

# 水溶性高分子弱凝胶体系凝胶化过程的 Monte Carlo 模拟

杨健茂<sup>2</sup>, 曹绪龙<sup>1</sup>, 张坤玲<sup>2</sup>, 宋新旺<sup>1</sup>, 邱枫<sup>2</sup>, 许元泽<sup>2</sup>

(1. 中国石化胜利油田有限公司地质科学研究院, 东营 257015;

2. 复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 为研究弱凝胶的形成过程, 并把高分子弱凝胶用于三次采油, 采用三维 Monte Carlo 模拟了高分子溶液凝胶化过程. 模拟预测了凝胶化开始的时间, 得到了凝胶化过程中分子量分布的演化规律和胶团生长的三维图像. 发现生成溶胶与凝胶团的歧化过程, 初始聚合物的浓度对能否形成凝胶至关重要, 低于临界浓度不能形成凝胶. 模拟了凝胶化速度和聚合物浓度以及交联剂浓度的关系, 并与粘度随凝胶化时间变化的实验结果进行比较, 结果表明, 聚合物浓度较高时, 浓度对交联反应的影响减弱, 这一趋势与实验结果相一致.

**关键词** Monte Carlo 模拟; 弱凝胶; 凝胶化; 三次采油

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)03-0579-04

高分子弱凝胶是由高分子溶液进行一定程度的交联形成的, 虽然是流体, 但表现出强烈的粘弹性和高粘滞性. 国内外学者对弱凝胶的凝胶化过程都有一定的研究<sup>[1,2]</sup>. 弱凝胶已应用于石油开采、生物医药和食品工业等多个领域, 为了提高弱凝胶在大规模矿场三次采油的采收率, 亟待研究凝胶化过程的影响因素, 以便在合理的数学模型指导下取得最大的经济效益.

从空间结构上看, 高分子凝胶化是一种随机的、非均一的发展过程, Monte Carlo 模拟是对凝胶的生成过程进行研究的一种简便可行的方法. Chen 和 Chiu<sup>[3]</sup>发展的 Monte Carlo 模拟方法, 可用于具有复杂化学反应机理的交联反应体系. Nosaka 等<sup>[4]</sup>建立了可以描述三维空间中有引发剂、单体和交联剂存在, 通过自由基聚合机理发生交联化反应的模型. Wen 等<sup>[5,6]</sup>建立了既考虑到化学反应动力学常数, 又考虑到高分子的空间分布的 Monte Carlo 方法. 还有一些模型<sup>[7,8]</sup>也部分考虑了一些关键速率过程的影响. 上述模型中, 均未考虑单体和高分子的扩散和空间受限效应, 秦原等<sup>[9]</sup>利用协同运动算法进行了二维模拟, 本文发展的 Monte Carlo 方法则可以明确考虑这两种效应, 并利用三维 Monte Carlo 凝胶化模拟模型, 对实用体系的模型参数、物料参数与工艺条件之间的关系及工程预测的可靠性进行了探索, 预测了弱凝胶体系凝胶化所需时间与空间分布, 以期对弱凝胶应用于三次采油提供理论指导.

## 1 Monte Carlo 模拟

### 1.1 模拟方法

采用的模拟链运动和交联的离散格子模型, 可以明确地考虑交联反应中链构型、浓度分布及凝胶团的空间形状等时空演化. 其基本思想是: 高分子链由一系列链段组成, 在空间作随机运动, 如果任意两个链段之间的距离小于一个特定的尺度(通常为 1~2 个链段长度)时, 则两者以某种概率  $k$  发生交联. 所用参数及其物理意义:  $N$  为三维空间中高分子链的数目, 对应于实验中高分子溶液的浓度;  $m$  为一个高分子链中链段数;  $k$  可称为反应概率参数, 对应于扩散速率与交联剂反应常数的比值, 反映

收稿日期: 2005-04-19.

基金项目: 胜利油田项目(合同号: 2217)、国家自然科学基金(批准号: 20490220)及国家重点基础研究发展规划("九七三"计划)项目(批准号: 2003CB615604)资助.

联系人简介: 许元泽(1941年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事复杂流体流变学研究. E-mail: yuanzexu@fudan.edu.cn

发生反应所需要的碰撞次数;  $t$  为所用的时间步数, 对应于一定长度的实际时间段. 假设格子模型满足周期性边界条件, 在一次计算中高分子链段的扩散速率不变, 链段间碰撞发生交联反应的几率不变, 反应空间大小不变.

## 1.2 胶团尺寸的三维发展和高分子浓度的影响

模拟发现, 在低浓度高分子链的浓度太低时发生分子间交联的概率极低, 不能发生凝胶化, 只有当高分子链浓度达到一定水平时, 体系在交联剂的作用下才能发生交联(图1). 其中初始高分子链的数目是  $N=1\ 000$ , 链长  $m=100$ , 体系的尺寸  $L_x=L_y=L_z=100$ , 因此高分子的链段浓度  $c=mN/(L_xL_yL_z)=0.1$ . 这里假定每一个链段占据一个单元格子, 链段浓度与实测高分子浓度之间存在某种比例关系.

在交联反应的初期, 生成的高分子集团的分子量大小相差不多, 最大和次大的集团个数也比较多, 且空间分布均匀. 在反应接近凝胶点时, 分子量最大的高分子集团只有一个, 并且其中的链段在空间中的分布不均匀. 在达到凝胶点时, 分子量最大的凝胶团贯穿整个体系. 相反, 当高分子浓度较低时( $c=0.004$ ), 则在模拟时间内分子量最大的高分子集团的增长非常缓慢, 难以达到凝胶化所必需的尺度(如图2所示). 应该指出, 这两种情况下, 链段碰撞并反应的几率相同, 也就是交联剂浓度一样, 后者不能发生凝胶化是因为分子间交联的概率远远低于分子内交联. 因此, 采用这个模型可以预测发生凝胶化的临界高分子浓度.

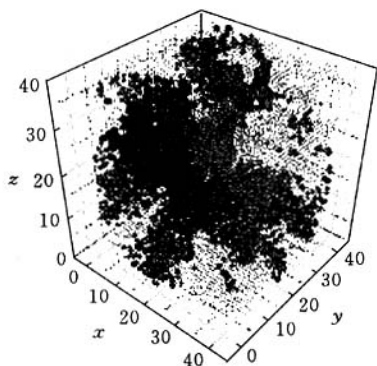


Fig. 1 An example of gelation

The middle dark sites stand for the largest percolated molecular group, the most dark for the second largest for the light dark, the rest molecules.  $N=1\ 000$ ,  $L_x=L_y=L_z=100$ ,  $c=0.1$ ,  $t=500\ 000$ .

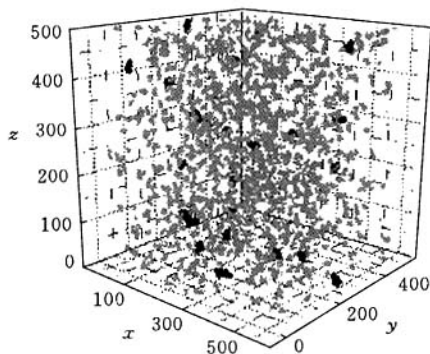


Fig. 2 An example of system without gelation

$N=1\ 000$ ,  $L_x=L_y=L_z=500$ ,  $c=0.004$ ,  $t=500\ 000$  (the final state of simulation). The dark sites stand for the two largest molecular groups for the gray, the rest molecules.

## 2 实验部分

ARES 流变仪(同轴圆筒): 美国 TA Instruments 公司; Autosizer 4700 激光光散射仪: 英国 Malvern 公司. 部分水解聚丙烯酰胺 HPAM, M4000, 重均分子量  $3.013 \times 10^7$ , 胜利油田提供. 间苯二酚, 上海化学试剂五联化工厂生产; 酚-醛交联剂, 自制.

按照 PAM/交联剂/间苯二酚/盐水的不同配方配制溶液 200 mL, 分别放置在磨口锥形瓶中, 置于  $80\ ^\circ\text{C}$  的烘箱内使其交联, 而在不同的时间取出定量样品, 冷却后进行粘弹性的测定, 取点的方法由实验进程而定. 通氮气保持溶液体系中无氧, 流变实验中样品的测试温度均为  $25\ ^\circ\text{C}$ . 采用动态激光光散射法(DLS)测定溶液中聚丙烯酰胺的分子形态<sup>[10]</sup>.

## 3 理论和实验的比较

### 3.1 模拟与动态光散射谱的比较

样品中 HPAM 和交联剂(苯酚和甲醛)的质量浓度为  $1\ 000\ \text{mg/L}$ , 间苯二酚的质量浓度为  $100\ \text{mg/L}$ , 在  $80\ ^\circ\text{C}$  交联, 在每一个时间点取出的凝胶液用标准盐水稀释至  $50\ \text{mg/L}$ , 过滤灰尘后在  $25\ ^\circ\text{C}$  对其进行光散射测定, 结果见图 3. 图 4 是 Monte Carlo 模拟结果, 参数为  $L_x=L_y=L_z=100$ ,  $t=500\ 000$ ,  $n=1\ 000$ ,  $m=100$ ,  $k=100$ . 分子量分布随时间的演化统计结果也示于图 4, 在交联反应

的初期,体系中的分子量分布比较窄,逐步变宽;分子量增长到一定程度时,分子量分布出现双峰,即体系分为两个集团,其中一个分子量很大,但集团内高分子数量很少,对应于凝胶集团,另一个平均分子量比较小,但集团内高分子数量较多,对应于溶胶集团. 这是高分子交联中典型的歧化现象. 这一模拟结果与动态光散射的结果一致. 由动态光散射图(图3)可以看到,粒子半径从一个峰逐渐变为两个峰,这两个峰的距离随时间增大.

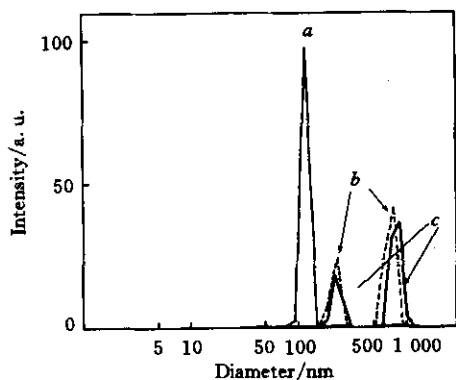


Fig. 3 DLS of sample HPAM( 50 mg/L )  
Reaction time a. 0 h , b. 3 h , c. 5 h.

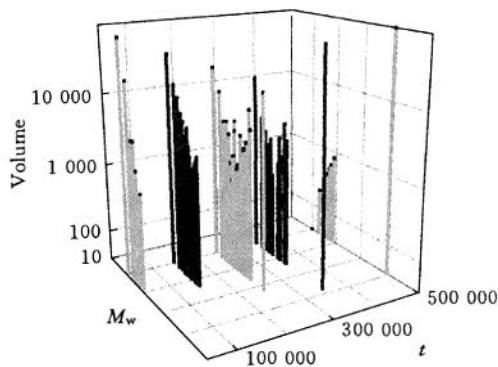


Fig. 4 The evolvement of mass molecular weight distribution at a higher concentration  
 $L_x = L_y = L_z = 100$  ,  $t = 500\ 000$  ,  $N = 1\ 000$  ,  $m = 100$ .

### 3.2 交联剂的浓度对粘度的影响

为检验 Monte Carlo 模拟方法的可靠性,利用凝胶点以前聚合物溶液的粘度基本和其重均分子量成正比的关系,把模拟结果与流变测量结果作对比. 部分水解聚丙烯酰胺在不同交联剂浓度下的粘度随时间的变化如图5所示. 交联剂的质量浓度为 500, 1 000, 1 500 mg/L. 在 Monte Carlo 模拟中通过调节  $k$  参数,可以近似模拟交联剂的浓度效应. 交联剂的浓度越大,交联反应的速率越快,相应的  $k$  值就越小. 假设  $k$  值和交联剂浓度成反比,得到了重均分子量随时间变化的理论预测曲线,经过归一化处理,如图5中所示,与粘度曲线转折点符合甚佳. 可见 Monte Carlo 模拟准确地预言了凝胶化开始的时间和交联剂浓度的关系.

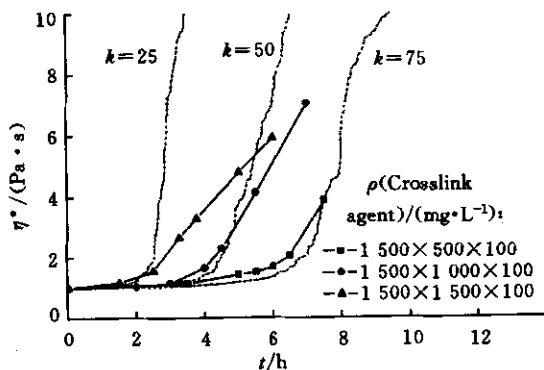


Fig. 5 Comparison between simulation and experiments at different concentrations of crosslink agent

$\rho(\text{HPAM}) = 1\ 500\ \text{mg/L}$ , the dashed lines are the Monte Carlo simulation results.

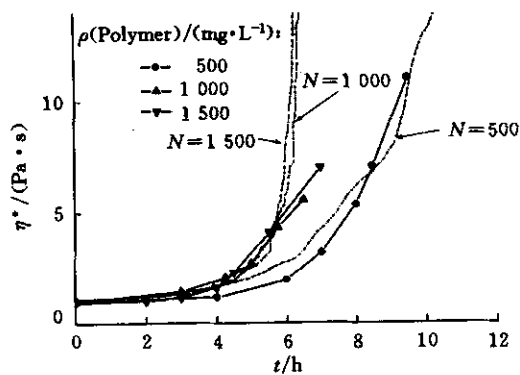


Fig. 6 Comparison between simulation and experiment at different concentrations of polymer  
The dashed lines are the Monte Carlo simulation results.

### 3.3 聚丙烯酰胺浓度对粘度的影响

将 Monte Carlo 模拟重均分子量随时间变化的结果与聚丙烯酰胺浓度对粘度的影响结果的实验值进行对比,见图6. 模拟结果和实验结果基本符合,特别是在聚丙烯酰胺浓度相对较高的区域,聚合物浓度对交联反应影响不大,与实验结果一致. 定量预测涉及到模型中的基本假设,即每个单元空间中高分子链段实际占有的比例为浓度  $c$ . 按图6中  $N = 1\ 000$  ,  $m = 100$  ,  $L_x = L_y = L_z = 100$  ,  $c = 0.1$  , 相应于

实验中 PAM 分子量  $3.013 \times 10^7$ , 实测质量浓度  $1\ 000\ \text{mg/L}$  来计算, 每个链段分子量为  $3.013 \times 10^5$ , 每单元格中高分子重量占据 1%, 即浓度转换因子  $c/c_{\text{exp}}$  为 100. 对可交联的最低的聚丙烯酰胺浓度的模拟预测值和其它的物理量的模拟值与实测值的定量比较, 往往与链段即单元格的选取有关, 还有待于进一步优化算法和选取恰当的转换因子.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Ji Shu-Ling(纪淑玲), PENG Bo(彭勃), LIN Mei-Qin(林梅钦) *et al.*. Acta Polymerica Sinica(高分子学报 [ J ]), 2000, ( 1 ): 65—68
- [ 2 ] WANG Ke-Liang(王克亮), YANG Jing(杨靖), ZHEN Jing(甄静). Petroleum Geology and Research in Daqing(大庆石油地质与开发 [ J ]), 1999, 18( 2 ) 38—40
- [ 3 ] Chen Y. C., Chiu W. Y.. Macromolecules[ J ], 2000, 33( 18 ): 6672—6684
- [ 4 ] Nosaka M., Takasu M., Katoh K.. J. Chem. Phys.[ J ], 2001, 115( 24 ): 11333—11338
- [ 5 ] Wen M., Scriven L. E., McCormick A. V.. Macromolecules[ J ], 2003, 36( 11 ): 4140—4150
- [ 6 ] Wen M., Scriven L. E., McCormick A. V.. Macromolecules[ J ], 2003, 36( 11 ): 4151—4159
- [ 7 ] Boots H., Pandey R. B.. Polym. Bull.( Berlin [ J ]), 1984, 11 : 415
- [ 8 ] Bowman C. N., Peppas N. A.. J. Polym. Sci., Polym. Chem.[ J ], 1991, 29( 11 ): 1575—1583
- [ 9 ] QIN Yuan(秦原), LIU Hong-La(刘洪来), HU Ying(胡英). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2002, 23( 7 ): 1447—1449
- [ 10 ] Klucker R., Munch J. P., Schosseler F.. Macromolecules[ J ], 1997, 30 : 3839—3848

## Monte Carlo Simulation of the Gelation Process of the Aqueous Polymer Weak Gel

YANG Jian-Mao<sup>2</sup>, CAO Xu-Long<sup>1</sup>, ZHANG Kun-Ling<sup>2</sup>,  
SONG Xin-Wang<sup>1</sup>, QIU Feng<sup>2</sup>, XU Yuan-Ze<sup>2\*</sup>

( 1. Research Institute of Geological Sciences, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015, China ;

2. Department of Macromolecular Science, Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China )

**Abstract** To study the gelation process of weak gel and apply weak gel for the industrial practice of tertiary oil recovery, three dimensional Monte Carlo simulations were carried out to obtain the growth of average molecular weights and gel growth images. It is found that the initial polymer concentration is critical for the gel formation. The dismutation process of sol-gel groups is clearly observed. The relationship between the speed of gelation and the concentration of crosslink agent was also simulated. The predicted dependency of the gel time upon the concentration of crosslink agent is in good agreement with the experimental data of viscosity versus time. Also, the polymer concentration effects agree well with viscosity data. The simulation correctly predicts that the concentration effect on crosslink reaction will be weaker at the higher polymer concentration.

**Keywords** Monte Carlo simulation ; Weak gel ; Gelation ; Tertiary oil recovery

( Ed. : Y, Z )