

中图分类号: TE39

单位代码: 10425

学 号: Z20140041



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum
(专业学位)

改性聚丙烯酰胺驱油机理的分子动力学模拟研究

Molecular Dynamics Simulation Study on Oil

Displacement Mechanism of Modified Polyacrylamide

学科专业: 材料与化工

研究方向: 油气功能材料

作者姓名: 郝羽键

指导教师: 燕友果 教授

二〇二三年五月

Molecular Dynamics Simulation Study on Oil Displacement Mechanism of Modified Polyacrylamide

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Yujian Hao

Supervisor: Prof. Youguo Yan

School of Material Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2023 年 5 月 19 日		
答辩地点	中国石油大学（华东）古镇口校区海洋楼 B322-324		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	陈艳丽	教授	中国石油大学（华东）
委员	赵明岗	教授	中国海洋大学
	孙海翔	教授	中国石油大学（华东）
	于濂清	教授	中国石油大学（华东）
	张苏	副教授	中国石油大学（华东）

关于学位论文的独创性声明

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

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期：_____ 年 _____ 月 _____ 日

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

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

聚合物驱已经成为我国主要的三次采油方法，由于我国油田非均质性严重，采用聚合物驱方法增产效果更为显著，因此聚合物驱相关研究也已经得到了石油工程领域的普遍关注。尽管在部分油田中聚合物驱已经取得不错的成效，但在极端油藏条件下，聚丙烯酰胺容易失效，造成原油采收率降低。为了提高聚合物驱油效果，研究人员在聚丙烯酰胺上添加了部分改性基团。本论文选择了疏水单体和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体，研究了改性前后部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）溶液的增粘、乳化原油和剥离岩石表面原油能力的变化，并改变外界环境，探索了地层环境对聚合物性能的影响。

（1）构建聚合物溶液模型，研究改性前后聚合物溶液粘度随环境温度、矿化度变化。结果发现改性基团中的疏水基团增强了聚合物之间相互作用，形成了三维网状结构。改性前 HPAM 粘度随温度的上升而下降，而改性 HPAM 表现出了特有的“温增粘”效应，这源于疏水基团之间的缔合作用。盐离子的存在降低了聚合物尺寸，引起粘度下降。改性后磺酸基团抗盐能力较强，因此随着矿化度上升，改性后聚合物溶液粘度下降趋势得到有效改善。

（2）构建油水界面模型，研究聚合物乳化原油能力。对比两种聚合物溶液，发现 HPAM 不具备乳化原油能力，而改性后由于疏水基团的加入，体系表现出了较低的界面张力。在高盐环境中，盐离子的存在增加了油水界面张力，但引入具有抗盐能力的磺酸基团有效降低了界面张力的增加幅度。温度的升高会降低纯油水界面，但温度升高同时导致改性 HPAM 与界面结合能力下降。

（3）进一步研究了聚合物剥离表面原油的能力。对于吸附在岩石表面的油滴，采用水、HPAM 溶液和改性 HPAM 驱替液对原油进行驱替剥离。发现水很难推动油滴的移动，两种聚合物溶液都能够推动油滴，但 HPAM 溶液很难剥离原油前缘，油滴平铺在岩石表面，相比而言改性 HPAM 的疏水基团增加了驱替液和油滴之间的相互作用，促进油滴整体推进。

本文讨论了聚合物在提高采收率过程中的三种应用，深化了对聚合物驱的微观认识。本文中对两种基团的研究可以推广到部分类似基团中，为 HPAM 分子改性提供了设计方向，可为后续聚合物分子设计提供参考和理论指导。

关键词：聚合物驱；部分水解聚丙烯酰胺；基团改性；分子动力学模拟

Abstract

Polymer flooding has become the main tertiary oil recovery method in our country. Due to the serious heterogeneity of my country's oilfields, the production increase effect of polymer flooding is more significant. Therefore, polymer flooding related research has also received widespread attention in the field of petroleum engineering. Although polymer flooding has achieved good results in some oil fields, polyacrylamide is prone to failure under extreme reservoir conditions, resulting in reduced oil recovery. In order to improve the oil displacement effect of the polymer, the researchers added some modification groups to the polyacrylamide. In this thesis, hydrophobic monomers and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid monomers were selected, and the ability of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) solutions before and after modification to increase viscosity, emulsify crude oil, and strip rock surface crude oil was studied. The change of the formation environment and the change of the external environment explored the influence of the formation environment on the polymer properties.

(1) Build a polymer solution model, and study the change of polymer solution viscosity with ambient temperature and salinity before and after modification. It was found that the hydrophobic group in the modified group enhanced the interaction between the polymers and formed a three-dimensional network structure. The viscosity of HPAM before modification decreases with the increase of temperature, while the modified HPAM shows a unique "temperature viscosity increase" effect. This is related to the association between hydrophobic groups. Salt ions reduce the size of the polymer, causing a decrease in viscosity. After modification, the sulfonic acid group has stronger salt resistance ability, so with the increase of salinity, the viscosity of polymer solution after modification tends to decrease less than before modification.

(2) Build an oil-water interface model to study the ability of polymers to emulsify crude oil. Comparing the two polymer solutions, we found that HPAM does not have the ability to emulsify crude oil, and after modification, due to the addition of hydrophobic groups, the system showed a lower interfacial tension. In a high-salt environment, salt ions will increase the interfacial tension of oil and water, but the salt-resistant ability of the sulfonic acid group

alleviates the increase in interfacial tension. The increase of temperature will reduce the pure oil-water interface, but the increase of temperature will also reduce the binding ability of modified HPAM and interface.

(3) Further we investigated the ability of the polymer to strip surface crude oil. After placing oil droplets on the rock surface, the crude oil was stripped with water, HPAM solution and modified HPAM solution. It is found that it is difficult for water to push the movement of oil droplets. Both polymer solutions can push oil droplets, but it is difficult for HPAM solution to strip the front end of crude oil, and oil droplets are flat on the rock surface. Compared with the increase of hydrophobic groups of modified HPAM. The interaction between the displacement fluid and the oil droplet is improved, and the overall propulsion of the oil droplet is promoted.

This thesis discusses three applications of polymers in the process of enhancing oil recovery, and deepens the microscopic understanding of polymer flooding. The research on the two groups in this thesis can be extended to some similar groups, which provides a design direction for HPAM molecular modification, and provides reference and theoretical guidance for subsequent polymer molecular design.

Key words: Polymer flooding; Partially hydrolyzed polyacrylamide; Group modification; Molecular dynamics simulation

目 录

摘 要	i
Abstract	ii
第 1 章 绪论	1
1.1 聚合物驱简介	1
1.1.1 三次采油以及聚合物驱技术	1
1.1.2 部分水解聚丙烯酰胺	1
1.2 聚合物驱的优势及现场应用情况	2
1.2.1 水驱在石油开采中存在的问题	2
1.2.2 聚合物溶液的流变性能	3
1.2.3 聚合物降低残余油饱和度	4
1.2.4 聚合物驱现场应用	5
1.3 聚合物驱的失效行为	6
1.3.1 矿化度对聚合物驱的影响	6
1.3.2 温度对聚合物驱的影响	7
1.4 驱油用聚合物改性单体	8
1.4.1 疏水单体	8
1.4.2 离子单体	10
1.5 分子模拟方法在聚合物领域的应用	10
1.6 本论文选题目的及意义	12
第 2 章 力场参数及模拟设置	14
2.1 分子模拟简介	14
2.2 CHARMM 力场介绍	15
2.3 改性聚丙烯酰胺结构设计	15
2.4 聚合物电荷计算	16
第 3 章 聚合物提高水相粘度机制研究	18
3.1 模型构建	18
3.2 结果与讨论	19
3.2.1 温度对不同聚合物溶液粘度的影响机理	19

3.2.2 矿化度对不同聚合物溶液粘度的影响机理	23
3.3 本章小结	27
第 4 章 聚合物乳化原油机制研究	29
4.1 模型构建	29
4.2 结果与讨论	30
4.2.1 不同聚合物对界面张力的影响	30
4.2.2 盐离子对界面张力的影响	34
4.2.3 温度对界面张力的影响	36
4.3 本章小结	38
第 5 章 聚合物驱替岩石表面原油机制研究	39
5.1 模型构建	39
5.2 结果与讨论	40
5.2.1 三种驱油剂的驱油效果评价	40
5.2.2 聚合物驱替表面油滴的机理分析	42
5.3 本章小结	45
第 6 章 结论与展望	46
参考文献	48
攻读硕士学位期间取得的研究成果	58
致谢	59

第 1 章 绪论

1.1 聚合物驱简介

1.1.1 三次采油以及聚合物驱技术

随着我国经济快速发展，全国能源消费需求逐年攀升，石油资源消耗日益增加。为满足日益增长的能源需求，在勘探新油田的同时，最大限度地从所有现有开采油藏中采出石油也必不可少。现阶段，世界上大部分石油产量都来源于经历多年开采的成熟油田，因此提高这些油田的采收率成为了保证石油产量稳定的重中之重^[1]。据统计，仅仅通过常规采油方法，约 70% 的石油仍保留在油藏中无法被采出^[2, 3]。除此之外，具有长期开采经历的老油田含水量一般较高，以我国胜利油田为例，2012 年其整体含水量达到 95%^[4]，产量下降和石油需求量的上升迫使我国开始寻求更加可行的提高采收率（EOR）方法。

三次采油是一种提高原油采收率的技术，目前比较常见的三次采油方法包括热蒸汽采油^[5-8]、注入表面活性剂^[9-12]、聚合物驱^[13-15]以及微生物驱等方法^[16-18]。我国大多数油田都已经进入三次采油阶段，并在诸多油田实践中取得成功，大庆油田、长庆油田以及胜利油田等都相继使用实现增产，其中聚合物驱提高采收率方法在其中起到了重要地位。1964 年，Sandiford^[19]首次提出了聚合物驱的概念，他表示在驱替液中加入水溶性聚合物可以降低驱替液的流动性，从而提高原油采收率。自此，聚合物驱方法得到广泛关注并在各国开展相关研究。在我国，早在 1996 年便形成了聚合物驱的工业化应用，一直以来都是油田中三次采油的重要手段。由于我国油田非均质性严重，采用聚合物驱方法增产效果更为显著，因此聚合物驱相关研究也已经得到了石油工程领域的普遍关注。研究聚合物驱机理，筛选合适的聚合物驱油剂成为了我国提高采收率研究中绕不开的话题。

1.1.2 部分水解聚丙烯酰胺

聚合物驱溶液性能的关键在于聚合物分子，目前使用的聚合物主要包含两大类：合成聚合物和生物聚合物。尽管生物聚合物对环境友好，但较为昂贵的价格和易降解等问题限制了其使用范围。目前最广泛使用的聚合物驱油剂是部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）^[20-22]，这是一种线性水溶性聚合物。它可以通过丙烯酰胺（AM）和丙烯酸（AA）共聚合成，也可以通过对聚丙烯酰胺进行部分水解，将酰胺基转换为羧基，其化学结构如图

1-1 所示。HPAM 的优点在于价格便宜、易溶于水并且其水溶液具有良好的流变性能，因此成为了最为常见的聚合物驱油剂，被大规模应用于各地的聚合驱开采项目中。

HPAM 是第一个被用于化学提高采收率的驱替剂，因此它已经被用作后续修改或改进的参考体系。HPAM 中丙烯酸基团的百分比被称为水解度，水解导致聚合物分子上携带大量负电荷，负电荷增加了 HPAM 链之间的排斥力。聚合物主链上的静电电荷之间斥力导致聚合物链在水中明显拉伸形成空间网络结构，与不带电荷的类似聚合物相比聚合物的粘度明显增加。用于提高采收率的常用水解度一般为 25~35%，水解度过小，聚合物的增粘性能将不能保证，如果水解度超过 35%，则溶液性能对矿化度过于敏感，尤其是正二价离子^[23]。与中性聚合物相比，聚电解质表现出明显不同的流变行为。HPAM 的增稠能力不仅在于其高分子量，还在于聚合物线圈之间以及同一线圈内聚合物段之间的静电斥力。这种斥力会帮助聚合物线圈在溶液中膨胀，提高流体力学体积，从而提升溶液粘度。在实际应用过程中，分子量越高聚合物能够提供的粘度越大，出于经济因素考虑，聚合物浓度一般控制在 1000 ppm~3000 ppm 之间。

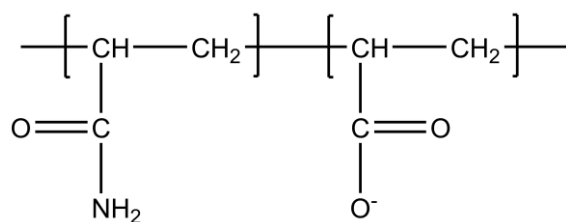


图 1-1 HPAM 的化学结构

Figure 1-1 Chemical structure of HPAM

1.2 聚合物驱的优势及现场应用情况

1.2.1 水驱在石油开采中存在的问题

在油藏的天然能量耗尽后，原油停止从油藏中主动排出，因此需要额外向储层中注入流体。注入的流体重新增大地层压力，将扫过的储层中原油输送至生产井，其中注水开采是这一阶段最为常见的方法。然而水驱的采收率受到油藏条件的严重限制，包括储层特征、原油粘度等。水从注入井进入地层后推动储存在孔隙中的原油，迫使其被驱替进入生产井。但当储层中各个通道的渗透率差距较大时，水会优先从渗透率高的通道中流过，而低渗透率通道中的原油则不会被波及，这部分在水驱过程中没有被开发的原油被称为剩余油。地质条件是影响剩余油比例的重要因素，在我国大庆油田经过分段注水、分段增产等一系列增产措施后，考虑到较为严重的油藏非均质性，水驱采收率也仅为 40%

左右，仍有一半以上原油未被采出。除了储层特征外，原油性质也是影响采收率的重要因素。以粘度较高的稠油为例，水和稠油之间的流度比严重影响了稠油在多孔介质中的输送，尽管水有效地波及到了这些区域但无法使得这部分原油在孔内完成运移，造成残余油增加^[24]。

1.2.2 聚合物溶液的流变性能

根据上一节内容，可以看出驱替液的流变性能是影响水驱采收率的关键因素，具体来说驱替液的粘度不足，导致了水驱增产效果的下降。聚合物驱提高采收率主要依靠将高分子量的水溶性聚合物添加到驱替液中，增加驱替液粘度，降低流度比，提高波及效率从而增加采收率^[14]。在开采过程中，最重要的参数之一就是水-油流度比，它代表了相对渗透率和油水粘度对这些流体流动性的影响。其计算公式为：

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w / \mu_w}{k_o / \mu_o} = \frac{k_w \cdot \mu_o}{k_o \cdot \mu_w} \quad (1-1)$$

其中 M 是水-油之间的流度比； λ_w 为水相流度； λ_o 为油相流度； μ_w 为水相粘度； μ_o 为油相粘度； k_w 为水相相对渗透率； k_o 为油相相对渗透率。在注入聚合物后，大大提高了注入水的粘度（ μ_w ），因此流度比 M 减小。如图 1-2 所示，在注水期间，水的前缘比油更容易移动， $M > 1$ ，此时会出现粘性指进行为，油水界面不平滑，大量可采原油没有被波及；加入聚合物提高驱替液粘度后，流度比降低（ $M \leq 1$ ），驱替液的流动能力比原油的渗流能力更强，可以形成更为平滑的推进界面，增加宏观波及面积^[25,26]。降低水-油流度比主要通过降低水的流动性和减小地层非均质性实现。我国油田大多源于陆相沉积，地质条件复杂，非均质性严重。因此，聚合物溶液的粘度是一项重要指标，尤其是在恶劣环境中，溶液能否保持较高的粘度成为了评价聚合物性能的关键。

Zhong 等人^[27]使用数值模拟方法对聚合物驱微观流动机理进行了研究，获得了水驱和聚合物驱的饱和度、压力和速度分布特征。结果表明，聚合物溶液的高黏度提高了流度比，抑制了指进现象，增大了驱油面积，提高了驱油效率。Mahon 等人^[28]对聚合物驱提高采收率进行了实验研究，发现水驱后多孔介质往往亲油，而聚合物驱后会表现出亲水特性，这大大改善了原油在孔道中运移能力。Seright^[29]的研究结果认为聚合物驱在非均质地层、原油粘度较高条件下增产效果更加出色，这与聚合物溶液的流变性能息息相关。在其他化学驱方法中，也会采用加入聚合物分子的方法提高驱替液粘度，其中最常见的便是聚合物-表面活性剂驱方法。Pei 等人^[30]进行了聚合物增强乳液提高注水稠

油油藏稠油采收率的实验研究，发现聚合物不仅能够通过增加溶液粘度减缓乳化速率，还能够增加油水界面强度，从而显著提高乳液稳定性。从上述研究中可以看出，聚合物溶液较强的流变性能是提高采收率的关键因素，目前大量研究人员对这一问题展开相关研究。但目前研究大多集中于对聚合物溶液性能进行评价，缺少机理性研究，对这一问题有待进一步探索。

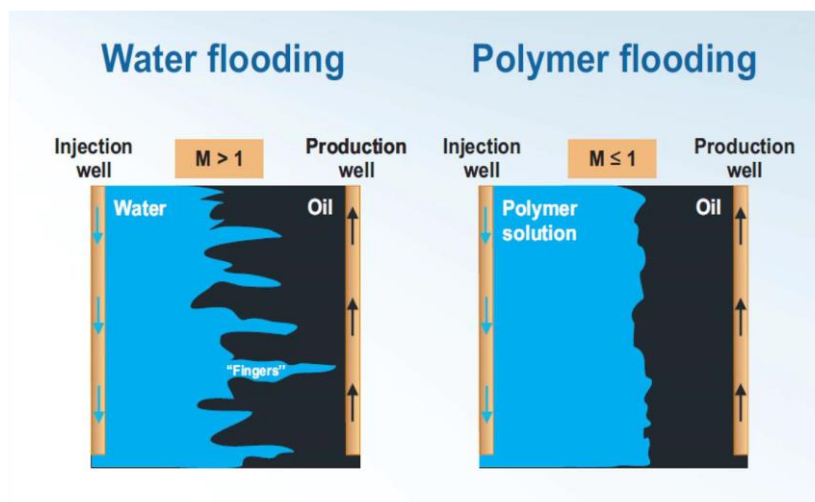


图 1-2 水驱与聚合物驱对比示意图

Figure 1-2 Schematic diagram of comparison between water flooding and polymer flooding

1.2.3 聚合物降低残余油饱和度

随着对于聚合物驱相关研究的深入，人们发现除了能够提高宏观波及体积，聚合物对微观驱替效率的影响也不容忽视^[31,32]。已经提出了牵引效应、油剥离以及聚合物的剪切增稠等机制解释聚合物驱期间发生的微观驱替效率增高^[33]，归根结底源于聚合物具有的粘弹性。在粘弹性聚合物溶液流过多孔介质的盲端过程中，除了由于长聚合物链而存在的剪切应力外，还会在油和聚合物溶液之间产生法向应力，因此聚合物链对油滴施加更大的力，抓住油滴的上端，最终导致油滴从盲端表面分离。Luo 等人^[34]认为聚合物的弹性对减少残余油起到重要作用。

剥离效应是指在亲油岩石表面中吸附的油层能够沿着表面移动。在毛细管壁附近，非牛顿流体（如聚合物溶液）的速度梯度大于牛顿流体（如水）的速度梯度^[35]。因此在管壁附近流动时，聚合物溶液施加比水更大的力，有利于油滴移动。Xie 等人^[36]认为，粘弹性记忆效应引起的振荡是粘弹性聚合物溶液采收亲水表面原油的主要原因。Vermolen 等人^[37]报道了高粘度原油（300 cP）没有由于聚合物粘弹性而额外产生的采收率增加，对于低粘度原油（9 cP）会有额外的原油被采出，说明聚合物的剥离效果与原

油本身粘度有较强关联。Kamaraj 等人^[38]对比了不同残余油饱和度油藏使用聚合物驱后采收率提高幅度，发现残余油较多的油藏聚合物驱提高采收率更为明显，说明聚合物可以有效地采出水驱中吸附在岩石壁面上不能带走的原油。

1.2.4 聚合物驱现场应用

鉴于聚合物驱在提高采收率方便具有的独特优势，相关研究已经在国内外大量油田中开展，并取得了不错的成绩。Ma 等人^[39]针对加拿大的 Hebron 油田进行了聚合物驱对孔隙网络影响的研究，经过对比发现含有丙烯酰胺叔丁基磺酸的 FP-5115 聚合物能够获得更高的采收率，含有更多细砂的岩心采收率更高，但在低渗透率岩心内采用聚合物驱后会降低孔隙率，导致孔道堵塞。Manichand 等人^[40]对苏里南 Tambaredjo 稠油油田的聚合物驱效果进行了评估，发现井段产油量有一定的增加，含水率略微下降。

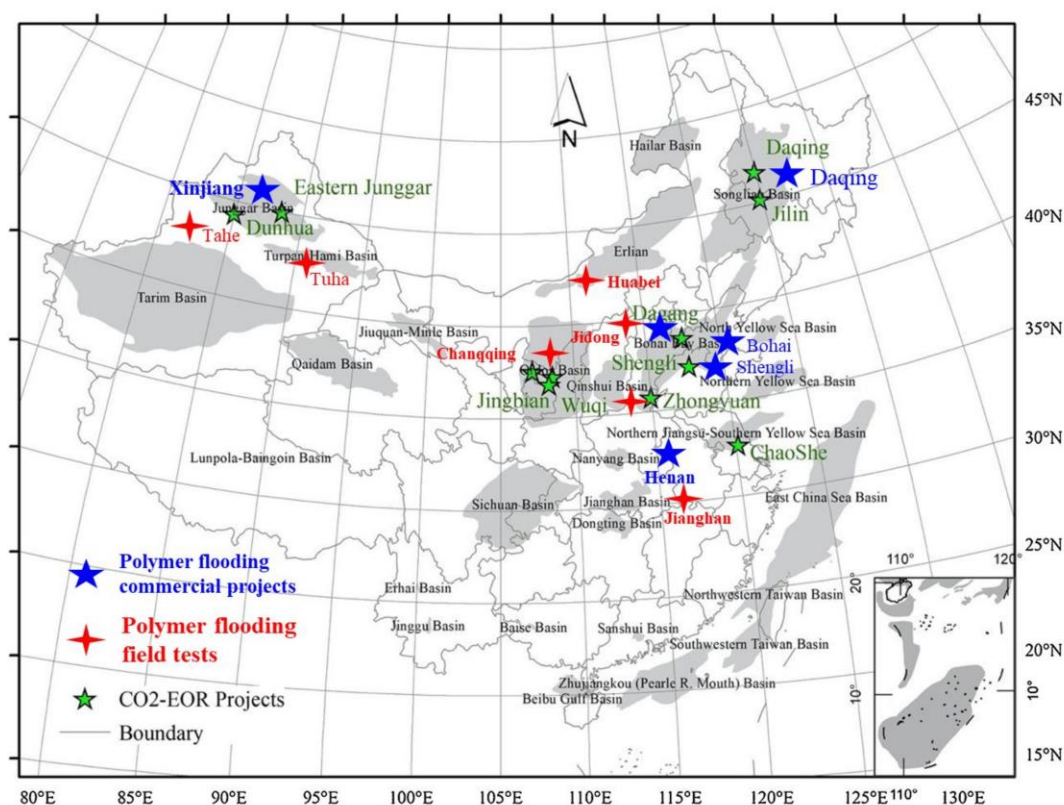


图 1-3 中国聚合物驱项目分布情况^[41]

Figure 1-3 Distribution of polymer flooding projects in China^[41]

我国在聚合物驱领域研究一直处于全球领先地位，并且在大量油田的实际生产中使用，是为数不多在大规模使用中取得成功的国家^[42]。图 1-3 展示了我国聚合物驱项目的分布情况，可以看到我国的聚合物驱项目开展范围非常广泛。早在 20 世纪 60 年代，在大港和玉门进行了第一次小型聚合物驱试验，1965 年进行了聚合物驱的第一次实验室

筛选, 1972 年在大庆进行了第一次聚合物驱试验^[43]。我国油藏环境天差地别, 聚合物驱研究的主要目标也因不同的油藏开发条件而异。

聚合物驱于 1996 年在大庆投入商业应用。大庆油田位于我国松嫩平原, 具有多层非均质砂岩储层的特点, 由于大庆油田的油层温度和水矿化度较低, 利于聚合物保持稳定, 成为全球聚合物驱应用最成功的地区之一^[44]。大庆油田经过长年开采, 已经进入超高含水期, 在大规模使用聚合物驱前, 平均含水率已经超过 90%。并且大庆油田为大河流-三角洲-湖泊相, 地质条件复杂, 层数多, 砂岩不均匀, 属于内陆盆地。长时间的注水开采后, 油田出现了大量孔道和高渗透率裂缝^[45]。1996 年起, 大庆实施了世界上最大规模的聚合物驱开采, 此后聚合物驱将油田采收率提高了 50%以上。至今大庆油田依赖化学驱技术采油产量连续 20 年超千万吨, 这与大庆油田合理应用聚合物驱技术有很大关系。

聚合物驱技术成功延长了老油田的寿命, 一系列的成功经验都说明这种方法具有光明的发展前景。虽然在部分油田中聚合物驱已经起到了令人满意的效果, 但这些储层大多深度较浅, 在很多地质条件更为复杂的油田中这种方法仍然不适用, 需要投入科研力量进行攻关。接下来将介绍聚合物驱在恶劣条件中的部分失效行为。

1.3 聚合物驱的失效行为

尽管 HPAM 已经表现出了不错的驱油性能, 但用于 EOR 作业仍存在许多挑战。在高温高盐极端油藏条件下, HPAM 聚合物容易发生粘度损失。本节中主要讨论其中两个影响因素: 高矿化度引起的聚合物析出^[46]以及高温引起的溶液粘度下降^[47, 48]。

1.3.1 矿化度对聚合物驱的影响

地层流体中存在的盐离子, 尤其是二价离子浓度对 HPAM 性能的影响巨大。与中性聚合物相比, HPAM 作为带电聚合物, 在高盐环境中会表现出明显不同的流变行为^[49]。前文中提到了 HPAM 分子上的丙烯酸负电基团由于静电排斥保持聚合物链的伸展, 从而提升了聚合物溶液的粘度。但在 HPAM 溶液中加入大量金属阳离子后往往会观察到有絮凝现象发生。究其本质是由于溶液中阳离子被 HPAM 上的负电基团吸引, 在其周围吸附引起 HPAM 负电基团间的静电屏蔽, 其中二价阳离子甚至会成为多个负电离子的“盐桥”, 促进聚合物的收缩^[50-52]。这一问题阻碍了 HPAM 在含盐量较高的地层中的使用, 并且大大降低了聚合物重复使用的次数。

1.3.2 温度对聚合物驱的影响

储层温度对聚合物的性能的影响主要体现在高温促进聚合物的水解，改变其化学结构，从而降低其流变性能。以 HPAM 为例，温度升高会促进丙烯酰胺基团水解为丙烯酸基团。一般情况下，水解会在 50 °C 开始发生，并随着温度的升高水解速率逐渐加快。水解后的产物丙烯酸基团为负电基团，在占比较低时有助于聚合物链段在水中的伸展。然而水解度过高时，静电效应会吸引溶液中的阳离子，导致聚合物在含盐溶液中出现沉淀。根据 Oliveira 等人^[53]的研究，温度升高水解度增加，同时使聚合物溶液失效的矿化度界限也在降低。在 90 °C 时，水解度高达 84%，严重影响了聚合物在生产中实际应用效果。同时高温本身也会对溶液粘度产生较大影响，HPAM 溶液粘度随着温度的升高而下降，不利于调节驱替液的流变性能。

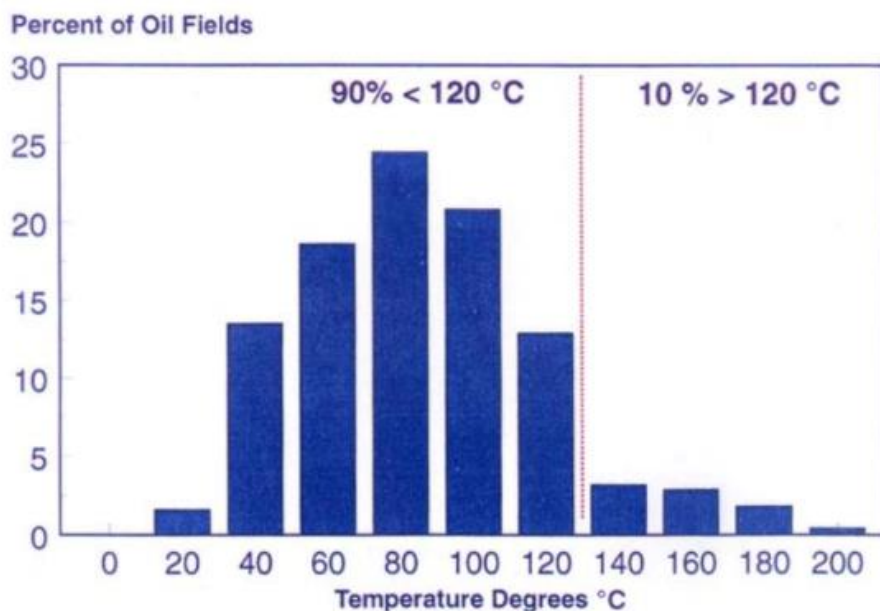


图 1-4 全球油田温度分布^[54]

Figure 1-4 Global oilfield temperature distribution^[54]

受限于温度对驱油效率的影响目前使用聚合物驱的储层温度普遍在 90 °C 以下，2017 年 Sheng 等人^[44]报道聚合物驱项目的温度中位数仅为 46.1 °C。Bjorkum 和 Nadeau^[54]分析了全球油田的地层温度分布，对比发现大多数油田的温度低于 120 °C，并主要分布在 80 °C 附近，如图 1-4 所示。随着油田开采深度的增加也会导致聚合物使用温度继续上升，因此使用 HPAM 溶液作为驱油剂不适合大多数油田的实际情况，需要在此基础上进行相应的改进，用于提高在高温高矿化度条件下聚合物溶液驱油性能。

1.4 驱油用聚合物改性单体

为了应对不同地层环境应用需求, 研究人员选择通过在 HPAM 上接枝功能基团进行改性的方式提高其性能, 这样既可以保持 HPAM 的抗生物腐蚀、价格低廉、水溶性好等优势, 又能改善其在高温高矿化度等恶劣环境条件下的性能。本节将介绍几种常用的改性单体以及适用环境。

1.4.1 疏水单体

研究人员发现, 在亲水的聚合物链上添加疏水基团可以大大增加聚合物的增稠能力^[55]。针对这一问题, Maia 等^[56]人将疏水改性聚丙烯酰胺与未改性的聚丙烯酰胺分别进行了岩心驱油测试, 发现疏水改性后的驱替液残余阻力系数要高得多。Maghsoudian 等人^[57]合成并测试了由丙烯酰胺和苯乙烯组成的疏水改性共聚物 HSPAM, 经研究发现, HSPAM 在盐水中具有较高的稳定性, 并且能更好地改变孔道润湿性以及降低油水界面张力, 采收率高达 82%。疏水缔合聚合物一般包含少量的疏水基团, 含有 8-18 个碳原子的基团沿主链分布^[58-60], 在超过疏水聚合物的临界缔合浓度(CAC)后疏水基团结合, 形成疏水微区, 增大聚合物的水动力学体积从而使其具有更高的粘度^[61]。将疏水缔合聚合物应用于化学驱的相关研究主要集中在温度、盐度和离子浓度等条件下的持续增稠能力。2005 年, 疏水缔合聚合物在渤海湾的一个提高采收率方案中成功进行了测试, 原油增产总量达到了 25000 m³, 含水率从 95%降低到 54%^[62]。

温度对两亲性聚合物溶液粘度的影响非常有趣, 最初人们认为提高温度会降低疏水部分的结合强度, 导致粘度降低, 然而许多聚合物水溶液体系粘度随温度的升高而增加^[63-65]。实际上, 由于疏水基团的溶解行为是“焓驱动”, 温度升高会降低疏水部分的溶解度, 这会导致疏水基团进一步缔合, 从而引起粘度的增加。研究人员将这种在高温析出的基团称之为低临界温度(LCST)基团, 相关示意图如图 1-4 所示^[14]。这种修饰了疏水基团的亲水聚合物, 我们称之为两亲型聚合物。

两亲型聚合物具有复杂的流变性能, 其溶液受到多方面影响。首先, 聚合物浓度会改变疏水基团的缔合行为。当聚合物浓度较低时, 分子内结合占主导地位, 此时流体动力学体积减小, 降低了聚合物溶液的粘度; 当聚合物浓度增加后, 溶液中分子间缔合占主导地位, 不同聚合物分子链疏水基团间缔合形成的空间网络结构极大地增加了溶液粘度^[66]。在聚合物体系受到剪切后, 疏水缔合会被剪切作用破坏, 但这个过程是可逆的, 剪切消失后聚合物重新缔合, 粘度逐渐恢复, 因此两亲型聚合物具有优良的抗剪切能力。

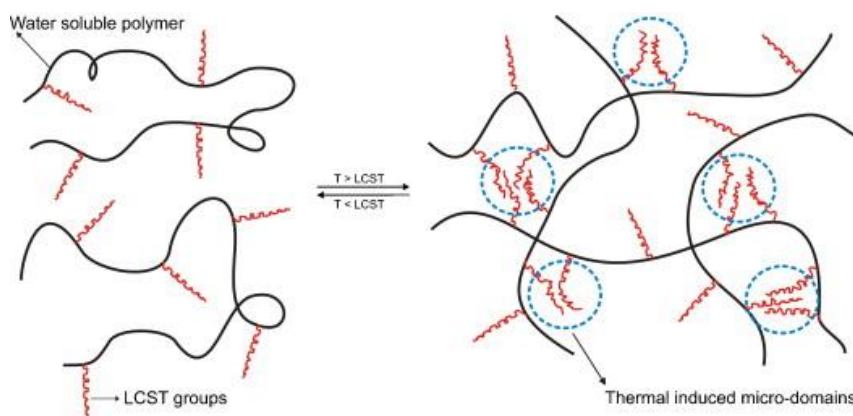


图 1-5 LCST 基团在临界温度附近的结构变化示意图^[14]

Figure 1-5 Schematic diagram of the structural change of the LCST group near the critical temperature^[14]

两亲型聚合物不仅能够改变溶液的流变性能，还可以起到乳化原油的能力。传统的降低油水界面张力方法一般采用向地层中注入表面活性剂。当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度（CMC）以下后，能够形成超低油水界面张力。此时原油液滴会被乳化成水相的一部分，随着水相的移动被运移出孔道，此时油滴以极其细微的颗粒形式存在。当油滴的尺寸小于孔隙尺寸时，便可以通过乳化机制将油滴带出孔道。如果乳液液滴尺寸与多孔介质的孔喉直径相比非常小，则可以将乳液视为连续相，连续相模型可以用来描述乳液的渗流特性。Khambharatana 等人^[67]研究了砂岩岩心中的乳化液流动。结果表明，当乳化液滴尺寸远大于孔径时，大多数乳化液被捕获在喉道中。当乳液液滴尺寸和孔径差异不大时，在相同剪切速率范围内，乳液在多孔介质和粘度计中的流变规律相似。Wang 等人^[68]认为具有不同液滴尺寸的乳液，其渗流特性是不同的。粒径大的乳状液可在渗流过程中暂时堵塞喉道，液滴粒径小的乳状液可提高剩余油的有效驱替效率。在乳液渗流的影响下，水相渗透率降低。据 Yang 等人^[69]报道，乳液颗粒和孔径之间的相对尺寸对乳液的抗迁移性具有显著的影响。当乳液液滴尺寸与孔径相差不大时，乳液的抗迁移性高，乳液的流动性低。

两亲型聚合物带来的原油乳化对于提高采收率有着重要的作用，稳定的水包油乳液可以提高原油采收率，剩余油的乳化液滴可以通过圈闭和局部降低渗透率来实现微观流动性控制，或者通过地层孔隙输送，从而提高驱替效率^[70, 71]。目前已经有大量两亲聚合物降低油水界面张力的研究被发表，疏水基团的这一作用已经得到广泛的认可。在这一领域，Kang 等人进行了大量深入研究。通过对比两种两亲型聚合物形成的稠油乳液稳定性，发现调节其疏水性可以使稠油乳状液达到稳定，有利于提高采收率^[72]。进一步在

体系中加入环糊精将疏水基团屏蔽,原油乳化效果大幅下降,从侧面证明了疏水基团对于原油乳化的积极作用^[73]。Qiu^[74]研究了两亲型聚合物驱时原油乳状液得稳定性,发现聚合物浓度的增加和温度的降低都有利于乳状液更加稳定,尤其是聚合物浓度高于临界胶束浓度后。综合来看,修饰疏水基团后,聚合物的粘度、乳化能力都有所上升,这对于提高聚合物驱采收率有很大的帮助。

1.4.2 离子单体

由于 HPAM 在高矿化度溶液中其阴离子的负电基团会被水中的阳离子静电屏蔽,导致链段之间的静电排斥力下降,从而造成聚合物链收缩,溶液粘度下降。为此,研究人员尝试使用其他带电单体对聚合物进行改性,保证聚合物在盐水中依然能够保持伸展。其中使用比较广泛的主要是 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 单体。AMPS 单体是一种阴离子单体,携带一个负电,在实验上经常用来与 AM 共聚从而提高采收率,加入 AMPS 后聚合物在含有二价阳离子的溶液中溶解度会有一定程度的上升^[50]。此外,在增强聚合物耐温性能上,一方面 AMPS 的引入可以降低 AM 在高温下的水解速率;另一方面较高的磺化程度增强了 AM 的热稳定性^[75, 76]。因此许多高温高矿化度地层都采用 AM-AMPS 共聚物提高其增粘性能。

Rashidi 等人^[50, 77]对 AM-AMPS 共聚物的耐盐性进行了深入研究,分别在海水和 5 wt% NaCl 中进行了实验,研究高温粘度与老化时间、剪切速率、磺化度、分子量等参量之间的关系。发现高磺化度对聚合物热稳定性有直接影响,在没有添加磺酸盐基团时高温会导致 AM 大量水解为 AA,磺化后 AM 在高温下水解速率明显降低。高矿化度地质条件下二价离子的存在导致 HPAM 聚合物溶液粘度大幅下降,但加入 AMPS 后粘度能很好的保持,相比于 HPAM 在海水中三个月后便产生沉淀,磺化度最低的共聚物在 7 个月之后才开始沉淀。Huang 等人^[78]研究了使用 AMPS 单体改性的丙烯酰胺共聚物在高温高压下粘度变化情况。发现在高浓度盐水中,这种共聚物仍能保持较高的粘度,表现出了良好的抗盐能力。这些研究都表明了 AMPS 单体具备比较强的抗盐能力,在高矿化度地层中有助于聚合物驱替液保持较高的粘度,避免出现失效行为,提高聚合物驱的使用范围。

1.5 分子模拟方法在聚合物领域的应用

随着计算机技术的发展和计算能力的不断提升,分子动力学模拟方法也在材料设计

领域逐渐发展成熟。正因为油藏环境对聚合物驱油效率会产生很大影响，开发更多的聚合物评价方法更有必要。分子动力学模拟方法在聚合物领域的应用已经十分成熟，无论是全原子分子动力学模拟还是粗粒度分子动力学模拟，都有大量文献报道应用^[79,80]。接下来将对使用分子动力学模拟方法，评价聚合物驱油剂的文献进行总结，整理模拟方法和结果。

Yuan 等人^[81]使用全原子分子动力学模拟，对比了 HPAM 和其他两种离子单体在不同矿化度下的耐盐情况。结果发现，在 PAM 链中引入 AMPS 单体可以有效提高聚合物溶液的粘度，进一步研究影响粘度的因素，发现通过氢键形成的空间网络结构增强了聚合物分子的刚性。Safwat Abdel-Azeim^[82,83]研究了盐离子对 HPAM 和 AM-AMPS 在溶液中构象的影响，对比观察发现 HPAM 链在盐溶液中蜷缩弯曲螺旋，分子舒展程度逐渐降低；在接枝了 AMPS 基团后，发现聚合物的抗盐能力明显提升，在盐溶液中聚合物链没有观察到明显的收缩。Gonzalo 等人对 HPAM 在岩石表面吸附情况进行了研究，模拟了海水中 HPAM 在石英和高岭石上的吸附过程进行了模拟，结果如图 1-6 所示^[84]。HPAM 在石英表面上的吸附能力较弱，阳离子起到了“盐桥”的作用，桥接了 HPAM 和岩石表面，有助于 HPAM 在岩石表面吸附^[85,86]。

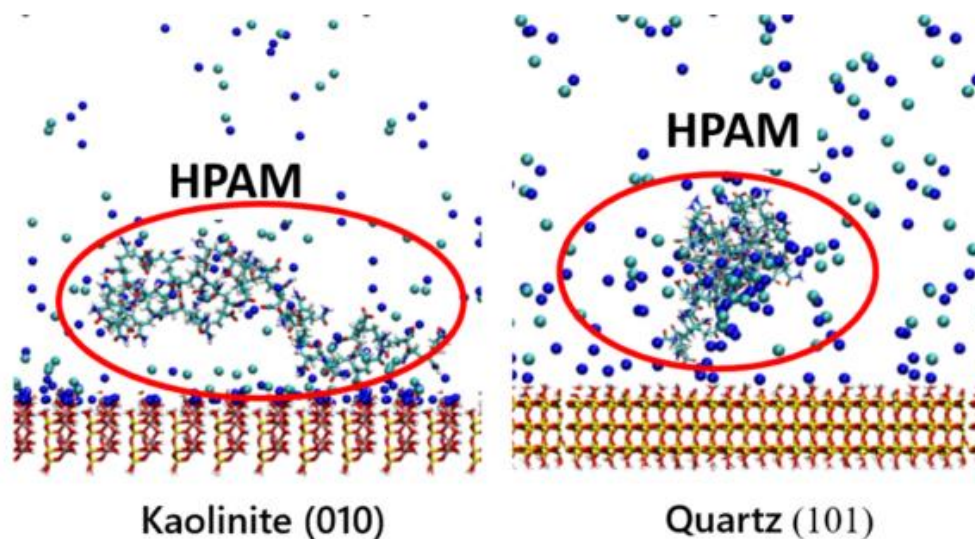


图 1-6 HPAM 在石英表面和高岭石表面的吸附^[84]

Figure 1-6 Adsorption of HPAM on quartz and kaolinite surfaces^[84]

Xia 等人^[87]进行了两亲性聚合物作为稠油降粘剂的耗散粒子动力学模拟。他们比较了不同聚合物下沥青质的均方位移（MSD）、油水界面张力等因素，分析聚合物对体系的影响。结果表明，聚合物的加入一定程度上降低了油水界面张力，并促进沥青质分子

更容易吸附在油水界面上。Wang 等人^[88]则对聚合物驱替残余油的能力进行了模拟，他们使用水和不同长度的聚合物链分别对盲端孔内的残余油进行驱替，驱替结果如图 1-7 所示。可以看出，随着聚合物链的增长，驱替效果越来越好；同时，他们计算了聚合物的粘弹性，证实粘弹性很大程度上影响了驱油效率。Ahsani 等人^[89]使用分子动力学模拟（MD）方法模拟了 HPAM 的存在对岩石润湿性的影响，通过计算水、聚合物和方解石三相体系的相互作用能以及界面张力解析了润湿性变化的机制，HPAM 处理过的方解石表面水的吸附角可以达到 130° 到 140° ，这种亲水表面对油的运移非常有利。同时，还考察了温度对 HPAM 吸附的影响，发现聚合物在岩石表面吸附能力随着温度的升高而不断增大，岩石表面表现得更加亲水。

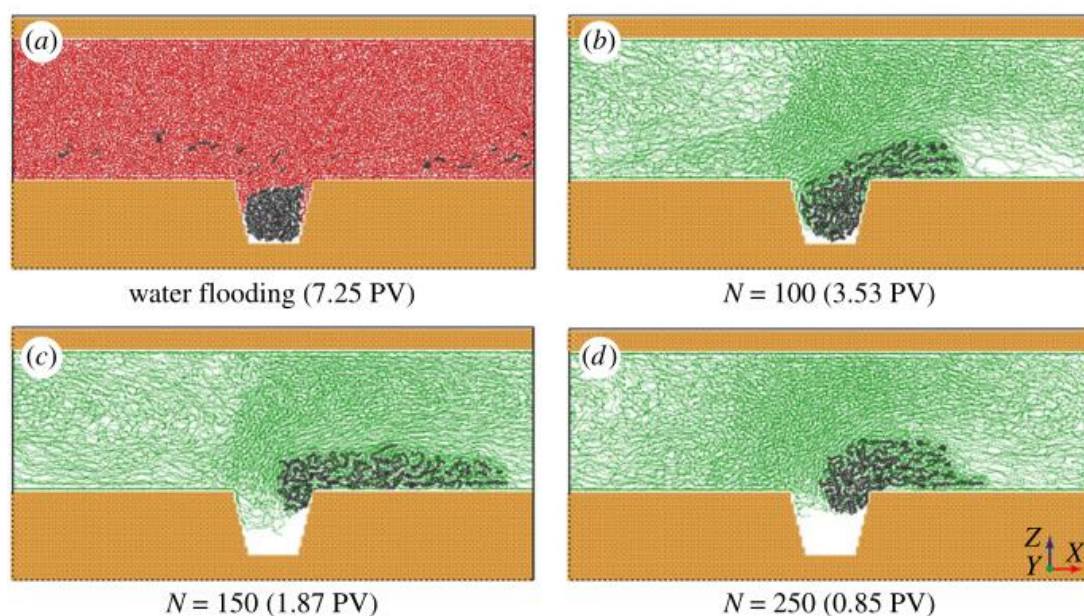


图 1-7 水和不同长度聚合物对残余油的驱替^[88]

Figure 1-7 Displacement of residual oil by water and polymers of different lengths^[88]

综上所述，现有的 MD 模拟研究主要针对 HPAM 和改性 HPAM 两种体系，研究主要集中在解析聚合物与岩石之间相互作用、聚合物与溶剂的关系以及聚合物之间相互作用等。基于前期研究，可以发现 MD 模拟在聚合物驱油剂改性设计领域，从机理解析到分子设计可以很好地弥补现有实验“Trial and error”的不足。因此本论文选择 MD 模拟方法开展 HPAM 的改性设计及驱油性能研究。

1.6 本论文选题目的及意义

针对目前聚丙烯酰胺在恶劣环境下存在失效现象，本文设计了一种接枝了疏水单体

和 AMPS 单体的改性聚丙烯酰胺。随后，采用 MD 模拟的研究方法探索从耐温抗盐、乳化驱油能力等方面评价了改性前后两种聚合物驱油效率差异，揭示不同地层环境条件对两种聚合物性能影响的微观机制。以期为三次采油用聚合物分子改性提供理论指导，具体工作从以下三个方面进行展开：

（1）聚合物提高水相粘度机制研究

恶劣的地质环境会导致 HPAM 失效，溶液粘度大幅降低，而改性 HPAM 能够有效地缓解这一问题。为了探究不同温度、矿化度条件下聚合物增粘能力及改性 HPAM 的耐温抗盐机理，通过构建含有聚合物的水溶液体系，对比考察了 HPAM 改性前后矿化度和温度对体系粘度的影响规律，放入不同浓度的盐离子，设置了不同的模拟温度，通过计算溶液剪切粘度来体现聚合物增粘效果。选择 HPAM 水溶液进行对照，揭示高温高盐环境中修饰基团在粘度调控方面做出的贡献。通过计算分子间相互作用能、基团分布情况以及基团周围离子的径向分布函数等揭示粘度改变的原因。

（2）聚合物乳化原油机制研究

含有疏水基团的两亲聚合物具有降低油水界面张力的能力，能够有效地乳化原油。本文研究了储层不同温度及矿化度条件下聚合物调控油水界面张力的能力，通过对比 HPAM 改性前后界面张力的变化，揭示了改性 HPAM 降低界面张力的关键因素，通过计算相互作用能、分析各组分的密度分布状态以及测量油水界面层厚度揭示聚合物乳化原油的原因。

（3）聚合物驱替原油机制研究

聚合物在调控流度比的同时，对于吸附原油具有一定的驱替能力，为此我们设计了原油在岩石表面的吸附模型，采用水、HPAM 溶液以及改性 HPAM 溶液进行驱替，通过计算原油质心位置、密度分布等方法评价驱替效果，并通过分析模型和能量的方式探究聚合物提高采收率的机制。

第 2 章 力场参数及模拟设置

2.1 分子模拟简介

分子动力学是集物理、数学和计算机的综合学科，是模拟分子运动行为的研究方法，以牛顿力学为核心来模拟粒子的各项运动行为。在分子构成的体系中进行抽样、分析，之后进行体系的弛豫得到构型的稳定积分结果，在得到稳定构型后，计算构型的各项信息提取数据分析作图来达到研究的目的。在进行动力学模拟的时候，需要遵守两个假设：

(1) 系统中一切粒子运动都是基于经典牛顿方程；(2) 微粒间的相互作用可通过不同的公式进行叠加。因为在模拟的过程中，所涉及的原子和分子比电子的质量要大很多，量子效应可以忽略，因而可以这样假设。

牛顿运动方程的基本形式可以表示为：

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2-1)$$

其中 $\vec{a}_i$ 为 i 粒子的加速度，将式 (2-1) 对时间积分，可以得到粒子在 t 时刻后的位置和速度。

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (2-2)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (2-3)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (2-4)$$

在模拟开始前，需要确定粒子的坐标及初始速度，初始速度可以根据绝对温度生成，他们服从 Maxwell-Boltzmann 分布。有了粒子的位置可以根据选取的势能函数得到粒子的加速度，再由式 (2-3) 得到 t 时刻粒子的速度，式 (2-4) 得到 t 时刻后粒子的位置，重复这一过程就可以得到系统随时间的变化的微观过程。

根据模拟的系统与尺度大小不同，分子动力学又有不同的分类，本文采用全原子的动力学模拟来进行实验，其中粒子的初始速度按玻尔兹曼分布随机赋予。根据上述公式可看出，分子动力学模拟的关键在于计算每个时刻下原子受力情况，模拟中原子受力由力场决定。不同的力场有不同的势作用形式，力场选取的合适与否对模拟起着决定性的

作用。本文中使用的力场是 CHARMM 力场，接下来将对其进行介绍。

2.2 CHARMM 力场介绍

Charmm(chemistry at Harvard macromolecular mechanics)力场由哈佛大学 Martin Karplus 教授（Martin Karplus 教授 2013 年诺贝尔化学奖得主）所建立发展的^[90]。有机分子、聚合物、生物分子等都可以采用这种力场来模拟。除了有机结合金属材料分子外，在此力场的作用下可以得到相对比较高的精度，比如，分子的构型、分子相互作用能、分子运动轨迹、扩散系数、能量势垒、自由能、应力应变等等。

势能是由力场决定的，力场是使用一系列不同的表达式来进行描述。分子动力学模拟中的势能函数主要包括键伸缩势能、键角弯曲势能、非键结势能和库仑静电势能几部分，其数学表达式为式（2-5）。

$$U(\vec{r}) = U_{bonded} + U_{nonbonded} \quad (2-5)$$

其中， U_{bonded} 表示成键相互作用势能， $U_{nonbonded}$ 表示非键相互作用势能，这些势能可以进一步表示为：

$$\begin{aligned} U_{bonded} &= U_{bonds} + U_{angles} + U_{dihedrals} + U_{improper\ dihedrals} + U_{Urey-Bradley} \\ &= \sum_{bonds} K_b(b - b_0^2) + \sum_{angles} K_\theta(\theta - \theta_0^2) + \sum_{Urey-Bradley} K_{UB}(S - S_0)^2 \\ &\quad + \sum_{improper\ dihedrals} K_\phi(\phi - \phi_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_\phi(1 + \cos(n\phi - \delta)) \end{aligned} \quad (2-6)$$

其中，式（2-6）展示为成键相互作用的分类，包括键作用势，角作用势，二面角作用势，非键二面角作用势，Urey-Bradley 是 CHARMM 力场特有的作用形式，反映了三重原子之间的键角振动。

$$U_{nonbonded} = U_{el} + U_{vdw} = \sum_{el} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} + \sum_{vdw} \epsilon_{ij}^{\min} \left[\left(\frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^{\min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-7)$$

式（2-7）为非键结合势能，也即是分子间作用势能，包括了范德华能 U_{vdw} 和静电能 U_{el} ，这里范德华作用采用的是 L-J 势。

2.3 改性聚丙烯酰胺结构设计

本文中共采用两种聚合物，分别为 HPAM 以及改性 HPAM，将两种聚合物分子进

行对照实验,以比较改性对聚合物驱油效果的影响及其微观机理。模拟中采用的聚合物分子聚合物的聚合度为 100,丙烯酰胺单体经水解变为丙烯酸,模型中设置 HPAM 水解度为 20%,水解单体在 HPAM 中均匀分布,聚合物分子使用 Material Studio 软件建立。HPAM 改性中使用的两种单体如图 2-1 所示,选用了 AMPS 单体和一种主要由烷烃链构成的疏水单体 N,N-二己基丙烯酰胺,用于增强聚合物在复杂地质环境中的驱油效率。改性 HPAM 在原有 HPAM 分子基础上,于聚合物两侧各替换了五个疏水单体,并将分子上 10%的丙烯酰胺单体替换为 AMPS 单体,AMPS 单体在聚合物链中均匀分布。在实际油田开采应用中,聚合物驱油剂分子量非常大。由于模拟尺度的限制,MD 模型中聚合物链分子量较小。Safwat 等人^[82,83]研究 HPAM 在水中构象变化时,建议使用 50 单体组成的聚合物进行 HPAM 性质的模拟,因为它在精度和计算成本之间形成了很好的折衷,考虑到本文中加入了多种单体,因此每条聚合物链的单体数量选定为 100。聚合物是由大量重复单元构成的,较小的模型便可以体现不同单体的结构及分布特征,本研究所采用的模型可以对应实际使用条件中聚合物驱替液性能的变化规律,反映宏观聚合物驱过程中的溶液性质变化的物理本质。

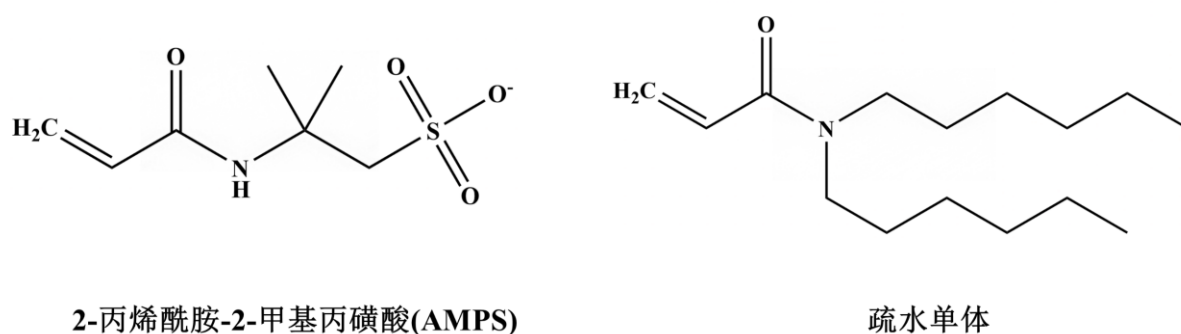


图 2-1 HPAM 改性中使用的两种单体

Figure 2-1 Two monomers used in the modification of HPAM

2.4 聚合物电荷计算

在前文中已经提到,粒子间的静电作用是分子模拟中非键相互作用的重要组成部分,直接影响了模拟的准确性。本文中使用的聚合物分子中含有较多带电单体,为了追求静电能计算的准确,本文针对每个单体进行了约束静电势(RESP)电荷的计算^[91]。原子电荷是描述体系中电荷分布最常用的模型,它将每个原子所带的静电荷抽象为位于原子核的点电荷。原子电荷的分布对分子的性质有重要的影响,如极性、反应性和与其他分子

的相互作用。计算原子电荷的方法很多，本文选择计算 RESP 电荷。Cornell 等人^[92]发现 RESP 模型在计算溶剂化自由能和分子内构象能方面表现良好，能够比较准确地再现分子间和分子内的能量和结构，使得该电荷模型成为气相和溶液中模拟生物大分子及其配体研究中的常用方法。

本文中计算的单体分别为丙烯酰胺、丙烯酸、AMPS 和疏水单体，其中丙烯酸以及 AMPS 单体整体带一个负电，其他单体整体不带电。RESP 电荷计算在 Gaussion09 软件包中进行，每种单体在 B3LYP/6-311G**级别下进行结构优化，Gaussion09 软件计算后的结果使用 Multiwfn 软件拟合 RESP 电荷^[93]。表 2-1 分别展示了丙烯酸和 AMPS 单体中羧酸根和磺酸根的带电情况，它们是造成单体带电的主要因素。可以发现两个单体的负电都集中在氧原子，并且具有较强的极性，是溶剂中阳离子的主要吸附位点。因此在后文中进行径向分布函数（RDF）计算时，本文一律选择了单体上的氧原子作为比较基准。

表 2-1 丙烯酸和 AMPS 单体中羧酸根和磺酸根的带电情况
Table 2-1 Charge of carboxylic and sulfonic roots in acrylic acid and AMPS monomers

基团名称	原子	电荷/ ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)
羧酸根	C	0.711
	O1	-0.712
	O2	-0.735
磺酸根	S	0.922
	O1	-0.585
	O2	-0.595
	O3	-0.585

第3章 聚合物提高水相粘度机制研究

聚合物驱油方法提高采收率的关键在于聚合物溶液较高的粘度降低了水-油流度比，减少粘性指进现象的出现，因此对聚合物增粘相关问题的研究是必要的。HPAM 分子在低温、低矿化度条件下具有较好的增粘效果，但是在实际应用中，部分深层条件储层温度和矿化度较高，大大限制了聚合物驱的适用范围。为了解决这一问题，我们在 HPAM 分子的基础上进行改进，加入了疏水单体和 AMPS 单体，用来提升高温高矿化度地层条件中聚合物驱替液的溶液粘度，意图帮助聚合物驱方法应用到更多油田中。本章节中主要研究不同环境条件下 HPAM 改性前后粘度的变化情况以及造成这一结果的微观机理，解释高温高矿化度条件下 HPAM 水溶液粘度降低的原因以及改性基团在稳定聚合物溶液过程中起到的作用，为未来驱油用聚合物分子设计提供理论指导和帮助。

3.1 模型构建

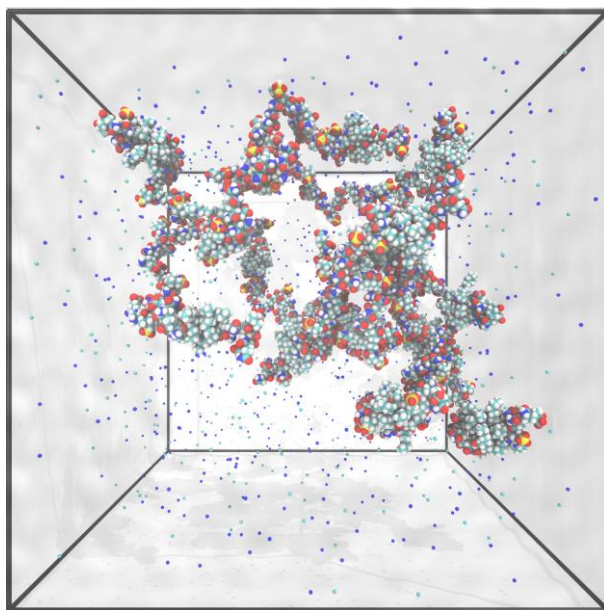


图 3-1 聚合物水溶液模型图

Figure 3-1 Polymer aqueous solution model diagram

为了研究不同条件下聚合物溶液粘度变化情况，建立了一个聚合物水溶液盒子，模型图，如图 3-1 所示。经计算，spc/e 水模型计算得到的粘度（0.71 mPa·s）最接近实验数值，因此体系中出现的水分子全部采用 spc/e 模型。在聚合物的选择上，本文采用 HPAM 和改性 HPAM 两种聚合物，分别放置在盒子中进行对比粘度的变化情况。其中，本章模拟过程中使用的聚合物水溶液盒子的尺寸为 $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$ ，每个盒子中放置了八条聚

合物链，采用钠离子平衡聚合物本身所带的负电荷。在研究温度对聚合物溶液粘度影响机理时，体系中加入 10000 mg/L NaCl，温度设置分别为 300 K、323 K、343 K、363 K 以及 383 K；在研究矿化度对聚合物溶液粘度影响机理时，温度固定在 343 K，体系中额外加入了 0 mg/L、5000 mg/L、10000 mg/L、20000 mg/L 以及 50000 mg/L 不同浓度的 CaCl₂，表 3-1 列出了所有体系中加入的不同离子数量。

模拟中，使用了 GRONingen MACHiNE（GROMACS）软件来进行分子动力学模拟，模拟过后使用 VMD 可视化软件观察轨迹^[94]。模拟体系采用 NPT 系综，通过 Parrinello-Rahman 方法^[95]进行压力耦合，Nosé-Hoover 方法^[96]进行温度耦合，使用粒子网格 Ewald（PME）方法^[97]处理静电相互作用，范德华相互作用和静电相互作用的截断半径设置为 12 Å，模拟步长设定为 1 fs。所有模拟中，压力设定为 10 MPa，用于模拟地层压力，聚合物溶液的平衡模拟时间为 50 ns。随后将平衡后模型在 z 方向扩展三倍，用于进行粘度计算，本章节中聚合物溶液粘度采用非平衡分子动力学周期扰动法计算，计算时间为 1 ns。

表 3-1 不同体系中额外加入的离子数量

Table 3-1 Charge of carboxylic and sulfonic roots in acrylic acid and AMPS monomers

CaCl ₂ 浓度/(mg·L ⁻¹)	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
0		0	347
5000		92	531
10000	347	183	731
20000		915	2177
50000		1830	4007

3.2 结果与讨论

3.2.1 温度对不同聚合物溶液粘度的影响机理

为了研究温度对溶液粘度的影响，首先计算了不同温度下聚合物溶液的剪切粘度，如图 3-2 所示。从图中可以看出，随温度上升 HPAM 溶液粘度单调下降，而改性 HPAM 粘度随温度变化先升高后降低，并且总体上改性后的粘度要高于改性前。这说明改性基团有效的提高了聚合物溶液粘度，并且改性 HPAM 溶液在一定温度范围内具有“温增粘”效应，而这一现象在 HPAM 溶液中没有发现。在先前报道的关于两亲型聚合物粘度测定实验研究中也能发现这种现象^[98]。为了解释改性后聚合物具有的这一特殊性质，接

下来将通过一系列分析对粘度的变化机理进行研究。

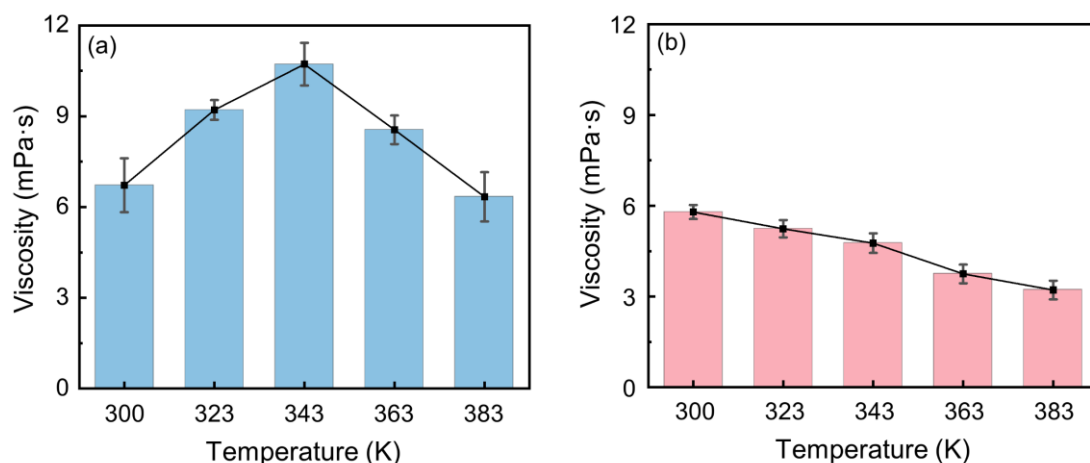


图 3-2 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 溶液粘度随温度变化情况

Figure 3-2 (a) Modified HPAM and (b) HPAM solution viscosity changes with temperature

根据第 1 章对 HPAM 分子的介绍，它是一种亲水的柔性聚合物分子，聚合物分子在水中发生迁移的过程中，会携带周围的溶剂分子一同迁移，溶剂和溶质之间的相互作用越强迁移的阻力越大，宏观表现为聚合物溶液的剪切粘度增大。因此计算聚合物溶液中溶质和溶剂之间的相互作用能可以在一定程度上表征聚合物分子的迁移阻力大小，对解释粘度变化起到重要作用。如图 3-3 所示，本文计算了各个温度下聚合物分子与水分子间的相互作用能。随着温度的上升，聚合物与水分子间作用强度单调下降，这表明每个单体与水分子之间的摩擦力随着温度上升而降低。这一结果揭示了聚合物溶液粘度随温度下降的原因。随着温度的上升，水分子和聚合物分子之间的结合力下降，导致聚合物在移动过程中与水分子产生的摩擦力减小，宏观表现为聚合物溶液粘度随温度的升高而降低。这一行为在 HPAM 以及改性 HPAM 聚合物溶液中均有体现，表明两个体系中因温度升高导致的粘度下降都可以归因于水分子结合力的降低。这与高分子稀溶液粘度变化规律是相符的，在稀溶液中我们认为聚合物分子之间相互独立，溶液粘度与单个聚合物链的性质高度相关。当单个聚合物链的水化能力下降后，便会表现为聚合物溶液粘度下降。

然而通过图 3-2 可以发现，改性 HPAM 溶液粘度在 300 K~343 K 温度范围内粘度会随着温度升高而增加，这与 HPAM 溶液所表现出的规律有着很大的不同。通过对模拟结果的观察，发现由于改性 HPAM 引入的疏水基团会在水中相互缔合，导致聚合物之间相互连接，如图 3-4 所示。在过去的实验研究中，已经表明两亲型聚合物溶液的粘度与浓

度有很大关系。当聚合物浓度高于重叠浓度时，粘度会急剧增加^[99,100]，此时聚合物分子中疏水区域会优先形成链间缔合，而不是链内缔合。油田现场配制的聚合物驱油剂足以使得聚合物在溶液中达到临界缔合浓度，在本文建立的体系中加入的聚合物数量也达到了这一浓度。因此在模拟结果中可以看到这些聚合物在水中依靠疏水基团相互缔合形成瞬态交联网络，帮助聚合物分子扩大了流体力学体积。由于改性 HPAM 分子在水中的这一特性，可以认为疏水基团引入后造成的链间疏水缔合是改变聚合物粘度的重要因素，疏水缔合数量的变化可以解释聚合物溶液粘度随温度改变的原因。

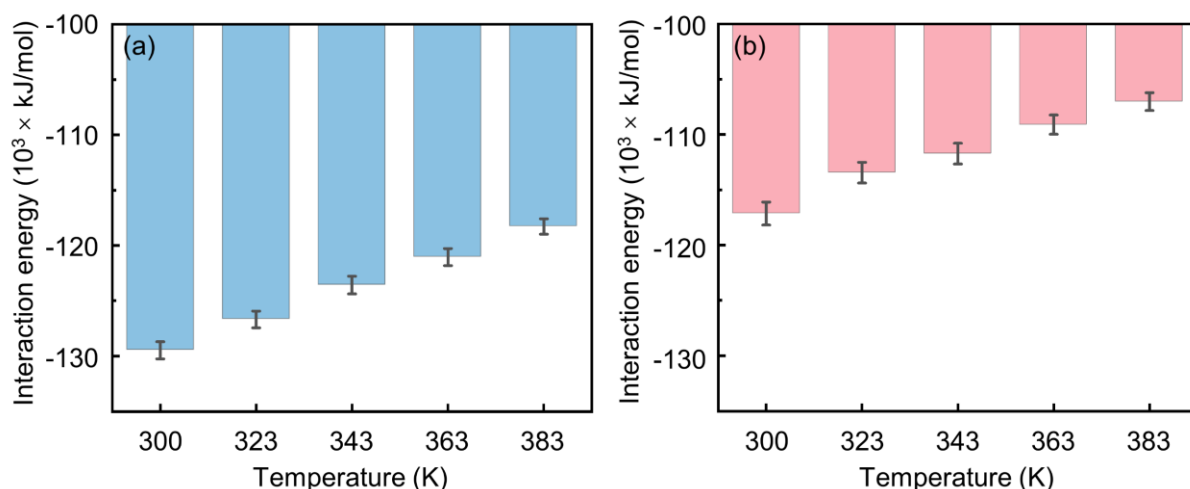


图 3-3 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 分子与溶剂之间相互作用能随温度变化情况

Figure 3-3 (a) Modified HPAM and (b) The interaction energy between HPAM molecules and solvents as a function of temperature

疏水基团在水中的缔合行为会受到温度强烈影响，在改性 HPAM 中添加的疏水基团可以被看作是一种 LCST 热敏基团。实验中已经发现了多种具有这种性质的聚合物，例如 N-异丙基丙烯酰胺等，他们的溶解度受温度影响方式与其他溶质分子不同，其特殊的物理本质主要在于 LCST 基团的相分离是由不利的混合熵驱动的^[101]。根据等温条件下吉布斯自由能公式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-1)$$

聚合物中亲水基团与水分子之间形成氢键过程为放热过程，因此 $\Delta H < 0$ ；部分水分子由于从自由分布变为被束缚在聚合物亲水组分周围的水化层中，水分子混乱度降低，故 $-T\Delta S > 0$ 。当温度升高后氢键稳定性下降， ΔH 绝对值减小，同时 $-T\Delta S$ 变大，导致 ΔG 不断增大。两相的混合在临界温度以下是自发的，此时在临界温度以下两相混合的 $\Delta G < 0$ ，随着温度升高 ΔG 逐渐增大，当高于临界温度后 $\Delta G > 0$ 。改性 HPAM 分子在低温下由于

亲水基团可以与水分子形成氢键，在水中可以保持充分伸展；当温度升高后，聚合物和水分子间氢键被破坏，原本受到聚合物束缚的水分子重新变得自由，疏水基团为了减少和水分子接触而相互聚集，产生了疏水缔合。

在施加剪切力的过程中，由于疏水基团主要靠范德华力结合，其结合强度远不及聚合物上的共价键，因此在剪切过程中疏水缔合强度较低的位置会优先断开，导致粘度下降。结合疏水基团之间缔合概率与温度之间的特殊关系，本文希望通过评价疏水缔合强度，解释不同温度下改性 HPAM 粘度变化的原因。如图 3-5 所示，计算了不同温度下聚合物之间的相互作用强度，计算方法为计算体系中聚合物分子的能量减去每个分子的能量，从而得到分子之间的相互作用能。可以发现，HPAM 溶液中聚合物分子间相互作用能随温度的上升而下降，温度的升高会加强聚合物分子的溶解能力。这也表明溶液中聚合物之间的联系非常少，每条聚合物链几乎都是独立存在于溶液中。由于 HPAM 分子全部由亲水基团组成，每个基团周围都有牢固的水化层保护，因此在温度达到 323 K 以上后，链与链之间几乎不再有交联行为出现。通过上述分析，本文认为温度对 HPAM 溶液粘度的作用机理主要是降低聚合物分子与溶剂之间的结合强度，因此其粘度的变化趋势呈单调下降形式。

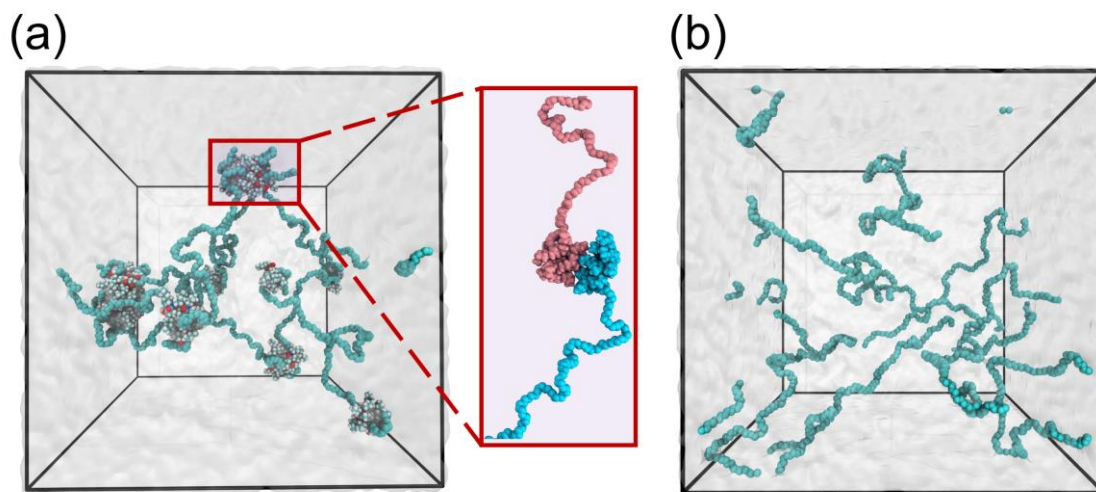


图 3-4 (a) 改性 HPAM 分子间疏水缔合情况以及 (b) HPAM 分子在水中分布
Figure 3-4 (a) Hydrophobic association between modified HPAM molecules and (b) Distribution of HPAM molecules in water

改性 HPAM 由于增加了疏水基团，疏水基团的结构形态主导了温度对溶液粘度的影响。从图中可以看出，聚合物分子间结合力从 300 K~343 K 逐渐上升，在 343 K 达到顶点后逐渐随温度升高而下降。通过对模型中分子结构的观察，可以发现 300 K 时疏水

基团没有全部结合，随着温度的上升越来越多的疏水基团开始相互缔合，聚合物之间交联逐渐增多，空间结构更加牢固，能够抵抗剪切作用带来的结构破坏。343 K 时全部聚合物分子上的疏水基团参与缔合，分子间相互作用强度达到最大值的同时聚合物溶液粘度也来到了最大值。接下来随着温度的继续上升，没有新的疏水基团参与分子间缔合，但温度的升高导致每对缔合的疏水基团强度下降，反映到分子间相互作用便表现为 343 K~383 K 范围内随温度升高而下降。在剪切过程中，由于温度的升高引起疏水缔合不够牢固，会导致部分缔合在剪切的影响下断开，从而降低溶液的剪切粘度。上述机理解释了改性 HPAM 在不同温度下的粘度变化规律，但除此之外，AMPS 单体中的磺酸基对高温下丙烯酰胺水解有一定的抑制作用，也会影响高温下聚合物溶液粘度。受限于分子模拟技术不能对化学反应展开研究，本文中没有对这一问题进行讨论，在未来的工作中可以考虑对这一问题展开深入探索。

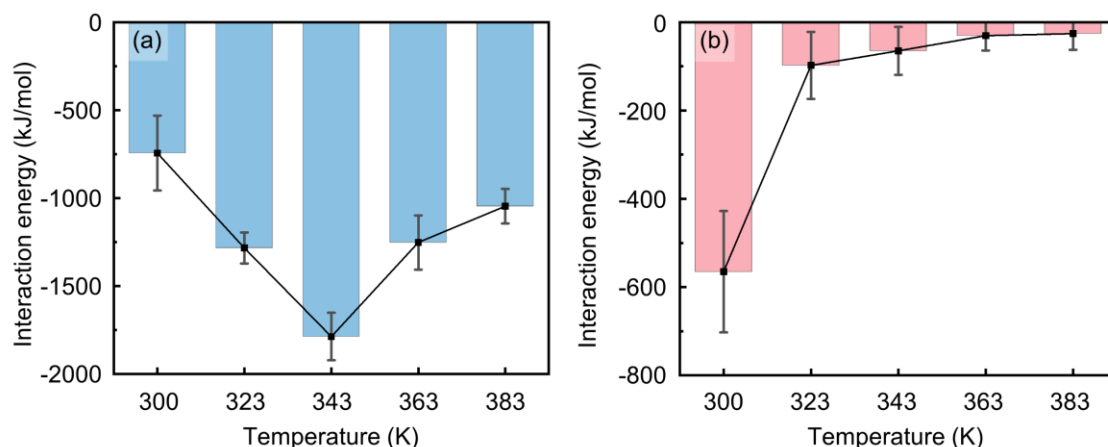


图 3-5 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 分子间相互作用能随温度变化情况

Figure 3-5 (a) Modified HPAM and (b) Intermolecular interaction energy of HPAM as a function of temperature

3.2.2 矿化度对不同聚合物溶液粘度的影响机理

经过计算，各个矿化度下聚合物溶液粘度如图 3-6 所示。从图中可以看出，两种聚合物粘度整体都随着矿化度的升高而降低，但相比较而言改性聚合物受影响程度较小，整体粘度也相对高于 HPAM 溶液，尤其在高于 10000 mg/L CaCl_2 矿化度条件下依然能维持较高的溶液粘度，下面的内容将从微观角度对这一粘度变化进行相应解释。

地层中金属阳离子可以主要分为一价离子和二价离子，本文选取了其中含量较多的钠离子和钙离子进行研究。矿化度的变化主要影响聚合物分子的伸展程度，当聚合物分子处于伸展状态时，其能够更好地与溶剂充分接触，同时增加与其他聚合物分子之间碰撞几率，从而增加溶液粘度。表征聚合物分析伸展状态的参量有很多，本文选择计算了

体系中每条聚合物链的回转半径，统计了平衡状态下其回转半径平均值，其结果如图 3-7 (a) 所示。可以发现，聚合物的回转半径随盐离子浓度增加而减少，这一规律在 HPAM 溶液和改性 HPAM 溶液中都适用。HPAM 分子中 AA 基团携带的负电是促进聚合物伸展的主要因素，金属阳离子会受到静电作用的影响，吸附在负电基团周围，导致聚合物分子蜷缩，回转半径降低，引起聚合物分子在溶液中析出。随后比较了两种聚合物在盐离子中蜷缩程度，将每个矿化度中回转半径除以没有额外加盐离子情况下的回转半径，得到每种聚合物分子回转半径受盐离子浓度影响程度。可以看到改性 HPAM 分子受盐离子影响相对较小，说明改性 HPAM 分子具有一定抗盐能力，在盐溶液中仍然能够更好地保持伸展状态。

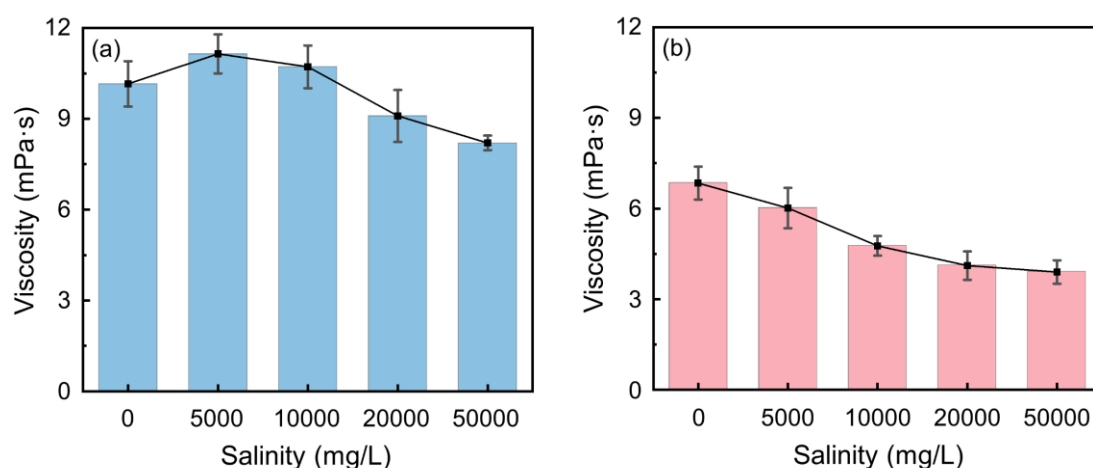


图 3-6 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 溶液粘度随矿化度变化情况

Figure 3-6 (a) Modified HPAM and (b) HPAM solution viscosity changes with salinity

为了更全面地解释粘度变化规律，随后本文计算了两种聚合物分子亲水部分的溶剂可及表面积 (SASA)，其结果如图 3-8 (a) 所示。其结果与回转半径统计结果类似，盐离子数量增加促进了聚合物分子蜷缩，降低聚合物与溶剂接触面积。同样对比了两种聚合物溶剂可及表面积减小程度，发现改性 HPAM 的溶剂可及化程度受盐离子影响较小。聚合物粘度主要来源于聚合物和溶剂之间的摩擦，当聚合物和溶剂之间接触面积减小，聚合物粘度便会随之下降。因此改性 HPAM 在盐溶液中的粘度表现相较于 HPAM 稍好，在高矿化度储层中能够提供更高的粘度。通过比较发现，改性 HPAM 在盐溶液中溶解更加充分，很大原因是由于其在原有分子基础上添加了同样携带负电的 AMPS 基团，为此本文接下来对 AMPS 基团与 AA 基团进行了耐盐性对比。

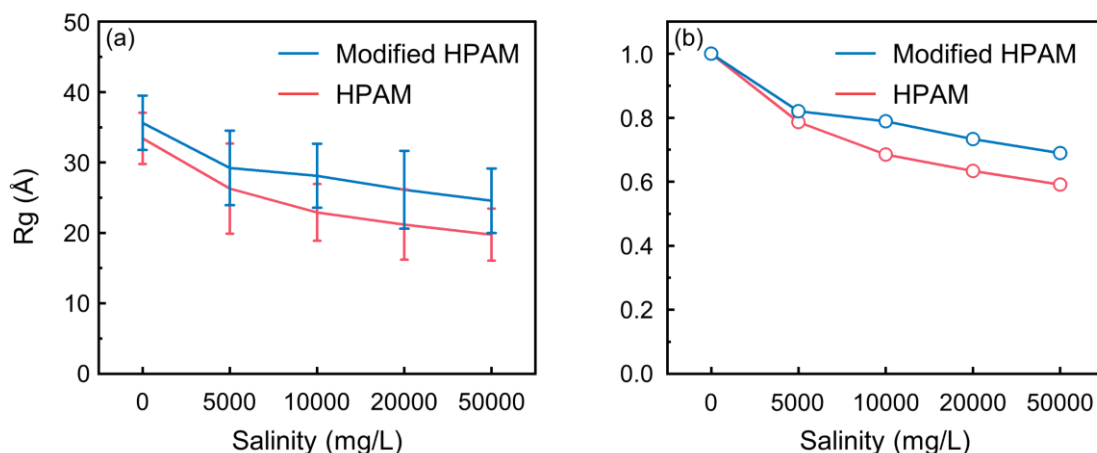


图 3-7 改性 HPAM 和 HPAM 分子回转半径随矿化度变化情况以及和不额外加盐离子对比改变程度

Figure 3-7 Modified HPAM and HPAM molecular gyration radius changes with salinity and the degree of change compared with no additional salt ions

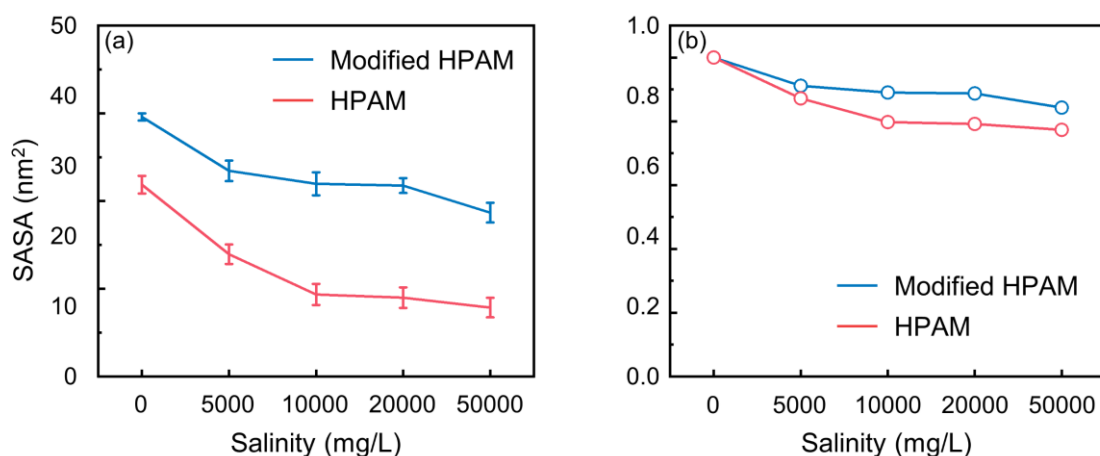


图 3-8 改性 HPAM 和 HPAM 溶剂可及表面积随矿化度变化情况以及和不额外加盐离子对比改变程度

Figure 3-8 Modified HPAM and HPAM solvent accessible surface area changes with salinity and the degree of change compared with no additional salt ions

为了揭示改性 HPAM 抗盐机理，本文分析了两种带负电基团磺酸基和羧酸基周围阳离子分布情况，以 20000 mg/L CaCl_2 矿化度为例。首先计算了两种基团周围阳离子的径向分布函数，如图 3-9 (a)、(b) 所示。对比两种不同阳离子对在负电基团周围分布差异，可以看到负电基团周围钙离子出现的几率远多于钠离子，这与离子所带电荷数量有很大关系，二价的钙离子与负电基团之间的静电作用比一价的钠离子更强。同时这也说明，在高矿化度储层中，钙离子对聚合物结构的影响程度要远高于钠离子，这与实验上的研究结果一致，聚合物溶液的粘度受二价离子数量影响更大^[50-52]。对比两种基团附近

的离子分布情况，可以看出尽管周围钠离子的数量比较类似，但钙离子的分布有着较大的不同。首先磺酸基团周围钙离子分布峰要低于羧酸基团周围钙离子分布峰，这说明钙离子在磺酸基团周围结合的能力较弱，相比于羧酸基团更不易结合。其次通过径向分布函数发现离子在吸附时普遍会吸附在距离基团 0.23 nm 和 0.44 nm 附近，形成两个较高的吸附峰。但对于磺酸基团，在 0.23 nm 附近的第一吸附峰完全不存在，这说明钙离子普遍分布在距离磺酸基团较远的位置，钙离子和磺酸基团之间存在其他分子进行分隔。

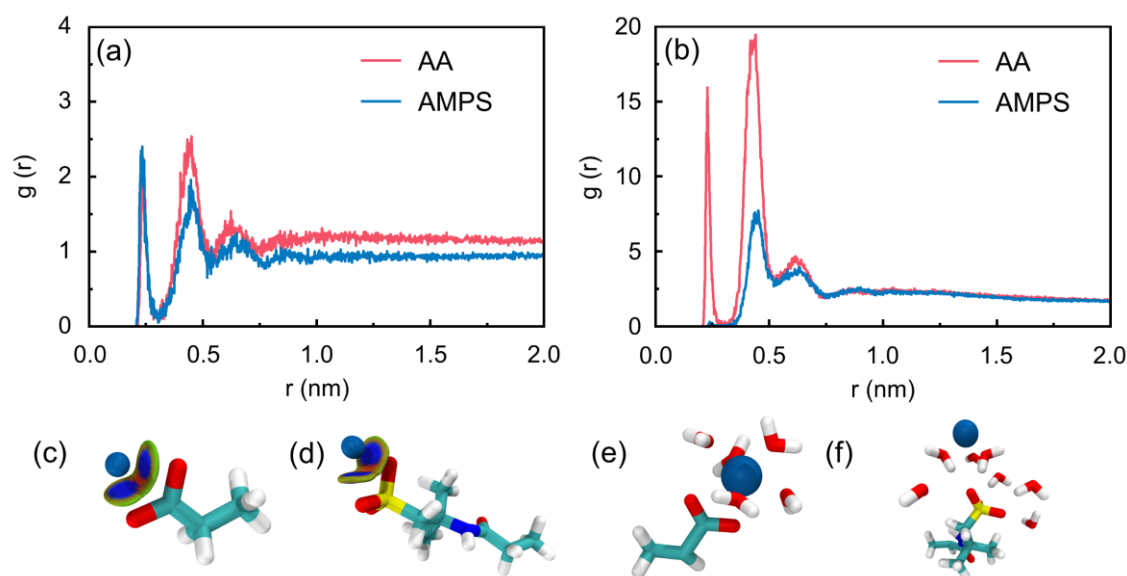


图 3-9 改性 HPAM 中磺酸基团和 HPAM 中羧酸基团与 (a) 钠离子和 (b) 钙离子之间径向分布函数；钙离子与 (c) 羧酸基团 (d) 磺酸基团之间弱相互作用示意图以及钙离子和水分子在 (e) 羧酸基团和 (f) 磺酸基团周围分布情况

Figure 3-9 Radial distribution functions between sulfonic acid groups in modified HPAM and carboxylic acid groups in HPAM and (a) sodium ions and (b) calcium ions; calcium ions and (c) carboxylic acid groups (d) Schematic diagram of weak interactions between sulfonic acid groups and the distribution of calcium ions and water molecules around (e) carboxylic acid groups and (f) sulfonic acid groups

为了解释这一问题，本文从量子化学计算和动力学模型中进行了分析。图 5-9 (c)、(d) 通过量子化学计算得出了钙离子与负电基团之间弱相互作用示意图。根据第 2 章对两种负电基团 RESP 电荷的量化计算以及两种基团的结构，可以发现羧酸基团吸引阳离子主要依靠两个带负电的氧原子，阳离子倾向于吸附在两个氧原子中间位置；磺酸基团含有三个氧原子，由于位于氧原子中心的硫原子带正电，因此阳离子受到硫原子排斥其吸附位置位于任意两个氧原子之间。对前文对电荷计算结果进行分析，磺酸基团上单个氧原子携带的负电荷更小，而中心原子携带的正电荷更大，因此阳离子与磺酸基团之间的静电力要小于与羧酸基团的静电力。分别计算了钙离子与 AMPS 单体、丙烯酸单体

之间结合能, 分别为 1245.14 kJ/mol 和 1356.38 kJ/mol, 说明钙离子在丙烯酸单体上的吸附更为稳定。

在 MD 模拟中, 抽取了模型中两种钙离子吸附情况进行对比, 如图 3-9 (e)、(f) 所示。钙离子在羧酸基团周围吸附时能够破坏羧酸基团周围原本的水化层, 与羧酸基团上氧原子直接接触, 此时羧酸基团与钙离子完全结合, 已经不能起到与其他负电基团静电排斥作用, 并且整体携带一定数量的正电, 还可能促进聚合物分子内部的相互结合, 最终导致聚合物分子蜷缩甚至析出, 起不到增粘效果。与之相对应的磺酸基团在与钙离子结合时, 钙离子与磺酸基团之间隔着一层水分子, 根据前文对离子与负电基团之间结合能的计算, 由于磺酸基团对钙离子的吸引力不足, 以至于不足以帮助钙离子突破其自身水化层。这导致钙离子在其周围的吸附非常不稳定, 一方面钙离子很容易从基团上脱附, 没有了阳离子负电基团便会重新恢复静电排斥能力; 另一方面钙离子没有完全与磺酸基团接触, 其静电屏蔽能力也比较有限。因此本文认为磺酸基团是改性 HPAM 具有抗盐能力的关键, 磺酸基团对钙离子的吸附能力较弱是导致改性 HPAM 在高矿化度环境中能够保持良好的性能的重要因素。

3.3 本章小结

本章节构建了聚合物溶液模型, 采用分子动力学模拟方法通过改变模型环境温度和溶液中矿化度来分析不同地质条件下 HPAM 和改性 HPAM 溶液粘度变化情况。

剪切粘度计算结果表明随着温度的升高, HPAM 溶液的粘度单调下降, 而改性 HPAM 溶液粘度先升高再降低, 存在一个“温增粘”的温度范围。通过对其微观机理进行分析, 发现单个聚合物分子提供的粘度与聚合物水化能力有着至关重要的关系, 两种溶液中聚合物和水分子之间相互作用强度都会随着温度的升高而降低, 这是聚合物溶液粘度随温度上升而下降的重要因素。对于改性 HPAM 溶液, 由于额外引入了疏水基团, 该基团的存在会促进聚合物分子之间进行相互缔合, 在溶液中形成三维网状结构, 提高溶液粘度。温度的升高会促进疏水基团之间的缔合, 在其全部缔合完成后, 温度继续升高会降低基团之间结合强度, 导致剪切过程中疏水基团可能会分离, 因此在 343 K 时改性 HPAM 溶液粘度达到最大值, 温度继续上升粘度也会随之下降。

储层中矿化度的改变对聚合物驱效果也有较大的影响。使用 HPAM 驱油时, 矿化度升高会引起聚合物分子析出, 聚合物溶液粘度大幅度降低, 这与 HPAM 中丙烯酸基团带负电有关。AMPS 基团在实验中被验证了有较强的抗盐效果, 因此在设计改性 HPAM 过

程中, 将 AMPS 基团加入到聚合物分子中, 用来提升在盐离子含量较高的环境下聚合物溶液的性能。通过粘度计算发现改性 HPAM 溶液相比于 HPAM 溶液受外界矿化度影响较小, 分析其原因主要在于引入的 AMPS 单体中磺酸基团具有较强的抗盐能力, 尤其是钙离子。丙烯酸基团很容易吸引阳离子, 造成静电屏蔽效应, 使得在纯水中能够伸展的聚合物链在盐水中快速蜷缩, 和溶剂接触面积大幅度下降, 影响聚合物粘度改性效果。改性 HPAM 借助磺酸基的抗盐能力, 大大降低了静电屏蔽效果对聚合物构型的影响, 因而降低了盐离子对聚合物溶液的影响。本章节中得到的模拟结果揭示了聚合物溶液粘度下降的机理和改性基团在适应恶劣环境中起到的作用, 为后续进行聚合物改性提供了方向和理论基础。

第 4 章 聚合物乳化原油机制研究

聚合物驱是一种重要的三次采油方法，可有效提高原油采收率^[102]。早期聚合物驱主要采用部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)，具有界面活性低、耐温/耐盐性差等缺点，对 HPAM 进行改性，可显著改善其应用性能。通过改性，不仅能改善驱替液的流变性能，还能提高 HPAM 的界面活性，促进 HPAM 在油水界面的吸附，以降低油水界面张力，起到乳化原油的作用^[103-105]。原油的乳化对于提高采收率有着重要的作用，稳定的水包油乳液可以提高原油采收率，剩余油的乳化液滴可以通过圈闭和局部降低渗透率来实现微观流动性控制，或者通过地层孔隙输送，从而提高驱替效率。本章通过引入疏水基团和磺酸基团改性 HPAM，研究改性 HPAM 在不同温度下的界面活性以及耐盐性能。通过对聚合物分布情况、分子结构状态、相互作用能等分析，揭示改性 HPAM 提高界面活性及耐盐性的分子机制。

4.1 模型构建

为了研究聚合物对油水界面张力的影响，模拟体系由三部分组成：油相、水相、聚合物分子，模型如图 4-1 所示。其中，本文油相选择了正十二烷分子进行模拟，三组模型分别选择 HPAM、改性后的 HPAM 以及没有聚合物进行对比研究。模拟中采用的聚合物分子聚合度为 100，在每个界面处放置 10 条分子链，油相中正十二烷分子数为 1600 个，采用钠离子平衡聚合物本身所带的负电荷，模拟体系尺寸大小为 $80 \times 80 \times 250 \text{ \AA}^3$ 。每个模型首先采用最速下降法优化初始构型，对体系进行能量最小化，然后进行 100 ns 的 MD 模拟。模拟中采用 NPT 系综，通过 Parrinello-Rahman 方法进行压力耦合，Nosé-Hoover 方法进行温度耦合，使用粒子网格 Ewald (PME) 方法处理静电相互作用，范德华相互作用和静电相互作用的截断半径设置为 $12 \text{ \AA}$ ，模拟步长设定为 1 fs。所有模拟中，压力设定为 10 MPa，用于模拟地层压力。

本文中对界面张力 (IFT) 的计算方法选用 Gibbs 界面张力计算法，模型中油水界面位于 XY 平面内，界面张力计算公式为：

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

其中 P_{xx} 、 P_{yy} 和 P_{zz} 是体系的三个压强分量， L_z 表示体系盒子 Z 方向的长度。本章节中统计界面张力时，每个模型取后 50 ns 的界面张力平均值。

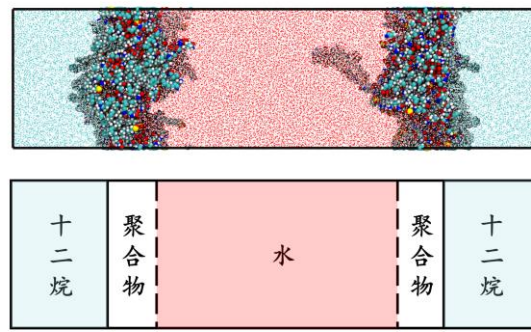


图 4-1 油水界面张力计算模型示意图

Figure 4-1 The schematic diagram of the calculation model of oil-water surface tension

4.2 结果与讨论

4.2.1 不同聚合物对界面张力的影响

经过 100 ns MD 模拟，油水界面达到平衡状态，进而对油水界面张力进行了计算分析。以 343 K 温度为例，研究纯油水界面、添加改性前 HPAM 和改性后 HPAM 三种条件下油水界面张力的变化情况。图 4-2 展示了三种模型在 343 K 时的界面张力。界面张力描述了静止液体表面扩展界面的难度，当界面张力较大时平行于界面的切向力更大，液滴需要更大的自由能来增加表面积，此时多个液滴为了减小表面积会相互吸引，形成较大尺寸的油滴。在石油开采过程中油滴尺寸过大会阻碍油滴的运移，因此研究人员希望通过加入聚合物的方式减小油水界面张力。

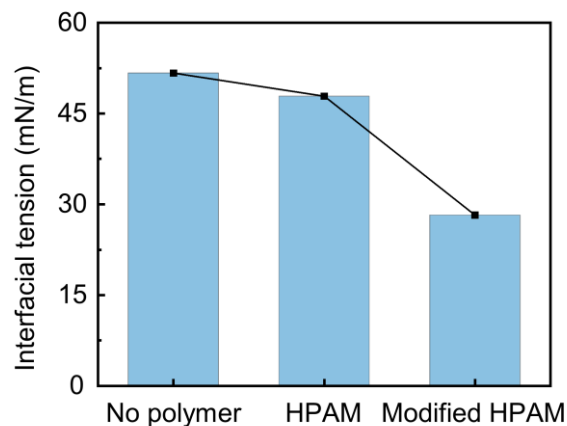


图 4-2 三种体系油水界面张力

Figure 4-2 Interfacial tension of oil and water in three systems

图中没有聚合物的体系中界面张力计算结果与 Susana Zeppieri 等人^[106]的实验结果数值接近，这从侧面印证了模型与计算方法的准确性。对比无聚合物、HPAM、改性 HPAM

三个体系的界面张力，可以发现 HPAM 对减小界面张力作用极其有限，几乎不具备乳化原油能力；而加入改性 HPAM 后油水界面张力出现了明显的降低，在接下来的内容中将对这一现象产生的原因进行分析。

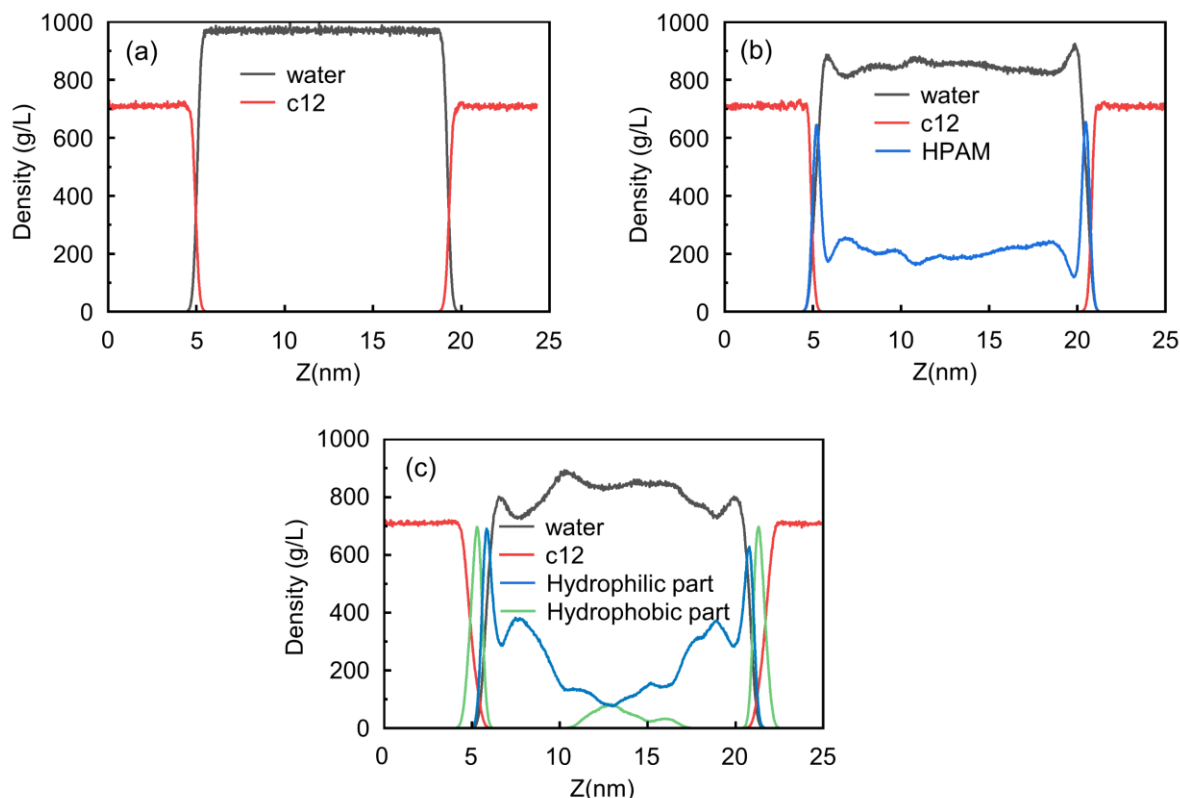


图 4-3 (a) 无聚合物体系、(b) HPAM 体系和 (c) 改性 HPAM 体系中各组分密度分布
Figure 4-3 Density distribution of components in (a) polymer-free system, (b) HPAM system and (c) modified HPAM system

聚合物改变油水界面张力的本质是油水界面特征的改变，为此，首先分析了后 50 ns 内各个组分在垂直于界面方向上的分布情况，无聚合物、HPAM、改性 HPAM 三个体系中 Z 方向密度分布情况如图 4-3 所示。从图中可以看出，在没有聚合物的情况下，整个油水界面比较光滑，油相和水相之间界面非常清晰，这表示此时界面张力很大，油水两相缺少彼此之间的联系。加入 HPAM 后，油相的分布几乎没有变化，而界面处水相密度变化的斜率略有减少，说明 HPAM 主要分布在水相中，并在一定程度上减少了界面上水分子的数量，这与 HPAM 的亲水性有关。但由于 HPAM 和油相之间的相互作用较弱，因此并没有改变油相在界面附近的分布，并且界面附近聚集的聚合物数量也比较低，对水分子分布的改变也比较有限。加入改性 HPAM 对油水两相的密度分布影响都比较大。首先由于引入了疏水基团，聚合物能够良好地吸附在界面附近，将油水两相分离开，阻

止了它们之间的相互接触。亲油组分和油分子相互融合，亲水组分同水分子相互融合，油水相在界面附近密度变化斜率都较小，说明改性 HPAM 很好地模糊了油水界面，从而有效地降低界面张力。

为了更好地量化聚合物对油水两相的影响，本文计算了体系中油水界面层厚度。界面层厚度能够反映油水界面处两相的混合情况，一般来说界面厚度越大说明两相之间的排斥越小，互溶效果越好，界面张力越低。根据 Lekner 和 Henderson 提出的“10-90”方法^[107]，规定了油水混合界面的位置，如图 4-4 (a) 所示。图 4-4 (b) 展示了几个模型的界面层厚度的情况，可以发现加入了改性 HPAM 的油水界面层更厚，而 HPAM 对于油水界面层影响很小。这也反映出了未改性 HPAM 油水界面依然比较清晰，两相界限明显，界面处油分子和水分子受力不均匀的现象依然严重；改性 HPAM 疏水基团进入油相中，引起 z 方向油水分布重叠区域变大，油水界面区域扩展，平整的油水界面变得凹凸不平，界面处分子受力不均衡得到了一定程度的缓解。

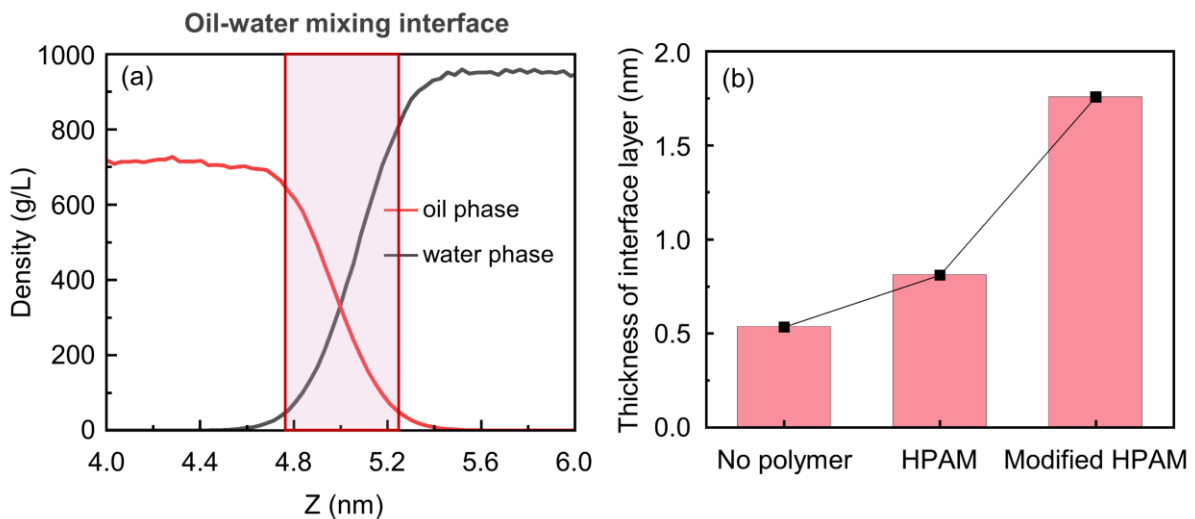


图 4-4 (a) 油水界面层厚度计算方法和 (b) 三个体系中界面层厚度情况

Figure 4-4 (a) Calculation method of oil-water interface layer thickness and (b) interface layer thickness in three systems

根据上文提到的，界面张力来自于界面处分子受到的应力不均衡，因此加入的聚合物分子需要增强两相之间的联系，从而减少界面张力。由于 HPAM 分子本身亲水，与水相具有较强的相互作用，因此在此主要考察 HPAM 和油相之间的相互作用强度。图 4-5 (a) 展示了 HPAM 和改性 HPAM 与油相的相互作用能随时间变化的曲线。可以发现 HPAM 与油相之间相互作用能明显更小，这说明大量 HPAM 分子会从油水界面处脱离进入水相，这也导致了界面附近聚合物分子数量下降，不利于降低界面张力。图 4-5(b)、

(c) 展示了两种聚合物分子在体系中分布情况，HPAM 分子大量均匀分布在水相中，其主要原因也是缺少亲油基团，不易在界面处稳定存在，更倾向于溶解于水中；改性 HPAM 由于引入了疏水基团，大多数分布在油水界面附近。改性 HPAM 在界面处一方面和水相形成氢键，另一方面和油相依靠范德华力相互连接，缓解了界面处分子应力不均衡，从而起到降低界面张力的效果。

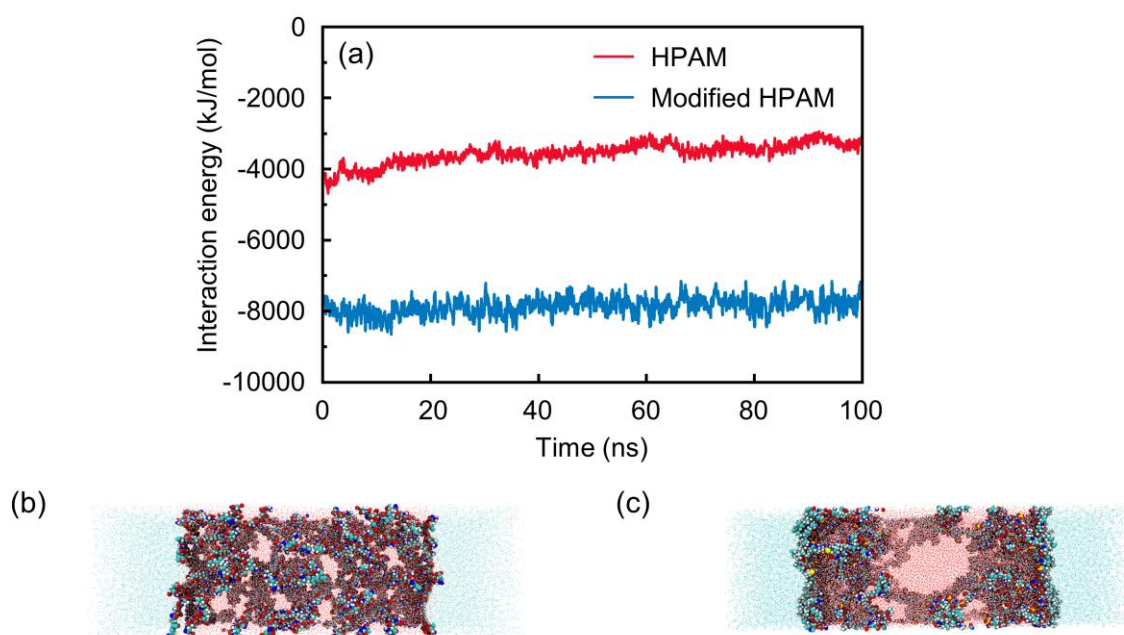


图 4-5 (a) 聚合物与油相相互作用能以及 (b) HPAM 和 (c) 改性 HPAM 在体系分布情况
Figure 4-5 (a) Interaction energy between polymer and oil phase and distribution of (b) HPAM and (c) modified HPAM in the system

油水界面张力的产生与油水物理性质相关，烷烃链由碳氢组成，是非极性分子，而水分子具有较强的极性，水分子内部通过氢键网络相互连接，这导致在油水接触区域附近的分子受力不均衡形成界面张力。因此可以认为界面张力增加受油水之间接触的影响，在加入聚合物后，聚合物可以依靠其在界面处的聚集形成聚合物膜将油水两相隔离开，减小油水直接接触导致的高界面张力，因此考察了 HPAM 和改性 HPAM 对油水相的隔离作用。提取平衡后油水界面处两种聚合物的分布情况，如图 6(a)、(b)所示。可以发现 HPAM 在界面处的分布非常疏松，聚合物以线性形态松散地吸附在油水界面周围。这主要是由于 HPAM 基本分布在水相中，亲水基团周围的水化层阻碍了 HPAM 分子间的相互吸引，聚合物分子之间相互作用较小，无法形成致密的聚合物膜。改性 HPAM 通过引入疏水基团增强了与油相的相互作用，聚合物可以均匀地吸附在油相表面，疏水基团整

齐地排列在油水界面，从而形成致密的聚合物膜，从而可以更好地分隔油水相降低界面张力。Li 等人^[73]通过实验验证了疏水基团在乳化原油中的作用，他们在疏水基团改性的 HPAM 溶液中加入 β -环糊精， β -环糊精会包合溶液中的疏水基团并使其失效。实验发现随着环糊精数量的增多疏水改性 HPAM 乳化原油的能力逐渐下降，证实了疏水和亲水基团的共存对聚合物两亲性至关重要，这与本文的研究结果相符。

为了更好地描述聚合物隔离油水两相的能力，本文计算了三个体系中油水之间的相互作用能，其结果如图 6(c)所示。其中油水之间的相互作用能主要用来体现体系中油水之间的接触面积大小。从图中可以看出，加入 HPAM 对油水接触有一定的影响，但仍有约一半左右的界面没有被覆盖，大量油水相互接触形成局部张力，因此在界面张力方面没有出现明显的降低。而加入了改性后 HPAM 的体系中油水相互作用非常低，体系中很少还有油水两相直接接触的情况出现，大幅减少了油水接触引起的界面张力增加。

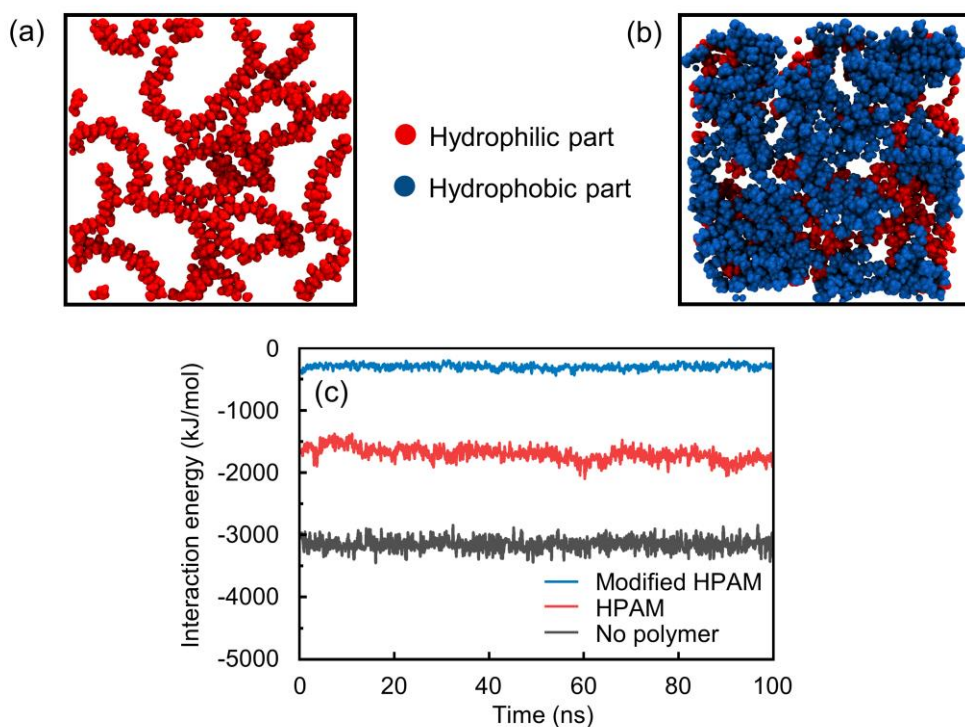


图 4-6 油水界面附近 (a) HPAM 和 (b) 改性 HPAM 的分布情况; (c) 三个体系中油水相互作用能

Figure 4-6 Distribution of (a) HPAM and (b) modified HPAM near the oil-water interface; (c) oil-water interaction energy in the three systems

4.2.2 盐离子对界面张力的影响

部分储层中存在较高的矿化度，探究盐离子对原油乳化的影响是十分必要的。因此为了考察在高盐环境中聚合物对界面活性的影响，本文在三个体系的水相中分别加入浓

度为 100000 mg/L 的 NaCl，并观察体系中界面张力的变化情况。如图 4-7 所示，对于没有聚合物存在的体系中，界面张力会随着盐离子浓度的升高而增大。

从盐离子密度分布的角度分析，当两个特定相（ α 、 β ）组成界面时，根据吉布斯等温吸附方程：

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4-2)$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{TOTAL} - n_i^\alpha - n_i^\beta}{A} \quad (4-3)$$

其中 γ 表示界面张力， Γ_i 为组分 i 的表面过量浓度， μ_i 为组分 i 的化学势。 n 为摩尔数， A 为界面表面积。

根据图 4-8 中结果，在没有聚合物存在的条件下，盐离子在界面附近的浓度小于水中体相浓度。因此可以得出盐离子在本章中油水体系下，表面过量浓度 Γ 为负值。当盐离子浓度上升，其化学势 μ 增大，带入式 4-2 可得 $d\gamma$ 为正值，体系界面张力会随盐离子浓度的增大而上升。从微观角度分析，这是由于盐离子的极性更强，它们倾向于在水中与水分子形成水合离子，盐离子的加入增大了水相的极性，从而拉大了油水两相性质上的差距，增大了油水界面张力，这与 Li 等人^[108]的计算结果非常符合。因此首先确定，当水相中的离子增多时，界面张力会增大。

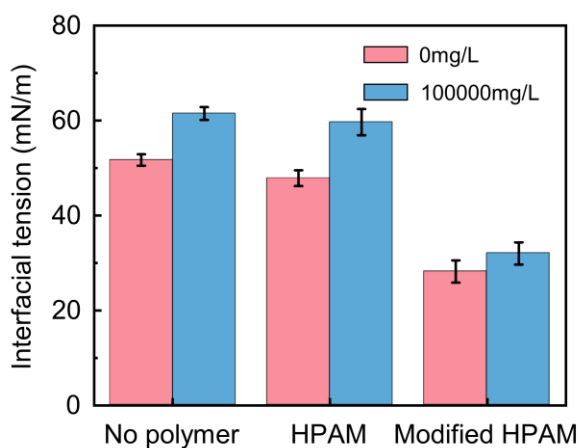


图 4-7 加入盐离子后界面张力变化

Figure 4-7 Interfacial tension change after adding salt ions

加入聚合物的模型中则是出现了盐离子在界面处聚集的行为，可以认为是由于聚合物中丙烯酸基团的存在对离子数量的影响很大。在第三章提到了丙烯酸基团会吸引阳离子，这会在一定程度上引起离子在界面处的聚集，导致加入盐离子后界面张力有了较大幅度的提升。根据前文的计算，希望在界面附近吸附的盐离子数量减少，从而阻止界面

张力的上升。对比加入不同聚合物的两种模型,发现加入改性 HPAM 后界面张力增加幅度较小。我们认为这主要是由于改性 HPAM 引入了 AMPS 基团,第3章中已经证实了其抗盐能力,阳离子在其周围的吸附数量较少,能够有效地减小界面处离子数量。

通过分析离子在体系中的密度分布情况,如图4-8所示,加入 HPAM 模型中界面附近盐离子数量要明显较多。丙烯酸基团会引起阳离子在聚合物附近的富集,导致界面张力的增加。而在加入了改性 HPAM 后,得益于磺酸盐的耐盐性能,界面附近的离子和改性前相比有明显的减少。同时改性 HPAM 在界面处的密集堆积也是一个重要原因,图中能够发现加入改性 HPAM 的模型离子密度峰之间距离更短。说明盐离子还会受到聚合物阻碍,难以靠近油水界面。以上原因最终导致图4-7中加入改性 HPAM 模型中界面张力上升较少。因此可以得出结论,改性的 HPAM 在高矿化度下仍然可以保持较好的界面活性。

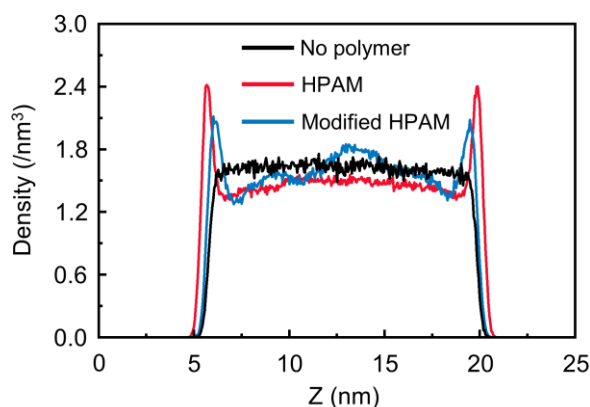


图 4-8 盐离子在体系中分布情况

Figure 4-8 Interfacial tension change after adding salt ions

4.2.3 温度对界面张力的影响

温度对于界面张力的影响也是实际应用中的一个重要因素,在使用时不同地层条件会对聚合物的乳化性能产生一定的影响。为了探究改性后聚合物乳化原油能力随温度的变化情况,本节设置了共 300 K、323 K、343 K、363 K 和 383 K 五种温度条件,以分析体系界面张力的变化机理。图4-9分别表示了纯油水界面以及加入改性 HPAM 后界面张力随温度变化情况。可以看出没有加入聚合物时界面张力随温度升高而降低,加入聚合物后在 300 K~363 K 区间内随温度升高而降低,在 363 K 达到极小值后随温度升高而增大,接下来将对这一现象进行分析。

在体系离子数恒定的情况下,可以近似的将体系界面张力算作:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dz [P_n - P_t(z)] \quad (4-4)$$

其中 γ 为界面张力, P_n 为界面切向压强, P_z 为界面法相压强, 在远离界面的位置, P_n 可以近似看作和 P_z 相等。因此界面张力的大小主要取决于界面附近 P_n 的数值, P_n 的数值产生源于体系中部分原子 Z 方向受力不平衡, 在理想情况下平衡的纯相中原子不会存在受力不平衡的情况, 因此体系中油水界面张力便来源于界面附近分子的受力不平衡。对于没有聚合物的情况, 界面张力随温度的变化往往是线性下降的。因为温度升高导致分子间内聚力相应降低, 界面附近的分子受到的非平衡应力降低, 体系的 P_n 降低, 于是该表面张力降低, 这一结果与本文计算的数值规律一致。在加入改性 HPAM 后其结果类似, 油相、水相内聚力下降, 同时聚合物分子内部受到温度升高的影响, 其二面角扭转的概率会增加^[109], 这也会为降低聚合物自身内聚能提供一定帮助。从以上分析可以看出, 在不同温度下油水界面张力一般会随着温度的升高而降低。

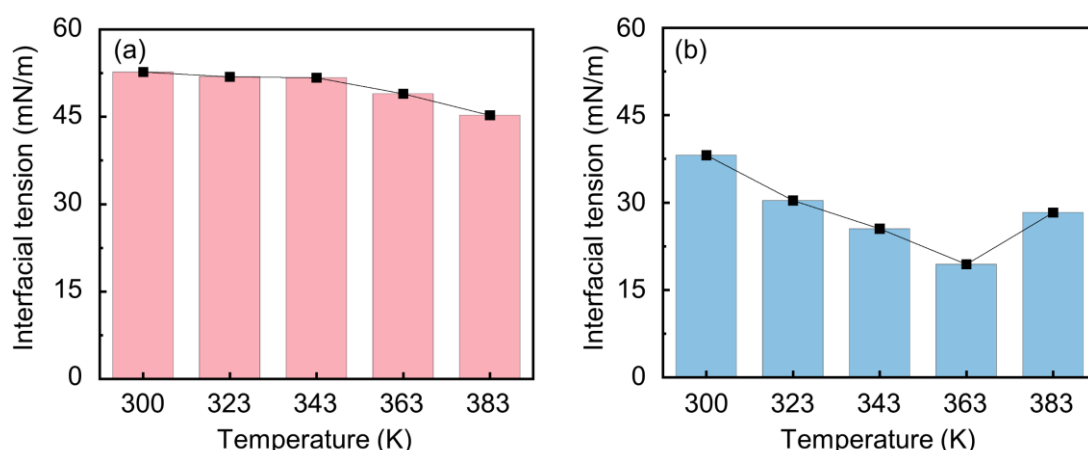


图 4-9 不同温度下 (a) 不加入聚合物模型和 (b) 加入改性 HPAM 模型的界面张力变化
Figure 4-9 Interfacial tension changes of (a) without polymer model and (b) with modified HPAM model at different temperatures

但根据图 4-9 (b) 中加入改性 HPAM 后界面张力随温度变化的计算结果, 383 K 时界面张力反而上升。为了解释在 363 K 后界面张力随温度上升而增高的原因, 继续对比了 300 K、343 K 和 383 K 温度下改性 HPAM 分子在界面附近的分布情况, 如图 4-10 所示。可以发现随着温度的上升, 界面附近聚合物更加疏松, 孔洞较多。这是由于温度上升后改性 HPAM 中疏水基团与油相之间的相互作用强度降低, 随着系统的涨落部分聚合物分子脱离油水界面, 造成微观上聚合物在界面处出现孔洞。这些孔洞形成后油水两相的接触增多, 聚合物起不到隔离作用, 因此界面张力会在 363 K~383 K 有小幅度的上升趋势。综上所述可以得出结论, 加入改性 HPAM 后油水界面张力会随着温度变化存在

一个极小值，此时界面张力最低，最适合用于提高采收率，并且这个结论可以推广到其他两亲型聚合物乳化原油过程中。

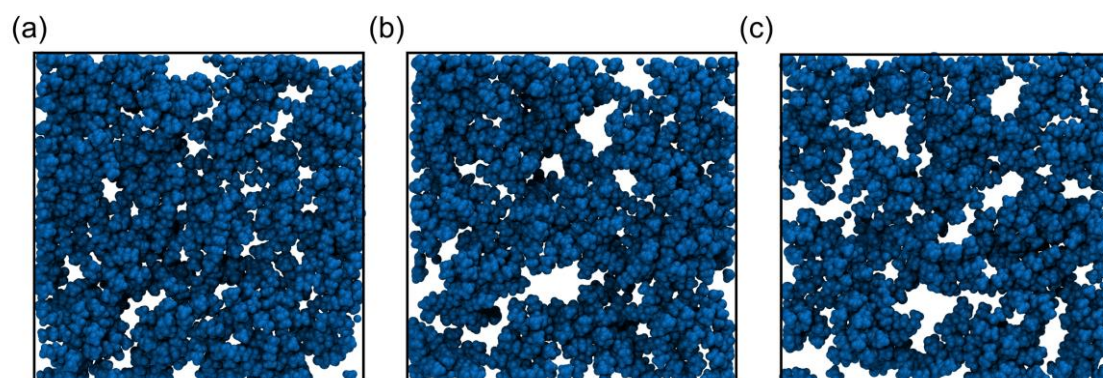


图 4-10 (a) 300 K、(b) 343 K 和 (c) 383 K 温度下界面处改性 HPAM 分布情况

Figure 4-10 Distribution of modified HPAM at the interface at (a) 300 K, (b) 343 K and (c) 383 K

4.3 本章小结

本章节构建了油水界面模型，采用分子动力学模拟方法通过改变界面处的聚合物、矿化度和温度来分析加入不同聚合物对油水界面张力的改变，以及环境对这一行为的影响。

HPAM 分子降低界面张力能力极其有限，而引入了疏水基团的改性 HPAM 具有较好的降低界面张力效果。疏水基团增强了聚合物与油相之间的作用，增加了油水界面层厚度。并且疏水结合帮助聚合物在界面处形成了致密膜，隔离油水两相的接触，从而降低了油水接触形成的界面张力。当体系中加入盐离子后，由于增大了两相之间的极性差异，会引起油水界面张力的升高。HPAM 中的羧酸基团会吸引大量的阳离子，造成盐离子在界面附近的聚集。改性 HPAM 中的磺酸基团展现出较好的耐盐性能，降低了界面附近盐离子数量，使得界面张力在高矿化度环境中上升幅度较小。环境温度的上升对改性 HPAM 的乳化能力也有影响，在 300 K~363 K 范围温度越高界面张力越低，而 363 K~383 K 界面张力会随着温度上升而增加。这主要是由于温度上升油水两相内聚能下降，导致界面切向应力的下降；另一方面温度的升高会引起界面处聚合物数量减少，聚合物膜孔洞增加。本章节的研究结果加深了对油水界面张力调控机制的认识，为驱油用功能活性聚合物的设计与开发提供了一定的理论指导。

第 5 章 聚合物驱替岩石表面原油机制研究

聚合物驱除了能够提高宏观波及体积，在增加微观驱替效率上也表现出色。作为一种三次采油方法，其往往在水驱结束后使用。研究发现聚合物驱能够有效降低残余油饱和度，剥离水驱完成后残留在岩石表面的原油。本章节使用 MD 方法模拟了聚合物溶液驱替岩石表面原油的过程，对比无聚合物、HPAM 和改性 HPAM 三种情况下对原油驱替效果的影响，分析改性基团在驱替过程中聚合物及其改性基团起到的作用，进一步揭示聚合物驱在微观尺度下提高采收率机理。

5.1 模型构建

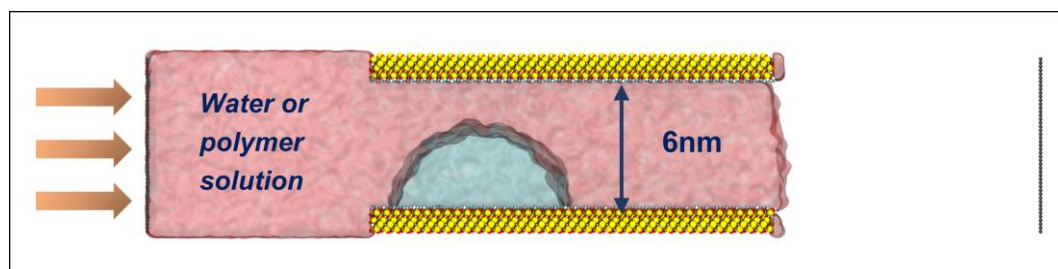


图 5-1 岩石表面原油剥离计算模型

Figure 5-1 Calculation model of crude oil stripping on rock surface

在实际石油开采过程中，地层岩石种类丰富，孔道形状各异。本文中主要研究聚合物驱对水驱方法不能带走的残余油的驱替能力，为了对模型进行简化，本章节中选用了 SiO_2 作为岩石壁面，对岩石表面进行了适当的疏水化处理，处理后十二烷组成的油滴在表面上接触角约为 82.5° 。建立孔道长约为 20 nm，孔隙尺寸为 6 nm，模型左右两侧各添加一个氮原子板，右侧板固定，左侧板设置为刚体，并在非平衡模拟过程中施加向右的外力，模拟加压驱替过程。孔道左侧用来放置驱替液，本章节中共设置了三种驱替液，分别为水、HPAM 溶液和改性 HPAM 溶液，其中 HPAM 溶液和改性 HPAM 溶液中各含有五条聚合物链。在孔道内放置由 275 个十二烷分子组成的油滴，孔道内填满水分子。

模拟中采用 NVT 系综，温度设置为 343 K，使用 Nosé-Hoover 方法进行温度耦合，模拟步长设定为 1 fs，其他参数设置与第 3 章、第 4 章相同。模拟总共分为两个部分，首先模型进行 20 ns 的平衡模拟，使得体系中油滴达到平衡状态，聚合物链在溶液中分散开。随后进行 20 ns 的非平衡模拟，在左侧氮板上施加外力，将驱替液推入孔道内，观察油滴位置变化情况。

5.2 结果与讨论

5.2.1 三种驱油剂的驱油效果评价

为了评价三种驱油剂的驱油效果，计算了驱替过程中油滴质心变化情况，如图 5-2 所示，其中 Y 的数值表示油滴质心与岩石下表面间距离，Z 表示油滴质心沿驱替方向移动距离。经过 20 ns 的驱替后，可以发现三个体系质心 Z 方向位移距离的关系为改性 HPAM>HPAM>水。对比聚合物驱和水驱结果，发现两种方法之间驱油效果差距较大，Z 方向移动距离有着明显区别，对比两种聚合物驱之间驱替效果发现油滴质心位置近似，改性 HPAM 溶液驱替后质心移动更远。

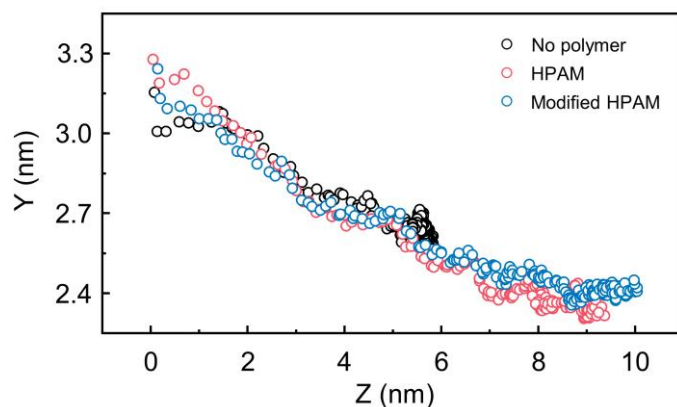


图 5-2 三种聚合物驱油剂驱替过程中十二烷质心变化情况

Figure 5-2 Changes of dodecane centroid during the displacement process of three polymer oil displacement agents

图 5-3 展示了 0~20 ns 区间内三个体系驱替过程中模型变化情况。在没有加入聚合物的体系中，油滴仅仅受到来自水分子的剪切力发生一定变形，原油没有发生过多移动。加入了 HPAM 后原油启动，驱替前缘发生了明显的位移。观察聚合物分子的分布，发现这些聚合物分子在原油表面上的分布数量较少，说明尽管 HPAM 起到了改变水分子运动状态的作用，但和油滴之间缺少相互作用。使用改性 HPAM 溶液作为驱油剂的驱替效果最好，聚合物分子在孔道内形成了一定的空间网络结构，原油会随着驱替液的注入稳定向前移动。同时聚合物中的部分疏水组分与原油结合，大大增强了驱替液与原油之间的联系，根据第 4 章内容，这一行为可能也会降低油水界面张力，有利于原油的运移。

为了定量的描述孔道内原油的形态和分布，计算了十二烷分子在 Z 方向的密度分布情况，如图 5-4 所示。随着驱替的进行，油滴逐渐向 Z 轴正方向迁移。对比某一时刻下三种体系中原油的密度分布情况，发现两种聚合物驱方法中油滴前缘的移动距离几乎相

同，并且大于水驱，可以清晰地判断出聚合物驱的效果远好于水驱。而对比两种聚合物驱方法，其差别主要显现在油滴的后缘所在位置。加入 HPAM 的体系与不加入聚合物的体系原油后缘位置几乎相同，这就引起了 HPAM 溶液驱替后原油变形较大，这一点在图 5-3 中也可以发现。原油很大一部分都吸附在表面上，只有距离表面较远的原油具有向前移动的趋势。

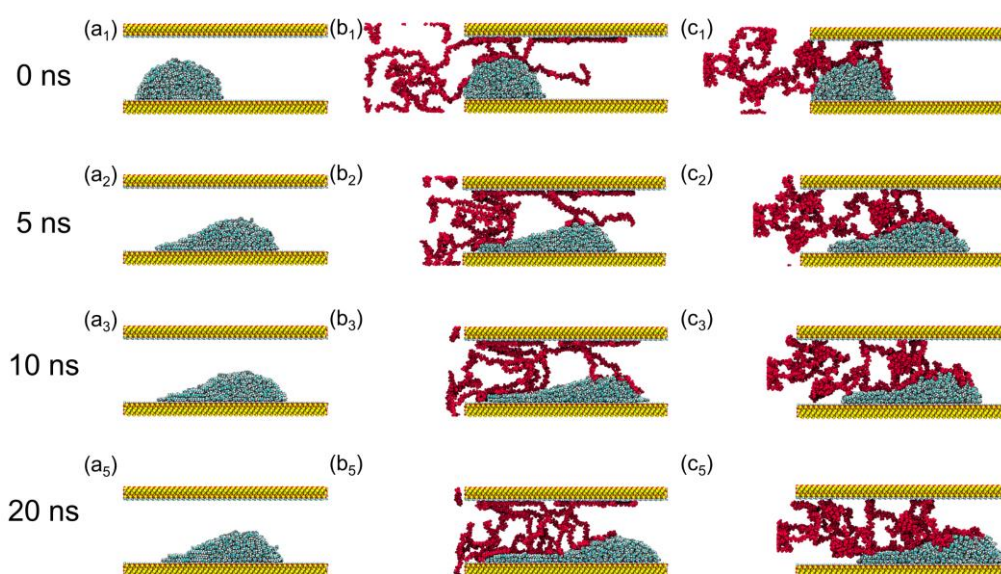


图 5-3 (a) 水、(b) HPAM 溶液和 (c) 改性 HPAM 溶液作为驱油剂情况下，非平衡模拟过程中从 0 ns 到 20 ns 内构型变化图

Figure 5-3 In the case of (a) water, (b) HPAM solution and (c) modified HPAM solution as oil displacement agent, the internal configuration changes from 0 ns to 20 ns during non-equilibrium simulation

为了将原油完整的从孔道内驱替，应尽量避免油滴在岩石表面大量吸附，图 5-5 展示了不同聚合物驱体系中原油在岩石表面的吸附面积。可以发现以改性 HPAM 溶液作为驱替液时，油滴在岩石表面吸附面积增量较少，在 5 nm 后基本不再增加；HPAM 溶液驱替后原油发生长时间变形，直至 20 ns 驱替结束吸附面积始终保持增加。对比图 5-4 中的原油密度分布，加入 HPAM 的体系从 5 ns 开始驱替原油后缘位置基本保持不动，而在这期间前缘移动了约 5 nm，这一过程中大量油分子吸附在岩石表面。在实际生产中，随着驱替结束这部分牢牢吸附在岩石表面油滴失去推力便会恢复初始形状，形成无法被采出的残余油。相比较而言，加入改性 HPAM 体系在前 5 ns 油滴受力变形后，驱替前缘和后缘基本同步运动，在开采中油滴能够各个部分整体向前移动，这种移动方式能够保证油滴在驱替结束后被成功采出。

通过以上模拟结果，发现三种驱替方法产生的驱替结果各不相同。水驱方法几乎不

能对原油的移动提供帮助, 相较而言 HPAM 溶液和改性 HPAM 溶液的流动都足以引起油滴在 Z 方向上的移动。同时, 两种聚合物溶液的驱替效果也有着明显的不同, 改性 HPAM 溶液对油滴的整体移动起到了重要作用。为了探究以上现象产生的微观机理, 对三种驱替液进行了更为详细的分析。

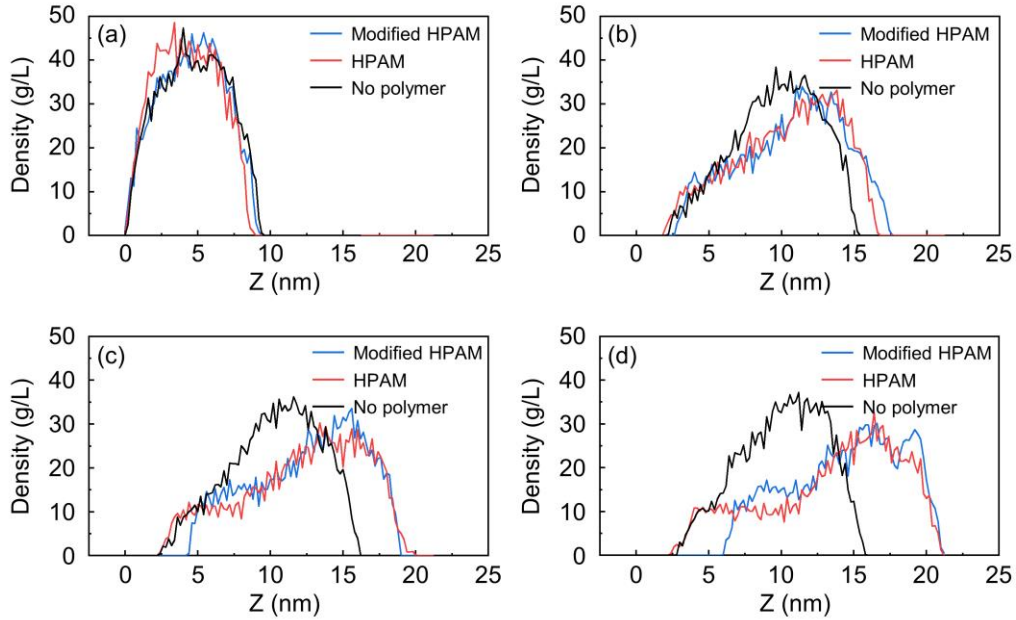


图 5-4 三种聚合物驱油剂驱替过程中在 (a) 0 ns、(b) 5 ns、(c) 10 ns 和 (d) 20 ns 时间时十二烷在 Z 方向上密度分布图

Figure 5-4 Density distribution of dodecane in the Z direction at (a) 0 ns, (b) 5 ns, (c) 10 ns and (d) 20 ns during the displacement process of three polymer oil displacement agents picture

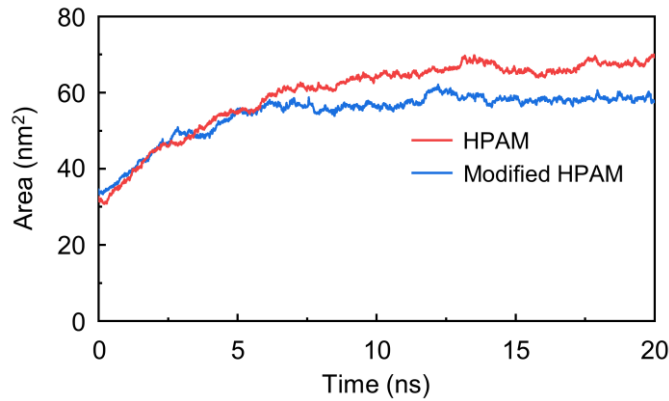


图 5-5 HPAM 和改性 HPAM 溶液作为驱油剂时十二烷和岩石表面接触面积随时间变化情况

Figure 5-5 The change of contact area between dodecane and rock surface with time when HPAM and modified HPAM solution are used as oil displacement agents

5.2.2 聚合物驱替表面油滴的机理分析

前文主要对比了加入聚合物与否对驱替效果的影响以及 HPAM 改性前后对驱替效

果的影响，首先探索加入聚合物对驱替效果产生影响的原因。在第 3 章中已经提到过，HPAM 和改性 HPAM 分子有着良好的增粘效果，这种高粘度液体在剥离原油时与低粘度的水有着本质区别，粘度的大小代表了流体对流动所表现的阻力。图 5-6 (a-b) 展示了两种驱油剂驱替时溶液流动情况。没有加入聚合物时，驱替液经过油滴过程中由于其粘度较低、内摩擦力小，产生形变更加容易。比较靠下方水分子遇到油滴后，倾向于向上移动，借助优势通道通过。此时对油滴施加的推力较小，驱替液动能没有转移到油分子上，因此驱替效果不佳。

加入聚合物后，驱替液粘度上升，流速变慢。高粘度溶液的剪切形变难度增加，溶液不易改变流向从油滴上方通过，驱替液与油滴发生碰撞，对其施加 Z 方向推力，从而有助于原油向前移动。从水分子的角度看，聚合物的加入增大了水分子移动的阻力，更倾向于与大分子协同运动。聚合物大分子在遇到油滴后，如果聚合物骨架结构保持较好，驱替液整体缓慢推进，则更有利于推动原油前进。根据图 5-3 (b-c) 中模拟结果，可以比较出在驱替时改性 HPAM 的结构更稳定，没有产生较大的形变。而 HPAM 分子在孔道内迅速变形，聚合物链被拉伸。在第 3 章中已经得到了相关结论，即改性 HPAM 溶液的剪切粘度较高，主要是由于聚合物分子之间的疏水基团相互缔合，导致形成聚合物空间网络结构。并且这种结构在 343 K 的温度下具有一定的抗剪切能力，不会被轻易破坏。这也证明了疏水改性基团在提高聚合物驱采收率中起到了关键作用。

由于在驱替过程中的形变程度不同，因此水分子的流动速率也有较大变化。图 5-6 (c) 展示了驱替过程中 0 ns~5 ns 水分子 Z 方向上的 MSD 曲线，可以发现加入了聚合物的体系中水分子的扩散速率有了明显的下降。水分子的均方根位移越小，说明流动过程中受到的阻力越大，水分子的动能越小。这一部分动能推动原油向前位移，因此可以推断出改性 HPAM 溶液推动原油的能力更强。实验上对于水驱和聚合物驱的比较结果与本文的计算结果规律一致，并且认为聚合物的粘弹性是提高其在岩石孔道内驱替原油效率的重要原因^[110]。

根据前文对模型的分析可以发现改性 HPAM 溶液能够更加有效地将油滴整体驱替，而 HPAM 溶液只能带走部分原油，大量残余油被吸附在岩石壁面。对比两种聚合物的不同，本文认为一方面是改性 HPAM 溶液粘度更大，驱替液移动方向改变更少，便于原油整体推进；另一方面，疏水基团的增加了驱替液与原油之间的相互作用，从而增强了溶液的驱替能力。图 5-7 (a-b) 对比了驱替过程中聚合物的分布情况。明显可以看到改性后聚合物骨架被疏水基团连接，聚合物分子具有了更高的抗剪切强度。在推动油滴的过

程中, 聚合物不易随着推进的进行而产生较大的变形。反观 HPAM 分子, 其聚合物骨架分布比较分散, 在溶液中以柔性链形式游荡。并且由于改性 HPAM 中疏水基团会与油相结合, 在驱替时油滴受力会相对均匀。多个疏水基团在油滴上吸附后, 能够有效促进原油的整体移动。

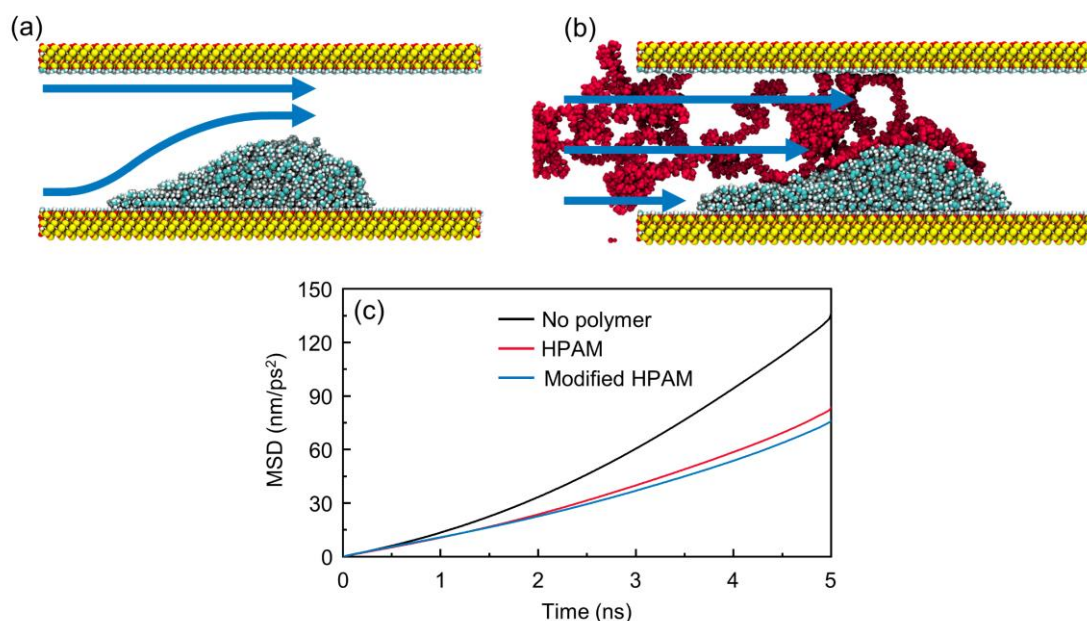


图 5-6 驱替第 5 ns 时 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 模型中驱替液流动方向以及 (c) 三种驱替液在岩石孔道 Z 方向上均方根位移

Figure 5-6 (a) modified HPAM and (b) displacement fluid flow direction in HPAM model and (c) root mean square displacement of three displacement fluids in rock channel Z direction at the 5th ns of displacement

为了展示驱替过程中油滴/驱替液以及油滴/岩石表面相互作用能变化及平衡关系, 图 5-7 (c) 给出了十二烷/固体表面相互作用能与十二烷/驱替液相互作用能的关系散点图。随着驱替的进行, 原油和界面、驱替液之间的面积逐渐增大, 因此相互作用强度上升, 因此随着时间的增长散点从左下向右上方向移动。在采用水驱方法时, 油滴与水之间的相互作用能对比油滴与岩石表面相互作用能没有明显的优势。随着驱替的进行, 油滴受到推力后发生变形, 和岩石之间的相互作用强度逐渐增大, 吸附力占据主导地位。对应水驱的驱替过程便是油滴在初期有小幅度的移动, 一定时间后表面原油吸附数量增多, 油滴便在某个位置保持不动。HPAM 溶液在驱替前期与油滴的相互作用要强于油滴与表面作用, 因此前 5 ns 油滴快速向前移动。随着越来越多的油分子吸附在岩石表面后, 岩石表面对油滴的吸附力也占据了主导地位, 最终导致吸附牢固的原油不能被剥离。改性 HPAM 溶液与油滴的相互作用要远高于油滴与岩石的相互作用, 因此无论是驱替

前期还是驱替后期，驱替液的推进都占据了主导地位。因此油滴得以整体向前移动，吸附在岩石表面的原油也能随着油滴质心整体向前推进。

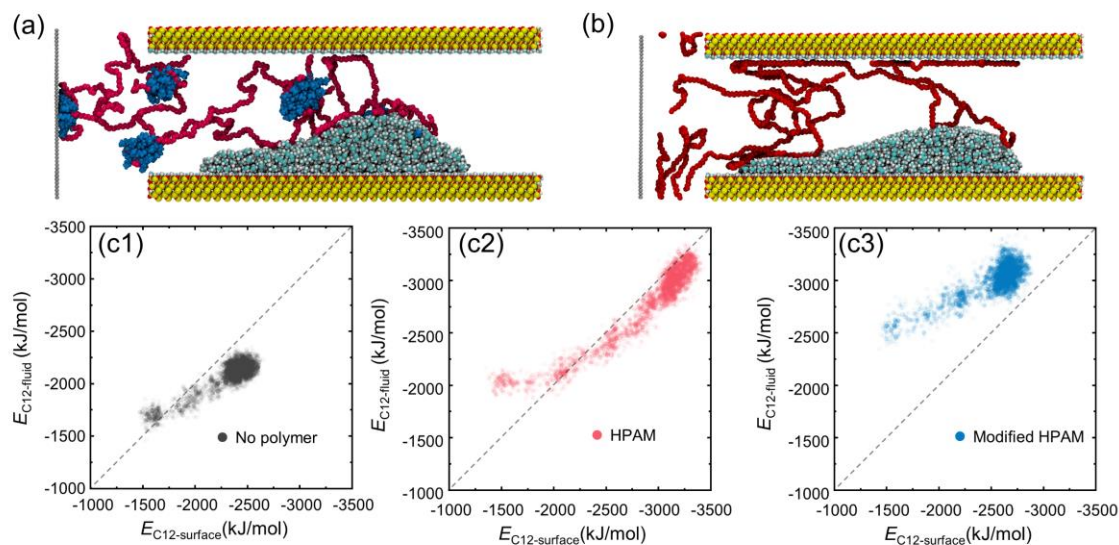


图 5-7 驱替第 5 ns 时 (a) 改性 HPAM 和 (b) HPAM 分子在孔道内分布情况，以及 (c) 三种驱替条件下十二烷/固体表面相互作用能与十二烷/驱替液相互作用能的关系散点图

Figure 5-7 Distribution of (a) modified HPAM and (b) HPAM molecules in the pores at the 5th ns of displacement, and (c) Scatter plot of the relationship between dodecane/solid surface interaction energy and dodecane/displacement fluid interaction energy under three displacement conditions

5.3 本章小结

本章节构建了原油在岩石表面吸附的模型，采用分子动力学模拟方法对比了不同驱替液对油滴的驱替效果。研究发现驱替效果排序为改性 HPAM 溶液>HPAM 溶液>水。并从油滴质心、密度分布等角度进行了分析。通过对比两种聚合物溶液的驱替结果，本章发现使用 HPAM 溶液驱替后大量原油会吸附在岩石表面，导致驱替进行一段时间后，驱替后缘停止移动。相比较而言改性 HPAM 溶液能够帮助油滴整体运移，可以更好的完成采收。对这些现象进行分析后，本文认为一方面由于聚合物的加入提高了驱替液粘度，使得驱替液可以更好的对油滴施加推力，而不是从空隙间穿过。另一方面改性 HPAM 中疏水基团增强了驱替液与原油之间的相互作用，使得油/驱替液的相互作用强度高于油/岩石的相互作用强度，这可以帮助油滴在吸附情况下仍然可以向前推进。本章节内容为聚合物驱替岩石表面原油提供了微观机理，为后续相关研究提供了理论基础。

第6章 结论与展望

本论文采用了分子动力学模拟方法,以 AMPS 基团、疏水基团的改性 HPAM 为例,测试 HPAM 和改性 HPAM 分子在粘度调控、乳化原油以及剥离岩石吸附表面原油三个方面的性能,分析了储层环境对其性能的影响机制和规律,揭示了改性基团提高采收率的微观机制。通过上述研究得出的主要结论如下:

(1) 温度的上升和矿化度的增加是影响 HPAM 溶液粘度的关键环境因素,其粘度会随着温度的上升以及矿化度的升高而减小。改性 HPAM 通过引入疏水基团在水中形成链段间的疏水缔合,与分散的 HPAM 分子不同,改性后聚合物分子之间的联系作用加强,形成了三维网络结构,提高聚合物溶液粘度。温度的上升能够促进疏水缔合的形成,有助于改性 HPAM 溶液出现“温增粘”效应。矿化度增加后水中金属阳离子会吸附在负电基团周围,形成静电屏蔽,导致聚合物链收缩,与溶剂接触面积下降。改性 HPAM 中引入的 AMPS 基团具有抗盐作用,其在抵抗阳离子吸附尤其是钙离子吸附方面十分有效。凭借 AMPS 基团的这一特性使改性 HPAM 溶液在高矿化度下依旧保持了较高的粘度。

(2) 在聚合物乳化原油的研究中,发现 HPAM 分子几乎不具备乳化原油的能力,而改性 HPAM 能够有效的降低油水界面张力,展现出较好的乳化能力。疏水基团的引入,一方面增强了改性 HPAM 与油相的作用,使其能够稳定地吸附在油水界面处,起到了隔离油水两相的作用;另一方面增强了油水两相之间的联系,缓解了界面附近原子受力不均衡的问题。在高矿化度环境中,盐离子增大了两相之间极性差距,引起界面张力的上升,引入具有抗盐能力的 AMPS 基团一定程度上减少了界面附近盐离子数量,降低了界面张力上升的幅度。温度对改性 HPAM 降低界面张力的影响有两个方面:一是温度升高降低了油水两相的内聚能,使其在界面产生的受力不均情况得到缓解,降低界面张力;二是温度升高还会降低改性 HPAM 在油水界面附近的吸附强度,使其偏离油水界面,导致界面张力的上升。因此,随着温度的升高,加入改性 HPAM 体系界面张力表现出先降低后升高的变化规律。

(3) 在剥离岩石表面原油的研究中,发现不同驱替液的剥离原油效果为:改性 HPAM>HPAM>水。分析驱油剂驱替后原油形态,发现由于聚合物溶液的粘度较高,驱替时对油滴施加的外力更大,聚合物加入后能够有效推进原油向前移动。并且改性后引入的疏水基团增强了驱替液和原油之间的相互作用,使得在油滴在运移过程中受力更加

均衡，油滴整体向前移动，避免了大量原油吸附在岩石表面的情况发生。

综上所述，本文讨论了聚合物三种提高采收率的机制，深化了对聚合物驱油认识。本文中对两种基团的研究可以推广到类似基团中，为 HPAM 分子改性提供了设计方向，可为后续聚合物分子设计提供参考和理论指导。

此外，文中涉及到以下几个方面问题还应该继续研究：

（1）温度对聚合物粘度降低的影响不仅仅限于降低了聚合物水化能量，丙烯酰胺基团在高温下会水解为丙烯酸基团，严重影响了含盐环境中聚合物性能。AMPS 单体已经在实验中被证实具有抑制这一过程发生的作用，受限于分子动力学模拟方法无法考察化学反应过程本文没有对其进行讨论，未来有必要使用量子化学计算对这一问题展开研究。

（2）本论文的研究过程采用了较小的模拟体系，意在分析聚合物的微观状态。在第 3 章和第 4 章中研究了几个宏观物理量的变化，需要注意的是本论文中的 MD 模拟给出了定性变化规律，但未能给出定量的变化。在接下来的相关研究中可以尝试更大尺度的模拟方法与分子模拟结合，从多个尺度更加全面地对聚合物驱相关问题进行细致深入的研究，有望和物模实验能够更好地对接。

参考文献

- [1] Silva I P G, Aguiar A A, Rezende V P, et al. A polymer flooding mechanism for mature oil fields: Laboratory measurements and field results interpretation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 161: 468-475.
- [2] Yang F, Wang D, Yang X, et al. High Concentration Polymer Flooding is Successful[C]. Proceedings of the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 2004.
- [3] Kang X, Zhang J, Sun F, et al. A Review of Polymer EOR on Offshore Heavy Oil Field in Bohai Bay, China[C]. Proceedings of the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, 2011.
- [4] Gao C, Shi J, Zhao F. Successful polymer flooding and surfactant-polymer flooding projects at Shengli Oilfield from 1992 to 2012[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2013, 4(1): 1-8.
- [5] Wang Z, Li S, Li Z. A novel strategy to reduce carbon emissions of heavy oil thermal recovery: Condensation heat transfer performance of flue gas-assisted steam flooding[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 205: 118076.
- [6] Pang Z, Lyu X, Zhang F, et al. The macroscopic and microscopic analysis on the performance of steam foams during thermal recovery in heavy oil reservoirs[J]. Fuel, 2018, 233: 166-176.
- [7] Bai Y, Lian Y, Zhao J, et al. Thermal-insulation and temperature-resistant foamed gel for thermal management of heavy oil steam flooding[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 359: 119304.
- [8] Zhao D W, Wang J, Gates I D. Thermal recovery strategies for thin heavy oil reservoirs[J]. Fuel, 2014, 117: 431-441.
- [9] Kamal M S, Hussein I A, Sultan A S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(8): 7701-7720.
- [10] Zargartalebi M, Kharrat R, Barati N. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles[J]. Fuel, 2015, 143: 21-27.
- [11] Yang W, Lu J, Wei B, et al. Micromodel Studies of Surfactant Flooding for Enhanced Oil Recovery: A Review[J]. ACS Omega, 2021, 6(9): 6064-6069.
- [12] Mejia L, Tagavifar M, Xu K, et al. Surfactant flooding in oil-wet micromodels with high

- permeability fractures[J]. *Fuel*, 2019, 241: 1117-1128.
- [13] Lu X, Cao B, Xie K, et al. Enhanced oil recovery mechanisms of polymer flooding in a heterogeneous oil reservoir[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(1): 169-178.
- [14] Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(11): 1558-1628.
- [15] Zhong H, He Y, Yang E, et al. Modeling of microflow during viscoelastic polymer flooding in heterogenous reservoirs of Daqing Oilfield[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 210: 110091.
- [16] Gao C. Experiences of microbial enhanced oil recovery in Chinese oil fields [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 166: 55-62.
- [17] Sivasankar P, Suresh Kumar G. Influence of bio-clogging induced formation damage on performance of microbial enhanced oil recovery processes[J]. *Fuel*, 2019, 236: 100-109.
- [18] Qi Y-B, Zheng C-G, Lv C-Y, et al. Compatibility between weak gel and microorganisms in weak gel-assisted microbial enhanced oil recovery[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2018, 126(2): 235-240.
- [19] Sandiford B B. Laboratory and Field Studies of Water Floods Using Polymer Solutions to Increase Oil Recoveries[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1964, 16(08): 917-922.
- [20] Seright R S S, Fan T, Wavrik K, et al. Rheology of a New Sulfonic Associative Polymer in Porous Media[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2011, 14(06): 726-734.
- [21] Sabhapondit A, Borthakur A, Haque I. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(12): 1869-1878.
- [22] Xu L, Xu G, Liu T, et al. The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 516-522.
- [23] Shupe R D. Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1981, 33(08): 1513-1529.
- [24] Amirian E, Dejam M, Chen Z. Performance forecasting for polymer flooding in heavy oil reservoirs[J]. *Fuel*, 2018, 216: 83-100.
- [25] Veerabhadrapa S K, Trivedi J J, Kuru E. Visual Confirmation of the Elasticity

- Dependence of Unstable Secondary Polymer Floods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(18): 6234-6241.
- [26] Nilsson M A, Kulkarni R, Gerberich L, et al. Effect of fluid rheology on enhanced oil recovery in a microfluidic sandstone device[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2013, 202: 112-119.
- [27] Zhong H, Li Y, Zhang W, et al. Study on microscopic flow mechanism of polymer flooding[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12(2): 56.
- [28] Mahon R, Oluyemi G, Oyeneyin B, et al. Experimental investigation of the displacement flow mechanism and oil recovery in primary polymer flood operations[J]. SN Applied Sciences, 2021, 3(5): 557.
- [29] Seright R S S. Potential for Polymer Flooding Reservoirs with Viscous Oils[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2010, 13(04): 730-740.
- [30] Pei H, Zhang G, Ge J, et al. Study of polymer-enhanced emulsion flooding to improve viscous oil recovery in waterflooded heavy oil reservoirs[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 529: 409-416.
- [31] Hou J, Li Z, Zhang S, et al. Computerized Tomography Study of the Microscopic Flow Mechanism of Polymer Flooding[J]. Transport in Porous Media, 2009, 79(3): 407-418.
- [32] Emami Meybodi H, Kharrat R, Wang X. Study of Microscopic and Macroscopic Displacement Behaviors of Polymer Solution in Water-Wet and Oil-Wet Media[J]. Transport in Porous Media, 2011, 89(1): 97-120.
- [33] Wei B, Romero-Zerón L, Rodrigue D. Oil displacement mechanisms of viscoelastic polymers in enhanced oil recovery (EOR): a review[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2014, 4(2): 113-121.
- [34] Luo D, Wang F, Zhu J, et al. Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(28): 7711-7716.
- [35] Khalilinezhad S S, Hashemi A, Mobaraki S, et al. Experimental Analysis and Numerical Modeling of Polymer Flooding in Heavy Oil Recovery Enhancement: A Pore-Level Investigation[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2019, 44(12): 10447-10465.
- [36] Xie C, Qi P, Xu K, et al. Oscillative Trapping of a Droplet in a Converging Channel

- Induced by Elastic Instability[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(5): 054502.
- [37] Vermolen E C, Haasterecht M J, Masalmeh S K. A Systematic Study of the Polymer Visco-Elastic Effect on Residual Oil Saturation by Core Flooding[C]. *Proceedings of the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, 2014.
- [38] Kamaraj K, Zhang G, Liu Y, et al. Effect of Residual Oil Saturation on Recovery Efficiency during Polymer Flooding of Viscous Oils[C]. *Proceedings of the OTC Arctic Technology Conference*, 2011.
- [39] Ma S, Muriel H, Valencia L E, et al. Pore Network Changes Due to Polymer Flooding: Hebron Field Case[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5753-5765.
- [40] Manichand R, Mogollón J L, Bergwijn S, et al. Preliminary Assessment of Tambaredjo Heavy Oilfield Polymer Flooding Pilot Test[C]. *Proceedings of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2010.
- [41] Song K, Tao J, Lyu X, et al. Recent Advances in Polymer Flooding in China[J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 6978.
- [42] Chang H L, Zhang Z Q, Wang Q M, et al. Advances in Polymer Flooding and Alkaline/Surfactant/Polymer Processes as Developed and Applied in the People's Republic of China[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2006, 58(02): 84-89.
- [43] 王德民. 技术创新大幅度增加大庆油田可采储量确保油田长期高产[J]. *大庆石油地质与开发*, 2019, 38(05): 8-17.
- [44] Sheng J J, Leonhardt B, Azri N. Status of Polymer-Flooding Technology[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2015, 54(02): 116-126.
- [45] Wang D, Dong H, Lv C, et al. Review of Practical Experience by Polymer Flooding at Daqing[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2009, 12(03): 470-476.
- [46] Dai C, Xu Z, Wu Y, et al. Design and Study of a Novel Thermal-Resistant and Shear-Stable Amphoteric Polyacrylamide in High-Salinity Solution[J]. *Polymers*, 2017, 9(7): 296.
- [47] Liu P, Zhang S, Yang N, et al. A novel surface active polymer oil displacement agent[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(5): 619-623.
- [48] Zhao L, Song T, Han D, et al. Hydrolyzed polyacrylamide biotransformation in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor system: key enzymes, functional microorganisms, and biodegradation mechanisms[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2019, 42(6):

- 941-951.
- [49] Fuoss R M, Strauss U P. Electrostatic interaction of polyelectrolytes and simple electrolytes[J]. *Journal of Polymer Science*, 1948, 3(4): 602-603.
- [50] Rashidi M, Blokhus A M, Skauge A. Viscosity study of salt tolerant polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(3): 1551-1557.
- [51] Uhl J T, Ching T Y, Bae J H. A Laboratory Study of New, Surfactant-Containing Polymers for High Salinity Reservoirs[J]. *SPE Advanced Technology Series*, 1995, 3(01): 113-119.
- [52] Taber J J, Martin F D, Seright R S. EOR Screening Criteria Revisited— Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1997, 12(03): 189-198.
- [53] Oliveira P F, Costa J A, Oliveira L F S, et al. Hydrolysis and thermal stability of partially hydrolyzed polyacrylamide in high-salinity environments[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(29): 47793.
- [54] Bjorkum P A, Nadeau P H. Temperature controlled porosity/permeability reduction, fluid migration, and petroleum exploration in sedimentary basins[J]. *The APPEA Journal*, 1998, 38(1): 453-465.
- [55] Taylor K C, Nasr-El-Din H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1998, 19(3): 265-280.
- [56] Maia A M S, Borsali R, Balaban R C. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(2): 505-509.
- [57] Maghsoudian A, Tamsilian Y, Kord S, et al. Styrene intermolecular associating incorporated-polyacrylamide flooding of crude oil in carbonate coated micromodel system at high temperature, high salinity condition: Rheology, wettability alteration, recovery mechanisms[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116206.
- [58] Lara-Ceniceros A C, Rivera-Vallejo C, Jiménez-Regalado E J. Synthesis, characterization and rheological properties of three different associative polymers obtained by micellar polymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2007, 58(2): 425-433.
- [59] Tam K C, Seng W P, Jenkins R D, et al. Rheological and microcalorimetric studies of a

- model alkali-soluble associative polymer (HASE) in nonionic surfactant solutions[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(15): 2019-2032.
- [60] Argillier J F, Audibert A, Lecourtier J, et al. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 113(3): 247-257.
- [61] Abu-Sharkh B F, Yahaya G O, Ali S A, et al. Solution and interfacial behavior of hydrophobically modified water-soluble block copolymers of acrylamide and N-phenethylacrylamide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(2): 467-476.
- [62] Patokina O Y. Polymer Flooding by Hydrophobically Associating Polyacrylamide. (Technology Of Preparation. The Study Of The Processes Of Stability And Degradation)[C]. *Proceedings of the SPE Russian Petroleum Technology Conference*, 2015.
- [63] Nyström B, Walderhaug H, Hansen F K. Dynamic light scattering and rheological studies of thermoreversible gelation of a poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution[J]. *Faraday Discussions*, 1995, 101(0): 335-344.
- [64] Bokias G, Hourdet D, Iliopoulos I, et al. Hydrophobic Interactions of Poly(N-isopropylacrylamide) with Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate) in Aqueous Solution[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(26): 8293-8297.
- [65] Hourdet D, L'Alloret F, Audebert R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions[J]. *Polymer*, 1994, 35(12): 2624-2630.
- [66] Feng Y, Billon L, Grassl B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. *Polymer*, 2005, 46(22): 9283-9295.
- [67] Khambharatana F, Thomas S, Ali S M F. Macroemulsion Rheology and Drop Capture Mechanism During Flow in Porous Media[C]. *Proceedings of the SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*, 1998.
- [68] Demin W, Gang W. New Insights on the Mechanism of Displacement Efficiency of Natural Cores by Chemical Flooding and Its Influence on the Development and Selection of Chemicals for EOR[C]. *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 2012.

- [69] 杨东东, 岳湘安, 张迎春, 等. 乳状液在岩心中运移的影响因素研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2009, 24(03): 28-30.
- [70] Schmidt D P, Soo H, Radke C J. Linear Oil Displacement by the Emulsion Entrapment Process[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1984, 24(03): 351-360.
- [71] Wang K, Liu C, Zhou W. Investigation on the interfacial properties of a viscoelastic-based surfactant as an oil displacement agent recovered from fracturing flowback fluid[J]. RSC Advances, 2016, 6(44): 38437-38446.
- [72] Tian S, Gao W, Liu Y, et al. Study on the stability of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by two different hydrophobic amphiphilic polymers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 572: 299-306.
- [73] Lu Y, Kang W, Jiang J, et al. Study on the stabilization mechanism of crude oil emulsion with an amphiphilic polymer using the β -cyclodextrin inclusion method[J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8156-8166.
- [74] Qiu J. Stability of the Oil-water Emulsion Formed During Amphiphilic Polymer Flooding[J]. Petroleum Science and Technology, 2013, 31(2): 142-147
- [75] Dexter R W, Ryles R G. Oil-Field Chemistry [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1989.
- [76] Parker W O, Lezzi A. Hydrolysis of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via ^{13}C n.m.r. spectroscopy[J]. Polymer, 1993, 34(23): 4913-4918.
- [77] Rashidi M, Blokhuis A M, Skauge A. Viscosity and retention of sulfonated polyacrylamide polymers at high temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(6): 3623-3629.
- [78] Huang Y, Zhang D, Zheng W. Synthetic copolymer (AM/AMPS/DMDAAC/SSS) as rheology modifier and fluid loss additive at HTHP for water-based drilling fluids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(30): 47813.
- [79] Roget S A, Piskulich Z A, Thompson W H, et al. Identical Water Dynamics in Acrylamide Hydrogels, Polymers, and Monomers in Solution: Ultrafast IR Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(36): 14855-14868.

- [80] Kolberg A, Wenzel C, Hackenstrass K, et al. Opposing Temperature Dependence of the Stretching Response of Single PEG and PNiPAM Polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(29): 11603-11613.
- [81] Du Y, Zhu Y, Ji Y, et al. Effect of salt-resistant monomers on viscosity of modified polymers based on the hydrolyzed poly-acrylamide (HPAM): A molecular dynamics study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325: 115161.
- [82] Abdel-Azeim S, Kanj M Y. Dynamics, Aggregation, and Interfacial Properties of the Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Polymer for Enhanced Oil Recovery Applications: Insights from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3335-3343.
- [83] Abdel-Azeim S. Phase Behavior and Interfacial Properties of Salt-Tolerant Polymers: Insights from Molecular Dynamics Simulations[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(12): 6488-6501.
- [84] Quezada G R, Jeldres M, Toro N, et al. Understanding the flocculation mechanism of quartz and kaolinite with polyacrylamide in seawater: A molecular dynamics approach[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 608: 125576.
- [85] Quezada G R, Rozas R E, Toledo P G. Polyacrylamide adsorption on (1 0 1) quartz surfaces in saltwater for a range of pH values by molecular dynamics simulations[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 162: 106741.
- [86] Quezada G R, Jeldres R I, Fawell P D, et al. Use of molecular dynamics to study the conformation of an anionic polyelectrolyte in saline medium and its adsorption on a quartz surface[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 129: 102-105.
- [87] Xu J, Xue S, Zhang J, et al. Molecular Design of the Amphiphilic Polymer as a Viscosity Reducer for Heavy Crude Oil: From Mesoscopic to Atomic Scale[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 35(2): 1152-1164.
- [88] Fan J C, Wang F C, Chen J, et al. Molecular mechanism of viscoelastic polymer enhanced oil recovery in nanopores[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(6): 180076.
- [89] Ahsani T, Tamsilian Y, Rezaei A. Molecular dynamic simulation and experimental study of wettability alteration by hydrolyzed polyacrylamide for enhanced oil recovery: A new finding for polymer flooding process[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*,

- 2021, 196: 108029.
- [90] Brooks B R, Brooks III C L, Mackerell Jr. A D, et al. CHARMM: The biomolecular simulation program[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(10): 1545-1614.
- [91] Bayly C I, Cieplak P, Cornell W, et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(40): 10269-10280.
- [92] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. Application of RESP charges to calculate conformational energies, hydrogen bond energies, and free energies of solvation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(21): 9620-9631.
- [93] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [94] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [95] Martoňák R, Laio A, Parrinello M. Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(7): 075503.
- [96] Evans D J, Holian B L. The Nose–Hoover thermostat[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [97] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [98] Sarsenbekuly B, Kang W, Fan H, et al. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514: 91-97.
- [99] Shashkina Y A, Zaroslov Y D, Smirnov V A, et al. Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration [J]. *Polymer*, 2003, 44(8): 2289-2293.
- [100] Bromberg L. Scaling of Rheological Properties of Hydrogels from Associating Polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(18): 6148-6156.
- [101] Bernstein R E, Cruz C A, Paul D R, et al. LCST behavior in polymer blends[J]. *Macromolecules*, 1977, 10(3): 681-686.
- [102] 赵福麟, 王业飞, 戴彩丽, 等. 聚合物驱后提高采收率技术研究[J]. *中国石油大*

- 学学报(自然科学版), 2006, (1): 86-89, 101.
- [103] 于斌, 康万利, 杨润梅, 等. 驱油两亲聚合物及其分离组分的乳化规律研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, (2): 175-182.
- [104] 康万利, 魏绍龙, 胡雷雷, 等. 两亲聚合物对 O/W 乳状液体系渗流的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(1): 140-145.
- [105] 康鑫, 康万利, 朱彤宇, 等. 两亲聚合物/表面活性剂复合体系自乳化稠油研究[J]. 日用化学工业, 2020, 50(05): 287-291.
- [106] Zeppieri S, Rodríguez J, López de Ramos A L. Interfacial Tension of Alkane + Water System[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(5): 1086-1088.
- [107] Lekner J, Henderson J R. Theoretical determination of the thickness of a liquid-vapour interface[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1978, 94(3): 545-558.
- [108] Li W, Jin Z. Effect of ion concentration and multivalence on methane-brine interfacial tension and phenomena from molecular perspectives[J]. Fuel, 2019, 254: 115657.
- [109] Yu K-q, Li Z-s, Sun J. Polymer Structures and Glass Transition: A Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2001, 10(6): 624-633.
- [110] Zhang Z, Li J, Zhou J. Microscopic Roles of “Viscoelasticity” in HPMA polymer flooding for EOR[J]. Transport in Porous Media, 2011, 86(1): 199-214.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] 燕友果, **郝羽键**, 李雅婧, 伊卓, 张军, 李振. 改性聚丙烯酰胺降低油水界面张力行为的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版). (已接收)
- [2] Wang J, **Hao Y**, Zhu B, Han T, Li Z, Zhang J. Crystalline Behavior of Paraffin Wax[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126: 985-995.
- [3] Wang J, Zhu B, Wang Y, **Hao Y**, Zhang J, Li Z. Polymer pattern-induced self-assembly of inorganic nanoparticles[J]. Soft Matter, 2022, 18: 97-106.
- [4] Li Z, Gong K, Wang J, **Hao Y**, Yan Y, Zhang J. Molecular Insights into Asphaltene Aggregation in Gas Flooding[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(2): 762-770.

致谢

时间如白驹过隙，在中国石油大学（华东）的七年求学之旅行将结束。回首过往，感慨万千，在老师、同学以及亲朋好友的帮助和鼓励下，顺利完成了硕士阶段的工作，借此机会，我想表达对帮助过我的老师、同学和家人最真挚的谢意。

得遇良师，春风化雨，首先由衷的感谢我的导师燕友果教授以及课题组的张军教授，他们在三年间给予的关怀和指导是我成长过程中的最有力保障。燕老师对待科研和工作认真负责，在我遇到困难和阻碍的时候他总能在繁忙的工作中抽出大量时间与我进行深入的工作探讨，倾听我的问题和诉求，并提出合适的解决方案。他对待科研一丝不苟、严谨认真的态度是我终生学习的榜样。张老师不仅是我科研上的领学人，更是生活中对我进行无微不至的关怀。张老师注重人文素养的培养，他传授的不仅仅是科研方法，更重要的是教会我们如何独立思考、感知幸福，这些财富都将使我受益终生。

感谢李振老师对工作方案规划、课题设计以及论文修改等方面的指导和帮助，李老师扎实的科研功底是我论文工作的坚实保障。感谢巩克师兄、王俊峰师兄在我科研之路初期给予的全力帮助，师兄们辛勤付出了宝贵的休息时间传授我基础知识，不厌其烦不辞辛苦，他们的建议对我有着很大启发，让我少走许多弯路。感谢李博文、潘兆晖以及韩尚伯同学在论文写作上给予的指导和帮助。感谢王同祎、马昊宇、李金倍、赵旭等师弟们在工作上的帮助，感谢同级的其他六位同学三年来的支持和鼓励，祝愿大家未来工作生活一帆风顺。

最后特别感谢父母对我的养育之恩和无微不至的关怀，正是他们的鼓励才能让我奋勇向前，同时我还要感谢其他家人的陪伴，他们在我的成长之路上给与了我很多关怀，希望你们身体健康，工作顺利。