

# 聚合物老化降解的组分模型建立与应用

陆祥安, 姜汉桥, 李俊键, 方文超, 赵林, 裴艳丽

中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249

**摘要** 聚合物老化降解是影响油藏中聚合物驱效果的重要因素。聚合老化降解观上是其特征黏度和黏度降低的过程, 实质是聚合物分子量断裂引起的大分子向小分子降解的过程, 聚合物降解过程中分子量分布发生变化, 但其总质量浓度不变。假设聚合物由多个不同分子量的纯组分构成, 建立的多组分模型可以描述聚合物老化降解过程中各组分质量浓度变化的过程。基于组分模型的构建思想, 将多组分模型进行简化处理, 构建了聚合物降解的两组分模型。假设聚合物老化降解发生在两组分之间, 平均分子量较大的高分子聚合物向分子量较小的低组分聚合物降解。通过拟合具体的实验数据得到两组分模型的两个参数: 低组分聚合物特征黏度和降解系数, 进而通过两组分模型描述聚合物降解过程中特征黏度的变化过程, 再结合特征黏度与黏度的半经验公式表征聚合物降解过程中黏度的变化。相对于多组分模型, 两组分模型的参数更易获取, 也不失对聚合物降解机制的体现, 可以通过两组分模型描述聚合物的老化降解过程。

**关键词** 聚合物老化降解; 组分模型; 特征黏度; 降解系数

**中图分类号** TQ31

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.13.005

## Component model establishment for polymer aging degradation and its application

LU Xiang'an, JIANG Hanqiao, LI Junjian, FANG Wenchao, ZHAO Lin, PEI Yanli

Key Laboratory of Petroleum Engineering of the Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract** Aging degradation refers to the reduction of intrinsic viscosity and apparent viscosity, but the essence of this phenomenon is the breakage of large polymer molecules. During degradation, the distribution of polymer molecular weight changes, but its total mass concentration remains unchanged. If the polymer solution is made up of several pure components with different molecular weights, then a multi-component model can be used to describe the process of polymer degradation. Based on this idea, a two-component model of polymer degradation is established. In this model, polymer degradation occurs between two-components, large molecule component and small molecule component. Intrinsic viscosity and degradation coefficient of the latter component are obtained from laboratory experiment. These two parameters are used in the two-component model to describe the change of intrinsic viscosity during degradation. Furthermore, apparent viscosity change is obtained using semi-empirical relationship between intrinsic viscosity and apparent viscosity. Compared with the multi-component model, the two-component model not only reflects the polymer degradation mechanism but also the two parameters required are easier to obtain.

**Keywords** aging degradation; component model; intrinsic viscosity; degradation coefficient

聚合物驱油技术是化学驱提高采收率的主要方法之一, 性是在评价聚合物质量的一个重要指标, 也是影响驱替效果的已经在许多油田得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。其中, 聚合物的稳定性主要因素<sup>[4,5]</sup>。影响聚合物稳定性的主要原因是各种降解因

收稿日期: 2015-01-15; 修回日期: 2015-03-31

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05024-004-07); 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2015CB250900)

作者简介: 陆祥安, 博士研究生, 研究方向为油气藏开发, 电子信箱: 345369400@qq.com

引用格式: 陆祥安, 姜汉桥, 李俊键, 等. 聚合物老化降解的组分模型建立与应用[J]. 科技导报, 2015, 33(13): 34-38.



再结合 Martin 半经验公式<sup>[15]</sup>得到聚合物黏度和聚合物特征黏度的关系,具体形式如下:

$$\frac{\mu_p - \mu_w}{\mu_w} = C_p [\eta] \exp(\beta C_p [\eta]) \quad (11)$$

式中,  $\mu_w$  为水溶质黏度, mPa·s;  $C_p$  为聚合物质量浓度, mg/L;  $\beta$  为经验系数;  $\mu_p$  为聚合物溶液黏度, mPa·s。

## 2 两组分模型求解与应用

### 2.1 敏感性参数分析

式(3)的精确解的形式式(7)仍然适用于两组分模型,再结合式(10)可以求得聚合物特征黏度随时间降低的过程。图2所示为降解系数对于聚合物降解过程中特征黏度变化的影响。图2中设置高分子聚合物的特征黏度是 20 dL/g,最终降解至 3 dL/g。聚合物降解系数为  $10^{-8.0}$ 、 $10^{-8.5}$ 、 $10^{-9.0}$ 、 $10^{-10}$  g/(s·dL)。降解系数越大,聚合物特征黏度降低越快,最终趋于低组分特征黏度 3 dL/g。

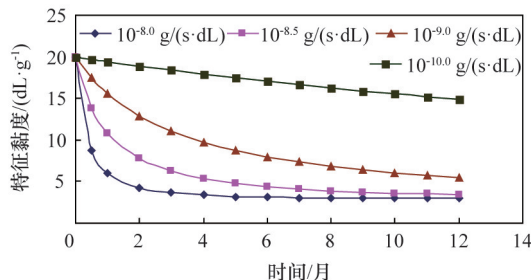


图2 降解系数对特征黏度的影响

Fig. 2 Intrinsic viscosity curves of polymer under different degradation coefficient

图3所示为低组分特征黏度对于聚合物降解过程中特征黏度变化的影响。图3中同样设置高分子聚合物的特征黏度是 20 dL/g,聚合物降解系数为  $10^{-8.5}$  g/(s·dL)。低组分聚合物特征黏度分别为 3、9、15、18 dL/g。对于相同的降解系数,低组分聚合物特征黏度越大,聚合物特征黏度变化越小,降解显得越“慢”。对于同一降解系数,高分子质量浓度的减少速率与低组分质量浓度的增加速率一致。

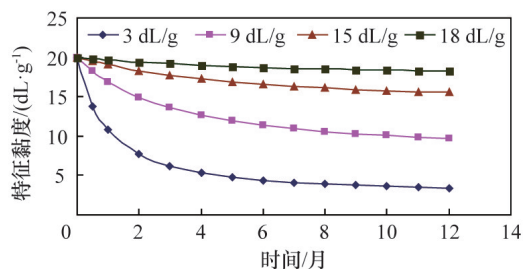


图3 低组分特征黏度对特征黏度的影响

Fig. 3 Intrinsic viscosity curves of polymer under different intrinsic viscosities of low component

如图4所示,初始时刻高分子质量浓度为 1000 mg/L,在降解系数为  $10^{-8.5}$  g/(s·dL)的条件下,高分子质量浓度减少,低组分质量浓度升高。降解3个月后,高分子质量浓度降低为 611.5 mg/L,低组分质量浓度升高至 388.5 mg/L。

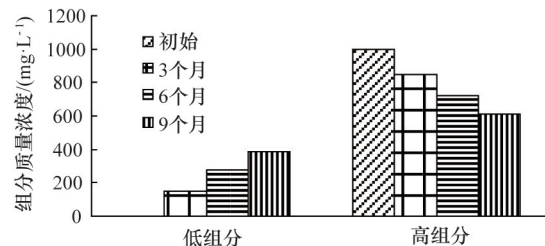


图4 各组分浓度随时间的变化

Fig. 4 Changes of concentration for each component with elapsed time

由此看出,在两组分模型中,影响聚合物特征黏度变化曲线形态的是降解系数和低组分聚合物特征黏度这两个参数。则在两组分模型应用过程时,认为初始时刻只有高分子存在,其聚合物质量浓度是高分子质量浓度,特征黏度亦为高分子特征黏度。通过拟合实验曲线拟合得到降解系数和低组分聚合物特征黏度两个关键参数。

### 2.2 模型应用

对聚丙烯酰胺(HPAM)溶液进行老化降解实验,研究聚合物的耐温性能。表1给出了去离子水配置的不同聚合溶液,在密封容器中老化降解不同时间后取样测得的特征黏度。

表1 不同老化时间HPAM老化降解特征黏度

Table 1 Experimental data of intrinsic viscosity by aging degradation

温度/ ℃	聚合物 分子量/ 10 <sup>6</sup>	质量 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	特征黏度/(dL·g <sup>-1</sup> )				
			0 d	15 d	30 d	60 d	90 d
25	5	2000	4.48	4.65	4.38	4.07	3.95
	10	1000	7.72	8.42	7.45	7.42	7.39
	24	500	20.39	21.60	19.20	18.93	18.51
40	10	1000	7.60	7.73	7.10	6.84	6.80
90	10	1000	7.70	7.51	6.52	5.75	4.81

表2为对应的用旋转黏度计测量的聚合物溶液黏度,实验测量误差控制在5%以内。

从实验测得的数据观察发现,聚合物HPAM在不同稳定条件下都会发生降解,其黏度和特征黏度随着老化的时间而降低。将两组分模型应用于HPAM的老化降解,式(8)中2个关键参数低组分特征黏度和降解系数通过拟合实验测得的特征黏度数据得到。图5给出了两组分模型对1000万分子量的聚合物HPAM老化降解过程中特征黏度的拟合结果,其

表2 不同老化降解时间HPAM老化降解黏度

Table 2 Experimental data of intrinsic viscosity by aging degradation

温度/°C	聚合物分子量/ 10 <sup>6</sup>	质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)				
			0 d	15 d	30 d	60 d	90 d
25	5	2000	13.00	12.70	12.60	11.90	11.40
	5	1000	23.50	21.70	21.50	21.50	19.60
	10	500	54.50	61.70	49.70	46.80	46.60
40	10	1000	23.54	21.41	20.12	18.72	16.81
90	10	1000	23.62	20.15	15.30	13.80	12.10

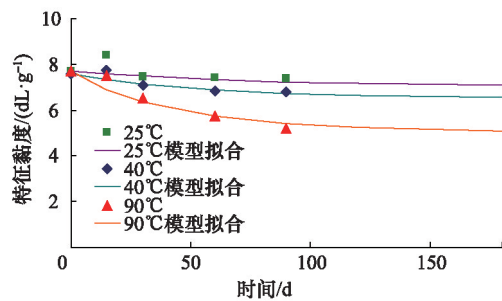


图5 两组分模型对1000万分子量HPAM特征黏度的拟合  
Fig. 5 Fitted curves of intrinsic viscosity of HPAM by the two-component model

中散点为实验数据,实线为模拟计算结果。部分误差发生在15 d这个点,这是由于聚合物在初始15~30 d的水解引起的聚合物特征黏度增加导致<sup>[10]</sup>。

通过对实验数据拟合,两组分模型可以描述其聚合物老化降解的过程。仍然也可以描述聚合物黏度,如图6所示,这里散点仍然是实验测得数据,实线则是通过图5中模型计算的特征黏度再结合式(11)拟合出经验系数得到聚合物黏度的变化。

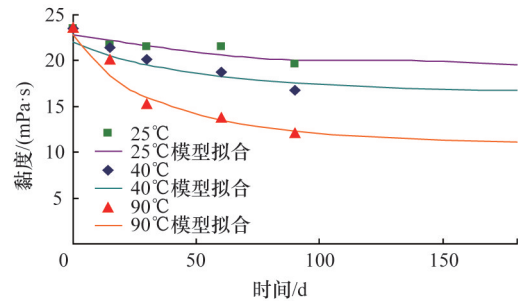


图6 两组分模型对1000万分子量HPAM黏度的拟合  
Fig. 6 Fitted curves of viscosity of HPAM by the two-component model

表3给出了模型拟合的最终参数结果,在去除第15天数据点的影响后,拟合的决定系数 $R^2$ 平均值为0.94,拟合系数较好。聚合物分子量越大,其低组分与高组分特征黏度的差值越大,说明分子量越大,越容易发生降解。对应相同分子量的聚合物,温度越高,越容易发生降解。与25°C 10<sup>6</sup>的HPAM聚合物降解的拟合参数相比,40°C和90°C的降解系数增加了一个数量级。40°C和90°C相比,虽然降解系数相同,但90°C的低组分特征黏度小于40°C时的数值。进而说明两组分模型中2个参数不是独立的,而是相辅相成。

表3 HPAM老化降解模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of model for HPAM aging degradation

温度/°C	HPAM分子量/ 10 <sup>6</sup>	质量浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	特征黏度/(dL·g <sup>-1</sup> )		降解系数/ (g·s <sup>-1</sup> ·dL <sup>-1</sup> )	系数β	特征黏度拟合 精度R <sup>2</sup>	黏度拟合 精度R <sup>2</sup>
			高组分	低组分				
25	5	2000	4.48	3.00	10 <sup>-8.0</sup>	0.035	0.91	0.93
	10	1000	7.72	5.00	10 <sup>-8.6</sup>	0.135	0.93	0.91
	24	500	20.39	15.00	10 <sup>-8.6</sup>	0.170	0.95	0.93
40	10	1000	7.60	6.50	10 <sup>-7.6</sup>	0.134	0.96	0.95
90	10	1000	7.70	5.00	10 <sup>-7.6</sup>	0.135	0.98	0.97

### 3 结论

1) 聚合物老化降解是聚合物分子链断裂,大分子变为小分子的过程。多组分模型可以描述聚合降解过程中不同分子量组分的质量浓度变化的过程,也可模拟计算聚合降解过

程中分子量分布变化的过程。

2) 基于多组分模型的建立思想,将多组分模型简化,将聚合物降解过程假设为高组分慢慢降解至低组分的过程,建立了两组分模型。两组分模型中低组分特征黏度和降解系

数控制这模型的计算结果。通过对具体实验数据的拟合,可以得到这两个参数。

3) 结合两组分模型和黏度与特征黏度的半经验公式,就可以描述聚合物老化降解过程中的特征黏度与黏度的变化过程。

#### 参考文献(References)

- [1] 刘睿, 姜汉桥, 张贤松, 等. 海上中低粘度油藏早期注聚合物见效特征研究[J]. 石油学报, 2010, 31(2): 280-283.  
Liu Rui, Jiang Hanqiao, Zhang Xiansong, et al. Effective characteristics of early polymer flooding in mid-to-low viscosity offshore reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica 2010, 31(2): 280-283.
- [2] 王德民, 程杰成, 杨清彦. 粘弹性聚合物溶液能够提高岩心的微观驱油效率[J]. 石油学报, 2000, 21(5): 45-51.  
Wang Demin, Cheng Jiecheng, Yang Qingyan. Viscous-elastic polymer can increase micro-scale displacement efficiency in cores[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(5): 45-51.
- [3] 王启民, 冀宝发, 隋军, 等. 大庆油田三次采油技术的实践与认识[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(2): 1-8.  
Wang Qimin, Ji Baofa, Sui Jun, et al. Practice and knowledge of tertiary recovery technique in Daqing oilfield[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2001, 20(2): 1-8.
- [4] 张冲, 李季, 黄芬, 等. 耐温抗盐新型聚合物驱油剂性能评价[J]. 油田化学, 2007, 4(3): 228-231.  
Zhang Chong, Li Ji, Huang Fen, et al. Performance properties of AM/AMPS/N-PMI tercopolymer L00 and L05 as heat resistant and salt tolerant polymer for EOR[J]. Oil Chemistry, 2007, 24(3): 228-231.
- [5] Choi B I, Jeong M S, Lee K S. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110: 225-231
- [6] GaGao J, Yu J, Wang W, et al. The accelerated degradation of aqueous

- polyacrylamide at low temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(4): 791-797.
- [7] H Y, Yang M H. The ultrasonic degradation of polyacrylamide solution [J]. Polymer testing, 2003, 22(2): 129-131.
- [8] 邵振波, 周吉生, 孙刚, 等. 部分水解聚丙烯酰胺驱油过程中机械降解研究[J]. 油田化学, 2005, 22(1): 72-77.  
Shao Zhenbo, Zhou Jisheng, Sun Gang, et al. Studies on mechanical degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in course of polymer flooding[J]. Oil Chemistry, 2005, 22(1): 72-77.
- [9] Caulfield M J, Hao X, Qiao G G, et al. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide[J]. Polymer, 2003, 44(5): 1331-1337.
- [10] 韩杰, 孔柏岭, 吕小华. 不同油藏温度条件下HPAM水解度与黏度变化规律[J]. 油田化学, 2006, 23(3): 235-238.  
Han Jie, Kong Boling, Lü Xiaohua. Study on changes of hydrolysis degree and solution viscosity of HPAM at different reservoir temperatures[J]. Oil Chemistry, 2006, 23(3): 235-238.
- [11] Maláč J. Simulation of degradation processes: Influence of degradation on molecular weight distribution: First approach. I. Random crosslinking and chain scission[C]//Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., 1971, 33(1): 223-237.
- [12] Radke C J. A random-scission model for chemical degradation of polymer solutions[J]. SPE Reservoir Engineering, 1988, 3(1): 349-352.
- [13] Sorbie K S, Roberts L J. A model for calculating polymer injectivity including the effects of shear degradation[C]. SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 15-18 April, 1984.
- [14] Rodriguez F, Cohen C, Ober C K, et al. Principles of polymer systems [M]. Washington, DC: Crc Press, 2014.
- [15] Manke C W, McAdams J E, Williams M C. Concentration dependence of non-Newtonian viscosity in blended theta solvents[J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1984, 5(3): 165-168.

(编辑 田恬)

·学术动态·



## 第四届中国科技政策论坛在北京召开

2015年6月13日,由中国科协常委会决策咨询专门委员会主办、中国科学学与科技政策研究会承办,主题为“深化体制改革、创新驱动发展”的第四届中国科技政策论坛在北京召开,来自国家有关部委、研究机构及相关单位的负责人和学者240余人参加论坛。

中国科协党组书记、常务副主席、书记处第一书记尚勇作“深化科技体制改革中需要破解的几个问题”主旨报告,国务院发展研究中心副主任刘世锦作“关于创新驱动发展的思考”主旨报告,国务院发展研究中心副主任王一鸣作“以深化改革打造创新驱动发展新引擎”主旨报告,财政部教科文司司长赵路作“财政科技政策与财政科技改革”主旨报告,中国科学技术发展战略研究院院长胡志坚作“新时期的科技体制改革”主旨报告。

论坛设立了专题对话环节,与会嘉宾就科技人才问题与科技成果转化问题进行了讨论交流。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/16460826.html>。