

中图分类号：TE39

单位代码：10425

学 号：Z21140003



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum

(专业学位)

聚氨酯基微胶囊溶胀行为及其调控的分子动力学模拟研究

**Molecular Dynamics Simulation Study on the Swelling
Behavior and Regulation of Polyurethane**

学科专业：材料与化工

研究方向：材料基因工程

作者姓名：王同祎

指导教师：燕友果 教授

二〇二四年五月

Molecular Dynamics Simulation Study on the Swelling Behavior and Regulation of Polyurethane

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Tongyi Wang

Supervisor: Prof. Youguo Yan

College 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 05 月 22 日		
答辩地点	中国石油大学（华东）古镇口校区海洋楼 B322-B324		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	孙海翔	教授	中国石油大学(华东)
委员	田维乾	副教授	中国海洋大学
	陈艳丽	教授	中国石油大学(华东)
	王林	副教授	中国石油大学(华东)
	黄毅超	特任教授	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： 王同伟 日期：2024年 6 月 3 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： 王同伟 日期：2024年 6 月 3 日

指导教师签名： 甄友果 日期：2024年 6 月 3 日

摘 要

随着国民经济的快速发展，我国对能源特别是石油资源的需求逐年上升。虽然近年来我国非常规油气开发技术得到了长足发展，但是进一步提高老油田采收率仍是保障我国资源利用及可持续发展的重要途径。聚合物驱已经成为三次采油中较成熟的采油方法，常规聚合物驱在注入过程中由于受到地层剪切和高温高盐高压等复杂油藏环境的影响，容易造成剪切降解损失、低效循环等难题，严重影响了聚合物驱的驱替效率。近年来一种具有抗剪切、粘度缓释可控的聚合物微胶囊在聚合物驱中的应用被提出，而在其缓释增粘过程中聚合物包壳层必须具有环境响应溶胀性质，对此，聚氨酯因其优异的聚合性、封装性和控释性而被广泛应用于微胶囊的开发，这些独特的性质赋予了聚氨酯基微胶囊提高原油采收率的理想功能。在实际开采过程中，对聚氨酯基微胶囊的性能存在一定要求，例如在室温下具有良好的稳定性，能够稳定运输，在油藏环境中具有环境响应释放性能。

本文首先利用已合成的聚氨酯基微胶囊进行实验室级别的老化试验，证明聚氨酯基微胶囊具有温度响应释放性质，随后通过全原子分子动力学方法建立了聚氨酯膜-水溶胀模型，通过比较不同嵌段类型对聚氨酯膜溶胀性能的影响。发现，聚氨酯链的刚柔性和与水相互作用能力的不同共同导致了其性能的差异。并且指出不同二异氰酸酯嵌段（异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯）的影响尤为重要。

其次构建了非平衡态剪切溶胀模型以及拉伸模型，通过研究不同类型聚氨酯膜的抗剪切性能发现，在剪切流模拟下，不同类型的聚氨酯膜的抗剪切性能存在差异，导致膜内自由体积占比发生不同程度的改变，使得此时的溶胀行为发生规律的改变，在拉伸模拟中可以将聚氨酯膜的拉伸分为三个阶段：1. 微观裂纹形成；2. 应力平台期；3. 拉伸断裂期。而不同的拉伸应力峰值和不同拉伸裂纹的变化是由聚氨酯链的刚柔性和链链之间相互作用纠缠形成网络结构的稳定性有关。例如六甲基二异氰酸酯基聚氨酯（柔性链）的应力峰值适中，而强链链相互吸引使拉伸过程中裂纹的形成和衍化最为复杂。

最终针对高温高盐的极端油藏环境中的溶胀行为进行了研究，结果表明，相比于

一价离子 (Na^+), 二价离子 (Ca^{2+}) 所形成的水合离子更稳定, 拥有更强的“锁水能力”限制了水分子的扩散, 而聚氨酯与阳离子的弱相互作用导致聚氨酯膜在盐离子 (Ca^{2+} 、 Na^+) 溶液中的吸水-溶胀过程受到抑制, 这恰好实现了聚氨酯基微胶囊包壳层在极端环境下对芯材的保护。此外在聚氨酯分子中引入阴离子改性基团将大大增强聚氨酯膜的溶胀能力, 证明了分子改性的有效性。

本文首次将分子模拟方法运用于聚氨酯基微胶囊壳材料的缓释性能研究, 并且丰富了聚氨酯材料在拉伸破裂过程中微观力学性质的见解, 如此将对聚氨酯基微胶囊在聚合物驱领域的应用提供理论支持, 同时其分子层面的研究成果将对聚氨酯基微胶囊在多种领域的应用提供有效的设计思路, 这将大大减少实验合成的工作量、降低实验成本。这种研究方法将适用于更多聚合物微胶囊的微观性能研究。

关键词: 聚合物驱; 聚氨酯基微胶囊; 提高原油采收率; 分子动力学模拟

Abstract

With the rapid development of the national economy, China's demand for energy, especially petroleum resources, has been increasing year by year. Although unconventional oil and gas development technologies have made significant progress in recent years, further improving the recovery efficiency of mature oil fields remains an important approach to ensure the sustainable utilization of resources and sustainable development in our country.

Polymer flooding has become a relatively mature tertiary oil recovery method. However, conventional polymer flooding faces challenges such as shear degradation and inefficient circulation during the injection process due to the complex reservoir environment with high temperature, high salt content, and high pressure. These challenges severely affect the displacement efficiency of polymer flooding. In recent years, the application of polymer microcapsules with shear-resistant and viscosity-delayed controlled properties in polymer flooding has been proposed. The polymer shell of microcapsules must possess environmentally responsive swelling properties during its delayed release and viscosity enhancement process. Polyurethane has been widely used in the development of microcapsules due to its excellent polymerization, encapsulation, and controlled release properties, which endow polyurethane-based microcapsules with ideal functions to enhance crude oil recovery.

In practical extraction processes, there are certain requirements for the performance of polyurethane-based microcapsules. For example, they need to exhibit good stability at room temperature for stable transportation and environmental responsiveness for release performance in reservoir conditions.

This thesis first conducted laboratory-level aging tests using synthesized polyurethane-based microcapsules to demonstrate their temperature-responsive release properties. Subsequently, a polyurethane film-water swelling model was established using all-atom molecular dynamics methods to compare the effects of different block types on the swelling performance of polyurethane films. It was found that the flexibility of polyurethane chains and their interaction capabilities with water collectively lead to differences in performance. Furthermore, the influence of different diisocyanate segments (e.g., isophorone diisocyanate,

toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate) was identified as particularly important.

In the following research, non-equilibrium shear swelling models and tensile models were constructed to study the shear resistance properties of different types of polyurethane films. It was discovered that under shear flow simulation, the shear resistance properties of different types of polyurethane films differ, leading to varying degrees of changes in free volume fraction within the film, thereby altering the swelling behavior. In the tensile simulation, the stretching of polyurethane films was divided into three stages: 1. Microcrack formation; 2. Stress plateau period; 3. Tensile fracture period. The different peak tensile stresses and variations in tensile cracks were found to be related to the stability of the network structure formed by the flexibility and inter-chain interactions of polyurethane chains. For instance, hexamethylene diisocyanate-based polyurethane (with flexible chains) exhibited moderate stress peaks, while strong inter-chain attractions made the formation and evolution of cracks during stretching the most complex.

Finally, a study was conducted on the swelling behavior in extreme reservoir environments with high temperature and high salt content. The results showed that compared to monovalent ions (Na^+), the hydration ions formed by divalent ions (Ca^{2+}) are more stable and possess stronger "water-locking ability," limiting the diffusion of water molecules. The weak interaction between polyurethane and cations (Ca^{2+} , Na^+) inhibited the water absorption-swelling process of polyurethane films in salt ion solutions, which effectively protected the core material in extreme environments. Additionally, introducing anionic modification groups into polyurethane molecules significantly enhanced the swelling capacity of polyurethane films, demonstrating the effectiveness of molecular modification.

This study is the first to apply molecular simulation methods to investigate the delayed release properties of polyurethane-based microcapsule shell materials, enriching the understanding of the micromechanical properties of polyurethane materials during tensile fracture processes. Such research will provide theoretical support for the application of polyurethane-based microcapsules in the polymer flooding field and offer effective design

insights at the molecular level, significantly reducing the workload and experimental costs of synthesis. This research method will be applicable to the study of microscale properties of various polymer microcapsules.

Key words: polymer flooding; polyurethane-based microcapsules; enhanced crude oil recovery; molecular dynamics simulation

目录

摘要	i
Abstract	iii
第 1 章 绪论	1
1.1 聚合物驱概述	1
1.1.1 聚合物驱研究背景	1
1.1.2 聚合驱国内外研究现状	3
1.2 聚氨酯材料结构及其在多领域的广泛运用	5
1.2.1 聚氨酯的结构	5
1.2.2 聚氨酯微胶囊的应用	7
1.3 分子动力学模拟简介	9
1.3.1 分子动力学模拟基本原理	9
1.3.2 分子模拟在聚氨酯材料中以及各类膜材料中的应用	10
1.4 本文研究内容和意义	13
第 2 章 温度对聚氨酯微胶囊溶胀响应性能的研究	15
2.1 引言	15
2.2 实验和模拟方法	15
2.2.1 实验方法	15
2.2.2 聚合物膜的建立及力场选择	15
2.2.3 模拟参数设置	17
2.3 结果与讨论	19
2.3.1 聚氨酯膜温度响应溶胀性能	19
2.3.2 聚氨酯膜的溶胀行为	20
2.3.3 溶胀过程中 PU 链的构象分析和能量分析	21
2.3.4 不同嵌段类型对 PU 膜溶胀性能的影响	27
2.4 本章小结	28
第 3 章 非平衡状态下聚氨酯膜的溶胀行为及力学性质研究	29

3.1 引言	29
3.2 模型建立与计算方法	29
3.2.1 非平衡动力学溶胀模型的建立	29
3.2.2 聚合物膜拉伸模型的建立及拉伸方法	30
3.3 结果与讨论	31
3.3.1 不同 PU 膜在剪切状态下的溶胀行为	31
3.3.2 不同 PU 膜的拉伸模拟研究	38
3.4 本章小结	40
第 4 章 不同盐离子对聚氨酯膜溶胀行为的影响及其分子调控	42
4.1 引言	42
4.2 模型建立与计算方法	42
4.2.1 PU 膜-矿化水模型的建立及模拟参数设置	42
4.2.2 阴离子改性聚氨酯模型的建立及模拟参数设置	44
4.3 结果与讨论	45
4.3.1 Ca^{2+} 、 Na^{+} 盐离子对聚氨酯膜溶胀性能的影响	45
4.3.2 不同浓度的矿化水对聚氨酯溶胀性能的影响	49
4.3.3 阴离子改性聚氨酯的溶胀性能研究	50
4.4 本章小结	53
结论	54
参考文献	56
攻读硕士学位期间取得的研究成果	68
致谢	69

第 1 章 绪论

在当今全球能源市场中，石油作为关键的能源资源之一，在推动各国经济增长和满足能源需求方面扮演着至关重要的角色。石油是不可再生能源，其开采和生产是一个复杂而庞大的系统工程，它不仅直接关系到国家的经济发展和能源安全，也深刻影响着全球能源供应和环境保护^[1-5]。然而，随着时间的推移，传统的油田开采技术逐渐显露出其局限性，包括油田产量的下降和开采成本的上升。同时一次采油和二次采油仅能开采出储层原油的 30%至 40%左右^[6, 7]。在这种情况下，改进和发展新的采油技术变得至关重要，以确保能源供应的可持续性和稳定性。

目前，石油开采领域正在积极探索各种新技术和方法，以提高采油效率、降低成本、减少环境影响，并实现能源资源的可持续开发利用。在这一过程中，涌现了许多创新技术，如水力压裂^[8]、水驱^[9, 10]、气驱^[11, 12]、聚合物驱^[13, 14]等，这些技术的应用推动了油田开采效率的提升，也为能源行业的转型升级注入了新的动力。

1.1 聚合物驱概述

1.1.1 聚合物驱研究背景

我国的油田属于陆相沉积，各向异性严重、原油粘稠度高，经过多年的不间断开采，国内油田几乎都处于高含水期和特含水期，发展化学驱尤为重要。纵观世界化学驱的发展，在二十世纪四十年代，美国、加拿大等国家就已经开始测试化学驱油，但是我国由于基础薄弱长期处在测试阶段，二十世纪六十年代开始进行引入化学驱，并首先在大庆油田开始了化学驱的实验室研究，在 1972~1991 年间在大庆油田进行了小井距多层聚合物驱先导实验和大井距多井组扩大聚合物驱试验，均取得了令人满意的效果，直到 1995 年，聚合物驱在工业规模上得到了推广，平均提高了 12%以上的采收率^[15, 16]。2004 年聚合物驱技术在中国大庆和胜利油田大规模应用成功^[17]。

如今为了进一步提高原油采收率（Enhanced Oil Recovery, EOR），多种类型的 EOR 技术已经发展成熟^[18-20]，然而聚合物驱作为相对成熟的 EOR 技术之一，近 50 年在世界各地的油田中得到了广泛的运用^[21]，聚合物驱油的驱油机理主要是增加水相粘度和阻止水从高渗透区流入低渗透区^[22]。如图 1-1（a）油田中的水流动不均匀是由于地层渗

透率分布不均导致的，在二次采油过程中，在油田中注水会导致高渗透区域水流出过多，造成大量可流动的油滞留在低渗透层。为了解决这个问题，如图 1-1（b）在三次采油过程中将聚合物注入到水相中，由于聚合物链是高分子长链，其使水溶液粘度升高，在保持油的渗透率变化较小时，大幅度降低水的渗透率。这种粘度升高改善了水油界面的剪切性能，使水溶液更容易推动油移动^[1, 23]。

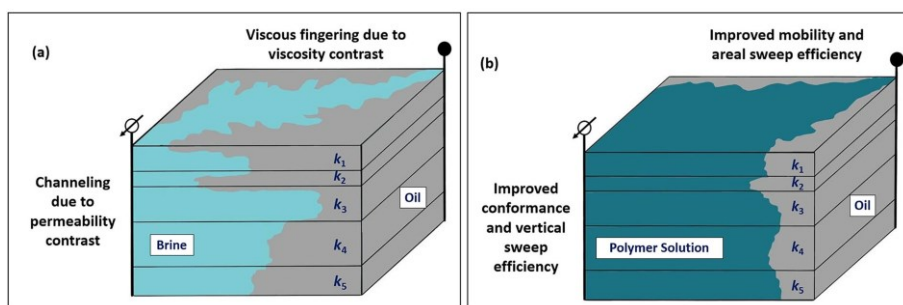


图 1-1 聚合物驱提高宏观驱替效率的示意图。(a) 非均质地层中渗透率对比和窜流。(b) 聚合物改善流动性和波及体积以提升原油采收率^[1]

Figure 1-1 Schematic of enhanced macroscopic sweep efficiency by polymer flooding. (a) Permeability contrast and fingering in heterogeneous formations. (b) Polymer improves mobility and sweep volume to enhance oil recovery^[1]

多种聚合物材料被应用于聚合物驱 EOR 过程。其中主要概括为两类：一类是合成聚合物，如聚丙烯酰胺（Polyacrylamide, PAM）或部分水解聚丙烯酰胺（partially hydrolyzed polyacrylamide, HPAM）另一种是生物聚合物，如黄原胶、硬葡聚糖和迪坦胶。这两类聚合物在温度、耐盐度、经济成本等各方面因素中均存在差异^[1]。对于生物聚合物来说其在温度、耐盐性、抗剪切性都具有明显的优势，如硬葡聚糖，其是一种中性多糖，半刚性结构在高温下为其水溶液提供热稳定性，电荷中性使其对电解质不敏感，都过研究人员的实验表明，硬葡聚糖溶液在 93°C 和 100°C 下的海水中仍然保持一定的稳定性。迪坦胶是一种细胞外阴离子多糖，其是一种有效的增稠剂，并且在极端水溶液条件下具有较强的稳定性^[24]。黄原胶是一种高分子生物多糖，通常由细菌发酵产生，相关实验证明黄原胶对二价阳离子具有耐受性，并且在高盐度条件下保持高粘度，在盐的存在下，带负电荷的丙酮酸分子缠绕在主链上，形成刚性棒状结构，由于链条的刚性，黄原胶对剪切和机械降解的抵抗力比 PAM 好得多。并且研究人员发现其在 90°C 状态时的稳定性较好^[25, 26]。PAM 和 HPAM 的结构如图 1-2。其中 PAM 本质是非离子的，并不适用于 EOR 应用，但是 PAM 侧链上含有酰胺基团在高温或者一定 PH

值下会发生水解，形成的部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）用于 EOR 中。HPAM 水解导致更多的负电荷产生，链之间的排斥力增加，粘度增加，但是在二价阳离子存在的条件下，较高的水解度会发生沉淀，即使没有沉淀阳离子与羧酸酯基团的强烈相互作用也会导致 HPAM 的粘度降低，然而由于温度和 PH 值是影响 HPAM 水解度的环境变量，所以在二价阳离子存在的条件下其应用仅限于 75℃，而在更高温度下 HPAM 会发生失效，粘度降低等现象，限制了其 EOR 应用^[27, 28]，并且 PAM 和 HPAM 聚合物非常容易受到剪切降解的影响，在此方面生物聚合物处于领先地位，但是奈何生物聚合物在地层中对微生物敏感，导致容易受到微生物降解，而 HPAM 则具有较好的耐受能力，除此之外，在制造成本方面 HPAM 具有绝对的优势，其成本约为 5~11 美元/公斤^[29, 30]。所以为了同时考虑经济效益，目前研究人员多数致力于从 HPAM 的改性入手，制备出性价比更强的合成聚合物驱材料。

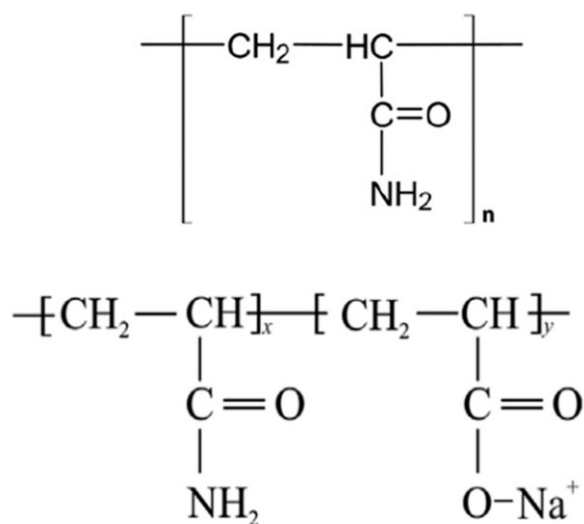


图 1-2 PAM（上）和 HPAM（下）分子结构^[25]

Figure 1-2 PAM (top) and HPAM (bottom) molecular structures^[25]

1.1.2 聚合驱国内外研究现状

如前文所述，HPAM 是提高采收率的常用聚合物驱材料^[30]。它是由 PAM 单元部分水解或丙烯酸钠与丙烯酰胺共聚所得，HPAM 可以一定程度上承受油藏注水过程中的剪切，并且适应地层细菌等物质的侵蚀具有较好的稳定性，且较低的制造成本也是其被首选的主要因素之一，其在淡水中表现出很强的增粘能力，但是近年来随着开采地层深度的增加，越来越复杂的地层环境使得 HPAM 的增粘效果有明显减弱，在高盐度和高温度的条件下，HPAM 极易失效，所以研究人员主要对这一不足进行了研究，并

提出了解决的方法。

针对低渗透油藏中常规聚合物驱受到储层低渗透、低孔隙度、低丰度、非均质性严重等限制，且化学剂注入难度大，失效严重等问题，Liao 等合成了聚合物-表面活性剂二元体系，以适用于低渗透油藏的新型化学剂配方，这种二元体系具有较低的界面张力，于三元复合体系相比，避免了结垢失效问题，在成本较低的情况下，在室内的岩心实验中还使采收率提高了 10%^[31]。同样，研究人员针对低渗层中剩余油无法开采、非均质储层中聚丙烯酰胺注入难等问题进行了讨论，针对这一问题有学者指出将聚合物微球应用于深层储层，聚合物微球具有运移、封堵、运移、再封堵的特性，可有效封堵非均质储层的水通道，对此 Wang 及其同事合成了交联聚丙烯酰胺微球，这些微球具有增稠性、耐盐性、耐高温、低成本的优良特性，并且发现微球粒径与驱油效率有关，在室内试验中可以总结出聚合物微球的驱油机理，首先聚合物微球可以调节高渗管和低渗管中的水流入，平均粒径为 93nm 时最佳，其次聚合物微球可以通过沉积和吸附改变通道表面的润湿性，从而提高驱油效率^[32]。除了球状聚丙烯酰胺外研究人员还分别研究了线状、星状和梳状 PAM，研究人员在相似分子量的基础上对三种结构的 PAM 在水溶液中进行流变性能实验，结果表明梳子状的 PAM 溶液的粘度明显高于其他两种，还证明了在梳状 PAM 的水溶液的弹性响应比线形或星形的弹性响应更加明显^[33]。然而分子模拟技术的蓬勃发展，其也广泛运用于石油工程领域^[34]。为了提高 HPAM 的耐盐性，研究人员发现将耐盐单体共聚到 HPAM 链上，例如磺酸基，然后不同支链长度对于 HPAM 的耐盐性也有影响，Yan 等人通过全原子分子动力学的方法研究了不同支链长度对于磺酸改性 HPAM 耐盐性的影响，结果发现 HPAM 在盐溶液中由于阳离子在 AA 基团的聚集导致 HPAM 长链发生蜷缩，导致粘度降低，并且钙离子的影响远远大于钠离子的影响，此外支链长度的增加可以大大增强末端基团的运动能力，以增强磺酸基团的静电排斥概率，然后支链长度不能太长，太长会导致支链之间缠绕吸引，最终导致聚合物团聚粘度减低^[35]。Abdel-Azeim 及其同事采用 MD 方法研究了 HPAM 的链动力、聚集效应以及界面性质，结果证明了 HPAM 的构象变化之间的热力学性质并且通过在盐水中的模拟发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间的离子效应^[36]。

为了有效地应对聚合物驱的挑战，如前文所述人们探索各种 HPAM 类衍生物，这些衍生物旨在增强粘度，提高抗剪切性，增强耐温/耐盐性。但由于 HPAM 的固有特性，

所取得的性能提升是有限的^[37, 38]。除了分子修饰外，微胶囊技术也得到了越来越多的应用^[39-41]，聚氨酯是目前应用广泛的微胶囊包封材料之一。微胶囊利用聚氨酯材料的优点，在注射过程中对 HPAM 具有一定的保护作用。因此，在实际应用中，希望聚氨酯基微胶囊在室温下具有稳定性，便于储存和运输，同时在高温下逐渐释放 HPAM，实现控释和增粘。然而，它们的持续释放性能还有待提高。为了进一步优化基于微胶囊的聚合物驱技术的实用性，关键是对聚氨酯基微胶囊外壳进行精细的分子设计。

1.2 聚氨酯材料结构及其在多领域的广泛运用

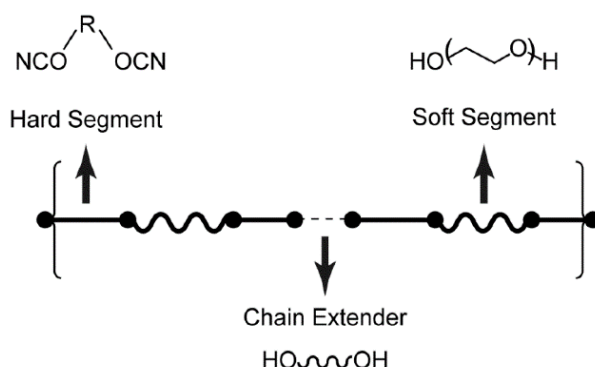
聚氨酯（polyurethane, PU）是一类特殊的聚合物材料，它被广泛运用到各种类型的物品中，如油漆、液体涂层、弹性体、微胶囊、绝缘体等^[42-48]。德国教授奥托·拜尔（Otto Bayer）及其同事发明了当今常见的 PU，研究人员通过发明了二异氰酸酯聚加成技术，于 1937 年创建了 PU 工业^[49]。

PU 材料最初是在第二次世界大战期间作为橡胶的替代品而开发的，PU 作为产量第六高的聚合物，因其多功能性以及替代其他稀缺材料的适用性而广泛运用在多种领域^[50]。PU 涂料的早期工业生产始于针对特定目的的不同配方。到 20 世纪 50 年代中期，PU 涂料在弹性体、涂料、硬质泡沫和粘合剂中很常见。到 20 世纪 50 年代后期，采用聚醚多元醇合成了以及颗粒填充物质生产出软质泡沫，其在汽车工业中的应用一直延续至今^[51-54]。加工技术、添加剂类型和配方的不断改进促成了这些材料的广泛应用。这些材料将金属的耐用性和韧性与橡胶的弹性相结合，使其适合在几种工程产品中取代金属、塑料和橡胶，例如在最近的研究中开发了一种含有亲水性嵌段的聚氨酯基塑料将其混合到微晶纤维素中成功制造了新型橡皮擦^[55]。

1.2.1 聚氨酯的结构

聚氨酯材料在化学上是一种缩合聚合物，其化学结构如图 1-3 所示。PU 是由二异氰酸酯和多元醇反应生成，为了提高其机械强度，在扩链剂和其他添加剂的帮助下，形成重复的氨基甲酸乙酯键（ $-\text{NHCOO}-$ ）。由二异氰酸酯和扩链剂组成的嵌段称之为硬段，而由多元醇组分组成的嵌段称之为软段。硬段通常是较短的分子链并且含有一定的环状结构所以其赋予了 PU 一定的机械强度，而软段通常是较长的分子链，为 PU 提供了一定的灵活性、流动性，多元醇和异氰酸酯的结构性能将直接影响着 PU 的性能^[56]。

57]。

图 1-3 聚氨酯的化学结构^[57]Figure 1-3 Chemical structure of polyurethane^[57]

二异氰酸酯是制备聚氨酯材料必不可少的组分，而且二异氰酸酯多样的结构和丰富的种类为聚氨酯的多样性奠定了一定的基础，在目前合成 PU 常用的二异氰酸酯中，按性质可以分为芳香族和脂肪族，最常用的是二苯基甲烷二异氰酸酯（Methylenediphenyl Diisocyanate, MDI），甲苯二异氰酸酯（Toluene Diisocyanate, TDI），和脂肪族的异佛尔酮二异氰酸酯（Isophorone Diisocyanate, IPDI）以及六甲基二异氰酸酯（Hexamethylene Diisocyanate, HDI），一般来说芳香族的要比脂肪族的二异氰酸酯反应性更强^[58]，例如，由芳香族二异氰酸酯制成的 PU 已被证明可以进行光降解，然而由脂肪族二异氰酸酯制备的 PU 显示出更强的抗紫外线辐射能力，因此在户外使用的透明涂料时，脂肪族二异氰酸酯优于芳香族二异氰酸酯涂料。不仅如此就成本来说也有差距，与其他异氰酸酯相比，MDI 和 TDI 更便宜成本更低。对于多元醇来说，一般为聚酯、聚醚等分子链端部有二羟基的大分子醇类，多元醇的分子量和种类对于聚氨酯的理化性能有重要的影响。聚醚和聚酯在各个领域发挥着各自的优势。扩链剂的选用通常是由低分子量的双氨或者二醇，例如 1, 4-丁二醇（1,4-Butanediol, BDO）、1, 3-丙三醇、乙二胺等^[57]。

20 世纪 60 年代末水性聚氨酯（Waterborne Polyurethane, WPU）被提出，常规的 PU 亲水性能差在油漆、粘合剂、膜领域的应用都相当受限，合成 WPU 的基本思路是掺入携带离子官能团的亲水单体，包括季铵盐、羧酸盐或者磺酸基，通过改性之后大大降低了生产中产生的污染，并且 WPU 无毒、环保、不易燃降低了聚氨酯的运输储存的危险性^[59, 60]。并且水性聚氨酯的应用也很广泛，当 WPU 弹性体与水性环氧乳化剂

青结合后，WPU 作为增韧剂可以显著提升其抗低温抗裂性^[61]，研究人员还通过开创含有 WPU 弹性体的水性印刷油墨，将其运用在 3D 打印技术中，实现了在宏观 3D 结构和微观孔隙形态中具有较好的人为控制性，另外 Zhang 及其同事成功合成的蓖麻油-甘油基水性聚氨酯，其中甘油的引入大大提升了 WPU 的机械强度，并且此研究为制备高性能生物基 WPU 提供了一个有趣的思路^[62]

1.2.2 聚氨酯微胶囊的应用

微胶囊是一种具有核壳结构的封闭微型容器，以天然或合成高分子材料为壁材对芯材物质进行包封，得到的微胶囊粒径通常为几微米至几百微米^[63]。通过物理、物理化学或化学方法对核芯物质进行包覆获得具有控释或缓释效果的微小粒子，可以最大限度地保护芯材物质免受外界环境的影响。微胶囊包覆技术已广泛应用于药物、化妆品、涂料、纺织品等各个领域^[64-68]。

长期以来人们一直在纺织品中添加香料，香料一般是由生物活性物质组成，但是常规的添加方式使得香料在洗涤烘干的过程中快速消散，一般仅能维持一到两次洗涤周期^[69]，微胶囊被认为是这些物质持续和可控释放的有效载体，其将香料香精包覆起来，由压力、摩擦、加热或自然扩散等方式，缓慢释放出香味，发香时长可持续半年以上。等人通过界面聚合技术制备了粒径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的聚氨酯/尿素微胶囊，通过 SEM 图像可以看出其与纺织物有良好的粘附能力，其中微胶囊的包封效率达到 50%，通过五个洗涤周期后，内层香料仍然能够保存 87%^[70]。Alkan 等研究人员选择具有保护神经、镇静催眠、抗菌、抗氧化、驱除寄生虫等多种生物活性和药理作用的薰衣草精油作芯材，分别以 IPDI、TDI、MDI 和聚乙二醇（Polyethylene Glycol, PEG）为主要原料合成开发了一种 PU 为壳材料的微胶囊，其通过不同的 PU 微胶囊结构对其释放机制进行调控，并且通过对微胶囊施加机械刺激使薰衣草精油释放，在释放结束后，此香料微胶囊的重量仅减轻 40-50%^[71]。

农药在农业方面的作用重大，但农药制剂常因降解、蒸发或渗入到土壤中而利用率较低^[72]。并且滥用化学农药将造成严重危害环境的安全问题，对动物和人类都将造成威胁，合理高效的使用农药是目前农业领域的一大难题。Wang 等人采用界面聚合法制备了单磺胺酯-聚氨酯微胶囊，证明了获得的微胶囊具有优异的热稳定性，这些微胶囊除了具有良好的热稳定性和包封效率（81.9%）外，还具有不同 pH 环境下的缓释性

能。将 IPDI 和季戊四醇掺入合成 PU 微胶囊，包覆水溶性核心材料，扩大了 PU 微胶囊的潜在应用范围^[73]。Luo 等人合成了新型负载微胶囊，并且研究了不同粒径大小的微胶囊对杀虫性的影响，通过增加微胶囊的粒径有助于提高农药的利用率，这项研究从简单的调节粒径便可调控农药微胶囊在田间的转移和释放行为，为聚合物微胶囊在农业中的应用提供了新的思路^[74]。Chen 等人采用界面聚合法合成了负载丙硫菌康唑的 PU 基微胶囊并将壳寡糖和戊二醛掺入（图 1-4），在模拟干旱的条件下，此微胶囊悬浮液对农作物的胚芽鞘和胚根的促进率可达 22.46% 和 59.77%，本研究为农业生产中干旱胁迫作物提供了一种可能性的微胶囊农药载体^[72]。

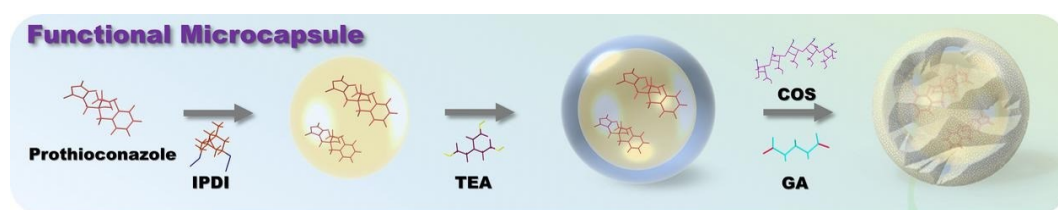


图 1-4 界面聚合法合成 PU 微胶囊^[72]

Figure 1-4 Synthesis of PU microcapsules by interfacial polymerization^[72]

微胶囊在生物医学领域的应用十分广泛，尤其是在癌症治疗、肺给药等过程中，因为微胶囊与靶向细胞通过特异性识别方式可以实现药物靶向释放，并且可通过控制微胶囊的材料控制药物缓释^[57]。PU 是一类可生物降解的高分子材料，其具有柔性和优异的生物相容性，其柔性使得微胶囊具有适宜的变形能力和弹性恢复能力，Liu 等人以 HDI 为二异氰酸酯原料合成了具有特定形状和大小的 PU 基微胶囊，结果证明了不同形状的微胶囊在细胞识别和内化作用中有很大的区别，并通过控制其载体的形状，有效的促进了微胶囊递送至细胞内的效率^[75]。另有研究者将 IPDI 和 1,6-己二醇为壳材料合成了布洛芬负载 PU 纳米胶囊，为药物运输和医药微胶囊的合成提供了思路^[76]。

除了以上领域外，研究人员用不同的二胺或二醇分别与 IPDI、TDI 和 MDI 合成了离子液体润滑剂微胶囊，发现 IPDI 与三乙烯四胺的组合在包封离子液体方面表现出最好的性能^[77]。以往的研究充分验证了，当将 PU 用作微胶囊的外壳时，微胶囊的实用性与 PU 的分子结构密切相关。因此，对 PU 的分子设计对于 PU 基微胶囊的开发具有重要意义。

此外，近年来 PU 微胶囊在石油工业中也逐渐受到重视。Gong 等以 IPDI 和 PEG 为反应单体，采用乳液反相聚合的方法合成了 PU 基微胶囊，增强了聚合物的驱油效果。

通过对不同壳核比的筛选，发现壳核比为 0.25 的微胶囊性能更优。这些微胶囊具有更均匀的粒径分布（297.8~531.8 nm）、更接近球形的形貌和较高的热降解温度（可达 221.6℃），这些特性使得 PU 微胶囊具有优异的包封效率和稳定性^[78]。为了了解温度诱导的释放过程，他们采用原子力显微镜，证明了包壳层经历了三个不同的阶段：吸水-膨胀-破裂。实验表明，水的渗透在微胶囊的溶胀和释放过程中起着关键作用。为了进一步提高 PU 基微胶囊的 EOR 工艺的性能，有必要深入了解聚合物-水和聚合物-聚合物的相互作用^[79]。

1.3 分子动力学模拟简介

如今，分子动力学（Molecular Dynamics, MD）模拟是一种成熟的模拟技术，随着 20 世纪 50 年代末期 Alder 和 Wainwright 第一次进行了简单气体的 MD 模拟^[80]，MD 模拟便进入了一个快速发展的时期，从蛋白质模型的建立^[81]到 1994 年 Marrink 和 Berenndsen 发表了第一篇关于脂质双层膜透水性的研究文献^[82]，在今后的四十年中，MD 模拟快速深入发展在生物领域有了蓬勃前景，随着模拟方法的进步、持续不断的软件优化以及计算机硬件的发展，拓宽了 MD 模拟领域及模拟尺度，截止目前为止，MD 模拟已经成为研究人员在不同领域中能够运用的有效工具。在 2013 年诺贝尔化学奖授予 Martin Karplus、Michael Levitt 和 Ariel Warshel 以表彰他们开发复杂化学体系的多尺度模型的杰出成就，这充分肯定了 MD 模拟的前景和重要性^[83-85]。

1.3.1 分子动力学模拟基本原理

分子动力学是一项结合数学、物理以及计算机的综合应用学科。它基于牛顿的运动方程，涉及对这些方程进行数值积分，以跟踪粒子随时间的位置和速度变化。通过将粒子建模为质点，并描述其与势能函数的相互作用。

牛顿运动方程的基本形式如式（1-1）所示：

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

其中 a_i 为 i 粒子的加速度，将式（1-1）对时间积分，如式（1-2）可以得到粒子在 t 时刻后的位置和速度。

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (1-2)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (1-3)$$

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

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，其服从 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（1-3）得到 t 时刻粒子的速度，式（1-4）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。

以上是分子模拟的基本原理，然而分子动力学模拟在不同尺度上展现出多样化的应用，包括全原子分子动力学、基于量子力学的分子动力学（Quantum Molecular Dynamics, QMD）、粗粒化分子动力学（Coarse-Grained Molecular Dynamics, CGMD）以及多尺度分子动力学。全原子分子动力学主要用于原子间相互作用和动力学过程的研究，而 QMD 则考虑了量子效应，量子化学方法的应用使其在研究原子尺度上的系统行为方面更具准确性。CGMD 通过将原子或分子合并成更大的粒子来降低模拟系统的复杂性，适用于大系统的长时间尺度模拟。多尺度分子动力学则允许在原子级别和宏观级别之间进行切换，从而更全面地研究系统的行为。这些不同尺度的模拟方法相互补充，为我们理解和预测复杂分子系统的结构和动态特性提供了有力工具。本文主要研究的是聚氨酯膜在溶胀破裂的微观现象，所以为了研究其原子分子层面的相互影响，本文采用全原子分子动力学模拟的手段。

1.3.2 分子模拟在聚氨酯材料中以及各类膜材料中的应用

随着分子模拟技术的发展以及计算能力的提升，近年来分子模拟在聚氨酯领域的研究越来越广泛，研究人员运用多尺度模拟技术对聚氨酯材料的机械性能、自修复/自愈性能、形状记忆性能以及聚氨酯复合材料进行了广泛的研究，并取得了卓越的研究成果。在机械性能方面，研究人员通过量子动力学和经典分子动力学模拟计算了 PU 材料的冲击 Hugoniot 曲线，实验与模拟结果基本一致，此项研究采用多尺度的模拟方法能够更全面的了解 PU 材料的在极高压力和温度下的冲击响应性质^[86]。除此之外还有大量的工作集中于对热塑性聚氨酯（Thermoplastic Polyurethane, TPU）材料的机械性

能微观机制的研究,例如 Zhu 等人通过利用 Rutledge 等人研究的间相蒙特卡罗方法在分子水平上对 TPU 的弹性和大机械变形下的微观机制进行了研究,在大压缩和大拉伸机械变形下对 TPU 的屈服机制进行了总结和归类,拓展了 TPU 机械响应变形机制在分子水平的理解^[87, 88]。然而对于目前工业上的需求,常规的纯 TPU 其脆性和老化性质严重限制了其在复杂环境中的应用,针对于此 Wang 等人将氧化石墨烯作为 TPU 基体中的纳米填充材料,通过基于量子力学的分子模拟对 TPU/氧化石墨烯复合材料进行了力学性能评估,提升了其分子之间的强结合力,改善了其物理力学性质^[89],此外还有研究者通过分子模拟的方法对 TPU/C60 纳米复合材料的结构和动力学性能进行了研究^[90],以及通过剪切作用研究 TPU 作为改性剂对沥青分散效果的影响^[91]。多尺度分子模拟在 PU 自愈合领域和形状记忆材料也有十分广泛的研究,研究人员通过全原子分子动力学模拟对已合成的 PU 弹性体的自愈合机制进行了微观机制的探索,结果发现 PU 自愈能力的主要来源在于分子间氢键的可逆交换机制,并且通过 Chen 等人的研究发现 PU 存在最合适的软硬段比例,在此比例下其自愈能力最佳^[92]。然而软硬段不同的比例同样在形状记忆类聚氨酯中起到关键作用, Park 及其同事们发现,硬段异氰酸酯为形状记忆类聚氨酯材料提供稳定的网络结构,而软段多元醇为其担任记忆开关,利用 CGMD 模型研究了其微观分子结构对宏观形状记忆行为的影响,此研究对改性形状记忆类聚氨酯以及其他聚合物的热力学行为的预测和设计提供了新的思路^[93],同样使形状记忆类聚氨酯与高性能材料合成复合材料仍然是可行的方案, Park 等人最近的一项研究,建立由形状记忆类聚氨酯基体与二氧化硅纳米颗粒的 CGMD 模型,通过形状记忆类聚氨酯的硬段含量和纳米颗粒的重量百分比对其性能进行了评价,并指出在高硬段比例的材料中,由于纳米颗粒的堆积以及自身较低的迁移率导致形状变形能力降低,为形状记忆类聚氨酯材料的设计和掺杂提供了新的见解^[94]。此还有研究人员通过分子模拟手段对 PU 在溶剂及不同界面之间的微观相互作用机制进行了探索^[95-97]。这些丰富的研究成果表明,分子模拟已经成为 PU 材料研究中的一项成熟技术,但是对于 PU 基微胶囊性能的模拟研究却很少见,所以本文对 PU 基微胶囊的分子模拟研究是有必要的。

为了能够发挥模拟的优势,本文将微胶囊的结构细分,外层为聚合物包壳层结构,内层由聚合物驱油剂组成,在微胶囊注入地层过程中其包壳层不仅能够对聚合物驱油剂进行一定的保护作用,其缓释破裂性能对于微胶囊的应用同样起至关重要的作用,

基于此, 本文运用分子动力学模拟的手段构建了 PU 膜溶胀体系以研究 PU 基微胶囊包壳层的“吸水溶胀破裂”过程中的相关行为, 此类将复杂体系简单化并能够精确模拟研究对象的方法在模拟研究中是必要的也是十分常见的^[98, 99]。随着大量气体和液体分离实验的进行, 分子模拟也逐步被用于从根本上阐明聚合物膜的分离机制, 如图 1-5 所示, 此综述总结了聚合物膜在天然气提质^[100]、二氧化碳捕获^[101]、烯烃/石蜡分离^[102]、水处理^[103]、渗透气化^[104]和有机溶剂纳滤^[105]领域的广泛运用^[106]。所以在开展本文的研究前, 对于了解分子模拟在聚合物膜领域中的应用也同样重要, 同时其中聚合物膜与溶液分子、溶质分子、气体分子之间的相互作用的研究方法及研究内容对本文的研究大有裨益。

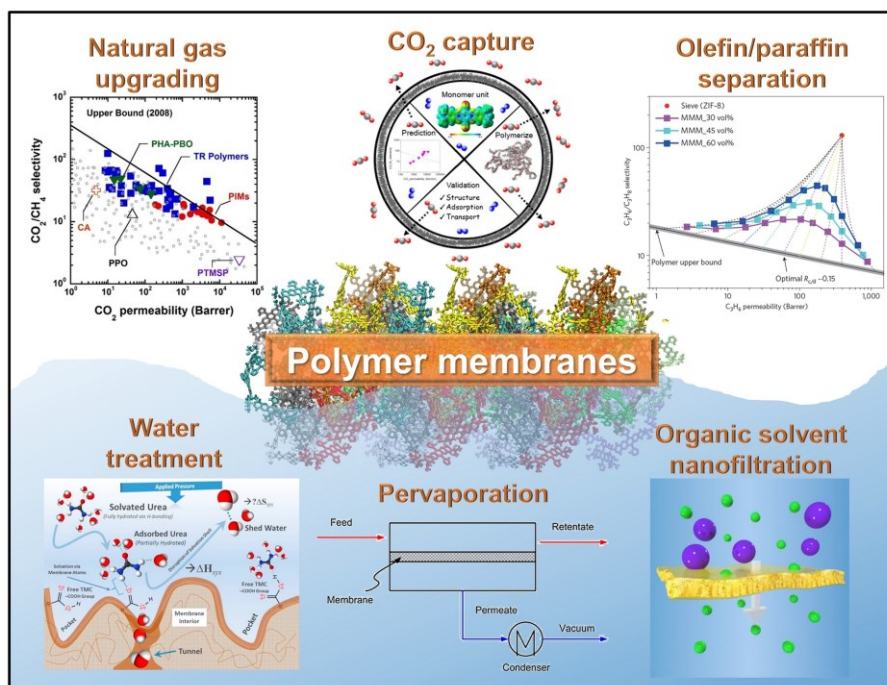


图 1-5 分子模拟结合实验在聚合物膜多领域的应用^[106]

Figure 1-5 Application of molecular simulation combined with experiments in various fields of polymer membranes^[106]

分子模拟研究的关键在于模型建立的合理性, 研究人员通过建立了多孔聚合物膜 (Polymers of intrinsic microporosity, PIMs) 在水和乙醇/水的混合溶液模型, 研究了 PIMs 在溶液中的溶胀行为并且通过反渗透进行了海水淡化和生物燃料脱水的性能, 从微观角度自下而上的分析了 PIMs 的结构和分离特性。此研究在聚合物膜的建立及其溶胀模型的提出上提供了宝贵的借鉴意义为后续的研究奠定了一定的基础^[107]。这种模拟方法被进一步扩展, Wei 及其同事对分子混合复合膜在水、甲醇、乙腈中的溶胀进行了

研究，并且探讨了其在海水淡化和溶剂回收中的应用^[108]，在有机溶液纳滤领域，为了对有机溶液进行合理的回收利用并达到对环境保护的目的，在经济和技术上已经研究了多种用于有机溶液纳滤的聚合物膜，Liu 及其同事运用分子模拟技术，研究了不同聚合物膜在有机溶液中的纳滤性质，并且开发了聚合物膜在水中加速溶胀的方法，使计算资源得到了充分的利用，并为后来的研究者对于聚合物膜加速溶胀提供了进一步研究的思路^[109]。其关于膜溶胀的研究内容以及聚合物膜与水之间的相互作用对溶剂分子渗透的影响给予了本文很大的启示。

分子模拟研究聚合物膜与溶液分子之间相互作用的工作还有很多。例如：Araki 等人进行了水通过聚合物膜的分子模拟，阐明了主导水渗透的关键因素，并且证明了在聚合物溶液中加入溶解度更低的添加剂能够进一步减缓水分子的渗透，这一研究为设计控制水渗透的聚合物膜材料提供了一定的理论基础^[110]。PU 作为膜材料的模拟研究也曾被报道，研究人员通过将 PU 材料与多壁碳纳米管以及 TiO₂ 纳米颗粒复合制备出新型混合膜，增强了其二氧化碳捕获能力^[111]。聚合物膜的力学性质也被研究，Fujimoto 及其同事对玻璃状聚合物进行了全原子分子动力学模拟，采用单轴拉伸再现了脆性聚甲基丙烯酸甲酯空化脆性断裂和韧性聚碳酸酯的剪切屈服和应变硬化韧性断裂，为玻璃状聚合物的断裂提供了微观和宏观现象的概念桥梁^[112]。这些多方面的研究成果、研究手段为分子模拟在聚合物膜材料的发展添加了无限的动力。

1.4 本文研究内容和意义

本文主要运用分子动力学模拟的方法，对聚氨酯基微胶囊在 EOR 中的应用进行研究。对于微胶囊材料其包壳层的性能将决定微胶囊稳定性、环境响应性等一系列性质，基于 PU 结构多样、种类丰富、应用广泛的特点，本文以 PU 包壳层为研究对象，构建 PU 膜结构，并通过平衡态和非平衡模拟相结合的手段，对其“吸水-溶胀-破裂”性能进行多方面的研究，本文取得的一系列研究成果将为聚氨酯基微胶囊在油田中的应用提供理论支持，并且在实验合成中 PU 单体筛选节约了成本，为智能响应功能靶向释放聚氨酯微胶囊的进一步发展奠定了基础。

下面是本文三部分研究内容：

首先在第一部分的研究中，选用了不同的二异氰酸酯类型（IPDI、TDI、MDI、

HDI,) 构建四种聚氨酯膜-水界面模型, 通过对不同二异氰酸酯组成的四种 PU 体系的构象变化和能量分析, 发现二异氰酸酯嵌段的类型是造成 PU 链不同性质的主要影响因素, 二异氰酸酯段不仅会影响 PU 链的刚柔性, 还会影响 PU 链和水之间的相互作用从而影响 PU 膜的吸水溶胀性能, 其中柔性链相互纠缠形成的聚合物网络结构在高温和水分子作用下更容易被破坏, 形成更多的水分子扩散通道, 加速了水分子的渗透, 而更强的与水相互作用为水分子渗透到膜内提供了更强的驱动力, 而刚性链较差的变形能力和相对较弱的与水相互作用, 使其吸水溶胀性能较差。

随后在第二部分的工作中采用非平衡态模拟的方法, 对 PU 膜的剪切溶胀性能和拉伸力学性能进行了研究。在本章中构建了剪切和拉伸模型, 通过剪切-拉伸模拟发现: 因为柔性链在剪切作用下由团聚到舒展, 自由体积百分比增加水通道变多, 所以在剪切作用下水分子的渗透加剧; 在拉伸作用下, 通过多次拉伸模拟观察初始裂纹的形成、统计应力应变曲线等方法可知, 不同 PU 包壳层材料的破裂难易程度存在差异, 刚性链溶胀程度低, 链段之间形成的交织网络较为稳定, 拉伸应力峰值最高, 其初始裂纹的形成由膜边界形成微孔逐渐破裂形成大孔最后断裂, 而柔性链其溶胀后链段较为舒展, 拉伸应力峰值较小, 初始裂纹形成了较多微孔, 微孔之间形成大孔最后断裂。

在第三部分的研究中考虑不同矿化度溶液对 PU 膜吸水溶胀性能的影响, 在本章中分别引入二价 (Ca^{2+})、一价 (Na^{+}) 盐离子, 模拟极端油藏环境高温高矿化度的条件下, PU 膜溶胀性能的变化, 由于阳离子的富集, 水分子和阳离子形成水合阳离子, 限制了水分子的渗透能力, 与纯水状态下相比水分子的渗透变缓, 同时伴随着聚合物膜溶胀的减弱。基于对 PU 膜溶胀性能的理解, 在本文的最后对 PU 链进行了阴离子 ($-\text{COO}^{-}$) 改性处理, 提高了改性 PU 的溶胀性能, 并且再一次证明了嵌段类型对 PU 性能的影响。

第2章 温度对聚氨酯微胶囊溶胀响应性能的研究

2.1 引言

在聚氨酯微胶囊的缓释增粘的过程中，随着注入地层深度的变化，其地层环境也发生变化，其中温度升高是主要变化因素之一，本文研究的目的是探究一种具有温度缓释的聚合物微胶囊，所以其包壳层必须具有温度响应破裂的能力，此前研究人员已经发现，在聚氨酯微胶囊注入过程中，其缓释能力主要依靠包壳层结构的温度响应破裂，在这个响应的过程中，包壳层经历了“吸水-溶胀-破裂”三个过程，吸水溶胀过程作为微胶囊缓释的启动步骤由为重要，所以本章旨在对聚氨酯膜的吸水溶胀过程进行探究，通过建立不同类型的聚氨酯膜-水溶液模型来研究在不同温度下的吸水溶胀过程，最终分析不同类型聚氨酯膜溶胀差异的原因，以达到节省实验成本，为聚氨酯胶囊材料的设计提供一定理论基础的目的。

2.2 实验和模拟方法

2.2.1 实验方法

首先为了探究以聚氨酯为包壳层的微胶囊是否具有温控响应释放特点，我们利用实验研究已合成的材料进行聚氨酯微胶囊的温控膨胀和破裂实验，以 IPDI-PU 为基础制备了聚氨酯微胶囊包壳层材料。合成方法已有文献报道^[78]。在实验中当胶囊颗粒的悬浮溶液浓度过高时，会出现堆叠现象，不利于观察，所以观测样品溶液浓度控制在 50mg/L。破裂实验通过升温老化来实现，老化时间为 48 小时。采用 TEM（HT-7700, Hitachi）观察微胶囊的形貌。样品置于微网格上，红外干燥后测试，暴露时间为 500 ms。

2.2.2 聚合物膜的建立及力场选择

如图 2-1 所示，由于聚氨酯由多种嵌段组成，所以我们选用常用的四种二异氰酸酯（IPDI、TDI、MDI、HDI）和常用于合成聚氨酯的 PEG 在扩链剂 BDO 的作用下聚合而成。以 IPDI-PU 为例，其重复单元如图 2-1 中灰色背景所示。

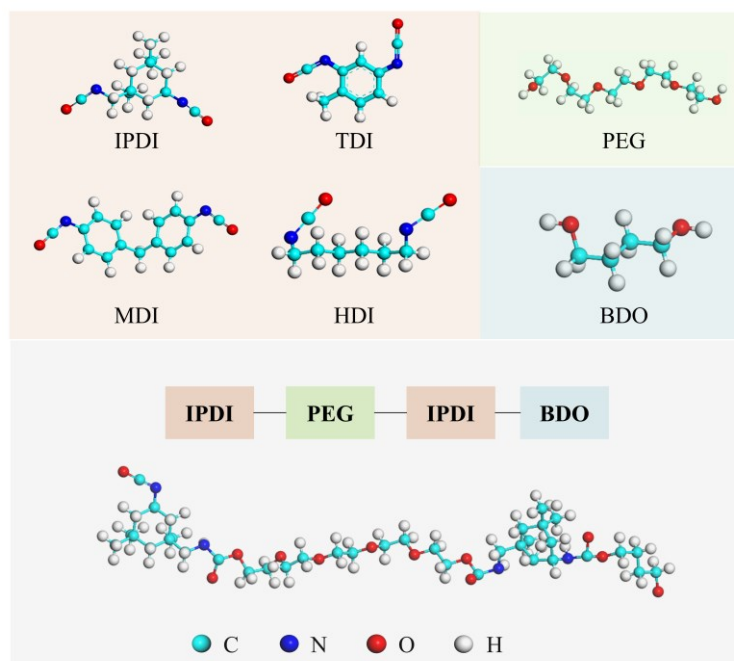


图 2-1 四种二异氰酸酯单体和构建 PU 不同嵌段的分子结构

Figure 2-1 Molecular structures of four diisocyanate monomers and other blocks for constructing PU-based polymers

通过 MS (Material studio) 首先建立了四种聚氨酯链, 为了获得聚合物膜结构, 如图 2-2a 所示使用 Packmol 软件^[113]将 100 个 PU 聚合物随机放入立方体模拟箱中。能量优化后, 根据 Shi 等人在聚合物膜建立的七步压缩松弛法, 消除聚合物链之间的不合理结构, 并且将聚合物膜进行最大程度的压缩^[107, 109]。

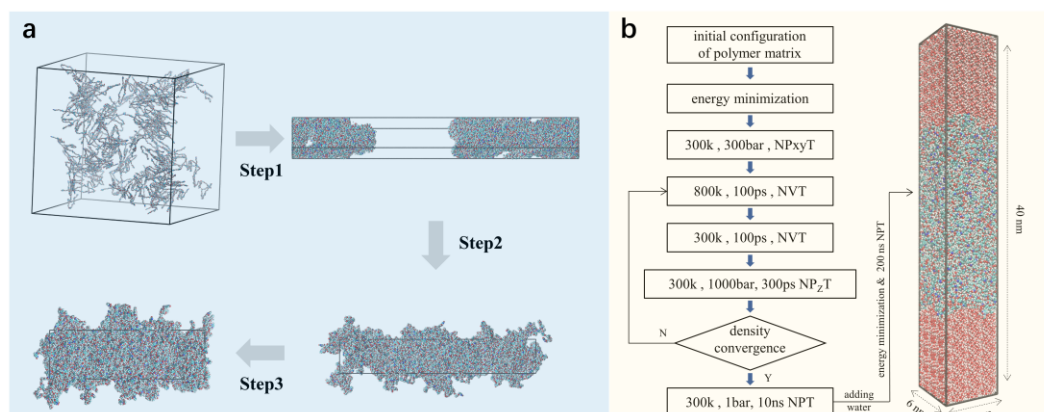


图 2-2 (a) 聚合膜建立步骤 (b) 七步压缩松弛步骤

Figure 2-2 (a) Polymer membrane establishment steps (b) Seven-step compression-relaxation procedure

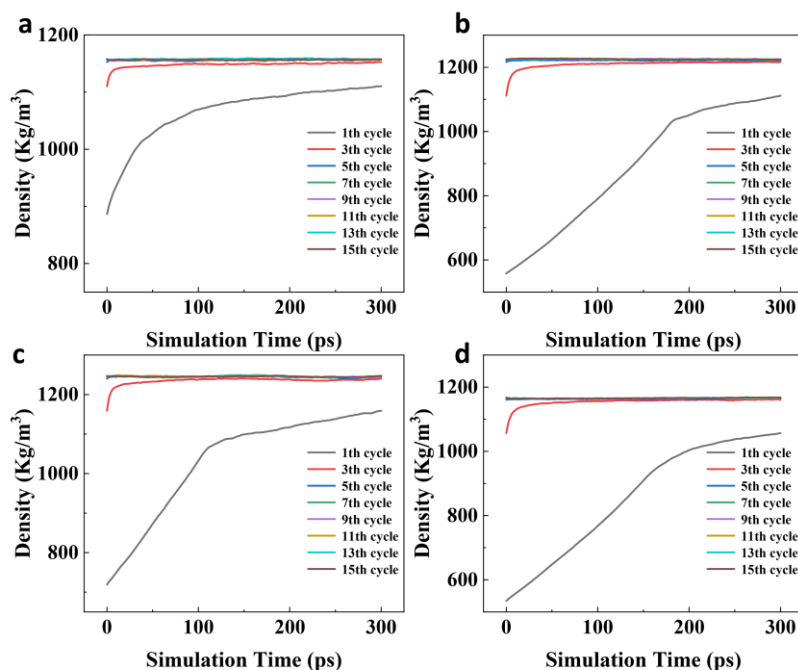


图 2-3 压缩松弛过程中密度变化曲线 (a) IPDI-PU (b) MDI-PU (c) TDI-PU (d) HDI-PU
Figure 2-3 Density variation curves during compression-relaxation process (a) IPDI-PU (b) MDI-PU (c) TDI-PU (d) HDI-PU

最终通过密度变化的判定，确定聚合物膜建立完成，经过 3-4 轮压缩松弛后，各体系的密度有逐渐收敛的趋势，在经过第 15 压缩松弛后，各体系均达到合理密度（如图 2-3）。接着在每个体系中选取 $6\text{ nm} \times 6\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ 的聚合物膜，构建聚合物膜-水溶胀模型。在得到溶胀模型（ $6\text{ nm} \times 6\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ ）后，在不同温度（300 K、353 K 和 433 K）下进行能量最小化和 200 ns NPT 模拟，均方根偏差（Root Mean Square Deviation, RMSD）曲线显示系统在 200 ns 模拟后达到平衡状态(图 2-7b)。

2.2.3 模拟参数设置

模拟中，使用 GROMACS（version2019.6）软件进行模拟^[114]，模拟的轨迹由 VMD 可视化软件观察。本章中的模拟体系采用 NPT 系综，通过 Parrinello-Rahman 方法^[115]进行压力耦合，Nosé-Hoover 方法^[116]进行温度耦合，在模拟中为了研究不同类型聚氨酯膜溶胀行为对温度的响应性质，在本章中分别设置 300K、353K、433K 三种温度，使用粒子网格（Particle Mesh Ewald, PME）方法^[117]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。

在分子模拟的研究中，力场的选用尤为重要，在聚合物膜的模拟中，需要合理的

力场参数来描述聚合物膜、溶剂和溶质之间的分子相互作用。这些相互作用通常由键的拉伸、弯曲和扭转势以及非键的 Lennard-Jones 势和静电势来表示。本文选用的立场为 CHARMM (chemistry at Harvard macromolecular mechanics) 力场, 其已经在有机分子、聚合物、生物分子、药物分子相关领域的研究中广泛运用^[118-121]。水分子模型选用 SPC/E 模型。此外为了使模拟结果更精确, 本文对力场中原子的电荷进行了约束静电势 (RESP) 优化^[122]。RESP 方法是一种被高度重视和广泛应用的模拟分子电荷分配方法, Kollmann 等人在 1993 年便提出 RESP 电荷势最适合用于模拟柔性小分子体系的原子电荷, 随着计算能力的提升和分子模拟在各个领域中的拓展, Michael 等人在 RESP 电荷的基础上同时考虑了原子在气相和液相的计算结果, 发展了 RESP2 电荷的计算。本文中首先通过 Gaussian09 软件在 B3LYP/6-31G*级别对分子进行了电荷优化, 并且使用 Multiwfn 软件^[123]计算了 RESP2 电荷, 以优化分子间的静电相互作用, 确保实验结果的准确性。

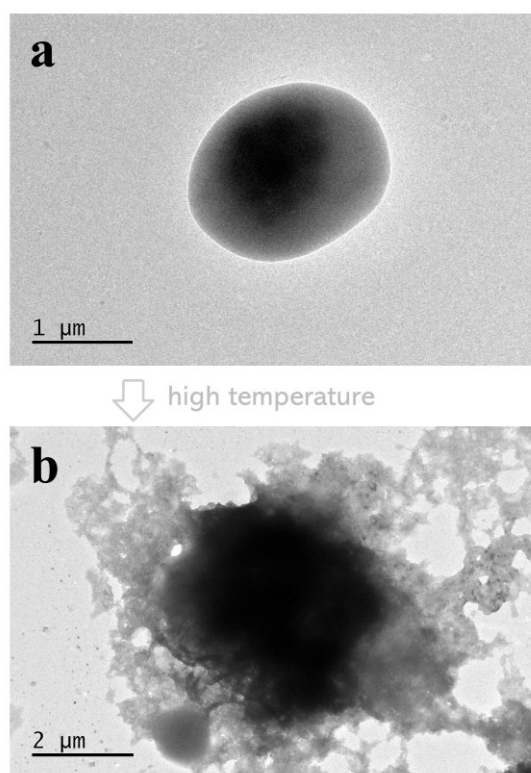


图 2-4 PU 基微胶囊老化实验 TEM 图像 (a) 常温 (b) 高温

Figure 2-4 TEM images of aging experiment for PU-based microcapsules

2.3 结果与讨论

2.3.1 聚氨酯膜温度响应溶胀性能

为考察 PU 微胶囊的包封和 PU 微胶囊的溶胀缓释性能，制备了 IPDI-PU 微胶囊，并对其在不同温度下的形貌进行了 TEM 表征。如图 2-4a 在 300 K 时，明显看出微胶囊内外两部分灰度值不同，外部没有芯材的释放，微胶囊结构稳定存在。相反，如图 2-4b 在 360K 时发现球形微胶囊颗粒变得不规则，微胶囊外部有浅灰色的芯材释放，证明包壳层在 360K 时膨胀和破裂，导致封装材料的释放。此外，微胶囊的尺寸从约 1.5 μm 增加到 2 ~ 3 μm 。实验结果表明，IPDI-PU 微胶囊具有热响应溶胀释放特性。这表明聚氨酯基微胶囊的确具有温度响应释放性能，这与实际应用中的特性相对应，当聚合物在地面时，能够具有良好的稳定性以方便运输，而随溶液注入地层中时，随温度不断升高其聚合物包壳层逐步溶胀破裂，最终导致内层驱油剂释放增粘以达到提高采收率的目的。然而，聚合物分子结构对其溶胀行为的影响的相关研究目前较少。因此，本章设计了不同的 PU 膜，并通过 MD 模拟研究了它们的溶胀性能。

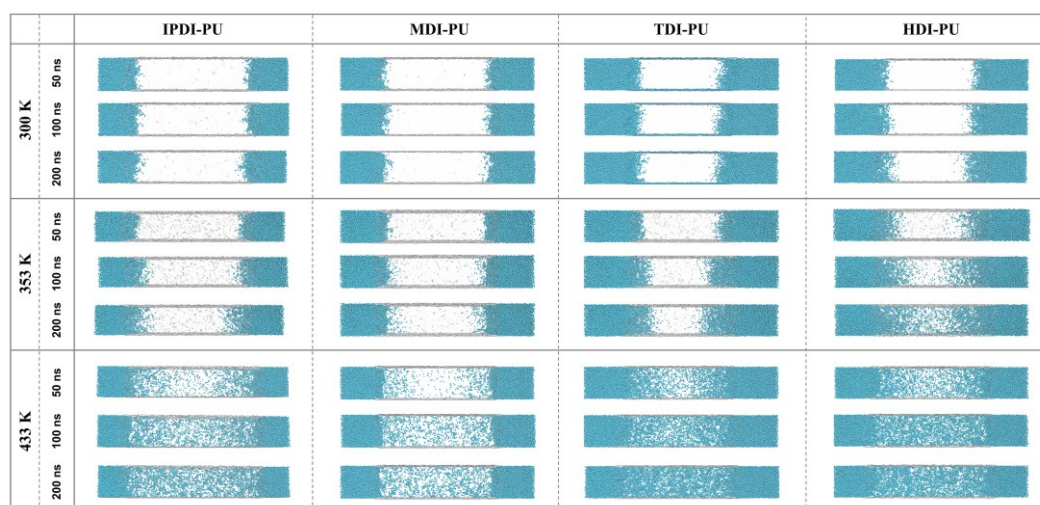


图 2-5 不同 PU 膜在不同温度下的溶胀模拟快照

Figure 2-5 Snapshots of swelling simulation for different PU films at various temperatures

首先如图 2-5 显示了四种 PU 膜在分别在 300K、353K、433K 温度下的溶胀模拟快照，其中蓝色为水分子，白色部分为聚合物为了方便观察水分子的渗透将其透明显示。模拟结果表明，在 300 K 时，四种体系的聚合物-水界面处的水分子较多，这说明在常温状态下水分子很难具有渗透到聚合物基体中的能力，同时在常温状态下 PU 膜也同样没有观察到膜溶胀的现象。然而，在 353 K 和 433 K 时，水分子首先在膜-水界面大量

聚集，随后不同程度的渗透到聚合物膜内，导致四种类型的 PU 膜均发生了不同程度的溶胀。通过对比四种 PU 膜-水体系的水渗透和膜溶胀行为可以看出，HDI-PU 和 TDI-PU 聚合物膜内的水分子数量比较多，从而导致其膜溶胀也更加明显，而 MDI-PU 中的水分子数量最少，膜溶胀在其中几乎不发生，而相较以上三种，IPDI-PU 则处于中等状态，这表明实验中所采用的 IPDI 型包壳层可能不是性能最优的 PU 材料，通过本文的研究希望对实验有改进的空间。综合以上的研究可以得出，聚氨酯膜的溶胀受温度和聚氨酯分子结构的影响较大，尤其是二异氰酸酯嵌段的类型。为了进一步了解其分子结构影响溶胀的潜在的机制，在接下来的研究中进一步定量分析了四种体系的膜溶胀行为。

2.3.2 聚氨酯膜的溶胀行为

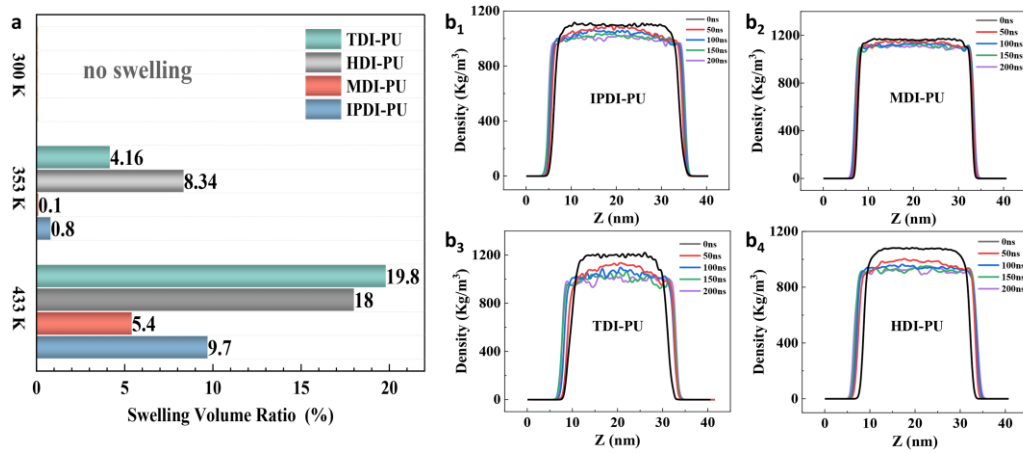


图 2-6 (a) 四种 PU 在三种不同温度下的溶胀体积比。(b) 不同 PU 在 z 方向的密度分布随时间变化图

Figure 2-6 (a) Swelling volume ratio of four types of PU at three different temperatures. (b) Evolution of density distribution in the z-direction over time for different PUs

为了更加明确的表示各个体系膜溶胀的表现，如图 2-6a 四种 PU 在不同温度下的溶胀体积比被统计。可以观察到 IPDI-PU 和 MDI-PU 在 353 K 时的溶胀体积变化相对较弱。在 433 K 时，IPDI-PU (9.7%) 略高于 MDI-PU (5.4%)，而 TDI-PU 和 HDI-PU 的膜溶胀更为显著。具体来说，TDI-PU 在 433 K 时变化最大 (19.8%)，而 HDI-PU 在 353 K 时变化最大 (8.34%)，这说明，相对比 TDI-PU 和 HDI-PU 来说，TDI-PU 的耐温性能更强，然而 HDI-PU 在 353K 也表现出一定的温度响应特性，这可能对 HDI-PU 的实际运用中会产生限制。随后进一步分析了 433 K 和 353 K 时 PU 膜的动态溶胀过程，如图

2-6b 所示。PU 在 z 方向上的密度分布表明 IPDI-PU 和 MDI-PU 的膨胀相对有限。相比之下，在 TDI-PU 和 HDI-PU 体系中，随着模拟的进行，膜密度逐渐减小，PU 膜沿 z 方向延伸。通过比较 0~50 ns 的结果，我们观察到 HDI-PU 的膜密度迅速下降，这证实了它对温度的敏感性更高。

膜密度和水分子的渗透是同步进行的，所以接下来有对水分子的渗透做了统计，通过水分子的二维密度分布表明，在平衡状态（433 K）时，水分子均匀分散在 PU 基体内（图 2-7）。水分子在膜内的均匀分布再次证明了这一点系统处于平衡状态。此外，还观察到明显的膜-水界面，从密度的颜色上看界面上聚集了很多的水分子。从图 2-7 可以看出，不同体系的渗透率顺序为：HDI-PU > TDI-PU > IPDI-PU > MDI-PU。这一结果与膨胀体积比一致（图 2-6a）。以上分析证明了 PU 的温度响应膨胀行为。更重要的是，不同分子结构的 PU 具有不同程度的阻碍水渗透能力。MDI-PU 膜的阻力最强，IPDI-PU 的阻碍能力居中，HDI-PU 和 TDI-PU 膜的阻力最弱。HDI-PU 的溶胀率明显优于其他类型的 PU。造成这一差异的主要原因在于不同 PU 链的结构不同且在溶胀过程中分子之间的相互作用强度不同，所以下一小节将针对溶胀过程中聚合物构象和能量角度进行讨论。

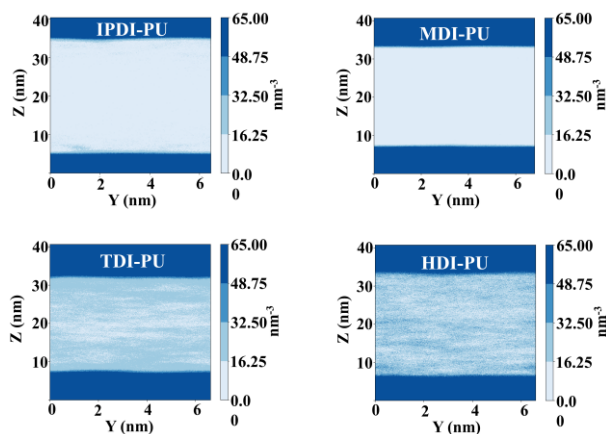


图 2-7 平衡状态下 PU 膜内水分子的二维密度分布（YZ 平面）

Figure 2-7 Two-dimensional density distribution of water molecules inside the PU film at equilibrium state (YZ plane)

2.3.3 溶胀过程中 PU 链的构象分析和能量分析

为了更好地了解 IPDI-PU、MDI-PU、TDI-PU 和 HDI-PU 在溶胀性能上的差异，并在微观角度对这种溶胀差异进行解释。我们从结构和能量角度两个方面进一步分析了不同 PU 的溶胀行为。图 2-8a 显示了聚合物在膨胀过程中的构象变化。在初始阶段，由

于刚柔性不同，四种聚合物链具有不同的构象，但是总体表现都较为团聚，而相较于其他三种，MDI-PU 的链段较舒展。但随着水分子的渗透，四种聚合物链都呈现出由团聚到舒展的过程。

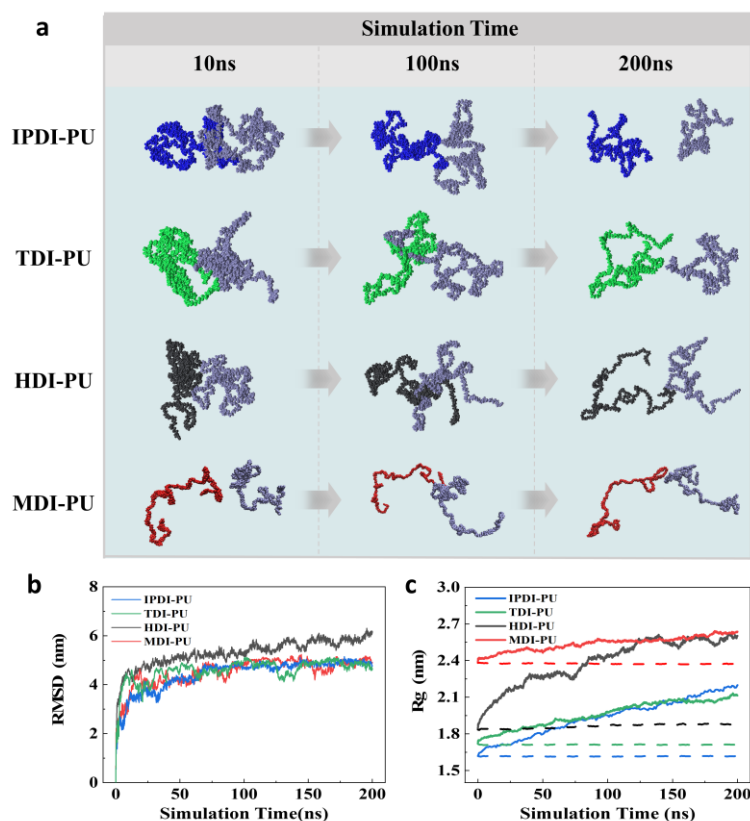


图 2-8 (a) 溶胀过程中 PU 链的构象变化 (b) 溶胀过程中 PU 的 RMSD 曲线 (c) 溶胀过程中 PU 链的 Rg 变化，实线对应 433K 时的系统，虚线对应 300K 时的系统

Figure 2-8 (a) Conformational variation of PUs during swelling process. (b) RMSD profiles of PUs during swelling process. (c) Rg of PUs during swelling process, solid lines correspond to systems at 433K, dash lines correspond to systems at 300K

其中，MDI-PU 链在初始结构时相对较长，HDI-PU 聚合物构象变化最为明显。为了定量研究构象变化，如图 2-9 和 2-10 所示计算了聚合物链的 RMSD 和聚合物链的均方根位移 (Mean Squared Displacement, MSD)。RMSD 和 MSD 值的逐渐稳定表明，在 50 ns 后，水分子在聚合物中已达到扩散状态。此外，通过分析不同温度下 PU 的 RMSD 发现，由于热运动的增强，聚合物链的构象变化随着温度的升高而更加明显 (图 2-9)，HDI-PU 的 RMSD 最高 (图 2-8b)。我们进一步计算了 PU 的均方回转半径 (radius of gyration, Rg)，以探索构象变化的动态过程 (图 2-8c)。在 300 K 时，水分子很难渗透到聚合物基体中，因此在这种情况下，PU 的 Rg 保持相对稳定。在 433 K 的体系中，大

量的水分子渗透到膜中，导致 PU 的构象发生变化。同时，由于聚合物刚柔性的不同， R_g 值的顺序也发生了变化。

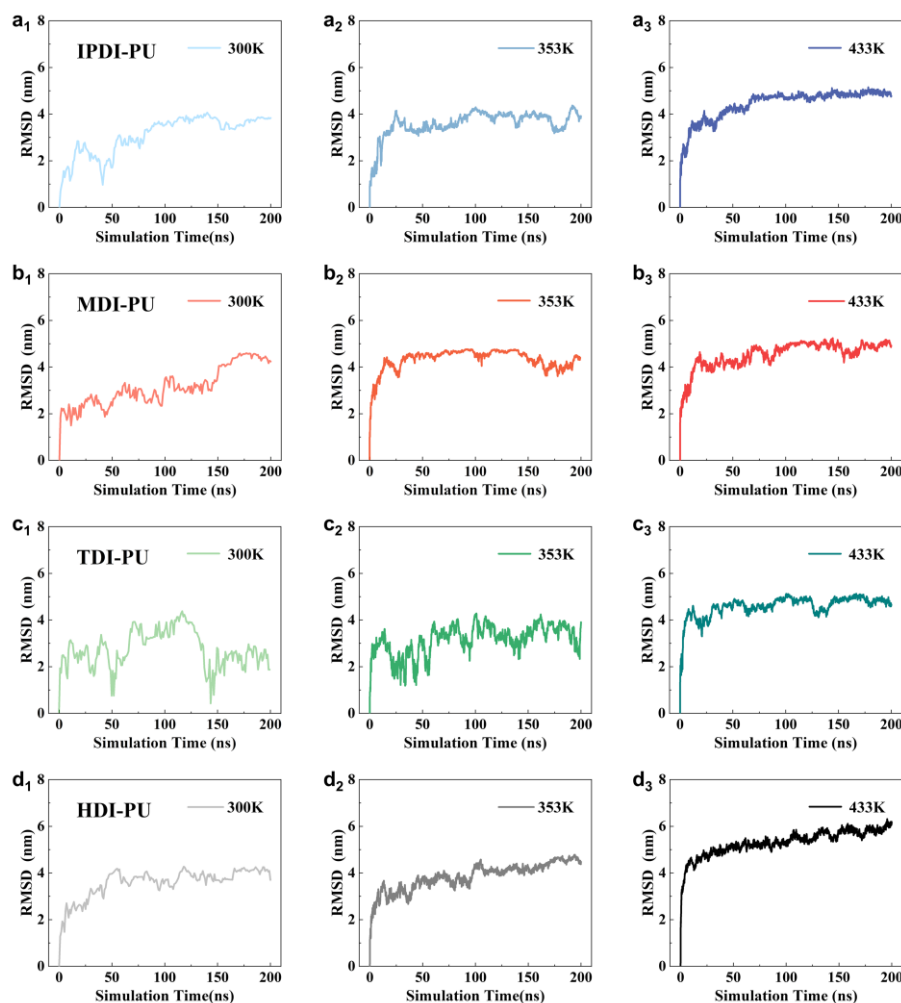


图 2-9 不同温度下 PU 链的 RMSD 曲线 (a) IPDI-PU (b) MDI-PU (c) HDI-PU (d) TDI-PU

Figure. 2-9 RMSD profiles of (a) IPDI-PU, (b) MDI-PU, (c) TDI-PU, and (d) HDI-PU at different temperature

随着聚合物链由聚集向延伸的转变， R_g 逐渐增大。其中 HDI-PU 的 R_g 变化最大，MDI-PU 变化最小，IPDI-PU 和 TDI-PU 构象变化适中。 R_g 的这一变化结果跟水分子在其中渗透的能力相关联，这些结果表明，不同类型 PU 链的刚柔性是影响水渗透和膜溶胀的重要因素，柔性越强的 PU 在水分子运动过程中更容易从团聚状态变舒展，然这一过程为水分子的扩散提供了更多的水通道，而刚性越强的 PU 链之间行成了稳定的三维网络结构，并且在温度和水分子运动的作用下，这种结构很难被破坏，所以使得水分子难以进入其中，而膜溶胀也相对难以发生。

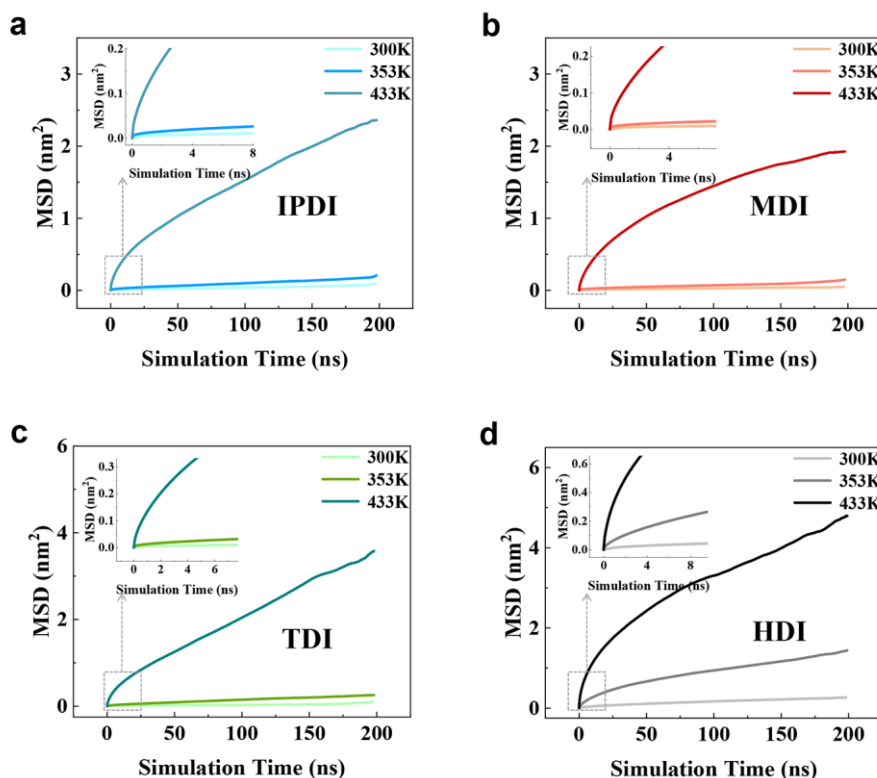


图 2-10 不同温度下 MSD 曲线 (a) IPDI-PU (b) MDI-PU (c) TDI-PU (d) HDI-PU

Figure. 2-10 MSD of (a) IPDI-PU, (b) MDI-PU, (c) TDI-PU, and (d) HDI-PU at different temperatures

PU 分子的刚柔性具有如此大的差距也是必然的结果，因为结构决定性质，不同二异氰酸酯的不同结构决定了 PU 整体的性质。MDI 分子结构中含有两个苯环结构，使 MDI-PU 具有刚性，阻碍了 MDI-PU 的团聚，因此，水分子很难渗透到刚性的 MDI-PU 聚合物膜中。相比之下，IPDI 和 TDI 只包含一个环状结构，但是 IPDI 为脂肪环其中含有多个甲基四面体，所以其刚性也略大于 TDI，从空间位阻的角度进行考虑，IPDI-PU 比 TDI-PU 具有更大的变形位阻。TDI-PU 相对较弱的空间效应导致水分子更容易渗透到 TDI-PU 中。与上述情况不同的是，HDI-PU 由于没有任何环状结构，仅为直链结构而表现出更强的灵活性，HDI-PU 的烷烃直链段使聚合物具有良好的柔韧性，并为水分子提供了扩散通道。结果表明，HDI-PU 的膨胀行为最为显著。

PU 链的不同性能不能仅仅从结构的角来理解。具体来说，IPDI-PU 和 TDI-PU 的 R_g 比较接近，但如前文所述，它们在溶胀行为上却是不同的。鉴于此，从动力学和能量的角度进一步分析了溶胀过程。为了评价水分子在不同体系中的扩散率，根据水分子的 MSD 计算体系中水分子的扩散系数 (Diffusion Coefficient, D)，如图 2-12a 所示，

扩散系数越高，表明水分子的扩散速率越快，扩散能力越强，越容易渗透到膜中。在不同温度下，HDI-PU 体系中水的扩散系数最高，其次是 TDI-PU、IPDI-PU 和 MDI-PU。水的扩散进一步影响了 PU 的 RMSD，如图 2-10 所示。在初始阶段，PU 的 MSD 迅速增加，这与水分子的渗透过程相对应。膜内水达到饱和状态后，MSD 达到一个平稳期，并随着模拟时间的延长而稳步增加。总体来看，HDI-PU 的 MSD 是最高的。这一结果进一步表明，当水分子与 PU 相互作用时，其扩散能力更强，柔韧性增强。

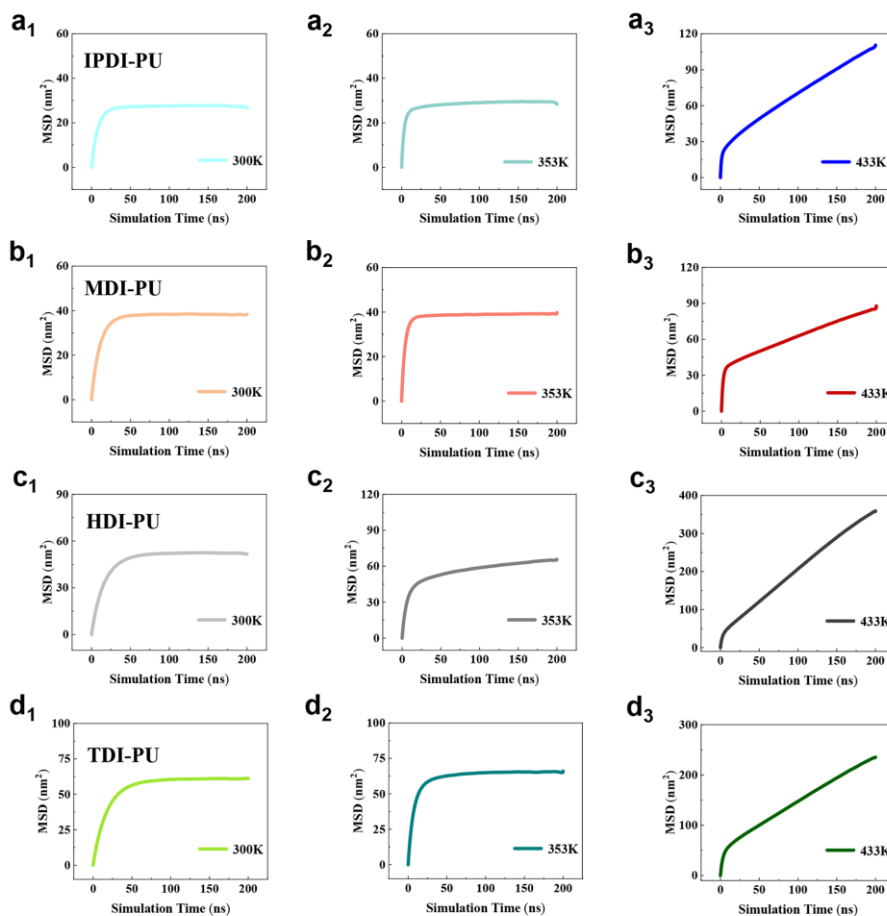


图 2-11 不同温度下水分子的 MSD 曲线 (a) IPDI-PU (b) MDI-PU (c) TDI-PU (d) HDI-PU

Figure. 2-11 MSD of water molecules in (a) IPDI-PU, (b) MDI-PU, (c) TDI-PU, and (d) HDI-PU system at different temperatures

如图 2-12b 和 c 计算并报告了 PUs-PUs 和 PUs-water 的相互作用能。利用模拟的最后 50 ns 计算相互作用能，相互作用能的负值越大，表明组分之间的相互作用强度越强。结果表明，除 IPDI-PU 外，其他 PU 均表现出吸引力相互作用。相互作用强度 HDI-PU 之间的关系最强，其次是 MDI-PU 和 TDI-PU。根据以往的研究，这种差异主要是由于

PU 的二异氰酸酯结构中四面体碳的数量和六角形环的类型不同造成的。IPDI-PU 具有 1 个脂肪族环和 3 个四面体碳，具有较强的聚合物间排斥作用。相反， π - π 相互作用有助于 TDI-PU 与芳香环之间的相互作用。MDI-PU 具有两个苯环，比 TDI-PU 具有更强的吸引力。不含六元环或四面体碳的 HDI-PU 由于其可变和灵活的构象而表现出最强的聚合物-聚合物相互作用强度。

聚氨酯与水的相互作用能量以库仑相互作用为主。在 4 种相互作用体系中，TDI-PU 与水的相互作用最强，其次是 HDI-PU、IPDI-PU 和 MDI-PU。一般来说，PU 与水的相互作用能对应于水分子的扩散率和 PU 的膨胀行为。如上所述，具有两个苯环的 MDI-PU 能够形成刚性稳定的结构，以抵抗水的渗透。因此，水与 MDI-PU 之间的相互作用是有限的。在溶胀过程中，IPDI-PU 的构象变化相对较小，因此水与 IPDI-PU 的相互作用强度适中。相比之下，TDI-PU 和 HDI-PU 与水分子的相互作用更强，因为 TDI-PU 和 HDI-PU 具有可变的分子构象，可以有效地与水分子相互作用。这些结果表明，应该从热力学和动力学两个角度来理解 PU 的膨胀行为。

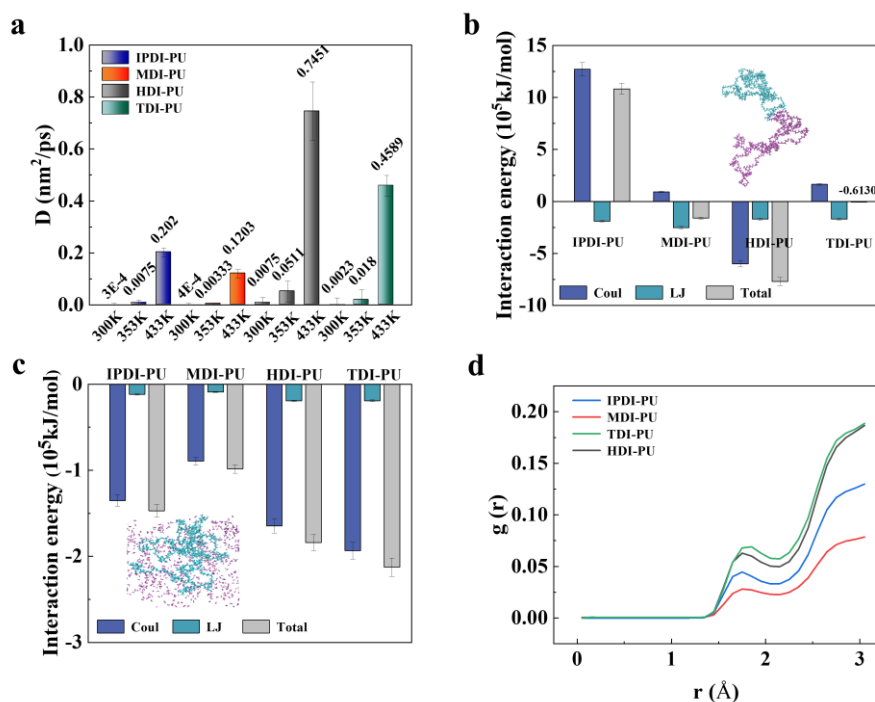


图 2-12 (a) 三种不同温度下水分子的扩散系数 (b) 433K 时 PU-PU 之间的相互作用能 (c) 433K 时 PU-水的相互作用能 (d) 水分子在不同二异氰酸酯嵌段周围 2 Å 的径向分布函数
Figure 2-12 (a) Diffusion coefficients of water molecules at three different temperatures. (b) Interaction energies between PU-PU at 433K. (c) Interaction energies between PU-water at 433K. (d) Radial distribution functions of water molecules in different diisocyanate segments

2.3.4 不同嵌段类型对 PU 膜溶胀性能的影响

因为在构建不同 PU 时，选用了四种二异氰酸酯结构（IPDI、TDI、MDI、HDI），结构的不同将大大决定整体聚合物链的性质，所以在本节中，为了解不同嵌段类型对水渗透和膜溶胀的影响，进一步分析了不同嵌段在溶胀过程中的作用。

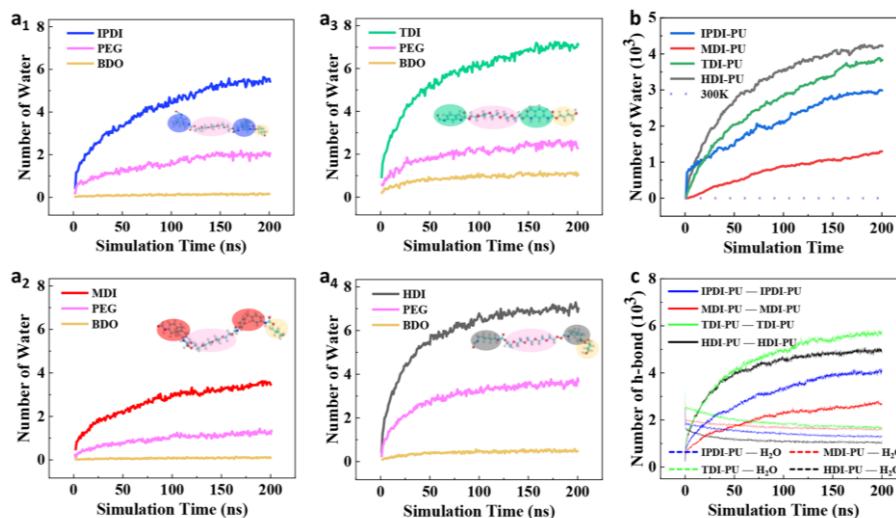


图 2-13 (a) 不同 PU 段周围 2 Å 半径内的水分子数随时间的变化 (a1) IPDI-PU, (a2) 对 MDI-PU (a3) TDI-PU (a4) HDI-PU (b) 在 433K (实线) 和 300K (虚线) 时 PU 膜内水分子数随时间的变化 (c) 433K 时 PU-PU (虚线) 和 PU-water (实线) 之间形成的氢键数

Figure 2-13 (a) Number of water molecules within a 2 Å radius around different segments of PUs as a function of time. Subfigure (a1) IPDI-PU system, (a2) MDI-PU, (a3) to TDI-PU, (a4) HDI-PU. (b) Number of water molecules within PU membranes as a function of time at 433K (solid lines) and at 300K (dashed lines). (c) Number of hydrogen bonds formed between PU-PU (dashed lines) and PU-water (solid lines) at 433K

首先对不同嵌段类型周围水分子的分布做了统计，如图 2-12d 所示为水分子在各嵌段的径向分布函数（Radial Distribution Function, RDF）可以看出，水分子在二异氰酸酯嵌段 2 Å 范围内有峰值，为了更进一步精确统计水分子在各嵌段的分布如图 2-13a₁-a₄ 显示了在 433 K 下 200 ns 膨胀过程中每个嵌段周围水分子的数量（在 2 Å 范围内）。结果表明，在模拟刚开始时，二异氰酸酯嵌段周围水分子迅速聚集，这是由于末端二异氰酸酯的存在，这些片段最初与水接触。随着模拟的进行，水分子的数量稳步增加，直到达到一个稳定的状态。但总体来说，与二异氰酸酯嵌段相比，PEG 和 BDO 嵌段的吸水能力以及储水能力都较弱。这些结果表明，二异氰酸酯嵌段不仅影响 PU 链的柔韧性，还会影响 PU 链的吸水能力。此外，通过对比不同类型的二异氰酸酯嵌段，结果表明，不同二异氰酸酯嵌段赋予了 PU 链不同的水吸附能力，并且这一结果与 PU 膜内水

分子数目以及 PU 膜的溶胀程度是正相关。这些结果突出了二异氰酸酯单体类型在调节 PU 的水渗透和膨胀性能中的作用。图 2-13b 为模拟过程中整个膜内的水分子数。统计结果与先前的分析一致，如溶胀体积比。

氢键数目是评判聚合物膜溶胀及水分子渗透的一个重要指标。如图 2-13c 所示在本节中进一步检测了膨胀过程中不同体系的氢键类型及氢键数目，结果表明，聚合物的溶胀过程伴随着氢键网络的重构。在溶胀之前，PU-PU 链之间的氢键数目多，而 PU-水之间的氢键数目较少，这表明在初始状态下，PU 链链之间通过分子间相互作用以及氢键相互作用使链链之间相互缠绕形成稳定的聚合物网络结构，然而随着水的渗透和膜的膨胀，PU-PU 之间的氢键数量逐渐减少，PU 和水分子之间的氢键键稳定地增加并最终稳定下来，这表明水分子渗透进膜内，更容易形成了 PU-水之间的氢键，而 PU 与水分子形成的氢键数目增多，这表明水分子逐步进入膜内，同时根据 PU-水之间氢键数目的多少也可以判断不同 PU 膜的溶胀行为。四种 PU 中，TDI - PU 和 HDI-PU 能与水分子形成较多的氢键，IPDI-PU 和 MDI-PU 能与水分子形成较少的氢键，这一结果与先前得结论相对应。

2-4 本章小结

通过本章内容的研究，首先确定了聚氨酯包壳层具有温度响应溶胀特性，并且对于不同种二异氰酸酯类型的 PU 其同一温度下的溶胀性能是不一样的，针对这一现象，本章在实验中通过 TEM 图像对温度响应性能进行了验证实验，通过分子动力学模拟方法，分别对膜溶胀和水分子渗透进行了统计，通过结构和能量两个角度的研究发现，影响 PU 膜溶胀性能的原因不仅由 PU 链的亲疏水性决定还与 PU 链的刚柔性有着至关重要的影响。最后通过嵌段分析以及溶胀过程中氢键数目的统计，验证了二异氰酸酯在溶胀过程中的贡献。这些发现以期待对今后实验合成和实际应用提供一定的理论基础。

第3章 非平衡状态下聚氨酯膜的溶胀行为及力学性质研究

3.1 引言

除了温度影响之外，在实际注入过程中，聚合物容易受到地层剪切的影响，使得聚合物链断裂粘度损失，最终导致聚合物驱剪切损失大、低效循环，严重影响了聚合物驱的经济效益和开发成本，所以本文研究的聚氨酯微胶囊应该具有一定的抗剪切性能，同时在近井地带注入过程中具有一定的稳定通过能力。本章对聚氨酯外壳在受到剪切作用条件下的溶胀行为进行了微观机制的研究，并且对于聚氨酯膜在拉伸破裂时的力学性能进行了研究，设计了剪切模型和拉伸模型，旨在研究不同类型 PU 膜非平衡条件下的溶胀行为，以及不同 PU 膜拉伸力学性能差异，为实验合成以及聚合物材料的设计和应用提供一定的理论基础。

3.2 模型建立与计算方法

3.2.1 非平衡动力学溶胀模型的建立

在实际的注入过程中，聚氨酯包壳层吸水溶胀和受地层剪切是一个连续的非平衡状态，所以在本章中通过建立剪切溶胀模型，在模拟的过程中对模型设置高温状态下的梯度剪切力，来观察在非平衡状态下聚合物膜溶胀和水渗透行为。剪切速率和剪切应力是表征体系流变性质的两个基本参量，当流速较慢时，流动的液体将被视为相互平行移动的液层，每个液层之间会产生不同的流速，流速慢的液层会阻滞流速快的液层，使液层之间产生相对运动的力称之为剪切力。分子模拟中常用施加剪切力的手段研究不同体系在剪切状态下的微观机制，其中在生物体系自组装^[124]、聚合物体系^[118]中均有广泛应用。以下是模拟细节的介绍。

首先在本章中延用第二章的聚合物膜-水模型，但是为了使整个体系能够在非平衡剪切状态下，所以将整个盒子按 Z 方向平均分为了 40 个加速度组，在模拟的过程中将这 40 个组沿 X 方向施加具有梯度的加速度以模拟梯度剪切（图 3-1），并且利用 Berendsen^[125]控温法设置温度为 433K、300K，在 NVT 系综下剪切模拟 100ns，并且使用 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 Å，模拟步长设定为 1 fs。

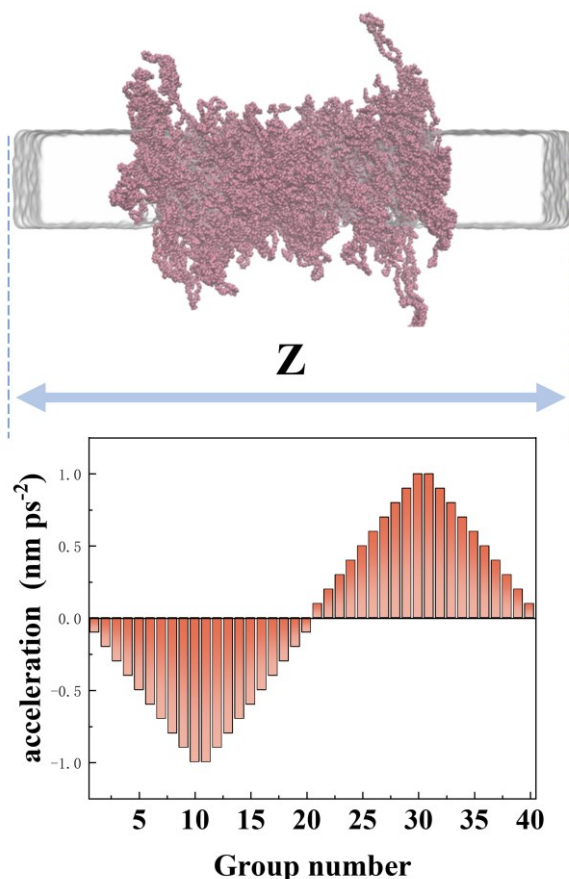


图 3-1 剪切模型的建立及加速度组设置

Figure 3-1 Establishment of shear model and acceleration group settings

3.2.2 聚合物膜拉伸模型的建立及拉伸方法

在聚氨酯微胶囊的缓释过程中，聚氨酯包壳层结构的力学性质也同样重要，本章中为了全面了解聚氨酯膜在溶胀破裂过程中的力学性质，建立了聚氨酯膜拉伸模型，下面将介绍拉伸模型的建立以及拉伸的方法。

在聚氨酯微胶囊缓释中经历的“吸水-溶胀-破裂”过程，在第二章中主要研究了其包壳层吸水-溶胀过程，而在本节中主要考虑聚合物包壳层在破裂时的力学性质分析。由第二章的实验现象和模拟理论研究可知，“吸水-溶胀”是聚合物微胶囊缓释增粘中的关键启动步骤，当聚氨酯包壳层充分吸水溶胀后，自身的溶胀和内层聚合物驱材料吸水膨胀的共同作用导致聚合物微胶囊发生破裂释放，所以在构建拉伸模型时，此时的聚合物膜应当为吸水溶胀饱和的状态，所以在模型的初步建立时，本章的拉伸模型选用第二章中在水溶液中溶胀完全的聚氨酯膜，将模型中的聚合物膜连同膜内已经吸收饱和的水分子提出作为拉伸模拟的初始结构。

本文所有的模拟都是在 GROMACS 软件中进行的，在 GROMACS 中，进行拉伸模拟的方法主要包括常规拉伸、质心拉伸以及伞形势拉伸，常规拉伸是一种常用的拉伸模拟方法，其可以直接观察拉伸过程中的动力学行为，然而，这种方法没有势能面的保护，容易导致模拟体系不稳定，对于模拟来说需要考虑如何平衡外部干扰，而相比于常规拉伸，质心拉伸的方法对模拟系统的影响较小，更适合长时间尺度上的拉伸过程，但是在模拟过程中可能需要较长时间来收集足够的数据，这对计算资源是一个不小的挑战，而使用伞形势牵引时，会在牵引点和弹簧垫之间施加一个简谐势以维持牵引组相对于参考组的位置，相当于牵引点与弹簧点之间存在一个虚拟的弹簧，弹簧的一端处于牵引点，另一端处于弹簧点牵引过程中，弹簧点会匀速远离，这样就会给牵引组原子一个外力，拉动牵引组原子，伞形势拉伸的方法对于研究拉伸断裂机制以及理解断裂路径具有十分重要意义，所以本章中拉伸模拟的方法选用伞形势拉伸的方法，具体操作方法如下介绍。

首先伞形势牵引需要设置一个参考组和一个拉伸组，在文章中分别选取聚合物膜两端 2nm 左右的模拟原子设定为两个组，其中一个为参考组另一个为拉伸组，在拉伸的过程中为了使聚合物膜沿着 Z 方向断裂，所以设置 XY 方向不受力，而沿 Z 方向连接两个组的矢量进行牵引，牵引组的原子受力始终沿着参考组与牵引组的连线方向，其中拉伸速度均为 0.001nm/ps。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同 PU 膜在剪切状态下的溶胀行为

本节主要讨论四种 PU 膜在剪切状态下的溶胀行为以及水渗透情况，并且使第二章中不受剪切力的溶胀结果作为对照组进行对比研究，首先在温度的变化下，PU 膜仍然具有温度响应特性，在 300K 时可以观察到聚合物膜虽然受到剪切力发生了链段的拉伸，但是其水分子渗透仍然很微弱，只有少量水分子进入膜内，如图 3-2 通过统计水分子在 Z 方向上的密度变化可以看出，聚合物膜在常温剪切条件下的溶胀程度比较低，水分子大部分集中在膜-水界面处，这说明在常温剪切条件下聚氨酯膜仍然具有阻碍水分子进入的能力，这可与实际注入状态中近井地带受到的剪切相对应，在近井地带 PU 微胶囊受到剪切后，不会发生微胶囊的溶胀破裂时 PU 微胶囊能够保持胶囊结构使其能够注入

到更深的地层中，这对于聚氨酯微胶囊能够进入深层环境中靶向释放增粘具有一定的帮助。

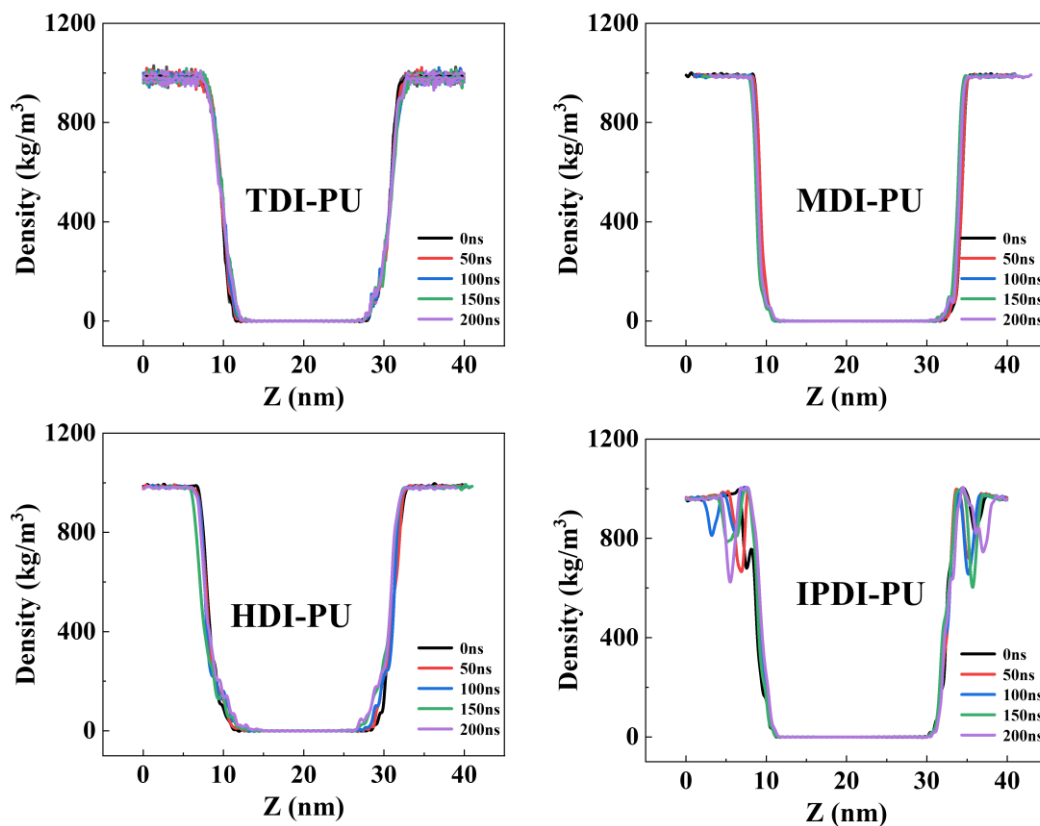


图 3-2 300K 时四种体系中水分子 Z 方向密度变化

Figure 3-2 Water molecule density variation in the Z-direction for four systems at 300K

但是随着温度的增加，其溶胀发生了改变，图 3-3a 为聚氨酯膜在受到高温（433K）剪切条件下，30ns、60ns、100ns 的瞬时模拟快照，其中淡紫色为水分子，为了表明水分子在膜内的扩散将聚合物膜设置为白色透明部分，可以看出，当温度升高时，水分子逐渐由膜-水界面的聚集状态转而向膜内进行渗透，然而对比四种不同 PU 体系可以明显看出，在受到剪切条件下，其溶胀性能也存在差异，TDI-PU 的水分子扩散更明显，而 MDI-PU 膜内水分子数目最少，IPDI-PU 和 HDI-PU 均发生膜内水分子的渗透。

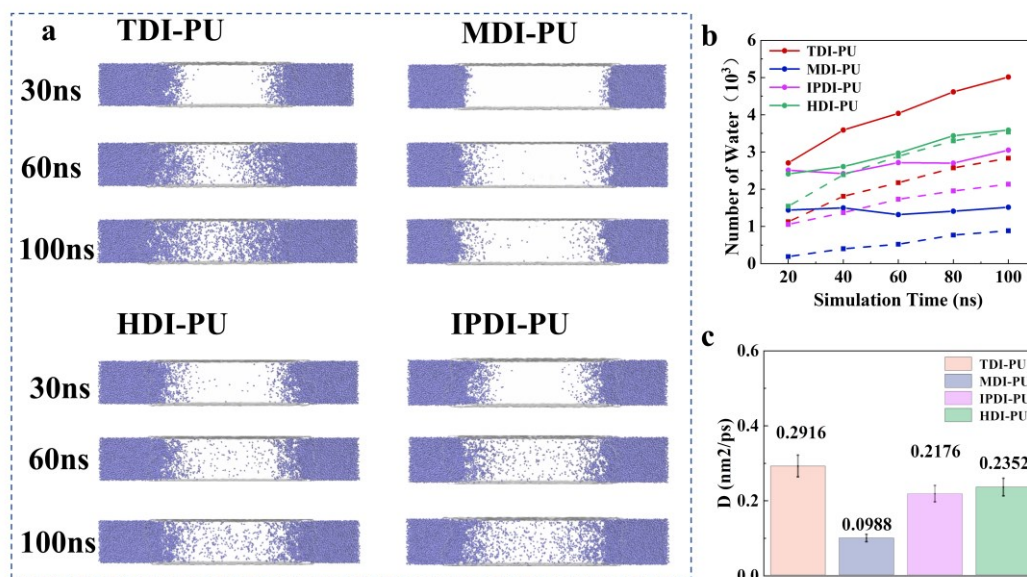


图 3-3 (a) 433K 下不同膜溶胀的模拟快照 (b) 膜内水分子数目 (c) 水分子扩散系数

Figure 3-3 (a) Snapshots of different membrane swelling simulation at 433K(b) Number of water molecules inside the membrane(c) Diffusion coefficient of water molecules

为了更进一步的比较它们的差异，图 3-3b 对膜内水分子数目进行了统计，其中实线为剪切模拟条件下的结果，可以看出在剪切条件下的膜内水分子数目的规律为：TDI-PU > HDI-PU > IPDI-PU > MDI-PU。而虚线为第二章中模拟统计 100ns 的结果，通过对比两次模拟的结果不难发现，在剪切状态下膜内水分子的数目明显增多，四个体系均是这个规律，但是在不受剪切力的条件下其膜内水分子数目的大小规律是：HDI-PU > TDI-PU > IPDI-PU > MDI-PU。

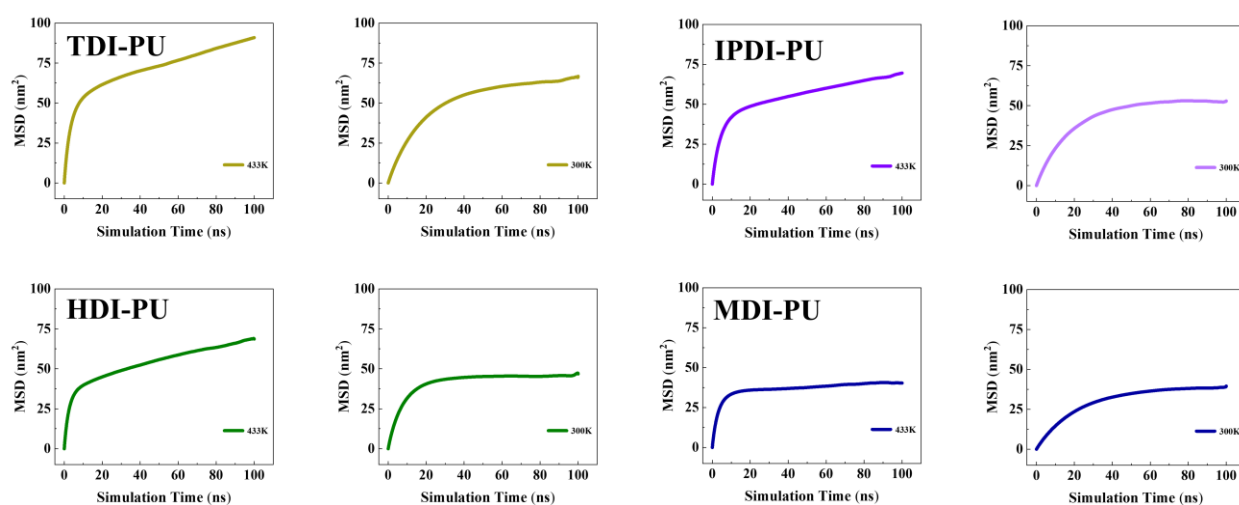


图 3-4 四种 PU 在 433K 和 300K 下的 MSD 曲线

Figure 3-4 Four types of PU MSD curves at 433K and 300K

在剪切条件下，四种 PU 的规律大致没有变化，但是 HDI-PU 和 TDI-PU 的膜内水分子数目规律发生了倒置，这表明 TDI-PU 受剪切影响大，为了验证这个结论，如图 3-4，统计了四个体系 PU 在不同温度模拟条件下的均方位移（MSD），同时对比 300K 和 433K 的结果可以看出温度对水分子的运动情况起到了决定性作用，四个体系中 433K 温度下的 MSD 值均大于 300K 的，并且在剪切和温度共同作用下模拟初始阶段曲线斜率较大，水分子扩散的十分剧烈，为了进一步量化水分子的扩散能力，根据 MSD 曲线 20ns 到 80ns 线性部分的斜率可以得到各个体系水分子在 Z 方向上的扩散系数。通过对比，TDI-PU 具有最大的水分子扩散能力。如图 3-3c 可以看出，水分子的扩散在 TDI-PU 体系中最快，并且扩散系数规律为：TDI-PU > HDI-PU > IPDI-PU > MDI-PU。这一结果与膜内水分子的数目相对应，这说明在剪切条件下，TDI-PU 在 Z 方向上水分子的扩散速率变得最快，并且其扩散的数目超越 HDI-PU，同时如图 3-5 所示，在高温剪切状态下聚合物膜的溶胀体积比也被统计，可以看出，在 Z 方向上，TDI-PU 的溶胀比最高，而 MDI-PU 的溶胀比最低。这表明 TDI-PU 膜在受到剪切力的条件下，水分子在 Z 方向上的渗透能力最强，且此时 TDI-PU 膜在 Z 方向上的溶胀也最明显。

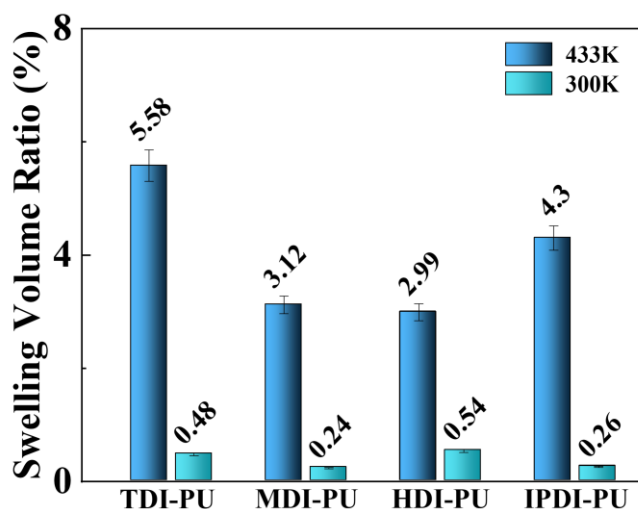


图 3-5 四种 PU 在 433K 下膜溶胀体积比

Figure 3-5 Four types of PU swelling volume ratio at 433K

针对 TDI-PU 这一现象，下面将从聚合物膜结构的变化以及相互作用能等角度进行分析。在第二章的工作中，讨论了聚合物的刚柔性对聚合物构象变化导致了水分子渗透能力的不同，而在本章中，聚合物链段在受到剪切力的作用，自然而然其链段的构象会发生变化，通过观察聚合物膜的形状（图 3-1）可以看出 PU 膜在剪切的作用下均

由致密状态转变为较为疏松的状态，并且聚合物链在剪切方向收到拉伸，链段由团聚状态转为伸展状态，其中提供更多的水通道，以供水分子进一步的扩散，为了验证水通道的产生，本节对膜内自由体积占比进行了统计并用不同颜色绘制了孔隙形状及大小，聚合物膜的体积可以看做是由聚合物分子本身所占据的体积和分布在聚合物分子周围的空腔所组成。自由体积分数是聚合物膜内的自由空间占其整个体积的平均比例，在本节的研究中膜内自由体积的产生主要是通过两个因素：1.聚合物链之间缠绕的初始孔隙，2.水分子进入填充膜内孔隙进一步扩大膜内自由体积。本节计算自由体积的方法是运用 Multiwfn 软件，首先将模拟最终时刻的聚合物膜抽出，然后经计算格点数据并且考虑周期性的影响，最后使用 VMD 软件进行可视化分析，最终得到图 3-6。

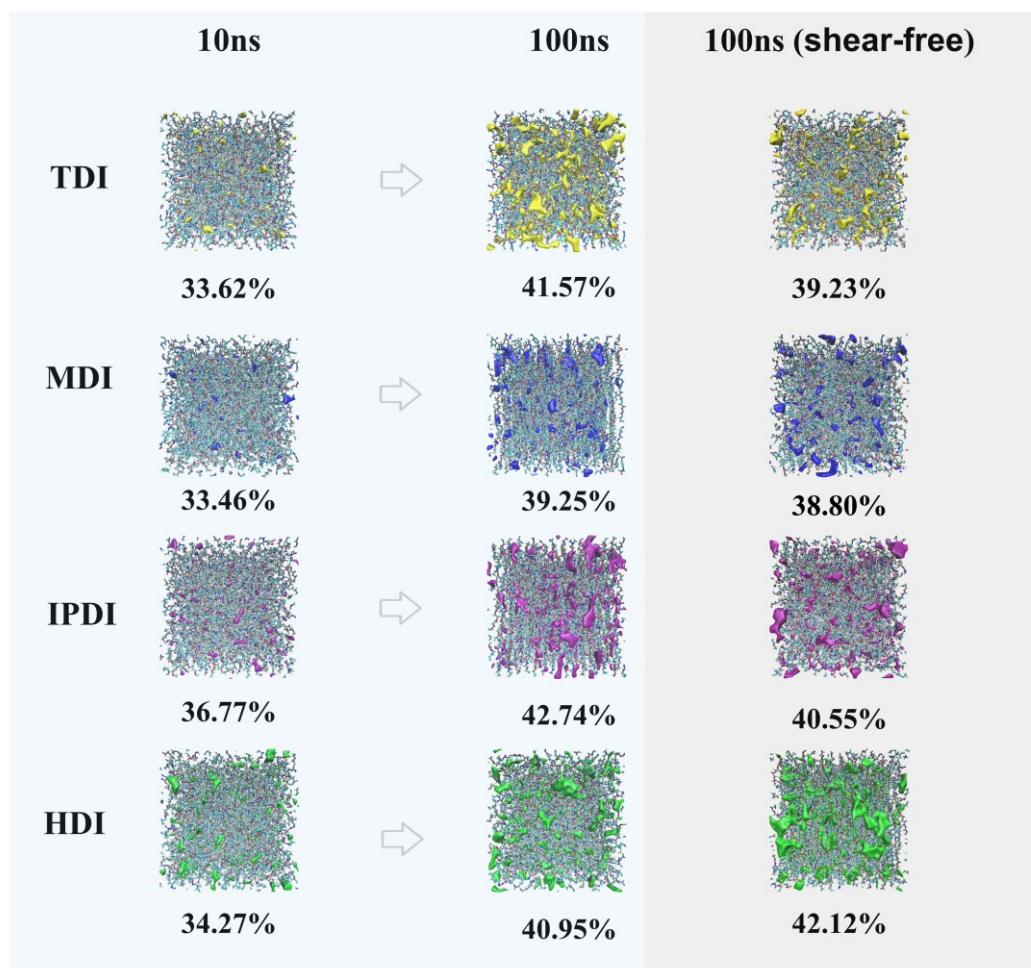


图 3-6 四种 PU 在不同时刻的自由体积变化

Figure 3-6 Changes in free volume of four types of PU at different time points

如图 3-6 所示蓝色背景显示的为在剪切条件下，自由体积随时间的瞬时变化，可以看出，经过剪切模拟 100ns 后，四种体系的自由体积均得到了提高，这是由于先前经过

压缩松弛后的致密聚合物膜在受到剪切后，聚合物链段由原先的团聚变为拉伸，互相缠绕形成的致密网络结构被打破，导致聚合物膜内部出现了很多的孔隙，致密的膜变得疏松，最终导致膜内自由体积增加，然而 TDI-PU 的自由体积变化最为显著，经过剪切后其自由体积增加了 7.95%，灰色背景为不受剪切状态下经过 100ns 的溶胀得到的膜内自由体积，通过对比剪切状态下的结果可以明显看出，在模拟同样的时间下，受到剪切作用的膜内自由体积明显增多，而自由体积的增多代表着水分子的扩散通道增多，更有利于水分子的进一步扩散，而针对 TDI-PU 和 HDI-PU 在剪切状态下的规律倒置，也可以从自由体积角度得到解释，对于 TDI-PU 来说，在仅受到温度和水分子的作用下，自由体积百分比变化了 5.61%，然而受到剪切作用后变化了 7.95%，对于 HDI-PU 来说，在温度和水分子自由扩散的条件下，聚合物膜内的自由体积变化很大，由 34.27% 增加到 42.12%，但是在剪切条件下，聚合物膜的自由体积反而变化减小，这表明相对于 TDI-PU 来说 HDI-PU 在剪切作用下，其聚合物链虽然很快由团聚变舒展，但是其中形成的孔隙却有所减少不利于水分子的渗透，反而容易发生水分子在膜-水界面聚集而延剪切方向与聚合物链一起运动。除此之外，水分子渗透能力的不同与膜内自由孔隙的形状特征也有密切的关系，TDI-PU 形成的总的自由体积较多并且自由体积的孔隙多为大孔隙，大的孔隙的产生更有利于水分子的进入，从孔隙形状的角度考虑，HDI-PU 受到剪切之后所形成的孔道虽然总体占比与 TDI-PU 相差不多，但是多为细小孔隙，然而小孔隙的存在不利于水分子大量扩散，导致 HDI-PU 在剪切条件下膜内水分子数目少，且水分子在 Z 方向的扩散系数低于 TDI-PU。这一特点在 IPDI-PU 中也是如此，其中自由孔隙较小且较为分散，这并不利于水分子的扩散。最终从膜溶胀的角度进行分析，通过对比溶胀比也可发现（图 3-5），溶胀比越大的聚合物膜其内部的自由体积变化也越明显。这表明聚合物膜的溶胀和水分子的渗透是一个正相关的关系。

通过对比非平衡态下四种 PU 膜的剪切溶胀行为，以及与第二章中的结果相比较，已经证明了在剪切条件下水分子的渗透是加剧的，并且通过自由体积占比、孔隙形状等参量证明了其中出现差异的原因，以及 TDI-PU 和 HDI-PU 规律倒置的原因。接下来为了做更进一步的验证，将从能量分析的角度对剪切溶胀过程进行分析。

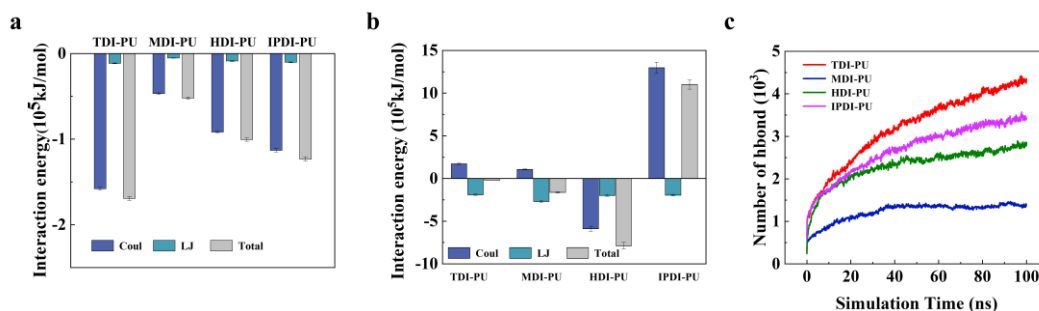


图 3-7 (a) PU 链-链之间相互作用能 (b) PU 链-水之间相互作用能 (c) 溶胀过程中的氢键数目
Figure 3-7 (a) Inter-chain interaction energy of PU (b) PU-water interaction energy (c) Number of hydrogen bonds during swelling process

无论是静态还是动态，水分子的扩散都与聚合物链与水分子的相互作用有着密切的关系，如图 3-7a 所示，分别对四种 PU 在剪切作用下的相互作用能进行了统计，可以看出，在对水的相互作用中，TDI-PU 与水相互吸引的作用最强，而 MDI-PU 最弱，IPDI-PU、和 HDI-PU 处于适中，从 PU 链与水的相互吸引可以看出，PU 链与水的相互吸引越强，表示水分子更容易进入 PU 膜内，在上一章的嵌段分析中可知，这个差异最主要的原因是二异氰酸酯对水分子的吸引和储存能力的不同。如图 3-7b 所示统计了 PU 链链之间的相互作用能，PU 链链之间的相互作用强度可以反映出链链之间的缠绕紧密的程度。从图中可以看出除了 IPDI-PU 为链链相互排斥外，其余三种 PU 链之间都相互吸引，其中 TDI-PU 的相互作用很微弱。通过以上相互作用能的分析可以看出，静电相互作用占据了分子间相互作用的主导地位。TDI-PU 在剪切作用下与水的相互作用最强，而 TDI-PU 链之间的相互作用微乎其微，在剪切作用下链链之间排列的苯环结构被打开，所以即使其链的 R_g 变化相对缓慢但是在 TDI-PU 膜内形成了比较大的自由空间以为水分子的扩散提供通道并且水分子扩散速度快。HDI-PU 聚合物链之间存在很强的吸引力，并且这种强的吸引力主要由链链之间的静电相互作用提供，这种强的相互吸引导致尽管链段由团聚变为舒展但是其中链链之间的缠绕依然很紧密，水分子沿剪切方向与聚合物膜共同运动，而在 Z 方向上的扩散速度减少。MDI-PU 中的双苯环结构提供了刚性、与水的相互作用弱并且 MDI-PU 链在剪切条件下链链之间相互吸引，并且近乎是与水相互作用的 2 倍，所以整体很难对水分子的扩散起到促进作用。对于 IPDI-PU 来说，链链之间呈现相互排斥作用，IPDI-PU 链与水分子有一定的相互吸引作用，同时在剪切作用下其链段 R_g 逐渐变得舒展并且其膜内自由体积也相对占比较多，所以其水分子渗透

和聚合物膜溶胀都有了很大的提升。

3.3.2 不同 PU 膜的拉伸模拟研究

为了研究不同类型 PU 膜的拉伸断裂的微观过程，本节对四种体系的 PU 膜进行了饱和水状态下的拉伸模拟。如图 3-8 所示，分别统计了拉伸模拟下，聚合物膜的拉伸模拟快照，以及统计的应力应变曲线，其中应力应变曲线中阴影部分为多次拉伸的结果，实线为多次应力应变曲线结果的统计平均。

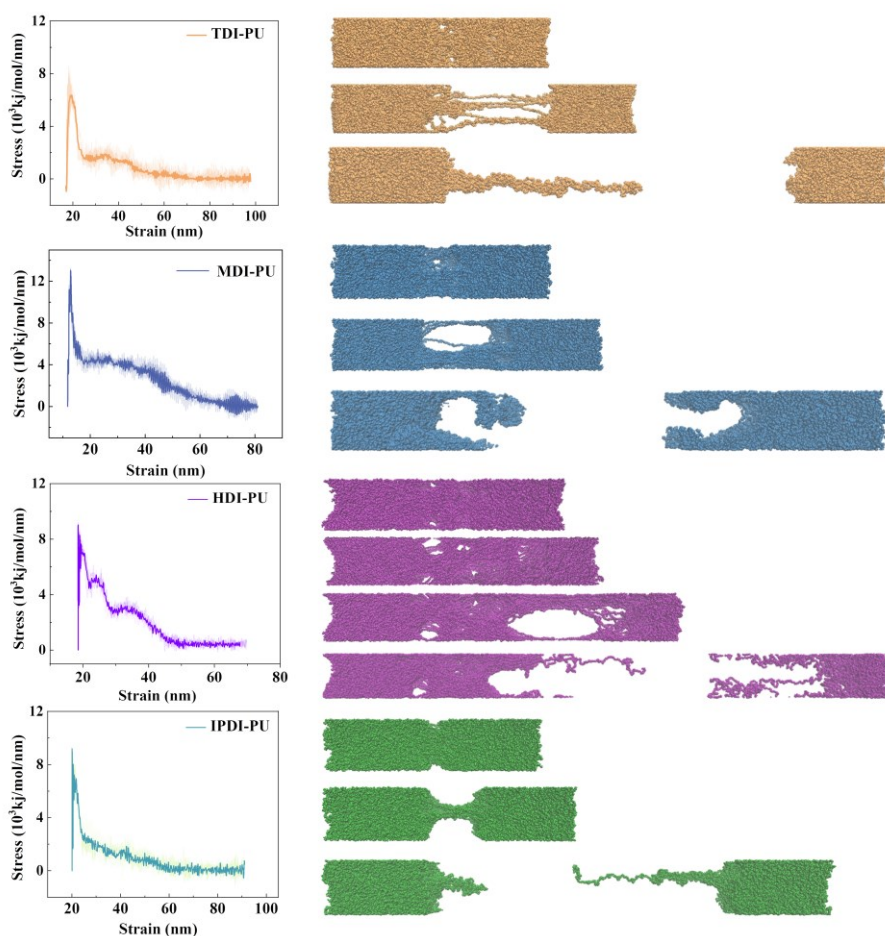


图 3-8 四种 PU 在拉伸过程中的应力应变曲线以及拉伸模拟快照

Figure 3-8 Stress-strain curves and snapshots of four types of PU during tensile simulation

如图 3-9 所示统计了四种 PU 膜在拉伸过程中的最大应力，可以看出，TDI-PU 拉伸所需最大应力值最小，MDI-PU 拉伸时需要的最大应力最大，而 IPDI-PU 和 HDI-PU 的最大拉伸应力适中，这表示不同 PU 膜拉伸断裂的难易程度并不相同，接着结合拉伸过程的模拟快照和拉伸过程的应力应变曲线逐个分析，四个 PU 膜拉伸过程都可以总结分为三个阶段：1.初始裂纹的生成；2.拉伸平台期；3.拉伸断裂应力消失。对于初始裂纹

形成的阶段来说，这一阶段 PU 链之间紧密缠绕，当移动一点距离时就需要很大的拉力，这一阶段反应在应力应变曲线上可以看出，在拉伸开始时便有很高的应力应变峰出现，这个峰值的大小即为 PU 所需最大应力值。而对于平台期来说即拉伸的第二个阶段，对于此阶段来说大部分的聚合物链段已经被拉开，聚合物膜出现了大面积的裂纹，在这一阶段时，需要将部分剩余缠绕少数聚合物链拉开，所以出现一个恒力拉伸的弛豫阶段。而到了第三阶段，当大部分聚合物链段也被完全拉开，仅有极少数链段还有较弱的连接，此时直到最后一条链也完全断开的时候，应力为 0，聚合物膜被拉成两部分，最终逐渐远离。但是针对每一种 PU 链的拉伸过程都是不一样的，对于 TDI-PU 来说，初始裂纹的形成大多以微孔居多，并且大多分布在聚合物膜中央边界处，在第二阶段时出现一个平台期，聚合物膜可以清晰的被分为两部分，其中缠绕的少数链在平台期被拉开，直到第三阶段最后一条链从右侧被拉出慢慢回到左侧，聚合物膜被彻底拉开。对于 MDI-PU 来说，初始裂纹的形成仅发生在聚合物膜中央位置，且此时应力峰值较大，这说明 MDI-PU 之间缠绕的十分紧密，需要克服较大的能垒才能将缠绕的聚合物链打开，并且其第二阶段平台期所需的应力也比较大，拉伸长度相对 TDI-PU 来说也较长，在平台期的拉伸阶段，初始裂纹由小孔逐渐被拉伸为大孔，在经历了第二阶段后，第三阶段在大孔处最后缠绕的聚合物链被拉开，此时应力立刻消失并且断裂处的链段逐步团聚愈合成新的膜组织。对于 IPDI-PU 来说，其初始裂纹在聚合物膜中央边界处产生，并且期平台期随着拉伸长度的变化，应力呈现出平稳下降，正如拉伸过程中快照显示，其初始裂纹逐步在膜两侧对称断裂，此裂纹初步扩展到膜中央，当最后一条链断开时应力骤降为 0，这表明 IPDI-PU 的拉伸过程较为简单，其聚合物膜内缠绕程度低，链链之间结合的相互作用弱。而相对于以上三种类型的 PU，HDI-PU 显得尤为特殊，首先在初始裂纹的形成中，HDI-PU 膜中央及边界处都产生了小的微孔，且膜内由致密的网络结构略变疏松，直到第二阶段，出现了一个短暂的平台期，此时对应的拉伸过程为松散的膜内多处出现了断裂的微孔，这表明此时聚合物膜的整体性遭到了严重的破坏，在经历了第一次平台期后，应力突然降低，这表明经过第一次平台期，大多数缠绕的链段被解开，但是很快有趣的现象发生了，HDI-PU 膜在经历了第一次平台期后，很快又出现了第二个的平台期，在这个平台期一部分的小孔逐渐断裂形成大孔，有明显的断裂趋势，并且在整个膜内产生了多数的微孔，这一阶段表明，HDI-PU 产生

的多个初始裂纹在第一次平台期过后，微孔之间有相互竞争拉伸破裂的趋势，在经历第二次平台期后，聚合物链少、缠绕连接不紧密的地方出现了微孔变成大孔，最后在第三阶段，当大孔处的最后一条链被拉出时，聚合物膜整体被拉开，应力顺势消失。

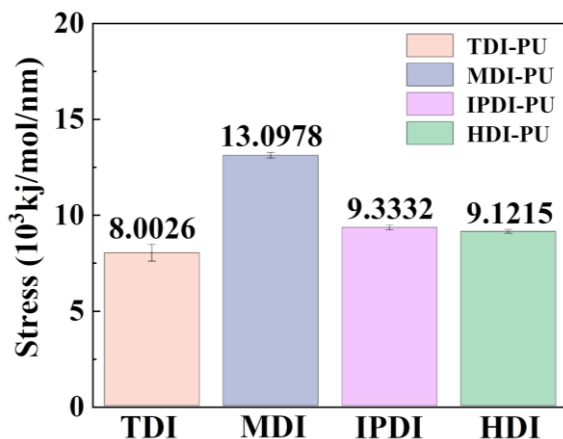


图 3-9 四种 PU 在拉伸过程中的应力峰值

Figure 3-9 Four types of PU peak stress during tensile process

从以上的研究结果中可以总结，对于刚性链（MDI-PU、IPDI-PU）来说，其链段的刚性强、柔性差，导致其溶胀程度低，由压缩松弛法所形成的聚合物网络结构比较稳定，当拉伸模拟进行时，将其拉伸所需要的最大应力较大，并且对于其拉伸断裂过程来说，初始裂纹的形成比较单一，并且拥有较长的平台期。而对于柔性链（TDI-PU、HDI-PU）来说，其溶胀程度大，聚合物膜内较为疏松，但是局部缠绕仍然很紧密，其初始裂纹形成较多且所需应力小，但是由于局部缠绕结构稳定，所以在经历平台期时容易出现多个微孔之间互相竞争断裂的现象，导致出现多个平台期，拉伸过程较为复杂。

3.4 本章小结

本章通过对四种不同 PU 膜在非平衡状态下的剪切溶胀行为的研究，得到了在剪切状态下 PU 膜的溶胀规律，并且提取溶胀饱和后的膜进行拉伸模拟对 PU 膜的力学性质进行了研究。在剪切溶胀中我们发现，与自然溶胀不同，在剪切作用下，膜内能够产生大量的孔隙为水分子的扩散提供“水通道”，而自由体积的占比以及孔隙的大小对于水分子的渗透起到了决定性的作用，能否产生更多的自由孔隙由链链之间的相互作用以及 PU 链与水之间的相互吸引有关。

由结果可以明显看出，TDI-PU 链链之间的相互作用微弱，并且链-水之间的相互作用强，导致其膜内纠缠的强度较弱，由 TDI-PU 的拉伸模拟也可以看出，TDI-PU 拉伸所需的最大应力相对其他三中 PU 较小，这说明更弱的纠缠强度导致其力学性能较差，在受到剪切和拉伸外力时，致密的膜结构容易变得疏松。

而相对于 MDI-PU 来说，其链段本身的刚性较强难以变形，链段之间的纠缠强度较大，表现在剪切条件下其膜内形成的自由孔隙占比低，膜溶胀程度低水分子渗透能力弱，在拉伸模拟下，其初始裂纹的形成需要更大的拉伸应力，并且其链链之间也存在一定的相互吸引。

对于 IPDI-PU 来说，其链链之间相互排斥，且在剪切模拟过程中其链-水相互吸引，并且相对于平衡状态下其水分子渗透更快，其在剪切作用下链链之间的纠缠状态容易被剪切力所打破，其膜内自由孔隙占比相对增多，最终导致 IPDI-PU 膜内的水分子数目增多且溶胀加剧。

对于 HDI-PU 来说其链链之间的相互吸引作用最强，并且在拉伸过程中经历了两个平台期，说明其膜内聚合物链段纠缠紧密，不容易被打开，而尽管其在剪切的作用下链段很容易被拉伸，但是其内部形成的自由孔隙多为小孔，而水分子在膜-水界面聚集，在剪切方向随聚合物链一同运动，所以在剪切溶胀中其水分子渗透数目与自然溶胀状态下的数目基本保持不变。

第4章 不同盐离子对聚氨酯膜溶胀行为的影响及其分子调控

4.1 引言

在聚氨酯微胶囊注入进地层后除了前文所研究的温度变化、地层剪切的影响以外，地层中的矿化度也发生改变，高矿化度的影响对聚氨酯微胶囊的溶胀不可忽视。然而对于常规的聚合物驱来说，在高温高盐极端油藏条件下，因为地层流体存在的盐离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ ）使得 HPAM 容易发生粘度降低，大大降低了聚合物驱的效率。然而本文运用的聚氨酯微胶囊将 HPAM 驱油剂包裹在微胶囊内层，保护 HPAM 的粘度不受损失，所以聚氨酯包壳层应该具有抵抗盐离子侵蚀的作用。根据第二章的研究结果证明了 PU 链上的不同嵌段对于 PU 膜的溶胀贡献度不同，如何通过对 PU 链的嵌段进行改性设计从而进一步对 PU 膜的溶胀行为进行调控，这个问题引起了作者的极大兴趣，所以在本章研究中，通过在 PU 链的结构上试图引入阴离子改性基团，研究其改性之后的 PU 膜在不同溶液环境下的溶胀行为。

通过本章对不同类型 PU 在高温高盐下的溶胀行为，更进一步的研究了 PU 膜在极端复杂地层环境中的溶胀行为，并且通过先前研究所得聚合物嵌段对 PU 膜溶胀行为的理解，在本章中对 PU 链进行了分子设计（阴离子改性），为 PU 膜的结构优化以及溶胀行为的调控提供了思路，并且为聚氨酯微胶囊的实验合成提供理论支持。

4.2 模型建立与计算方法

4.2.1 PU 膜-矿化水模型的建立及模拟参数设置

在常规聚合物驱中常遇到的盐离子失效问题主要涉及二价阳离子（ Ca^{2+} ）和一价阳离子（ Na^+ ）。所以本章主要建立了不同类型聚氨酯在两种盐离子溶液中的溶胀模型。如图 4-1 所示，利用 GROMACS 中替换原子的方法，将两侧水分子均匀的替换为 CaCl_2 、 NaCl 分子，图中白色部分为水分子为了显示方便将其设置为白色透明，暗紫色为聚合物膜，青色原子为 Ca^{2+} ，深蓝色原子为 Na^+ 。如表所示不同体系中额外加入的离子数量。

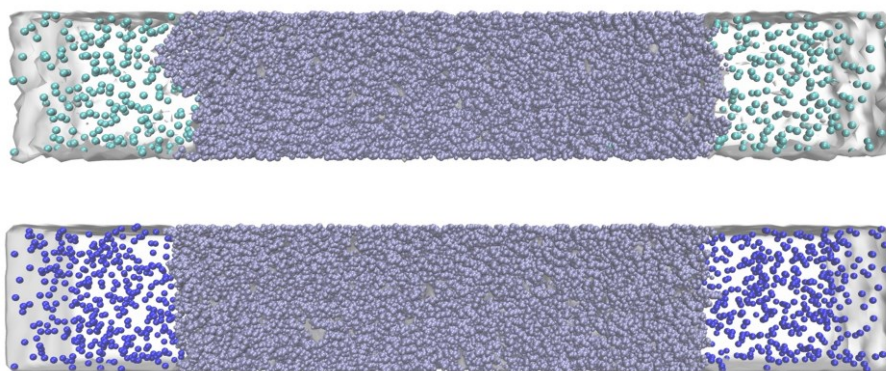


图 4-1 不同盐离子溶液下的 PU 膜溶胀模型

Figure 4-1 Swelling model of PU films in different salt solutions

表 4-1 不同体系中额外加入的离子数量

Table 4-1 The number of additional ions added in different systems

	矿化水浓度/(g·L ⁻¹)	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
TDI-PU	50NaCl	876	—	876
	50CaCl ₂	—	464	928
	100CaCl ₂	—	927	1854
MDI-PU	50NaCl	921	—	921
	50CaCl ₂	—	488	976
	100CaCl ₂	—	976	1952
IPDI-PU	50NaCl	979	—	979
	50CaCl ₂	—	518	1036
	100CaCl ₂	—	1036	2072
HDI-PU	50NaCl	862	—	862
	50CaCl ₂	—	456	912
	100 CaCl ₂	—	913	1826

在本章中，模拟体系采用 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 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 12Å，模拟步长设定为 1fs，模拟时间为 200ns。其中水分子数目的统计方法如图 4-2a 所示，统计了 Z 方向上水分子和 PU 膜的密度曲线，将两者密度曲线的交点所对应 Z 方向的范围（粉色虚线范围）视作膜-水界面，为了统

计膜内均匀扩散的水分子数目，以消除膜-水界面带来的误差，本章中通过自行编写 Tcl 脚本，利用 VMD 软件统计了 200 帧里更靠近膜内的范围（红色虚线范围）中水分子的数目。然而对于水分子的扩散系数，首先通过应用 GROMACS 中统计 MSD 曲线模块，随后选取 MSD 曲线中线性部分进行斜率的计算，最后得到每个体系中水分子稳定扩散状态下的扩散系数。

4.2.2 阴离子改性聚氨酯模型的建立及模拟参数设置

在第二章和第三章的研究中，二异氰酸酯嵌段使 PU 链具有不同的刚柔性、亲疏水性等性质，导致在 PU 膜的溶胀过程中出现明显差异，相比之下 PU 链的其他嵌段对溶胀的影响相对较小。在本节的研究中对 PU 链嵌段引入携带极性基团的嵌段，对 PU 链进行改性处理以期能够使聚合物微胶囊外壳在具有一定机械强度抗剪切能力的同时，能够在高温高盐极端环境下仍然具有温度响应缓慢释放芯材的性能。为此在本章中选用机械性能最强的 MDI 二异氰酸酯单体，并且将 BDO 扩链剂更换为二羟甲基丙酸（Dimethylolpropionic Acid, DMPA）扩链剂，而软段仍然选用那个 PEG，已有多项研究证明，DMPA 是水性聚氨酯改性中常用的阴离子改性基团^[126]，其中 DMPA 中有极性阴离子基团（ $-\text{COO}^-$ ）。如图 4-2b 所示为改性 PU-DMPA 分子的一个重复单元，在 MS 中构建了由 100 个重复单元所组成的 PU-DMPA 链，随后通过先前介绍的七步压缩松弛法建立了聚合物膜，其中多余的电荷用 900 个 Na^+ 进行平衡，随后构建了 PU-DMPA 膜和水溶液以及盐溶液的溶胀模型，模拟体系总电荷保持 0。如表 4-2 所示为两种体系中添加离子数目。本节中采用 NPT 系综，压力和温度的控制方法与上一节中的方法相同，模拟时间为 200ns。

表 4-2 不同体系中额外加入的离子数量

Table 4-2 The number of additional ions added in different systems

矿化水浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-
0	—	—	—
50NaCl	968	—	968
50CaCl ₂	—	512	1024

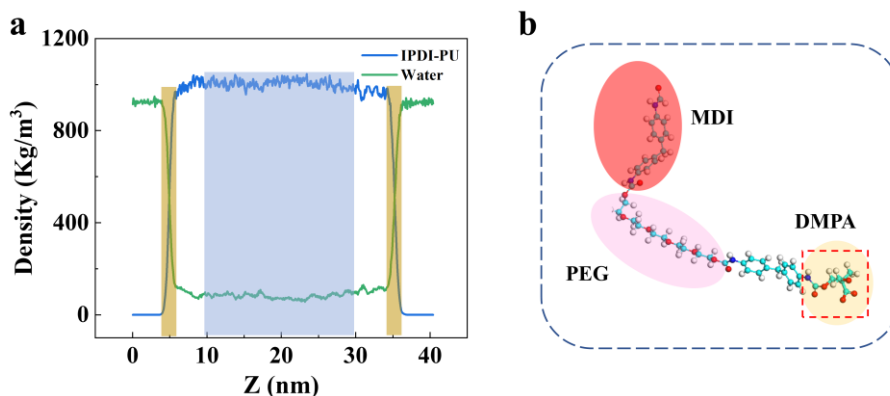


图 4-2 (a) PU 膜与水分子的密度曲线 (b) 改性 PU 链的重复单元

Figure 4-2 (a) Density curve of PU membrane with water molecules (b) Repeat units of modified PU chain

4.3 结果与讨论

4.3.1 Ca^{2+} 、 Na^{+} 盐离子对聚氨酯膜溶胀性能的影响

在本节中主要考虑了两种盐离子 (Ca^{2+} 、 Na^{+}) 的影响, 首先在 50g/L 的 CaCl_2 溶液中, 如图 4-4a 所示, 实线表示在含有 Ca^{2+} 条件下的膜内水分子数目、虚线表示在纯水溶液下膜内水分子的数目。由曲线可以清晰的看出, 在盐离子 (Ca^{2+}) 的影响下, 四种体系的膜内水分子数目均减少, 这表明盐离子 (Ca^{2+}) 能够抑制水分子的扩散能力, 同时对比四种不同类型的 PU 膜, 其膜内水分子数目排序为: HDI-PU > TDI-PU > IPDI-PU > MDI-PU, 这与在纯水溶液中的规律相同, 同时因为水分子的渗透和膜溶胀是一个相互促进的过程, 所以在本节中对 50g/L 的 CaCl_2 溶液中各 PU 膜在 Z 方向上的密度变化进行了统计, 如图所示在初始阶段聚合物膜主要集中在盒子中央, 随着模拟的进行, 聚合物膜逐渐向 Z 方向扩展, 密度峰值也逐步下降, 表示聚合物膜发生了溶胀。其最终在溶胀 0-50ns 期间 TDI-PU 和 HDI-PU 的密度变化很快, 而 MDI-PU 在模拟时间内基本保持稳定, 溶胀不明显, 而对于 IPDI-PU 来说, 溶胀程度相对适中。

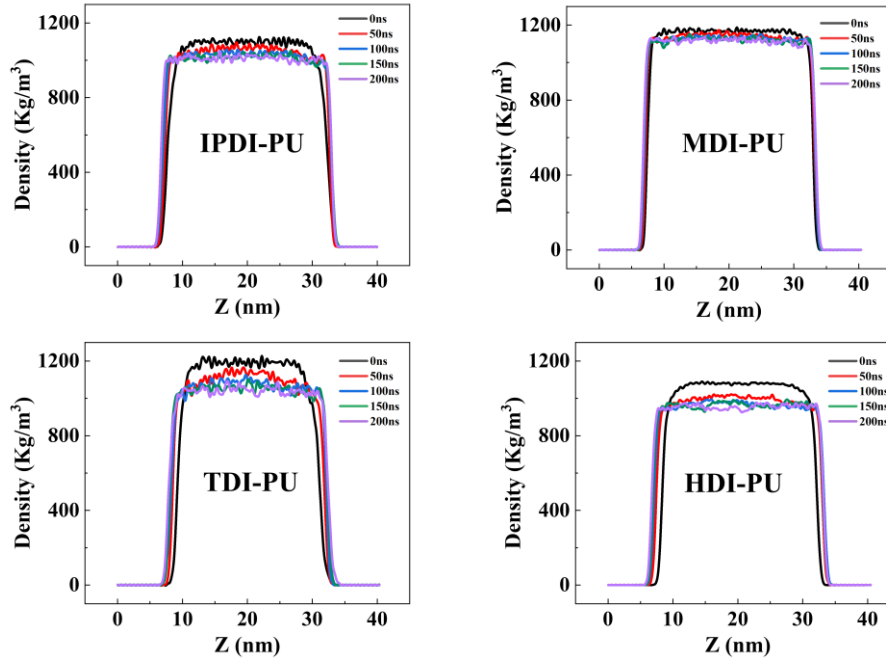


图 4-3 不同类型 PU 膜在 50g/L CaCl_2 溶液中 Z 方向膜密度变化

Figure 4-3 Density variation of different types of PU films in 50g/L CaCl_2 solution in the Z-direction

由水分子数目变化可知，水分子的扩散在 150ns 以后就相对稳定，随后为了研究不同盐离子（ Ca^{2+} 、 Na^+ ）对 PU 膜溶胀的影响，本节中统计了在相同矿化度条件下，PU 膜在不同类型盐溶液中的溶胀程度，统计了膜内水分子的数目，如图 4-4b 可以看出在相同矿化度的 NaCl 溶液对 PU 膜的溶胀起到更大的抑制作用，但是对比四种 PU 膜膜内水分子数目，盐离子的类型并没有改变水分子在不同 PU 膜中的渗透规律。为了研究盐离子是如何抑制水分子的扩散，本节中对于盐离子的抑制作用进行了微观分析。

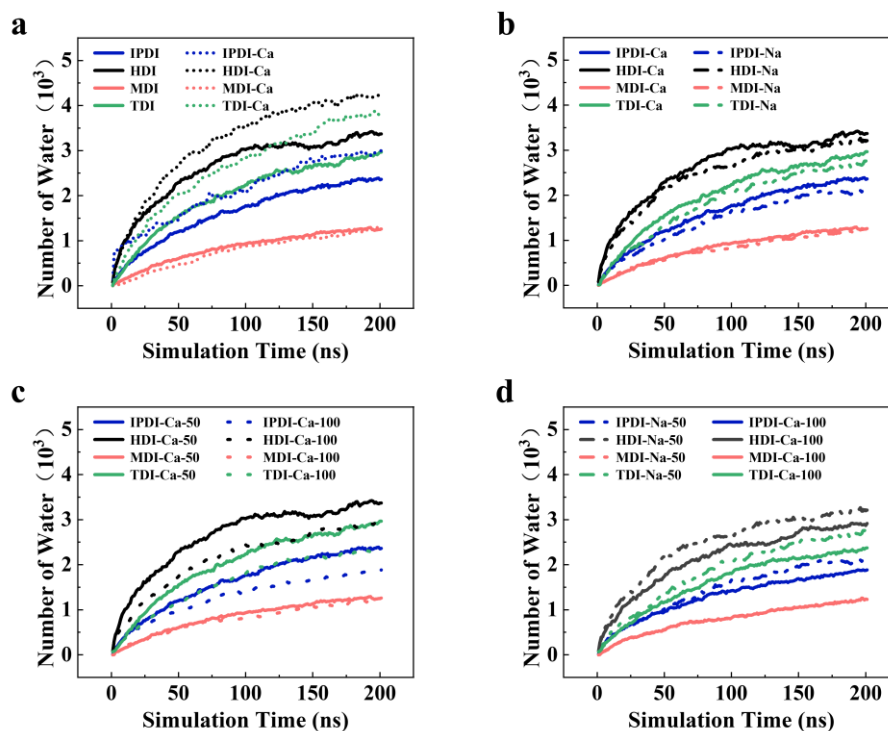


图 4-4 不同体系下膜内水分子数目 (a) 水和 50g/L CaCl_2 (b) 50g/L CaCl_2 和 50g/L NaCl (c) 50g/L CaCl_2 和 100g/L CaCl_2 (d) 50g/L NaCl 和 100g/L CaCl_2

Figure 4-4 Number of water molecules inside the membrane in different systems (a) Water and 50g/L CaCl_2 (b) 50g/L CaCl_2 and 50g/L NaCl (c) 50g/L CaCl_2 and 100g/L CaCl_2 (d) 50g/L NaCl and 100g/L CaCl_2

众所周知 Ca^{2+} 是二价阳离子，其在溶液中为离子形式存在，其会与水分子发生相互作用，从而吸引水分子向离子靠近，形成水合离子，然而 Na^+ 离子同样具有这个特性，但是由于相对比 Ca^{2+} 来说其为一价阳离子，所以其与水之间的相互作用相对较弱，导致 Na^+ 形成的水合离子较少，随后为了验证这一结论，如图 4-5a 通过对阳离子在模拟过程中周围水分子的分布情况的统计说明，如图所示以 TDI-PU 为例，统计了在模拟过程中 Ca^{2+} 和 Na^+ 周围 $2.5\text{\AA}$ 范围内的水分子数目，可以明显看出， Ca^{2+} 周围水分子数目更多且数目较为稳定，但是 Na^+ 周围的水分子数目在模拟的初始阶段较多，随着模拟的进行， Na^+ 周围水分子数目有减少的趋势，这表明 2 价钙离子对与水分子的束缚能力更强，所形成的水合离子较为稳定，而钠离子对水分子的束缚能力弱。

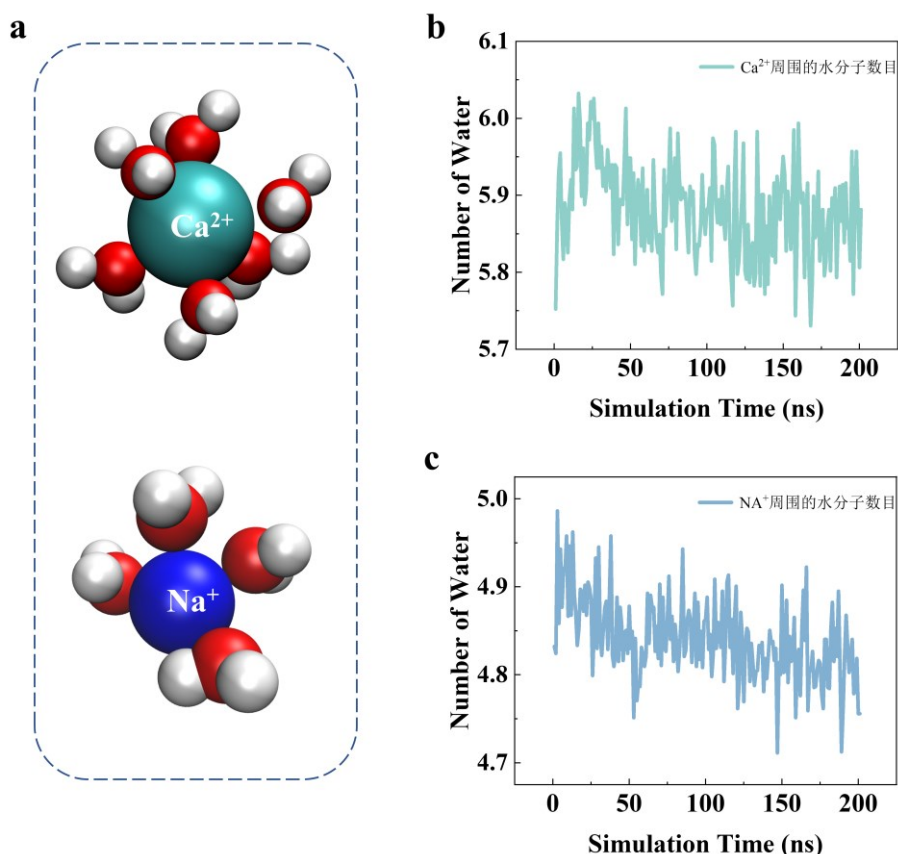


图 4-5 Ca^{2+} 、 Na^{+} 周围水分子分配图和配位数目随时间的变化

Figure 4-5 Distribution of water molecules around Ca^{2+} and Na^{+} ions and changes in coordination number over time

根据统计四种不同类型 PU 膜内水分子数目和膜溶胀规律发现, 虽然 PU 膜在高温高矿化度下的吸水溶胀都减弱, 但是对比是中能够 PU 之间的溶胀规律并没有受到影响, 所以盐离子可能主要影响水分子的扩散, 对 PU 膜的影响较小, 针对于此本节中从能量角度对 PU 膜和 Ca^{2+} 的相互作用进行了讨论。

通过观察在溶胀过程中 Ca^{2+} 的运动轨迹可以看出, Ca^{2+} 不会进入 PU 膜内, 随后统计了 Ca^{2+} 与 PU 膜的相互作用能 (图 4-6a), 其中相互作用能由库伦相互作用 (深蓝色) 和 LJ 势 (浅蓝色) 组成, 灰色柱状图为总的相互作用能, 可以看出 Ca^{2+} 与 PU 膜之间仅存在弱相互吸引, 并且主要是静电相互作用占据主导, 其中 TDI-PU 与 Ca^{2+} 之间的相互吸引作用最强, IPDI-PU 次之, HDI-PU 适中, 而 MDI-PU 最弱, 尽管如此 PU-水分子之间的相互作用远超 PU- Ca^{2+} 两个数量级, 所以在模拟的过程中并未发现有 Ca^{2+} 进入聚合物膜内, 这说明, 盐离子仅仅通过限制水分子的扩散能力来阻止更多的水分子进入膜内, 同时也阻碍了聚合物膜的溶胀行为。

虽然 Ca^{2+} 对水分子的束缚能力强于 Na^+ ，但是如表 4-1 所示在相同矿化度条件下， Ca^{2+} 的数目远远少于 Na^+ 的数目，以 TDI-PU 体系为例，当矿化度为 50g/L 时，在 PU 膜-盐溶液体系中，两种矿化水中分别含有 464 个 Ca^{2+} 和 876 个 Na^+ ，这表明由于在相同矿化度条件下 Na^+ 离子数目多，所以束缚了更多的水分子并且大大降低了水分子的扩散系数。这一结论在下一章的对比中进一步得到了验证。

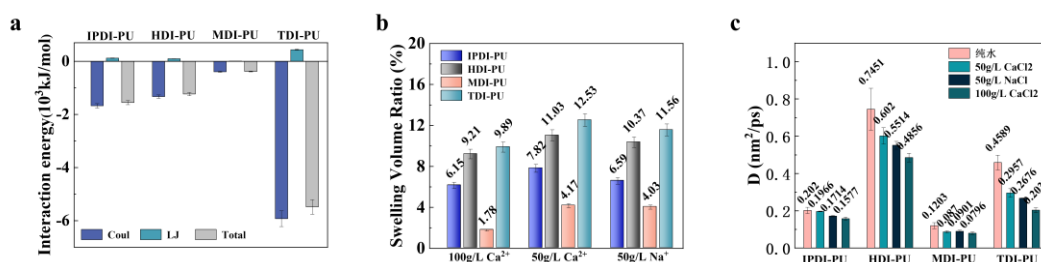


图 4-6 (a) PU- Ca^{2+} 之间的相互作用 (b) 不同类型 PU 在三种盐溶液中的溶胀体积比 (c) 扩散系数

Figure 4-6 (a) Interaction between PU and Ca^{2+} (b) Swelling volume ratio of different types of PU in three salt solutions (c) Diffusion coefficient

4.3.2 不同浓度的矿化水对聚氨酯溶胀性能的影响

通过 4.3.1 小节的研究发现，盐离子对于水分子在聚合物膜内的扩散有很强的抑制作用，在本节中，主要研究不同矿化度的盐溶液对于水分子在聚合物膜内的扩散，并且为了研究盐离子 (Ca^{2+} 、 Na^+) 数目相近的盐溶液对不同 PU 膜吸水-溶胀过程的影响，在本节中通过模拟不同类型 PU 膜在 100g/L 的 CaCl_2 溶液中的溶胀过程与 PU 膜在 50g/L NaCl 溶液形成相互对照。

如图 4-4c 为不同浓度 CaCl_2 溶液中模拟 200ns 后四种 PU 膜内水分子的数目，其中实线表示 50g/L CaCl_2 ，虚线表示 100g/L CaCl_2 ，可以明显看出，当盐离子浓度增加时，水分子在膜内的扩散进一步被削弱。这是由于盐离子 (Ca^{2+}) 数目得到了增加，越来越多的水分子与盐离子发生相互吸引作用，导致更多的水分子与盐离子 (Ca^{2+}) 形成了水合离子，而当 Ca^{2+} 和 Na^+ 数目几乎相同的体系 (50g/L CaCl_2 、100g/L NaCl)，通过统计在溶胀过程中膜内水分子的数目变化对比，很明显 Ca^{2+} 与更多的水分子存在相互作用形成钙水合离子，从而降低了水分子的扩散能力并且最终导致在四种 PU 体系下膜内水分子的数目都有明显的降低。这上一节中的结论相符。除此之外在本节中还对四种 PU 在不同类型以及不同浓度的矿化水体系中的溶胀比进行了统计，如图 4-6b 所示四

种 PU 体系在高温高矿化度下的溶胀行为依然遵从 TDI-PU >HDI-PU >IPDI-PU >MDI-PU 但是由于盐离子的影响使四种 PU 体系中水分子的扩散能力减弱，同时导致了膜溶胀的减弱，如图可以看出，随着矿化度的提高膜溶胀减弱，并且对于在相同数目的盐离子溶液下，二价 Ca^{2+} 对膜溶胀的抑制作用更明显，而在相同浓度下，由于盐离子数目的不对等，导致一价 Na^+ 离子的溶胀比略低于二价 Ca^{2+} 。随后对各个体系中水分子在不同盐离子溶液中 Z 方向的扩散系数进行了统计，如图 4-7c 可以看出，其中针对每一种 PU 其柱状图第一列为纯水溶液下水分子在 Z 方向的扩散系数，通过与纯水中的对比可以看出随着不同盐离子的加入，水分子在 Z 方向上的扩散系数都不同程度降低，其中在四种不同的溶液中 100g/L CaCl_2 溶液中的水分子扩散系数最低，这一结果与 PU 膜的溶胀体积比规律相对应，这是由于水分子的渗透和聚合物膜溶胀是一个共同进行的过程。

4.3.3 阴离子改性聚氨酯的溶胀性能研究

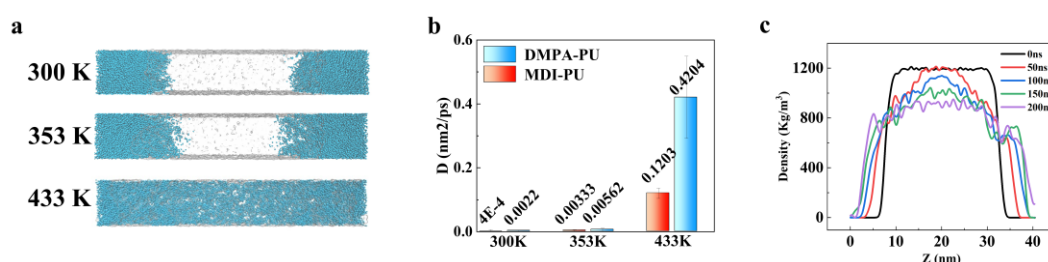


图 4-7 (a) PU-DMPA 在 300K、353K、433K 模拟最终时刻模拟快照 (b) 433K 下 PU-DMPA 的膜溶胀曲线

Figure 4-7 (a) Snapshot of PU-DMPA simulation at 300K, 353K, 433K (final time step) (b) Membrane swelling curve of PU-DMPA at 433K

在本节中通过对 PU 分子进行嵌段改性以期望调控其溶胀能力，并选择在高温高盐环境条件下溶胀行为均不明显的 MDI-PU 作为对照组，进一步评价阴离子基团对 PU 膜溶胀行为的作用。在 MDI-PU 中加入阴离子扩链剂 DMPA，考察其对溶胀过程的影响（图 4-7a）。实验证明，DMPA 是一种常见的阴离子扩链剂，广泛应用于水性聚氨酯的合成。如图 4-7a PU-DMPA 在不同温度下最终时刻的溶胀模拟快照，将 DMPA 引入 PU 后 PU-DMPA 其溶胀性能依然具有温度响应特性，但是相对比 433K 下的溶胀结果可以看出 DMPA 的引入明显促进了水分子的渗透。接着从水分子的扩散系数也可以看出，改性之后的体系中，水分子的扩散系数受到温度影响，并且相对于未改性之前在高温状态下（433K）有明显的提升。由 Z 方向膜密度也可以看出，随着模拟时间的进行，

聚合物膜在 Z 方向上由盒子中央开始向两边溶胀，其中统计了 433K 下的聚合物膜溶胀体积比，结果为 10.12%（图 4-9c），相比改性之前溶胀比增加了 4.72%。

为了进一步评估阴离子改性的有效性，本节中从能量角度考虑，如图 4-9 统计了聚合物链链之间和链水之间的相互作用能。结果表明，改性之后 PU-PU 之间的相互作用能没有明显变化，表明嵌段之间的相互作用主要与二异氰酸酯嵌段类型有关而与 BDO 和 DMPA 嵌段的影响很小。然而，在 PU-水之间的相互作用能有一个明显的变化，这是因为由于阴离子基团的引入，导致 PU 链与水分子之间的静电相互作用增强，从而导致 PU 链整体与水分子的相互吸引能力增强。这些结果表明，PU 膜的溶胀行为与 PU-水分子之间的相互作用有极大的关联。为了更进一步突出阴离子扩链剂的改性作用，如图 4-8b 所示，对改性 PU-DMPA 链上每一嵌段周围的 2 Å 范围内的水分子数目进行了统计，这一结果可以看出，通过改性之后的 DMPA 嵌段周围分布的水分子数量相比于二异氰酸酯嵌段（MDI）和 PEG 嵌段有了明显的增加，这表明，改性 PU-DMPA 链上的阴离子基团（ $-\text{COO}^-$ ）对水分子有很强的吸附能力，并且具有一定的储水能力。因此，膜内的水分子数量大大增加，而这些水分子的进入进一步为水分子的扩散打开了通道。因此，水的扩散系数明显提高（图 4-7b）。此外，需要注意的是，盐离子带来的影响也会影响改性 PU 的性能，所以改性 PU-DMPA 在盐溶液中的溶胀行为也被模拟。

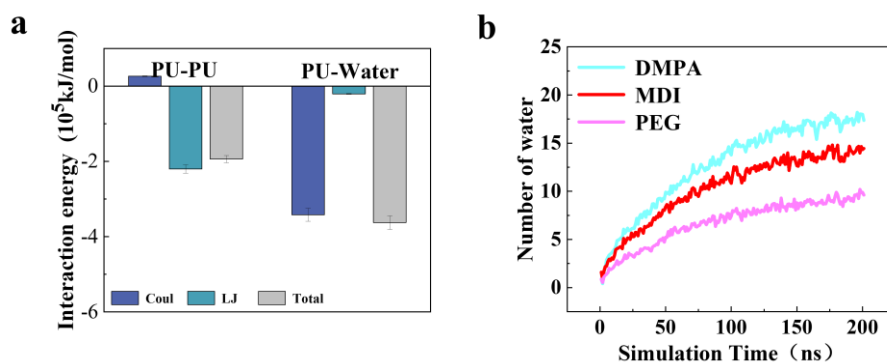


图 4-8 （a）改性后 PU-PU、PU-水之间的相互作用能 （b）PU-DMPA 各嵌段水分子的数目随时间的变化

Figure 4-8 (a) Interaction energy between modified PU-PU and PU-Water (b) Number of water molecules in each segment of PU-DMPA over time

如图所示对比了 PU-DMPA 在纯水溶液、50g/L CaCl_2 溶液以及 50g/L NaCl 溶液中的扩散系数对比（图 4-9a），可以看出 MDI-PU 在改性前后，与纯水溶液中的水分子扩散系数相比大幅度降低，这表明改性前后的体系中水分子的扩散都受到了盐离子的抑

制作用，但是通过对比改性前后 PU 在三种溶液环境下的膜内水分子数目（图 4-9b）以及溶胀体积比（图 4-9c）可以看出，对于 PU-DMPA 来说，在纯水溶液中，模拟开始阶段水分子的数目迅速增加，而随着模拟的进行曲线斜率逐渐趋于平缓，而反观水分子在盐溶液中的扩散，可以看出膜内水分子的数目随着模拟时间的进行，逐步稳定的上升，这一结果与水分子的扩散系数相对应，同时在模拟的最后阶段，水分子数目的斜率依然很高，但是其聚合物膜的溶胀和膜内水分子的数目相对改性前还是增加，并且 PU-DMPA 在三种环境下的溶胀差别较小。

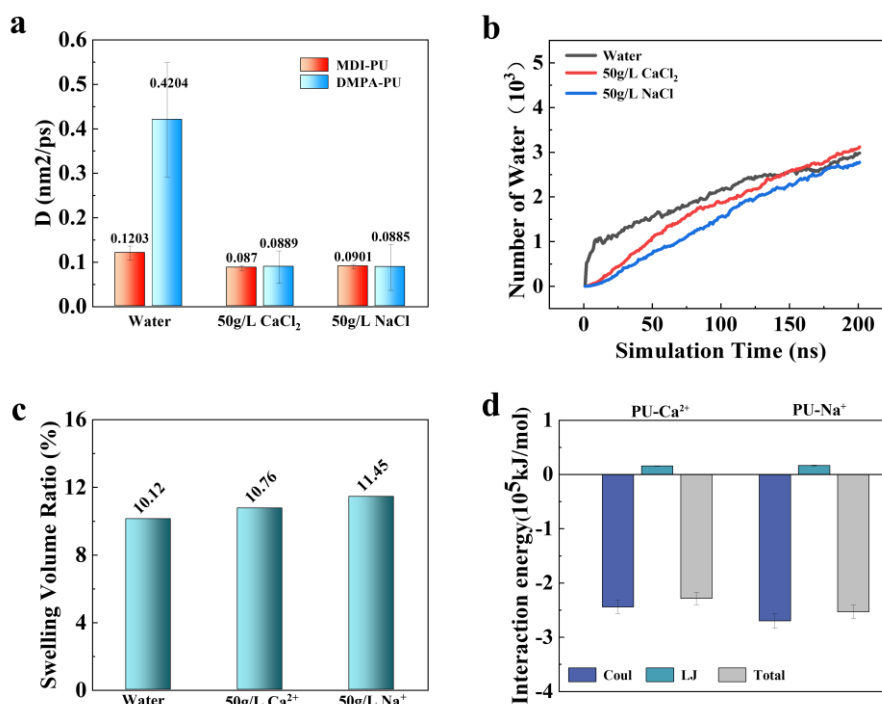


图 4-9 改性前后 PU 在不同溶液中 (a) 扩散系数 (b) 膜内水分子数 (c) 膜溶胀体积比 (d) 改性 PU-DMPA 与盐离子之间的相互作用

Figure 4-9 Modified and unmodified PU in different solutions (a) Diffusion coefficient (b) Number of water molecules inside the membrane (c) Swelling volume ratio (d) Interaction between modified PU-DMPA and salt ions

从能量角度出发，如图 4-9d 通过对比改性后 PU-DMPA 链与盐离子之间的相互作用可以看出，PU 膜对盐离子具有相当于对水分子相同数量级的吸引作用。对于改性之前的 PU 膜来说，由于盐离子（Ca²⁺、Na⁺）与 PU 链的相互作用很微弱，并且相对于 PU 与水分子的相互作用相比存在两个数量级的差别（图 4-8a），所以盐离子通过抑制水分子的扩散而降低 PU 膜的溶胀，然而对于改性后的体系（PU-DMPA）来说，PU 膜同时对盐离子进行吸引，所以盐离子和水分子形成的水合离子在高温状态下同时向膜

内扩散，但是由于水合离子的体积较大，所以在模拟过程中的扩散速度相对较慢。这表明通过阴离子基团的改性之后，PU-DMPA 膜在盐溶液中的溶胀和水分子渗透都得到了提升。

综上所述，模拟结果表明，DMPA 作为扩链剂可以促进膜的膨胀，并且改性之后其对盐离子对水分子的限制导致吸水-溶胀缓慢进行，这更加有利于 PU 微胶囊在高温高盐下的缓释作用。鉴于此，为了进一步提高 PU 基微胶囊在提高采收率过程中的性能，对 PU 分子进行更全面的设计优化仍然是一个重要的研究方向。

4-4 本章小结

本章研究对聚氨酯微胶囊的溶胀行为进行了补充，针对高温高盐的极端储层环境，盐离子对聚合物的影响不容忽视，对比常规的聚合物驱，聚氨酯微胶囊应当具有一定的抗温抗盐性，在高温高盐环境中能够缓慢溶胀破裂，减少粘度损失，所以，构建了不同 PU 膜在不同盐溶液环境下的溶胀模拟。从结果可以看出，PU 微胶囊包壳层的确具有抗盐性，通过对体系中水分子的扩散能力及 PU 膜的溶胀程度可以看出，PU 膜在盐溶液下的“吸水-溶胀”行为得到了减缓，随后通过盐离子（ Ca^{2+} 、 Na^{+} ）对水分子及 PU 膜的影响可以看出，盐离子主要通过限制水分子的运移能力，影响溶胀的进行，而统计盐离子与 PU 膜之间的相互作用则远远小于 PU 与水分子之间的相互作用。

针对前文对 PU 膜溶胀行为的理解，在本章最后一节的研究中，通过对 PU 分子进行改性设计，提出了一种对 PU 基微胶囊包壳层性能优化的思路。通过在聚合物嵌段上引入阴离子改性基团（ $-\text{COO}^-$ ），大大提高了 PU 在纯水溶液中的溶胀能力，并且通过嵌段分析再一次证明了不同嵌段吸引水的能力和储水能力的差异导致了溶胀行为的差异，而在盐溶液中，与改性之前的 PU 相比，盐离子同时对水分子和 PU 膜有较强的相互作用，导致即使水分子的扩散速度被减慢但是溶胀程度却相差无几。这一结果为实际生产中对 PU 分子结构的优化设计提供了一定的理论基础。

结论

本文利用全原子分子动力学模拟方法对 PU 微胶囊包壳层结构进行了单体的筛选、“吸水-溶胀-破裂”机理分析、力学性质的研究以及聚合物分子改性，为油田中优化设计聚氨酯基微胶囊以提高采收率提供了一定的理论基础。通过上述研究得出的主要结论如下：

通过对已合成的聚氨酯基微胶囊乳液进行不同温度下的老化实验可以看出，聚氨酯基微胶囊有明显的温度响应溶胀破裂性质，而其中的关键在于微胶囊包壳层的环境响应性，对此通过分子模拟的手段，对微胶囊包壳层结构进行细分，建立聚合物膜-水模型，以研究 PU 膜在不同环境下的溶胀表现，其中通过实验合成的 IPDI-PU 为对照组，选用常用的另外三种二异氰酸酯类型（TDI、MDI、HDI），对比四种类型 PU 的溶胀过程，从水分子渗透和膜溶胀的角度出发，PU 膜在水溶液中均具有明显的温度响应溶胀行为，并且对比四种 PU 的“吸水-溶胀”过程，从聚合物链的构象以及分子间的相互作用能角度进行分析，表明不同链段的刚柔性是影响聚合物膜溶胀行为差异的原因之一，而其在刚柔性上的差异来源于不同 PU 链上二异氰酸酯嵌段的结构，对于环状结构和甲基四面体结构多的聚氨酯来说（IPDI-PU、MDI-PU），其聚合物链的团聚程度低，链段变形能力差，导致聚合物膜内的空间位阻大，以至于吸水-溶胀性能差，相反对于六元环和甲基四面体少的聚氨酯（TDI-PU、HDI-PU），其变形能力较强，柔性较强，在温度和水分子的作用下更容易才产生水分子扩散通道，有利于吸水-溶胀的发生。除此之外，经过嵌段分析和氢键数目分析，进一步分析在 PU 链嵌段上，二异氰酸酯段提供了主要的储水性能，并且随着溶胀进行，链链之间的氢键逐渐被链水之间的氢键所代替，溶胀得以继续进行。

通过对不同 PU 膜在剪切作用下的非平衡态溶胀模拟和拉伸模拟研究发现了一些关键性的性质差异。在剪切作用下，水分子的渗透和膜溶胀明显增加，特别是对于 TDI-PU 和 HDI-PU 这两种 PU 膜，其吸水-溶胀规律出现了颠倒。进一步分析发现，聚合物膜内部的自由体积占比和孔隙大小对于水分子的扩散行为起到关键作用。TDI-PU 在剪切状态下膜内自由体积增加、孔隙多为大孔道，但其抗剪切能力较弱，相反，HDI-PU 则具有较强的抗剪切能力。这种差异源于不同 PU 链之间相互作用能的不同，影响了膜

内纠缠结构的稳定性和溶胀行为的规律。

在拉伸模拟方面，PU 膜的拉伸过程可分为微观裂纹形成、应力平台期和拉伸断裂期三个阶段。柔性链（如 HDI-PU 和 TDI-PU）具有较强的变形能力，因此在拉伸过程中所需的拉伸力较小；而刚性链（如 MDI-PU 和 IPDI-PU）的变形能力较差，需要更大的拉伸力。这些性质差异对于聚氨酯微胶囊在缓释增粘过程中的“吸水-溶胀-破裂”完整过程具有重要意义，也为设计和优化 PU 材料在实际应用中提供了指导和参考。

盐离子对不同 PU 膜的吸水-溶胀行为有很严重的抑制，通过分析盐离子周围水分子的分布可以看出，盐离子对水分子有很强的吸引作用，并且在 Ca^{2+} 能与水分子形成更稳定的水合离子，这导致在相同盐离子数目的体系中 Ca^{2+} 对水分子扩散的抑制更强，而在相同矿化度下，由于 Na^+ 离子数目占优势，所以在 50g/L NaCl 溶液中的吸水-溶胀能力更加被抑制，随后通过统计 PU 链与盐离子之间的相互作用可以发现，盐离子与 PU 膜之间的相互作用相对较弱。

最后在以上研究的基础上，对 PU 进行分子设计，选用 MDI、PEG、DMPA 三嵌段构建改性之后的 PU-DMPA 模型，其中由于 DMPA 嵌段中含有阴离子基团 ($-\text{COO}^-$)，这大大加强了聚合物链与水分子的相互作用，所以在纯水溶液中，水分子的渗透和膜溶胀均加剧，并且通过嵌段分析和相互作用能的角度进行分析，可以发现，DMPA 嵌段起到了关键的作用。并且在盐溶液的模拟实验实验中发现，尽管盐离子依然能抑制水分子的扩散速度，但是 PU 膜的吸水-溶胀程度并没有降低，这是由于盐离子 (Ca^{2+} 、 Na^+) 与 PU-DMPA 之间的相互作用得以加强。

此研究为聚氨酯基微胶囊在油田驱油中的进一步应用提供了一定的理论基础，并且为实验中合成和优化 PU 分子结构提供了一定的思路，但是对于聚合物胶囊在缓释过程中还涉及内层封装材料对包壳层的影响，所以进一步开发大尺度的模拟以做到多尺度模拟相结合是有必要的，并且实际的生产应用中还需考虑合成条件、成本因素等难题，后续还需研究人员在领域更进一步的研究。

参考文献

- [1] Zeynalli M, Mushtaq M, Al-Shalabi E W, et al. A comprehensive review of viscoelastic polymer flooding in sandstone and carbonate rocks [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 17679.
- [2] Zhang J, Gao H, Xue Q. Potential applications of microbial enhanced oil recovery to heavy oil [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2020, 40(4): 459-474.
- [3] Mansouri Zadeh M, Amiri F, Hosseini S, et al. Synthesis of colloidal silica nanofluid and assessment of its impact on interfacial tension (IFT) and wettability for enhanced oil recovery (EOR) [J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 325.
- [4] Lu T, Li Z, Wang H, et al. Reducing CO₂ emissions and improving oil recovery through silica aerogel for heavy oil thermal production [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 423: 138794.
- [5] Bai Y, Cao Z, Hu Y, et al. Highly thermoconductive biogel for enhancing thermal efficiency and soil self-remediation in heavy oil recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 398: 136643.
- [6] Siggel L, Santa M, Hansch M, et al. A new class of viscoelastic surfactants for Enhanced Oil Recovery; proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium, F, 2012 [C]. SPE-153969-MS.
- [7] Morvan M, Degré G, Leng J, et al. New viscoelastic fluid for chemical EOR; proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, F, 2009 [C]. SPE-121675-MS.
- [8] Liu Y, Zheng X, Peng X, et al. Influence of natural fractures on propagation of hydraulic fractures in tight reservoirs during hydraulic fracturing [J]. Marine and Petroleum Geology, 2022, 138: 105505.
- [9] Wang J, Liu J, Li Z, et al. Synchronous injection-production energy replenishment for a horizontal well in an ultra-low permeability sandstone reservoir: A case study of Changqing oilfield in Ordos Basin, NW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 827-835.

- [10] Chen X, Zhao L, Liu P, et al. Laboratory study and field verification of a thermo-responsive water shutoff agent [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 201: 108499.
- [11] Jalili Darbandi Sofla M, Dermanaki Farahani Z, Ghorbanizadeh S, et al. Experimental study of asphaltene deposition during CO₂ and flue gas injection EOR methods employing a long core [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 3772.
- [12] Sun H, Wang H, Lun Z. Effect of permeability and fractures on oil mobilization of unconventional resources during CO₂ EOR using nuclear magnetic resonance [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 12660.
- [13] Torrealba V A, Hoteit H. Conformance improvement in oil reservoirs by use of microemulsions [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2018, 22(03): 952-970.
- [14] Bai B, Zhou J, Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(4): 525-532.
- [15] Fulin Y, Demin W, Gang W, et al. Study on high-concentration polymer flooding to further Enhance Oil Recovery; proceedings of the SPE annual technical conference and exhibition, F, 2006 [C]. SPE-101202-MS.
- [16] 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.
- [17] Sun L, Wu X, Zhou W, et al. Technologies of enhancing oil recovery by chemical flooding in Daqing Oilfield, NE China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(4): 673-684.
- [18] Yin H, Ge J, Cook B, et al. Tertiary oil recovery and CO₂ storage from laboratory injection of CO₂ or water-saturated CO₂ into a sandstone core [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 275: 104300.
- [19] Guo Y-b, Yue X-a, Yang C-c. New method to quantitatively characterize the emulsification capability of chemical flooding agents [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196: 107810.

- [20] 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.
- [21] Veerabhadrapa S K, Doda A, Trivedi J J, et al. On the effect of polymer elasticity on secondary and tertiary oil recovery [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(51): 18421-18428.
- [22] 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.
- [23] Azad M S, Trivedi J J. Quantification of the viscoelastic effects during polymer flooding: a critical review [J]. SPE Journal, 2019, 24(06): 2731-2757.
- [24] Liang K, Han P, Chen Q, et al. Comparative study on enhancing oil recovery under high temperature and high salinity: polysaccharides versus synthetic polymer [J]. ACS Omega, 2019, 4(6): 10620-10628.
- [25] Kamal M S, Sultan A S, Al-Mubaiyedh U A, et al. Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems [J]. Polymer Reviews, 2015, 55(3): 491-530.
- [26] Lund T, Lecourtier J, Müller G. Properties of xanthan solutions after long-term heat treatment at 90°C [J]. Polymer Degradation and Stability, 1990, 27(2): 211-225.
- [27] Viken A L, Skauge T, Svendsen P E, et al. Thermo-thickening and salinity tolerant hydrophobically modified polyacrylamides for polymer flooding [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10421-10427.
- [28] Du J, Lv C, Lan X, et al. A review on viscosity retention of PAM solution for polymer flooding technology [J]. Petroleum Science and Technology, 2024, 42(3): 372-405.
- [29] Muhammed N S, Haq M B, Al-Shehri D, et al. Comparative study of green and synthetic polymers for enhanced oil recovery [J]. 2020, 12(10): 2429.
- [30] Standnes D C, Skjevrak I. Literature review of implemented polymer field projects [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122: 761-775.

- [31] Liao H, Yu H, Xu G, et al. Polymer–surfactant flooding in low-permeability reservoirs: an experimental study [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(5): 4595-4605.
- [32] Wang S, Tang Z, Qu J, et al. Research on the mechanisms of polyacrylamide nanospheres with different size distributions in enhanced oil recovery [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(10): 5763-5772.
- [33] Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3289-3301.
- [34] Fu L, Gu F, Liao K, et al. Application of molecular simulation in tertiary oil recovery: A systematic review [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 212: 110196.
- [35] Wang W, Ma H, Li Y, et al. Salt-induced coil–globule transition of sulfonate-modified hpam is affected by the branched chain length [J]. *Langmuir*, 2023, 39(42): 14969-14976.
- [36] 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.
- [37] Sabhapondit A, Borthakur A, Haque I J J o a p s. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery [J]. 2003, 87(12): 1869-1878.
- [38] Gong H, Zhang H, Xu L, et al. The synergistic effect of branched-preformed particle gel and hydrolyzed polyacrylamide on further-enhanced oil recovery after polymer flooding [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): 7904-7910.
- [39] Bollhorst T, Rezwan K, Maas M. Colloidal capsules: nano- and microcapsules with colloidal particle shells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(8): 2091-2126.
- [40] He T, Xu X, Ni B, et al. Metal–organic framework based microcapsules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(32): 10148-10152.
- [41] Kim Y G, Park S, Kim S-H. Centrifugation-assisted growth of single-crystalline grains in microcapsules [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 2782-2791.
- [42] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, et al. Polyurethane types, synthesis and applications

- a review [J]. 2016, 6: 114453-114482.
- [43] Isfahani A P, Ghalei B, Wakimoto K, et al. Plasticization resistant crosslinked polyurethane gas separation membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44): 17431-17439.
- [44] Kim S, Chen Y, Ho E A, et al. Reversibly pH-responsive polyurethane membranes for on-demand intravaginal drug delivery [J]. *Acta Biomaterialia*, 2017, 47: 100-112.
- [45] Calvo-Correas T, Ugarte L, Trzebiatowska P J, et al. Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 411-419.
- [46] Isfahani A P, Sadeghi M, Wakimoto K, et al. Enhancement of CO₂ capture by polyethylene glycol-based polyurethane membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 143-149.
- [47] Norouzbahari S, Gharibi R. An investigation on structural and gas transport properties of modified cross-linked PEG-PU membranes for CO₂ separation [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 151: 104585.
- [48] He Y, Wang X, He Y, et al. A bioinspired Janus polyurethane membrane for potential periodontal tissue regeneration [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(14): 2602-2616.
- [49] Bayer O J A C. Das Di - Isocyanat - Polyadditionsverfahren (Polyurethane) [J]. 1947, 59: 257-272.
- [50] Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(3): 93-101.
- [51] Izarra I, Borreguero A M, Garrido I, et al. Comparison of flexible polyurethane foams properties from different polymer polyether polyols [J]. *Polymer Testing*, 2021, 100: 107268.
- [52] Kim Y S, Jeon E S. Analysis of mechanical and flame-retardant properties of flexible polyurethane foams [J]. 2023, 140(46): e54670.
- [53] Wang H, Xie S, Feng Z, et al. Mechanical properties of rigid and flexible polyurethane

- p>foam in-situ foamed Nomex honeycomb [J].
- Composite Structures*
- , 2023, 322: 117365.
- [54] Hornyák-Mester E, Mentés D, Farkas L, et al. Volatile emissions of flexible polyurethane foams as a function of time [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216: 110507.
- [55] Zhao J, Yang G, Ji X, et al. Microcrystalline cellulose-based eraser [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024.
- [56] Delebecq E, Pascault J-P, Boutevin B, et al. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(1): 80-118.
- [57] Lowinger M B, Barrett S E, Zhang F, et al. Sustained release drug delivery applications of polyurethanes [J]. 2018, 10(2): 55.
- [58] Golling F E, Pires R, Hecking A, et al. Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications [J]. 2019, 68(5): 848-855.
- [59] Honarkar H. Waterborne polyurethanes: A review [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(4): 507-516.
- [60] Kang S-Y, Ji Z, Tseng L-F, et al. Design and synthesis of waterborne polyurethanes [J]. 2018, 30(18): 1706237.
- [61] Xu P, Wang Y, Cheng P, et al. Toughness modification of waterborne epoxy emulsified asphalt by waterborne polyurethane elastomer [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 386: 131547.
- [62] Liu J, Zhang X, Liu J, et al. 3D Printing of anisotropic piezoresistive pressure sensors for directional force perception [J]. *Advanced science*, 2024: 2309607.
- [63] Alziyadi M O, Denton A R. Osmotic pressure and swelling behavior of ionic microcapsules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 155(21): 214904.
- [64] Huang G-Q, Wang H-O, Wang F-W, et al. Maillard reaction in protein – polysaccharide coacervated microcapsules and its effects on microcapsule properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1194-1201.
- [65] Marikar S N, El-Osta A, Johnston A, et al. Microencapsulation-based cell therapies [J]. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2022, 79(7): 351.

- [66] He T, Xu X, Ni B, et al. Metal–Organic Framework Based Microcapsules [J]. 2018, 57(32): 10148-10152.
- [67] Ogilvie-Battersby J D, Nagarajan R, Mosurkal R, et al. Microencapsulation and controlled release of insect repellent geraniol in gelatin/gum arabic microcapsules [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640: 128494.
- [68] Xiao Z, Sun P, Liu H, et al. Stimulus responsive microcapsules and their aromatic applications [J]. Journal of Controlled Release, 2022, 351: 198-214.
- [69] Nelson G. Application of microencapsulation in textiles [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1): 55-62.
- [70] Rodrigues S N, Martins I M, Fernandes I P, et al. Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1): 463-472.
- [71] Özsevinç A, Alkan C. Ethylene glycol based polyurethane shell microcapsules for textile applications releasing medicinal lavender and responding to mechanical stimuli [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129888.
- [72] Chen G, Shangguan W, Chen H, et al. Chitooligosaccharide modified pesticide-loaded polyurethane microcapsules to mitigate drought stress in wheat [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147688.
- [73] Wang R, Xiao Y. Preparation of monosultap-polyurethane microcapsules in an inverse emulsion through interfacial polymerization [J]. 2020, 137(16): 48594.
- [74] Luo J, Huang X-p, Jing T-f, et al. Analysis of particle size regulating the insecticidal efficacy of phoxim polyurethane microcapsules on leaves [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 17194-17203.
- [75] Liu X, Zheng H, Li G, et al. Fabrication of polyurethane microcapsules with different shapes and their influence on cellular internalization [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 158: 675-681.
- [76] Gaudin F, Sintès-Zydowicz N. Core–shell biocompatible polyurethane nanocapsules obtained by interfacial step polymerisation in miniemulsion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 331(1): 133-142.

- [77] Ma Y, Li Z, Wang H, et al. Synthesis and optimization of polyurethane microcapsules containing [BMIm]PF₆ ionic liquid lubricant [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 469-479.
- [78] Gong J, Wang Y, Cao X, et al. Synthesis and the delayed thickening mechanism of encapsulated polymer for low permeability reservoir production [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 360: 119394.
- [79] Liu Y, Hou J, Cao X, et al. Laboratory studies of the feasibility for microencapsulated polymer flooding [J]. *Fuel*, 2023, 354: 129378.
- [80] Alder B J, Wainwright T E J J o C P. Phase transition for a hard sphere system [J]. 1957, 27: 1208-1209.
- [81] Brooks C L, Karplus M, Pettitt B M, et al. *Proteins: a theoretical perspective of dynamics, structure, and thermodynamics*, F, 1988 [C].
- [82] Pastor R W. Molecular dynamics and monte carlo simulations of lipid bilayers [J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 1994, 4(4): 486-492.
- [83] Venable R M, Krämer A, Pastor R W. Molecular dynamics simulations of membrane permeability [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(9): 5954-5997.
- [84] Hollingsworth S A, Dror R O. Molecular dynamics simulation for all [J]. *Neuron*, 2018, 99(6): 1129-1143.
- [85] Hildebrand P W, Rose A S, Tiemann J K S. Bringing molecular dynamics simulation data into view [J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 2019, 44(11): 902-913.
- [86] Dewapriya M A N, Miller R E. Quantum and classical molecular dynamics simulations of shocked polyurea and polyurethane [J]. *Computational Materials Science*, 2022, 203: 111166.
- [87] Zhu S, Lempesis N, in 't Veld P J, et al. Molecular simulation of thermoplastic polyurethanes under large tensile deformation [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1850-1864.
- [88] Zhu S, Lempesis N, in 't Veld P J, et al. Molecular simulation of thermoplastic polyurethanes under large compressive deformation [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(22):

9306-9316.

- [89] Quanguo W, Ke Y, Qingli C. Molecular simulation investigations on the interaction properties of graphene oxide-reinforced polyurethane nanocomposite toward the improvement of mechanical properties [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106404.
- [90] Shen J, Li X, Li P, et al. Structural and dynamical properties of thermoplastic polyurethane/fullerene nanocomposites: a molecular dynamics simulations study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(40): 27352-27363.
- [91] Zhang Z, Wang Z, Zhang S, et al. Experimental studies and molecular dynamics simulation of the compatibility between thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) and asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134316.
- [92] Chen X, Zhu J, Luo Y, et al. Molecular dynamics simulation insight into the temperature dependence and healing mechanism of an intrinsic self-healing polyurethane elastomer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(31): 17620-17631.
- [93] Park S, Moon J, Kim B, et al. Multi-scale coarse-grained molecular dynamics simulation to investigate the thermo-mechanical behavior of shape-memory polyurethane copolymers [J]. *Polymer*, 2021, 213: 123228.
- [94] Park S, Moon J, Cho M, et al. Multiscale study of shape-memory behavior of semicrystalline polyurethane nanocomposites doped with silica nanoparticles based on coarse-grained molecular dynamics simulation [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024.
- [95] Kurapati R, Natarajan U. Role of chemical linkage in solvation of polyurethanes in organic solvents studied by explicit molecular dynamics simulations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(45): 16883-16894.
- [96] Ghermezcheshme H, Makki H, Mohseni M, et al. Hydrophilic dangling chain interfacial segregation in polyurethane networks at aqueous interfaces and its underlying mechanisms: molecular dynamics simulations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(45): 26351-26363.
- [97] Panos M, Sen T Z, Ahunbay M G. Molecular simulation of fibronectin adsorption onto

- polyurethane surfaces [J].
- Langmuir*
- , 2012, 28(34): 12619-12628.
- [98] Wang K, Li H, Li J-q, et al. Molecular dynamic simulation of performance of modified BAMO/AMMO copolymers and their effects on mechanical properties of energetic materials [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 18140.
- [99] Ren C-L, Shan Y, Zhang P, et al. Uncovering the molecular mechanism for dual effect of ATP on phase separation in FUS solution [J]. 2022, 8(37): 7885.
- [100] Galizia M, Chi W S, Smith Z P, et al. 50th Anniversary Perspective: polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: a review and prospective opportunities [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 7809-7843.
- [101] Kupgan G, Abbott L J, Hart K E, et al. Modeling amorphous microporous polymers for co₂ capture and separations [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(11): 5488-5538.
- [102] Koros W J, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(3): 289-297.
- [103] Ridgway H F, Orbell J, Gray S. Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: Recent developments and future prospects [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 436-448.
- [104] Ong Y K, Shi G M, Le N L, et al. Recent membrane development for pervaporation processes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 1-31.
- [105] Marchetti P, Jimenez Solomon M F, Szekely G, et al. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10735-10806.
- [106] Xu Q, Jiang J. Molecular simulations of liquid separations in polymer membranes [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2020, 28: 66-74.
- [107] Shi Q, Zhang K, Lu R, et al. Water desalination and biofuel dehydration through a thin membrane of polymer of intrinsic microporosity: Atomistic simulation study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545: 49-56.
- [108] Wei W, Wang M, Jiang J. Molecular simulation study on molecularly mixed porous organic cage/polymer composite membranes for water desalination and solvent recovery

- [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 10378-10388.
- [109] Liu J, Xu Q, Jiang J. A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 639-646.
- [110] Araki Y, Kobayashi Y, Kawaguchi T, et al. Water permeation in polymeric membranes: Mechanism and synthetic strategy for water-inhibiting functional polymers [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 184-192.
- [111] Norouzi A M, Elyasi Kojabad M, Chapalaghi M, et al. Polyester-based polyurethane mixed-matrix membranes incorporating carbon nanotube-titanium oxide coupled nanohybrid for carbon dioxide capture enhancement: Molecular simulation and experimental study [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119540.
- [112] Fujimoto K, Tang Z, Shinoda W, et al. All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. I: Molecular mechanism of brittleness of PMMA and ductility of PC [J]. Polymer, 2019, 178: 121570.
- [113] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. 2009, 30(13): 2157-2164.
- [114] 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, 1-2: 19-25.
- [115] Martoňák R, Laio A, Parrinello M J P r l. Predicting crystal structures: the parrinello-rahman method revisited [J]. 2003, 90(7): 075503.
- [116] Evans D J, Holian B L. The Nose–Hoover thermostat [J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [117] 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.
- [118] Chakraborty S, Lim F C H, Ye J. Achieving an optimal tg change by elucidating the polymer–nanoparticle interface: a molecular dynamics simulation study of the poly(vinyl alcohol)–silica nanocomposite system [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019,

123(39): 23995-24006.

- [119] Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields [J]. *J Comput Chem*, 2010, 31(4): 671-690.
- [120] Yu W, He X, Vanommeslaeghe K, et al. Extension of the CHARMM general force field to sulfonyl-containing compounds and its utility in biomolecular simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(31): 2451-2468.
- [121] MacKerell A D, Jr., Bashford D, Bellott M, et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(18): 3586-3616.
- [122] Schauperl M, Nerenberg P S, Jang H, et al. Non-bonded force field model with advanced restrained electrostatic potential charges (RESP2) [J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3(1): 44.
- [123] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [124] Shan Y, Wang X, Ji Y, et al. Self-assembly of phospholipid molecules in solutions under shear flows: Microstructures and phase diagrams [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(24).
- [125] Lemak A S, Balabaev N K. On the berendsen thermostat [J]. *Molecular Simulation*, 1994, 13(3): 177-187.
- [126] Yu F, Cao L, Meng Z, et al. Crosslinked waterborne polyurethane with high waterproof performance [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(23): 3913-3922.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

（1）攻读硕士学位期间发表的学术论文

[1] **Tongyi Wang**, Yongsheng Liu, Jiawei Li, et al. Designing polyurethane-based microcapsules with tailored swelling behaviours for enhanced oil recovery [J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2024, 9(1): 46-55.

（2）攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

[1] 《柔性胶囊聚合物驱提高采收率的基础理论研究》，国家自然科学基金联合基金重点支持项目, 项目编号：U21B2070, 学生主要负责人

致 谢

不知不觉间已经在石油大学带了七年的时间，母校充满了我七年求学之路的点点滴滴，从唐岛湾到古镇口，从教室到图书馆再到实验室，母校的每一处角落对我来说都是那么熟悉，但此刻又是我与母校、与老师、与同学的告别时刻，行文至此不免百感交集，在此我将对他们表达我最真挚的谢意。

娟娟师恩，铭记于心。首先由衷的感谢我的导师燕友果教授以及课题组老师张军教授，与燕老师的缘分始于一堂生动有趣的实验课，燕老师扎实的理论知识、生动的授课风格令我深深折服，而在硕士阶段的这三年时光里，燕老师对我的帮助和指导很大，在学习生活中燕老师经常与我积极正向的讨论，当我的工作遇到难处时，燕老师总能倾听我的困惑并且耐心为我解答，在处理日常事务中，燕老师事无巨细的工作风格给我树立了榜样，使我终身受益。2019 年第一次与张老师见面我便被他的浩然正气和十足的个人魅力所打动，时任学院副院长的张老师耐心为我解答考研事宜令我大为震惊，并且心生敬意，而研究生三年的时间，张老师对我的关怀更是细致入微，更是为了我的个人成长给予了很大的帮助，从考学到带领我参加学术会议，张老师见证了我这一路的成长，这将是我一生的宝贵财富。

感谢李振老师对我研究生初期的工作方案的指导，从李老师身上我学到了很多科研思维方式，每一次与李老师交流课题都会有豁然开朗的感觉。感谢李嘉伟师兄，师兄是我科研路上的榜样，从本科毕设的指导到硕士论文的完成，这一路上都离不开师兄的帮助，至今仍然记得 2021 年六月师兄对我科研之路的期望以及真诚的祝愿，在今后的工作中我将始终铭记。感谢王俊峰、郝羽键、郝喜顺、齐自强、王自立等师兄，感谢他们对我课题提出的每一个建议，以及日常为我传授的每一项技能。感谢贾泽浩、李金倍、马昊宇、殷琪、郭牧之、吕笑焱、韩天坤、王吉玉等课题组同学这三年来的帮助，祝愿大家都能前程似锦。感谢王智飞、王敬尧同学，我们一起同窗的七年时光是一段奇妙的旅程，祝大家的生活都能幸福美满。

最后我特别感谢父母对我的养育之恩以及无微不至的关怀，正是他们对我人生道路的指点和为人处事的教育让我能够勇往直前，同时也感谢我所有亲人对我的关怀，希望大家都能够身体健康，工作顺利。