

文章编号:1673-5005(2019)06-0067-10

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2019.06.008

# 共聚物增黏剂在超临界 CO<sub>2</sub> 中的微观结构与性能

孙文超<sup>1,2</sup>, 孙宝江<sup>1</sup>, 汪海阁<sup>2</sup>, 孙文霞<sup>3</sup>, 卓鲁斌<sup>2</sup>, 曾义金<sup>4</sup>, 相 华<sup>5</sup>

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206; 3. 中国石化胜利石油工程公司地质录井公司, 山东东营 257100; 4. 中国石油化工股份有限公司石油工程技术研究院, 北京 100101; 5. 俄罗斯国立古勃金石油天然气大学, 莫斯科 119991)

**摘要:**以同分异构体甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EAL)分别与1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯(HFDA)共聚制备5种增黏剂,实验评价其溶解性能和增黏性能,并通过分子模拟分析CO<sub>2</sub>-共聚物体系的微观结构和分子间相互作用,探讨结构和组成对共聚物性能的影响。结果表明:P(HFDA-co-EAL)可以使超临界CO<sub>2</sub>(SC-CO<sub>2</sub>)的黏度提高34~87倍,随着EAL含量的增大,其分子间缔合程度增强,增黏性能随之提高,但溶解性能随之降低;P(HFDA-co-MMA)最高仅可以使SC-CO<sub>2</sub>的黏度提高51倍,溶解性能也较差;P(HFDA-co-MMA)主链上甲基的存在,降低了其分子链柔顺性和分子间缔合程度,使其溶解性能和增黏性能变差。

**关键词:**无水压裂;页岩气;超临界CO<sub>2</sub>;增黏剂;分子模拟

**中图分类号:**TE 357 **文献标志码:**A

**引用格式:**孙文超,孙宝江,汪海阁,等.共聚物增黏剂在超临界CO<sub>2</sub>中的微观结构与性能[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(6):67-76.

SUN Wenchao, SUN Baojiang, WANG Haige, et al. Study on microstructure and activity of copolymer thickeners in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(6): 67-76.

## Study on microstructure and activity of copolymer thickeners in supercritical CO<sub>2</sub>

SUN Wenchao<sup>1,2</sup>, SUN Baojiang<sup>1</sup>, WANG Haige<sup>2</sup>, SUN Wenxia<sup>3</sup>, ZHUO Lubin<sup>2</sup>, ZENG Yijin<sup>4</sup>, XIANG Hua<sup>5</sup>

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Engineering Technology Research Institute Limited Company of China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China;

3. Geological Logging Company, SINOPEC Shengli Petroleum Engineering Company Limited, Dongying 257100, China;

4. SINOPEC Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China;

5. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow 119991, Russia)

**Abstract:** Five kinds of thickening agents were synthesized by copolymerizing two isomers, methyl methacrylate (MMA) and ethyl acrylate (EAL), with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl acrylate (HFDA). The solubility and thickening capacity of the copolymers were evaluated by experiments. And the microstructure and intermolecular interaction of CO<sub>2</sub>-copolymer systems were analyzed by molecular simulation, through which the effects of structure and composition on the performances of the copolymers were discussed. The results show that P (HFDA-co-EAL) could enhance the viscosity of SC-CO<sub>2</sub> by 34-87 times. With the enhancement of EAL content, the degree of intermolecular association increases, leading to the stronger thickening capability but the poor solubility. P (HFDA-co-MMA) could enhance the viscosity of SC-CO<sub>2</sub> by 51 times, and the solubility is also weaker than P (HFDA-co-EAL). The presence of methyl group in the backbone of the latter reduces its molecular chain flexibility and inter molecular association degree, resulting in the poor solubility and thickening capability.

收稿日期:2019-02-18

基金项目:教育部长江学者和创新团队发展计划滚动支持项目(IRT\_14R58);中国石油天然气集团公司工程技术重大专项(2018E-2102)

作者简介:孙文超(1983-),男,博士,工程师,研究方向为油气井工程、非常规油气开发。E-mail: sunwenchaodri@cnpc.com.cn。

通信作者:孙宝江(1963-),男,教授,长江学者特聘教授,“973”首席科学家,博士,博士生导师,研究方向为海洋石油工程、多相流理论及应用、非常规油气开发。E-mail: sunbj1128@126.com。

**Keywords:** waterless fracturing; shale gas; supercritical CO<sub>2</sub>; thickening agents; molecular simulation

作为一种绿色溶剂,超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)因其良好的扩散性、传热性和传质性而被应用于许多工业过程。在页岩气开发中,SC-CO<sub>2</sub>被认为是一种有望替代水基压裂液的清洁压裂液<sup>[1]</sup>。SC-CO<sub>2</sub>具有较强的造缝能力,对储层无污染,易返排。同时,由于它与页岩中有机质的相互作用强于CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>可以置换储层中的甲烷,提高天然气的采收率<sup>[2-3]</sup>。SC-CO<sub>2</sub>压裂产生的微裂缝可以为CO<sub>2</sub>的地质埋存提供巨大的潜力<sup>[4]</sup>,利用从工业烟气中捕获的CO<sub>2</sub>开发页岩气,可能是实现碳捕集、利用和埋存的手段。作为压裂液,CO<sub>2</sub>的主要功能之一就是将支撑剂输送到裂缝的深处,防止裂缝闭合。但由于其黏度低、支撑剂输送能力差,加砂压裂技术一直未得到突破<sup>[5-6]</sup>。实现SC-CO<sub>2</sub>加砂压裂的关键技术是通过添加增黏剂来提高其黏度。Enick等<sup>[7]</sup>合成的半氟化三烷基氟化物在质量分数为4%时仅能使CO<sub>2</sub>的黏度增大3.3倍。Eastoe等<sup>[8]</sup>评价半氟化的F<sub>7</sub>H<sub>4</sub>类表面活性剂在超临界CO<sub>2</sub>中的增黏性能,在40℃、40MPa条件下,质量分数为4.4%的K-F<sub>7</sub>H<sub>4</sub>、Li-F<sub>7</sub>H<sub>4</sub>、Na-F<sub>7</sub>H<sub>4</sub>分别可使CO<sub>2</sub>黏度增加10%、23%、100%。由于在CO<sub>2</sub>中的低溶解性,使用聚合物作为CO<sub>2</sub>增黏剂一度被认为是非常困难的。在聚合物-CO<sub>2</sub>体系中,较强的聚合物-CO<sub>2</sub>相互作用和较弱的聚合物-聚合物相互作用有利于聚合物的溶解。Tapriyal等<sup>[9]</sup>的研究表明,电荷偏离和四极矩使得CO<sub>2</sub>既可以作为受电子的路易斯酸又可作为供电子的路易斯碱,能够与特定的官能团产生有利的相互作用。O'Neill等<sup>[10]</sup>发现具有较低表面张力的聚合物的分子间相互作用较弱,这有利于聚合物在SC-CO<sub>2</sub>中溶解。Sarbu等<sup>[11]</sup>发现,具有高自由体积、高链柔性的聚合物,通常具备较低的玻璃转化温度,表现出与CO<sub>2</sub>的较好混溶性。过弱的聚合物-聚合物相互作用并不利于聚合物提高CO<sub>2</sub>的黏度。例如聚氟化丙烯酸酯虽然在CO<sub>2</sub>中具有相当好的溶解性,但并不能有效提高其黏度,这正是由于聚合物链间过弱的相互作用使其无法在CO<sub>2</sub>中有效缔合<sup>[12]</sup>。Beckman和Enick等<sup>[13-14]</sup>认为,通过设计特定的分子结构,将亲CO<sub>2</sub>单体和疏CO<sub>2</sub>单体共聚得到的共聚物可以在溶解于CO<sub>2</sub>的同时,通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积、氢键或疏溶剂缔合作用有效地提高CO<sub>2</sub>的黏度。因此,保证足够的聚合物-CO<sub>2</sub>相互作用前提下,保持适当的聚合物间相互作用,使两者达到平衡,可能是开发在SC-CO<sub>2</sub>中溶解并有效提高其黏度的聚合物

的策略。开发新型CO<sub>2</sub>聚合物增黏剂需要分子结构对分子间相互作用及其在CO<sub>2</sub>中性能的影响机制的支撑。但由于时间和经济成本,机制研究很难完全通过实验得到。分子模拟技术为研究聚合物-CO<sub>2</sub>体系中分子间相互作用机制提供了新的途径,并被用于研究微观结构对宏观性质的影响。Johnson等<sup>[15]</sup>通过量子力学方法计算了聚合物结构单元与CO<sub>2</sub>之间的成键模式和相互作用能,但计算结果与实验结果并不一致。量子力学计算尺度较小,只能模拟聚合物的结构单元,且无法评价温度、压力、聚合物-聚合物相互作用和聚合物-CO<sub>2</sub>相互作用的影响。与之相比,全原子分子动力学模拟的计算尺度更大,可以模拟温度、压力和体系中分子间相互作用的影响,其结果更加可信。刘涛等<sup>[16-18]</sup>通过全原子分子动力学模拟研究共聚物结构对其溶解性的影响,并得到了良好的结果。笔者通过实验与分子模拟相结合的方法研究共聚物与其在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解性和增黏性之间的结构-性能关系。以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯单体分别与1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯单体合成共聚物作为增黏剂,进行结构表征及物性测量,并评价其在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解性和增黏性能。通过分子模拟分析CO<sub>2</sub>-共聚物体系的分子间相互作用能、径向分布函数等参数,以评价体系的微观结构和分子间相互作用特性。在此基础上探讨影响共聚物在SC-CO<sub>2</sub>中溶解性能和增黏性能的主要因素,揭示共聚物分子结构和组成与其性能之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 合成与表征

#### 1.1.1 合成方法

所用试剂为甲基丙烯酸甲酯(MMA,99.8%,TCI)、丙烯酸乙酯(EAL,99%,Alfa Aesar)、1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯(HFDA,98%,Alfa Aesar)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,99%,Aldrich)、甲醇(99.9%,Aldrich)和1,1,2-三氯三氟乙烷(99.8%,Aldrich)。引发剂AIBN通过从甲醇中重结晶2次纯化后使用。

共聚物样品通过自由基聚合反应得到<sup>[19-20]</sup>。将MMA单体和EAL单体分别与HFDA单体在玻璃安瓿中混合,向其中加入作为自由基引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈(相对于单体物质的量分数为1.0%)。经过3次冻融循环彻底去除氧气后,将玻

璃安瓿减压密封,在 60 °C 条件下反应 24 h。停止反应后将产物溶解在 1,1,2-三氯三氟乙烷中,然后在甲醇中沉淀 2 次进行纯化,将过滤后收集的反应产物真空干燥得到无规共聚物样品。图 1 为 P(HFDA-co-MMA) 与 P(HFDA-co-EAL) 的合成路线,其中  $a$ 、 $b$  分别为两种共聚物中 HFDA 基团的物质的量比; $x$ 、 $y$  分别为两种共聚物中 MMA 基团和 EAL 基团的物质的量比。

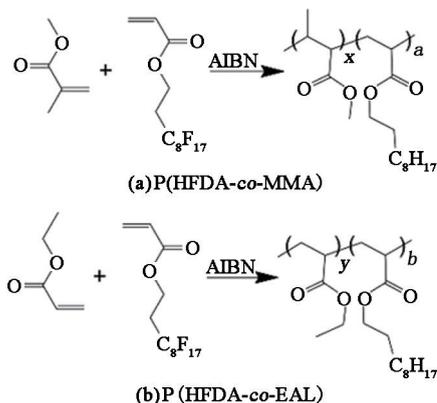


图 1 P(HFDA-co-MMA) 与 P(HFDA-co-EAL) 共聚物的合成路线

Fig. 1 Synthetic procedure of copolymers P(HFDA-co-MMA) and P(HFDA-co-EAL)

### 1.1.2 表征方法

使用 Bruker-400MHz 核磁共振波谱仪,以氘代氯仿为氘代试剂,以 400 MHz 共振频率记录共聚物的 <sup>1</sup>H NMR 谱。通过光谱中的化学位移峰的积分相对强度分析共聚物的共聚比<sup>[21-22]</sup>。

将共聚物样品溶解在 1,1,2-三氯三氟乙烷中分别制备 6 种不同浓度的待测溶液,通过 0.8 μm 的过滤器过滤后,使用 Wyatt DAWN HELEOS 多角度静态光散射仪测量共聚物的相对分子质量<sup>[23-25]</sup>。

使用 Mettler-Toledo 差示扫描量热仪在氮气气氛下测量共聚物的玻璃化转变温度<sup>[26-28]</sup>。加热速率和冷却速率均为 10 °C/min。

将共聚物样品溶于 1,1,2-三氯三氟乙烷制成 10% 的溶液,将其以 2000 r/min 转速旋涂在玻璃基材上制备聚合物膜。在 25 °C 条件下使用 KRUSS-SAHT 型接触角测量仪来测量水和正十六烷与共聚物膜的接触角<sup>[29-31]</sup>,重复 5 次取平均值,通过二液法计算得到共聚物的表面张力。

### 1.2 浊点压力及黏度测量

如图 2 所示,浊点压力和黏度测量实验装置的核心部分为高压可视单元,材质为 316L 不锈钢。视窗为耐高压石英玻璃,尺寸为 95 mm×15 mm,最大

工作压力为 30 MPa,最高工作温度 150 °C。移动柱塞可以改变高压可视单元的容积。实验装置顶部有投球装置,可以向可视单元内投放铝球。通过奥林巴斯 I-TR 高速摄像机拍摄铝球降落过程。

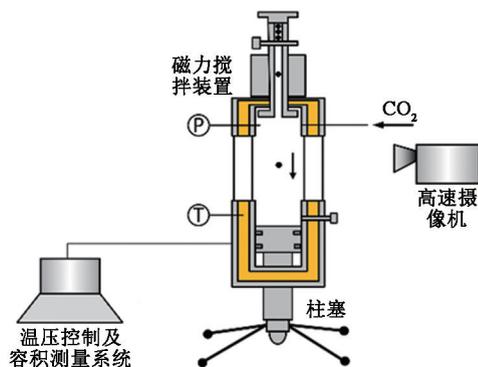


图 2 超临界二氧化碳浊点压力及黏度测量实验装置  
Fig. 2 Experimental equipment of cloud point pressure and viscosity measurement for SC-CO<sub>2</sub>

(1) 利用二次蒸馏水进行可视单元体积标定,根据实验设计浓度,称取一定质量的增黏剂样品,加入可视单元中。

(2) 对可视单元抽真空,温度稳定后充入 CO<sub>2</sub> 气体,压力稳定后使用磁力搅拌装置搅拌 30 min。

(3) 静置 1 h 后,缓慢改变柱塞位置使可视单元的容积增大,体系压力降低,直至出现白雾,此时的压力为浊点压力<sup>[32]</sup>,即聚合物完全溶解于 CO<sub>2</sub> 所需的最低压力。

(4) 改变柱塞位置使可视单元内体系的压力超过浊点压力,向可视单元内投放铝球,利用高速摄像机以 2000 帧/s 速度拍摄铝球降落过程。

CO<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub>-聚合物体系的黏度计算公式<sup>[33-34]</sup>为

$$\eta = \frac{t(1-\rho_s/\rho_a)}{K[1+2A(T-T')][1-2B(p-p')]} \quad (1)$$

式中, $\eta$  为待测溶液的黏度,Pa·s; $A$  为 31.6L 不锈钢的热膨胀系数,K<sup>-1</sup>; $B$  为 316 L 不锈钢的压缩系数,Pa<sup>-1</sup>; $T$  和  $T'$  分别为实际温度和参考温度,K; $p$  和  $p'$  分别为实际压力和参考压力,Pa; $\rho_s$ 、 $\rho_a$  分别为 CO<sub>2</sub>-聚合物溶液和铝球的密度,kg/m<sup>3</sup>; $t$  为铝球降落时间,s; $K$  为根据实验数据回归得到的常数,Pa<sup>-1</sup>。

将利用式(1)得到的 CO<sub>2</sub>-聚合物体系的黏度值  $\eta_{sol}$  与相同温度、压力条件下测得的纯 CO<sub>2</sub> 的黏度值  $\eta_{CO_2}$  进行比较,根据公式  $\eta_R = \eta_{sol}/\eta_{CO_2}$ <sup>[20]</sup> 得到相对黏度  $\eta_R$ ,用来评价增黏剂的增黏性能, $\eta_R$  越大,表示增黏性能越好。

## 2 分子模拟方法

使用 Material Studio 7.0 软件进行 CO<sub>2</sub>-聚合物体系的分子动力学模拟。构建的共聚物分子通过 Discover 模块中的 Smart Minimizer 进行结构优化。在此基础上利用 Amorphous Cell 模块构建不同体系的盒子。然后通过 Forcite 模块中的 Anneal 进行

300 K 到 500 K 共 5 个循环的退火计算,以有效地迟豫体系。最后使用 NPT 系综在 25 MPa、308.15 K 条件下进行 2000 ps 的 MD 模拟。静电相互作用采用 Ewald 算法计算,范德瓦尔斯相互作用采用 Group based 算法计算,温度和压力控制均采用 Andersen 方法<sup>[16-18]</sup>。最后 500 ps 的平衡构象用于数据分析。所模拟的体系列于表 1 中。

表 1 利用分子模拟构建的体系

Table 1 Systems constructed by molecular simulation

体系	组成	聚合物模型 相对分子质量	聚合物 分子数	聚合物模型中 HFDA 单元数	聚合物模型中 缔合单元数	CO <sub>2</sub> 分子数
1	CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.79</sub> -co-EAL <sub>0.21</sub> )	3211	8	6	1	2000
2	CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.66</sub> -co-EAL <sub>0.34</sub> )	3411	8	6	3	2000
3	CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.49</sub> -co-EAL <sub>0.51</sub> )	3093	8	5	5	2000
4	CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.26</sub> -co-EAL <sub>0.74</sub> )	3075	8	4	10	2000
5	CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.28</sub> -co-MMA <sub>0.72</sub> )	3075	8	4	10	2000

## 3 结果分析

### 3.1 共聚物的结构表征与物性测量

所合成的 5 种共聚物的<sup>1</sup>H 核磁谱如图 3 所示。

通过计算不同基团特征峰的化学位移峰面积之比<sup>[21-22]</sup>,得到产物中两种单体的共聚比。以图 3(a)所示 P(HFDA<sub>0.79</sub>-co-EAL<sub>0.21</sub>)的<sup>1</sup>H 核磁谱图为例,EAL 基团甲基 H 原子 a 的化学位移在(1.2~1.4)×10<sup>-6</sup>内,

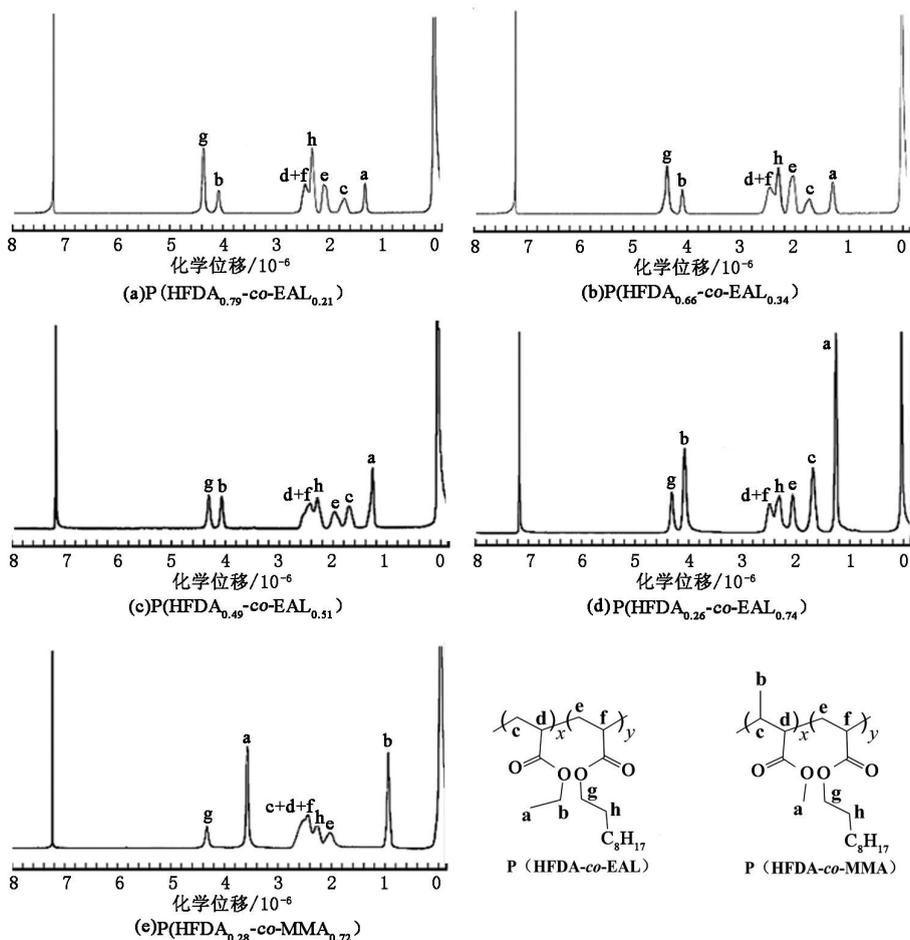


图 3 5 种共聚物的<sup>1</sup>H 核磁谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of five copolymers

HFDA 基团亚甲基 H 原子 h 的化学位移范围为  $(4.3 \sim 4.5) \times 10^{-6}$ 。两种基团中特征 H 原子的化学位移峰面积之比等于两种单体的物质的量比,据此得到  $x : y = 21 : 79$ 。其他 4 种共聚物的共聚比通过相同的方法获得。

所合成共聚物的表面张力、玻璃化转变温度和相对分子质量测量结果如表 2 所示。与 P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>) 相比, P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>) 的表面张力和玻璃化转变温度明显更大。对于 4 种 P(HFDA-co-EAL) 共聚物,随着 EAL 所占物质的量比的增加,表面张力和玻璃化转变温度逐渐增大。相对分子质量测量结果表明,共聚物样品之间的相对分子质量差异较小。

表 2 共聚物 P(HFDA-co-EAL) 与 P(HFDA-co-MMA) 的物性

Table 2 Results for properties of P(HFDA-co-EAL) and P(HFDA-co-MMA)

共聚物	表面张力/ (mN · m <sup>-1</sup> )	玻璃化转变 温度/°C	相对分 子质量
P(HFDA <sub>0.79</sub> -co-EAL <sub>0.21</sub> )	27.4	53.4	157 100
P(HFDA <sub>0.66</sub> -co-EAL <sub>0.34</sub> )	28.8	55.6	150 500
P(HFDA <sub>0.49</sub> -co-EAL <sub>0.51</sub> )	30.1	57.5	153 600
P(HFDA <sub>0.26</sub> -co-EAL <sub>0.74</sub> )	31.4	59.7	149 200
P(HFDA <sub>0.28</sub> -co-MMA <sub>0.72</sub> )	35.2	65.1	151 000

### 3.2 共聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解性能

质量分数为 1% 的共聚物样品在 SC-CO<sub>2</sub> 中的浊点压力与温度之间的关系如图 4 所示,所有共聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的浊点压力均随着温度的升高而增加。随着温度从 35 升至 50 °C, P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>) 的浊点压力从 24 MPa 增加到 29.9 MPa,增加了 5.9 MPa。对于 4 种 P(HFDA-co-EAL) 共聚

物,随着温度从 35 °C 升至 55 °C,浊点压力的增大了约 5 MPa。显然,温度对共聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解性有显著影响。原因在于随着温度的升高,CO<sub>2</sub> 的密度和介电常数降低<sup>[35]</sup>,对聚合物的溶解能力随之下降,此时必须提高压力以增加 CO<sub>2</sub> 与共聚物的分子间相互作用,平衡共聚物-CO<sub>2</sub> 体系的分子间相互作用。

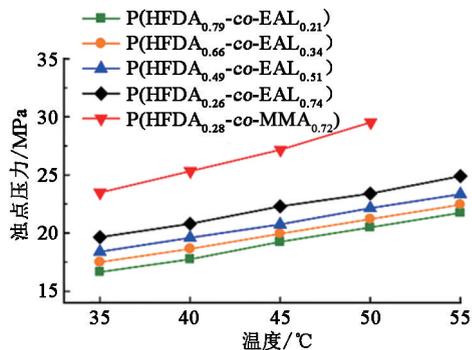


图 4 共聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的浊点压力与温度的关系

Fig. 4 Cloud point pressures of copolymers in SC-CO<sub>2</sub> versus temperature

35 °C 条件下,共聚物样品在 SC-CO<sub>2</sub> 中的浊点压力与质量分数之间的关系见图 5。可以看出,所有共聚物的浊点压力均随质量分数的增大而升高。图 5(a) 中 P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>) 在相同质量分数条件下的浊点压力高于 P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>)。这两种共聚物溶解性能的明显差异应源于其结构区别。虽然 MMA 和 EAL 是同分异构体,但与 HFDA 聚合得到的两种共聚物的分子结构却有所区别。P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>) 的主链和侧链 MMA 基团上各有一个甲基,而 P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>) 的主链上没有甲基,侧链 EAL 基团上则存

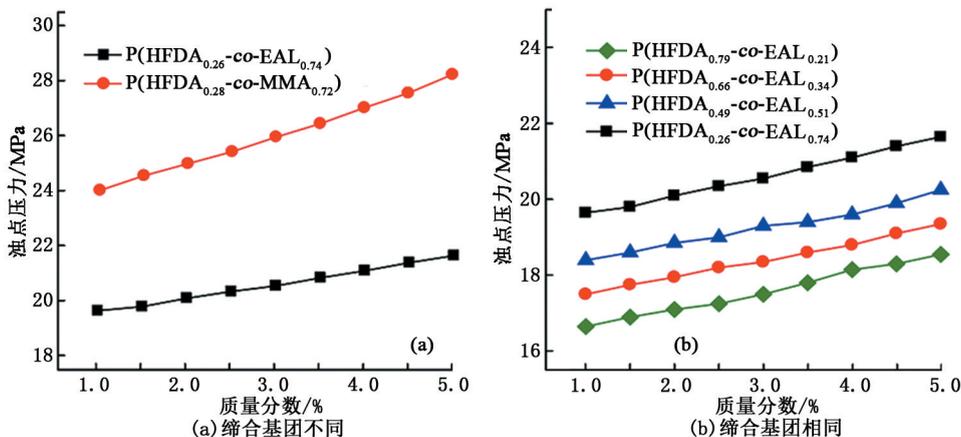


图 5 共聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的浊点压力与质量分数的关系

Fig. 5 Cloud point pressures of copolymers in SC-CO<sub>2</sub> versus mass fraction

在一个甲基和一个亚甲基(图1)。与P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>)相比,P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>)主链甲基的存在降低了其自由体积和分子链柔顺性,使其表面张力和玻璃化转变温度增大(表2),造成不利的混合焓和混合熵<sup>[21-22]</sup>。对于P(HFDA-co-EAL)共聚物,相同质量分数条件下,随着EAL含量的增加,共聚物在SC-CO<sub>2</sub>中的浊点压力升高,如图5(b)所示。根据表2的测量结果,随着EAL含量的增加,共聚物的表面张力和玻璃化转变温度逐渐增大,分子间相互作用变大,链柔性变差,因而溶解性能下降。与共聚物质量分数相比,EAL基团的含量在决定浊点压力时起了更大的作用。

通过分子动力学模拟计算了共聚物与CO<sub>2</sub>之间的相互作用能,其绝对值越大,聚合物与CO<sub>2</sub>的相互作用越强。CO<sub>2</sub>与共聚物之间的相互作用能可由下式<sup>[18]</sup>得到:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{polymer+CO}_2} - (E_{\text{polymer}} + E_{\text{CO}_2}) \quad (2)$$

式中, $E_{\text{inter}}$ 为CO<sub>2</sub>与共聚物之间的相互作用能,kJ/mol; $E_{\text{polymer+CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>-共聚物体系的总能量,kJ/mol; $E_{\text{CO}_2}$ 为CO<sub>2</sub>的能量,kJ/mol; $E_{\text{polymer}}$ 为共聚物的能量,kJ/mol。

共聚物与CO<sub>2</sub>之间的相互作用能见表3。P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>)和P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>)与CO<sub>2</sub>的相互作用能大致相当,表明这两种共聚物与CO<sub>2</sub>相互作用的强度相差不大,因此其溶解性能的差异主要受共聚物分子间相互作用和链柔顺性的影响。对于P(HFDA-co-EAL)共聚物,随着EAL基团含量的增加以及HFDA基团含量的减少,相互作用能变小,意味着共聚物与CO<sub>2</sub>之间的

相互作用减弱。这与前文所述的共聚物链间相互作用增强、链柔性变差共同导致了共聚物溶解性能的降低。结果也表明,亲CO<sub>2</sub>的HFDA基团有助于提高共聚物在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解性能。

表3 共聚物与CO<sub>2</sub>之间的相互作用能

Table 3 Interaction energy between copolymer and CO<sub>2</sub>

体系	kJ/mol			
	$E_{\text{polymer+CO}_2}$	$E_{\text{polymer}}$	$E_{\text{CO}_2}$	$E_{\text{inter}}$
CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.79</sub> -co-EAL <sub>0.21</sub> )	-4 030	-1 182	-1 741	-1 107
CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.66</sub> -co-EAL <sub>0.34</sub> )	-3 767	-1 050	-1 756	-961
CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.49</sub> -co-EAL <sub>0.51</sub> )	-3 536	-897	-1 808	-831
CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.26</sub> -co-EAL <sub>0.74</sub> )	-3 172	-712	-1 735	-705
CO <sub>2</sub> +P(HFDA <sub>0.28</sub> -co-MMA <sub>0.72</sub> )	-3 210	-743	-1 773	-694

### 3.3 共聚物在SC-CO<sub>2</sub>中的增黏性能

在聚合物能够溶解于CO<sub>2</sub>的条件(35℃、30MPa)下,测量了共聚物-CO<sub>2</sub>体系的相对黏度与质量浓度之间的关系。在实验温度压力条件下,纯CO<sub>2</sub>的黏度为0.09886 mPa·s。如图6所示,这5种共聚物均能提高SC-CO<sub>2</sub>的黏度。增黏性能最好的为P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>),在质量分数为5%时可以使SC-CO<sub>2</sub>的黏度提高87倍,强于P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>)的51倍,如图6(a)所示。与P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>)相比,P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>)主链上甲基的存在使其空间位阻增大,降低了其在SC-CO<sub>2</sub>中的分子间缔合程度。对P(HFDA-co-EAL)共聚物而言,EAL的含量越大,相对黏度越大,在质量分数为5%时可以使SC-CO<sub>2</sub>的黏度提高34~87倍,如图6(b)所示。P(HFDA-co-EAL)分子中的EAL作为缔合基团使共聚物具备了较强的增黏性能。

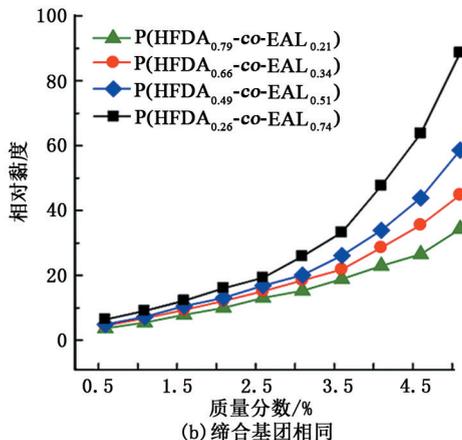
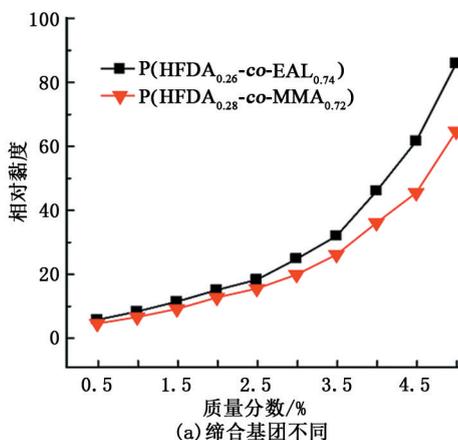


图6 共聚物-CO<sub>2</sub>体系的相对黏度与质量分数之间的关系

Fig. 6 Relative viscosities of polymer-CO<sub>2</sub> systems versus mass fraction

图7为共聚物质量分数为4%并完全溶解于

CO<sub>2</sub>的条件下,共聚物-CO<sub>2</sub>体系的相对黏度与温度

及压力的关系曲线。可以看出,在 30 MPa 条件下,随着温度的升高,体系的相对黏度逐渐变小。在 35 °C 条件下,随着压力的增大,体系的相对黏度逐渐变大。温度的升高使 CO<sub>2</sub> 对共聚物的溶解能力下降,共聚物在溶液中的舒展性变差,流体力学尺寸变小,链间缔合程度相应下降,导致其增黏性能下降。在

更高压力下,CO<sub>2</sub> 的溶解度参数增大<sup>[36-37]</sup>,溶解能力提高,共聚物在溶液中的流体力学尺寸增大,使其可以通过更程度的链间缔合产生更强的增黏性能。由于压力的变化对 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>-共聚物体系的黏度均有影响,故本文中在分析压力对相对黏度的影响时并未考虑压缩的增黏作用。

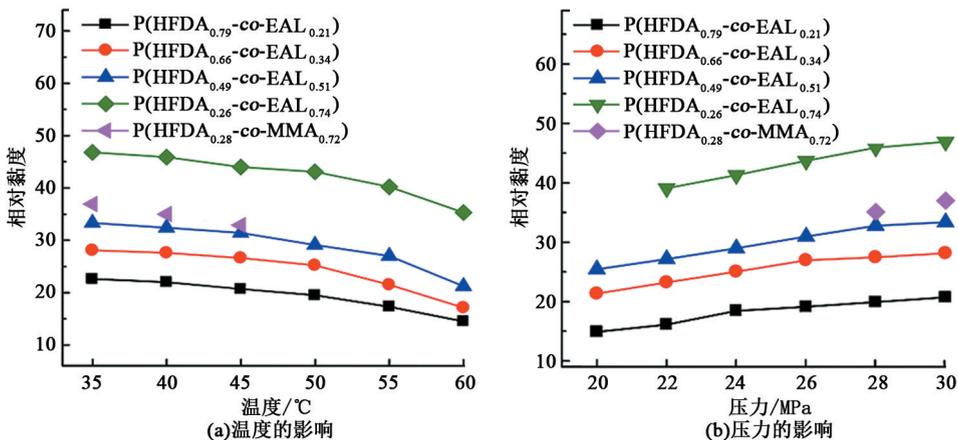


图 7 共聚物-CO<sub>2</sub> 体系的相对黏度与温度及压力之间的关系

Fig. 7 Relative viscosities of five polymer-CO<sub>2</sub> systems versus temperature and pressure

径向分布函数常用于分析体系的微观结构并评价分子间相互作用,其峰位和峰值能够间接表明分子间相互作用的强弱。径向分布函数表示以 A 粒子为中心,周围 B 粒子的球对称径向分布概率,其表达式<sup>[16]</sup>为

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle N_{AB}(r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r \rho_{AB}} \quad (3)$$

式中, $g_{AB}(r)$ 为径向分布函数; $\rho_{AB}$ 为 AB 粒子对的数密度; $N_{AB}(r)$ 为在  $r$  到  $r+\Delta r$  的距离区间内的粒子对

的平均数目。

为评价 CO<sub>2</sub>-共聚物体系中共聚物的不同基团对其增黏性能的贡献,统计了共聚物中缔合基团的 C-C 对和 HFDA 基团的 F-F 对的分子间径向分布函数。径向分布函数的峰位越小,峰值越高,相互作用就越强。P(HFDA-co-EAL)的 EAL 基团和 P(HFDA-co-MMA)的 MMA 基团 C-C 对的分子间径向分布函数结果如图 8 所示。

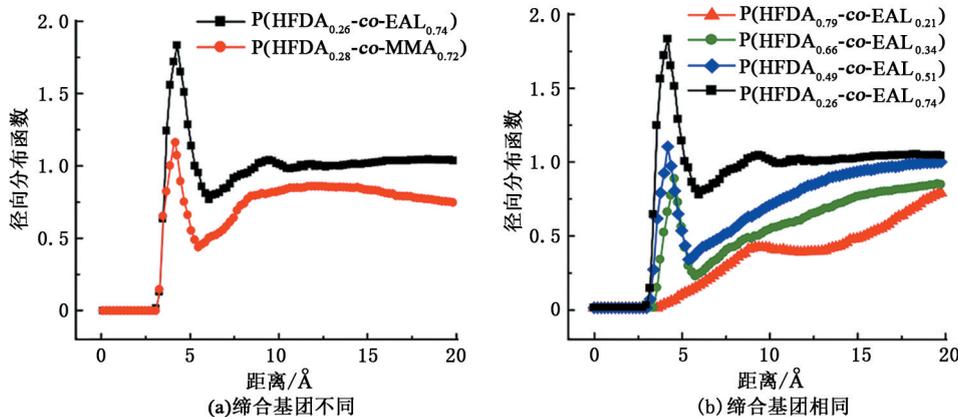


图 8 共聚物缔合基团中 C-C 对的分子间径向分布函数

Fig. 8 Radial distribution functions of intermolecular carbon-carbon pairs of associative groups

图 8(a)中,P(HFDA<sub>0.26</sub>-co-EAL<sub>0.74</sub>)和 P(HFDA<sub>0.28</sub>-co-MMA<sub>0.72</sub>)的曲线上均可观察到明显的峰,峰位均在 4.3 Å 处。但后者的峰值小于前者,说

明 EAL 基团的分子间相互作用强于 MMA 基团,其分子间缔合能力也较强,因而增黏性能更好。图 8(b)中 4 条曲线的峰值和峰位有明显的不同。P

( $\text{P}(\text{HFDA}_{0.26}\text{-co-EAL}_{0.74})$ )的径向分布函数曲线峰值最高, $\text{P}(\text{HFDA}_{0.49}\text{-co-EAL}_{0.51})$ 次之,两者的峰值出现在 $4.3 \text{ \AA}$ 处。 $\text{P}(\text{HFDA}_{0.66}\text{-co-EAL}_{0.34})$ 不仅峰值较低,峰位也更远,在 $4.8 \text{ \AA}$ 处。在 $\text{P}(\text{HFDA}_{0.79}\text{-co-EAL}_{0.21})$ 的曲线中则没有观察到明显的峰值。随着EAL基团含量的增大,共聚物分子可以在较近距离内产生更高层次的分子间缔合,从而使其增黏性能提高。

共聚物的HFDA基团中F-F对的分子间径向分布函数如图9所示。所有的曲线显示出类似的趋势,均未观察到明显的峰,径向分布函数值均小于1。说明共聚物中的HFDA基团分子间相互作用较弱,不足以使共聚物产生有效的分子间缔合。这与HFDA基团中氟原子的强电负性和氟斥力有关。分子间径向分布函数分析结果表明,共聚物在 $\text{SC-CO}_2$ 中的增黏性能应归功于疏 $\text{CO}_2$ 的缔合基团。

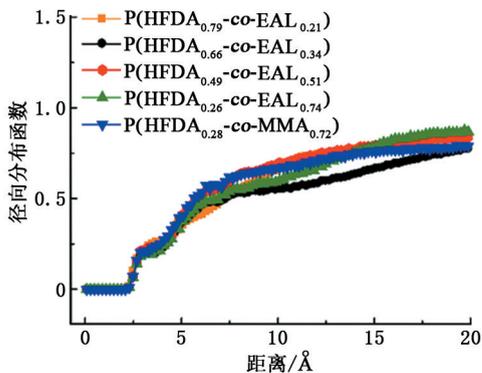


图9 共聚物中F-F对的分子间径向分布函数

Fig.9 Radial distribution functions of intermolecular F-F pairs of copolymers

## 4 结论

(1)随着EAL含量的增加, $\text{P}(\text{HFDA-co-EAL})$ 共聚物在 $\text{SC-CO}_2$ 中的浊点压力逐渐上升,溶解性变差。这与共聚物分子间相互作用的增大和分子链柔顺性降低有关。但与此同时,其增黏性能逐渐提高,质量分数为5%的 $\text{P}(\text{HFDA}_{0.26}\text{-co-EAL}_{0.74})$ 可以使 $\text{SC-CO}_2$ 的黏度提高87倍,这源于共聚物在 $\text{SC-CO}_2$ 中分子链间缔合程度的增强。

(2)与 $\text{P}(\text{HFDA}_{0.26}\text{-co-EAL}_{0.74})$ 相比,在相同质量分数条件下, $\text{P}(\text{HFDA}_{0.28}\text{-co-MMA}_{0.72})$ 在 $\text{SC-CO}_2$ 中的溶解性较差,增黏性能也较弱,最高仅可以使 $\text{SC-CO}_2$ 的黏度提高51倍。虽然EAL与MMA是同分异构体,但是两类共聚物的分子结构有较大差异。 $\text{P}(\text{HFDA-co-MMA})$ 主链上连接的甲基使其

自由体积和柔顺性下降,并削弱了其在 $\text{SC-CO}_2$ 中的分子间缔合程度,降低了其溶解性能和增黏性能。

(3)共聚物结构和组成的差异影响了 $\text{CO}_2$ -共聚物体系的分子间相互作用和共聚物分子间缔合能力,从而使共聚物的溶解性能和增黏性能产生了较大差别。增黏剂结构-性能关系的研究有助于 $\text{SC-CO}_2$ 增黏剂分子的设计。

## 参考文献:

- [1] HOU L, SUN B, GENG X, et al. Study of the slippage of particle/supercritical  $\text{CO}_2$  two-phase flow [J]. Journal of Supercritical Fluid, 2017, 120:173-180.
- [2] 孙宝江,孙文超.超临界 $\text{CO}_2$ 增黏机制研究进展及展望[J].中国石油大学学报(自然科学版),2015,39(3):76-83.  
SUN Baojiang, SUN Wenchao. Research progress and perspectives of supercritical  $\text{CO}_2$  thickening technology [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3):76-83.
- [3] SAMPATHK H S M, PERERAM S A, RANJITH P G, et al.  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  gas exchange and supercritical  $\text{CO}_2$  based hydraulic fracturing as CBM production-accelerating techniques: a review [J]. Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization, 2017, 22:212-230.
- [4] MIDDLETON R S, CAREY J W, CURRIER R P, et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: opportunities and challenges for supercritical  $\text{CO}_2$  [J]. Applied Energy, 2015, 147:500-509.
- [5] 孙宝江,孙小辉,王志远,等.超临界 $\text{CO}_2$ 钻井井筒内流动参数变化规律[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(3):88-95.  
SUN Baojiang, SUN Xiaohui, WANG Zhiyuan, et al. Flow behavior analysis during supercritical  $\text{CO}_2$  drilling: consideration of varying thermo-physical properties of  $\text{CO}_2$  in wellbore [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(3):88-95.
- [6] 李宾飞,柏浩,李强,等.硅氧烷增稠 $\text{CO}_2$ 压裂液高压流变性[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(6):114-120.  
LI Binfei, BAI Hao, LI Qiang, et al. Experimental study on rheological properties of siloxane thickened  $\text{CO}_2$  under high pressure [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(6):114-120.
- [7] SHI C, HUANG Z, BECKMAN E J, et al. Semi-fluorinated trialkyltin fluorides and fluorinated telechelic Ionomers as viscosity-enhancing agents for carbon dioxide

- [J]. *Industry & Engineering Chemical Research*, 2001, 40(3):908-913.
- [8] CUMMINGS S, XING D, ENICK R M, et al. Design principles for supercritical CO<sub>2</sub> viscosifiers [J]. *Soft Matter*, 2012, 8:7044-7055.
- [9] WANG Y, HONG L, TAPRIVAL, et al. Design and evaluation of nonfluorous CO<sub>2</sub>-soluble oligomers and polymers [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113: 14971-14980.
- [10] O'NEILL M L, CAO Q, FANG A M, et al. Solubility of homopolymers and copolymers in carbon dioxide [J]. *Industry & Engineering Chemical Research*, 1998, 37(8):3067-3079.
- [11] SARBU T, STYRANEC T J, BECKMAN E J. Design and synthesis of low cost, sustainable CO<sub>2</sub>-philes [J]. *Industry & Engineering Chemical Research*, 2000, 39: 4678-4683.
- [12] SUN W, SUN B, LI Y, et al. Microcosmic understanding on thickening capability of copolymers in supercritical carbon dioxide: the key role of  $\pi$ - $\pi$  stacking [J] *RSC Advances*, 2017, 7: 34567-34573.
- [13] O'BRIEN, PERRY M J, DOHERTY R J, et al. Anthraquinonesiloxanes as thickening agents for supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30:5990-5998.
- [14] SARBU T, STYRANEC T, BECKMAN E J. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO<sub>2</sub> down to low pressures [J]. *Nature*, 2000, 405: 165-168.
- [15] BARASDIE B, SHOICHET M S, SHEN Z, et al. Synthesis and solubility of linear poly (tetrafluoroethylene-co-vinyl acetate) in dense CO<sub>2</sub>: experimental and molecular modeling results [J]. *Macromolecules*, 2004, 37:7799-7807.
- [16] HU D, ZHANG Y, SU M, et al. Effect of molecular weight on CO<sub>2</sub>-philicity of poly(vinyl acetate) with different molecular chain structure [J]. *Journal of Supercritical Fluid*, 2016, 118:96-106.
- [17] HU D, SUN S, YUANG P, et al. Evaluation of CO<sub>2</sub>-philicity of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-alt-maleate) copolymers through molecular modeling and dissolution behavior measurement [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119:3194-3204.
- [18] 张军, 房体明, 王业飞, 等. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟 [J]. *中国石油大学学报 (自然科学版)*, 2015, 39(2):124-129.  
ZHANG Jun, FANG Timing, WANG Yefei, et al. Molecular dynamics simulation of dissolution of *n*-alkanes droplets in supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2015, 39(2):124-129.
- [19] HUANG Z, SHI C, XU J, et al. Enhancement of the viscosity of carbon dioxide using styrene/fluoroacrylate copolymers [J]. *Macromolecules*, 2000, 15:5437-5442.
- [20] BIRKIN N A, WILDIG O J, HOWDLE S M. Effects of poly (vinyl pivalate)-based stabilizer architecture on CO<sub>2</sub>-solubility and stabilising ability in dispersion polymerisation of *N*-vinyl pyrrolidone [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4:3791-3799.
- [21] GIRARD E, TASSAING T, LADAVIE C, et al. Distinctive features of solubility of RAFT/MADIX-derived partially trifluoromethylated poly (vinyl acetate) in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 9674-9681.
- [22] GIRARD E, TASSAING T, CAMY S, et al. Enhancement of poly(vinyl ester) solubility in supercritical CO<sub>2</sub> by partial fluorination: the key role of polymer-polymer interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134:11920-11923.
- [23] MEYER A, JONES N, LYLE S, et al. Laser light-scattering molecular weight analysis of a poly (fluoroacrylate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 91(6):3447-3454.
- [24] EVAÏN K, ILLIEN B, CHABANEL M, et al. Comparison of proutiere and Carr-Zimm theories for static light-scattering molecular weight determination: application to surfactants in solution [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(7):1597-1603.
- [25] LI X, MONSOUR F, DENOULET B, et al. Evaporative light scattering detector: toward a general molecular weight cutoff characterization of nanofiltration membranes [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(5):1801-1809.
- [26] ZHANG S, LUO Y, YANG H, et al. Functional oligo (vinyl acetate) bearing bipyridine moieties by RAFT polymerization and extraction of metal ions in supercritical carbon dioxide [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4: 3507-3513.
- [27] FOLTRAN S, MAISONNEUVE L, CLOUTET E, et al. Solubility in CO<sub>2</sub> and swelling studies by in situ IR spectroscopy of vegetable-based epoxidized oils as polyurethane precursors [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3:525-532.
- [28] JENNINGS J, BASSETT S P, HERMIDA-MERINO D, et al. How does dense phase CO<sub>2</sub> influence the phase behavior of block copolymers synthesised by dispersion polymerisation? [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7:905-916.

- [29] LAVI B, MARMUR A, BACHMANN J. Porous media characterization by the two-liquid method; effect of dynamic contact angle and inertia [J]. *Langmuir*, 2008, 24:1918-1923.
- [30] TAMAI Y, MATSUNAGA T, HORIUCHI K. Surface energy analysis of several organic polymers; comparison of the two-liquid-contact-angle method with the one-liquid-contact-angle method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 60(1):112-116.
- [31] KATOH K, YU T, YAMAMOTO M, et al. A new method for measuring contact angle and liquid surface tension applying detachment of two-dimensional meniscus [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 202(1):54-62.
- [32] TAN B, BRAY C L, COOPER A I. Fractionation of poly(vinyl acetate) and the phase behavior of end-group modified oligo(vinyl acetate)s in CO<sub>2</sub> [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(20):7945-7952.
- [33] MATSUDA H, YAMAMOTO H, KURIHARA K, et al. Computer-aided reverse design for ionic liquids by QSPR using descriptors of group contribution type for ionic conductivities and viscosities [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261:434-443.
- [34] FANG Z, QIAO Y, DI Z, et al. Viscosities of p-xylene, acetic acid, and p-xylene+acetic acid at (313.15 to 473.15) K and (0.10 to 3.20) MPa; determined by the rolling-ball method [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2008, 53(12):2787-2792.
- [35] ZHOU G, CHEN J, WANG M, et al. Insight into the role of intermolecular interactions on the enhanced solubility of fluorinated epoxide oligomers in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17:4489-4498.
- [36] COSTA G M N, ROCHA P S D M V, RIBEIRO A L C, et al. An improved method for calculating CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressure based on solubility parameter [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 98/99:144-155.
- [37] XU J, WLASCHIN A, ENICK R M. Thickening carbon dioxide with the fluoroacrylate-styrene copolymer [J]. *SPE Journal*, 2003, 8(2):85-91.

(编辑 刘为清)