

中图分类号: TE39

单位代码: 10425

学 号: S21140009



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum

蒙脱石胶体稳定性及改性聚丙烯酰胺作用机制的分子动力学模拟研究

**Molecular Dynamics Simulation Study of Montmorillonite
Colloidal Stability and Acting Mechanism of Modified
Polyacrylamide**

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料多尺度模拟

作者姓名: 李金倍

指导教师: 李振 副教授

二〇二四年五月

Molecular Dynamics Simulation Study of Montmorillonite Colloidal Stability and Acting Mechanism of Modified Polyacrylamide

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Jinbei Li

Supervisor: Zhen Li

School of Materials Science and Engineering
China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2024 年 5 月 21 日		
答辩地点	古镇口校区综合楼 204A-204B 教室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	胡松青	教授	中国石油大学（华东）
委员	孙金全	教授	山东科技大学
	郝兰众	教授	中国石油大学（华东）
	朱后禹	副教授	中国石油大学（华东）
	李文	副教授	中国海洋大学

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过的研究成果，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

随着油气资源开发向深层、深水、非常规方向发展,如何在深层高温高压的复杂地质条件下安全高效地进行开发,如何降低开发成本,是当前深层油气开发面临的主要问题,发展深层钻井液技术是关键所在。降滤失剂能够降低钻井液滤失量,增加钻井工作安全性和稳定性,是钻井液重要的处理剂之一,一直以来是研究的重点。然而,对于钻井液这一复杂体系中各相的相互作用机制以及受环境影响机制的认识不清长期制约着该领域的发展。本研究采用全原子分子动力学模拟这一研究微观相互作用机制的有力工具,针对一些重要机理问题开展了研究。

(1) 钙侵导致蒙脱石胶体严重聚结的机制研究。 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 导致蒙脱石胶体聚结的能力存在巨大的差别,本研究采用自由运动的蒙脱石胶体模型,研究了三种离子环境中的蒙脱石颗粒聚结行为,发现了三种颗粒聚结模式,边边聚结、部分面面聚结和面面聚结,其中面面聚结仅在 Ca^{2+} 环境中出现。

(2) 改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体作用机制研究。研究了丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)改性的聚丙烯酰胺降滤失剂与蒙脱石胶体作用机制。结果表明,作用的主要方式是聚合物和粘土间的吸附,吸附主要受聚合物基团吸附性和聚合物构象两方面的影响。吸附性由基团吸附方式决定,排序为 $\text{DMDAAC} > \text{AA} > \text{AMPS} > \text{AM} > \text{NVP}$,最强的是阳离子基团 DMDAAC,能够吸附在蒙脱石面上。聚合物构象和分子链刚度、基团亲疏水性、氢键缔合强度、受盐离子影响程度等因素有关,构象表现为缔和聚结的聚合物显然无法与蒙脱石充分吸附,从优化构象的角度来看阳离子基团>中性基团>阴离子基团,大体积单体又要好于小体积单体。

(3) 改性聚丙烯酰胺抗盐机制研究。研究了四种基团改性的聚丙烯酰胺降滤失剂在无盐(低盐)、高浓度 NaCl 、高浓度 CaCl_2 三种盐环境中的构象规律。结果表明,改性单体对于聚合物抗盐性的改善或破坏与改性的单体的电性、电荷中心位置、分子体积大小、分子结构等因素都有关系,越能增强链刚度、降低链间缔和的单体,抗盐性越好。抗盐性排序为 $\text{DMDAAC} > \text{NVP} > \text{AMPS} > \text{AA}$ 。

这些机理问题的研究结果,丰富和发展了对于钻井液基浆稳定性以及添加剂与各相之间作用方式的认识,可以为后续降滤失剂或其他油田化学剂的开发提供参考和帮助。

关键词: 钻井液; 蒙脱石; 降滤失剂; 改性聚丙烯酰胺; 分子动力学模拟

Abstract

With the development of oil and gas resources turning to deep, deep water, unconventional direction, how to develop safely and efficiently under the complex geological conditions of high temperature and high pressure in the deep layer and how to reduce the development cost have been the main problem faced by the current deep oil and gas development. The development of deep drilling fluid technology is the key. Being one of the important treatment agents for drilling fluid and the focus of research, filter loss reducer can reduce the filtration loss of drilling fluid and increase the safety and stability of drilling work. However, the lack of understanding of the interaction mechanisms of the phases in the complex system of drilling fluids and the mechanisms of environmental influences has long been a constraint to the development of this field. In this study, all-atom molecular dynamics simulation, a powerful tool for studying microscopic interaction mechanisms, was employed to address some important mechanistic issues.

(1) Mechanistic study of severe aggregation of montmorillonite colloids due to calcium intrusion. There is a huge difference in the ability of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} to cause aggregation of montmorillonite colloids. In the present study, we investigated the aggregation behavior of montmorillonite particles in the three ionic environments using the free-motion montmorillonite colloid model. Three modes of particle aggregation were found, edge-to-edge, partial face-to-face and face-to-face, with face-to-face aggregation occurring only in the Ca^{2+} environment.

(2) Study of the mechanism of action between modified polyacrylamide and montmorillonite colloids. The mechanism of interaction between acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) and diallyl dimethyl ammonium chloride (DMAAC) modified polyacrylamide and montmorillonite colloid was studied. The results showed that the main mode of action was adsorption between the polymer and the clay, and the adsorption was mainly affected by both polymer group adsorption and polymer conformation. The adsorption is determined by the monomer adsorption manner. The order is $\text{DMAAC} > \text{AA} > \text{AMPS} > \text{AM} > \text{NVP}$, and the strongest is the cationic monomer DMAAC, which is able to adsorb on the montmorillonite surface.

Polymer conformation is influenced by molecular chain stiffness, group hydrophilicity, hydrogen bonding strength, salt ions and other factors. The agglomerated polymers obviously cannot adsorb with montmorillonite particles sufficiently. From the point of view of optimizing the conformation, the cationic monomer > neutral monomer > anionic monomer, and the large-volume monomers tend to be better than the small-volume monomers.

(3) Study of the anti-salt mechanism of modified polyacrylamide. The conformational patterns of four group-modified polyacrylamide filter-loss reducers in three salt environments, namely, no salt (low salt), high concentration of NaCl, and high concentration of CaCl₂, were investigated. The results showed that the improvement or destruction of the modified monomers for the salt resistance of polymers is related to the electrical property of the modified monomer, the position of the charge center, the size of the molecular volume, the molecular structure and other factors, and the more the monomer that can enhance the chain stiffness and reduce the inter-chain linkage, the better the salt resistance. The salt resistance was ranked as DMDAAC > NVP > AMPS > AA.

The result of these mechanistic problems enriches and develop the understanding of the stability of drilling fluid matrix and the mode of action between additives and other phases, and show the potential of computational simulation methods in helping to solve the practical problems of deep drilling, which can provide reference and help in the subsequent development of filter loss reducers or other oilfield chemical agents.

Key words: Drilling fluid; Montmorillonite; Filtration loss reducer; Modified polyacrylamide; Molecular dynamics simulation

目 录

摘要	i
Abstract	ii
第 1 章 绪论	1
1.1 钻井液降滤失剂简介	1
1.1.1 钻井液简介	1
1.1.2 滤失问题及降滤失剂	1
1.1.3 深层降滤失剂开发方向	2
1.2 蒙脱石胶体稳定性研究现状	2
1.2.1 蒙脱石简介	2
1.2.2 蒙脱石胶体稳定性研究进展	3
1.3 改性聚丙烯酰胺作用机制研究现状	4
1.3.1 新材料研究进展	5
1.3.2 机理研究进展	6
1.4 研究内容和研究方法	8
第 2 章 分子动力学模拟方法简介	9
2.1 分子动力学模拟概念	9
2.2 模拟软件和力场参数	10
2.2.1 GROMACS	10
2.2.2 Clayff 力场	10
2.2.3 CHARMM 力场	12
第 3 章 蒙脱石胶体盐侵聚结机制研究	13
3.1 模型及模拟参数	13
3.1.1 建模	13
3.1.2 胶体聚结模拟设置	14
3.1.3 限制性分子动力学模拟设置	14
3.2 结果与讨论	15
3.2.1 聚结模式和聚结界面结构	15
3.2.2 颗粒相互作用能	17

3.2.3 阳离子密度分布	18
3.2.4 径向分布函数及离子水化	19
3.2.5 面面聚结自由能	20
3.3 本章小结	23
第 4 章 改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体的相互作用机制研究	24
4.1 模型及模拟参数	24
4.1.1 单体选择	24
4.1.2 聚合物模型	24
4.1.3 体相相互作用模型	25
4.2 结果与讨论	25
4.2.1 水解改性作用机制	25
4.2.2 中性基团改性作用机制	29
4.2.3 阴离子基团改性作用机制	32
4.2.4 阳离子基团改性作用机制	34
4.3 本章小结	37
第 5 章 改性聚丙烯酰胺抗盐机制研究	39
5.1 模型及模拟参数	39
5.2 结果与讨论	40
5.2.1 水解改性抗盐机制	40
5.2.2 中性基团改性抗盐机制	43
5.2.3 阴离子基团改性抗盐机制	45
5.2.4 阳离子基团改性抗盐机制	48
5.3 本章小结	50
第 6 章 全文总结与展望	52
参考文献	54
攻读硕士学位期间取得的研究成果	63
致谢	64

第1章 绪论

我国是世界上最大的制造业国家，能源安全举足轻重，习主席指出“能源的饭碗必须端在自己手里”。随着逆全球化浪潮，军事上美国不断在中东、欧洲制造地区冲突，经济上对我国发动贸易战实行硬脱钩、美联储放天量的水导致期货价格暴涨，这些事件给我国敲响能源安全的警钟。我国已步入浅表油气开发的中后期，未来油气开发的潜力在于深层、深水和非常规油气^[1]，然而这些油气资源由于埋藏深度难于勘探开发。在钻井过程中，钻井液受到深层的高温高盐作用，滤失量增加，会导致井壁失稳的后果^[2,3]。因此，发展深层钻井液技术是开发深层油气的关键所在。

1.1 钻井液降滤失剂简介

1.1.1 钻井液简介

钻井液是钻井过程中的循环液，在钻井时泵入地下，从钻具和井壁之间的环空返流回地面，起着冷却钻头、携带岩屑和稳定地层压力等作用^[4-6]。钻井液是多相混合体系，按分散剂可分为水基钻井液和油基钻井液^[7]。水基钻井液通常由水作为分散剂，加入粘土制成具有一定粘度的泥浆，加入盐调节粘土分散聚结性，加入重晶石等加重物质以增大钻井液密度，加入各种专用处理剂（通常是聚合物）来调节泥浆粘度、流动性等性质^[8,9]。油基钻井液则将水换成了油，以应对不同的应用场景。目前最常用的钻井液仍是水基钻井液。

1.1.2 滤失问题及降滤失剂

所谓钻井液的滤失问题是指钻井液在返流过程中与井壁直接接触，会向井壁中渗透，随着这一传质过程的进行，钻井液中的粘土、添加剂会在井壁上沉积，形成一层泥饼，泥饼将阻止后续的渗透，使这一量维持一定限度，防止过量钻井液侵入地层导致井漏井塌的严重事故^[10]。

在泥饼形成之后，钻井液透过泥饼流进地层的现象称为滤失，控制滤失量的关键在于增加泥饼的致密性，降低渗透率^[11]。理想的泥饼质地是薄而韧的^[12]。泥饼既由钻井液中的粘土和添加剂组成，粘土和添加剂在钻井液中的分散聚结状态就是泥饼性能的决定性因素。

配浆用粘土的最优选择是水胀型粘土膨润土^[13,14]，其在水中可以自发的水胀，导致其层状的晶格结构解体，剥离成片状的小型类晶，小颗粒进而分散成均匀的胶体。这种胶体在合适的环境下可保持长达几个月的稳定状态^[15]。粘土颗粒是形成泥饼的最小单元，其粒径分布将极大影响泥饼的渗透性。

加入钻井液中的旨在改善泥饼性能并降低滤失量的添加剂名为降滤失剂^[16,17]。降滤失剂种类繁多，如天然物质改性的降滤失剂包括改性后的淀粉、纤维素、褐煤、树脂和腐殖酸，还有人工合成降滤失剂主要为改性聚丙烯酰胺^[18,19]。加入降滤失剂可以增加钻井液的粘度，降低粘土颗粒的聚结程度，增强泥饼的致密性进而降低滤失量。

1.1.3 深层降滤失剂开发方向

深层油气的开发对钻井液的挑战主要在于两方面，高温高压的环境和地层地质因素^[20]。在深层高温高压的环境中，钻井液中的聚合物处理剂会发生高温降解失效，粘土的水化和聚合物的构象也会发生变化；页岩层盐膏层等地质层会导致钻井液矿化度大幅增加，破坏粘土分散性，还可能破坏处理剂与粘土之间的相互作用，这些效应都会使钻井液的稳定性和性能受到影响。

开发新型的抗温抗盐降滤失剂以保证钻井液在深层环境中的性能是目前的研究重点，以改性聚丙烯酰胺为代表，目前已有很多研究脱颖而出，制备出性能优异的降滤失剂^[21,22]。然而，目前对地层环境对钻井液的影响机制以及降滤失剂的作用机制的研究仍存在很多不足，这必将制约该领域的长期发展。

1.2 蒙脱石胶体稳定性研究现状

1.2.1 蒙脱石简介

粘土矿物蒙脱石是膨润土的主要成分。蒙脱石属于单斜晶系，C2/m 空间群，具有2:1的层状晶体结构，即由2层硅氧四面体和1层铝氧八面体构成，一部分铝氧八面体中的铝原子被低价的镁原子取代使其带负电，晶层间填充着带正电的钠离子，分子式为 $\text{Na}^+_{\text{x}}[\text{Si}_8\text{Al}_{4-\text{x}}\text{Mg}_\text{x}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 。由于这种晶格结构，蒙脱石具有极佳的水胀分散特性，充分分散的蒙脱石颗粒具有极细的粒径，形态属于胶体颗粒，其分散性对钻井液性能具有决定性影响^[23]。

盐侵是导致蒙脱石胶体聚结进而导致钻井液性能恶化的最主要的因素之一^[24-26]。一价盐如钠、钾对钻井液的影响有限^[27,28]，并且它们的影响即使在饱和浓度下已经可以通

过加入各种处理剂来克服^[29]；然而二价盐，尤其是钙这种在地层中非常常见的盐对钻井液有极强的破坏性^[30]。即使是很低的浓度，钙盐也会导致颗粒聚结和滤失量的增加，并且目前通过处理剂对其进行有效控制尚无法实现^[31-33]。

1.2.2 蒙脱石胶体稳定性研究进展

钙侵对蒙脱石胶体稳定性的破坏性为大量实验所证明，Schulze-Hardy 规则认为钙离子和钠离子的聚结值之比为 100:1.6。Xu 等人^[34]研究了钠蒙脱石胶体的聚结动力学以及可逆性与胶体浓度、盐浓度以及 pH 值的关系，结果表明蒙脱石胶体的稳定性和离子浓度、pH 值高度相关，和胶体浓度以及阴离子几乎无关。在低盐浓度高 pH 值环境下，蒙脱石胶体稳定性很好，随着盐浓度增大或酸性增大，稳定性降低。此外，只要环境恢复到适宜分散的条件，这种聚结是可逆的。钙离子引起聚结的能力远比钠离子强，然而对此的解释却是，二价的钙离子比一价的钠离子更能降低蒙脱石颗粒间的排斥，这显然只是一种定性的解释。

有研究者把不同离子的聚结能力的差异解释为其引发聚结形态的不同。由于蒙脱石是一个片状晶体，其面（平面）相对于边（侧边）面积大得多，因此不同的微观聚结形态对于胶体宏观性质的影响显然是截然不同的。如果颗粒间呈现面面聚结，则每个颗粒都减少了一个面与外界接触，这将降低胶体体系的总表面能，反之，如果是边与边结合的聚结方式，则降低表面能的程度远低于前者。Dor 等人^[35]通过冷冻电镜拍摄了蒙脱石聚结体的微观图像，研究盐浓度对蒙脱石胶体聚结的影响。他们将蒙脱石胶体的聚结归纳为三个阶段，第一个阶段称为 *platelet scale*，即剥离的单层蒙脱石片，颗粒间距会随着盐浓度增大而减小，此时尺度在纳米级；第二阶段称为 *tactoid scale*，即多个单层蒙脱石片面面聚结形成的一个多层蒙脱石类晶，之所以称为类晶，是因为此时晶格结构并不规范，层间有多层水，结合也不强，这一尺度在微米级；第三阶段称为 *aggregate scale*，即大量的聚结的类晶堆垛聚结形成的聚结体。这一研究有力的证明了聚结形态说，然而研究中并没有对比不同离子的作用。我们要解释最根本的微观区别显然应该从第一阶段入手，这一阶段的尺度对于实验表征方法来说非常棘手。

在纳米层次，任何微观作用都举足轻重。对于蒙脱石在此尺度下的研究主要采用分子动力学模拟的方法^[36]，研究点主要集中于蒙脱石的水胀，而所谓面面聚结可以看做是水胀的逆过程，因此关于蒙脱石水胀的研究也具备相当参考价值。Shen 等人^[37]采用分子动力学模拟方法发现蒙脱石层间距在 1.2 nm 附近排斥极强，层间只有一层水，静电排斥

作用过强,这说明蒙脱石聚结层间距不会过小,排斥会随间距减小增大。Zhu 等人^[38]计算了蒙脱石在钠、钾离子环境中面面聚结过程中的自由能变化,结果发现,在层间距小于 1.5 nm 时,颗粒间作用表现为纯排斥,然而他们的研究中没有涉及钙离子。Karaborni 等人^[39]在研究蒙脱石水胀的过程中发现了层间距变化的非线性,他们发现了 4 个水化态,分别对应层间距为 0.97 nm、1.2 nm、1.55 nm 和 1.83 nm,层间距与层间水量有关,这表明层间水量与层间水分子的排布、层间距与蒙脱石间的排斥这些因素须达到平衡才能形成稳定的水化态。Yotsuji 等人^[40]的研究发现同样作为一价离子,钠离子在蒙脱石表面形成的吸附是所谓外球吸附,即钠离子外面结合着一层水分子,以水合离子的形式和蒙脱石表面吸附,而钾离子形成的是内球吸附,即钾离子嵌入了蒙脱石晶格,这一现象表明,不同离子不仅存在价态上的区别,其与蒙脱石的吸附方式也存在不同,因此分析其影响的时候不能简单视之。

目前对蒙脱石胶体的模拟研究不足之处在于理想性太强,研究者多基于自己对于聚结状态的想象构建模型并且直接把模型施加限制,在此基础下讨论难免脱离实际之嫌。而大尺度的颗粒自由运动模型又由于巨大的算力要求而鲜见。Underwood 等人^[41]采用全原子分子动力学模拟方法,构建了一个包含 30 个直径 10 nm 的蒙脱石片,盒子尺寸为 24 nm*24 nm*40 nm 的巨大模拟体系,通过删水控压的模拟策略来研究蒙脱石的去水化过程,他的模拟体系具备相当的胆量和开创性,是研究蒙脱石胶体的理想模型。我们只需按比例缩小蒙脱石颗粒使体系减少到我们的计算能力可以满足的程度,就可以研究 platelet scale 下的蒙脱石自由运动,观察到最接近真实的聚结方式。

1.3 改性聚丙烯酰胺作用机制研究现状

目前,高性能抗温抗盐降滤失剂主要是人工合成类,相比天然物质改性降滤失剂,可调控性更好、性能上限更高^[42,43]。合成方法通常是选择多种单体直接共聚制备聚合物,这样制得的聚合物就兼备所有单体所具备的性质,筛选不同的单体和优化单体配比就是合成方法的关键所在。此外还有通过接枝、醚化、交联等手段调节聚合物构象以进一步增强其性能的方法。在大量的实验研究中,研究人员已经归纳出了一系列功能单体,其作用包括抗温抗盐、吸附、水化等,然而对这些不同基团的微观作用机理的认识还很不足,理论跟不上实际发展。

1.3.1 新材料研究进展

聚丙烯酰胺本身就是常用的降滤失剂,然而其性能已经达不到深层环境的要求,以聚丙烯酰胺为基体,在聚合物链上引入其他基团以增强其性能的产物称为改性聚丙烯酰胺,改性后的聚丙烯酰胺具有更强的抗温抗盐效果、能在深层环境下保持低滤失量^[44,45]。

李真伟等人^[46]选择丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)和 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)五种单体,以 AM:AA:AMPS:DMDAAC:NVP=35:10:35:10:10 的摩尔比合成了一种降滤失剂。抗温达 230 °C,抗盐至饱和,抗 CaCl₂/MgCl₂ 可达 2%,性能比肩国外公司商用产品 Dristemp 和 Driscall D。白秋月^[47]采用 N, N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)、DMDAAC、NVP 和 AMPS 共聚制得一种降滤失剂。单体最优质量比为 DMAA:AMPS:DMDAAC:NVP=10:2:1.5:1,抗温达 255 °C,其采用不易水解的 DMAA 替换了易水解的 AM 可以增强聚合物的抗盐性能。马喜平等人^[48]以 AM、AA、AMPS、对苯乙烯磺酸钠(SSS)和 DMDAAC 为合成单体,合成了一种降滤失剂。最优配比为质量比 AM:AMPS:SSS:AA:DMDAAC=30:40:8:15:7。可抗 180 °C 高温。孙立君等人^[49]将二氧化硅纳米颗粒引入降滤失剂,选择 AM、AMPS、衣康酸(IA)、DMDAAC 为单体,合成一种有机/无机复合降滤失剂。最佳反应条件为质量比 AM:AMPS:IA:DMDAAC:改性二氧化硅=8:5:2:1:0.96。结果表明,淡水基浆中加量为 1.5%时,FLAPI 为 5.8mL,具有良好的降滤失性能;盐水基浆中加量为 3.0%,FLHTHP=18.4mL,具有良好的抗盐性;滤饼的扫描电镜图片表明滤饼致密具有清晰的网络结构。

从上述研究中可以看出,常用的聚丙烯酰胺改性基团包括 AMPS、DMDAAC 和 NVP 等,AMPS 含有磺酸基带负电,属于阴离子基团;DMDAAC 为阳离子基团;NVP 结构为环状,空间位阻较大,且可以与邻位的 AM 基团形成氢键抑制其水解。这些基团种类不同,共聚在一起可以产生好的降滤失效果,但对每种单体的作用机制认识并不清楚。此外,从这些研究确定的配比可以看出,改性聚丙烯酰胺有时仍是 AM 单体的占比为主,有时则是改性基团占比主导,因此,各单体的配比是一个相当重要的参量,是产品最终性能的决定性因素,对单体占比如何影响降滤失剂性能的机制也是不清楚的。最后,我们发现,虽然钠盐和钙盐同样是作为地层中侵入钻井液的盐,但在研究抗盐降滤失剂的课题中,抗盐和抗钙是分开而论的,抗盐实质上特指抗 NaCl。当前绝大部分研究中的降滤失剂均能有很强的抗盐效果,甚至抗盐达饱和,然而论及抗钙,往往仅能是百分之几数量级的低浓度。无论抗盐还是抗钙,其性能表征结果都是从配置好的泥浆上测得的,

这就很难说是盐钙和降滤失剂的作用占主导还是和泥浆中的其他相的作用占主导导致了泥浆性能的破坏，降滤失剂与盐钙的作用关系是不清楚的。

1.3.2 机理研究进展

前述的改性聚丙烯酰胺的作用机理问题，可以分成两部分，一部分是与蒙脱石胶体的作用，一部分是与盐钙的作用，我们试图从泥浆的滤失性中剥离出不同的作用来分类讨论。目前的降滤失剂的研究重性能而轻机理，有些研究文章甚至没有给出任何机理解释的内容，我们在此对现有的认识进行分类梳理，以便于了解目前机理研究中存在的问题。

(1) 与蒙脱石胶体的作用机制

与蒙脱石颗粒无作用的，如预胶化淀粉、PEO 等非离子型降滤失剂，其作用机理是，基于其不带电和与蒙脱石作用弱的特性，而得以无孔不入的堵塞滤饼的孔隙^[50]。二者相比，预胶化淀粉中含有大量羟基，亲水性比 PEO 好，因此对要渗透过滤饼的水分子的阻拦性更强，所以降滤失效果比后者好。聚合物的亲水性和所带基团的极化能力有关，因为水是极性分子，自带偶极矩，负电中心在氧原子上，相似相容，极化能力强的基团如羟基、羰基或带电的基团具有较强的亲水性。亲水性对于理解降滤失剂作用机理非常重要^[51,52]。

改性聚丙烯酰胺属于两性离子型聚合物，既含有阴离子基团也含有阳离子基团，可以通过氢键、静电作用与蒙脱石发生吸附，这种吸附的产生对蒙脱石胶体有几种有益的影响。首先是增厚蒙脱石的水化膜^[53]，这种看法来源于 DLVO 理论以及扩散双电层模型^[54,55]。DLVO 理论认为胶体颗粒的聚结分散状态是颗粒间范德华作用和渗透作用的加和，颗粒在吸引和排斥力作用间维持间距的平衡，所以排斥能和吸引能的相对大小就是胶体系统稳定性的决定因素^[56]。加入电解质对吸引能的影响很小但却能大大降低颗粒间排斥^[57]。但是由于 DLVO 理论基于场近似，忽略了离子和不同形状颗粒胶粒的特殊吸附作用^[58]，导致其在微观尺度($< 3 \text{ nm}$)下的适用性不佳。例如，该理论没能预测蒙脱石的稳定水化态。扩散双电层模型基于 DLVO 理论，是一种描述胶体颗粒结构的模型，经过数十年的发展，目前已成为理解胶体颗粒运动行为的基础。该模型认为，在胶体中，带电颗粒会吸附一定数目的反离子^[59,60]，在其周围形成一个吸附-扩散平衡的双电层，当带电颗粒碰撞的时候，双电层会先于颗粒相撞，双电层重合时，层中离子产生的排斥阻止颗粒聚结^[61,62]。双电层越厚，颗粒间距就越大，颗粒的分散性就越好。类似的，不带电但亲

水性好的聚合物基团会在其周围通过极化作用形成一个水分子层，称为水化层，基团的亲水性就是水化能力，水化层的厚度标识了聚合物基团的水化能力大小。人们认为，吸附的发生会使两者的双电层叠加，进而增加颗粒间的排斥，使颗粒更分散^[63]。第二是阻止细小蒙脱石颗粒的聚结，由于吸附的发生，蒙脱石颗粒的运动自由度要受蒙脱石链刚度的限制，这种限制可以阻止蒙脱石颗粒，尤其是那部分粒径细小的颗粒的聚结，使粒径分布维持在一个合理的区间，让滤饼上的微小孔隙得以堵住，以便形成形态薄而韧的滤饼^[64,65]。第一、第二两种作用都保护了细小蒙脱石胶体颗粒免于聚结，因此并称护胶作用。第三是增粘，大分子聚合物链在水中充分舒展开以吸附蒙脱石作为节点，形成空间网络结构，网络本身又带有亲水性，这将影响大范围的水分子运动，增大体系的粘度，阻止水的滤失^[66,67]。这些是改性聚丙烯酰胺的核心作用机理，关于各种因素对其性能破坏的讨论也不出以上作用影响的范畴。

（2）抗盐机制

所谓聚合物抗盐，是指抵抗聚合物链水动力学尺寸因阴离子基团受阳离子吸引而导致的减少^[68,69]。盐的存在会压缩胶体颗粒的双电层厚度，盐浓度越高，双电层越薄，颗粒排斥越低，越容易聚结。聚合物基团的水化也会由于盐离子水化对水分子的争抢而降低，使链间缔和程度增加。阳离子对聚合物基团的吸引不仅限阴离子基团，还包括中性基团的负电中心。而水动力学尺寸的减少也不仅由阳离子引起，聚合物自身的亲疏水性、自缔合性和链刚性都会影响聚合物的构象。

提高改性聚丙烯酰胺的抗盐性能，关键在于选择抗盐性更好的基团和调整不同基团间的配比。从单体的本征特性来看，AM 可以提高聚合物链的亲水性；AA 含有羧基，亲水性更强^[70]；NVP 含有吡咯烷酮环状结构，可以增强分子链刚度，减少阳离子导致的链弯曲^[71]；SSS 含有磺酸基和苯环，热稳定性好；AMPS 基团刚性强，空间位阻大，且磺酸基团对钙镁等高价阳离子不敏感；DMAAC 是季铵盐阳离子单体，可以增强聚合物链与蒙脱石颗粒的吸附，另外 DMAAC 在主链上引入环装结构，提高链刚性的能力更强，但 DMAAC 含量大时会由于吸附过多导致絮凝，反而破坏了胶体稳定性^[72]。尽管研究人员已经筛选出了抗盐基团，但是对抗盐机理、不同基团比例组合产生的构效关系的认识仍然不足。

1.4 研究内容和研究方法

本课题针对我们发现的钻井液降滤失剂研究领域中的一些认识尚不清楚的机理问题,采用全原子分子动力学模拟这一研究微观相互作用的强大工具,构建具有代表性的模型,从中得出合理的机理解释,以计算模拟的方法推动机理认识的发展。我们关注的问题和研究方法将在下面介绍。

(1) 蒙脱石胶体盐侵聚结机制研究。采用自由运动的蒙脱石胶体模型,研究了三种离子环境(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})中的蒙脱石颗粒聚结行为,以期从颗粒聚结方式的角度解释不同离子引发聚结能力不同的原因。

(2) 改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体作用机制研究。构建了蒙脱石胶体和改性聚丙烯酰胺共存的模型,如实反映真实的钻井液状态,通过研究改性聚丙烯酰胺和蒙脱石颗粒的吸附行为和聚合物自身的构象变化,揭示其作用机制。

(3) 改性聚丙烯酰胺抗盐机制研究。构建了无盐(低盐)和两种高盐(Na^+ 、 Ca^{2+})环境下的改性聚丙烯酰胺溶液模型,研究不同盐环境中的聚合物构象变化,对比不同改性基团的抗盐性,揭示抗盐机制。

第 2 章 分子动力学模拟方法简介

2.1 分子动力学模拟概念

分子动力学模拟(Molecular dynamic simulation)基于牛顿的第二定律，即力等于质量乘以加速度。根据这个基本原理，可以描述原子在外力作用下的运动状态。对含 N 个相互作用原子的体系，MD 模拟求解其牛顿运动方程：

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i, i = 1 \dots N. \quad (2-1)$$

每个原子所受的力为势能函数 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 的偏导数的负值：

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2-2)$$

模拟过程中，会在很小的时间步长内同时求解这些方程。然后让体系演化一段时间，同时确保温度和压力维持在设定值，并以一定的时间间隔将原子坐标写入输出文件中。随时间变化的坐标即是系统的轨迹。经过初始的一些变化之后，系统通常会达到平衡态。通过对平衡后的轨迹进行平均，就可以从输出文件中提取出许多宏观性质。

分子动力学中的压力可以由动能和维里来计算。无论是否在模拟中使用压力耦合，模拟盒子的压力值都会大幅波动。瞬时压力没有意义，也没有明确定义。在皮秒级的时间范围内，它通常不能很好地反映真实压力。这种变化是完全正常的，因为压力是一种宏观属性，只能作为时间平均值进行正确测量，而在微观尺度上则通过压力耦合进行测量和调整。压力变化的程度和速度取决于系统中原子的数量、使用的压力耦合类型以及耦合常数的值。

恒温器旨在通过某种方式调节系统温度，帮助模拟从正确的系统（即 NVT 或 NPT）中采样。在模拟中，温度是根据系统的总动能计算出来的。

周期性边界条件(PBC)的使用是为了避免有限尺寸引起的边界效应问题，并使系统更像无限系统，但其代价是可能产生周期效应。

位势截断是在计算非键相互作用时，限制原子间的相互作用范围，忽略了距离超过一定范围的原子键的相互作用，减少在相互作用过弱的原子上消耗算力，以此来降低计算复杂度，提高计算效率。截断方法分为硬截断和软截断，硬截断指直接忽略截断半径以外的相互作用，而软截断是在超过截断半径后随距离逐渐降低相互作用的权重。通过合理设置截断方法和截断半径可以在保证计算结果准确的同时大大提高计算效率。

2.2 模拟软件和力场参数

2.2.1 GROMACS

GROMACS(GROningen MACHine for Chemical Simulations)是由瑞典皇家理工学院和乌普萨拉大学联合开发的开源软件^[73]。GROMACS 是一个用于执行分子动力学模拟和能量最小化的引擎。分子系统的势能函数是多维空间中的一个超曲面，具有非常复杂的形貌。它有一个最低点，即全局极小值和大量的局部极小值。在这些点上，势能函数对所有坐标的导数都为零，并且所有的二阶导数都是非负的。二阶导数组成的矩阵称为 Hessian 矩阵，它具有非负特征值；只有对应于（孤立分子）平动和转动的集约坐标具有零特征值。局部极小点之间存在鞍点，其 Hessian 矩阵仅有一个负的特征值。通过这些点系统可以从一个局部极小点转移到另一个局部极小点。

分子间相互作用通过势能函数来描述，GROMACS 中常用的势能函数包括 Lennard-Jones 势和 Coulomb 势。这些势能函数用于计算原子或分子之间的相互作用能，从而确定体系的总势能。

其 Lennard-Jones 势的形式为：

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2-3)$$

Coulomb 势的形式为：

$$V_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \quad (2-4)$$

通过数值求解微分方程组，可以得到原子和分子在时间上的位置和速度变化。常用的数值积分方法包括 Verlet 算法和 Leapfrog 算法。

使用 GROMACS 进行 MD 模拟的整体流程如图 2-1 所示。

2.2.2 Clayff 力场

力场是势函数和参数化相互作用的集合，可用于研究物理系统。力场用以描述粒子（通常是原子）之间的相互作用，包含两个主要部分，其一是用于描述势能及其导数（力）的一组方程（称为势函数），其二是这组方程中使用的参数，由于我们的模拟运行在 GROMACS 平台上，要将所用力场的势函数换成 GROMACS 设定的形式，参数也需要进行换算以保证自治。

Clayff(Clay forcefield)是一种用于描述含有粘土矿物的体系中粒子间的相互作用的分子立场。其原始文献由 Cygan 等人^[74]于 2004 年发表在 J. Phys. Chem. B 上, 被广泛应用于粘土矿物的分子动力学模拟研究中。

Clayff 力场的独特之处在于它专门针对粘土矿物的结构和性质进行了参数化和优化。它考虑了粘土矿物层间的范德华相互作用、氢键和电荷传递等效应, 可以较好地描述粘土体系中的结构和动力学行为。Clayff 力场已成功应用于粘土矿物的各种研究领域, 如粘土纳米片层的堆积、粘土纳米复合材料的形成、粘土在水合过程中的膨胀和收缩等。它为研究人员提供了一种可靠和准确的工具, 用于模拟粘土体系的结构、热力学性质和动力学行为。

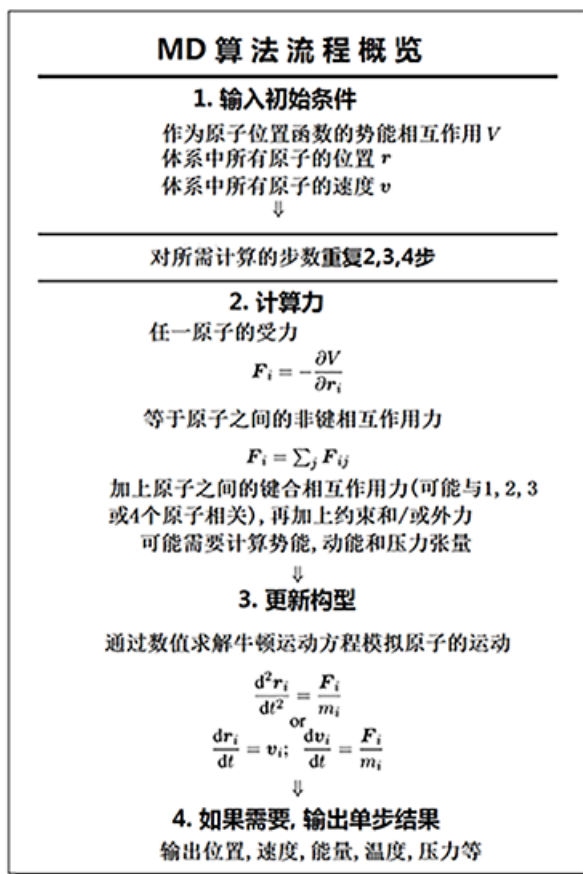


图 2-1 GROMACS 模拟流程简图
 Figure 2-1 GROMACS Simulation Flowchart

Clayff 是基于经典力场的原理, 其中每个原子都被赋予一组参数来描述其化学性质和相互作用。非键相互作用方面, 使用了 Lennard-Jones 势和 Coulomb 势。而成键相互作用方面, 其只对羟基的键和金属原子-羟基的键角做了参数化, 大量其他原子则主要视为非键相互作用, 这使得 Clayff 力场在与 GROMACS 整合时存在一定困难。本文已将

原始文献中的参数与 GROMACS 单位进行了换算，在此列出本文中蒙脱石采用的原子参数，如表 2-1 所示。

表 2-1 GROMACS 单位化 Clayff 力场参数
Table 2-1 GROMACS-unitized Clayff force field parameters

Number	Forcefield type	Element type	Position in lattice	Charge (e)	ϵ (kJ/mol)	σ (nm)
1	ob	O	Bridging oxygen	-1.05	0.650170	0.316556
2	oh	O	Hydroxyl oxygen	-0.95	0.650170	0.316556
3	obos	O	Octahedral substitution bridging oxygen	-1.181	0.650170	0.316556
4	ohs	O	Octahedral substitution hydroxyl oxygen	-1.081	0.650170	0.316556
5	oe	O	Hydroxyl oxygen at edges	-0.7875	0.650170	0.316556
6	ao	Al	Octahedral aluminum	1.575	5.56388E- 06	0.427100
7	aoe	Al	Octahedral aluminum at edges	1.8375	5.56388E- 06	0.427100
8	st	Si	Tetrahedral silicon	2.1	7.70065E- 06	0.330200
9	mgo	Mg	Octahedral substitution magnesium	1.361	3.77807E- 06	0.526400
10	ho	H	Hydroxyl hydrogen	0.425	0.000000	0.000000

2.2.3 CHARMM 力场

本研究中的聚合物模型采用 CHARMM 力场进行参数化。CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics 哈佛大学计算化学大分子力学) 是一款广泛应用于多粒子系统的分子模拟程序^[75]，具有一整套能量函数、多种增强型采样方法，并支持 QM/MM、MM/CG 等多尺度技术和一系列隐式溶剂模型。CHARMM 主要针对生物系统，包括肽、蛋白质、修复基团、小分子配体、核酸、脂质和碳水化合物在溶液、晶体和膜环境中的行为。CHARMM 还广泛应用于无机材料的材料设计。CHARMM 包含一套全面的分析和建模工具，在各种平台（包括并行集群和 GPU）上均可实现高性能。目前由 Martin Karplus 领导的一大批开发人员积极维护，他们提拱了专门针对 GROMACS 的力场参数的整合版本，可以方便的在 GROMACS 平台使用。

第 3 章 蒙脱石胶体盐侵聚结机制研究

蒙脱石胶体的分散或聚结状态会对其吸附或增粘等多方面的应用产生重要的影响。基于大量的实验数据，Schulze-Hardy 规则总结出钙离子和钠离子的聚结值比值为 100:1.6，这表明不同类型的盐引起聚结的能力之间差异极大。目前胶体领域主导的 DLVO 理论和扩散双电层模型无法给出几个纳米尺度下的微观分子细节。而实验上的研究大都形而上的将聚结模式归纳为边边、边面、面面聚结，然而由于尺度和实验方法的限制缺乏验证。因此，本章采用分子动力学模拟方法，研究不同类型盐导致蒙脱石胶体聚结的机制，研究结果将为理论和实验研究提供参考。

3.1 模型及模拟参数

3.1.1 建模

本模型中采用的蒙脱石为单斜 C2/M 空间群，晶胞分子式为 $\text{Na}^{+0.75}[\text{Si}_8\text{Al}_{3.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 。晶格参数为 $a = 5.23 \text{ \AA}$ ， $b = 9.06 \text{ \AA}$ ， $c = 9.60 \text{ \AA}$ ，晶格矢量夹角为 $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 99^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。晶格结构如图 3-1(a)所示。

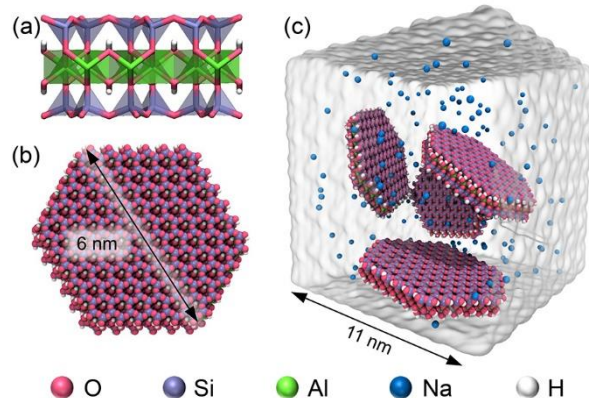


图 3-1 胶体模型示意图。(a)蒙脱石晶体结构；(b)蒙脱石纳米颗粒结构图；(c)蒙脱石胶体模型
Figure 3-1 Schematic diagram of the colloid model. (a) Crystal structure of montmorillonite; (b) Montmorillonite nanoparticle structure; (c) Montmorillonite colloid model

蒙脱石颗粒模型采用 Material Studio 软件构建，先将蒙脱石晶格扩展成一个足够大的超晶胞，再沿 AC 面和 B 面切出直径约为 6 nm 的蒙脱石颗粒，这两个晶面被证明是最接近真实的蒙脱石边缘晶面^[76]。同构取代的位点在晶格中随机选取，同时保证不会有相邻的取代^[77]。颗粒的边缘断键处用氢或羟基补齐以平衡电荷。蒙脱石颗粒被处理为刚体，除了氢原子被允许自由移动。得到的蒙脱石颗粒如图 3-1(b)所示。

通过 GROMACS 自带的建模模块, 在 $11\text{ nm} \times 11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ 的正方体盒子中插入 4 个这样的蒙脱石颗粒, 同时确保颗粒的初始最小间距超过了 2 nm , 来保证模型初始状态下蒙脱石胶体是均匀分散的。然后插入一定数量的离子和足够的水。最终的模型如图 3-1(c) 所示。

3.1.2 胶体聚结模拟设置

本研究的模拟计算采用 GROMACS 5.1.4 软件包完成。蒙脱石和离子的力场参数采用 Clayff。水模型采用了 SPC/E。范德华作用截断设为 1.2 nm 。静电相互作用采用 PME 方法计算。温度和压力耦合器分别采用 Nose-Hoover 和 Parrinello-Rahman。模拟在 NPT 系综下进行。步长为 1 fs 。温度为 473 K , 具体模拟时间如表 3-1 所示。

表 3-1 模拟体系参数
Table 3-1 Parameters of the simulation system

System type	Salt type	Salt concentration (mol/L)	Simulation time (ns)	Run time
Ion-free	—	—	210	2
		—	500	1
Na^+	NaCl	0.5	210	2
		1.0	210	1
		2.0	210	1
		2.0	500	1
		2.0	210	2
K^+	KCl	0.5	210	1
		1.0	210	1
		2.0	210	1
		2.0	500	1
		2.0	210	2
Ca^{2+}	CaCl_2	0.5	210	1
		1.0	210	1
		2.0	210	1
		2.0	500	1
		2.0	210	1

所有的数据分析工作采用 GROMACS 自带的分析模块完成。可视化和分子运动轨迹分析采用 VMD 1.9.3^[78]。

3.1.3 限制性分子动力学模拟设置

为了研究颗粒聚结过程中的过渡态和自由能变化, 我们进行了限制性分子动力学模拟和伞状采样^[79]。模型如图 3-2 所示。用到的蒙脱石颗粒和胶体模型中采用的是完全相同的。初始状态下, 两个颗粒相互平行, 质心间距为 1.2 nm 。下方的颗粒被施加限制禁止移动, 上方的颗粒也被施加了限制以保证其移动时保持和下方颗粒的平行并且重叠面积几乎不变。给上方颗粒施加拉力使其被向上匀速牵引。模拟盒子被设为 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 5$

nm 以确保模型的周期性映像不会影响力采样的准确性。整个牵引过程在颗粒间距达到 2.5 nm 时结束。然后从牵引过程的轨迹中抽取构象，进行伞状采样模拟，每个构型采样 30 ns。最终，通过函数拟合^[80]的方式获得整个过程中的平均力势变化。

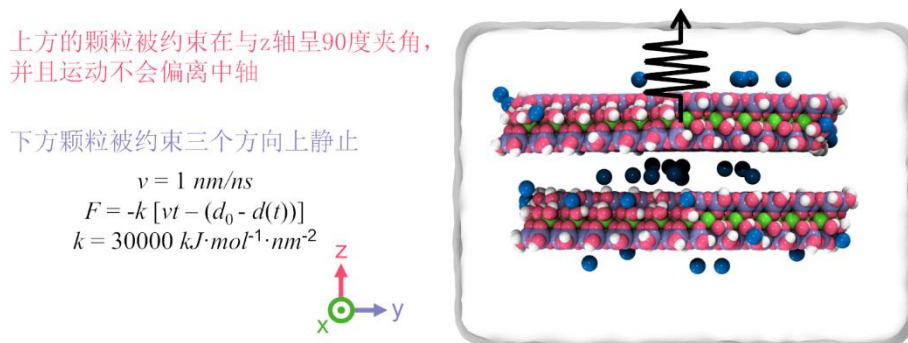


图 3-2 限制性分子动力学模拟模型说明以及伞形采样参数设置

Figure 3-2 Schematic modeling of steered MD simulations and parameters for umbrella sampling

3.2 结果与讨论

3.2.1 聚结模式和聚结界面结构

边边聚结模式如图 3-3(a)所示，四个颗粒通过边边连接的方式形成了一个更大的片层。从界面的局部放大图可以看出，在颗粒边缘处的羟基之间形成了大量的氢键，这导致颗粒间的结合非常牢固^[81]。此外，由于蒙脱石的强亲水性，以及边缘处的大量羟基，水分子倾向于向界面扩散，占据界面上的微孔，通过调整取向来加入界面处的氢键网络结构，并进一步强化颗粒间的结合。另外观察到，边边聚结的蒙脱石颗粒的取向并不一定是如图所示的二面角呈 180°。事实上，只要颗粒间形成了稳定的氢键结合，颗粒的二面角可以呈任何角度。图 3-3(a)的右下角表明了一种特殊的现象，颗粒边缘羟基的氢键结合被钠离子与羟基的结合替换了。钠离子通过静电相互作用与羟基结合形成一种半水化结构。这种现象是钠离子独有的，在钾离子和钙离子体系中均未观察到，这初步归因于钠离子的小水化半径与羟基结合的适配性。

部分面面聚结如图 3-3(b)所示，聚结的颗粒呈现相同的取向，并且相互平行。从界面图中可以观察到，蒙脱石颗粒的外侧是由硅氧四面体构成，而硅氧四面体的结构是硅原子居于中心位置，而氧原子在外侧。这种原子排布方式使蒙脱石的最外层从特定的晶向上看呈现锯齿状，带正电的硅原子居于齿槽，带负电的氧原子居于齿峰。最终结果导致只要颗粒间存在合适的相位差，就可以形成锯齿啮合形态的吸附稳定的聚结态。这同时也解释了聚结颗粒的取向为什么相同。Jonsson 等人通过蒙特卡洛模拟也预测了这种

层部分重叠的聚结状态，并将之称为“重叠硬币”^[82,83]，这种构象和我们的全原子动力学模拟的结果一致，并且我们的结果提供了更多结合机制和原子排列的细节。冷冻扫描电镜研究中观察到的蜂窝网络结构形态中，占主导的聚结构象就是这种“重叠硬币”，片层通过这种聚结保持片状同时增大了面积，构成了蜂窝网络节点间的骨架^[84,85]。

面面聚结如图 3-3(c)所示，这是一种钙离子体系中独有的聚结模式，四个颗粒以面面对应的形态聚结在一起，形成一个类晶。很明显，这种聚结方式可以极大的缩小胶体颗粒的表面积，降低表面能，导致胶体的分散性的严重破坏。这种钙离子独特的聚结方式能够为其高聚结值提供解释。从界面放大图可以看出，钙离子分布在界面的中心面上，形成一个单层离子层。这种分布方式可以对两侧的带负电的蒙脱石提供均匀的静电引力并且同时减小离子之间的排斥。

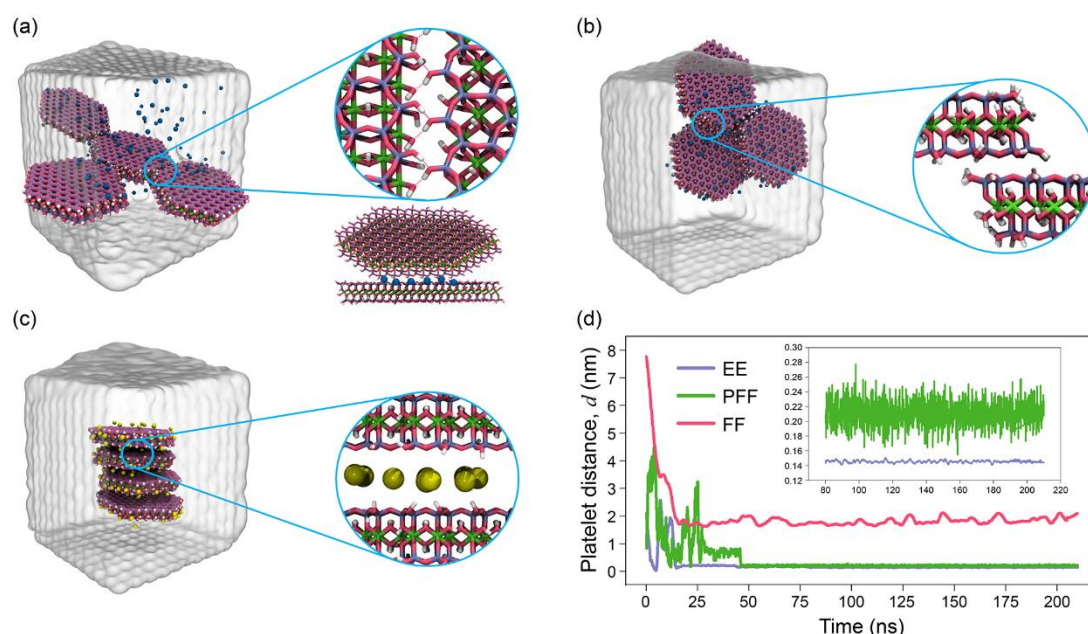


图 3-3 聚结模型以及聚结界面处分子结构示意图。(a)边边聚结；(b)部分面面聚结；(c)面面聚结；(d)不同聚结模式对应的颗粒间距离随模拟时间的变化

Figure 3-3 Schematic diagram of aggregation modes and interfacial molecular structure. (a) Edge-to-edge aggregation (EEA); (b) Partial face-to-face aggregation (PFFA); (c) Face-to-face aggregation (FFA); (d) Variation of particle distance with simulation time in different agglomeration modes

不同聚结方式下的颗粒距离变化如图 3-3(d)所示。首先，所有三种聚结方式都是稳定的，一旦发生只到模拟结束颗粒都不会分散。边边聚结和部分面面聚结的平衡颗粒最小间距分别为 0.147 nm 和 0.22 nm。0.147 nm 在氢键的长度范围内，而 0.22 nm 是硅氧四面体相互作用的平衡距离。另外，面面聚结的平衡质心距离为 1.65 nm，由于面面聚

结中颗粒没有直接接触，因此改用质心间距来描述颗粒的距离。1.65 nm 对应层间 3-4 个水分子层，这和之前的研究结果吻合^[86]。

总之，边边聚结和部分面面聚结是非常常见的聚结方式，其发生的内因是蒙脱石颗粒的固有结构，并且在无盐以及钠、钾、钙离子体系中都能被观察到。这两种聚结方式使得蒙脱石颗粒形成宏观上的卡片-房子结构，对胶体的分散性破坏并不强^[87]，这中状态下的钻井液粘度、滤失性好、载屑能力强。相反，面面聚集将严重破坏胶体的分散性，导致颗粒聚结粗粒化，粘度下降，滤饼质量变差。这种现象仅在钙离子体系中观察到，这说明了钙离子的独特影响。

3.2.2 颗粒相互作用能

不同聚结模式的颗粒在聚结过程中的相互作用能变化如图 3-4 所示。对于边边聚结模式，在颗粒从分散到聚结的变化过程中，相互作用能基本是负值。并且当颗粒彼此非常靠近时，吸引变得相当强。

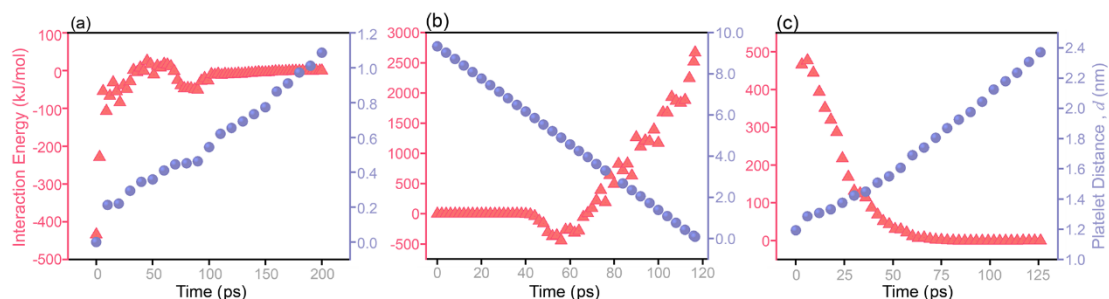


图 3-4 不同聚结模式对应的相互作用能随颗粒间距的变化。(a)边边聚结，右轴为颗粒间最小距离；(b)部分面面聚结，右轴为颗粒质心间距；(c)面面聚结，右轴为颗粒质心间距

Figure 3-4 Interaction energy variation with particle distance for different aggregation modes. (a) EEA, the right axis is the minimum distance between particles; (b) PFFA, the right axis is the center-of-mass distance between particles; (c) FFA, the right axis is the center-of-mass distance between particles

图 3-4(b)表示的是部分面面聚结模式的相互作用能变化，可以看出，当颗粒重叠面积较小时，存在一个非常显著的吸附。随着重叠面积的不断增大，相互作用转为排斥并急剧增强。

很明显，面面聚结的相互作用能在整个过程中呈现排斥，并且随着颗粒距离的减小呈指数型增大。当颗粒质心间距达到 1.87 nm 时，排斥趋近于 0。但是，我们观察到的面面聚结的平衡质心间距为 1.65 nm，对应的排斥能约为 17.62 kJ/mol，这表明存在一种结合力可以抵消上述这种排斥的作用。

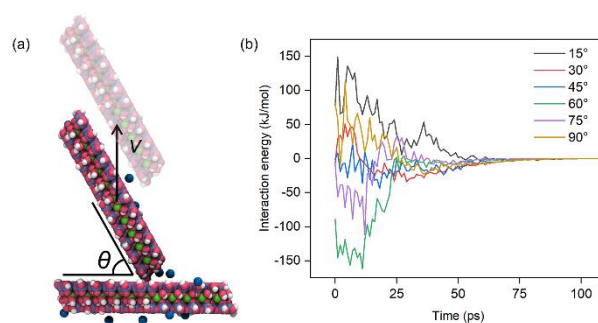


图 3-5 假想的边面聚结模型的相互作用能变化。(a)相互作用能计算模型示意图， θ 是两个蒙脱石颗粒间的二面角，上方颗粒被以一恒速度牵引远离下方颗粒；(b)呈不同二面角时，相互作用能随颗粒间距离的变化

Figure 3-5 Variation of interaction energy for a hypothetical model of edge-to-face agglomeration mode. (a) Schematic diagram of the interaction energy calculation model, θ is the dihedral angle between two montmorillonite particles, the upper particle was pulled away from lower particle with a constant velocity; (b) Variation of the interaction energy with the inter-particle distance for different dihedral angles

由于一些之前的研究中认为存在边面聚结这一聚结模式，所以尽管我们在模型中没有观察到这种现象，我们基于一种理想模型计算了这种聚结模式的相互作用能变化。模型如图 3-5(a)所示，相互作用能如图 3-5(b)所示。可以看到，边面接触的吸引在颗粒夹角为 60° 时达到最大，值为 150 kJ/mol 。这个值远低于边边聚结和部分面面聚结的吸引能。并且，要使可以稳定的维持这种聚结方式只有通过边缘羟基与晶格氧之间产生氢键或者离子的作用，这明显是非常难达到的。由于以上提到的因素，边面接触这种聚结方式可能仅仅是一种颗粒堆叠形态，而非一个稳定的聚结模式。

相互作用能的计算结果解释了为什么边边聚结和部分面面聚结如此的普遍。聚结过程中颗粒间的强相互吸引作用使得一旦颗粒以相应的方式碰撞就很容易发生聚结。然而，面面聚结的过程颗粒间一直存在强排斥，其背后的驱动力需要进一步讨论。

3.2.3 阳离子密度分布

根据扩散双电层理论，胶体颗粒周围的离子分布影响颗粒间的排斥，因此我们进行了密度分布分析。图 3-6 中最明显的特征是钾离子的双吸附层。这是由于钾离子的半径和蒙脱石晶格上的六角腔尺寸非常接近，因此可以嵌入其中，形成了图中的内层吸附层，模型如图 3-7 所示。这种吸附行为在此前的研究中被称为“内球吸附”^[88]。钠离子的半径小于钾离子，因此也能形成内球吸附，然而由于离子半径不匹配，无法形成稳定的内球吸附，导致在曲线存在一个小平台。相反，钙离子无法进入内层，呈现出单个吸附峰，

形成所谓的“外球吸附”。这些不同的吸附特征非常值得注意，将对聚结行为产生重要的影响^[89]。

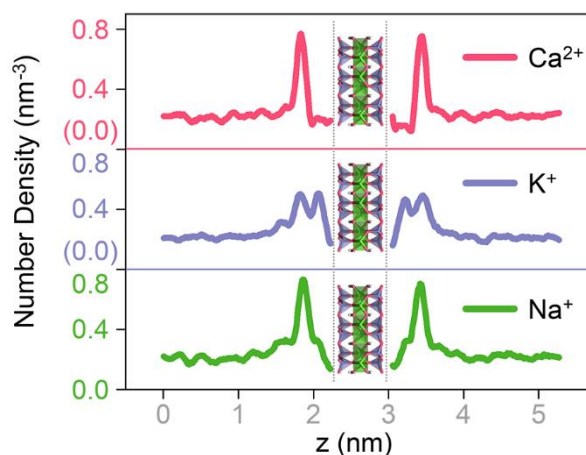


图 3-6 单个蒙脱石颗粒周围的离子密度分布。横轴是垂直于蒙脱石面的坐标

Figure 3-6 Ion density distribution around a single montmorillonite particle. The horizontal axis is the coordinate perpendicular to the montmorillonite surface

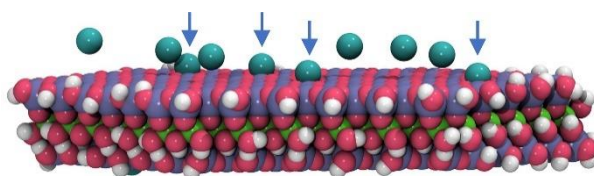


图 3-7 钾离子嵌入蒙脱石晶格六角笼中形成内球吸附的构型示意图

Figure 3-7 Schematic diagram of the configuration of potassium ions embedded in the hexagonal cage of the montmorillonite lattice to form an inner-sphere adsorption

3.2.4 径向分布函数及离子水化

除了阳离子的分布情况，阳离子与溶剂的作用也非常重要，在水溶剂环境中，离子以水化离子的形态存在。所以，研究不同离子的水化特征对理解其背后的机制是必要的。如图 3-8(b)所示，水中氧对三种不同阳离子的径向分布函数显示，钠离子的水化半径最小，峰值位于 0.234 nm，值为 7.758。钙离子的水化半径略大于钠离子，半径为 0.244 nm，峰值为 10.869。同时，钾离子的具有最大的水化半径，半径为 0.27 nm，峰值为 4.759。通过比较图 3-8(a)(c)(d)，明显，钠离子呈现最小的水化半径并且与其周围的水分子结合最为紧密。另一方面，钙离子的结合的水分子数量多，其周围的水分子的取向被钙离子的静电吸引作用强烈的影响，表现为带负电的氧原子直接指向中心钙离子。与前两者相反，钾离子周围的水分子排布非常松散，并且取向作用很弱。以上对比分析揭示了三种阳离子的水化能力排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ 。

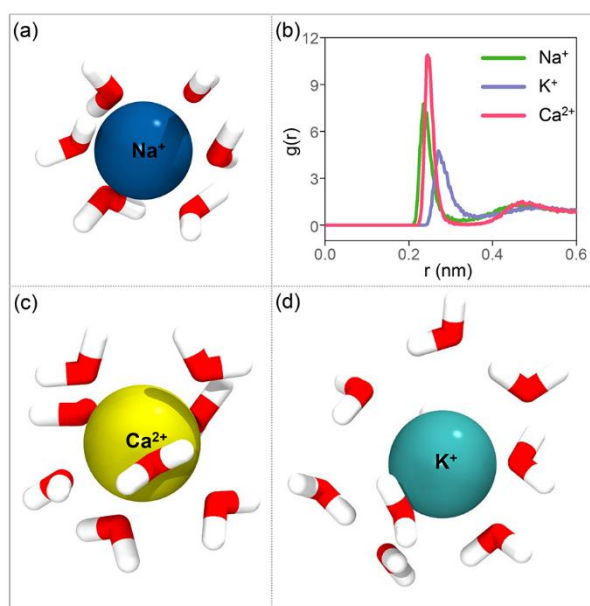


图 3-8 水化阳离子结构以及径向分布函数。(a)钠离子的水化结构；(b)水分子中的氧原子对阳离子的径向分布函数；(c)钙离子的水化结构；(d)钾离子的水化结构

Figure 3-8 Structure of hydrated cation and radial distribution function. (a) Hydration structure of Na^+ ; (b) Radial distribution function of oxygen in water (OW) to cation; (c) Hydration structure of Ca^{2+} ; (d) Hydration structure of K^+

3.2.5 面面聚结自由能

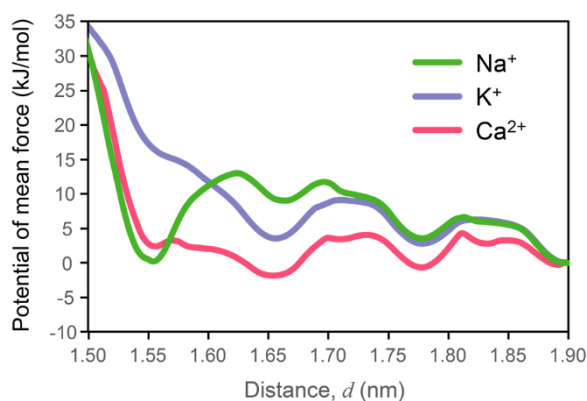


图 3-9 不同离子环境中，面面聚结自由能随颗粒质心间距变化图

Figure 3-9 Variation of free energy with particle center-of-mass distance in different cation environment

基于相互作用能计算，面面聚结过程中，当颗粒质心间距小于 1.87 nm 时，随着颗粒间距的减小，颗粒间排斥呈现指数性增大。然而，观察到的面面聚结颗粒间距为 1.65 nm。因此，我将伞状采样的初始颗粒间距设置为 1.50 nm^[90]。自由能计算结果如图 3-9 所示，曲线走势显示出明显的蒙脱石水涨特征，即能谷处对应一个特定的蒙脱石水化态，

而能垒则对应不同蒙脱石水化态之间的过渡态。不同类型的离子的能谷处于相同的位置，这说明影响面面聚结的能量的最主要的因素是蒙脱石的水化^[91]，然而曲线的形状和峰值大小却略有不同，这又表明阳离子在这个过程中起到关键性作用。面面聚结是水、阳离子和层间距等影响综合作用的结果。自由能的零点被设置在层间距 1.90 nm 处。此外如图 3-10 所示，我们计算了三个能谷处的离子和水的分布来辅助机理阐释。

首先分析钾离子的自由能曲线。在 1.55 nm 附近，钾离子的能量显著高于其他两种离子。如图 3-10(a)所示，钾离子的分布峰很宽，这表明钾离子在层间存在多个吸附层。这种多层离子分布产生了额外的静电排斥，导致自由能的显著增加。而且，这种影响随着层间距的减小表现的越发明显。如图 3-10(b)(c)所示，在 1.65 nm 和 1.78 nm 处，尽管由于“内球吸附”导致的多层分布依然存在，其对排斥的贡献已经很低了，这种排斥也逐渐消失。结果就是，钾离子的自由能曲线逐渐和钠离子的重合。

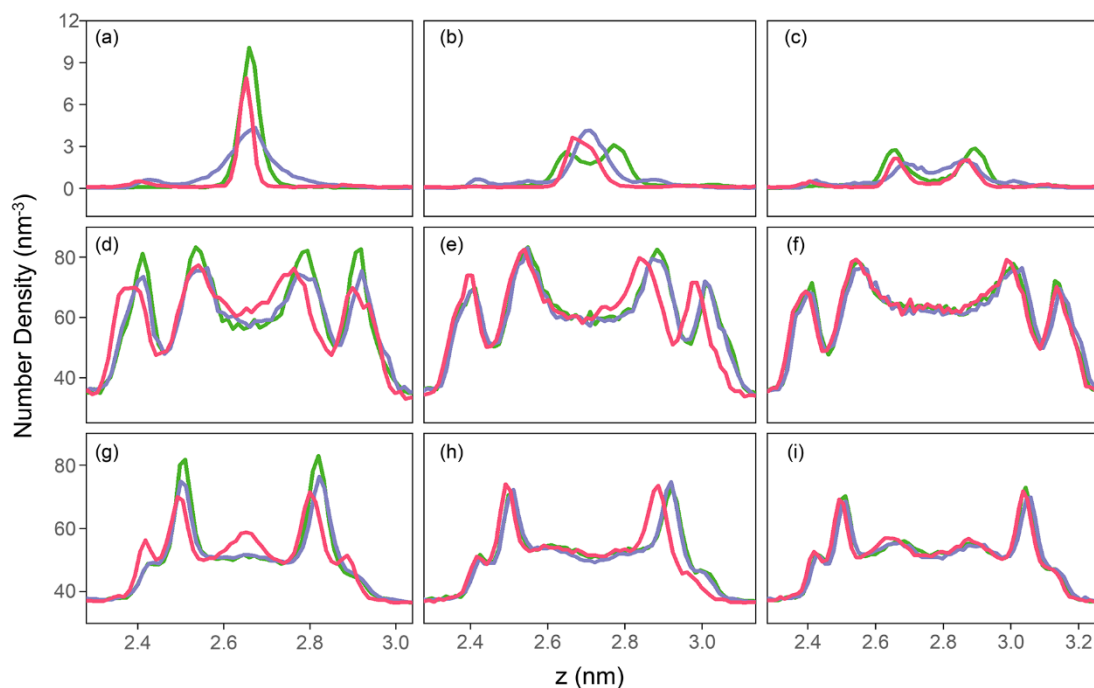


图 3-10 面面聚结自由能能谷处对应的面面间阳离子、水分子氢和水分子氧的密度分布。该图中三行分别是阳离子、水分子氢、水分子氧的密度分布，三列分别对应层间距 1.55nm、1.65nm、1.78nm；绿色曲线指钠离子体系，淡紫色曲线指钾离子体系，桃红色曲线指钙离子体系

Figure 3-10 Density distribution of cation, hydrogen in water(HW), and oxygen in water(OW) in the interlayer at the free energy valleys. The green color corresponded to the Na^+ system, the mauve color corresponded to the K^+ system, and the red color corresponded to the Ca^{2+} system

接下来分析钠离子的自由能曲线。在 1.55 nm 处，存在一个非常低的能谷。如图 3-10(a)所示，钠离子呈现单层排布，因此不存在阳离子排斥^[92]。另外，由于钠离子的最小的水化半径，产生了一种紧密排布的水化结构如图 3-11(a)所示，这种结构极大的平衡了

排斥力。然而，达到这个状态的势垒过高，导致我们很难在常规的胶体模拟中观察到这个现象。在 1.55 nm 到 1.65 nm 之间，自由能急剧增大。钠离子的小半径和低原子质量使其具有极强的扩散性。随着颗粒层间距的增大，更大的自由体系产生，这使得钠离子能够大量向层间扩散，形成了多层离子分布，如图 3-10(b)所示，这导致了阳离子排斥的增加和自由能曲线的相应上升。然而，在 1.78 nm 处以及更大的层间距，自由体积已经增大到让阳离子能够自由移动并扩散到低能量的位置，这就导致了阳离子排斥的逐渐降低，表现为自由能曲线的降低。

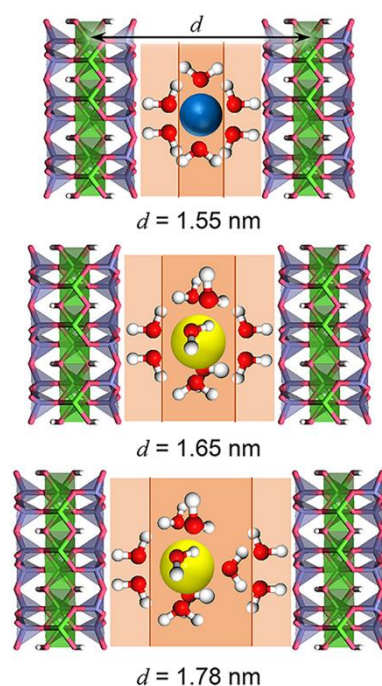


图 3-11 蒙脱石-水-离子在自由能谷处的结合模式示意图。(a)钠离子；(b)(c)钙离子。淡棕色色块标识了水分子的取向层，深棕色色块标识了水分子密排层

Figure 3-11 Schematic diagram of montmorillonite-water-ion bonding mode at free energy valley. (a) Na^+ ; (b,c) Ca^{2+} . Light brown is the oriented layer of water molecule; dark brown is the densely-packed layer of water molecule

最后分析钙离子的自由能曲线。在 1.55 nm 处，钙离子呈现单层分布并且形成了类似钠离子的水化结构。从 1.55 nm 到 1.65 nm，层间排斥持续降低，导致自由能的降低。在 1.65 nm 处，钙离子仍然呈现单层排布，其层间离子-水结构如图 3-11(b)所示^[93]。层间的水可以分为两层：密排层和取向层。密排层在图中被标识为深棕色，层中的水分子基于周围的阳离子-水环境以最稳定的方式排布。取向层表示为淡棕色，分布于两侧。由于蒙脱石的最外层由氧原子组成，带负电，因此周围的水分子呈现的取向为氢原子指向蒙脱石，氧原子指向钙离子。这种结构在静电吸引作用的基础上产生了一个额外的水化

结合作用^[94]。在 1.78 nm 处，层间的离子-水结构如图 3-11(c)所示。尽管钙离子不再是单层排布，其强静电吸引作用和强水化能力使得其自由能仍是相对最低的。随着层间距的进一步增大，这种水化结合作用的贡献逐渐消失，自由能曲线也逐渐与其他两种离子的重合。

总之，面面聚结由排斥和吸引两方面作用决定。排斥主要是由多层离子排斥和层间排斥导致的。另一方面，吸引则是由静电吸引和水化结合作用提供。以上这些因素的共同作用，导致了钙离子的独特聚结行为。而其他两种离子则由于水化半径太小或离子分布不均的原因，导致都无法形成稳定的聚结结构来平衡颗粒间排斥，也就无法形成面面聚结。

3.3 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法对蒙脱石的盐侵聚结过程进行了系统的研究，得到以下结论：

(1) 存在三种聚结模式，分别为边边聚结、部分面面聚结和面面聚结。

(2) 边边聚结和部分边面聚结是非常普遍的聚结模式，能够在所有模型，无论是无盐还是钠钾钙体系中均能观察到。这两种聚结模式产生的内因是蒙脱石的自身固有结构，如边缘处的羟基和外晶格的啮合。从相互作用能的角度，这两种聚结方式也具有自发性。可以观察到钠离子充当边边聚结中羟基结合的桥梁的特殊现象，这被归因于钠离子的水化能力和半径的适配。

(3) 面面聚结仅能在钙离子体系中观察到。这种聚结是非常稳定的，平衡时，颗粒的间距为 1.65 nm，相当于层间存在 3~4 个水分子层，这些水分子被一个均匀分布的单层钙离子层紧密的结合在一起。从相互作用能看，这种聚结方式存在很强的排斥，不具有自发性。后通过自由能计算和层间分子结构的详细分析，发现由于钙离子的强水化能力和强静电吸引，其在层间的单层排布以及水化结构极大的降低了排斥并增加了结合，从而抵消了颗粒间的排斥。而其他两种离子由于各种原因，无法形成稳定的结构，因而无法导致面面聚结。

(4) 面面聚结会极大的降低颗粒的总表面积，降低表面能，使蒙脱石胶体分散性严重破坏，导致颗粒聚结变大。而这是钙离子独有的聚结方式，这也就揭示了钙离子和钠离子聚结值之间的巨大差异。这些纳米尺度的分子细节是现有的理论无法提供的，它们的发现可以为此后的蒙脱石胶体相关研究提供有价值的参考和依据。

第4章 改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体的相互作用机制研究

钻井液是一个多相混合体系,降滤失剂以及其他各种钻井液处理剂和黏土共存在水中,彼此间存在吸附、交联、絮凝等相互作用,宏观上导致钻井液产生了黏度、造壁性、载屑性等各种性能。这种体系的复杂性,使得认识清楚降滤失剂的作用机制困难但必要。本章节针对降滤失剂与粘土在水中的相互作用这一重要侧面,采用分子动力学模拟方法,研究了四种不同类型的单体改性的聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体作用机制。通过分析吸附方式、吸附量来评价不同基团的吸附性;通过计算溶剂可及表面积、回转半径、均方位移等性质,来分析改性聚丙烯酰胺的分子构象变化规律以及其对吸附性的影响。

4.1 模型及模拟参数

4.1.1 单体选择

聚丙烯酰胺(PAM)是常用的降滤失剂,因为其成本低廉,具备良好的降滤失性能。然而随着油田开发转向深层,地下高温高盐的环境使传统降滤失剂性能失效。目前大量的研究关注如何通过改性来增强降滤失剂的性能,使之适应深层的恶劣环境。单体改性是一种有效的方法,通过引入抗温抗盐基团的方法提升聚丙烯酰胺的性能。单体改性是选择多种不同的抗温抗盐单体共聚制备新型的降滤失剂,以期优势互补之效,通过这种方法已经合成出了一大批高性能的降滤失剂。最常使用的单体有 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)。

共聚制备的降滤失剂难以说明其中的每种基团的作用机制,因此,本章选取四种不同类型的基团,包括阴离子单体 AMPS、中性单体 NVP、阳离子单体 DMDAAC 以及丙烯酰胺(AM)的水解产物阴离子基团丙烯酸(AA),对聚丙烯酰胺进行二元改性,来研究不同类型基团的改性对改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体相互作用的影响,进而解释不同基团的作用机制。

4.1.2 聚合物模型

考虑聚合物模型大小和计算效率的平衡,将聚合度设置为 100,单体改性的梯度设置为 20,采用 Material Studio 软件的 Random Copolymer 模块以随机共聚的方式构建聚合物模型,各聚合物模型中所含单体数量如表 4-1 所示。聚合物原子力场参数采用

CHARMM36 力场，电荷通过 Gaussian^[95]计算(B3LYP 泛函，6-31G 基组)，通过 Multiwfn 软件包采用 RESP 方法拟合得到^[96]。

表 4-1 不同类型改性聚丙烯酰胺各基团含量
Table 4-1 Content of each group of different types of modified polyacrylamide

非改 性	20%改性	40%改性	60%改性	80%改性	100%改性
100A M	20AA/80AM	40AA/60AM	60AA/40AM	80AA/20AM	100AA
	20NVP/80AM	40NVP/60AM	60NVP/40AM	80NVP/20AM	100NVP
	20AMPS/80AM	40AMPS/60AM	60AMPS/40AM	80AMPS/20AM	100AMPS
	20DMDAAC/80	40DMDAAC/60	60DMDAAC/40	80DMDAAC/20	100DMDA
	AM	AM	AM	AM	AC

4.1.3 体相相互作用模型

体系中采用的蒙脱石模型如图所示，模拟盒子尺寸设置为 10 nm*10 nm*10 nm。通过 GROMACS 的 insert-molecules 命令在盒子中均匀插入 4 条聚合物链，然后插入 10 个蒙脱石颗粒分子，保证初始状态下，降滤失剂和蒙脱石颗粒的分布均匀，随后加入钠(氯)离子平衡电荷，最后加入水分子，最终模型如图所示。蒙脱石和离子采用 Clayff 立场，水分子采用 SPC/E 类型。

为了加快计算效率，让体系尽快平衡，我们采用了模拟退火方案。首先经过能量最小化，和 5 ns 的 473 K 下的 NVT 预平衡后，进行模拟退火。退火类型为 single，退火点设置为 6 个，间隔 20 ns，总时长 100 ns，从 473 K 退火至 300 K。整个退火过程在 NVT 系综中进行，邻区截断采用 Verlet 方案，静电作用采用快速平滑粒子网格 Ewald(SPME)静电方法计算，范德华截断设置为简单截断。模拟退火结束后的模型进行了 10 ns 的 NPT(300 K, 1 bar)续跑。

4.2 结果与讨论

4.2.1 水解改性作用机制

(1) 基团吸附性分析

从图 4-1 可以看出，丙烯酰胺基团和丙烯酸基团存在完全不同的吸附方式。AM 基团吸附在蒙脱石的面上，吸附位点为氨基，吸附方式为氨基的氢原子吸附蒙脱石面上六元环中的氧，从图中看有对位吸附和间位吸附两种。然而，由于蒙脱石面上氧项链的硅原子的位阻以及自身晶体结构的刚性，使氨基与其产生稳定的吸附需要改变键角和二面

角，需要克服的势垒较大，因此不是一种容易达成的吸附方式，这使得酰胺基产生的吸附量较少。AA 基团的吸附方式与之产生明显的对比，AA 基团吸附在蒙脱石的边上，吸附位点为羧酸基，吸附方式为羧酸基的氧与蒙脱石边缘的羟基产生氢键吸附，从图中可以看出，仅一个侧面上就有 4 个吸附点位，这表明 AA 的吸附性很强。这是由于，一方面，AA 基团带有较强的负电性，且基团位阻不大，容易产生吸附；另一方面，蒙脱石侧面有大量自由移动的羟基，容易与带电基团产生氢键吸附。

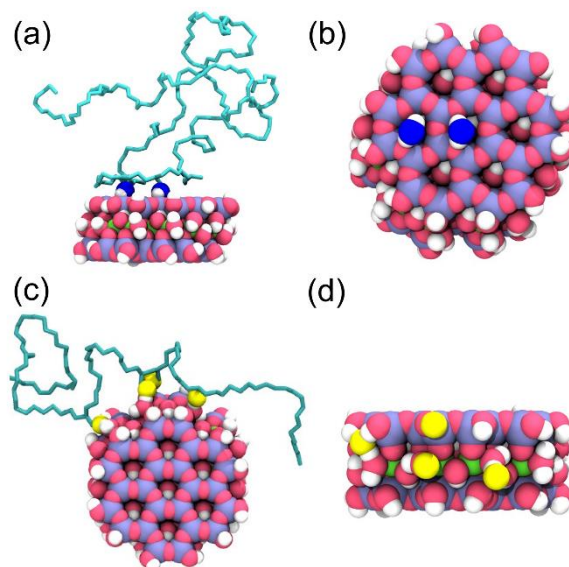


图 4-1 不同改性基团与蒙脱石颗粒吸附快照图。图中显示了聚合物主链并突出显示了参与吸附的基团。(a)(b)为丙烯酰胺基团的吸附方式，(b)图中突出显示的为氨基；(c)(d)为丙烯酸基团的吸附方式，(d)图中突出显示的为参与吸附的丙烯酸中的氧原子

Figure 4-1 Snapshot plot of adsorption of different modified groups with montmorillonite particles.

The figure shows the polymer backbone and highlights the groups involved in adsorption. (a) (b) shows the adsorption mode of the acrylamide moiety, (b) the amino group is highlighted in the figure; (c) (d) shows the adsorption mode of the acrylic acid moiety, (d) the oxygen atom in the acrylic acid involved in the adsorption is highlighted in the figure

对比图 4-2(b)图和(a)图，可以看出，随 AA 基团比例的增加，聚合物链和蒙脱石之间的相互作用始终表现为吸引，并且相互作用能的变化和吸附量的变化成正比，这印证了吸附量统计的准确性。从(a)图中可以明显观察到，纯 PAM 的吸附量相当低，这与我们从吸附方式上的预测相符；20 比例的 AA 基团改性使吸附量大增，这说明了 AA 基团的强吸附性，然而随着改性比例的增加，吸附量并没有递增，反而在高比例时下降，这表明有其他因素影响聚合物和蒙脱石的相互作用。

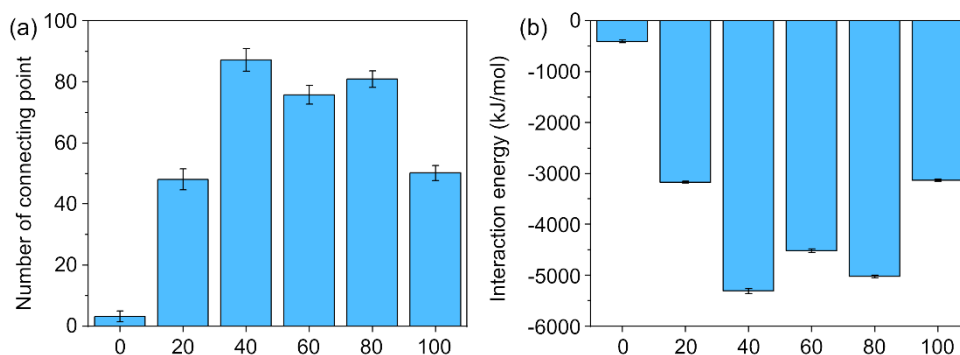


图 4-2 改性比例对吸附量、聚合物与蒙脱石间相互作用能的影响。(a)图为吸附量随 AA 基团改性比例的变化；(b)图为聚合物与蒙脱石间相互作用能随 AA 基团改性比例的变化

Figure 4-2 Effect of modification ratio on adsorption amount and interaction energy between polymer and montmorillonite. (a) The graph shows the variation of adsorption amount with the modification ratio of AA groups; (b) The graph shows the variation of interaction energy between polymer and montmorillonite with the modification ratio of AA groups

(2) 聚合物构象研究

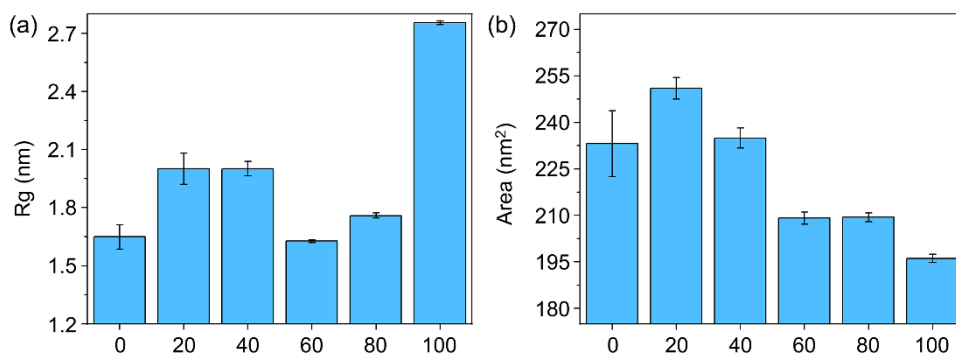


图 4-3 改性比例对聚合物回转半径、溶剂可及表面积的影响。(a)图为聚合物单链回转半径随 AA 改性比例的变化；(b)图为聚合物总溶剂可及表面积随 AA 改性比例的变化

Figure 4-3 Effect of modification ratio on polymer radius of gyration, solvent available surface area. (a) The graph shows the variation of polymer single-chain radius of gyration with AA modification ratio; (b) The graph shows the variation of polymer total solvent-accessible surface area with AA modification ratio

我们认为除了基团吸附性质，另一个影响聚合物和蒙脱石相互作用的重要因素就是聚合物链的构象。通过回转半径和溶剂可及表面积两个计算参量可以清楚的认识聚合物链构象随改性比例的变化情况。其中，回转半径是单条聚合物链平直程度的度量，能够代表聚合物链的柔顺性，以及是否发生自缔合；溶剂可及表面积可以说明聚合物体系整体的缔合程度，判断分散性。

结合图 4-3(a)(b)两图,我们发现,溶剂可及表面积的最大值出现在 20 处,由于 AA 是强吸附基团,吸附量大增,吸附有助于聚合物链的伸展,从回转半径的值上也能看出,此后随着 AA 改性比例的增加,溶剂可及表面积逐渐下降,这说明链与链之间的缔和程度不断增大;回转半径在 60 和 80 比例处相比低比例出现明显下降,但在纯 PAA 时出现陡增,这说明纯 PAA 时,聚合物链相当平直,然而此时对应着溶剂可及表面积的低点,这说明缔和程度再此达到最高。缔和是体系中平衡电荷的 Na 离子导致的,钠离子可以与 AA 基团产生强烈的静电吸引,使纯 PAA 呈现链直直的缔和在一起的现象,缔和面积相当大,导致了回转半径最大而溶剂可及表面积最小的结果。由于 AA 基团与钠离子的吸引作用,导致的高改性比例下的缔和加剧的构象辩护是吸附量降低的重要原因。

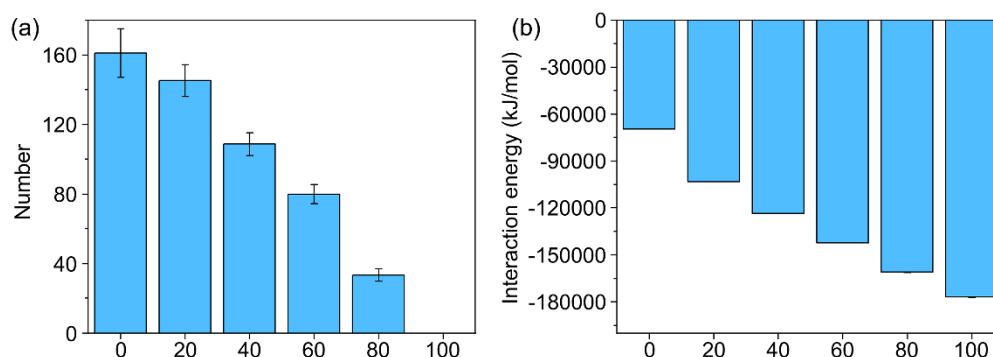


图 4-4 氢键数和相互作用能。(a)氢键数随改性比例变化;(b)聚合物间相互作用能随改性比例变化
Figure 4-4 Hydrogen bonding number and interaction energy. (a) Hydrogen bonding number with modification ratio; (b) Interpolymer interaction energy with modification ratio

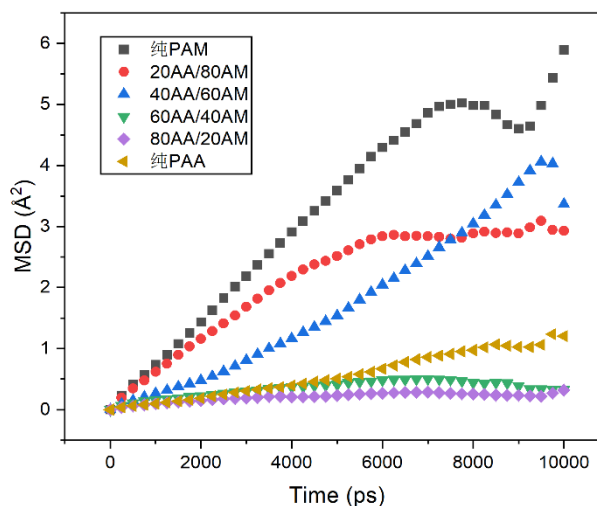


图 4-5 聚合物体系均方位移
Figure 4-5 Mean square displacement of all the polymers

从图 4-4(a)可以看出, 链间氢键数随着 AA 基团比例的增加而递减, 这表明链间的缔和显然不是由于氢键引起的; 而(b)图则表明, 链间的吸引随着改性比例的增加而递增, 因此可以判断, AA 改性的链缔和是由于自身的吸引和离子作用。

为了了解聚合物缔和对于聚合物整体运动能力的影响, 我们计算了聚合物体系的均方位移, 可以看到, AA 改性降低了聚合物体系的运动能力, 这种效果在低改性比例时还较轻, 当改性比例达到 60 时, 均方位移极具下降, 在高比例下均方位移均是很低的水平, 这表明高缔和严重影响了聚合物链的运动能力, 使其难以与蒙脱石发生碰撞, 由此降低了吸附。这证明了单体改性将改变聚合物构象, 而构象改变会严重影响聚合物和蒙脱石的相互作用^[97]。

4.2.2 中性基团改性作用机制

(1) 基团吸附性分析

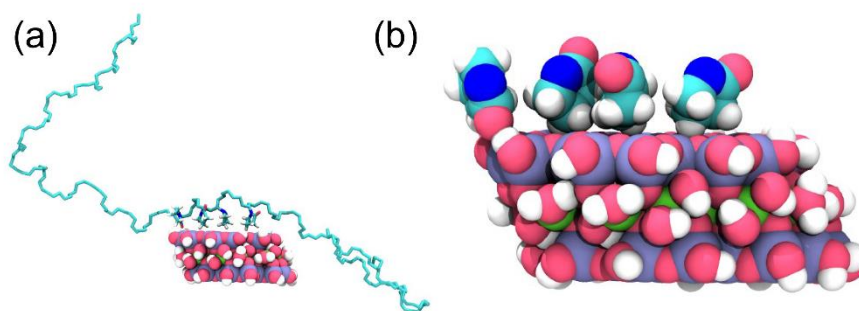


图 4-6 NVP 基团与蒙脱石颗粒吸附快照图。(a)图显示了主链的状态; (b)NVP 的吸附方式
Figure 4-6 Snapshots of NVP groups adsorbed to montmorillonite particles. (a) Figure shows the state of the backbone; (b) Figure highlights the adsorption mode of NVP

从吸附方式来看, NVP 基团并非吸附基团。由于吡咯烷酮通过氮原子与主链相连, 位阻小的外侧的易参与吸附的原子是电性较弱的碳氢原子, 因此不易于带电高的蒙脱石颗粒产生静电吸附, 图示的吸附快照中, 最左侧的 NVP 基团中的羰基和蒙脱石形成了氢键吸附, 这为图示的吸附方式的形成贡献了很强的结合力, 然而由于 NVP 环状分子的位阻作用, 这种氢键吸附是不多见的。因此, 参与吸附的 NVP 基团往往沿着蒙脱石面的外围形成小面积吸附, 这是同样是由于 NVP 的高位阻作用, 若沿着蒙脱石面中部形成大面积吸附势必导致吸附基团增多, 链伸直, 这在大分子侧链的聚合物, 势垒是很高的。

从吸附量上看, NVP 基团的确实不是吸附基团, NVP 的改性并没有增加吸附量, 并且由于吸附量很低, 统计误差较大, 吸附量和相互作用能大致符合但略有差异。纯

PNVP 的吸附量比纯 PAM 还低, 这表明 NVP 基团的吸附性弱与 AM 基团。从相互作用能的变化来看, 相比 AA 基团改性, NVP 基团改性的聚丙烯酰胺与蒙脱石的相互作用能虽然表现为吸引, 但是数值较低, 这说明聚合物和蒙脱石之间的相互作用弱。由于 NVP 基团和 AM 基团近乎同样差的吸附性, 在改性比例 20 到 60 间的吸附量增加, 很难说是 NVP 含量增加产生的吸附还是聚合物链缔和降低使 AM 基团产生了更多的吸附, 这还要从构象的研究中得到判断。

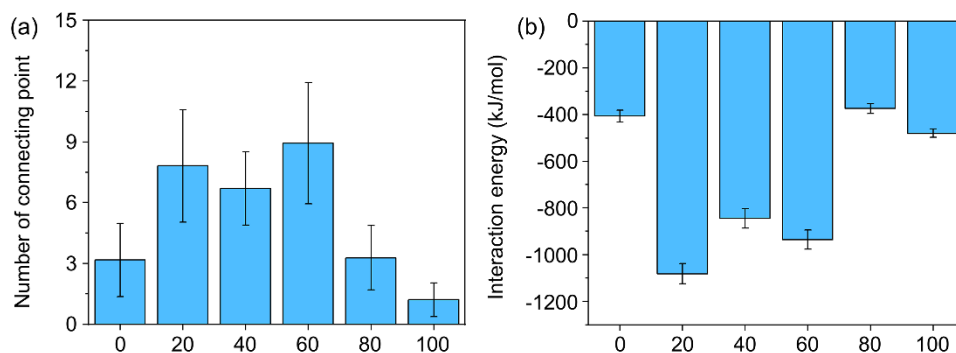


图 4-7 改性比例对吸附量、聚合物与蒙脱石间相互作用能的影响。(a)图为吸附量随 NVP 基团改性比例的变化; (b)图为聚合物与蒙脱石间相互作用能随 NVP 基团改性比例的变化

Figure 4-7 Effect of modification ratio on adsorption amount and interaction energy between polymer and montmorillonite. (a) The graph shows the variation of adsorption amount with the modification ratio of NVP groups; (b) The graph shows the variation of interaction energy between polymer and montmorillonite with the modification ratio of NVP groups

(2) 聚合物构象分析

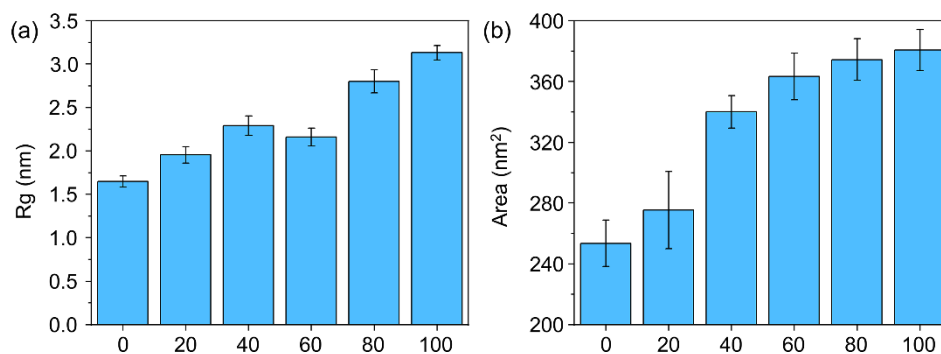


图 4-8 改性比例对聚合物回转半径、溶剂可及表面积的影响。(a)图为聚合物单链回转半径随 NVP 改性比例的变化; (b)图为聚合物总溶剂可及表面积随 NVP 改性比例的变化

Figure 4-8 Effect of modification ratio on polymer radius of gyration, solvent available and surface area. (a) The graph shows the variation of polymer single-chain radius of gyration with NVP modification ratio; (b) The graph shows the variation of polymer total solvent-accessible surface area with NVP modification ratio

虽然不是吸附基团，但是 NVP 是一个带有五元环结构的单体，具有更大的空间位阻可以增大链刚性，同时其上的羰基可以与相邻的酰胺基形成氢键从而抑制酰胺基水解。聚合物的回转半径和溶剂可及表面积随着 NVP 改性比例的增大总体呈现逐渐增大的趋势，这表明，高位阻的 NVP 确实能够增加链刚度，使链更加平直，并且链与链之间的缔和也降低，更加分散。

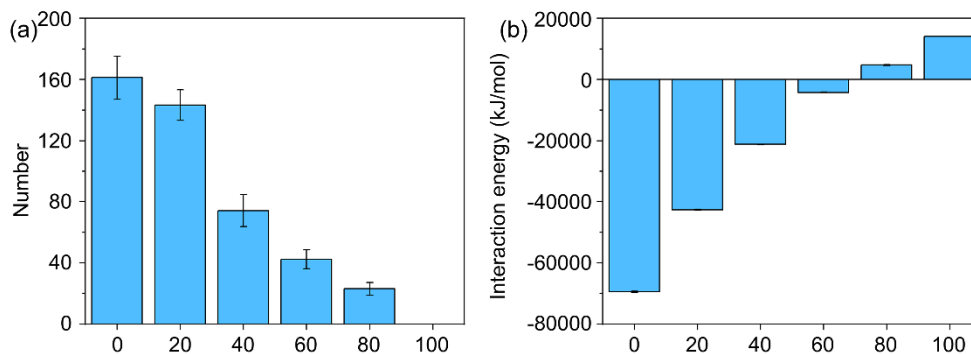


图 4-9 氢键数和相互作用能。(a)氢键数随改性比例变化；(b)聚合物间相互作用能随改性比例变化
Figure 4-9 Hydrogen bond number and interaction energy (a) Hydrogen bond number with modification ratio; (b) Interpolymer interaction energy with modification ratio

从图 4-9(a)可以看出，低含量的 NVP 不足以破坏链间的氢键缔和，当比例达到 40 时，氢键数陡降，随后平稳下降，这与溶剂可及表面积在 40 处的陡增向吻合，说明了氢键缔和的打开。(b)图中可以看出，NVP 改性还会增加链之间的排斥，这有进一步降低了链间的缔和，使聚合物链更加分散。

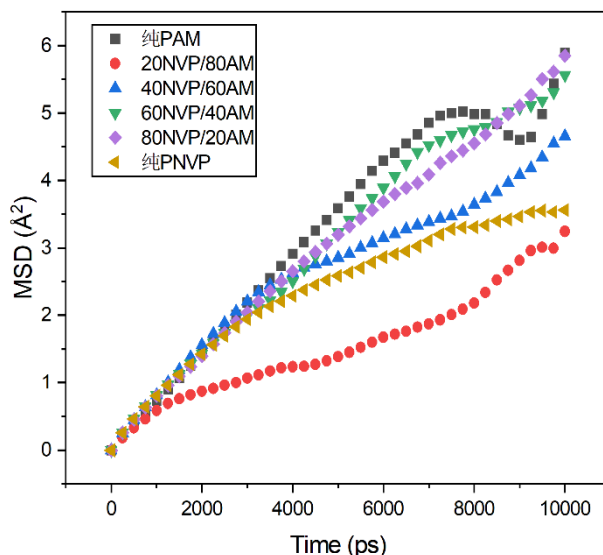


图 4-10 聚合物体系均方位移
Figure 4-10 Mean square displacement of all the polymers

图 4-10 对比图 4-5 可以看出, NVP 改性的聚合物链仍保持着较高的运动能力, 没有出现 AA 改性导致的链间强缔和以致失去运动性的现象发生, 这表明聚合物链的运动具有充分的自由度, 根据前面的分析, 这得益于 NVP 改性导致的链的刚性舒展、氢键缔和的打开以及链间排斥的增加。

4.2.3 阴离子基团改性作用机制

(1) 基团吸附性分析

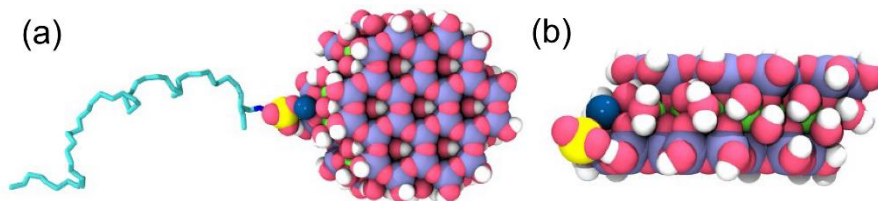


图 4-11 AMPS 与蒙脱石颗粒吸附快照图。(a)图显示了主链的状态; (b)图突出显示了 AMPS 的吸附方式

Figure 4-11 Snapshots of AMPS adsorption with montmorillonite particles. (a) Figure shows the state of the backbone; (b) Figure highlights the adsorption mode of AMPS

AMPS 吸附方式如图 4-11 所示, 磺酸基团带有极强的负电性, 且含有三个氧原子, 按理很容易与蒙脱石的边缘羟基产生氢键吸附, 然而实际的吸附情况总是有钠离子的参与。钠离子在一个氧原子和蒙脱石边缘羟基形成氢键吸附的基础上, 通过静电吸引, 结合了磺酸基团的另一个氧原子和羟基。这种大的带电基团有离子参与的吸附, 可能是由于大基团与蒙脱石的吸附留有一些自由空间, 离子处于其中的能量低, 这就和离子半径有关了。

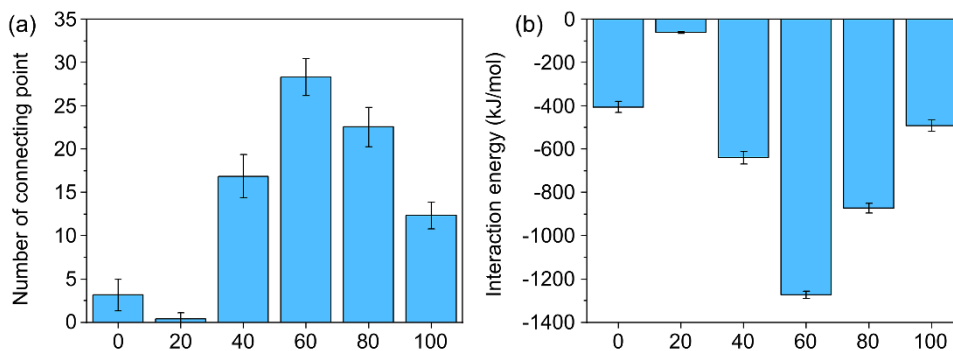


图 4-12 改性比例对吸附量、聚合物与蒙脱石间相互作用能的影响。(a)图为吸附量随 AMPS 改性比例的变化; (b)图为聚合物与蒙脱石间相互作用能随 AMPS 改性比例的变化

Figure 4-12 Effect of modification ratio on adsorption amount and interaction energy between polymer and montmorillonite. (a) Graph shows the variation of adsorption amount with AMPS modification ratio; (b) Graph shows the variation of interaction energy between polymer and montmorillonite with AMPS modification ratio

由图 4-12(a)(b)可知，聚合物与蒙脱石链间相互作用和吸附量成正比，证明了吸附量统计的准确性。从(a)中看出，20 改性比例使吸附量几乎归零，但从吸附方式和后续改性比例的吸附量来看，AMPS 属于一个吸附基团，20 比例处的吸附量最小值应该是由于构象的改变导致的。吸附量呈现先增加，后降低的趋势，这原因也要从构象分析中得出。

(2) 聚合物构象分析

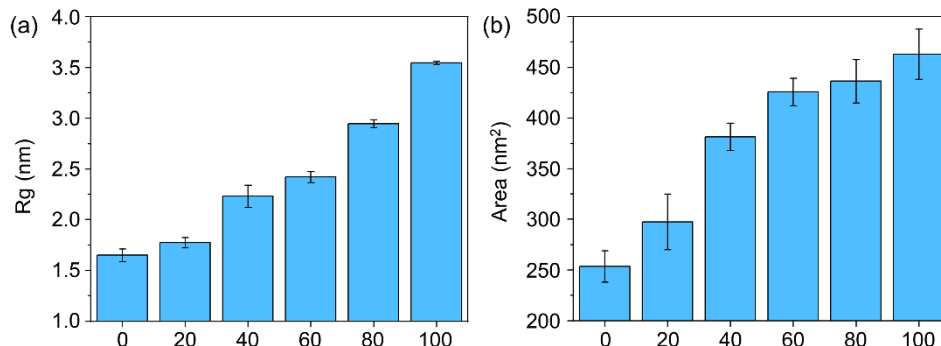


图 4-13 改性比例对聚合物回转半径、溶剂可及表面积的影响。(a)图为聚合物单链回转半径随 AMPS 改性比例的变化；(b)图为聚合物总溶剂可及表面积随 AMPS 改性比例的变化

Figure 4-13 Effect of modification ratio on polymer radius of gyration, solvent availability and surface area. (a) The graph shows the variation of polymer single-chain radius of gyration with AMPS modification ratio; (b) The graph shows the variation of polymer total solvent-accessible surface area with AMPS modification ratio

AMPS 是一个大基团，随其比例的增加，不管其缔和程度如何，链的绝对尺寸总归是增大的，因此回转半径和溶剂可及表面积都是递增的。从纯 PAM 到 20 改性比例，回转半径和溶剂可及表面积的增大幅度均较小，而吸附量则为最低，我们推测此改性比例，链产生了严重的缔和。当改性比例达到 40 时，可以看到，回转半径和溶剂可及表面积均有明显的增大，这表明聚合物链的刚性的提高。吸附量的最大值出现在 60 比例处，而后随着 AMPS 比例的进一步增大而降低。从 AMPS 基团和蒙脱石的吸附方式来看，磺酸基团与蒙脱石侧面的羟基产生吸附并且一个钠离子充当额外的结合作用，由于这种吸附方式，周围的其他 AMPS 基团产生的位阻和过高的链刚性不利于吸附的产生。这可能是 60 含量以上的 AMPS 基团没有导致更大的吸附量原因。

由图 4-14(b)可知，链间排斥随 AMPS 改性比例的增大而单调递增，这一方面由于 AMPS 具有极强的负电性；另一方面聚合物链缔和使得负电基团距离很近，体现在相互作用能上就是这种走势。缔和原因从(a)图中可以看出，20 改性比例使得氢键数目剧增，此时吸附量最低，回转半径和溶剂可及表面积的增加很小，这是由于引入 AMPS 使氢键的供体和受体数目增加，而 AMPS 比例又较低，链主要还是由 AM 构成，链刚度较小，

因此发生了更强的氢键缔和，导致链蜷缩。而改性比例从 20 增加到 40，氢键数没有增加，吸附量、回转半径和溶剂可及表面积均出现明显增大，这表明随 AMPS 比例的增大，聚合物刚度改善，不再是蜷缩的构象，暴露出了更多的吸附位点可以参与吸附。

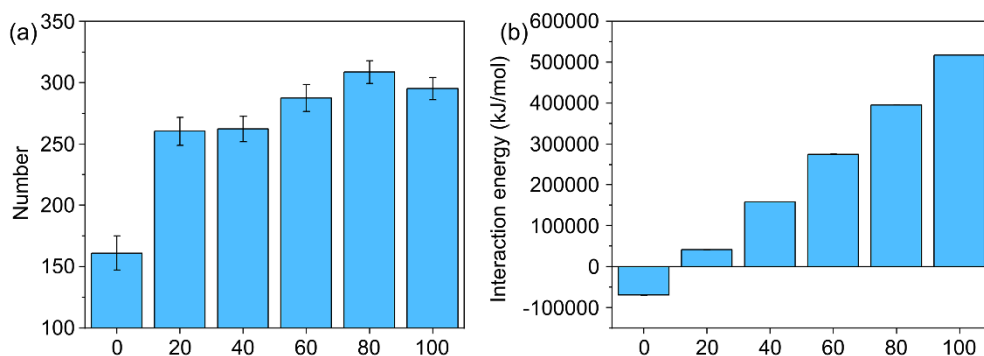


图 4-14 氢键数和相互作用能。(a)氢键数随改性比例变化；(b)聚合物间相互作用能随改性比例变化

Figure 4-14 Hydrogen bond number and interaction energy (a) Hydrogen bond number with modification ratio; (b) Interpolymer interaction energy with modification ratio

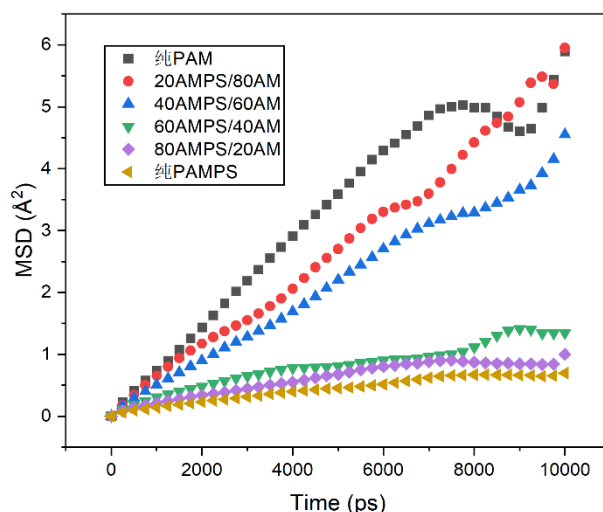


图 4-15 聚合物体系均方位移

Figure 4-15 Mean square displacement of all the polymers

由图 4-15 可知，随改性比例的增大，聚合物链的运动能力不断降低。在改性比例 60 处，均方位移出现了明显的下降，随后下降速度趋缓，体现在吸附量上，在改性比例 60 处达到最大，随后逐渐下降，这说明过高的链刚度不利于链的运动和颗粒的吸附。

4.2.4 阳离子基团改性作用机制

(1) 基团吸附性分析

由图 4-16 可以看出, DMDAAC 的吸附方式比较特殊, 是一种面上吸附, 并且没有产生如氢键吸附那样的吸附位点。从吸附形态上看, DMDAAC 间沿着主链张开近 180° , 多个带正电的基团呈现这种构象就形成了一个正电平面, 能够对蒙脱石的负电平面产生均匀的经典吸引力, 这就是 DMDAAC 的吸附的来源。从轨迹中我们也可以观察到, 吸附的 DMDAAC 并不是与蒙脱石颗粒钉扎在一起, 而是沿着蒙脱石平面滑行而不分开, 这印证了我们吸附力的解释。可以推测, DMDAAC 的这种吸附方式决定了, 它是一种很强的吸附基团。

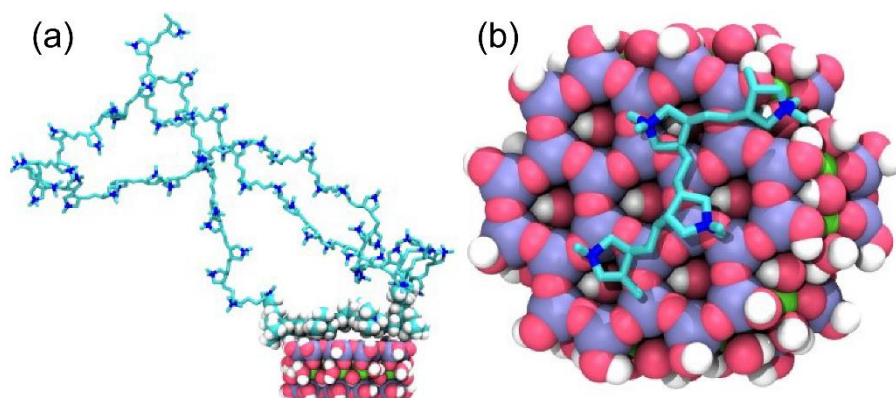


图 4-16 DMDAAC 与蒙脱石颗粒吸附快照图。(a)图中显示了聚合物主链; (b)图中突出显示了吸附方式

Figure 4-16 Snapshot plot of DMDAAC adsorption with montmorillonite particles. (a) The figure shows the polymer backbone (b) The figure highlights the adsorption mode

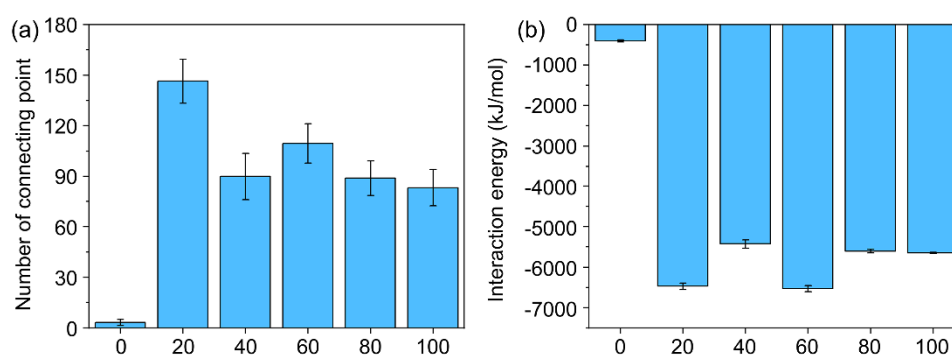


图 4-17 改性比例对吸附量、聚合物与蒙脱石间相互作用能的影响。(a)图为吸附量随 DMDAAC 基团改性比例的变化; (b)图为聚合物与蒙脱石间相互作用能随 DMDAAC 基团改性比例的变化

Figure 4-17 Effect of modification ratio on adsorption amount and interaction energy between polymer and montmorillonite. (a) The graph shows the variation of adsorption amount with the modification ratio of DMDAAC groups; (b) The graph shows the variation of interaction energy between polymer and montmorillonite with the modification ratio of DMDAAC groups

从吸附量图中可以明显看出, DMDAAC 属于强吸附基团, 吸附量的最大值出现在改性比例为 20 处, 随后变化不大。并且由于是正电基团, 与蒙脱石的相互作用很强, 吸附很牢固。

(2) 聚合物构象分析

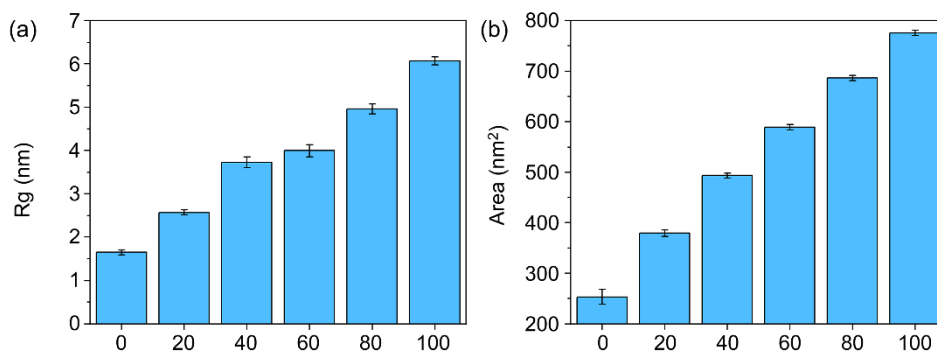


图 4-18 改性比例对聚合物回转半径、溶剂可及表面积的影响。(a)图为聚合物单链回转半径随 DMDAAC 改性比例的变化; (b)图为聚合物总溶剂可及表面积随 DMDAAC 改性比例的变化
Figure 4-18 Effect of modification ratio on polymer radius of gyration, solvent availability and surface area. (a) The graph shows the variation of polymer single-chain radius of gyration with DMDAAC modification ratio; (b) The graph shows the variation of polymer total solvent-accessible surface area with DMDAAC modification ratio

由于 DMDAAC 在主链上引入了环结构, 其增强链刚性的特性比依靠侧链基团空间位阻的基团强。从图 4-18 可以看出, 随着 DMDAAC 比例的增大, 回转半径和溶剂可及表面积均呈现单调递增, 这表明一方面链刚度不断增加, 链构象更加平直, 另一方面链很分散, 没有出现缔和团聚。

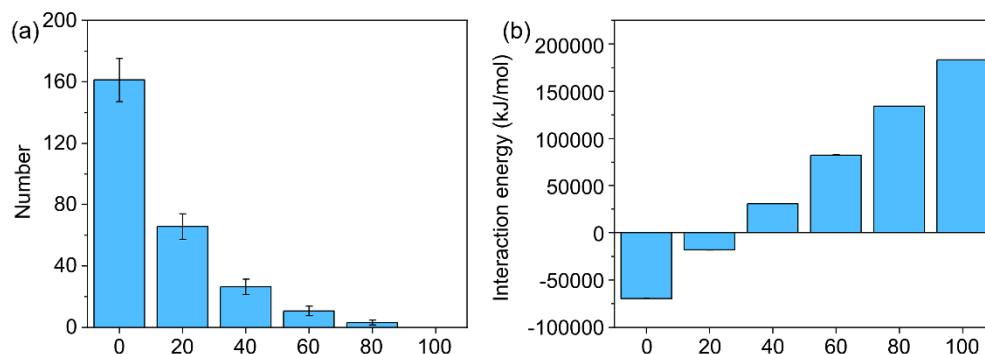


图 4-19 氢键数和相互作用能(a)氢键数随改性比例变化; (b)聚合物间相互作用能随改性比例变化
Figure 4-19 Hydrogen bond number and interaction energy (a) Hydrogen bond number with modification ratio; (b) Interpolymer interaction energy with modification ratio

由图 4-19(b), DMDAAC 改性会导致链间排斥, 和同样引入排斥的 AMPS 相比, 排斥能并不大, 这是因为 DMDAAC 改性导致聚合物链很分散, 排斥力被稀释了。由图 4-

19(a), 可以看出, 20 改性比例就导致链间氢键数骤减, 这是由于 DMDAAC 不提供氢键的供体和受体, 并且增强链刚性的能力强, 因此少量的改性比例就打开了聚合物链间的氢键网络; 这可以解释 20 比例处的吸附量最大值, 因为此时 DMDAAC 改性虽然使聚合物间缔和减弱很多, 但由于比例较小, 链的柔性还是很大, 链可以折叠并与颗粒产生大量吸附。随着改性比例的进一步加大, 链刚性太强导致聚合物链无法折叠, 吸附量反而不如 20 比例时高。

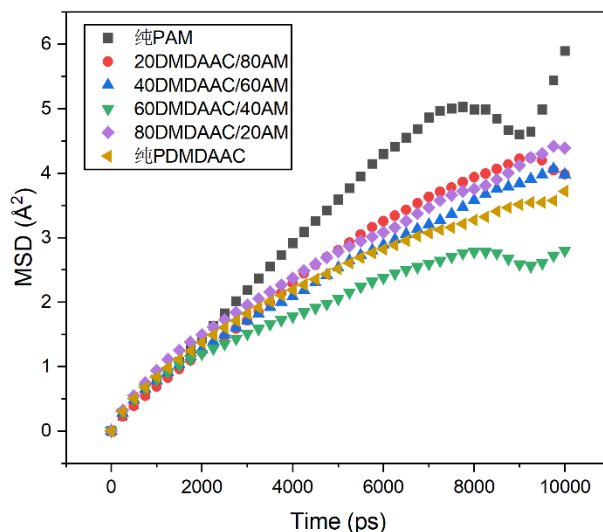


图 4-20 聚合物体系均方位移

Figure 4-20 Mean square displacement of all the polymers

由图 4-20, DMDAAC 改性的聚合物链仍具有较强的运动能力, 这一方面得益于链刚性的增加, 一方面是链间排斥的增大导致的分散性的增加。高分散性、强吸附性产生了高吸附量^[98]。

4.3 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法对 4 种改性单体对改性聚丙烯酰胺与蒙脱石胶体相互作用的影响进行了系统的研究, 得出以下结论:

(1) 改性聚丙烯酰胺 (即降滤失剂) 与蒙脱石胶体的相互作用体现在聚合物和蒙脱石颗粒的吸附上。吸附受两方面因素影响, 一方面是聚合物上基团的吸附性, 包括吸附方式、吸附量、吸附强度等; 另一方面是聚合物的构象, 包括聚合物链的伸缩舒展性、聚合物链间的缔和团聚性、整个聚合物网络的运动自由度, 这些因素最终决定能够参与吸附的有效基团数量。因此, 我们通过基团改性应从这两方面入手, 一方面引入吸附基

团增强聚合物和蒙脱石颗粒的吸附,另一方面是注意调控聚合物的构象,使其更加分散,增强运动性。

(2) 水解改性基团 AA,也是阴离子基团,是 AM 的水解产物,属于吸附基团,通过氢键吸附在蒙脱石颗粒的边上,低比例下可增加吸附量,高比例时自缔合和受离子影响严重,链呈现直链缔和,失去运动性,吸附能力下降。

(3) 中性基团 NVP,属于非吸附基团,本身具有五元环结构,羰基可以和相邻的酰胺基形成氢键,抑制其水解,空间位阻大,可以增加链刚性。低比例下作用不明显,高比例时能够使链更加平直,且可以降低链间缔和性,链运动能力较强。

(4) 阴离子基团 AMPS,属于吸附基团,通过磺酸基的氢键吸附和离子结合两种作用吸附在蒙脱石颗粒的边上,吸附性较弱。低比例下反而会导致链强烈蜷缩,高比例下链刚性强,但链间氢键缔和较强,同时受离子结合作用,缔和严重,运动能力较差。

(5) 阳离子基团 DMDAAC,属于吸附基团,通过基团沿主链张开 180° 二面角形成的正电荷面与蒙脱石的负电荷面的静电吸引而吸附在蒙脱石面上,无吸附位点,吸附面能够滑移。增强链刚度能力强,低比例下吸附量大,高比例下链平直,吸附量降低,链间排斥大,分布分散,运动能力较强。

(6) 本章研究给出了当前改性聚丙烯酰胺研究中常用的改性基团的大量分子细节,并从纳观的尺度提出了改进思路,研究结果对后续试验和理论研究均能提供有价值的参考。

第 5 章 改性聚丙烯酰胺抗盐机制研究

从第四章的研究中，我们发现聚合物的构象是影响其与蒙脱石胶体作用的重要因素，而盐的存在又极大影响聚合物的构象。随着钻井深度的增加，受到盐膏层等地层中盐侵入的地质影响，钻井液处理剂的性能会降低，增强处理剂的抗盐性能也是研究的重要方向。目前的研究对处理剂受盐侵性能下降的解释是聚合物链上的阴离子基团受阳离子的吸引，水动力学尺寸降低，也就是构象的变化。而增强抗盐能力的方式无外乎选取抗盐性能更强的基团改性，这种改性往往也能提高抗温能力。关于阴离子基团间抗盐性质的差异，以及中性基团和阳离子基团的抗盐机理，目前的认识显然是不足的，本章采用分子动力学模拟方法，通过对四种不同类型基团改性聚丙烯酰胺在高盐环境中的构象研究，揭示不同基团的抗盐机理以及不同盐类型的作用区别。

5.1 模型及模拟参数

我们沿用了第四章中的聚合物模型，为了研究聚合物在高盐环境下的构象，我们构建了两种高盐模型，分别是浓度为 2 mol/L 的 NaCl 和 CaCl₂ 环境，并设置了无盐或低盐（带电单体改性模型中需要插入能够平衡聚合物自身电荷数量的反离子）的对照组。

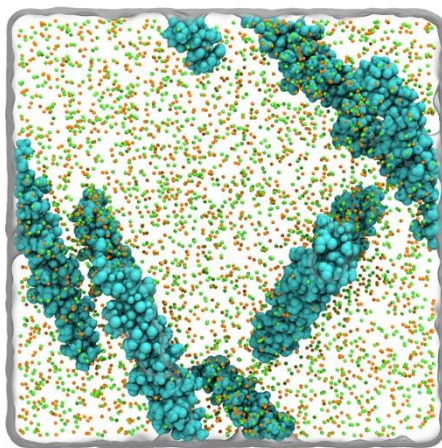


图 5-1 模型示意图。淡蓝色为聚合物链，橘黄色为阳离子，绿色为阴离子

Figure 5-1 Schematic of the model. Light blue balls are polymer chains, orange balls are cations, green ball are anions

模拟盒子大小为 10 nm*10 nm*10 nm。通过 GROMACS 的 insert-molecules 命令在盒子中均匀插入 4 条聚合物链，然后插入一定数量的盐离子使浓度达到 2 mol/L，保证初始状态下聚合物链分散，最后插入水分子，最终模型如图 5-1 所示。水分子采用 SPC/E 类型。

为了兼顾体系平衡和计算资源,我们的模拟方案设置为两步,将经过能量最小化的初始模型先进行 60 ns 的 500 K 高温 NVT 模拟,然后进行 10 ns 的 300 K、1 bar 的 NPT 模拟,压力耦合器选择 Parrinello-Rahman,温度耦合器选择 Nose-Hoover,模拟结果用于最终的数据计算。

5.2 结果与讨论

5.2.1 水解改性抗盐机制

由图 5-2(a)(c)可以看出,离子主要是通过和 AM 上的氧原子结合与 AM 基团的发生作用,这种结合影响的基团不仅可以是同一条链上的,也可以是不同链上的,这将分别导致链蜷缩和链缔和,导致分子的水化减弱,水动力学半径缩小,官能团无法和蒙脱石发生吸附,进而导致钻井液性能恶化;从(e)图可知,两种离子的吸附峰值随着 AM 比例的降低(即 AA 改性比例的增加)而增大,在 40AM(60AA)处达到最大,然后下降,最高值和最低值的比值(以下简称峰谷比)分别达到了 2.27 和 2.11,变化幅度大;同比例下 Ca 和 Na 的峰值比值(以下简称峰值比)分别约为 2.28、2.06、2.27、2.12、2.23,比值变化不大,峰值差距较大,而两种离子的半径差异,导致了吸附峰位置的略有不同。

离子与 AA 基团的作用方式显然与 AM 基团的完全相同,由图 5-2(b)(d)可知,带正电的离子通过静电吸附与带负电的氧原子结合,会导致同样的链蜷缩和链缔和,对钻井液性能造成不利影响;而因为 AA 基团上氧原子的数目为 2 个,因此(f)图中的峰值高于 AM,又因为 AA 基团的负电更强,与阳离子结合的更强,所以吸附峰的峰位略小于 AM;两种离子的吸附峰值随着 AA 改性比例的增加而单增,峰谷比分别为 1.38 和 1.09,Na 变化幅度较大,Ca 变化幅度小;同比例下 Ca 和 Na 的峰值比分别约为 1.94389、1.61632、1.59623、1.6017、1.53635,峰值差距较 AM 小。

对比分析(e)(f)两图,径向分布函数的峰值增加意味着分布密度的增大,在此模型中指基团周围的离子数目的增加,(e)中表达的随 AM 含量下降 AM 周围的离子数目增加,显然是由于某种原因导致的构象变化使得 AM 得以接触更多的离子,经后续论证的证实,实质上是氢键缔和的减弱解放了 AM 基团;而从(f)图中表达的单调递增我们可以看出明显的增速缓慢特征,这表示 AA 基团的作用在一定含量已经达到极限;我们并不能从 Ca 峰值高于 Na 来得出 Ca 对 AA 改性聚丙烯酰胺的作用比 Na 强的结论,例如如果聚合物受离子作用聚结抱团,大量的基团包裹在里面导致其无法与离子接触会导致峰值

表现的低，实际上这种离子与聚合物的作用是非常强的，而在本例中是否属于这种情况需要后续的进一步研究证实。

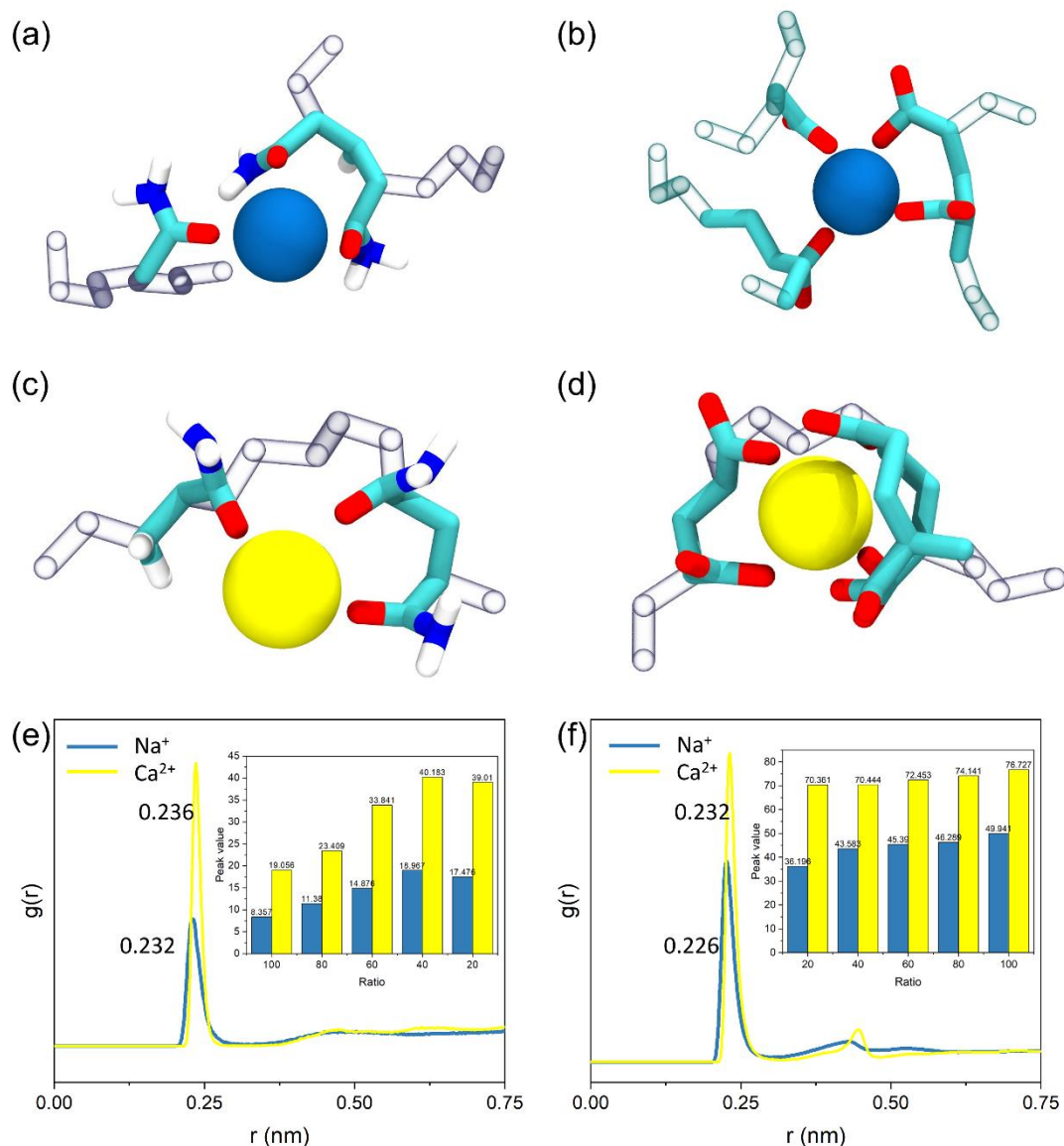


图 5-2 离子与不同基团结合方式图和基团结合原子对离子的径向分布函数图。(a)Na 离子与 AM 结合方式；(b)Na 离子与 AA 结合方式；(c)Ca 离子与 AM 结合方式；(d)Ca 离子与 AA 结合方式；(e)Na、Ca 离子相对于 AM 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值；(f)Na、Ca 离子相对于 AA 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值

Figure 5-2 Plot of the way ions bind to different groups and the radial distribution of group-bound atoms as a function of ions. (a) Binding mode of Na ions with AM; (b) Binding mode of Na ions with AA; (c) Binding mode of Ca ions with AM; (d) Binding mode of Ca ions with AA; (e) Peak position of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in AM as well as the peaks under different modification ratios; (f) Peak position of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in AA and the peak values under different modification ratios

基于以上对 AM 基团和 AA 基团与离子的作用方式分析可知，盐（主要是阳离子）不仅会与阴离子基团发生吸附，还会与中性基团的负电中心发生吸附，这种吸附会导致构象变化，如链蜷缩、链缔和，进一步导致聚合物链与其他相的作用受到影响，并且这种吸附受阳离子类型影响很大^[99]。

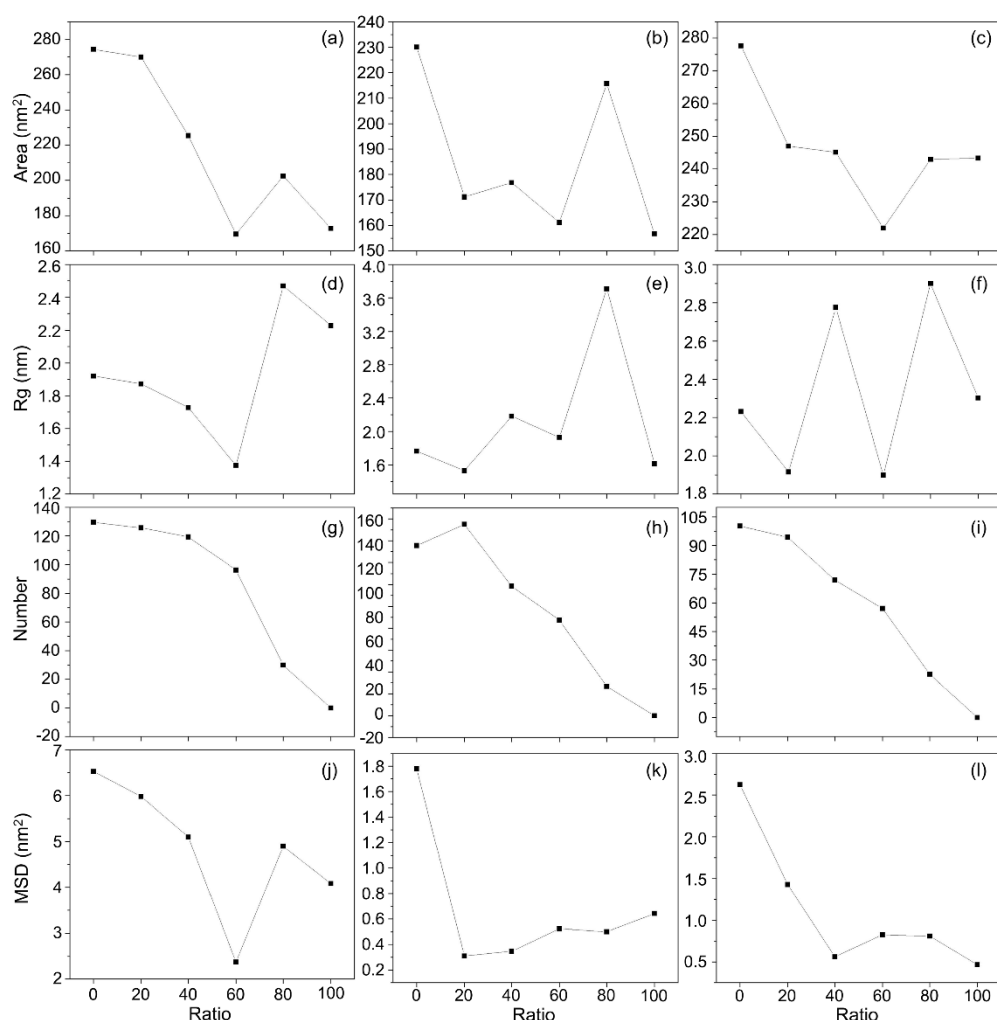


图 5-3 AA 改性聚丙烯酰胺在不同环境溶剂可及表面积、回转半径、氢键数、质心均方位移变化图。(a)(d)(g)(j)为低盐环境；(b)(e)(h)(k)为高盐 NaCl 环境；(c)(f)(i)(l)为高盐 CaCl₂ 环境
Figure 5-3 Plots of AA-modified polyacrylamide in different environments solvent-accessible surface area, radius of gyration, number of hydrogen bonds, and center-of-mass mean-square displacement changes. (a) (d) (g) (j) is low-salt environment; (b) (e) (h) (k) is high-salt NaCl environment; (c) (f) (i) (l) is high-salt CaCl₂ environment

由图 5-3(a)(d)(g)(j)，可以看出，在低盐环境下，溶剂可及表面积、回转半径、质心均方位移的变化具有同一性，他们分别表示链缔和程度、链蜷缩程度和链的运动能力。随着改性比例的增加，盐吸附作用和氢键缔和作用导致链间缔和加剧、链蜷缩加剧以及运动能力变差，到 60 时达到最低；而高改性比例时，由于阴离子基团间负电排斥的作

用，可能会产生直链构象，构象从蜷缩变为伸直，缔合方式由链内缔和转为链间缔和，这解释了 80 和 100 处的回转半径突然增大和氢键数的陡降而溶剂可及表面积没有发生同比例的增大。

由(b)(e)(h)(k)，高浓度 NaCl 环境下的比低盐环境下缔和严重的多，表现为溶剂可及表面积的整体性降低。20 比例处氢键数的增加应该理解为高比例的 AM 氢键缔合作用仍占主导，加之 Na 对 AA 基团的强聚结作用使得链间缔和更加严重，共同导致了氢键数在供体受体均减少的情况下增加；80 比例处的峰值说明出现了直链构象；均方位移如此之低，说明聚合物已经丧失了运动能力，紧密的缔合在一起，这种变化是刚一引入 AA 就造成的，这充分说明了 AA 基团的不抗盐性。

由(c)(f)(i)(l)，高浓度 CaCl_2 环境中的溶剂可及表面积显著高于高浓度 NaCl，这证明了我们前面对径向分布函数解释的正确性。证明了高钙环境下，链缔和不像高钠环境下那么严重的证据还有氢键数目的减少，最高值为 100，小于低盐的 129 和高钠的 155，这说明高钙环境下没有产生如高钠环境下的链团聚缔和。可尽管如此，高改性比例下聚合物的运动能力还是丧失了，这充分表现了 AA 基团的非抗盐性。

5.2.2 中性基团改性抗盐机制

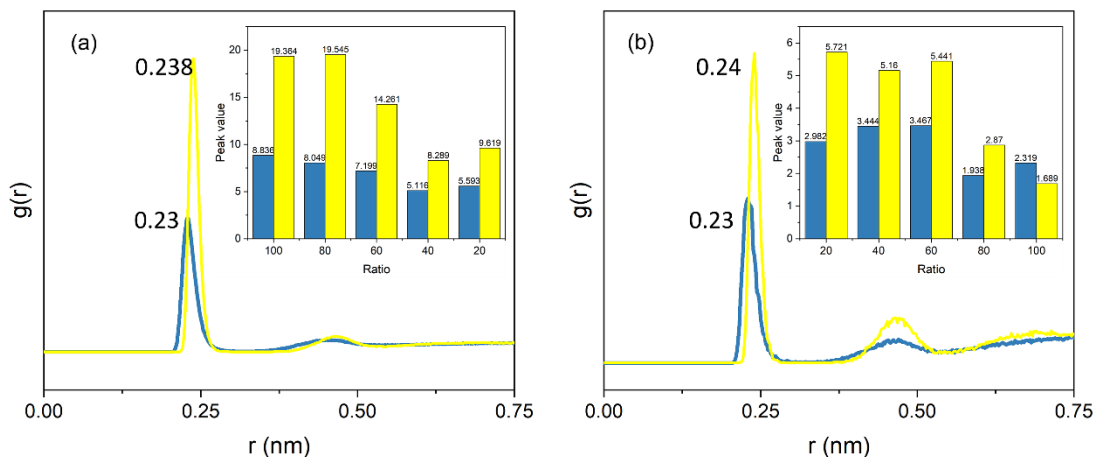


图 5-4 径向分布函数图。(a)Na、Ca 离子相对于 AM 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值；(b)Na、Ca 离子相对于 NVP 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值

Figure 5-4 Radial distribution function plots. (a) Peak positions of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in AM and the peaks at different modification ratios; (b) Peak positions of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in NVP and the peaks at different modification ratios

由图 5-4，和 AA 改性聚丙烯酰胺对比，NVP 改性聚丙烯酰胺在高盐环境下，基团周围离子密度远低于前者，这表示 NVP 改性聚丙烯酰胺在高盐环境下发生了明显的聚

结，聚结形态是团聚成线团，导致大量基团被包裹，无法与外界接触；又因为基团周围离子密度之低，我们可以判断这种聚结并非由离子的吸附作用引起；另一方面是，NVP 可以和邻位的 AM 基团形成氢键结合，进一步阻止了基团和离子的结合。对比二者，AM 与离子的作用明显强于 NVP。从峰值变化趋势来看，在 0 到 60 改性比例时，峰值波动变化，变化幅度不大；达到 80 比例时，分值发生明显降低，这说明高改性比例下的聚结更加严重，此时 NVP 基团的比例占主要，这种改变是由于 AM 主导聚合物链性质变化为 NVP 主导导致的。同样作为中性基团，离子与两种基团的负电中心作用差别不大，因此径向分布函数峰位没有明显差别。

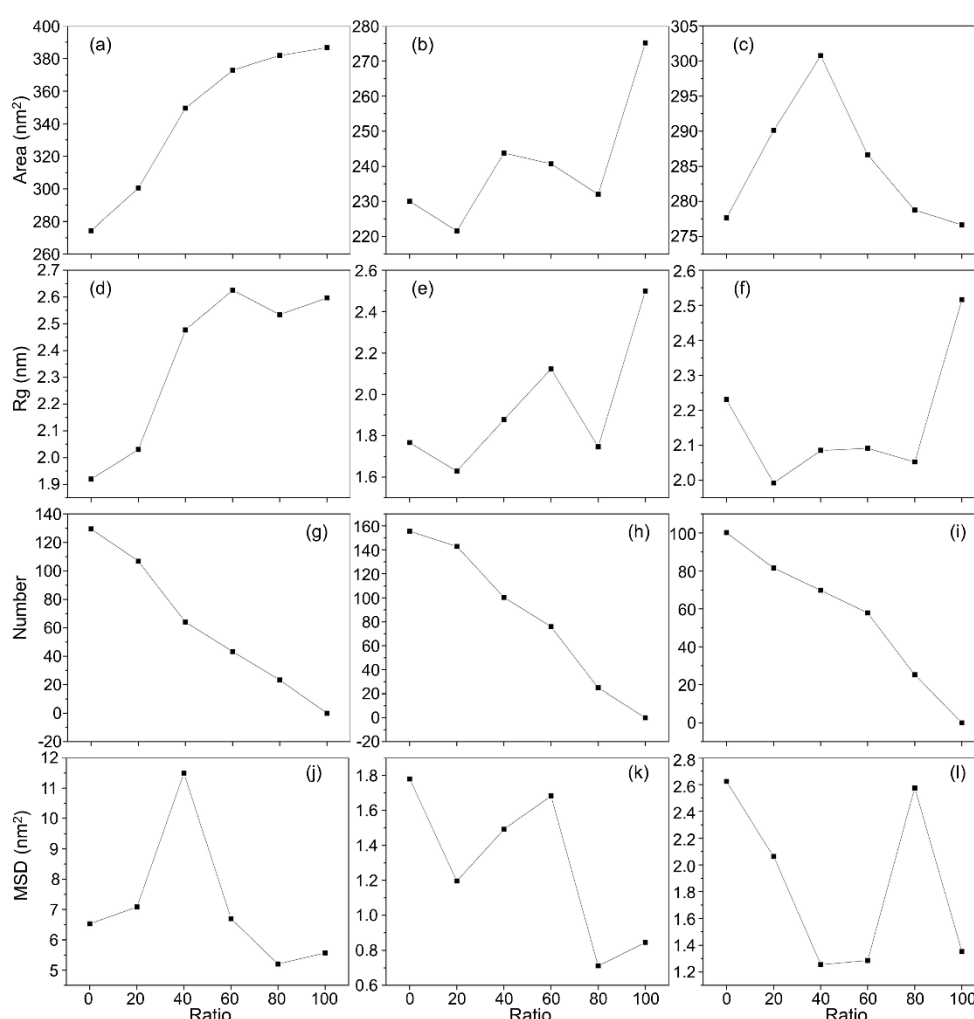


图 5-5 NVP 改性聚丙烯酰胺在不同环境溶剂可及表面积、回转半径、氢键数、质心均方位移变化图。(a)(d)(g)(j)为无盐环境；(b)(e)(h)(k)为高浓度 NaCl 环境；(c)(f)(i)(l)为高浓度 CaCl_2 环境
Figure 5-5 Plots of NVP-modified polyacrylamide in different environments solvent accessible surface area, radius of gyration, number of hydrogen bonds, and center-of-mass mean-square displacement changes. (a) (d) (g) (j) is a salt-free environment; (b) (e) (h) (k) is a high concentration of NaCl environment; (c) (f) (i) (l) is a high concentration of CaCl_2 environment

由图 5-5(a)(d)(g)(j), NVP 改性聚丙烯酰胺在无盐环境的聚合物构象和高盐环境截然不同, 溶剂可及表面积和回转半径随着改性比例的增加单调递增, 氢键数目单调递减, 同时质心均方位移一直保持着高数值, 这表明了, 在无盐环境下, 随着 NVP 基团改性比例的增加, 聚合物链保持分散, 链刚度增加, 链变得更加平直, 链间缔和较轻, 链运动能力强。40 比例处的质心均方位移最大值从模拟轨迹上看, 四条链没有产生结合点, 相互分散, 因此质心的位移较大。

由于是中性基团改性, 两种基团与离子的作用均不强, 因此在不同盐环境下的构象行为非常相似。我们将 60 改性比例作为一个分水岭, 从图(h)(i)中可以看出在 60 改性比例出, 氢键数目大约减半, 从 60 变化到 80, 氢键数目出现陡降, 这也对应了前面径向分布函数峰值的分析。在 0 到 60 改性比例处, 聚合物链主要表现 AM 基团的特性, 溶剂可及表面积, 钙环境始终明显高于钠环境, 这表明钙环境下的分散性比钠环境下好, 从 0 到 40 比例处, 钠环境中的回转半径均小于钙环境, 结合轨迹, 此时钠环境中的构象呈现抱团聚结的线团构象, 而钙环境中是分散分子链的交联形态, 这种状态是由于 AM 和离子的吸附导致的。60 改性比例时, 呈现一种过渡构象, 无论是钠环境和钙环境都呈现抱团聚结的线团结构, 此时表现在钠环境中变化并不明显, 但在钙环境中表现为溶剂可及表面积的锐减, 这表明分子间缔和加剧。80 改性比例时, 钠环境中所有参量都减少, 表明聚合链缔和程度的加剧, 这代表了此时聚合物链的主导作用已经从离子吸附和氢键缔和转变为疏水缔和; 钙环境中也由于疏水缔和, 溶剂可及表面积进一步降低。纯 PNVP 在两种不同盐环境中几乎就没有差异了, 因为 AM 基团的排除, 聚合物链受离子作用和氢键作用的因素都没有了, 构象性质表现为单纯的疏水缔和, 由于 NVP 基团和水的作用不如离子和水的作用强, 在高盐环境中由于无法和离子争夺水分子, 因此构象表现为疏水缔和团聚, 而又由于钠离子的高电荷密度, 和水的作用更强, 因此, 钠环境中的疏水缔和比钙环境中略微强一点。

5.2.3 阴离子基团改性抗盐机制

由图 5-6(a)(b), AMPS 基团和离子的吸附是通过磺酸基上的氧原子和阳离子的结合产生, 由于 AMPS 基团体积较大, 负电中心磺酸基位于基团末端, 离子的这种吸附并不会造成主链特别大的蜷缩弯曲; 此外, 从吸附快照图可以看出, 由于磺酸基的氧之间存在一定的键角, 离子主要吸附的位置在磺酸基的侧面, 这就导致了这种吸附主要发生在同一条链上的基团之间, 而很少造成不同链之前的吸附聚结。由图(c), AM 基团周围的

Na、Ca 两种离子的吸附峰均随改性比例的增加单调递增，这表明体系随着改性比例的增加分散性增加；由图(d)，AMPS 基团周围 Na 的吸附峰单调递增，Ca 的吸附峰先增加，40 到 80 比例间变化不大，100 比例时明显增大。

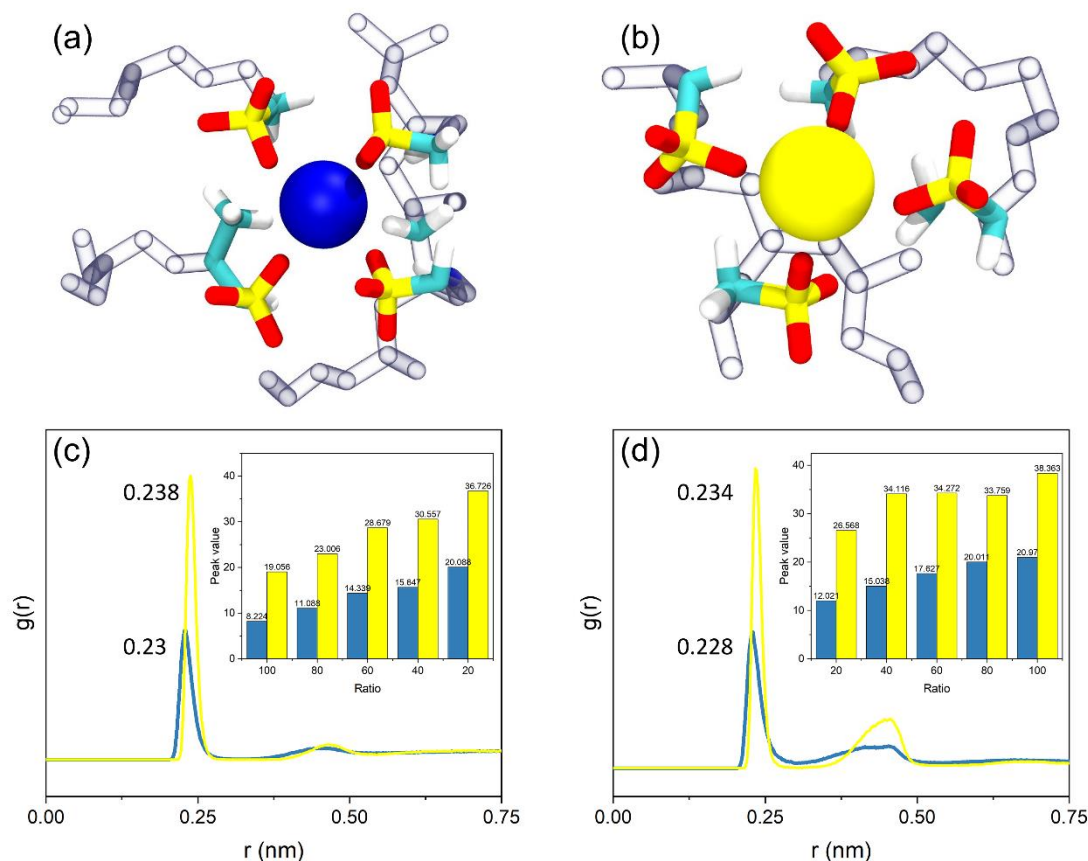


图 5-6 离子与 AMPS 基团结合方式图和基团结合原子对离子的径向分布函数图。(a)Na 离子与 AMPS 结合方式；(b)Ca 离子与 AMPS 结合方式；(c)Na、Ca 离子相对于 AM 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值；(d)Na、Ca 离子相对于 AMPS 中氧原子的径向分布函数峰位以及不同改性比例下的峰值

Figure 5-6 Plots of the binding mode of ions to AMPS groups and the radial distribution function of the group-bound atoms with respect to the ions. (a) Binding mode of Na ions to AMPS; (b) Binding mode of Ca ions to AMPS; (c) Peak position of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in AM as well as the peaks at different modification ratios; (d) Peak position of the radial distribution function of Na and Ca ions with respect to the oxygen atoms in AMPS as well as the peaks at different modification ratios

由图 5-7(a)(d)(g)(j)，随着改性比例的提高，溶剂可及表面积逐渐增加，在 80 比例处达到最大，随后略微下降，这一方面是低盐环境下，阴离子间的基团排斥和大基团的空间位阻效应，导致的链平直度的增加，一方面是大基团的绝对面积的增加^[100]。回转半径和溶剂可及表面积呈现同样的变化趋势，但是在 60 改性比例处出现降低，这同样反

应在质心均方位移上，这表示在 60 比例处，聚合物链发生了聚结程度的突然增加，导致链运动能力的降低，其中的原因可以从(g)图推测到，可以看到，氢键数目在 60 处逼近极限，增速趋平，表明此时体系的氢键缔和达到了极限，氢键缔和导致了该比例下的聚结构象。而改性比例达到 80 到 100 时，由于此时聚合物链中 AMPS 占比已经达到绝对比重，AMPS 基团导致链刚性增加，回转半径又回到较高的数值，而氢键数目也达到极限不再增加，此时运动能力的下降同样是由于氢键缔和导致。

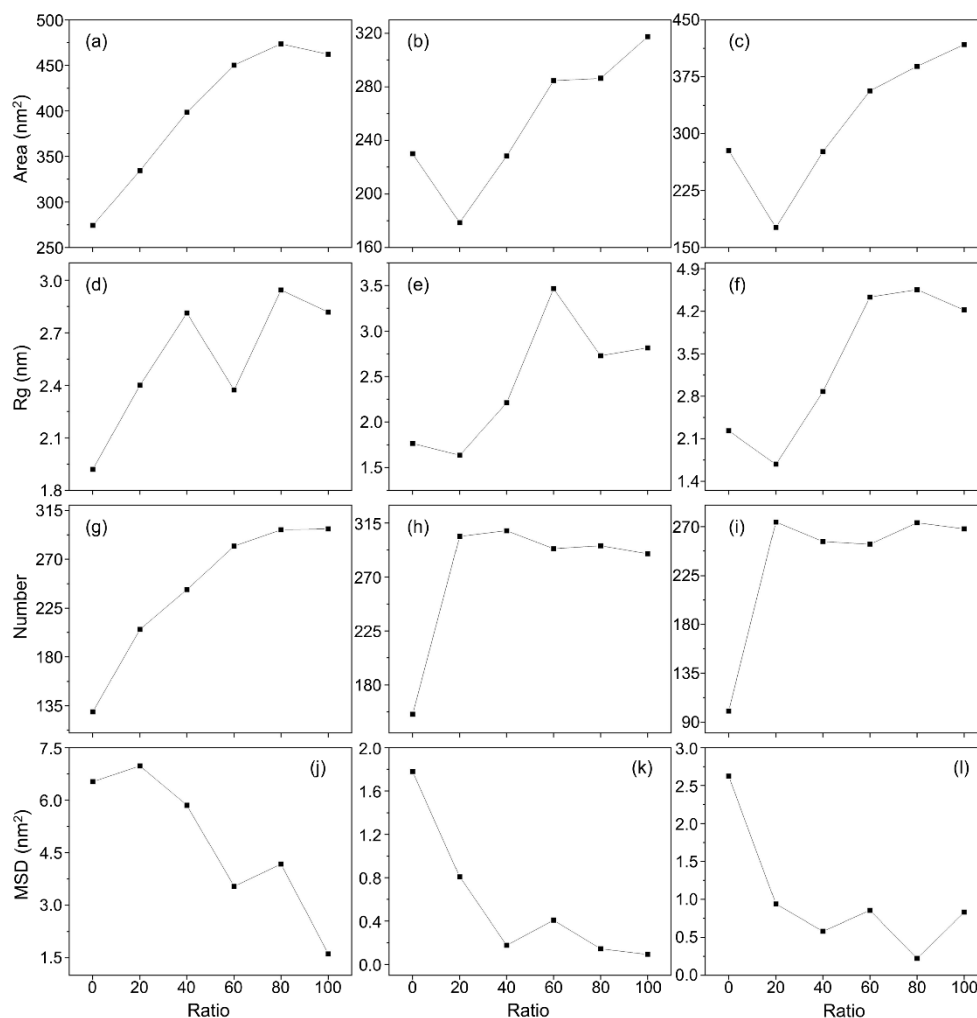


图 5-7 AMPS 改性聚丙烯酰胺在不同环境溶剂可及表面积、回转半径、氢键数、质心均方位移变化图。(a)(d)(g)(j)为低盐环境；(b)(e)(h)(k)为高浓度 NaCl 环境；(c)(f)(i)(l)为高浓度 CaCl₂ 环境
Figure 5-7 Plots of AMPS-modified polyacrylamide in different environments of solvent accessible surface area, radius of gyration, number of hydrogen bonds, and center-of-mass mean-square displacement changes. (a) (d) (g) (j) is low salt environment; (b) (e) (h) (k) is high concentration of NaCl environment; (c) (f) (i) (l) is high concentration of CaCl₂ environment

对比高浓度 NaCl 和高浓度 CaCl₂ 下的构象信息，我们可以看到很多相似点。两种情况下的溶剂可及表面积变化均呈现一种对钩形状，在 20 比例处为最小值。回转半径

在任何比例下，钙环境中均比钠环境中高。氢键数目随着 AMPS 基团的引入，均是直接达到极限值并保持稳定。质心均方位移也是随着 AMPS 的引入而急剧降低。首先，在 20 改性比例处，AM 基团占聚合物的主体，此时聚合物链的刚度较小，弯曲能力强，而少量的 AMPS 基团的引入增加了氢键供体和受体的数目，同时为聚合物引入了负电荷，使得聚合物受离子的聚结作用和自身的氢键缔和作用同时增强，两相作用下导致溶剂可及表面积降到最低。从氢键数目变化和质心均方位移来看，两种环境下的聚合物链均由于缔和严重而几乎丧失运动能力，然而钙环境中的构象和钠环境中不同，钠环境中的表现为抱团聚结，而钙环境上表现为直链聚结，这就导致了溶剂可及表面积和回转半径钙环境始终高于钠环境，氢键数目又少于钠环境的。这可以归因为钙离子的高电荷更容易吸附不同链上的 AMPS 基团，导致了直链聚结的构象。

5.2.4 阳离子基团改性抗盐机制

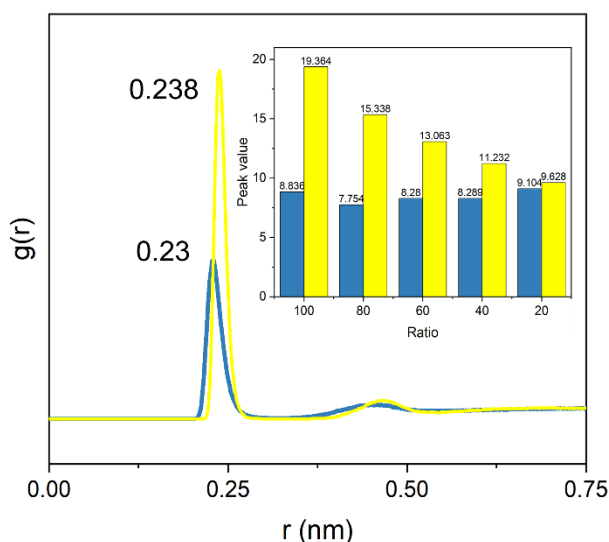


图 5-8 径向分布函数及吸附峰值图。Na、Ca 离子相对于 AM 中氧原子的径向分布函数峰位及不同改性比例下的峰值图

Figure 5-8 Plot of radial distribution function and peak adsorption. peak position of radial distribution function of Na and Ca ions with respect to oxygen atoms in AM and peak values at different modification ratios

由图 5-8, DMDAAC 改性聚丙烯酰胺中的 AM 基团周围的钠离子吸附峰变化很小，而钙离子吸附峰随着阳离子基团比例的增加单调递减，这表明钠钙两种离子受改性基团的影响不同。由于钙离子所带的正电荷是钠离子的两倍，受到的聚合物链上阳离子基团的排斥比钠离子强，因此随着阳离子基团占比的增加而单调递减；对钠离子来说，其吸附峰比钙离子更近，与 AM 基团的结合更强，又受到更低的排斥不至于被排斥走，因此

吸附峰的峰值保持了不变。由于 DMDAAC 是阳离子基团，其与高盐环境中的阳离子作用为排斥，且与阴离子作用较弱，因此不存在吸附峰，这是其抗盐性能的来源之一。

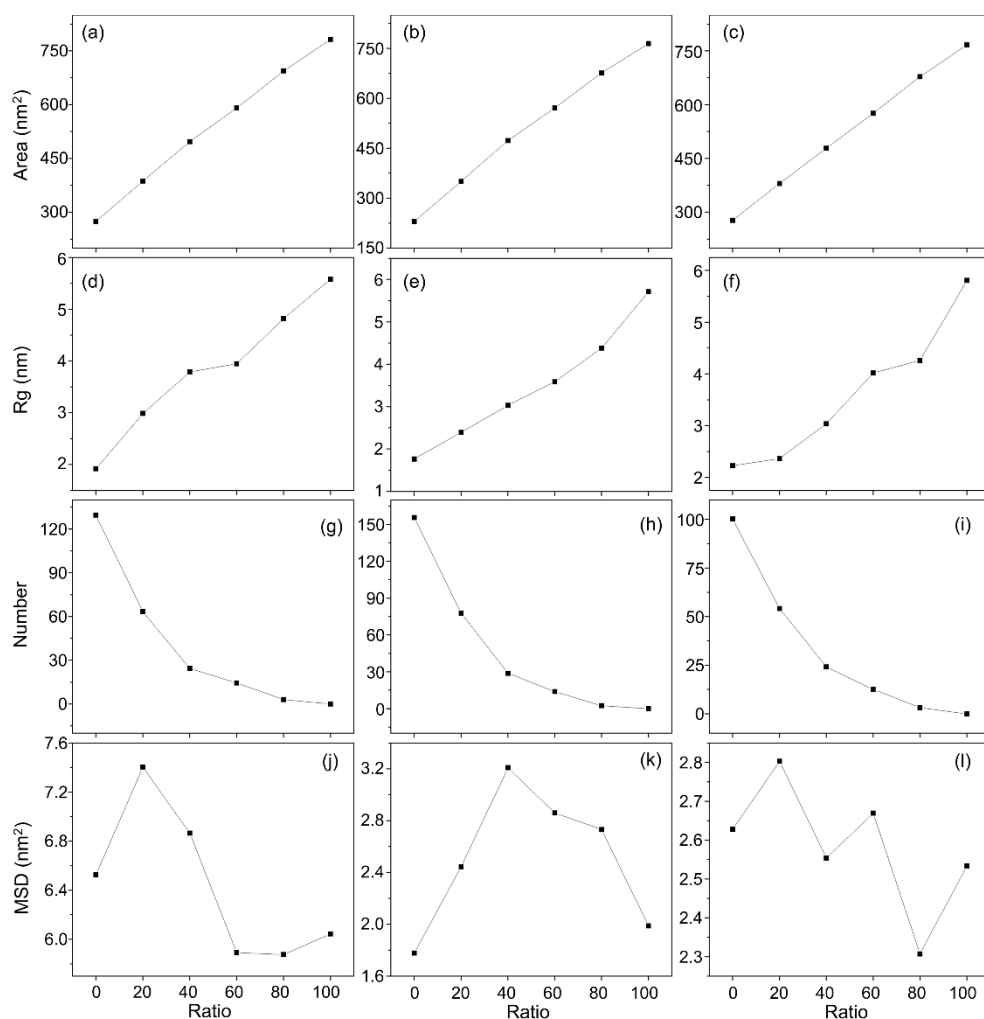


图 5-9 DMDAAC 改性聚丙烯酰胺在不同环境溶剂可及表面积、回转半径、氢键数、质心均方位移变化图。(a)(d)(g)(j)为低盐环境；(b)(e)(h)(k)为高浓度 NaCl 环境；(c)(f)(i)(l)为高浓度 CaCl₂ 环境
Figure 5-9 Plots of DMDAAC-modified polyacrylamide in different environments solvent accessible surface area, radius of gyration, number of hydrogen bonds, and center of mass mean square displacement changes. (a) (d) (g) (j) is low salt environment; (b) (e) (h) (k) is high concentration of NaCl environment; (c) (f) (i) (l) is high concentration of CaCl₂ environment

由图 5-9(a)(b)(c)(d)(e)(f)，首先溶剂可及表面积以及回转半径随着改性比例的增加而单调递增，而且完全不受盐浓度和盐离子类型的影响，数值几乎一致，这说明 DMDAAC 改性聚丙烯酰胺在三种溶剂环境中的构象完全一样，是其强抗盐能力的体现。

由图 5-9(g)(h)(i)，改性比例达到 20 即可使氢键数目腰斩，这是因为 DMDAAC 基团的引入可以极大增强链刚度并且还会引入静电排斥，又由于外界的离子环境和 DMDAAC 基团的作用很弱，从轨迹中可以看出，20 比例的 DMDAAC 可以解开聚结的

聚合物链线团。邻位的 AM 基团之间产生的氢键是氢键数目的主要来源，氢键缔和又使链弯曲、链间缔和进而促进构象转为缔和，引入的 DMDAAC 基团不仅不提供氢键供受体，同时打断了 AM 排布的序列，因此少量比例的 DMDAAC 基团即可强力的破坏聚合物链的氢键网络，使聚合物体系舒展分散^[101]。

由图 5-9(j)，在低盐环境中，当 AM 占主导时，链刚度增强的同时仍保存着较高的柔性，因此运动能力很强，可以看到 20 改性比例时，打破了氢键网络的聚合物链质心均方位移达到最大；当 DMDAAC 占主导时，链的刚度已经很大，链弯曲折叠等形变运动变得很少，运动主要是依靠平动，但由于链间排斥大，分散性好，因此仍保有着相当高的运动能力。由图 5-9(k)(l)，在高浓度 NaCl 环境中，由于 Na 和 AM 的作用更强，阳离子改性不仅要克服链间氢键缔和，也要发挥抗盐作用，因此需要 40 的改性比例才能打开网络，聚合物链的运动能力达到最强；而在高浓度 CaCl₂ 环境中，由于聚合物链间本身的氢键缔和就弱，且 DMDAAC 基团对 Ca 离子的排斥又特别强，因此在 20 比例处运动能力达到最强，之后随着链刚度的增加逐步震荡下降。

5.3 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法研究了 4 种不同种类常用单体改性的改性聚丙烯酰胺在无盐（低盐）、高浓度 NaCl、高浓度 CaCl₂ 三种盐环境中的构象，研究了改性比例变化对构象的影响，研究了盐浓度、盐类型对聚合物链构象的影响，揭示了不同改性基团的抗盐机制，得出以下结论：

(1) AM 基团，本身易发生氢键缔和，在无盐环境中自发以氢键缔和形成线团构象；其酰胺基上的氧原子为负电中心，容易和环境中的阳离子作用，与钠离子的作用强，钠离子的离子聚结作用及自身的氢键缔和作用使其在高浓度 NaCl 环境中聚结更甚；在钙离子环境中，链间更加分散，不再是线团构象，因此氢键更少，这是由于中性基团与钙吸附后引入的链间排斥降低了链间缔和导致的。

(2) AA 基团，AM 基团的水解产物，阴离子基团，没有任何抗盐能力，其本身基团体积小，并且带负电，一个阳离子可以与位置相邻的 3 到 4 个 AA 基团发生吸附造成主链局部大幅度的弯曲，这种吸附也可以发生在不同链间，导致链间静电吸附缔和，在高盐环境中，我们观察到一旦引入 AA 基团，就会导致链运动能力的丧失，因此要增强抗盐能力，必须控制 AM 基团的水解，排除 AA 基团的影响。

(3) NVP 基团, 具有环结构的中性基团, 属于抗盐基团。其负电中心在吡咯烷酮基团上的氧原子上, 本身电性低, 又由于环结构的大空间位阻, 其与离子的作用很弱。在低改性比例时能够通过大位阻增强链刚度、以及降低链与离子作用的方式增强聚合物链的抗盐性; 高改性比例时, 由于与水分子作用比离子弱, 在高盐环境中会发生疏水缔和, 反而导致抗盐性能的下降。

(4) AMPS 基团, 阴离子基团, 属于非抗盐基团, 但是抗盐性能优于同为阴离子基团的 AA。AMPS 基团的体积比 AA 大, 负电中心磺酸基恰巧位于末端, 距离主链较远, 将本应因阳离子吸附导致的主链蜷缩通过其自身的原子位移的弛豫了。然而 AMPS 基团会导致严重的氢键缔和, 刚引入 AMPS 基团就使氢键数目倍增, 引入更多反而没有使其继续增加。在高改性比例时, 在离子聚结作用和氢键作用下, 丧失了运动能力。

(5) DMDAAC 基团, 阳离子基团, 属于抗盐基团。其主链上引入环结构, 能大幅度提高主链的刚性; 又其本身带正电, 排斥周围的阳离子, 阻止其与邻位的 AM 基团结合; 其正电中心是环上的 N, 与两个烷基相连, 位阻很大, 与阴离子的作用也弱。以上这些因素导致其强抗盐性。DMDAAC 基团可以极大的增强聚合物链的分散性, 随着所占比例的提高, 溶剂可及表面积、回转半径这些参量单调递增。过高的链刚性会反而导致链运动能力的下降。此外, 其具备极强的拆散氢键网络的能力, 我们观察到刚一引入 DMDAAC 就导致氢键数目的腰斩。

(6) Na、Ca 两种离子的破坏作用也不是通常认为的 Ca 强于 Na, 这种认识是从钻井液测得的数据得出的, 这应当结合盐与粘土胶体的作用讨论。单就与聚合物的作用来看, 对于 AM 这种负电中心裸露的中性基团, 两种离子均能吸附, Na 导致线团构象, Ca 导致分散构象, 这解释为与钙离子吸附引入正电排斥, 使链间分散, 这种情况应该说 Na 强于 Ca。NVP 这种位阻大的中性基团与离子几乎没有什么作用。对于 DMDAAC 这种强抗盐基团, 两种离子没有区别。对 AA 和 AMPS, 两种离子都会导致其聚结丧失运动能力, Na 导致的构象的聚结程度要高于 Ca。

第6章 全文总结与展望

本研究采用全原子分子动力学模拟方法,以研究深层抗温抗盐钻井液降滤失剂作用机制为目标,运用分治思想,将问题分割简化成三个相对容易研究的问题,即蒙脱石胶体盐侵聚结机制问题、降滤失剂与蒙脱石胶体作用机制问题以及降滤失剂抗盐机制问题,最终将取得的结论相互对照、辩证分析即可得出有价值的理解。

在蒙脱石胶体盐侵聚结机制的研究中,我们发现了三种颗粒聚结方式,名曰边边聚结(Edge-to-Edge Aggragation, EEA)、部分面面聚结(Partial Face-to-Face Aggragation, PFFA)和面面聚结(Face-to-Face Aggragation, FFA)。EEA 是蒙脱石颗粒间通过边缘上的裸露羟基间形成缔和产生的聚结,小半径的 Na^+ 也能挤入聚结界面。PFFA 是通过蒙脱石面的小面积重叠,晶格啮合产生的聚结。这两种聚结方式产生的内因是蒙脱石自身的晶体结构,因此在任何离子环境中均能发生,是普遍的聚结方式,大量研究中提到的卡片房子结构应该就是以此种颗粒结合方式为基础。FFA 是仅见于钙离子环境的聚结方式,此时的颗粒面间距为 1.65 nm,层间存在 3~4 层水,钙离子呈现单层排布。为研究何以其他离子没有产生 FFA,进行了限制性分子动力学模拟,结果发现根本原因在于不同离子与蒙脱石颗粒的吸附特性不同导致聚结距离下的离子分布方式不同。显然,面面聚结会极大降低胶体体系的表面能,造成分散性的严重破坏,因此,钙离子的这种独有的聚结方式被视为其强大聚结能力的来源。

在研究降滤失剂与蒙脱石胶体作用机制问题时,以改性聚丙烯酰胺来代表降滤失剂,纳入考虑的改性基团是 AMPS、NVP、DMAAC,因其常见于高性能降滤失剂的研究文章中,AA 为 AM 的水解产物因此也加入了研究。为了分别研究各种基团的影响,因此模型采用的是改性基团与 AM 的二元共聚。降滤失剂与蒙脱石的作用体现在吸附上,吸附由降滤失剂上基团的自身吸附性和降滤失剂的构象决定,不同基团的吸附性在相应章节有详细论述,而构象对吸附的影响引出了降滤失剂抗盐机制问题的研究。因为目前的研究认为所谓抗盐就是聚合物链上的阴离子基团受阳离子的吸引,水动力学尺寸降低,也就是构象的变化。得益于分子动力学模拟方法的优势,这两部分的研究提供了大量的分子细节。

本研究显示了分子动力学模拟方法研究深层钻井液降滤失剂作用机制的优越性,证明了还存在很大的研究空间。一方面,降滤失剂改性单体种类繁多,本研究仅仅选择了最常使用的几种,未来可以通过对各种改性基团的计算研究,充分认识不同基团的作用

机制，建立基团数据库，通过机器学习算法进行分子设计；另一方面，得益于未来计算力的提升，可以构建更大尺度的模拟体系，更精确的分子力场，使微观对宏观性质的预测准确性更高。

参考文献

- [1] 贾承造, 王祖纲, 姜林, 等. 中国油气勘探开发成就与未来潜力: 深层、深水与非常规油气——专访中国科学院院士、石油地质与构造地质学家贾承造[J]. 世界石油工业, 2023, 30(3): 1-8.
- [2] Huang CL, Li DL, Liang DQ, et al. Dynamic effect of drilling fluid filtrate reducers on hydrate formation[J]. Energy & Fuels. 2024, 38(2): 1181-1191.
- [3] Li Q, Wang FL, Wang YL, et al. Effect of reservoir characteristics and chemicals on filtration property of water-based drilling fluid in unconventional reservoir and mechanism disclosure[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(19): 55034-55043.
- [4] 熊贵霞, 林凌, 冯茹森, 等. 耐温抗盐水基钻井液降滤失剂的研究进展[J]. 石油化工, 2023, 52(11): 1619-1631.
- [5] 孟令伟. 抗钙镁聚合物降滤失剂合成及作用机理研究[D]. 中国石油大学(华东), 2018.
- [6] 黄维安, 邱正松, 乔军, 等. 抗温抗盐聚合物降滤失剂的研制及其作用机制[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2013, 35(1): 129-134.
- [7] 甄剑武, 褚奇, 宋碧涛, 等. 抗高温降滤失剂的制备与性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(6): 15-21.
- [8] 刘胜. 抗温环保降滤失剂的研制与应用[J]. 化学工程师, 2023, 37(3): 96-100.
- [9] 高斌. 抗高温抗高盐钙乳液降滤失剂的制备和表征[D]. 中国石油大学(北京), 2020.
- [10] 王岩. 抗高温耐饱和盐耐钙降滤失剂研制与机理研究[D]. 中国石油大学(华东), 2018.
- [11] Bai X, Li K, Hu H, et al. Synthesis and properties of poly(acrylamide-co-N-vinylpyrrolidone-co-sodium p-styrene sulfonate) as an anionic fluid loss additive[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(5): 180.
- [12] Borges F T P, Papavasiliou G, Murad S, et al. Effect of phosphate salt concentration and solution pH on the aqueous-phase homo and copolymerization of N-vinyl pyrrolidone[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2018, 12(4): 1800012.
- [13] Agwu O E, Akpabio J U, Ekpenyong M E, et al. A critical review of drilling mud rheological models[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 203: 108659.

- [14] Ali I, Ahmad M, Ganat T. Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: a review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 210: 110021.
- [15] Yang LL, Zhang YW, Ao T, et al. Bead and necklace-like silica-based hybrid materials for controlling montmorillonite dispersion filtration[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 668: 131457.
- [16] Liu LM, Sun JS, Wang R, et al. New zwitterionic polymer as a highly effective salt- and calcium-resistant fluid loss reducer in water-based drilling fluids[J]. *Gels*, 2022, 8(11): 735.
- [17] Zhang WC, Luo WJ, Zhang TL, et al. Preparation and properties of fluid loss reducer for anti-CO₃²⁻ pollution in ultra-high temperature and high salt drilling fluids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130152.
- [18] Zhao XR, Zhang JH, He QB, et al. Experimental study and application of anti-salt polymer aqueous solutions prepared by produced water for low-permeability reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 175, 480-488.
- [19] Zhao ZG, Pu XL, Xiao L, et al. Synthesis and properties of high temperature resistant and salt tolerant filtrate reducer N, N-dimethylacrylamide 2-acrylamido-2-methyl-1-propyl dimethyl diallyl ammonium chloride N-vinylpyrrolidone quadripolymer[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2015, 35(7): 627-635.
- [20] Liu LM, Sun JS, Wang R, et al. Synthesis of a new high temperature and salt resistant zwitterionic filtrate reducer and its application in water-based drilling fluid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129730.
- [21] Mao H, Wang WJ, Ma YL, et al. Synthesis, characterization and properties of an anionic polymer for water-based drilling fluid as an anti-high temperature and anti-salt contamination fluid loss control additive[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(5): 2483–2503.
- [22] Luo YX, Lin L, Yu WK, et al. Synthesis and evaluation of betaine copolymer filtrate reducer for drilling mud[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2022, 70(2): 252-269.
- [23] Anderson R L, Ratcliffe I, Greenwell H C, et al. Clay swelling - A challenge in the oilfield[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 98(3): 201-216.
- [24] Liu F, Jiang GC, Peng SL, et al. Amphoteric polymer as an anti-calcium contamination fluid-loss additive in water-based drilling fluids[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 7221–

7228.

- [25] Zhong HY, Guan Y, Su J, et al. Hydrothermal synthesis of bentonite carbon composites for ultra-high temperature filtration control in water-based drilling fluid[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 230: 106699.
- [26] Baik M H, Lee S Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5): 837-841.
- [27] Bessho K, Degueldre C. Generation and sedimentation of colloidal bentonite particles in water[J]. *Apply Clay Science*, 2009, 43: 253-259.
- [28] Ali S, Bandyopadhyay R. Evaluation of the exfoliation and stability of Na-montmorillonite in aqueous dispersions[J]. *Apply Clay Science*, 2015, 114: 85-92.
- [29] Chen YG, Dong XX, Zhang XD, et al. Combined thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted GMZ bentonite[J]. *Apply Clay Science*, 2018, 166: 318-326.
- [30] Xu Z, Pan DQ, Sun YL, et al. Stability of GMZ bentonite colloids: aggregation kinetic and reversibility study[J]. *Apply Clay Science*, 2018, 161: 436-443.
- [31] Norrfors K K, Bouby M, Heck S, et al. Montmorillonite colloids: I. Characterization and stability of dispersions with different size fractions[J]. *Apply Clay Science*, 2015, 114: 179-189.
- [32] Missana T, Alonso U, Fernández A M, et al. Analysis of the stability behaviour of colloids obtained from different smectite clays[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 92: 180-187.
- [33] Gao XD, Tian R, Liu XM, et al. Specific ion effects of Cu^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} on montmorillonite aggregation[J]. *Apply Clay Science*, 2019, 179: 105154.
- [34] Xu Z, Sun YL, Niu ZW, et al. Kinetic determination of sedimentation for GMZ bentonite colloids in aqueous solution: Effect of pH, temperature and electrolyte concentration[J]. *Apply Clay Science*, 2020, 184: 105393.
- [35] Dor M, Levi-Kalisman Y, Day-Stirrat R J, et al. Assembly of clay mineral platelets, tactoids, and aggregates: Effect of mineral structure and solution salinity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 163-170.
- [36] Hou DS, Zhang JL, Pan W, et al. Nanoscale mechanism of ions immobilized by the

- geopolymer: A molecular dynamics study[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 528: 151841.
- [37] Shen XY, Bourg I C. Molecular dynamics simulations of the colloidal interaction between smectite clay nanoparticles in liquid water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 610-621.
- [38] Zhu HJ, Whittle A J, Pellenq R J M. Potential of mean force for face-face interactions between pairs of 2:1 clay mineral platelets[J]. *Langmuir*, 2022, 38(43): 13065-13074.
- [39] Karaborni S, Smit B, Heidug W, et al. The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite[J]. *Science*, 1996, 271(5252): 1102-1104.
- [40] Yotsuji K, Tachi Y, Sakuma H, et al. Effect of interlayer cations on montmorillonite swelling: Comparison between molecular dynamic simulations and experiments[J]. *Apply Clay Science*, 2021, 204: 106034.
- [41] Underwood T R, Bourg I C. Large-scale molecular dynamics simulation of the dehydration of a suspension of smectite clay nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(6): 3702-3714.
- [42] 张金辉, 李浩然, 杨双春, 等. 新型耐高温降滤失剂的研究和应用现状[J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2625-2629.
- [43] 王中华. 国内钻井液处理剂研发现状与发展趋势[J]. *石油钻探技术*, 2016, 44(3): 1-8.
- [44] 由福昌, 侯珊珊, 吴宇, 等. 非磺化绿色抗温水基降滤失剂研究进展[J]. *油田化学*, 2023, 40(3): 523-533.
- [45] 张万栋, 王爱佳, 郭浩, 等. 抗高温高钙梳型降滤失剂的制备与应用[J]. *钻井液与完井液*, 2022, 39(4): 435-440.
- [46] 李真伟, 梁大川, 彭波, 等. 抗高温抗盐降滤失剂 HRF 的研制及应用[J]. *油田化学*, 2016, 33(2): 204-209.
- [47] 白秋月. DMAA/AMPS/DMDAAC/NVP 四元共聚耐温耐盐钻井液降滤失剂的研制[J]. *油田化学*, 2017, 34(1): 1-5.
- [48] 马喜平, 李俊辰, 周有祯, 等. 两性离子聚合物降滤失剂的合成及评价[J]. *石油化工*, 2020, 49(1): 75-82.
- [49] 孙立君, 郑勇, 彭志刚, 等. 有机/无机复合型降滤失剂 LJ-1 的合成及性能评价[J]. *精细化工*, 2017, 34(7): 827-833.

- [50] 张春光, 孙明波, 侯万国, 等. 降滤失剂作用机理研究——对不同类型降滤失剂的分析[J]. 钻井液与完井液, 1996, 13(3): 12-18.
- [51] 张春光, 孙明波, 侯万国, 等. 降滤失剂作用机理研究——对滤液粘度和滤饼渗透率的影响[J]. 钻井液与完井液, 1996, 13(2): 6-9.
- [52] 张春光, 孙明波, 侯万国, 等. 降滤失剂作用机理的研究——降滤失剂对滤饼电荷密度的影响[J]. 钻井液与完井液, 1995, 12(4): 4-8.
- [53] 刘玉英, 侯万国, 孙德军, 等. 降滤失剂作用机理研究——新型降滤失剂的研制[J]. 钻井液与完井液, 1996, 13(4): 13-15.
- [54] Pashley R M. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li^+ , Na^+ , K^+ , and Cs^+ electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(2): 531-546.
- [55] Greathouse J A, Feller S E, Mcquarrie D A. The modified Gouy-Chapman theory: comparisons between electrical double layer models of clay swelling[J]. Langmuir, 1994, 10(7): 2125-2130.
- [56] Hermansson M. The DLVO theory in microbial adhesion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1999, 14: 105-119.
- [57] Ninham B W. On progress in forces since the DLVO theory[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 83: 1-17.
- [58] Tian R, Yang G, Li H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: Towards a quantitative characterization of specific ion effects[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(19): 8828-8836.
- [59] Missana T, Alonso Ú, Turrero M J. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2023, 61: 17-31.
- [60] Pei HF, Zhang SQ. Molecular dynamics study on the zeta potential and shear plane of montmorillonite in NaCl solutions[J]. Apply Clay Science, 2021, 212: 106212.
- [61] Tombácz E, Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes[J]. Apply Clay Science, 2004, 27: 75-94.

- [62] García-García S, Wold S, Jonsson M. Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength[J]. *Apply Clay Science*, 2009, 43: 21-26.
- [63] García-García S, Jonsson M, Wold S. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water[J]. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 2016, 298: 694-705.
- [64] 邢林庄, 袁玥辉, 叶成, 等. 抗高温抗复合盐支链型聚合物降滤失剂的合成及其性能[J]. *钻井液与完井液*, 2023, 40(6): 703-710.
- [65] 罗孟希成, 周明东, 孙京, 等. 改性淀粉降滤失剂的研究进展[J]. *当代化工*, 2023, 52(11): 2752-2754+2760.
- [66] 刘亚鹏, 吴迪, 宋洪瑞, 等. 耐高温型钻井液用 AMPS 降滤失剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2023, 52(10): 2963-2967.
- [67] 高鑫. 基于多糖聚合物的钻井液用抗高温环保降滤失剂研制[D]. 中国石油大学(华东), 2021.
- [68] 袁玥辉, 屈沅治, 高世峰, 等. 抗温抗盐水基钻井液降滤失剂研究进展[J]. *新疆石油天然气*, 2023, 19(2): 62-68.
- [69] 郑斌. 抗高温环保型降滤失剂低聚糖接枝物的合成与应用[J]. *钻井液与完井液*, 2023, 40(3): 313-318.
- [70] 罗春芝, 向欢, 章楚君, 等. 抗温抗盐乳液聚合物降滤失剂的合成与评价[J]. *长江大学学报(自然科学版)*, 2023, 20(6): 93-102.
- [71] 全红平, 张拓森, 黄志宇, 等. 抗高温耐盐钻井液降滤失剂的合成与评价[J]. *应用化工*, 2022, 51(6): 1691-1696+1701.
- [72] 杨磊, 侯珊珊, 高阳, 等. 一种新型抗温抗盐聚合物降滤失剂的室内研究[J]. *石油化工应用*, 2021, 40(3): 113-116.
- [73] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1: 19-25.
- [74] Cygan R T, Liang JJ, Kalinichev A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [75] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D, et al. CHARMM: A program for

- macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1983, 4(2): 187-217.
- [76] Norman G, Zelazny L W. Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(2): 141-146.
- [77] Ghasemi M, Sharifi M. Effects of layer-charge distribution on swelling behavior of mixed-layer illite-montmorillonite clays: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 335: 116188.
- [78] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14: 33-38.
- [79] Torrie G M, Valleau J P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23(2): 187-199.
- [80] Kumar S, Rosenberg J M, Bouzida D, et al. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1992, 13(8): 1011-1021.
- [81] Ho T A, Criscenti L J, Greathouse J A. Revealing transition states during the hydration of clay minerals[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10: 3704-3709.
- [82] Jönsson B, Labbez C, Cabane B. Interaction of nanometric clay platelets[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11406-11413.
- [83] Delhorme M, Jönsson B, Labbez C. Monte Carlo simulations of a clay inspired model suspension: The role of rim charge[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(37): 9691-9704.
- [84] Luckham P F, Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82: 43-92.
- [85] Ali S, Bandyopadhyay R. Effect of electrolytes on the microstructure and yielding of aqueous dispersions of colloidal clay[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(2): 414-421.
- [86] Katz A L, Xu M, Steiner J C, et al. Influence of cations on aggregation rates in Mg-montmorillonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2013, 61(1): 1-10.
- [87] Choo K Y, Bai K. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions[J]. *Apply Clay Science*, 2015, 108: 182-190.

- [88] Mao H, Huang Y, Luo JZ, et al. Molecular simulation of polyether amines intercalation into Na-montmorillonite interlayer as clay-swelling inhibitors[J]. *Apply Clay Science*, 2021, 202: 105991.
- [89] Boek E S, Coveney P V, Skipper N T. Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(50): 12608-12617.
- [90] Greathouse J A, Hart D B, Bowers G M, et al. Molecular simulation of structure and diffusion at smectite-water interfaces: using expanded clay interlayers as model nanopores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30): 17126-17136.
- [91] Ebrahimi D, Whittle A J, Pellenq R J M. Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140: 154309.
- [92] Hsiao Y W, Hedström M. Molecular dynamics simulations of NaCl permeation in bihydrated montmorillonite interlayer nanopores[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30): 17352-17361.
- [93] Li X, Zhu C, Jia ZQ, et al. Confinement effects and mechanistic aspects for montmorillonite nanopores[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523: 18-26.
- [94] Sun LL, Tanskanen J T, Hirvi J T, et al. Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content[J]. *Chemical Physics*, 2015, 455: 23-31.
- [95] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision E.01[CP]. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [96] Lu T, Chen FW. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [97] 陶怀志. 抗高温抗盐钙水基钻井液降滤失剂合成、表征与作用机理研究[D]. 西南石油大学, 2012.
- [98] 罗霄. 抗温耐盐共聚物降滤失剂及抑制剂的合成与性能研究[D]. 西南石油大学, 2014.
- [99] 颜星. 抗温抗盐水基钻井液降滤失剂合成及性能研究[D]. 中国石油大学(北京), 2019.

- [100] 陈帅. 抗高温抗盐水基钻井液用降滤失剂研究[D]. 中国石油大学（北京）, 2017.
- [101] 朱腾. 耐温抗盐聚合物钻井液降滤失剂的合成与评价[D]. 山东大学, 2012

攻读硕士学位期间取得的研究成果

学术论文

[1] Li JB, Ma HY, Li Z, et al. Molecular insights into the aggregation mechanism of montmorillonite colloid due to calcium contamination: A molecular dynamics simulation study[J]. Applied Clay Science, 2024, 247: 107191.

致谢

光阴飞逝，三年的研究生时光一转眼就过去了。这三年时间感觉相当紧凑，过去的点滴历历在目，我还记得三年前的夜里，我背着大包小包颠簸到学校，师兄师姐们在校门口将我接到宿舍的情景，恍如昨日。在这三年里我结识了良师益友，收获了很多，成长了很多。

感谢我的导师李振老师，您对学生的真诚令我印象深刻，您积极主动、认真负责的工作态度、条理清晰的工作规划以及游刃有余的工作能力是我以后走上工作岗位的一面镜子、一座灯塔。感谢我的导师张军老师，您的循循善诱帮助我迅速适应了研究生的工作节奏，您的远见卓识帮助我明确了课题方向。感谢我的导师甄玉花老师，您如春风化雨般的温暖让学生们都感觉课题组如家一般，您注重培养学生阅读的习惯显示了对学生心灵成长的关注，帮助了我性格的成长。

感谢已经毕业的师兄师姐们对我学习和生活上的帮助，感谢同学和师弟师妹们。

一只脚踏出了校门，但学习永远没有止境，在未来的人生路上，我不会忘记石油大学的培养，终生学习，不断成长。