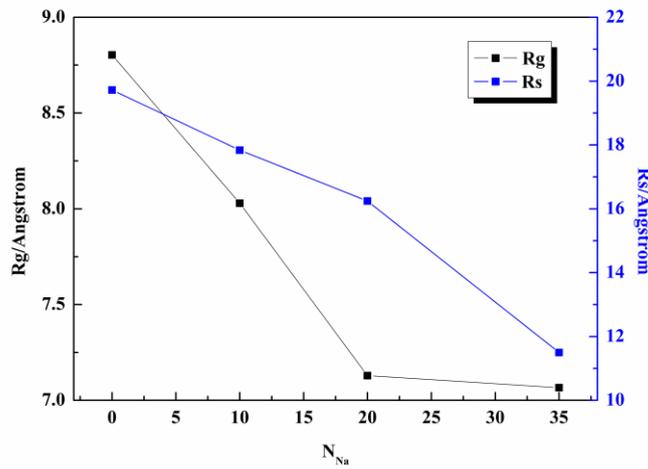


图 2-19 不同 NaCl 添加量体系内聚合物链的回转半径和末端距
Fig2-19 The R_g and R_s of HPAM in different NaCl concentration solutions

2. 径向分布函数的分析

本小节从分子微观角度研究 NaCl 浓度的增加对聚合物分子链构型的影响。提取并分析不同原子之间的径向分布函数，以期从聚合物分子链、水分子以及无机盐离子之间的结构探寻无机盐对聚合物分子链影响的机理。

聚合物分子链溶于水溶液中，并且部分水解的聚丙烯酰胺是水溶性聚合物，因此聚合物与水分子之间的相互作用是必然存在的，那么无机盐浓度变化情况下，聚合物与水分子之间的相互作用会出现什么样的变化呢，下面本文提取聚合物分子链中羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数，并绘制图 2-20。

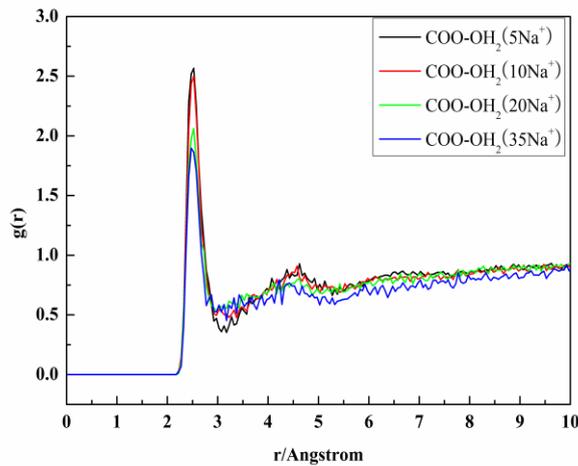


图 2-20 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链内羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数
Fig2-20 Radial distribution functions of water molecule to COO⁻ of HPAM in different NaCl concentration solutions

图 2-20 给出了不同 NaCl 浓度下聚合物分子链中带负电的羧酸基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数。四个体系中第一峰出现的位置均为 2.52Å，但是随着体系内部 NaCl 浓度的升高，第一峰的峰值是逐渐下降的，但是峰值都大于 1。聚合物分子链中的羧酸基团带负电，具有很强的极性，与同为极性的水分子之间存在较强的相互作用，所以羧酸基团周围的水分子结构紧密程度要大于体相水分子之间的结构紧密度。由聚合物与水分子之间径向分布函数第一峰值的降低，可知溶剂水分子对聚合物的作用是逐渐减弱的。第一体系内加入的 5 个 Na⁺是为了平衡体系内部电荷，加入 10 个 Na⁺后径向分布函数的第一峰值下降不是很明显，这说明当 NaCl 加入浓度较小时，溶剂水对聚合物分子链的作用仍然很强。当体系内部加入 20 个 NaCl 后，第一峰值下降较为显著，也就是说此时聚合物分子链与水分子之间的相互作用被明显削弱。在图 2-19 中，当体系内 NaCl 的加入量从 10 增加到 20 时，聚合物分子的回转半径减小的幅度较为明显，此时可得到解释。当体系内部 NaCl 的加入量从 20 增加到 35 后，聚合物分子的回转半径有着较小的减小量。从图 2-20 中显示，加入 20NaCl 到加入 35NaCl 后，第一峰值减小幅度也变的很小，这说明当 NaCl 加入量大于 20 后，溶剂水分子对聚合物的影响趋于稳定。

无机盐浓度的增加导致溶剂水对聚合物作用的降低，也可以说是间接的导致了聚合物的水溶性的变化，使亲水的聚合物转变为憎水的聚合物。那么无机盐浓度在这过程起到什么直接作用呢，本文将继续探究，因此本文提取了聚合物分子链中羧酸根基团与钠离子之间的径向分布函数，并绘制图 2-21。

当外加无机盐浓度增加时，高浓度的反离子会在聚合物分子链周围形成层状的离子层，这层反离子层向聚合物链压缩，导致聚合物分子链的收缩。图 2-21 显示三种不同钠离子加入量体系内聚合物羧酸根基团与钠离子之间的径向分布函数的第一峰均出现在 2.02\AA 处，比羧酸根基团与水分子之间的第一峰出现的位置更近。钠离子比聚合物分子链周围的水分子更加靠近聚合物，这是由于羧酸根基团和钠离子之间的静电相互作用要强于羧酸根基团与水分子之间的作用。由于钠离子更加靠近聚合物分子链并且形成反离子层，一方面屏蔽了聚合物分子链内部的羧酸根基团之间的相互排斥作用，一方面也屏蔽了聚合物分子链与水分子之间的作用，导致聚合物链段收缩。

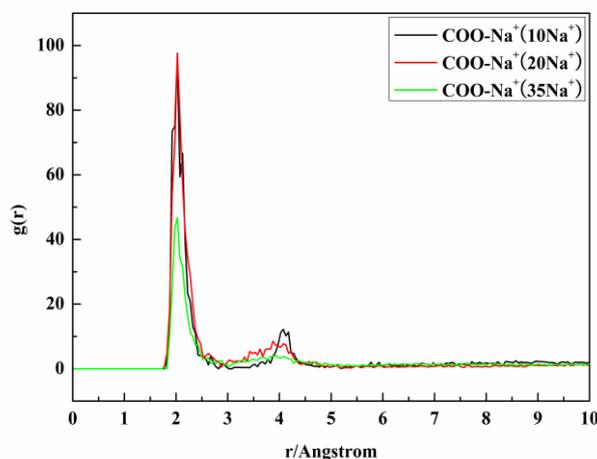


图 2-21 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链内羧酸根基团与钠离子之间的径向分函数

Fig2-21 Radial distribution functions of COO^- to Na^+ in different NaCl concentration solutions

在加入 10 和 20 个钠离子体系内，聚合物羧酸根基团和钠离子的径向分布函数的第一峰值分别为 97.53 和 97.11，在加入 35 个钠离子体系内第一峰值为 46.7。当钠离子加入量在 20 以内时，大部分钠离子都很靠近聚合物分子链；当钠离子加入量大于 20 后，有一部分钠离子分散在体相水溶液中，这部分的钠离子对聚合物的影响变的很小。本文从实验部分可知，当外加无机盐浓度达到一定时，聚合物溶液的粘度趋于稳定而不再下降，在聚合物浓度降低时存在临界的无机盐浓度，高于这个临界浓度后再加入无机盐，对聚合物产生较小的影响。

3. 聚合物构型能以及相互作用能分析

以上本文通过聚合物与水分子以及与钠离子之间的相互结构方面分析了加入 NaCl 浓度不同时溶液中聚合物分子链的构型变化以及对聚合物溶液粘度的影响。接下来本文将从能量角度分析 NaCl 浓度不同时对聚合物分子链的收缩行为的影响机理。

径向分布函数是从微观角度分析了聚合物与溶剂水分子之间的相互作用，为了更加直观的了解他们之间的作用，通过上一小节分析可知，在四个体系内聚合物分子链与溶剂水之间的相互作用存在变化，因此本文分别提取了本节中四个体系内聚合物与溶剂水之间的相互作用能。COMPSS 力场被用于控制聚合物和溶剂分子的运动和势能。总体的 COPMSS 力场的能量可分为三类：(1) 聚合物的键作用能，(2) 聚合物内基团交叉作用能，(3) 非键相互作用能包括范德华作用和库伦电相互作用。体系内聚合物与水分子之间的相互作用能的计算公式为：

$$E_{Interaction} = E_{Total} - (E_{water} + E_{polymer}) \quad (2-4)$$

为了防止出现能量跳跃取值不具普遍性的现象，本文采用计算轨迹的后 1ns 连续计算记录来提取数据。首先对全体系计算能量 E_{Total} ，然后将体系内的聚合物高分子删除并算溶剂水的能量 E_{water} ，最后将体系内的水分子删除并计算聚合物高分子的能量 $E_{polymer}$ 。根据公式(2-4)计算出相互作用能，并绘制图 2-22。

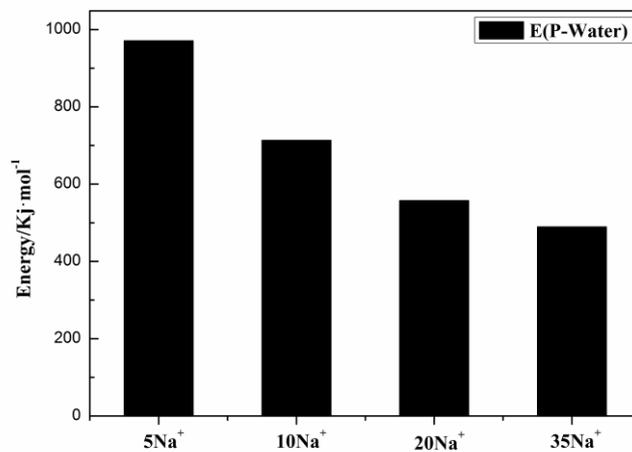


图 2-22 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链与溶剂水之间相互作用能

Fig2-22 The interaction energy of polymer chain and water in different solutions

图 2-22 显示在仅加入 5 个平衡电荷离子的体系内，聚合物分子链与水分子之间的相互作用能最高，在加入更多无机盐的体系内，溶剂水分子与聚合物的相互作用能变小，并且随着 NaCl 加入量的增加聚合物与水分子之间的相互作用能也随着逐渐减小。这是由于当 NaCl 的添加，钠离子会在静电作用下向聚合物分子链靠近，并形成钠离子层，阻碍聚合物与水分子之间的相互作用，当加入的 NaCl 较多时，聚合物分子链周围的钠离子层加厚，阻碍作用进一步加强。

从相互作用能的变化可以看出，当钠离子低于 20 时，聚合物分子链与水分子之间的相互作用能减小幅度较大，低浓度的钠离子由于静电相互作用向聚合物分子链靠近并形成离子层，削弱水分子对聚合物分子链的作用，因此当钠离子浓度升高时聚合物分子链与水分子之间的相互作用能减小幅度较大；当钠离子高于 20 后，聚合物分子链与水分子之间的相互作用能减小幅度变小，这是由于过多的钠离子并没有进入聚合物分子链周围的离子层而是游离在体相水中，因此这些多余的钠离子没有减弱聚合物分子链与水分子之间的相互作用能。

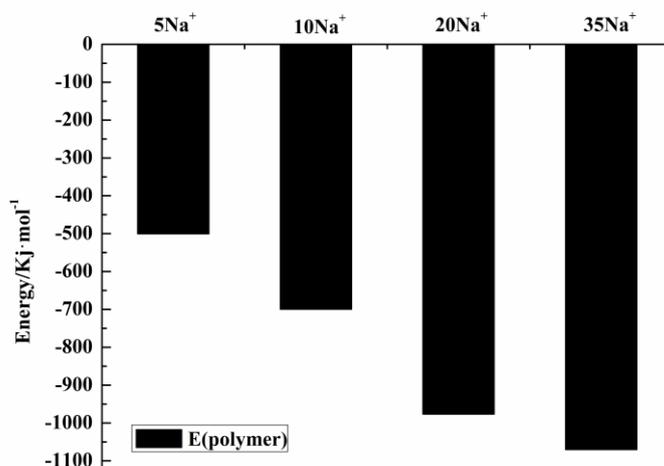


图 2-23 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链的构型能

Fig2-23 The configurational energy of polymer chain in different solutions

同样本文提取了直观反映聚合物分子链的构型变化的参量，聚合物分子链的构型能并绘制图 2-23。图 2-23 给出了四个体系内聚合物分子链的构型能量，这里给出的值越小说明聚合物分子链的构型越稳定并且构型越收缩。当仅加入 5 个平衡电荷钠离子的体系内，聚合物分子链的构型能最高，此时聚合物分子链构型最为伸展，所以构型能高。当加入 NaCl 增加时，无机盐屏蔽聚合物分子链内部的羧酸根离子的排斥作用，并且屏蔽了水分子对聚合物分子链的作用，致使聚合物分子链收缩，此时聚合物分子链的构型能减小。同样当钠离子数目大于 20 后，聚合物分子链的构型能降低幅度变小。

2.4 本章小结

本章通过实验与理论计算相结合的方法研究了部分水解聚丙烯酰胺溶液的粘度性质。首先运用实验手段分别研究了部分水解聚丙烯酰胺的浓度、溶液的温度以及不同无机盐对聚合物溶液的粘度影响情况；然后运用分子模拟的手段从微观角度研究温度、无

机盐种类以及浓度对聚合物粘度的影响规律，并探讨影响的微观机制。

1. 当聚合物浓度增加时，溶液内部单位体积内的聚合物分子链占有量增大，因此聚合物分子链之间发生缠绕产生较多的缠结点，溶液的流动阻力增大，溶液的粘度也增大。

2. 实验结果指出温度升高，溶液的粘度降低。模拟计算我们发现，当随着溶液温度升高，一方面聚合物分子链由于在高温条件下运动加剧导致缠绕的聚合物分子链之间发生解缠结，聚合物的流动阻力减弱，另一方面溶液中水分子在高温条件下也处于剧烈运动状态，低温条件下与聚合物分子链发生氢键作用的水分子逐渐脱离这一作用范围而向体相水中运动，因此减小了聚合物分子链与水分子之间的相互作用，使溶液的整体流动阻力减小，溶液粘度因此也降低。

3. 当部分水解聚丙烯酰胺溶液中添加无机盐时，溶液的粘度会降低；NaCl 浓度大于 1500mg/L，MgCl₂ 和 CaCl₂ 浓度大于 200mg/L 后溶液的粘度降至最低，根据数据显示对聚合物溶液粘度影响大小依次为 MgCl₂>CaCl₂>NaCl。

4. 通过分子模拟结果分析发现，聚合物分子链构型对无机盐非常敏感。无机盐与聚合物分子链中带电的羧酸根基团之间产生强烈的静电相互作用，高价无机盐带电量高因此对聚合物的影响要大于低价无机盐，对聚合物分子链的静电屏蔽作用较强；无机盐浓度较大时，聚合物分子链周围会形成阳离子层，一方面屏蔽聚合物分子链内部的静电作用，另一方面减弱溶剂水分子对聚合物分子链的影响，进而影响聚合物溶液的宏观粘度。

第三章 两性聚丙烯酰胺溶液的分子动力学研究

3.1 前言

上一章本文运用实验与理论计算方法研究了部分水解聚丙烯酰胺溶液在温度以及无机盐影响下的粘度变化规律以及机理，同时也验证了分子模拟方法可以应用于聚合物类调剖堵水剂的相关理论研究。由于HPAM在高温以及高矿化度的苛刻条件下粘度损失较大，无法满足正常的现场应用要求，因此很多研究工作者致力于研究能够在高温高矿化度下保持较高粘度的新型调剖堵水剂。通常一般的聚电解质溶液随着矿化度增加，其粘度明显下降。具有反聚电解质溶液行为的聚合物，其溶液粘度在一定条件下不会随外加盐浓度的增加而减小，而是随外加盐浓度的增加其溶液粘度增大，呈现出十分明显的反聚电解质溶液行为(antipolyelectrolyte behavior in solution)。正是这一独特的性质，使得具有反聚电解质溶液行为聚合物得到广泛的研究应用。

两性聚丙烯酰胺是在阴离子聚丙烯酰胺的基础上引入阳离子链段，这样聚合物分子链内部则具有阴阳两种离子链段，因此两性聚丙烯酰胺具有反聚电解质行为。目前，两性聚丙烯酰胺的理论研究还处于起步阶段，实验研究也大多在实验室进行并没有大规模推广到现场应用。因此本文将对两性聚丙烯酰胺耐温耐盐性能的微观机理进行研究，对新型调剖堵水剂的研究具有一定的理论指导意义。

3.2 模拟方法

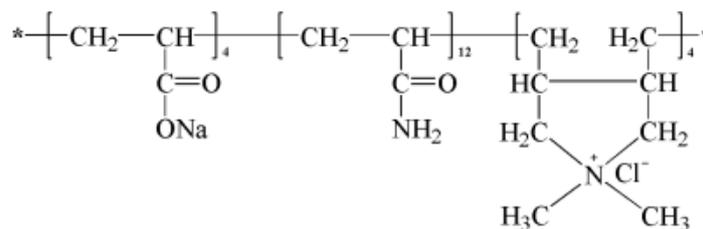


图3-1 ACPAM分子结构

Fig3-1 Molecular structure of ACPAM

本章中研究对象是两性聚丙烯酰胺（ACPAM），分子结构式在图3-1中展示，构建的模型参数与第三章2.2中相同。图3-2给出了部分初始模型。

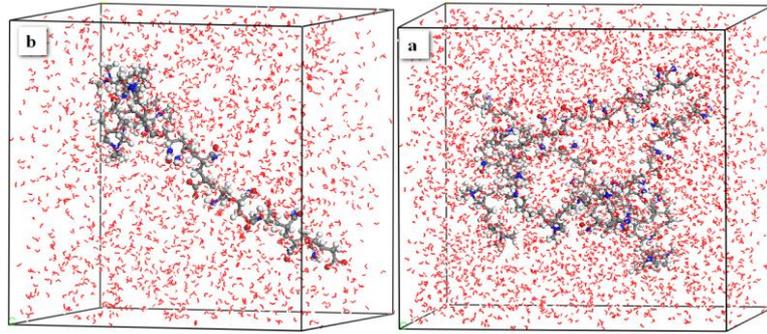


图3-2 体系a、b分别是研究两性聚丙烯酰胺聚合物溶液抗温和耐盐的模型

Fig3-2 Initial polymer solution models:(a)with three polymer chains;(b)with only one polymer chain

3.3 结果与讨论

3.3.1 两性聚丙烯酰胺耐温机理研究

经过模拟计算我们得到不同温度下的模拟结果，这里本文给出了体系在 298K 和 348K 两个温度下的模拟结果。

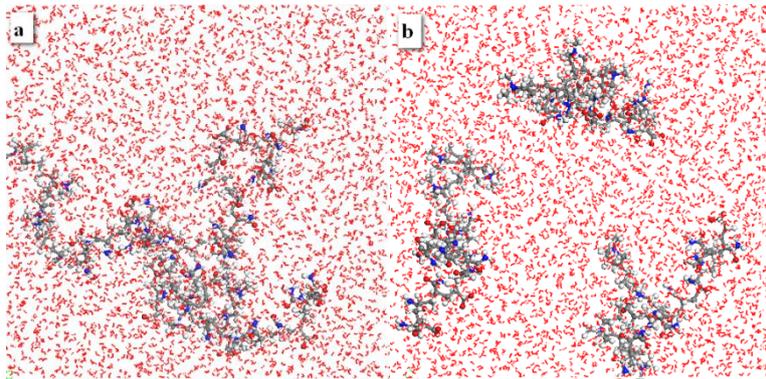


图 3-3 298K 和 348K 温度下 ACPAM 溶液的模拟结果

Fig3-3 Snapshots of ACPAM molecule conformations derived from numerical simulations at (a)298K;(b)348K

(1) 模拟构型及粘度分析

图 3-3 给出了 298K 和 348K 温度下的模拟结果，可以看出在常温条件下，溶液中的聚合物链缠绕在一起，而高温条件下，溶液中的聚合物出现相互分散的现象。同时实验结果指出，随着溶液温度升高，溶液的粘度降低，所以本文对模拟结果提取了相应的粘度值，并绘制成图 3-4。

根据图 3-4，明显可以看出溶液的粘度值随着溶液温度的升高而降低。温度升高，溶液内的聚合物链的分子运动加剧，处于低温状态时候的缠结的聚合物链在高温条件下运动加剧发生了解缠结，体系内部的水分子流动阻力减小，粘度因此下降。对比图 3-3

中不同温度下聚合物分子链的构型，可以看出高温时聚合物分子链较为收缩，相反的，低温时每条聚合物分子链则较为伸展。本小节中计算采用的两性聚丙烯酰胺与第二章中模拟计算中采用的部分水解聚丙烯酰胺的相对分子量相近，并且采用模拟计算的体系大小也相同，因此得到体系的模拟计算值数量级一致。同样由于计算机模拟的体系与实际的实验存在一定的不同，模拟体系内的聚合物分子链不可能达到实验中聚合物的分子链长度，所以模拟计算的粘度值会较低，但是基本规律是合理的。

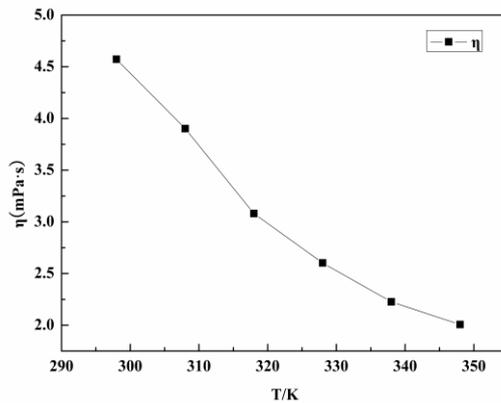


图 3-4 不同温度下 ACPAM 溶液的粘度计算值

Fig3-4 The viscosity of HPAM solution at different temperatures

(2) 径向分布函数分析

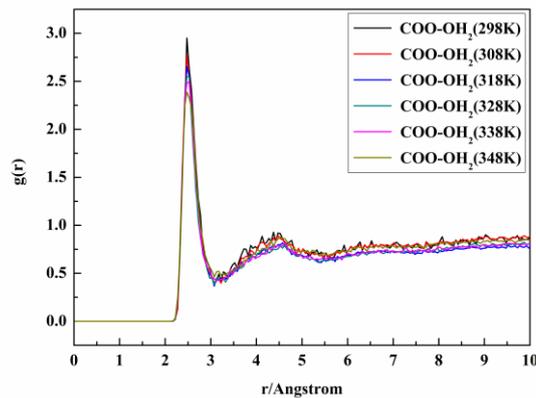


图 3-5 不同温度下 ACPAM 与水分子之间氢键的径向分布函数

Fig3-5 Radial distribution functions of water molecule to COO of ACPAM at different temperature

上一小节中本文通过观察不同温度条件下模拟之后的体系构型以及提取了各个体系内部的粘度值，得到了两性聚丙烯酰胺溶液的粘度随着体系温度的升高而降低，初步从体系内聚合物分子链之间的构型进行了分析，接下来本文将从溶剂水分子在聚合物分

子链周围形成的结构入手分析温度变化对溶液粘度的影响机理。图 3-5 给出了不同温度条件下聚合物分子中羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数。

聚合物分子链中羧酸根基团与水分子都存在较强的极性，两者之间存在较强的相互作用，因此在聚合物分子链周围水分子会形成一层水化膜，由图 3-5 可以看出在 2.47\AA 附近聚合物中羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数出现第一峰值。在不同温度条件下，水分子在聚合物分子链周围形成水化膜的位置没有改变，但是随着体系温度的升高，径向分布函数的第一峰值逐渐降低，这说明位于第一水化层内的水分子数量在逐渐减少。在高温条件下，体系内部的所有原子的运动都加剧，两性聚丙烯酰胺分子链内部具有的阴阳两种离子链段也会随着体系温度升高而运动加剧，因此在这种情况下两性离子链段则会产生较强的静电相互吸引作用而倾向收缩状态，所以造成聚合物分子链周围的水分子在聚合物分子链的挤压下远离聚合物分子链向水相中运动，同时由于水分子自身的热运动加剧，动能增加，从而克服聚合物分子链内部极性基团与水分子之间的相互作用，因此也造成了聚合物分子链周围的水分子减少，聚合物分子链周围的水化层厚度减小。由于水化层的减弱，聚合物分子链在水溶液中的水动力学半径也随之减小，溶液的流动阻力也会减弱，因此溶液在温度升高后，聚合物周围的水化层减弱，溶液的粘度降低。

(3) 氢键存在时间

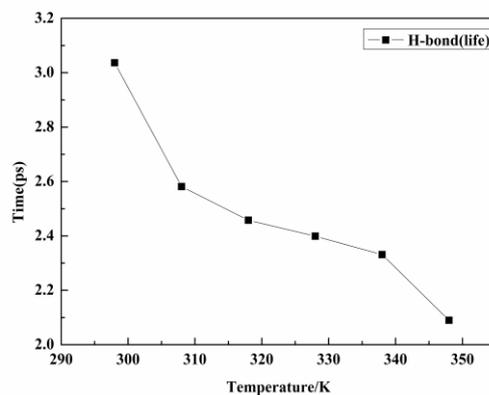


图 3-6 不同温度下 ACPAM 与水分子之间氢键存在时间

Fig3-6 Hydrogen-bond correlation for polymer-water at different temperature

在上一小节中我们得知，在溶液温度升高的情况下聚合物分子链周围的水化层减弱，聚合物的水动力学半径减小，溶液流动阻力也随之减小，溶液粘度降低。聚合物溶液内水分子在聚合物分子链周围的结构对溶液粘度有一定的影响，因此接下来本文将继

续分析水分子与聚合物分子之间的相互作用，本小节提取了不同温度条件下聚合物与水分子之间形成氢键的存在时间。

聚合物分子链内存在带有负电的羧酸根基团与水分子之间很容易形成氢键，氢键的作用要比静电相互作用要弱，但是比粒子之间的范德华相互作用要强，因此氢键对于体系一些性质的影响是不容忽视的。本小节中本文采用 3.2.1 中提出的氢键准则。图 3-6 给出了不同温度下，聚合物分子链与水分子之间形成氢键的存在时间。可以看出，随着温度的升高，体系内部聚合物分子与水分子之间的氢键存在时间逐渐降低。体系整体温度升高后，水分子的动能增加，聚合物分子链周围第一水化层内的水分子的动能逐渐增大，当动能大到足够克服氢键的约束，那么氢键存在的时间就变短，并且导致第一水化层内部的水分子数目的减少。随着体系温度的升高，聚合物分子与水分子之间的氢键的整体作用逐渐减小，与聚合物分子链的水分子数量也逐渐减少，溶液粘度也随之减小。

以上本文分析了不同温度条件下体系内部聚合物分子链的结构以及聚合物与水分子之间的相互作用明确了温度变化对溶液粘度的影响规律，一方面聚合物分子链本身结构发生变化，由低温状态下聚合物分子链之间的缠结形态转变为解缠结形态，从而影响溶液粘度，另一方面聚合物与水分子之间的相互作用也发生变化，水分子在高温条件下运动能力增加从而对聚合物分子链的作用也随之减弱，聚合物分子链表现出来的水动力学半径也减小，因此综合两方面得出温度升高，聚合物溶液的粘度降低。

3.3.2 不同无机盐对两性聚丙烯酰胺影响行为的研究

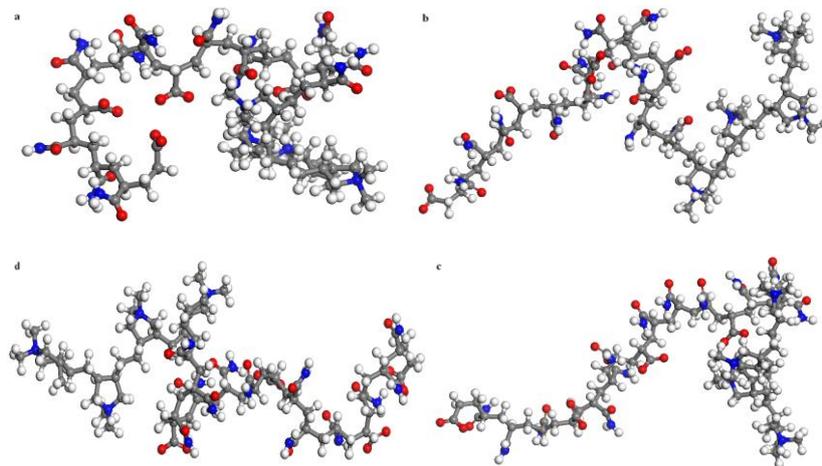


图 3-7 不同无机盐存在下 ACPAM 的构型图，a 表示无外加盐、b 表示添加 10Na^+ 、c 表示添加 10Ca^{2+} 、d 表示添加 10Mg^{2+}

Fig3-7 Snapshots of HPAM molecule conformations:(a)no salt;(b)with NaCl ;(c)with CaCl_2 (d)with MgCl_2

经过动力学模拟后，我们得到了不同无机盐存在下部分水解聚丙烯酰胺的微观构型，图 3-6 给出了结果构型。

(1) 聚合物的构型以及回转半径分析

从图 3-7 可以直观看出在不添加无机盐的体系中，聚合物分子链出现了收缩的状态，当观察图 3-7 (b、c、d) 时，可以发现这三个体系内部聚合物分子链均出现了不同程度的伸展形态，并且伸展程度依次增加。本文又从量化角度计算了不同体系内聚合物分子链的回转半径和末端距，并绘制图 3-8。

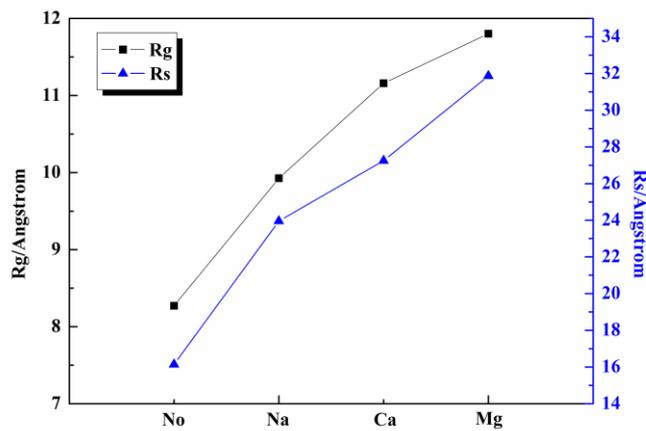


图 3-8 不同无机盐条件下聚合物的回转半径和末端距

Fig3-8 The Rg and Rs of HPAM at different salt solutions

在图 3-7(a)中，两性聚合物分子链一端是阳离子段，可以看出以阳离子段为中心，其他链段向阳离子段收缩，这是由于两性聚合物分子链内部的阳离子链段与阴离子链段之间强烈的静电相互作用造成的。图 3-7(b)中可以看出，在外加钠离子的作用下，阴离子段向阳离子段相反方向伸展，而阳离子段也发生了延伸运动，但是聚合物中间链段仍然处于收缩的状态。在图 3-7(c、d)中，加入二价的阳离子后，聚合物分子链更加伸展。同时从图 3-8 中不同外加盐体系内部聚合物分子链的回转半径和末端距也说明了两性聚丙烯酰胺在无机盐的作用下分子链是逐渐伸展的，根据第二章中式 2-1，可以得出体系的粘度是逐渐下降的。当无机盐加入后，盐离子屏蔽了两性聚丙烯酰胺内部的阴离子和阳离子链段的相互吸引作用，因此造成了两性聚丙烯酰胺分子链在盐离子溶液中形成的伸展状态进而增加了溶液的粘度。

(2) 径向分布函数的分析

上一小节本文从聚合物分子链的构型以及回转半径和末端距分析了不同无机盐对

两性聚丙烯酰胺溶液的影响，初步分析是由于外加无机盐对两性聚丙烯酰胺分子链中的带电链段的静电相互作用引起的，因此本文对体系中不同原子之间的结构进行了细致的分析，提取了相应的径向分布函数，首先本文提取了两性聚丙烯酰胺分子与水分子之间的径向分布函数并绘制成图 3-9。

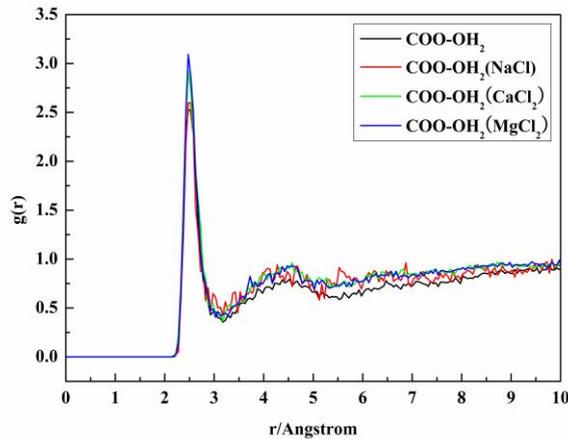


图 3-9 不同无机盐条件下聚合物与水分子之间的径向分布函数

Fig3-9 Radial distribution functions of water molecule to COO⁻ of ACPAM at different salt solutions

图 3-9 给出了不同体系内两性聚丙烯酰胺分子与水分子之间的径向分布函数，可以看出水分子在聚合物分子链的周围形成了水化层，在不同体系内聚合物周围的第一水化层出现的位置都处于 2.45Å 附近，随着体系内部加入无机盐后，径向分布函数的第一峰值也逐渐增大。在无外加盐离子的体系内，两性聚丙烯酰胺由于两性离子链段之间的相互吸引作用呈现收缩的形态，收缩的分子链段挤压聚合物周围的水分子，使聚合物周围第一水化层内部的水分子数量减少，因此削弱了聚合物与水分子之间的相互作用。当体系内部加入 NaCl 后，由于无机盐在水溶液中的自由运动很容易，因此盐离子很容易与两性聚丙烯酰胺的阴阳离子链段产生静电相互作用，NaCl 的加入屏蔽了两性聚丙烯酰胺分子链内部的静电吸引作用，使得分子链能够伸展，并且水分子能够进入聚合物周围的第一水化层。当加入二价盐离子后，二价盐离子比一价盐离子的带电量，这种静电屏蔽作用加强，因此聚合物周围第一水化层内部水分子数目增多。另外我们可以看出，镁离子对聚合物的屏蔽作用要强于钙离子。

以上本文分析了两性聚丙烯酰胺分子链周围水分子的结构，但是溶液中不同的无机盐对两性聚丙烯酰胺分子链的直接影响尚未清楚，接下来本文将分析两性聚丙烯酰胺和无机盐离子之间的直接相对结构来探究无机盐对聚合物分子链的影响。图 3-10 给出了

三个添加不同无机盐体系内两性聚丙烯酰胺分子的羧酸根基团与溶液中阳离子之间的径向分布函数。

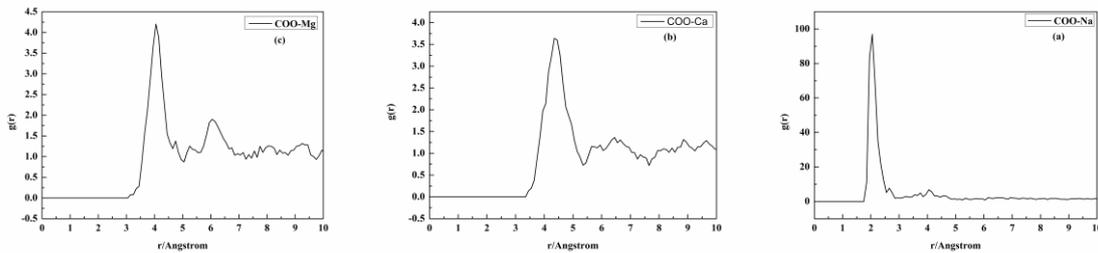


图 3-10 不同无机盐条件下聚合物羧酸根基团阳离子之间的径向分布函数，其中 a-加入 Na 盐、b-加入 Ca 盐、c-加入 Mg 盐

Fig3-10 Radial distribution functions of COO⁻ to cations in HPAM solution:(a)Na⁺;(b)Mg²⁺;(c)Ca²⁺

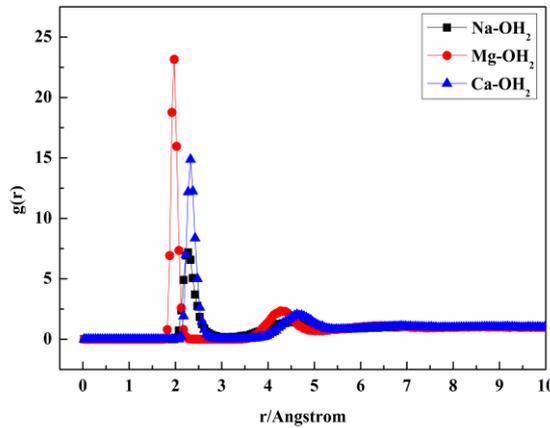


图 3-11 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺离子与水分子中氧原子之间的径向分布函数

Fig3-11 Radial distribution functions of water molecule to cations in different solutions

从图 3-10(a、b、c)我们可以看出钠离子、钙离子和镁离子分别在聚合物的羧酸根周围的 2.05Å、4.25Å 和 4.05Å 附近形成了阳离子层，均比阴离子聚丙烯酰胺体系内部中盐离子在羧酸根基团周围形成的阳离子层距离要大。根据图 3-9 可以看出只有钠离子进入了聚合物周围的第一水化层，钙离子和镁离子都处于第二水化层。不同于阴离子聚丙烯酰胺的是两性聚丙烯酰胺分子链内部含有阳离子链段，此时盐离子将受到分子链中阴离子、阳离子链段以及水分子的共同作用。聚合物分子链中带负电的羧酸根基团与阳离子存在较强的静电吸引作用，同时带正电的链段对阳离子存在排斥作用，所以体系内阳离子不容易靠近羧酸根基团。由于阳离子取代了聚合物链段中的阳离子链段与羧酸根基团形成偶极对，从而削弱了阳离子链段向羧酸根基团链段运动的趋势，阳离子对聚合物阳离子链段的排斥也导致聚合物链段的伸展。钠离子由于体积较小更容易穿过羧酸根

基团周围的水化层与羧酸根基团形成偶极对，但是钠离子带电量小于二价的钙离子和镁离子因此对屏蔽聚合物链段内部阳离子与阴离子链段的相互吸引作用要弱于二价阳离子。钙离子与镁离子一样都带有两价的电量，但是由于镁离子的体积要小于钙离子，所以镁离子会更加靠近羧酸根基团，屏蔽作用更强。图 3-11 给出了体系内部三种阳离子与水分子之间的径向分布函数，可以看出镁离子周围的第一水化层更加靠近离子并且水化层内水分子非常紧密，而钙离子周围的第一水化层较为靠外且水分子之间的排布并不致密。由于两种二价阳离子形成的水合离子的半径不同造成了镁离子更加靠近羧酸根基团，进而对两性聚丙烯酰胺的影响更强，所以镁离子存在下聚合物分子链更为伸展。

(3) 聚合物构型能以及相互作用能分析

以上本文从分子之间的结构入手分析了外加无机盐对聚合物分子链构型的影响，为了进一步确认无机盐对聚合物分子链的影响机理，本文分别提取了四种体系内聚合物与溶剂之间的相互作用能。首先本文根据公式(2-4)计算出聚合物与水分子之间的相互作用能并绘制成图 3-12。

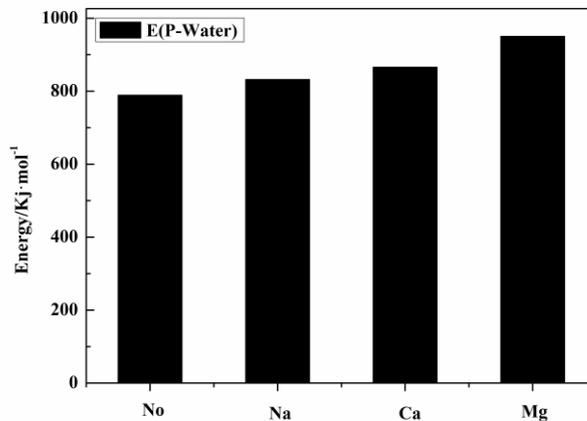


图 3-12 不同体系内聚合物分子链与溶剂水之间相互作用能

Fig3-12 The interaction energy of polymer chain and water in different solutions

从图 3-12 可以看出，在加入无机盐的体系内聚合物与溶剂水之间的相互作用能要高于不添加无机盐体系，另外相互作用能随着钠盐、钙盐和镁盐的添加顺序而依次增大。在无外加盐的体系内，聚合物分子链收缩，挤压分子链周围的水分子，使分子链周围的水分子数量减少，因此削弱了聚合物与溶剂水之间的相互作用。当聚合物溶液中加入无机盐后，聚合物分子链在无机盐的作用下呈现出伸展的状态，有更多的水分子与聚合物分子链产生相互作用，因此在无机盐溶液中两性聚丙烯酰胺与溶剂水之间的相互作用要

增大。由于不同的无机盐对聚合物分子链产生不同的影响，因此在高价无机盐加入后聚合物与溶剂水的相互作用要大于低价无机盐体系。在图 3-9 中也可以看出，随着钠盐、钙盐和镁盐的添加顺序的体系内，聚合物周围的水分子形成的第一水化层内部水分子逐渐增加，溶剂水对聚合物的作用也逐渐增大。

由于不同无机盐的加入导致溶剂水对聚合物分子链产生了不同的作用，聚合物分子链在无机盐以及溶剂水的共同作用下呈现不同的伸展状态，那么体现出来的聚合物溶液的浓度就有所不同。以上本文分别从聚合物分子链与溶剂水以及无机盐之间的相对结构和溶剂水与聚合物分子链之间的相互作用等方面分析了不同无机盐对两性聚丙烯酰胺分子链构型的影响，进而影响聚合物溶液的粘度。

3.3.3 NaCl 浓度对两性聚丙烯酰胺影响行为的研究

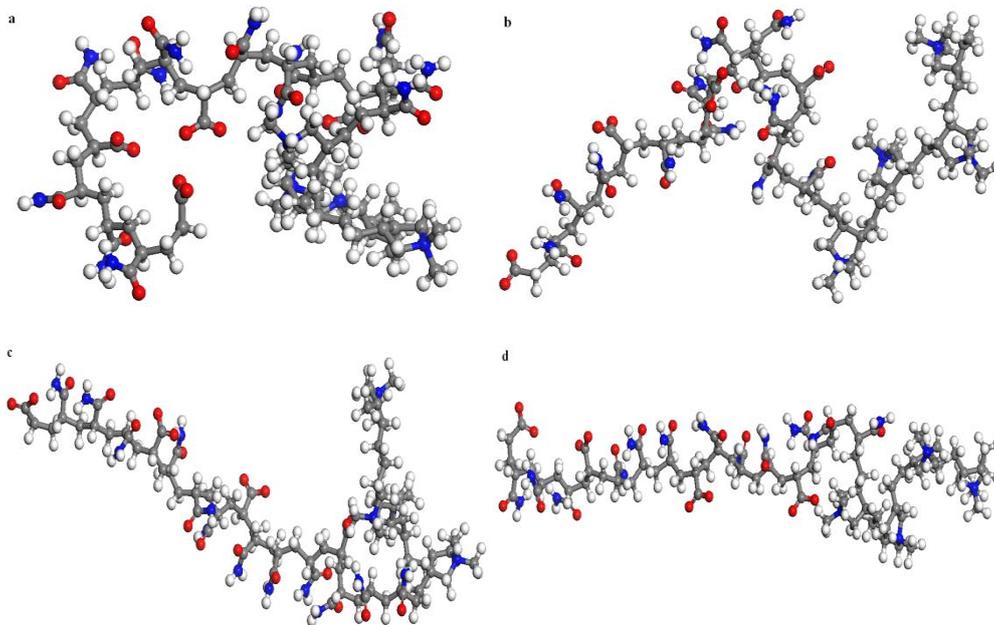


图 3-12 不同 NaCl 添加量体系内聚合物链的构型

Fig3-12 Snapshots of HPAM molecule conformations of different NaCl concentration solutions derived from numerical simulations

在上一节中本文研究了无机盐种类对两性聚丙烯酰胺分子链构型的影响规律以及对聚合物溶液粘度的影响规律，高价态的无机盐离子对聚合物溶液中两性聚丙烯酰胺分子链构象的影响很显著，明确了不同价态无机盐影响聚合物粘度的微观机理。调剖堵水剂的应用环境非常的苛刻，在地层中存在不同无机盐的同时，不同油藏内的无机盐的含量不同对调剖堵水剂性能的影响也很关键，并且一价钠盐的含量较多。接下来本文将研究不同 NaCl 的浓度对聚合物分子链构型的影响，明确无机盐浓度对聚合物溶液粘度影响

的微观机理。

(1) 聚合物的构型以及回转半径分析

经过 2000ps 的计算后得到体系的模拟结果，本文得到不同 NaCl 浓度条件下的两性聚丙烯酰胺稀溶液的微观构型。图 3-12 表示不同体系的平衡构型。显然，从图 3-12(a) 可以看出，在无 NaCl 溶剂中两性聚丙烯酰胺分子链呈现出收缩的形态。反观图 3-12(b、c、d)，这三个体系内聚合物分子链都呈现了伸展的形态，并且随着 NaCl 浓度的增加，聚合物分子链的这种伸展趋势更加明显，尤其是图 3-12(d)中可以看出聚合物分子链几乎呈现线性的构型。聚合物分子链的伸展导致聚合物溶液的粘度增大，因此在无机盐浓度增加时聚合物溶液的粘度也随之增大。本文又采取量化的方法描述这一变化，因此本文针对这四个体系相应的提取了聚合物的回转半径和末端距，并绘制成图 3-13。

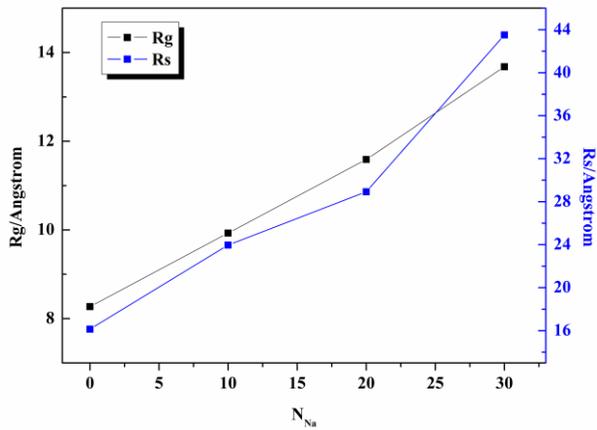


图 3-13 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链的回转半径和末端距
 Fig3-13 The R_g and R_s of HPAM in different NaCl concentration solutions

图 3-13 给出了聚合物分子链在不同浓度的 NaCl 溶液下的回转半径和末端距，从数据也可以看出随着 NaCl 加入量的增多聚合物分子链是逐渐伸展的。两性聚丙烯酰胺的回转半径与 NaCl 加入量存在线性增加的关系，聚合物分子链的末端距也随着 NaCl 加入量增加而增大。结合图 3-12 可以看出在高浓度 NaCl 体系内，具有较大回转半径和末端距的聚合物分子链出现了线性的形态。

(2) 径向分布函数的分析

本小节从分子微观角度研究 NaCl 浓度的增加对聚合物分子链构型的影响。提取并分析不同原子之间的径向分布函数，以期从聚合物分子链、水分子以及无机盐离子之间的结构探寻无机盐对聚合物分子链影响的机理。

两性聚丙烯酰胺分子链溶于水溶液中，聚合物分子与水分子之间的相互作用是必然存在的，那么无机盐浓度变化情况下，聚合物与水分子之间的相互作用会出现什么样的变化呢，下面本文提取聚合物分子链中羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数，并绘制图 3-14。

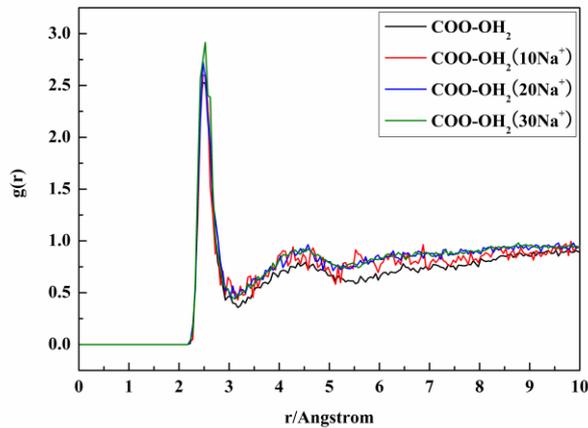


图 3-14 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链内羧酸根基团与水分子之间的径向分布函数

Fig3-14 Radial distribution functions of water molecule to COO⁻ of ACPAM in different NaCl concentration solutions

图 3-14 给出了不同 NaCl 浓度下聚合物分子链中带负电的羧酸根基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数。四个体系中径向分布函数的第一峰均出现在 2.52Å 处，但是随着体系内部 NaCl 浓度的升高，第一峰的峰值是逐渐升高的，但是峰值都大于 1。这说明聚合物分子链周围的第一水化层内水分子的紧密程度要高于体相水的密度。从图中可知第一峰的峰值随着钠离子的加入而逐渐增加，第一水化层内部水分子的紧密程度也随之增加，溶剂水分子对聚合物的影响也增大。随着加入钠离子的增多，对聚合物分子链内部阴阳离子链段的屏蔽作用逐渐增强，致使聚合物分子链逐渐的伸展，则会有更多的水分子进入聚合物周围的第一水化层与聚合物分子链产生作用；反之在溶剂水分子的作用下聚合物分子链可以保持伸展的形态，进而影响聚合物溶液的粘度。

以上本文从溶剂水在聚合物分子链周围存在的微观形态分析了不同浓度盐离子溶液中水分子对聚合物分子链的作用，接下来本文将从钠离子在聚合物周围的排布形态入手分析钠离子在影响聚合物分子链构型时所起到的作用。本文分别提取了不同盐浓度条件下聚合物分子链中羧酸根基团与溶液中钠离子之间的径向分布函数，并将数据绘制成图 3-15。

在盐溶液中聚合物分子链的构型对外部的扰动很敏感，比如无机盐的种类以及浓度

等等。溶液中的钠离子与聚合物分子链中含负电的羧酸根基团之间由于存在强烈的静电吸引作用促使钠离子向聚合物分子链靠近。从图 3-15 中我们可以看出三个不同 NaCl 浓度的体系内聚合物羧酸根基团与钠离子之间的径向分布函数的第一峰均出现在 2.02Å 处，而体系内羧酸根基团与水分子之间径向分布函数的第一峰则出现在 2.52Å 处，钠离子穿过第一水化层靠近聚合物分子链。当钠离子浓度增加后，由于羧酸根基团与钠离子之间的静电相互作用，钠离子在聚合物羧酸根基团周围形成离子层，屏蔽了聚合物分子链内部阴阳离子链段的相互作用，所以聚合物分子链会逐渐的伸展。

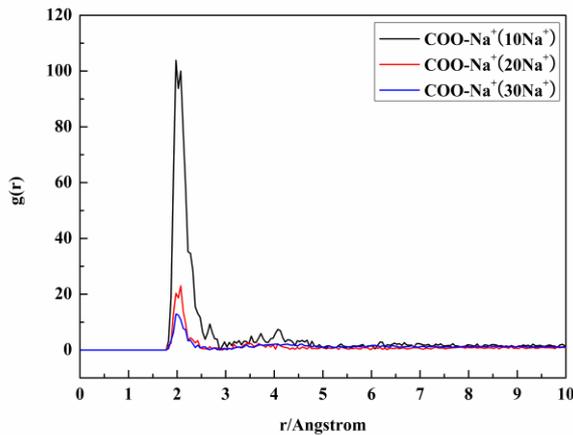


图 3-15 不同 NaCl 添加量体系中聚合物分子链内羧酸根基团与钠离子之间的径向分布函数
Fig3-15 Radial distribution functions of COO⁻ to Na⁺ in different NaCl concentration solutions

钠离子比聚合物分子链周围的水分子更加靠近聚合物，这是由于羧酸根基团和钠离子之间的静电相互作用要强于羧酸根基团与水分子之间的作用。由于钠离子更加靠近聚合物分子链并且形成反离子层，一方面屏蔽了聚合物分子链内部的羧酸根基团之间的相互排斥作用，一方面也屏蔽了聚合物分子链与水分子之间的作用，导致聚合物链段收缩。

在加入 10、20 和 30 个钠离子体系内，聚合物羧酸根基团和钠离子的径向分布函数的第一峰值分别为 103.84、23.00 和 12.89，随着体系内添加钠离子的增多径向分布函数第一峰值逐渐减小。由于库伦静电相互作用是远程作用，并且钠离子之间也存在静电斥力，当钠离子浓度增加后，将会有部分钠离子游离在体相水中。在加入 10 个钠离子的体系内，此时钠离子数目较少，由于聚合物羧酸根基团与钠离子之间的静电吸引作用导致较多的钠离子向聚合物分子链周围运动，所以在 10 个钠离子体系内聚合物羧酸根基团与钠离子的径向分布函数的第一峰值最大。当体系内钠离子加入量在 20 以上时，聚合物分子链中羧酸根基团数目一定，对钠离子的产生较强静电吸引能力也是一定的，因

此在这种情况下并不是所有的钠离子都穿过第一水化层, 仍然有一部分钠离子游离在体相水中, 但是由于静电相互作用是远程作用所以游离的钠离子也存在一定的屏蔽聚合物分子链内阴阳离子链段之间的相互吸引作用。

在聚电解质溶液中, 外界无机盐离子对柔性线性聚合物分子链的构型影响非常显著, 无论是离子的价态、大小以及浓度都会对构型产生影响。随着两性聚丙烯酰胺水溶液中添加钠离子数目逐渐增多, 钠离子对聚合物分子链内带电基团的静电屏蔽作用更加明显, 因此两性聚丙烯酰胺的反聚电解质效应也会更加显著。

(3) 聚合物构型能以及相互作用能分析

以上本文通过聚合物与水分子以及与钠离子之间的相互结构方面分析了加入 NaCl 浓度不同时溶液中聚合物分子链的构型变化以及对聚合物溶液粘度的影响。接下来本文将从能量角度分析 NaCl 浓度不同时对聚合物分子链构型的影响机理。

径向分布函数是从微观角度分析了聚合物分子链与溶剂水分子之间的相互作用, 为了更加直观的了解他们之间的作用, 通过上一小节的分析可知, 在四个体系内聚合物分子链与溶剂水之间的相互作用存在变化, 因此本文分别提取了本节中四个体系内聚合物与溶剂水之间的相互作用能, 根据公式(2-4)计算出相互作用能, 并绘制图 3-16。

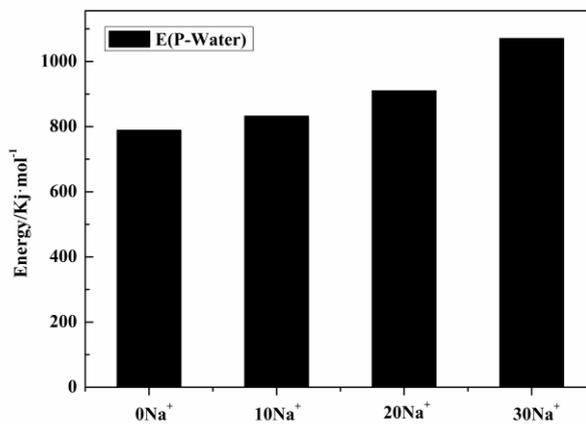


图 3-16 不同 NaCl 添加量体系内聚合物分子链与溶剂水之间相互作用能

Fig3-16 The interaction energy of polymer chain and water in different solutions

图 3-16 显示随着体系内加入钠离子的增加, 聚合物分子链与水分子之间的相互作用能逐渐增大, 可以看出在加入 30 个钠离子的体系内, 聚合物分子链与水分子之间的相互作用能最高, 在没有加入外加盐的体系内, 溶剂水分子与聚合物分子链的相互作用能最小。当聚合物溶液内不加入钠离子时, 两性聚丙烯酰胺分子链内阴阳离子链段之间

的静电吸引作用，导致聚合物分子链收缩挤压聚合物分子链周围的水分子，与聚合物产生相互作用的水分子量减少，所以此时聚合物分子与溶剂水分子之间的相互作用能最小。当聚合物溶液内加入钠离子增多时，钠离子在聚合物分子链段中羧酸根基团的静电吸引作用下逐渐向聚合物周围移动，从而屏蔽了聚合物分子链段内静电吸引作用，同时钠离子的较强水化作用也带动较多的水分子进入到聚合物分子链周围的水化层，使更多的水分子与聚合物分子链相互作用，因此聚合物分子与溶剂水分子之间的相互作用逐渐增多。

对比图 3-14，可以发现随着聚合物溶液内加入钠离子的增多，聚合物分子与水分子之间的径向分布函数的第一峰值是逐渐增大的，通过以上分析可知，聚合物分子链周围的水化层内的水分子数目是逐渐增多的，由于聚合物分子链的伸展，导致较多的水分子与聚合物分子产生相互作用，进而使得聚合物分子与溶剂之间的相互作用能增大。我们知道水溶性聚合物在水溶液中的溶解性能的高低取决于聚合物分子与溶剂水分子的相互作用，两性聚丙烯酰胺由于分子内部的阴阳离子链段的相互吸引作用很容易导致聚合物分子的相分离，因此在较高钠离子浓度的水溶液中，聚合物分子与溶剂水分子之间的相互作用能较大，所以一方面可以促使聚合物分子的溶解，防止聚合物分子缠结沉淀，另一方面较高的相互作用能也可以维持聚合物分子链的伸展状态。

以上本文通过对加入不同钠离子聚合物溶液体系的构型、内部粒子的结构以及相互作用能等角度分析了钠离子浓度对两性聚丙烯酰胺分子链构型的影响机理，本文认为溶液内的钠离子增多时，由于静电相互作用使得钠离子在聚合物分子中的羧酸根基团周围形成了离子层，有效的屏蔽了聚合物分子链内部的阴阳离子链段的静电吸引作用，聚合物分子链构型伸展，进而聚合物水溶液的粘度增大。

3.4 本章小结

通过第三章的实验与理论相结合的方法研究了部分水解的聚丙烯酰胺的粘度特性，我们可以运用分子模拟的手段继续探究两性聚丙烯酰胺的粘度性质。同样本文研究了两性聚丙烯酰胺水溶液在温度、无机盐种类以及钠离子浓度等外界因素影响下的粘度变化规律，并探究其影响的微观机制。

1. 当两性聚丙烯酰胺溶液在温度升高的情况下，溶液的粘度是降低的。本文通过分析聚合物分子与溶剂水之间的径向分布函数以及聚合物分子与水分子的氢键，发现在高温条件下，聚合物周围的水分子逐渐向体相中移动，并且聚合物与水分子形成的氢键

存在的时间也是逐渐减少的。由于聚合物溶液的温度升高，体系内各原子的动能增加，导致溶剂水对两性聚丙烯酰胺分子作用减小，聚合物分子链收缩，溶液粘度降低。

2. 两性聚丙烯酰胺溶液具有反聚电解质效应，当溶液中加入无机盐时，溶液的粘度是升高的。无机盐对聚电解质的构型会产生很大的影响，尤其是高价无机盐的影响。当无机盐浓度相同时，两性聚丙烯酰胺溶液中添加二价无机盐离子后，聚合物分子链呈现伸展的状态，进而影响聚合物溶液的粘度，通过研究发现对聚合物溶液粘度影响大小依次为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 。

3. 我们知道高价的无机盐对两性聚丙烯酰胺溶液粘度具有显著提高的作用，那么高浓度的 NaCl 同样也可以提高溶液的粘度。当两性聚丙烯酰胺溶液中添加高浓度的钠离子之后，聚合物分子的回转半径以及末端距变大，因此溶液的粘度也会随之增大。由于较高浓度的钠离子在聚合物分子链中的羧酸根基团周围形成离子层，屏蔽了分子链内部的阴阳离子链段的相互吸引作用，同时溶剂水分子也对聚合物分子也产生作用。因此随着溶液中离子浓度的增加，两性聚丙烯酰胺分子链是伸展的，进而增大了聚合物溶液的宏观粘度。

结 论

本文首先通过运用实验及计算机模拟相结合的方法对阴离子聚丙烯酰胺溶液在高温以及无机盐等因素影响下的粘度变化规律进行了初探，并研究了其微观机理。从对阴离子聚丙烯酰胺的研究中可以明确分子模拟技术可以用于对丙烯酰胺类聚合物的研究，因此本文运用此方法研究了两性聚丙烯酰胺溶液在温度以及无机盐的影响下粘度的变化规律以及微观机制。通过研究，得到以下结论：

1. 对阴离子聚丙烯酰胺溶液进行试验研究，当聚合物浓度增加时，溶液内部单位体积内的聚合物分子链占有量增大，因此聚合物分子链之间发生缠绕产生较多的缠结点，溶液的流动阻力增大，溶液的粘度也增大。

2. 实验结果指出温度升高，溶液的粘度降低。模拟计算我们发现，当随着溶液温度升高，一方面聚合物分子链由于在高温条件下运动加剧导致缠绕的聚合物分子链之间发生解缠结，聚合物的流动阻力减弱，另一方面溶液中水分子在高温条件下也处于剧烈运动状态，低温条件下与聚合物分子链发生氢键作用的水分子逐渐脱离这一作用范围而向体相水运动，因此减小了聚合物分子链与水分子的相互作用，使溶液的整体流动阻力减小，溶液粘度因此也降低。

3. 当阴离子聚丙烯酰胺溶液中添加无机盐时，溶液的粘度会降低；NaCl 浓度大于 1500mg/L，MgCl₂ 和 CaCl₂ 浓度大于 200mg/L 后溶液的粘度降至最低，根据数据显示对聚合物溶液粘度影响大小依次为 MgCl₂>CaCl₂>NaCl。通过分子模拟结果分析发现，阴离子聚丙烯酰胺分子链的构型对无机盐非常敏感。无机盐与聚合物分子链中带电的羧酸根基团之间产生强烈的静电相互作用，高价无机盐带电量高因此对聚合物的影响要大于低价无机盐，对聚合物分子链的静电屏蔽作用较强；无机盐浓度较大时，聚合物分子链周围会形成阳离子层，一方面屏蔽聚合物分子链内部的静电作用，另一方面减弱溶剂水分子对聚合物分子链的影响，进而影响聚合物溶液的宏观粘度。

4. 当两性聚丙烯酰胺溶液在温度升高的情况下，溶液的粘度是降低的。本文通过分析聚合物分子与溶剂水之间的径向分布函数以及聚合物分子与水分子的氢键，发现在高温条件下，聚合物周围的水分子逐渐向体相中移动，并且聚合物与水分子形成的氢键存在的时间也是逐渐减少的。由于聚合物溶液的温度升高，体系内各原子的动能增加，导致溶剂水对两性聚丙烯酰胺分子作用减小，聚合物分子链收缩，溶液粘度降低。

5. 两性聚丙烯酰胺溶液具有反聚电解质效应，当溶液中加入无机盐时，溶液的粘度是升高的。无机盐对聚电解质的构型会产生很大的影响，尤其是高价无机盐的影响。当无机盐浓度相同时，两性聚丙烯酰胺溶液中添加二价无机盐离子后，聚合物分子链呈现伸展的状态，进而影响聚合物溶液的粘度，通过研究发现对聚合物溶液粘度影响大小依次为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 。

6. 高价的无机盐对两性聚丙烯酰胺溶液粘度具有显著提高的作用，那么高浓度的 NaCl 同样也可以提高溶液的粘度。当两性聚丙烯酰胺溶液中添加高浓度的钠离子之后，聚合物分子的回转半径以及末端距变大，因此溶液的粘度也会随之增大。由于较高浓度的钠离子在聚合物分子链中的羧酸根基团周围形成离子层，屏蔽了分子链内部的阴阳离子链段的相互吸引作用，同时溶剂水分子也对聚合物分子也产生作用。因此随着溶液中离子浓度的增加，两性聚丙烯酰胺分子链是伸展的，进而增大了聚合物溶液的宏观粘度。

参考文献

- [1] 闫丽娟, 赵达文, 毕成良, 等, 反相乳液聚合法制备聚丙烯酰胺及其应用[J]. 天津化工, 2007. 21(1): 32-34.
- [2] 方道斌, 郭睿威, 哈润华, 等, 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 罗保军, 于艳秋, 曹英斌, 等, PAM 的生产、应用及市场分折[J]. 化工科技市场, 2001(12): 9-11.
- [4] 任雪梅, 聚丙烯酰胺的生产与应用现状[J]. 湿法冶金, 2005. 24(3): 128-131.
- [5] 杨国臣, 温月丽, 王斌, 等, 两性聚丙烯酰胺的应用研究[J]. 山西化工, 2006. 36(3): 30-32.
- [6] 张达生, 聚丙烯酰胺的生产现状[J]. 油气田地面工程, 2004. 23(8): 60-61.
- [7] 赵福麟, 油田化学[M]. 2007: 中国石油大学出版社.
- [8] 刘翔鹗, 我国油田堵水调剖技术的发展与思考[J]. 石油科技论坛, 2004(1): 41-47.
- [9] 刘安昌, 郭庆红, 铬离子交联聚丙烯酰胺冻胶堵水剂[J]. 华工科技, 1999. 7(1): 35-37.
- [10] Guynn , H.B., Gels for Profile in Enhanced Oil Recovery under Harsh Conditions[J]. US4785028, 1988.
- [11] Guynn , H.C., Amino Resins Crosslinked Polymer Gels for Permeability Profiles Control[J]. US4834180, 1989.
- [12] 刘一江, 王香增, 化学调剖堵水技术[M]. 北京:石油工业出版社, 1999: 37.
- [13] Ekeigwe Augustine, L.A., Madu John, et al, Water Shut-off Using Rigid Polymer : the Etelebou Experience[J]. SPE 88925, 2004.
- [14] 刘敏, 蔡志军, 刘戈辉等, 水解聚丙烯钠盐高温堵水剂的改进[J]. 油田化学, 1996. 13(3): 261-263.
- [15] Zaitoun A, K.N., Denys K et al., Water Shutoff by Relative Permeability Modifies: Lessons from Several Field Application[J]. SPE 56740, 1999.
- [16] 苗和平, 刘淑芳, 王香增, 两性聚合物水溶液选择性堵剂的探索研究[J]. 油田化学, 1998. 15(2): 257-260.
- [17] Dawe, R., Zhang, Y., Mechanistic study of the selective action of oil and water penetrating into a gel emplaced in a porous medium[J]. Journal of Petroleum Science and

Engineering, 1994. 12(2): 113-125.

[18] Seright, R.S., Optimizing Disproportionate Permeability Reduction[J]. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2006.

[19] Seright, R.S., Prodanovic, M., Lindquist, W. B., X-Ray Computed Microtomography Studies of Disproportionate Permeability Reduction[J]. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2004.

[20] Liang, J., Seright, R., Further investigations of why gels reduce water permeability more than oil permeability[J]. SPE Production and Facilities, 1997. 12(4): 225-230.

[21] Liang, J.-T., Sun, H., Seright, R. S., Why Do Gels Reduce Water Permeability More Than Oil Permeability?[J] SPE Reservoir Engineering, 1995. 10(4): 228-286.

[22] Zaitoun, A., Bertin, H., Lasseux, D. , Two-Phase Flow Property Modifications by Polymer Adsorption[J]. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 1998.

[23] Liang, J., Seright, R. S., Wall-Effect/Gel-Droplet Model of Disproportionate Permeability Reduction[J]. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 2000.

[24] 严瑞瑄, 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.

[25] 张帆, 驱油用低分子量聚合物粘度特性及适用性研究[D]. 大庆石油学院硕士论文, 2010.

[26] 胡博仲, 刘恒, 李林, 聚合物驱采油工程[M]. 北京:石油工业出版社, 1996: 1-5.

[27] 肖伟, 石成方, 王凤兰,等, 聚合物驱油计算理论方法[M]. 北京:石油工业出版社, 2004: 1-20.

[28] Tesei, G., Paradossi, Gaio Chiessi, Ester., Poly(vinyl alcohol) Oligomer in Dilute Aqueous Solution: A Comparative Molecular Dynamics Simulation Study[J]. J.Phys.Chem.B, 2012(116): 10008-10019.

[29] Swope, W.C.C., Amber C.Parker., Molecular Dynamics Simulations of Star Polymeric Molecules with Diblock Arms, a Comparative Study[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012. 8(10): 2733-3749.

[30] Stevens, M.J.H., Jan H. , Interactions between Planar Grafted Neurofilament Side-Arms[J]. J.Phys.Chem.B., 2012(115): 7541-7549.

- [31] Baratlo, M.F., H, Molecular dynamics simulation of semiflexible polyampholyte brushes--The effect of charged monomers sequence[J]. *The European Physical Journal E*, 2009. 29(2): 131-138.
- [32] Dobrynin, A., Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008. 13(6): 376-388.
- [33] 李娟, 王中华, 胡群爱., 水溶性两性聚合物的研究及其在油田开发中的应用[J]. *油田化学*, 2011. 28(2): 229-235.
- [34] 高媛, 宁志刚, 宋春雷,等, pH 值、盐浓度敏感性两性聚电解质微球的合成及性质[J]. *应用化学*, 2011. 28(6): 624-628.
- [35] Edwards S F, K.P.R., Pincus P., Phase changes in polyampholytes[J]. *Ferroelectrics*. 1980. 30(3).
- [36] Qian C, K.A.L., Conformational statistics of random polyelectrolyte chain in theta region and transition to collapse: Qualitative study[J]. *J. Chem. Phys*, 1988(89): 5273.
- [37] Higgs P G, J.J.-F., Theory of polyampholyte solutions[J]. *J. Chem. Phys*, 1991. 94(2): 1543.
- [38] Everaers R, J.A., Joanny J-F, Polyampholytes: From single chains to solutions[J]. *Macromolecules*, 1997(30): 8478.
- [39] Wittmer J, J., Joanny J-F, Precipitation of Polyelectrolytes in the Presence of Multivalent Salt[J]. *J Phys II*, 1995(5): 635.
- [40] Dobrynin A V, R.M., Adsorption of a polyampholyte chain on a charged surface[J]. *Macromolecules*, 1997(30): 4332.
- [41] Dobrynin A V, R.M., Flory theory of a polyampholyte chain[J]. *J Phys II France*, 1995(5): 677.
- [42] Kantor Y, L.H., Kardar M, Conformations of polyampholytes[J]. *Phys Rev Lett*, 1992(96): 61.
- [43] B. Jachimaska, T.J., P. Warszynski, Z. Adamczyk, Conformations of poly(allylamine hydrochloride) in electrolyte solutions: Experimental measurements and theoretical modeling[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010(335): 7-15.

- [44] LIU Yan Yan, C.P.K., LUO Jian Hui, ZHOU Ge, JIANG Bo, Molecular Simulation of Dilute Polyacrylamide Solutions[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011. 26(11): 2907-2914.
- [45] Dobrynin, J.-M.Y.C.a.A.V., Polyelectrolytes in Salt Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*, 2011(44): 5798-5816.
- [46] Seung Geol Lee, T.A.P., Wonsang Koh, Giuseppe F. Brunello, Deswelling Mechanisms of Surface-Grafted Poly(NIPAAm) Brush: Molecular Dynamics Simulation Approach[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012(116): 15974-15985.
- [47] Rosa E. Bulo, D.D., Alessandro Laio, Ferenc Molnar, Jens Rieger. , “Site Binding” of Ca²⁺Ions to Polyacrylates in Water: A Molecular Dynamics Study of Coiling and Aggregation[J]. *Macromolecules*, 2007(40): 3437-3442.
- [48] 黄茜, 聚丙烯酸环境响应行为的研究[J]. *化学学报*, 2009. 21(67): 2421-2426.
- [49] Gong, H.J.X., X.; Xu, G. Y.; Wang, Y. J, The dynamic interfacial tension between HPAN/C17H33COONa mixed solution and crude oil in the presence of sodium halide[J]. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp*, 2008(317): 522.
- [50] 方道斌, 郭睿威, 周少刚, 水解聚丙烯酰胺盐水溶液表观粘度的数学模拟(I)—通用 Mark-Houwink-Sakurada 方程式[J]. *化工学报*, 1966(47): 645.
- [51] Yahaya, G.O.A., A. A.; Ali, S. A.; Abu-Sharkh, B. F.;Hamad, E. Z., Viscosity behavior and surface and interfacial activities of hydrophobically modified water-soluble acrylamide/N-phenyl acrylamide block copolymers[J]. *Polymer*, 2001(42): 3363.
- [52] Volpert, E.S., J.; Candau, F., Associating behavior of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide[J]. *Polymer*, 1998(39): 1025.
- [53] Ye, L.L., K. F.; Huang, R. H, A study on P(AM-DMDA) hydrophobically associating water-soluble copolymer[J]. *Eur. Polym*, 2000(36): 1711.
- [54] McCormick, C.L.N., T.; Johnson, C. B, A Study of Hydrophobic Associations in Water-Soluble Polymers Using a Covalently Bound Fluorescence Probe[J]. *Polymer*, 1988(29): 731.
- [55] Zhang, Y.B.W., C.; Fang, Q.; Zhang, Y. X, A Light-Scattering Study of the Aggregation Behavior of Fluorocarbon-Modified Polyacrylamides in Water[J]. *Macromolecules*, 1999(29): 249.
- [56] Klucker, R.M., J. P.; Schosseler, F, Combined Static and Dynamic Light Scattering Study

- of Associating Random Block Copolymers in Solution[J]. *Macromolecules*, 1997(30): 3839.
- [57] Qiu, X.P.Z., X. R.; Ding, M. T, Fluorometric Study on the Hydrophobic Microdomain Structure of Hydrophobically Modified Polyacrylamide[J]. *Chem. J. Chin. Univ*, 1995. 16(8): 1321.
- [58] 朱伟平, 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. *塑料科技*, 2002(5): 23.
- [59] 陈鹏飞, 张丽华, 高分子溶液中分子模拟技术的研究进展[J]. *中国胶黏剂*, 2007(6): 52.
- [60] Bishop, M., M.H. Kalos, and H.L. Frisch, Molecular dynamics of polymeric systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1979. 70(3): 1299-1304.
- [61] Pan, R., et al., Molecular simulation on structure–property relationship of polyimides with methylene spacing groups in biphenyl side chain[J]. *Computational Materials Science*, 2007. 39(4): 887-895.
- [62] 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.
- [63] Andrea, T.A., W.C. Swope, and H.C. Andersen, The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983. 79(9): 4576-4584.
- [64] Berendsen, H.J.C., et al., Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984. 81(8): 3684-3690.
- [65] Allen M. P., T.D.J., *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 85-97.
- [66] Ewald, P.P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale[J]. *Annalen der Physik*, 1921. 369(3): 253-287.

致 谢

时光荏苒，研究三年时光即将过完，思绪万千，感慨颇多，论文完成之际首先要感谢我的导师张军教授，本论文是在导师张军教授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，张老师知识渊博、治学严谨、工作作风踏实，让我终身受用；在生活上，张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。再次真诚感谢张老师在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，事业顺利！

感谢燕友果老师在这三年中对我学术上的指导以及其他方面的关心；感谢胡松青老师、孙霜青老师以及理学院所有老师对我思想、学习以及生活上关心和帮助；感谢王攀师兄以及已经毕业的于立军、任振甲、乔贵民、提阳和张扬等师兄们在科研上悉心指导和帮助，同时感谢李振、李文、刘亮、陈海香、马云云、王涛、房体明、郑鑫、刘志斌、李传勇等课题组师弟师妹在生活和学习上给予的帮助；感谢仲为为、范成成、王磊、王晓、田力、王文杰、曹旭辉、杜建平，在这里我们一起走过人生中最美好的时光，这期间我们虽然有过泪水，有过坎坷，但更多的是欢声笑语，我们彼此相互鼓励，相互帮助，这份感情带给我深深的感动与幸福，我会永远珍藏在心中，愿你们在以后的人生中工作顺利，生活中充满幸福感！

感谢父母在我求学过程中给予的无限的支持和帮助，愿他们身体健康！感谢哥哥、嫂子一直辛苦支撑全家，支持我学习进步，愿他们事业有成，白头偕老，同时祝愿我的大侄女和小侄女健康快乐的成长；感谢我的女朋友韩建东四年来的陪伴，愿她永远美丽幸福！